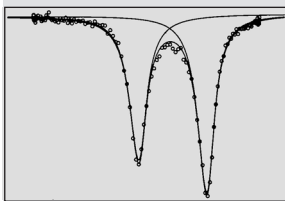
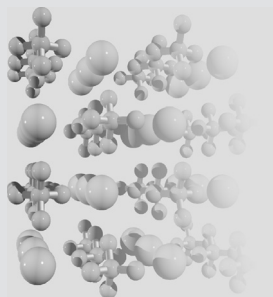


# Neue Hyperoxide, Ozonide und Auride durch Ionenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak



Pascal D. C. Dietzel



Max-Planck-Institut  
für Festkörperforschung  
Stuttgart



MAX-PLANCK-GESellschaft

2003



# Neue Hyperoxide, Ozonide und Auride durch Ionenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

PASCAL DANIEL CROUMBIE DIETZEL

aus Mönchengladbach

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Jansen

Mitberichter: Prof. Dr. Th. Schleid

Eingereicht am: 15.9.2003

Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2003

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2003



*It was the best of times, it was the worst of times,  
it was the age of wisdom, it was the age of foolishness,  
it was the epoch of belief, it was the epoch of incredulity,  
it was the season of Light, it was the season of Darkness,  
it was the spring of hope, it was the winter of despair,  
we had everything before us, we had nothing before us,  
we were all going direct to Heaven, we were all going  
direct the other way.*

*A Tale of Two Cities, Charles Dickens*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Tetraorganyloniumhyperoxide</b>	<b>7</b>
2.1	Einleitung . . . . .	7
2.2	Darstellungen und chemische Eigenschaften . . . . .	9
2.3	Kristallstrukturen . . . . .	13
2.3.1	Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat . . . . .	13
2.3.2	Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat . . . . .	21
2.3.3	Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat . . . . .	24
2.3.4	Trimethylphenylammoniumhyperoxid . . . . .	27
2.3.5	Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat . . . . .	29
2.4	Raman-Spektroskopie . . . . .	32
2.5	Magnetische Suszeptibilität . . . . .	35
2.6	Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie . . . . .	40
2.7	Diskussion . . . . .	54
2.7.1	Zur Stabilität der Tetramethyloniumhyperoxide . . . . .	54
2.7.2	Sauerstoff–Sauerstoff-Abstände im Hyperoxid-Ion . . . . .	55
2.7.3	Ramanspektroskopische Untersuchungen . . . . .	58
2.7.4	Die elektronischen Eigenschaften des Hyperoxid-Ions . . . . .	59
2.8	Schlussfolgerungen . . . . .	66

<b>3 Ionenaustauschreaktionen zur Darstellung neuer Auride</b>	<b>69</b>
3.1 Einleitung . . . . .	69
3.2 Darstellungen und chemische Eigenschaften von Tetramethyloniumauriden	72
3.3 Kristallstruktur von Tetramethylammoniumaurid . . . . .	75
3.4 Mößbauerspektroskopische Untersuchung von Tetramethylammoniumaurid . . . . .	82
3.5 Untersuchungen an Tetramethylarsoniumaurid . . . . .	85
3.6 Diskussion . . . . .	88
3.6.1 Zur Stabilität von Tetraorganyloniumauriden . . . . .	88
3.6.2 Strukturanalogien mit Halogeniden . . . . .	89
3.6.3 Der anionische Charakter des Aurid-Ions . . . . .	90
3.7 Schlussfolgerungen . . . . .	96
<b>4 Ionische Ozonide</b>	<b>97</b>
4.1 Einleitung . . . . .	97
4.2 Darstellungen und chemische Eigenschaften von Tetraorganylammoniumozoniden . . . . .	101
4.3 Versuch der Darstellung von Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsoniumozonid . . . . .	102
4.4 Kristallstrukturen . . . . .	104
4.4.1 Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat . . . . .	104
4.4.2 Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan . . . . .	107
4.4.3 Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid . . . . .	110
4.4.4 Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure . . . . .	117
4.5 Diskussion . . . . .	120
4.5.1 Synthese des trifluormethylgruppenhaltigen Tetraphenylarsonium-Ions . . . . .	120
4.5.2 Zur Löslichkeit von Ozoniden . . . . .	121
4.5.3 Bindungslängen und -winkel im Ozonid-Ion . . . . .	122
4.6 Schlussfolgerungen . . . . .	124



<b>5</b>	<b>Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat</b>	<b>127</b>
5.1	Darstellung . . . . .	127
5.2	Kristallstruktur . . . . .	127
5.3	Diskussion . . . . .	129
<b>II</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>131</b>
<b>6</b>	<b>Arbeitstechniken</b>	<b>133</b>
6.1	Inertgas- und Vakuumanlage . . . . .	133
6.2	Arbeiten mit kondensierten Gasen . . . . .	134
6.3	Die H-Rohr-Apparatur . . . . .	135
6.4	Umfülltechniken . . . . .	136
6.5	Kristallpräparation . . . . .	136
<b>7</b>	<b>Analysenmethoden</b>	<b>139</b>
7.1	Röntgenstrukturunteranalyse . . . . .	139
7.1.1	Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen . . . . .	139
7.1.2	Röntgenstrukturanalyse an Pulvern . . . . .	140
7.2	Magnetische Suszeptibilität . . . . .	140
7.3	Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie . . . . .	141
7.4	Mößbauer-Spektroskopie . . . . .	141
7.5	NMR-Spektroskopie . . . . .	144
7.6	Schwingungsspektroskopie . . . . .	144
<b>8</b>	<b>Arbeitsvorschriften</b>	<b>145</b>
8.1	Ausgangsverbindungen . . . . .	145
8.1.1	Kalium . . . . .	145
8.1.2	Cäsium . . . . .	145
8.1.3	Kalium- und Cäsiumhyperoxid . . . . .	145
8.1.4	Cäsiumozonid . . . . .	149
8.1.5	Tetramethylammoniumhydroxid-Monohydrat . . . . .	151
8.1.6	Gold . . . . .	152

8.1.7	Cäsiumaurid . . . . .	152
8.2	Tetramethylammoniumhyperoxid . . . . .	154
8.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kationenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak . . . . .	155
8.4	Tetramethylphosphoniumhyperoxid . . . . .	157
8.5	Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat . . . . .	158
8.6	Tetramethylarsoniumhyperoxid . . . . .	158
8.7	Trimethylphenylammoniumhyperoxid . . . . .	158
8.8	Tetrabutylammoniumhyperoxid . . . . .	158
8.9	Tetrabutylammoniumozonid . . . . .	159
8.10	Benzyltriethylammoniumozonid . . . . .	159
8.11	Tetramethylammoniumaurid . . . . .	159
8.12	Tetramethylarsoniumaurid . . . . .	159
8.13	Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan . . . . .	160
8.14	Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid . . . . .	161
8.15	Umsetzung von Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid mit 3,5-Bis-(trifluormethyl)phenylmagnesiumbromid . . . . .	162
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>167</b>
	<b>Abstract</b>	<b>175</b>
	<b>III Anhang</b>	<b>183</b>
	<b>A Kristallografische Daten</b>	<b>185</b>
A.1	Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat . . . . .	185
A.2	Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat . . . . .	189
A.3	Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat . . . . .	192
A.4	Trimethylphenylammoniumhyperoxid . . . . .	195
A.5	Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat . . . . .	199

A.6	Tetramethylammoniumaurid . . . . .	205
A.7	Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat . . . . .	207
A.8	Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsan . . . . .	225
A.9	Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid . . . . .	231
A.10	Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure . . . . .	242
A.11	Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat . . . . .	247
<b>B</b>	<b>Auswertung der Messungen der magnetischen Suszeptibilität</b>	<b>251</b>
B.1	Trimethylphenylammoniumhyperoxid . . . . .	252
B.2	Tetrabutylammoniumhyperoxid . . . . .	256
B.3	Tetramethylammoniumhyperoxid . . . . .	259
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>263</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>279</b>
	<b>Liste der Veröffentlichungen</b>	<b>281</b>



# 1 Einleitung

Das Element Sauerstoff übt eine besondere Faszination auf den Chemiker aus, die sich aus seiner Allgegenwart in unserer Biosphäre und der daraus resultierenden Bedeutung sowohl für die Chemie der unbelebten Materie als auch der meisten Lebewesen erschließt. Als nach Fluor elektronegativstes Element im Periodensystem nimmt der Sauerstoff eine herausragende Stellung in der Chemie fast sämtlicher Elemente ein und bildet mit diesen zahlreiche Verbindungen, in denen er in der Regel in der Oxidationsstufe -2 vorliegt. Daneben existieren eine Reihe von Verbindungen, in denen der Sauerstoff in davon abweichenden Oxidationsstufen auftritt. Dazu gehören die Peroxide, in denen der Sauerstoff die Oxidationsstufe -1 trägt, aber auch so exotische Substanzen wie Hyperoxide und Ozonide, in denen die Oxidationsstufe des Sauerstoffs gebrochenzahlig ( $-1/2$  bzw.  $-1/3$ ) ist und die zu den wenigen Vertretern paramagnetischer Hauptgruppenverbindungen gehören [1–5].

Gold hat unter den Metallen eine Sonderrolle. Aufgrund des relativistischen Effekts ist die Elektronenaffinität des Goldes größer als man für ein Metall erwartet und es hat die größte Pauling-Elektronegativität. Beide Werte sind mit denen der schweren Halogene vergleichbar. Als Folge weist Gold neben metallischem Verhalten auch nichtmetallisches Verhalten auf und bildet als einziges Übergangsmetall ein monoatomares Anion, das durch Abstraktion eines Elektrons von geeigneten Donoren – hier kommen die elektropositivsten Elemente in Frage – entsteht und u.a. in den binären Verbindungen Rubidium- und Cäsiumaurid isoliert werden kann.

Das Hyperoxid-, Ozonid- und Aurid-Ion haben gemeinsam, dass sie in flüssigem Ammoniak ohne Zersetzung in Lösung gebracht werden können. Gleichzeitig ist die Kationenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak eine zur Darstellung von Ozoniden ausführlich erprobte, wertvolle Synthesemethode [6–10], die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig auf das Aurid-Ion und in Fortführung früherer Arbeiten [11–13] auf das Hyperoxid-Ion angewandt wird.

Das Hyperoxid-Ion spielt eine Reihe von wichtigen Rollen in biologischen Prozessen [14], die auch Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sind. So erscheinen derzeit jedes Jahr allein mehrere tausend Publikationen, die sich mit der Superoxid-Dismutase befassen. Des Weiteren sind eine Vielzahl von strukturell aufgeklärten Verbindungen bekannt, in denen das Hyperoxid koordinativ an Metallzentren gebunden ist [15–19]. Verbindungen mit dem Hyperoxid-Ion als klassisches isoliertes Anion gibt es dagegen relativ wenige. Thermodynamisch stabil sind darunter nur die Verbindungen der schwereren Alkalimetalle ab Kalium. Da in ihnen die Wechselwirkung der Hyperoxid-Ionen untereinander zum Auftreten zahlreicher Phasenumwandlungen mit strukturellen Änderungen und/oder Änderungen der magnetischen Eigenschaften führt, ist der Kenntnisstand über die Eigenschaften des weitgehend wechselwirkungsarmen, sozusagen „freien“ Hyperoxid-Ions im Festkörper begrenzt.

Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit Verbindungen dargestellt, in denen das Hyperoxid-Ion möglichst wechselwirkungsfrei mit seiner Umgebung ist. Die Gegenkationen müssen daher ausreichend groß sein, dass die Hyperoxid-Ionen untereinander keine kooperativen Effekte zeigen und der polarisierende Einfluss der positiven Ladung minimiert ist. Außerdem soll das Hyperoxid-Ion in seiner Position größtmöglich fixiert sein, damit es nicht zu Phasenumwandlungen aufgrund von Orientierungsänderungen kommt und um eine genaue Bestimmung des O–O-Abstands im Hyperoxid-Ion zu ermöglichen. Dieses Ziel wird durch den Einsatz von asphärischen Kationen erreicht.

Die präparative Chemie der anderen Sauerstoffspezies mit gebrochenzahliger Oxidationsstufe, des Ozonid-Ions, ist bisher auf flüssigen Ammoniak und seine Methylderivate als Lösemittel beschränkt. Für eine Vielzahl von Umsetzungen ist Ammoniak aber kein geeignetes Lösemittel, da es aufgrund seiner Basizität in Konkurrenz zum nucleophilen Ozonid-Ion treten kann. Daher wäre es von Vorteil, Verbindungen zur Verfügung zu haben, die einfach in ausreichender Menge darzustellen und in nicht-basischen Lösemitteln löslich sind. Die Synthese geeigneter Verbindungen wird im Rahmen dieser Arbeit unternommen.

Das Aurid-Ion ist schon aufgrund seiner Einzigartigkeit von grundlegendem chemischen Interesse. Die Frage, in welchem Umfang das elektropositivere Metall sein Valenzelektron auf das Gold überträgt, wurde Jahrzehnte lang kontrovers diskutiert.

Eine streng ionische Formulierung der Bindungsverhältnisse kann die halbleitenden Eigenschaften und die Farbigkeit der bekannten Aurid-Verbindungen nicht erklären. Des Weiteren gibt es nur wenige Beispiele für Reaktionen von Aurid-Verbindungen in flüssiger Phase. Um das präparative Potential des Aurid-Ions in flüssigem Ammoniak zu erschliessen, wird im Rahmen dieser Arbeit die Darstellung neuer Auride durch Kationenaustauschreaktion untersucht. Dabei werden große organische Kationen verwandt, die eine hohe Ladungstrennung zwischen Kation und Aurid-Ion erwarten lassen.





# Teil I

## Ergebnisse und Diskussion



# 2 Tetraorganyloniumhyperoxide

## 2.1 Einleitung

Die vergleichsweise einfache Darstellung und thermodynamische Stabilität der Hyperoxide der schweren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium macht diese im Prinzip zu idealen Ausgangssubstanzen bei der Erforschung der Eigenschaften des Hyperoxid-Ions im Festkörper. Dementsprechend sind in der Vergangenheit eine Vielzahl von Untersuchungen an dieser Substanzklasse vorgenommen worden [20–59].

Die Alkalimetallhyperoxide durchlaufen zahlreiche Phasenumwandlungen. Als Folge der damit verbundenen Fehlordnungs- und Verzwilligungsphänomene sind die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen leider nicht eindeutig in Bezug auf die Abmessung des Hyperoxid-Ions [20, 23, 25–27, 31, 45]. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität führten ebenfalls zu teilweise unerwarteten Ergebnissen, die mit der Theorie des Hyperoxid-Zentrums im statischen Kristallfeld nicht hinreichend erklärt werden können [40].

Es erscheint daher wünschenswert, Verbindungen zu synthetisieren, in denen die Position des Hyperoxid-Ions möglichst fixiert ist und folglich die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungslänge präzise bestimmt werden kann. Weiterhin sollen die Wechselwirkungen des Hyperoxid-Ions mit seiner Umgebung möglichst schwach sein, um eine Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des Hyperoxid-Ions durch sie zu minimieren und die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften eines quasi-freien Hyperoxid-Ions zu ermöglichen. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Hyperoxid-Ionen führt in den Alkalimetallhyperoxiden zu magnetischen Ordnungsphänomenen, die auch eine Ursache für die Phasenumwandlungen sind. Um das Auftreten solcher kooperativer Effekte zu vermeiden, muss der Abstand der Hyperoxid-Ionen voneinander maximiert werden. Dieses Ziel lässt sich durch Verwendung größerer Kationen, als die Alkalimetallkationen es sind, erreichen.

Das Ammonium-Ion ähnelt in seinen chemischen Eigenschaften den Alkalimetall-Kationen. Als Gegenion für das Hyperoxid-Ion ist es aufgrund seiner Acidität nicht geeignet, die zwangsläufig zur Protonierung und anschließenden Zersetzung des Hyperoxid-Ions führen würde. Das permethylierte Derivat des Ammonium-Ions dagegen besitzt kein Proton mehr am Stickstoffatom. Mit einem thermochemischen Radius von 2.34(19) Å ist es größer als Cäsium, das größte stabile Alkalimetallion [60]. Es bietet sich also als Gegenion an. Tatsächlich sind Tetramethylammoniumhyperoxid **1** und höhere Derivate bekannt [61–63]. Die Struktur des Tetramethylammoniumhyperoxids konnte bisher jedoch nur ungenügend aufgeklärt werden. Aus Ammoniak kristallisiertes **1** enthält Lösemittel. Nach Ergebnissen von Seyeda befinden sich die Tetramethylammonium- und Hyperoxid-Ionen in der Struktur auf Splitlagen [12]. Die ammoniakfreie Substanz erhält man durch Entfernung des Kristallammoniaks im dynamischen Vakuum. Laut Hesse durchläuft sie bei  $-40^{\circ}\text{C}$  eine Phasenumwandlung. Die Hochtemperaturphase wurde rhomboedrisch indiziert. Ein einfaches Strukturmodell einer Kochsalzanalogen Packung unter Annahme kugelsymmetrischer Kationen und Anionen gab bereits gute Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten. Für die Tieftemperaturphase wurde kein Strukturvorschlag gemacht [64].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die Tetramethyloniumhyperoxide des Stickstoffs, Phosphors und Arsens dargestellt, aus Ammoniak kristallisiert und strukturell charakterisiert.

Durch Variation der Substituenten am Stickstoffatom entstehen sterisch komplexe Kationen, von denen man sich erhofft, dass ihre asphärische Geometrie eine optimale Packung der Kationen und Anionen begünstigt, so dass das Hyperoxid-Ion noch stärker in seiner Position fixiert ist.

In einer früheren Arbeit wurde mit dem Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** eine solche Verbindung dargestellt [13]. Aufgrund ihrer Bedeutung als bisher einzige ammoniakfreie Verbindung dieser Art, die eine präzise Bestimmung der Bindungslänge des Hyperoxid-Ions erlaubt, wurde die Kristallstruktur von **4** im Rahmen dieser Arbeit mit größerer Genauigkeit erneut bestimmt. Mit dem Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** wurde ein weiteres Hyperoxid mit sterisch komplexem Kation dargestellt. Aufgrund der Größe des Kations ist zu erwarten, dass die Wechselwirkungen zwischen Kation

und Anion und den Anionen untereinander ebenfalls minimiert sind.

Die physikalischen Eigenschaften des Hyperoxid-Ions wurden mit Hilfe von Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der elektronenparamagnetischen Resonanz untersucht.

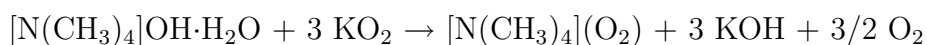
## 2.2 Darstellungen und chemische Eigenschaften

Bei allen Arbeiten mit Hyperoxiden muss auf Ausschluss der normalen Atmosphäre geachtet werden. Hyperoxide werden von Luftfeuchtigkeit zu Hydroxiden zersetzt und reagieren mit Kohlendioxid zum Carbonat. Dabei entsteht jeweils Sauerstoff, was ihre technische Verwendung zur Regeneration von Atemluft begründet.

Als Ausgangsmaterial für alle Umsetzungen, bei denen größere Mengen an Hyperoxid gebraucht werden, kommen die Hyperoxide der schweren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium in Frage. Sie können leicht durch vollständige Oxidation des Alkalimetalls mit Sauerstoff erhalten werden. Diese Verbindungen sind in flüssigem Ammoniak nur sehr wenig löslich und daher für weitere Umsetzungen in diesem Medium ungeeignet.

### Tetramethylammoniumhyperoxid

Im Gegensatz zu den Alkalimetallhyperoxiden ist Tetramethylammoniumhyperoxid **1** in flüssigem Ammoniak gut löslich [61–63, 65]. Seine Darstellung erfolgt durch eine Festkörper-Metathesereaktion, bei der Tetramethylammoniumhydroxid-Monohydrat mit Kaliumhyperoxid gemäß



umgesetzt wird. In der Praxis setzt man das Kaliumhyperoxid im 3.5-4fachen Überschuss ein. **1** ist als Einzige der beteiligten Substanzen in flüssigem Ammoniak sehr gut löslich und kann daher leicht durch Extraktion aus dem Produktgemisch isoliert werden.

Ursprünglich wurde diese Reaktion unter Verwendung des käuflich erhältlichen Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrats durchgeführt [61, 63]. Das Kristallwas-

ser reagiert mit Alkalimetallhyperoxid zu Alkalimetallhydroxid und Sauerstoff. Damit erhöht sich die Menge des einzusetzenden Kaliumhyperoxids beträchtlich. Da es sich dabei um die relativ gesehen teuerste Komponente der Reaktion handelt, ist man dazu übergegangen, das Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat zunächst in das Monohydrat zu überführen [65]. Der Versuch, das Monohydrat weiter zu entwässern, führt zur Zersetzung [64].

Tetramethylammoniumhyperoxid ist bei  $-35^{\circ}\text{C}$  wesentlich besser in Ammoniak löslich als bei tieferen Temperaturen [65]. Daher lässt man die Lösung bis knapp unter den Siedepunkt von Ammoniak erwärmen und filtriert ab. Das Ammoniakat erhält man nun durch Einengen der Lösung bei Temperaturen um  $-40^{\circ}\text{C}$  und anschließendem Abkühlen der Lösung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  in Form langer farbloser Nadeln. Bei vollständigem Entfernen des Ammoniak bildet sich ein schwach gelbliches Pulver.

### **Tetraorganyloniumhyperoxide $\text{ER}_4\text{O}_2$**

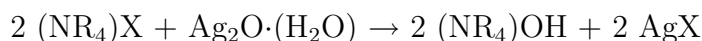
Versuche, Tetraalkylammoniumhyperoxide mit längeren Resten als Ethyl auf dem oben beschriebenen Weg zu synthetisieren, scheitern an der mit der Kettenlänge der Alkylreste zunehmenden Gefahr der spontanen explosiven Zersetzung [6]. Als alternative Route wurde daher der Ionenaustausch in flüssigem Ammoniak entwickelt [6, 11]. Das dabei zum Einsatz kommende Ionenaustauscherharz muss einer Reihe von Anforderungen genügen:

- Möglichkeit zu wasserfreiem Arbeiten, d.h. er muss gegen erhöhte thermische Belastungen beim Trocknen beständig sein.
- Abwesenheit von aciden Wasserstoffatomen, die zur Zersetzung des Hyperoxid-Ions führen.
- Stabilität gegen potentiell oxidierend wirkende Reagenzien wie das Hyperoxid- und Ozonid-Ion und gegen das basische Lösungsmittel Ammoniak.
- Ausreichende Porengröße, um auch sehr große Kationen aufnehmen zu können.

Der makroretikuläre (makroporöse) Ionenaustauscher Amberlyst 15 genügt diesen Anforderungen. Sein Grundgerüst besteht aus Polystyrolketten, die durch Kopolymeri-

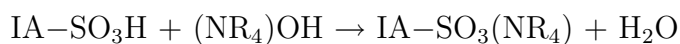
sation mit Divinylbenzol stark quervernetzt sind. Die aktiven Gruppen sind stark saure Sulfonsäuregruppen. Der Ionenaustauscher ist bis 120°C thermisch beständig, so dass er im Hochvakuum bei 105°C getrocknet werden kann.

Um den Ionenaustauscher mit dem gewünschten Kation zu belegen, setzt man die protonierte Form mit einer Lösung des Hydroxids des Kations in 20%igem Überschuß im Batch-Verfahren um. In der Regel muss man dazu ein Halogenid des Kations zunächst durch Umsetzung mit frisch gefälltem, noch feuchtem Silber(I)-oxid in das Hydroxid überführen:



Als Lösungsmittel verwendet man dabei Methanol, da die bei der Darstellung des Hydroxids ausfallenden Silberhalogenide und Silberoxid in diesem weniger löslich sind als in Wasser und es eine bessere Trocknung des Ionenaustauschers ermöglicht. Wenn das Löslichkeitsprodukt des Halogenids in Methanol jedoch zu klein ist, verwendet man Mischungen aus Methanol und destilliertem Wasser.

Zu der Lösung des Hydroxids gibt man den Ionenaustauscher, der infolge der Neutralisationsreaktion



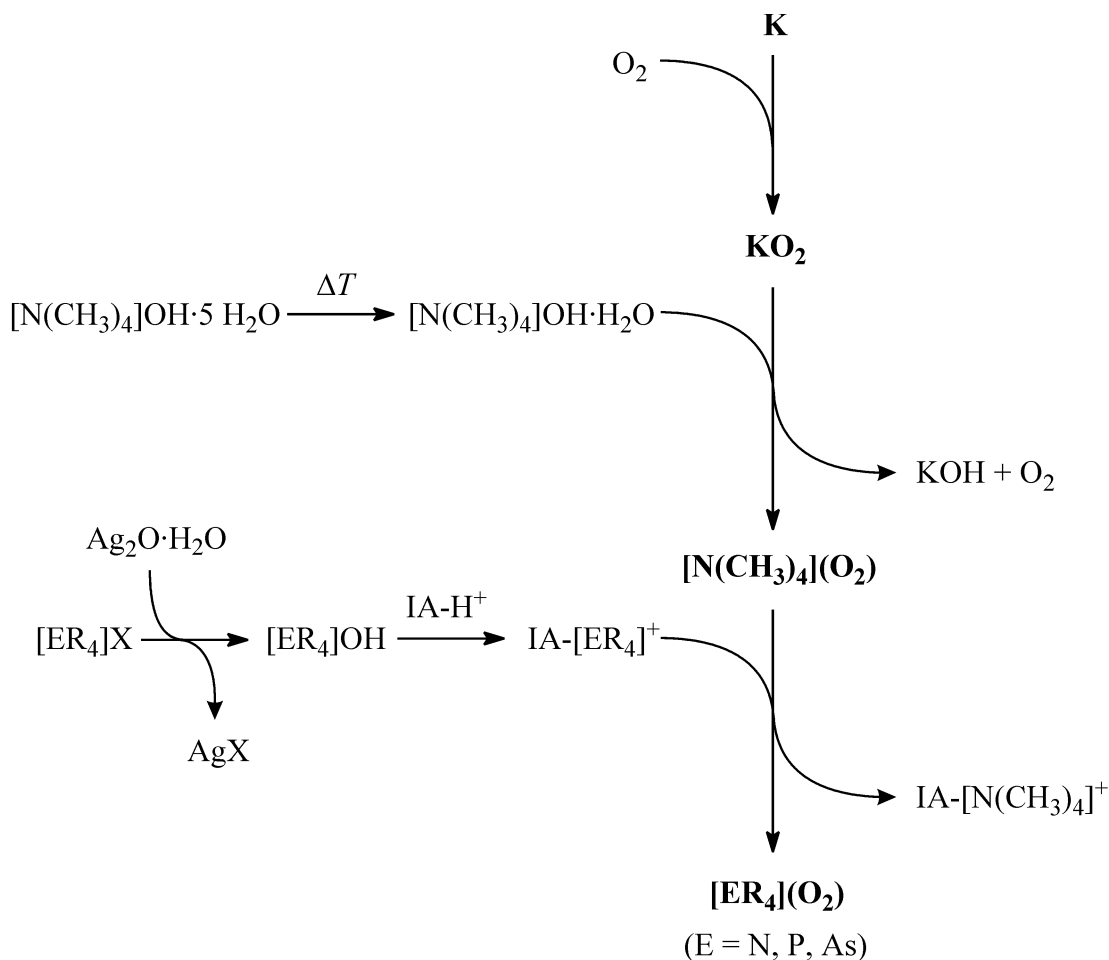
quantitativ mit dem Kation beladen wird.

Der rigoros getrocknete und unter Inertgasatmosphäre gelagerte Ionenaustauscher kann nun in Austauschreaktionen in flüssigem Ammoniak eingesetzt werden.

Bei der Darstellung von Ozoniden erwies es sich als vorteilhaft, dass der verwendete Ionenaustauscher in flüssigem Ammoniak sehr selektiv Cäsium-Ionen aufnimmt [66]. Cäsiumhyperoxid kann jedoch aufgrund seiner geringen Löslichkeit in flüssigem Ammoniak nicht eingesetzt werden. Bei einem Austausch von Tetramethylammonium-Ionen gegen andere Tetraorganylonium-Ionen spielen daher im Wesentlichen nur noch Größenunterschiede zwischen den Kationen eine Rolle. Die daraus folgenden unterschiedlichen Abstände zwischen den Ladungszentren der aktiven Gruppe und des Kations bewirken naturgemäß andere Coulomb-Wechselwirkungen, die eine festere Bindung des kleineren (härteren) Kations an die harte Sulfonsäuregruppe bewirken

sollten. Ein weiterer Effekt ist die mögliche Bildung von unterschiedlich starken Solvathüllen um die Kationen, der obigem Effekt entgegenlaufen könnte. Empirisch konnte allerdings bereits gezeigt werden, dass das Tetramethylammonium-Ion gegen größere Tetraorganylammonium-Ionen ausgetauscht werden kann [11, 13].

Das allgemeine Verfahren zur Darstellung von Hyperoxiden mit Tetraorganylonium-Ionen ist in Schema 2.1 zusammengefasst.



Schema 2.1 Synthesebaum zur Darstellung von Tetraorganyloniumhyperoxiden.

Bei der Darstellung von Tetramethylphosphoniumhyperoxid **2** und Tetramethylarsoniumhyperoxid **3** auf analogem Weg beobachtet man bei der Phosphoniumverbindung zu Beginn der Reaktion die Bildung von Gasblasen, was auf eine teilweise Zersetzung des Hyperoxid-Ions hinweist. In beiden Fällen gelingt jedoch die Isolierung eines Produkts, das wie das Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat aus konzentrierten Lösungen in Form langer farbloser Nadeln kristallisiert, die bei vollständiger



Entfernung des Ammoniaks zu einem farblos bis schwach gelben Pulver zerfallen.

Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** und Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** werden ebenfalls durch Ionenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak aus Tetramethylammoniumhyperoxid dargestellt.

Beim Einengen des Filtrats fällt **4** in Form transparenter plättchenförmiger Kristalle aus. **5** kristallisiert aus konzentrierten Lösungen beim langsamen Einengen bei  $-55^{\circ}\text{C}$ . In der Kristallstruktur von **5** ist Ammoniak enthalten, das jedoch im dynamischen Vakuum unter Verlust der Kristallinität entfernt werden kann. Die oben erwähnten physikalischen Messungen werden an auf diese Weise erhaltenem ammoniakfreien Pulver durchgeführt.

## 2.3 Kristallstrukturen

### 2.3.1 Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat

Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **1** kristallisiert monoklin in Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit von **1** ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Sie enthält drei Ammoniak-Moleküle neben einer Formeleinheit Tetramethylammoniumhyperoxid. Damit ist die Summenformel  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\text{O}_2)\cdot 3\text{NH}_3$ .

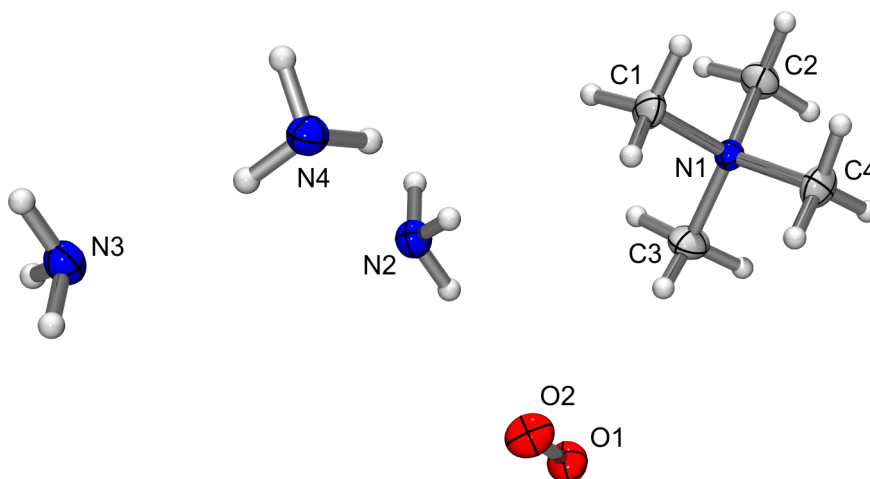


Abbildung 2.1: Asymmetrische Einheit von Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **1** mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Geometrie des Tetramethylammonium-Ions entspricht mit C–N-Bindungslängen von 1.49 Å und C–N–C-Bindungswinkeln von 108.5–110.5° den Erwartungen. Der O–O-Abstand im Hyperoxid-Ion beträgt 1.318(2) Å. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen sind in Tabellen A.1 bis A.5 wiedergegeben.

### Die Kationen-Anionen-Packung

Aus der Darstellung der Elementarzelle und ihrer Umgebung (Abbildung 2.2) erkennt man, dass die Tetramethylammonium-Ionen und die Hyperoxid-Ionen parallel zur *ab*-Ebene Schichten bilden, wobei die Hyperoxid-Ionen abwechselnd zu beiden Seiten aus den Schichten herausragen. Die Schichten sind voneinander durch Schichten von Ammoniak getrennt. Insgesamt liegen zwei Schichten entlang der *c*-Achse vor, die in Abbildung 2.3 abgebildet sind. In diesen Schichten bilden die Kationenzentren annähernd quadratische Vierecke mit Abständen von 5.994(2) Å, 5.828(2) Å, 5.828(2) Å und 5.994(2) Å und Winkeln von 88.64(2)°, 89.73(2)°, 91.86(2)° und 89.73°. Die Vierecke sind in Abbildung 2.3 mit gestrichelten Linien eingezeichnet. Jeweils vier dieser Vierecke lassen sich zu einem Quadrat der Kantenlänge 11.819(2) Å zusammenlegen. Da die Struktur nur jeweils ein kristallographisch unabhängiges Kation und Anion enthält, müssen beide Schichten durch eine Symmetrieoperation ineinander überführbar sein. Es handelt sich dabei um die  $2_1$ -Schraubenachse entlang der *b*-Achse.

Der Vergleich der relativen Positionen der Schichten in Abbildung 2.3 zueinander zeigt, dass jeweils drei Schichten eine dem NaCl-Typ verwandte Packung erzeugen (Abbildung 2.4). Dies ist insofern von Interesse, als dass Hesse für die Hochtemperaturphase des ammoniakfreien Tetramethylammoniumhyperoxids eine NaCl-analoge Packung postulierte [64], die damit aus dem Ammoniakat durch einfaches Entfernen der Ammoniakschichten und Annähern entlang der *c*-Achse entstünde.

### Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen

Unter der Annahme, dass der maximale Abstand  $d_{max}$  zwischen zwei Atomen, der unterschritten werden muss, um eine attraktive Wechselwirkung darzustellen, die Summe der van der Waals-Radien  $r_{vdW}(X)$  der beteiligten Atome sei, gilt für Wasserstoff-

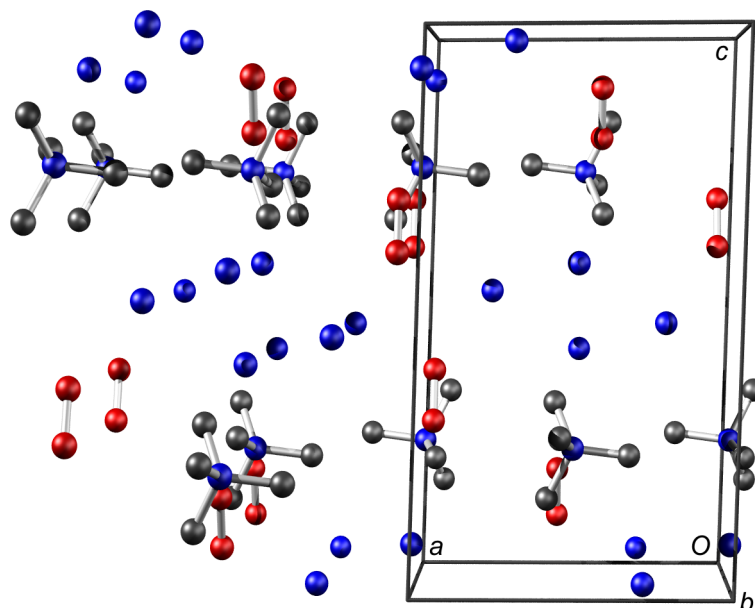


Abbildung 2.2: Elementarzelle von Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **1** (Blick entlang [010]).

brückenbindungen zwischen einem Donoratom D, an das ein Wasserstoffatom H gebunden ist, und einem Akzeptoratom A:

$$d_{\max} = r_{\text{vdW}}(\text{D}) + 2r_{\text{vdW}}(\text{H}) + r_{\text{vdW}}(\text{A})$$

Wenn der Winkel D–H···A kleiner als 180° ist, verringert sich  $d_{\max}$  weiter.

In der Literatur werden Abstände bis 3.4 Å zwischen Kohlenwasserstoffdonorgruppen und Sauerstoffakzeptoratomen als schwache C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen akzeptiert [67–75]. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieser Wert ebenfalls als Grenze zur Diskussion solcher Wechselwirkungen verwandt. Für Wasserstoffbrückenbindungen, die Ammoniakmoleküle untereinander ausbilden, wird zum Vergleich auf die Daten der Kristallstruktur des festen Ammoniaks zurückgegriffen (N···N-Abstand 3.378 Å, H···N-Abstand 2.40 Å, N–H-Abstand 1.010 Å, N–H···N-Winkel 161.0°) [76].

Eine Übersicht über die Geometrien der im Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **1** wahrscheinlich vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 2.1 gegeben.

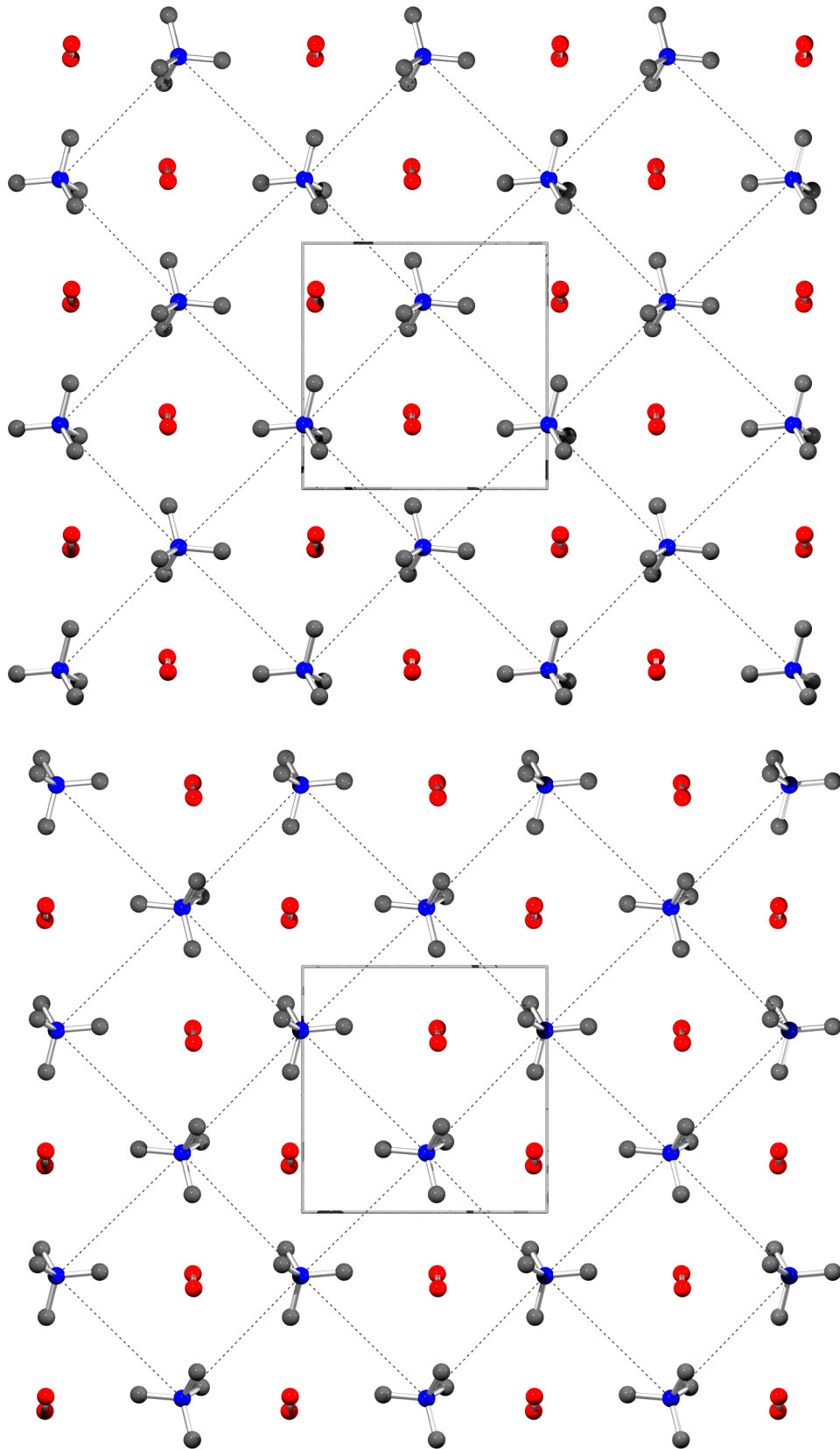


Abbildung 2.3: Aufsicht entlang  $[001]$  auf die beiden übereinander liegenden Kation-Anion-Schichten im Tetramethylammoniumhydroperoxid-Ammoniakat **1**.

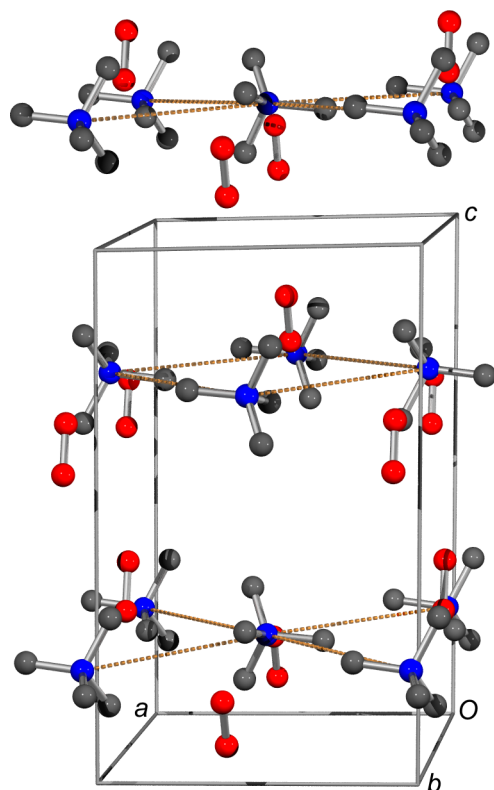


Abbildung 2.4: NaCl-Typ analoge Packung der Kationen und Anionen in Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **1**.

Die Ammoniak-Moleküle bilden über Wasserstoffbrückenbindungen gewellte Ketten aus *trans*-ständig eckenverknüpften Vierecken. Diese Ketten sind über das O2-Atom des Hyperoxid-Ions miteinander zu Schichten verknüpft (Abbildung 2.6), während das O1-Atom über eine Wasserstoffbrückenbindung mit der nächsten Schicht aus Ammoniak und Hyperoxid verbunden ist, so dass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht, in dessen Kanälen sich die Tetramethylammonium-Ionen befinden (Abbildung 2.5).

Insgesamt bildet das O2-Atom vier Wasserstoffbrückenbindungen zu Ammoniak-Molekülen und eine C–H···O-Wasserstoffbrückenbindung aus, während das O1-Atom nur über eine Wasserstoffbrückenbindung mit der nächsten Ammoniakkette verbunden ist. Die Ammoniak-Moleküle beteiligen sich mit allen ihren Wasserstoffatomen an Wasserstoffbrückenbindungen.

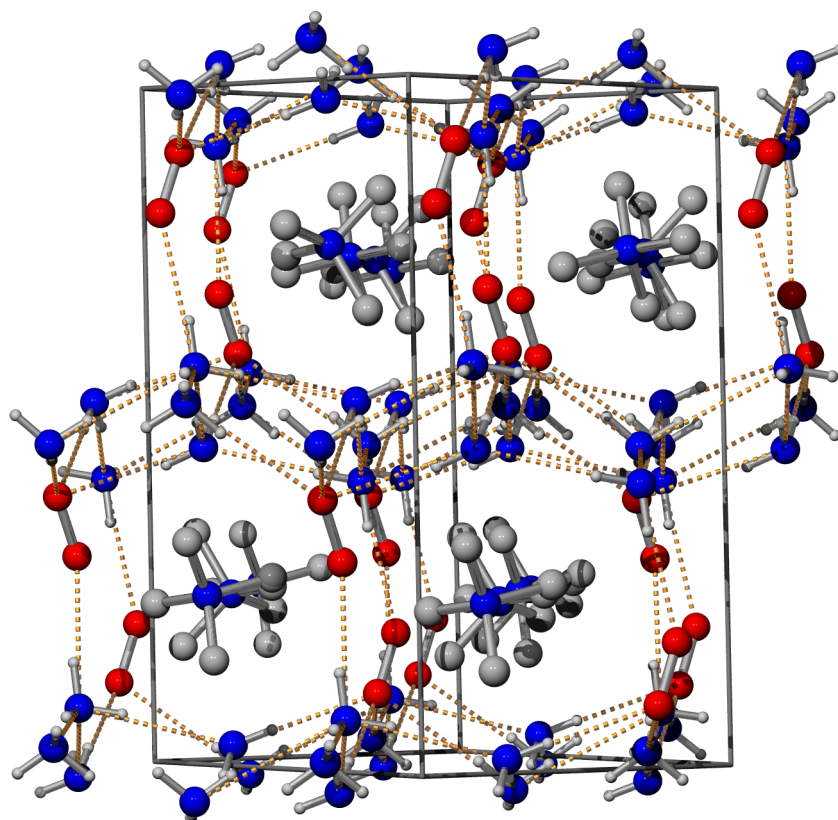


Abbildung 2.5: Dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen im Tetramethylammoniumhydroperoxid-Ammoniakat **1** (Blickrichtung entlang [110]).

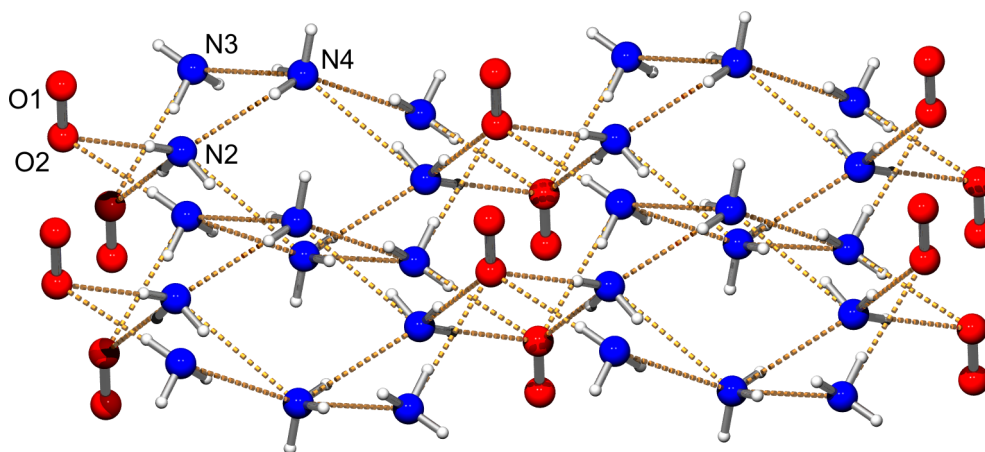


Abbildung 2.6: Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) innerhalb der Ammoniak-Schichten im Tetramethylammoniumhydroperoxid-Ammoniakat **1**.

Tabelle 2.1: Kurze intermolekulare Abstände  $< 3.4 \text{ \AA}$  in Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **1** [ $\text{\AA}$  und  $^\circ$ ].

D–H $\cdots$ A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(2)–H(1N) $\cdots$ O(2)	0.898(19)	2.401(19)	3.294(2)	172.4(15)
N(2)–H(2N) $\cdots$ N(4)#1	0.90(2)	2.46(2)	3.349(2)	169.0(15)
N(2)–H(3N) $\cdots$ O(2)#2	0.86(2)	2.29(2)	3.145(2)	177.7(17)
N(3)–H(4N) $\cdots$ O(2)#3	0.86(2)	2.35(2)	3.201(2)	170.7(19)
N(3)–H(5N) $\cdots$ O(2)#4	0.91(2)	2.48(2)	3.390(2)	173.8(16)
N(3)–H(6N) $\cdots$ N(4)#5	0.88(2)	2.51(2)	3.375(2)	167.4(15)
N(4)–H(7N) $\cdots$ N(2)#4	0.884(18)	2.383(19)	3.245(2)	165.0(15)
N(4)–H(8N) $\cdots$ N(3)	0.890(19)	2.41(2)	3.289(2)	168.8(17)
N(4)–H(9N) $\cdots$ O(1)#2	0.94(2)	2.23(2)	3.164(2)	169.8(14)
C(2)–H(5) $\cdots$ O(2)#6	0.952(18)	2.434(19)	3.363(3)	165.3(14)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $x + 1/2, -y + 3/2, z + 1/2$ ; #2  $-x, -y + 1, -z + 1$ ;#3  $x + 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$ ; #4  $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$ ;#5  $-x, -y + 1, -z$ ; #6  $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2$ .

### Vergleich mit der Struktur aus der Arbeit von Seyeda

Die Struktur des Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakats **1** wurde bereits von Seyeda in seiner Dissertation untersucht [12], wobei er ein Strukturmodell mit Splitlagen annehmen musste, um eine sinnvoll erscheinende Strukturlösung zu erhalten. Ein Vergleich der Gitterkonstanten der von Seyeda postulierten Struktur mit der vorliegenden (Tabelle 2.2) zeigt, dass sich die von Seyeda ermittelte Zelle durch Verdopplung des Zellvolumens in die in dieser Arbeit gefundene Zelle überführen lässt.

Tabelle 2.2: Vergleich der Gitterkonstanten von **1** aus den Strukturlösungen von Seyeda [12] und dieser Arbeit.

	Dissertation Seyeda	diese Arbeit
Kristallsystem	monoklin	monoklin
$a, \text{\AA}$	7.952(2)	8.3400(13)
$b, \text{\AA}$	8.394(2)	8.3747(13)
$c, \text{\AA}$	8.252(2)	13.850(2)
$\beta, ^\circ$	118.00(5)	92.024(3)
Volumen, $\text{\AA}^3$	486.3(2)	966.7(3)

Aus dem unterschiedlichen monoklinen Winkel und den annähernd identischen  $b$ -Achsen folgt, dass die Überführung in der  $ac$ -Ebene stattfindet. Tatsächlich erhält man die von Seyeda gefundenen Gitterkonstanten  $a'$  und  $c'$  und den zwischen ihnen aufgespannten monoklinen Winkel  $\beta'$  aus den in dieser Arbeit bestimmten Gitterkonstanten nach

$$\vec{a}' = \frac{\vec{c}}{2} + \frac{\vec{a}}{2} \qquad \vec{c}' = \frac{\vec{c}}{2} - \frac{\vec{a}}{2}$$

Die Beziehung zwischen den beiden Metriken ist in Abbildung 2.7 wiedergegeben. Die von Seyeda gefundenen Splitlagen des Tetramethylammonium- und des Hyperoxid-Ions erhält man bei einem Blick entlang  $[101]$  der von Seyeda gefundenen Gitterkonstanten (Abbildung 2.8).

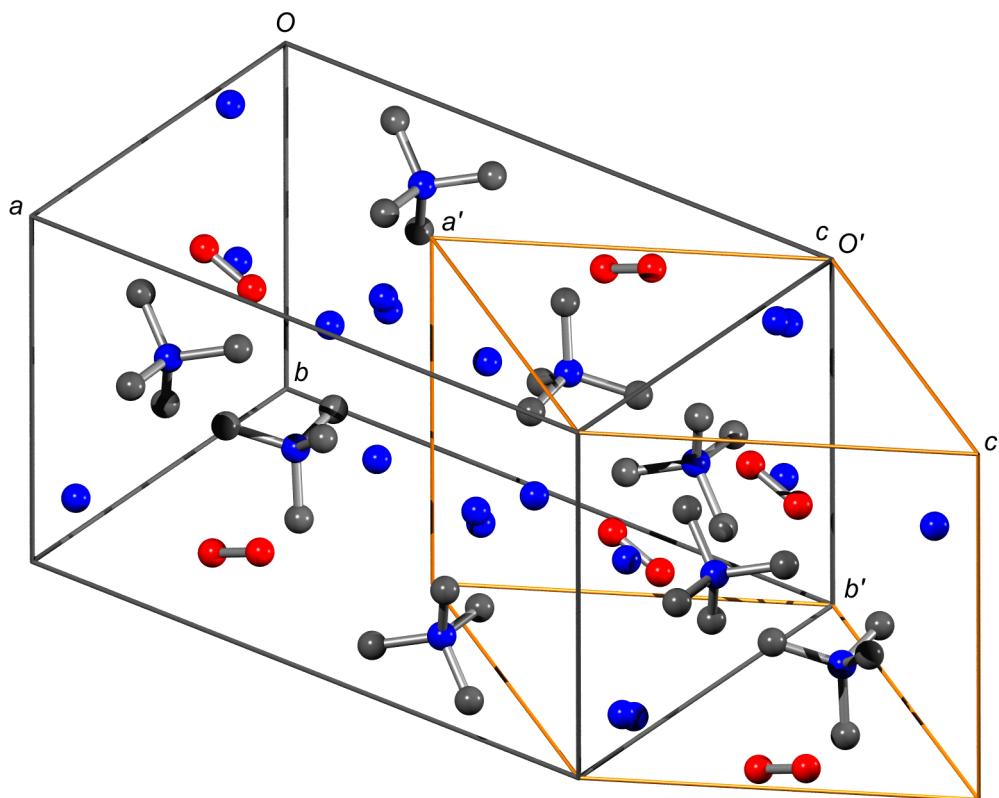


Abbildung 2.7: Beziehung zwischen der in dieser Arbeit (grau) und der von Seyeda [12] (orange) gefundenen Elementarzelle von **1**.



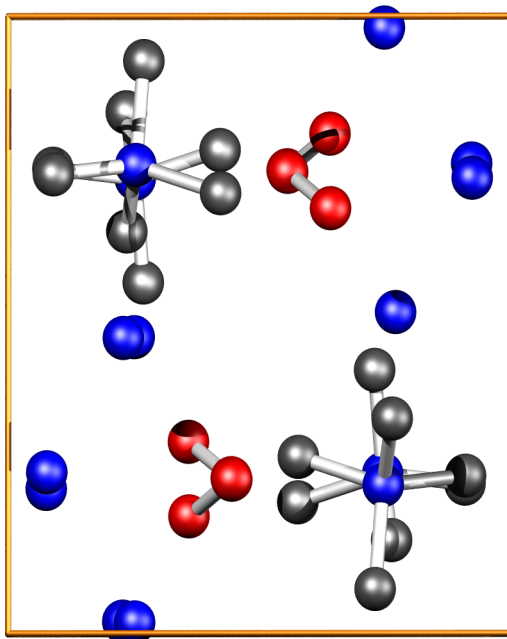


Abbildung 2.8: Blick entlang [001] der von Seyeda gefundenen Gitterkonstanten von **1**.

### 2.3.2 Tetramethylphosphoniumhydroperoxid-Ammoniakat

Das Tetramethylphosphoniumhydroperoxid-Ammoniakat **2** kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe  $Cmc2_1$ . Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein Molekül Tetramethylphosphonium, Hydroperoxid und Ammoniak (Abbildung 2.9). Kation und Anion befinden sich auf einer speziellen Lage, womit sich die Summenformel  $[P(CH_3)_4](O_2) \cdot 2NH_3$  ergibt.

Mit P–C-Bindungslängen von 1.76-1.78 Å und C–P–C-Bindungswinkeln von 108.5-110.5° entspricht die Geometrie des Tetramethylphosphonium-Ions den Erwartungen. Die Bindungslänge im Hydroperoxid-Ion beträgt 1.315(5) Å. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen können den Tabellen A.6 bis A.10 entnommen werden.

Die Diskussion der Packung erfolgt beim Tetramethylarsoniumhydroperoxid-Ammoniakat **3**.

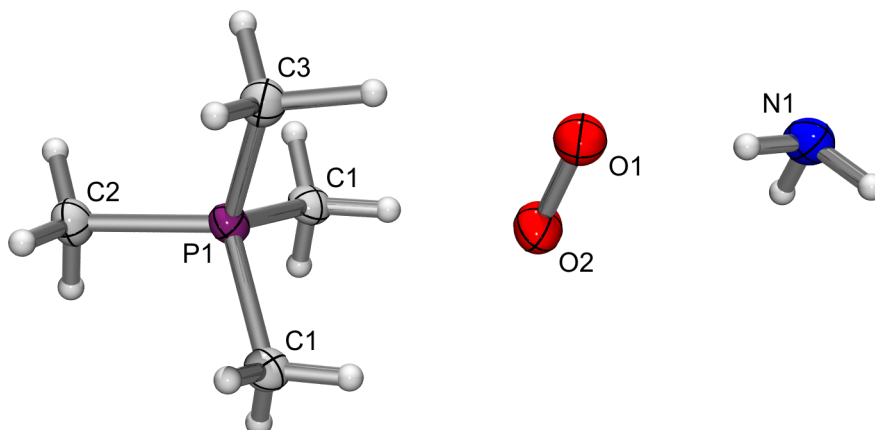


Abbildung 2.9: Asymmetrische Einheit von Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat **2** mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.3: Kurze intermolekulare Abstände  $< 3.4 \text{ \AA}$  in Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat **2** [ $\text{\AA}$  und  $^\circ$ ].

D–H $\cdots$ A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(1)–H(1N) $\cdots$ N(1)#2	0.90(4)	2.61(4)	3.414(4)	149(3)
N(1)–H(2N) $\cdots$ O(2)#3	0.98(5)	2.29(5)	3.248(5)	165(4)
N(1)–H(3N) $\cdots$ O(1)#4	0.89(4)	2.34(4)	3.226(5)	174(4)
N(1)–H(3N) $\cdots$ O(2)#4	0.89(4)	2.55(4)	3.372(5)	154(4)
C(1)–H(1) $\cdots$ O(1)#5	0.86(4)	2.62(4)	3.354(6)	144(3)
C(1)–H(3) $\cdots$ O(2)	0.91(4)	2.61(4)	3.315(6)	135(3)
C(3)–H(6) $\cdots$ O(1)	1.22(6)	2.25(5)	3.412(7)	158(4)
C(3)–H(6) $\cdots$ O(2)	1.22(6)	2.43(5)	3.296(7)	126(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

$$\begin{aligned} \#1 & -x + 1, y, z; & \#2 & x, -y + 1, z - 1/2; \\ \#3 & -x + 1/2, -y + 3/2, z + 1/2; & \#4 & x - 1/2, y - 1/2, z; \\ & & \#5 & x, y, z - 1. \end{aligned}$$

### Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen

In Tabelle 2.3 sind die kurzen intermolekularen Abstände in **2** aufgeführt. Es fällt auf, dass in zwei Fällen jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen unter Verwendung desselben H-Atoms möglich sind:  $N1-H3N \cdots O1$  und  $N1-H3N \cdots O2$  sowie  $C3-H6 \cdots O1$  und  $C3-H6 \cdots O2$ . Der lange  $H \cdots O2$ -Abstand von  $2.55 \text{ \AA}$  im Falle von  $N1-H3N \cdots O2$  deutet allerdings darauf hin, dass der kurze  $N \cdots O$ -Abstand ein Packungseffekt ist. Im zweiten Fall ist für  $C3-H6 \cdots O2$  der  $H \cdots O2$ -Abstand ebenfalls größer als die Summe der beteiligten van der Waals-Radien und der  $C-H \cdots O$ -Winkel ist für Wasserstoffbrückenbindungen zwar noch erlaubt, aber eher unüblich klein. Die Werte für  $C3-H6 \cdots O1$  entsprechen dagegen mehr den Erwartungen an eine schwache Wasserstoffbrückenbindung. Für die in Tabelle 2.3 aufgeführten kurzen  $C \cdots O$ -Abstände unter Beteiligung des  $C1$ -Atoms ist der  $H \cdots O$ -Abstand mit über  $2.6 \text{ \AA}$  ebenfalls relativ lang, so dass der kurze Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand eine Folge der elektrostatischen Anziehung und damit der Packung von Kation und Anion sein kann. Diese Unsicherheit in der eindeutigen Zuordnung illustriert die Schwierigkeit der Diskussion von schwachen Wechselwirkungen in einem ausgedehnten System, das von elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkungen dominiert wird.

Des Weiteren fällt die außerordentlich lange  $C3-H6$ -Bindungslänge von  $1.22(6) \text{ \AA}$  auf, die trotz der großen Standardabweichung signifikant länger als die übrigen  $C-H$ -Bindungslängen im Tetramethylphosphonium-Ion ist, die im erwarteten Bereich von  $0.86-1.00 \text{ \AA}$  liegen. Das Tetramethylphosphoniumhyperoxid ist, wie in Kap. 2.2 (S. 9) erwähnt, die unbeständigste der drei hier vorgestellten homologen Verbindungen. Eine bereits im Festkörper verlängerte  $C-H$ -Bindung könnte ein Hinweis darauf sein, wie die Zersetzung initiiert wird.

Das Ammoniakmolekül in **2** ist mit allen seinen Wasserstoffatomen an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Für  $N1-H3N$  sind zwei mögliche Bindungen in Tabelle 2.3 aufgeführt, von denen die zu  $O1$  eindeutig die wahrscheinlichere ist. Der kurze Abstand zu  $O2$  ist dann eine Folge der Packung. Jedes Ammoniakmolekül bildet zu zwei Hyperoxid-Ionen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Mit dem dritten Wasserstoffatom sind die Ammoniakmoleküle zu Ketten verknüpft. Die Ketten sind über die

Hyperoxid-Ionen zu Doppelketten verknüpft. Die Doppelketten sind voneinander durch die Tetramethylphosphonium-Ionen getrennt (Abbildung 2.10).

### 2.3.3 Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat

Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat **3** kristallisiert ebenfalls orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmc2_1$ . Die asymmetrische Einheit von **3** ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die As–C-Bindungslänge beträgt gemittelt  $1.888(6)$  Å, die C–As–C-Bindungswinkel liegen zwischen  $108^\circ$  und  $111^\circ$ . Damit entsprechen die Werte den Erwartungen für ein Tetramethylarsonium-Ion. Die Bindungslänge im Hyperoxid-Ion beträgt  $1.320(3)$  Å. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen sind in Tabellen A.11 bis A.15 aufgeführt. Kurze intermolekulare Abstände enthält Tabelle 2.4. Grundsätzlich liegt hier dieselbe Situation wie in **2** vor, mit der Ausnahme, dass die

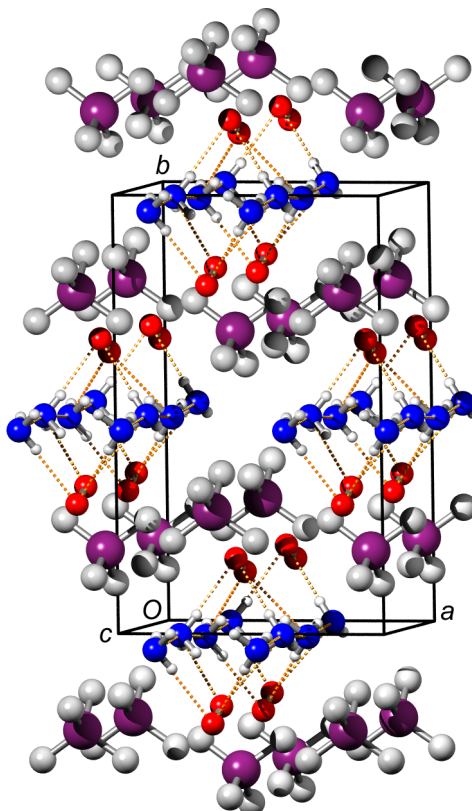


Abbildung 2.10: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniak- und Hyperoxid-Molekülen im Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat **2**.

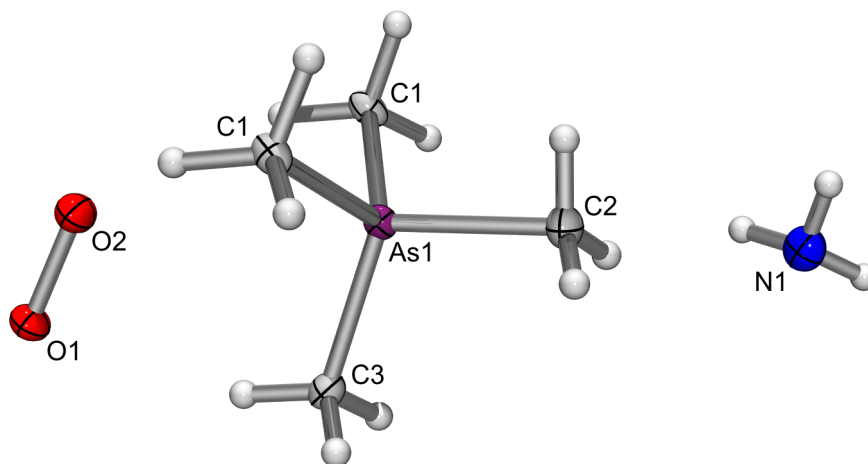


Abbildung 2.11: Asymmetrische Einheit von Tetramethylarsoniumhydroperoxid-Ammoniakat **3** mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bindung C3–H6 in **3** nicht ungewöhnlich lang ist und daher auch kein kurzer Abstand zum Sauerstoffatom O1 vorliegt.

### Die Kationen-Anionen-Packung

Ein Vergleich der Lageparameter (Tabelle 2.5) von Tetramethylphosphoniumhydroperoxid-Ammoniakat **2** mit der Tetramethylarsoniumverbindung **3** zeigt, dass beide Verbindungen isotyp kristallisieren. Die geringen Abweichungen der Lageparameter sind vor allem eine Folge der unterschiedlichen P–C- und As–C-Bindungslängen.

Wie schon im Tetramethylammoniumhydroperoxid-Ammoniakat **1** findet man auch in den höheren Homologen **2** und **3** eine dem NaCl-Typ ähnliche Packung der Kationen und Anionen (Abbildung 2.12). Ähnlich wie bei **1** ist das Ammoniak auch hier zwischen Schichten aus Kationen und Anionen intercaliert. Im Gegensatz zu **1**, wo die Ammoniak- und Hydroperoxidmoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten verbunden sind, liegen in **2** und **3** nur auf diese Weise verknüpfte Doppelketten vor, wie bereits bei **2** diskutiert (s. S. 23).

Tabelle 2.4: Kurze intermolekulare Abstände  $< 3.4 \text{ \AA}$  in Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat **3** [ $\text{\AA}$  und  $^\circ$ ].

D–H···A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H}···\text{A})$	$d(\text{D}···\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(1)–H(1N)···N(1)#2	0.81(2)	2.68(3)	3.3988(6)	148(3)
N(1)–H(2N)···O(2)#3	0.82(2)	2.45(2)	3.256(3)	167(4)
N(1)–H(2N)···N(1)#4	0.82(2)	2.96(4)	3.3988(6)	116(3)
N(1)–H(3N)···O(1)#5	0.82(2)	2.34(3)	3.160(3)	175(4)
N(1)–H(3N)···O(2)#5	0.82(2)	2.65(4)	3.362(3)	146(4)
C(1)–H(3)···O(2)	0.99(2)	2.49(4)	3.261(3)	135(4)
C(1)–H(1)···O(1)#6	0.98(2)	2.52(4)	3.374(3)	146(4)
C(3)–H(6)···O(1)	0.90(4)	2.45(4)	3.312(4)	159(5)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

$$\begin{aligned} \#1 & -x + 1, y, z; & \#2 & x, -y + 1, z - 1/2; \\ \#3 & -x + 1/2, -y + 3/2, z - 1/2; & \#4 & x, -y + 1, z + 1/2; \\ \#5 & x - 1/2, y - 1/2, z - 1; & \#6 & x, y, z - 1. \end{aligned}$$

Tabelle 2.5: Vergleich der Lageparameter von Tetramethylphosphonium- **2** und -arsoniumhyperoxid-Ammoniakat **3**.

		$[\text{P}(\text{CH}_3)_4]\text{O}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$[\text{As}(\text{CH}_3)_4]\text{O}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	Differenzen
P(1), As(1)	$x$	0.5000	0.5000	0.0000
	$y$	0.6981(1)	0.7001(1)	0.0020
	$z$	0.2333(2)	0.2402(1)	0.0069
C(1)	$x$	0.6557(4)	0.6663(2)	0.0106
	$y$	0.7663(3)	0.7723(1)	0.0060
	$z$	0.2095(6)	0.2102(3)	0.0007
C(2)	$x$	0.5000	0.5000	0.0000
	$y$	0.6175(5)	0.6133(3)	-0.0042
	$z$	0.0404(9)	0.0350(5)	-0.0054
C(3)	$x$	0.5000	0.5000	0.0000
	$y$	0.6429(4)	0.6413(2)	-0.0016
	$z$	0.4612(8)	0.4864(5)	0.0252
O(1)	$x$	0.5000	0.5000	0.0000
	$y$	0.8192(2)	0.8203(2)	0.0011
	$z$	0.7804(5)	0.7794(3)	-0.0010
O(2)	$x$	0.5000	0.5000	0.0000
	$y$	0.8541(2)	0.8522(2)	-0.0019
	$z$	0.6030(5)	0.5972(4)	-0.0058
N(1)	$x$	0.1928(3)	0.1913(2)	-0.0015
	$y$	0.4910(2)	0.4884(1)	-0.0026
	$z$	0.8960(5)	0.8954(3)	-0.0006

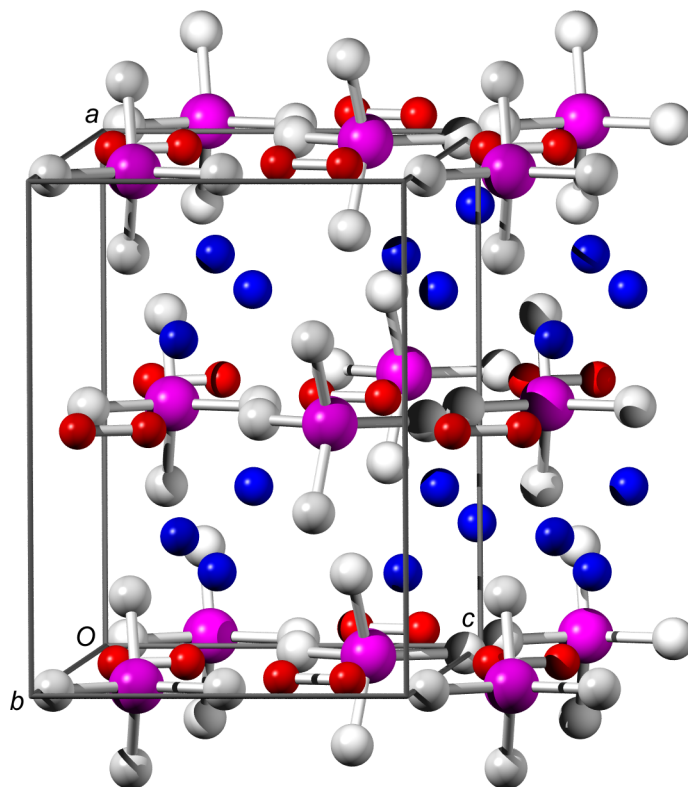


Abbildung 2.12: NaCl-Typ analoge Packung der Kationen und Anionen in Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat **3**.

### 2.3.4 Trimethylphenylammoniumhyperoxid

Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** kristallisiert orthorhombisch in Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$ . Die asymmetrische Einheit von **4** ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Sie enthält eine Formeleinheit Trimethylphenylammoniumhyperoxid. Die Geometrie des Kations entspricht den Erwartungen (Tabelle A.20). Die Bindungslänge des Hyperoxid-Ions beträgt  $1.332(2)$  Å und bestätigt damit den in Referenz [13] gefundenen Wert. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen sind in Tabellen A.16 bis A.20 wiedergegeben.

In **4** liegen eine Reihe kurzer C–H···O-Abstände vor (Tabelle 2.6). Dabei ähnelt die Orientierungen des Anions zur Trimethylammoniumgruppe der, die man für Halogenide in quaternären Ammoniumsalzen als Folge der Coulomb-Anziehung findet, wobei zwangsläufig kurze C–H···X-Abstände entstehen, wenn die weitere Annäherung des

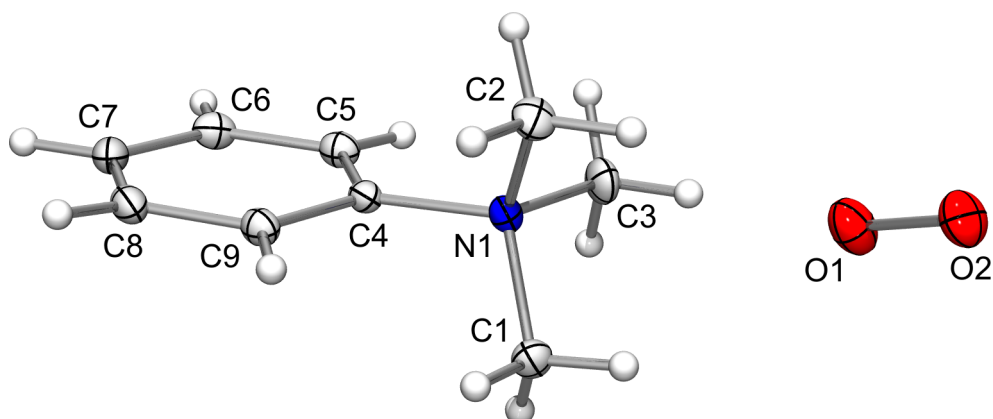


Abbildung 2.13: Asymmetrische Einheit von Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** mit Atombeschriftung und Auslenkungselipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Anions an die kationische Ladung durch die Methylgruppen sterisch verhindert wird (Abbildung 2.14) [73].

Das Hyperoxid-Ion ist von sechs Trimethylphenylammonium-Ionen umgeben, deren Schwerpunkte, die ungefähr bei der Position des Atoms C4 liegen, ein verzerrtes Oktaeder bilden. Diese Oktaeder sind über gemeinsame Flächen zu Ketten verbunden, wobei die Ketten ihrerseits eckenverknüpft sind, so dass das Grundmuster einer

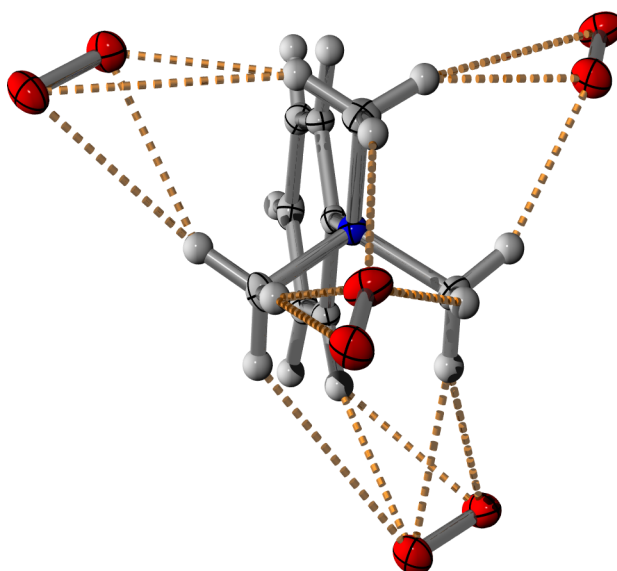


Abbildung 2.14: Orientierung des Hyperoxid-Ions zur quaternären Ammoniumgruppe in **4**.



Tabelle 2.6: Kurze intermolekulare Abstände  $< 3.4 \text{ \AA}$  in Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** [ $\text{\AA}$  und  $^\circ$ ].

D–H $\cdots$ A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
C(2)–H(2B) $\cdots$ O(1)	0.973(16)	2.306(19)	3.239(3)	160(2)
C(1)–H(1B) $\cdots$ O(1)#1	0.960(16)	2.47(2)	3.367(3)	156(3)
C(1)–H(1B) $\cdots$ O(2)#1	0.960(16)	2.478(17)	3.432(3)	172(3)
C(9)–H(9) $\cdots$ O(1)#1	0.962(17)	2.44(2)	3.215(3)	138(2)
C(9)–H(9) $\cdots$ O(2)#1	0.962(17)	2.452(19)	3.396(3)	167(2)
C(1)–H(1C) $\cdots$ O(2)#2	0.959(16)	2.426(19)	3.322(3)	155(2)
C(3)–H(3C) $\cdots$ O(2)#2	0.974(16)	2.46(2)	3.360(3)	154(3)
C(2)–H(2A) $\cdots$ O(2)#3	0.974(16)	2.60(2)	3.439(3)	145(2)
C(3)–H(3B) $\cdots$ O(2)#3	0.967(16)	2.41(2)	3.300(3)	153(2)
C(8)–H(8) $\cdots$ O(1)#4	0.969(17)	2.37(2)	3.258(3)	152(2)
C(8)–H(8) $\cdots$ O(2)#4	0.969(17)	2.66(2)	3.452(3)	139(2)
C(6)–H(6) $\cdots$ O(1)#5	0.995(18)	2.399(19)	3.352(3)	160(2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

$$\begin{aligned} \#1 & x - 1/2, -y + 3/2, -z + 1; & \#2 & x - 1, y, z; \\ \#3 & -x, y - 1/2, -z + 3/2; & \#4 & -x - 1/2, -y + 1, z - 1/2; \\ & & \#5 & -x - 1, y - 1/2, -z + 3/2. \end{aligned}$$

hexagonal-dichtesten Packung entsteht. Aufgrund des asphärischen Platzbedarfs der Kationen befinden sich die Anionen nicht in den Zentren dieser Koordinationspolyeder. Trotzdem ähnelt die Struktur von **4** damit dem NiAs-Typ (Abbildung 2.15).

### 2.3.5 Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat

Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **5** kristallisiert monoklin in Raumgruppe  $C2/c$ . Die asymmetrische Einheit enthält je eine Formeleinheit des Kations und Anions und zweieinhalb Ammoniak-Moleküle (Abbildung 2.16). Bindungslängen und -winkel im Tetrabutylammonium-Ion entsprechen den Erwartungen (Tabelle A.25). Drei der  $n$ -Butylgruppen zeigen linear von dem zentralen Stickstoff-Atom weg, während in der vierten Butylgruppe die endständige Methylgruppe seitlich ausgelenkt ist. Die Bindungslänge des Hyperoxid-Ions beträgt  $1.312(2) \text{ \AA}$ . Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen sind in Tabellen A.21 bis A.25 enthalten.

Die Auslenkungsparameter der Ammoniak-Moleküle sind deutlich größer als die der

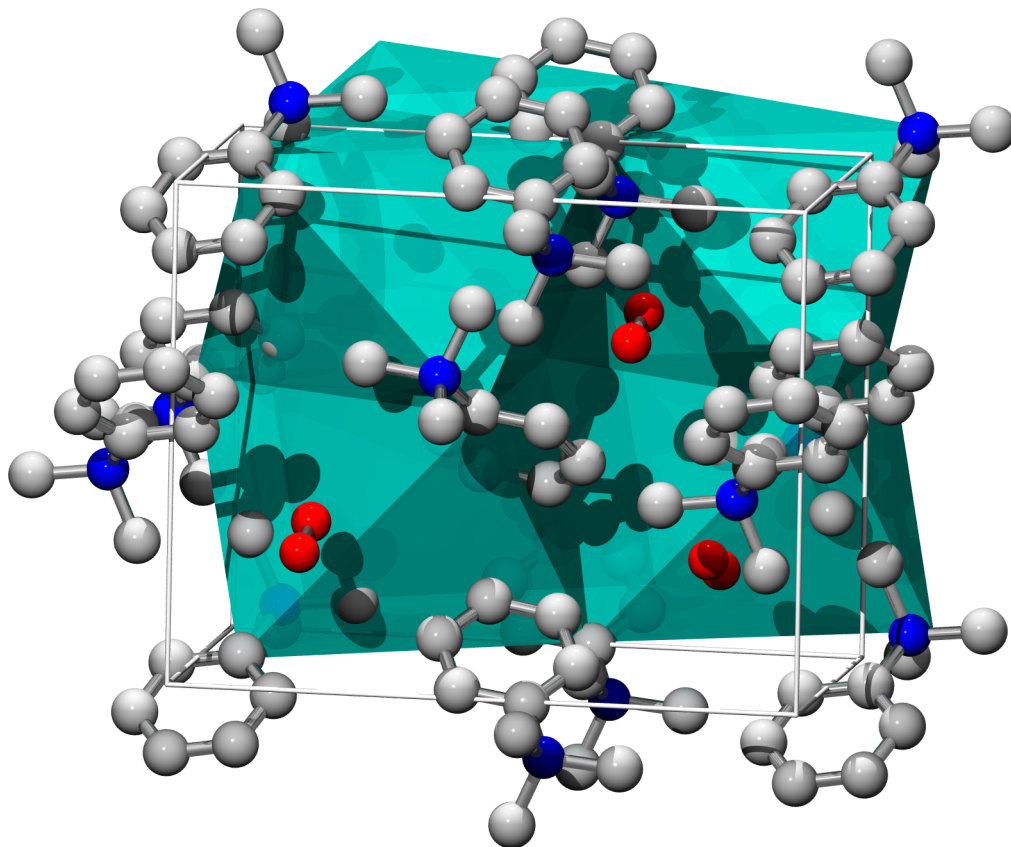


Abbildung 2.15: Elementarzelle und NiAs-Typ analoge Packung von **4**.

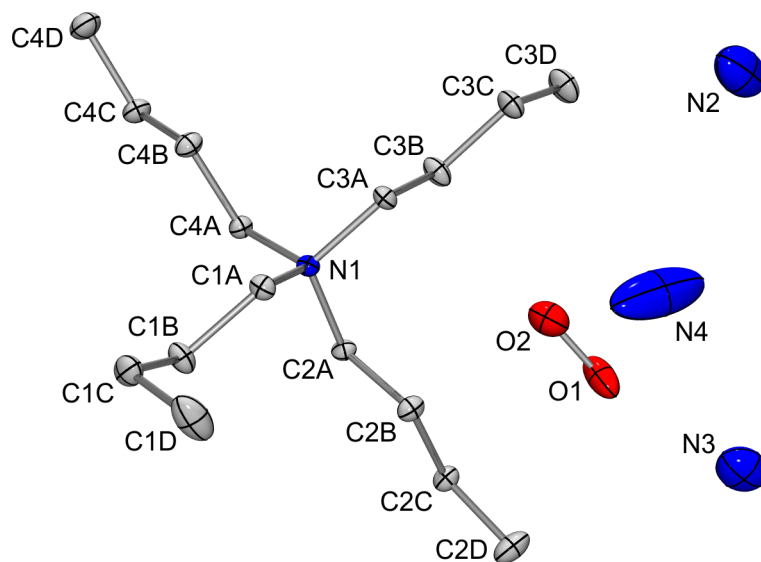


Abbildung 2.16: Asymmetrische Einheit von Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **5** mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Schweratome des Kations und Anions. Ihre Position ist also nicht so genau bestimmbar. Beim Betrachten der Elementarzelle entlang der  $a$ -Achse erkennt man, dass sich die Ammoniak-Moleküle in Kanälen befinden, die durch die Kation-Anion-Teilstruktur geschaffen werden (Abbildung 2.17). In diesen Kanälen können sich die Ammoniak-Moleküle wahrscheinlich relativ frei bewegen, so dass es zu der beobachteten Fehlordnung kommt.

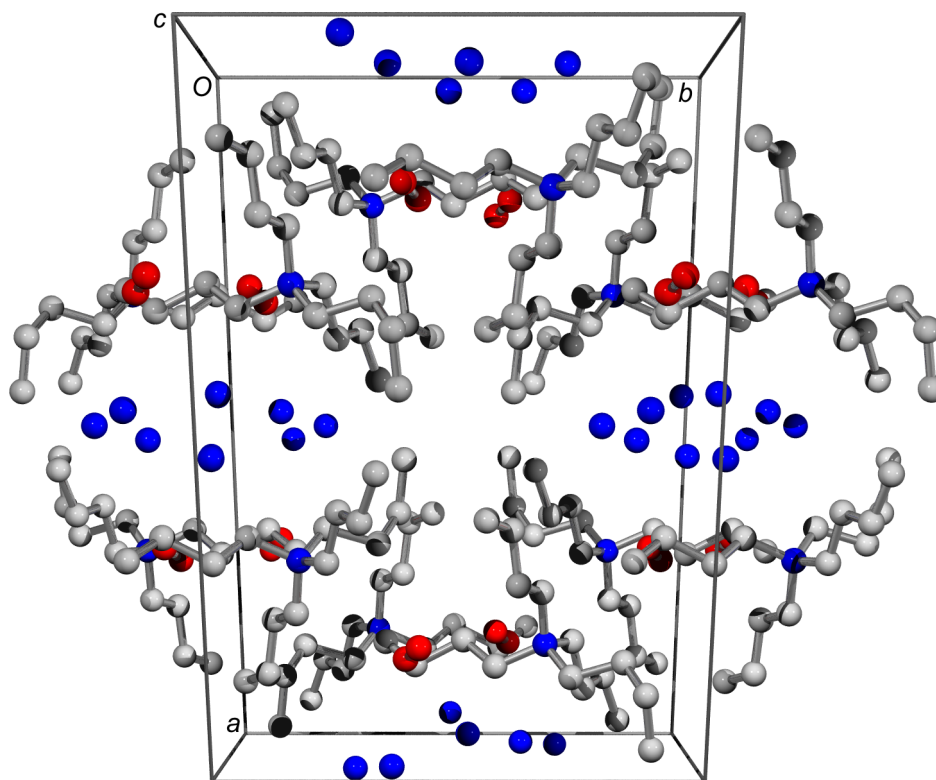


Abbildung 2.17: Elementarzelle von **5** (Blick entlang  $[001]$ ).

Kurze Abstände, die auf Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten, sind in Tabelle 2.7 aufgeführt. Die entsprechenden Abstände um das Hyperoxid-Ion sind in Abbildung 2.18 eingezeichnet. Dabei fällt auf, dass das Auslenkungsellipsoid von O1 nicht wie normalerweise senkrecht zur O–O-Bindungsachse, sondern in Richtung der Wasserstoffbrückenbindung zum N3-Atom orientiert ist.

Das Ammoniak-Molekül von N2 ist an keinen Wasserstoffbrückenbindungen mit  $N \cdots N$ -Abständen unter  $3.4 \text{ \AA}$  beteiligt. Der nächste Abstand von N2 zu einem Schweratom beträgt  $3.55(2) \text{ \AA}$  zu N4, was noch einer schwachen  $N-H \cdots N$ -Wasserstoffbrückenbindung entspricht. Des Weiteren wird N2 zwischen zwei Tetrabutylammonium-Ionen

fixiert, zu denen jeweils zwei kurze N...C-Abstände von 3.61(3) Å und 3.68(7) Å vorliegen.

Tabelle 2.7: Kurze intermolekulare Abstände < 3.4 Å in Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **5** [Å und °].

D–H...A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(3)–H(3NA)...N(4)	0.83(3)	2.89(3)	3.171(4)	103(2)
N(3)–H(3NC)...N(4)#1	0.87(4)	2.60(4)	3.373(5)	148(3)
N(3)–H(3NA)...O(1)	0.83(3)	2.28(3)	3.102(3)	176(3)
N(4)–H(4NB)...N(3)	0.76	2.53	3.171(4)	143.7
N(4)–H(4NA)...N(3)#1	0.74	3.13	3.373(5)	102.4
N(4)–H(4NA)...N(4)#2	0.74	2.96	3.196(6)	101.4
N(4)–H(4NC)...O(1)	0.83	2.66	3.388(3)	148.0
N(4)–H(4NC)...O(2)	0.83	2.26	3.084(3)	177.4
C(3A)–H(3AB)...O(1)#3	0.944(18)	2.470(18)	3.3250(17)	150.6(14)
C(3B)–H(3BB)...O(2)	0.974(19)	2.449(19)	3.396(2)	164.2(15)
C(2A)–H(2AB)...O(2)#4	0.941(15)	2.470(16)	3.3609(18)	158.1(13)
C(4A)–H(4AB)...O(1)#4	0.942(16)	2.347(16)	3.2730(17)	167.4(14)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

$$\begin{aligned} \#1 & -x, -y + 1, -z + 1; & \#2 & -x, y, -z + 1/2; \\ \#3 & x, -y + 1, z - 1/2; & \#4 & -x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1. \end{aligned}$$

## 2.4 Raman-Spektroskopie

Als zweiatomiges lineares Molekül führt das Hyperoxid-Ion  $\text{O}_2^-$  genau eine Streck-schwingung entlang der Bindungsachse aus. Da sich dabei das Dipolmoment nicht ändert, ist diese Schwingung IR-inaktiv. Als Nachweis geeignet ist dagegen die Raman-Spektroskopie, da sich bei der Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert. Pulverproben von Tetramethylammoniumhyperoxid **1**, Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** und Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** wurden ramanspektroskopisch untersucht, wobei aus **1** und **5** zunächst das Solvatammoniak im dynamischen Vakuum entfernt wurde.

Das Raman-Spektrum von **1** (Abbildung 2.19) stimmt mit den aus der Literatur bekannten Spektren überein [63, 64]. Die Hyperoxid-Bande liegt bei  $1125 \text{ cm}^{-1}$  und bestätigt damit den Literaturwert von  $1123 \text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum enthält neben der

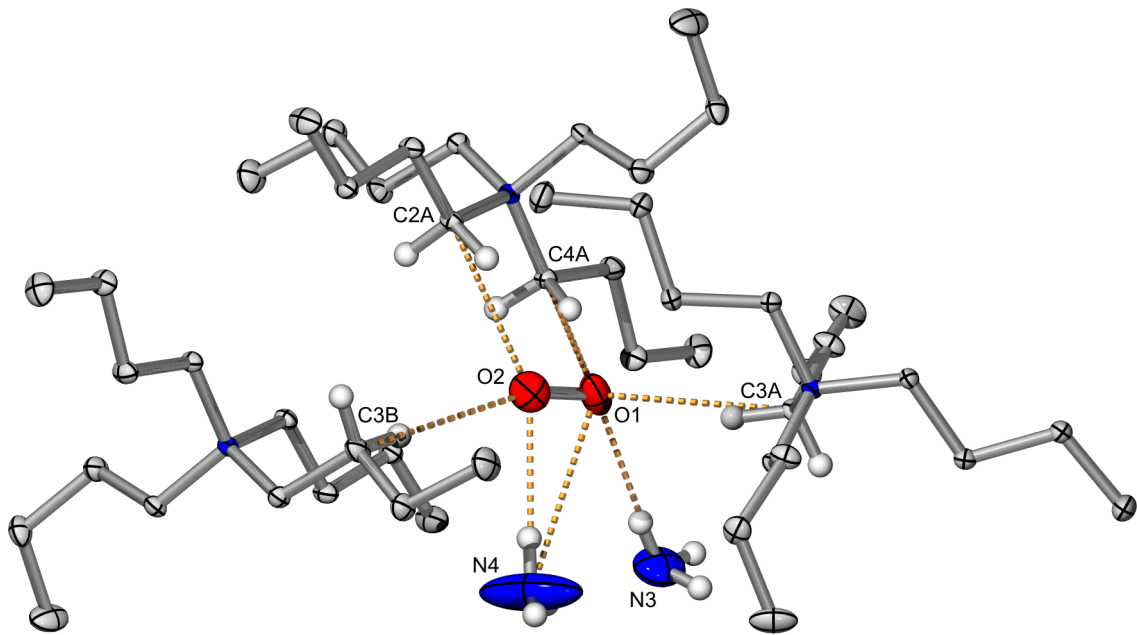


Abbildung 2.18: Kurze Abstände  $<3.4 \text{ \AA}$  um das Hyperoxid-Ion in **5**.

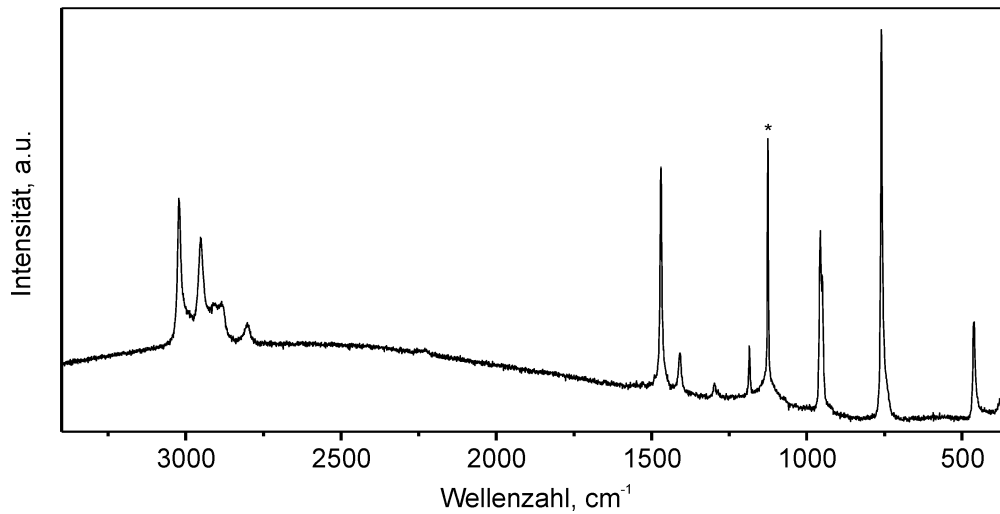


Abbildung 2.19: Raman-Spektrum von Tetramethylammoniumhyperoxid **1**. Die Schwingungsbande des Hyperoxid-Ions ist mit einem Stern markiert.

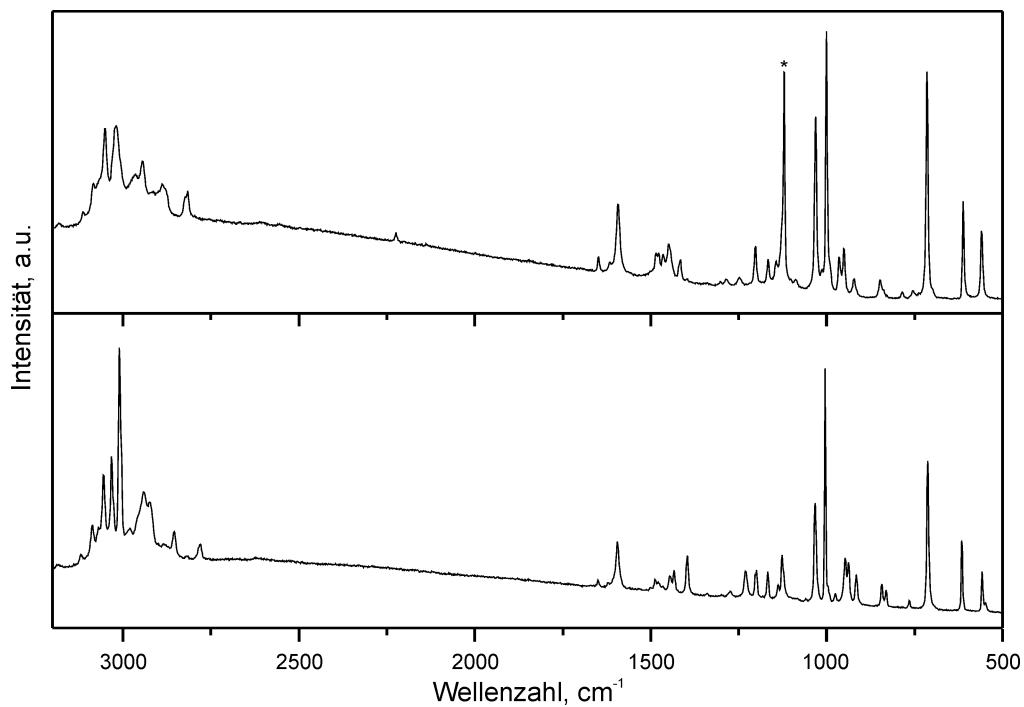


Abbildung 2.20: Raman-Spektrum von Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** (oben) und -iodid (unten). Die Schwingungsbande des Hyperoxid-Ions ist mit einem Stern markiert.

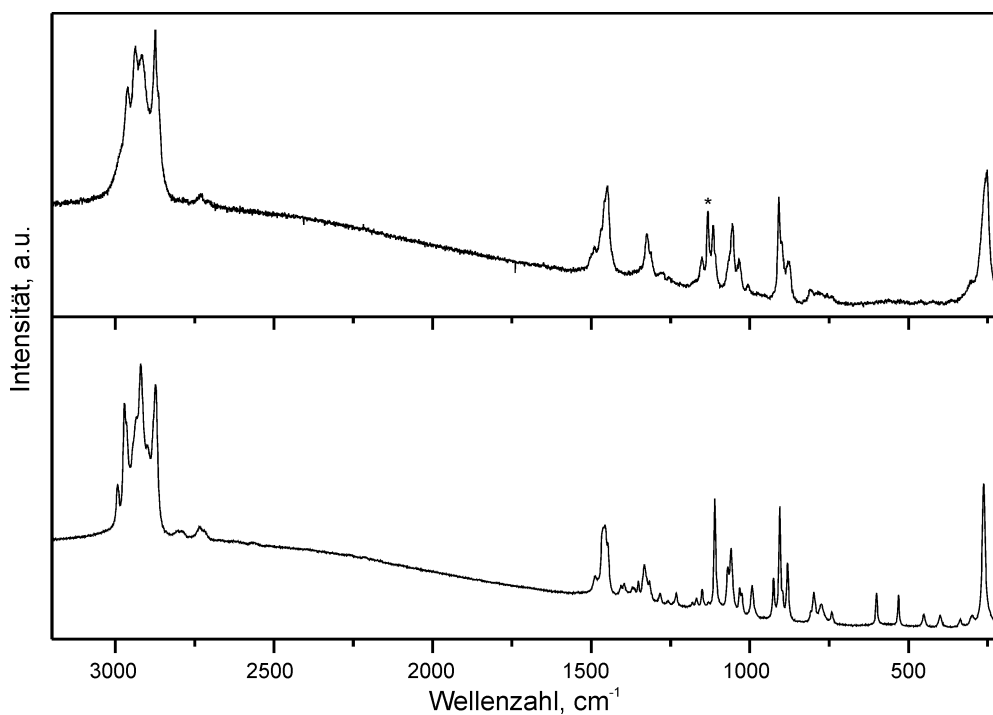


Abbildung 2.21: Raman-Spektrum von Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** (oben) und -bromid (unten). Die Schwingungsbande des Hyperoxid-Ions ist mit einem Stern markiert.

Hyperoxid-Bande nur die raman-aktiven Schwingungsbanden des Tetramethylammonium-Ions [77–79].

Die Lage der Schwingungsbande des Hyperoxid-Ions in **4** und **5** erhält man aus dem Vergleich der Raman-Spektren mit den Spektren der jeweiligen Halogenide (Abbildung 2.20 und 2.21). Sie liegt bei  $1122\text{ cm}^{-1}$  in **4** und bei  $1131\text{ cm}^{-1}$  in **5**.

## 2.5 Magnetische Suszeptibilität

Das Hyperoxid-Ion besitzt mit 17 Elektronen eine ungerade Anzahl von Elektronen und zeigt deshalb Paramagnetismus. Die magnetischen Suszeptibilitäten von Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** und den ammoniakfreien Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** und Tetramethylammoniumhyperoxid **4** wurden gemessen.

Das Verhalten eines paramagnetischen Stoffes lässt sich oberhalb der Ordnungstemperatur, bei der kooperative Effekte zur Ausrichtung der magnetischen Dipole benachbarter Zentren führen, mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{N_A \mu_0 \mu^2}{3k_B (T - \Theta_p)} = \frac{C}{(T - \Theta_p)}$$

mit  $\mu_0$  magnetische Feldkonstante,  $\mu$  magnetisches Moment,  $N_A$  Avogadro-Konstante,  $k_B$  Boltzmann-Konstante,  $C$  Curie-Konstante,  $\Theta_p$  Weiss-Konstante, deren Vorzeichen die Art des kooperativen Effekts beschreibt [80, 81].

In den Abbildungen 2.22 und 2.23 sind die magnetischen Suszeptibilitäten von **4** und **5** in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken aufgetragen. Aus der Linearität des  $\chi_{\text{mol}}^{-1} - T$ -Verlaufs folgt, dass beide Substanzen keine magnetische Phasenumwandlung durchlaufen.

Da bei den beiden vorliegenden Substanzen auch bei tiefen Temperaturen kein Auftreten von magnetischer Ordnung beobachtet wird, werden die Messungen bei 0.1 T und 1 T über den gesamten Temperaturbereich durch Anpassung der  $\chi_{\text{mol}}^{-1} - T$ -Auftragung mit dem Curie-Weiss-Gesetz ausgewertet. Bei höheren Feldern tritt bei tiefen Temperaturen zunehmend magnetische Sättigung auf. Daher werden alle Messungen auch für den Temperaturbereich oberhalb 75 K angepasst. Messwerte und Anpassungskurven

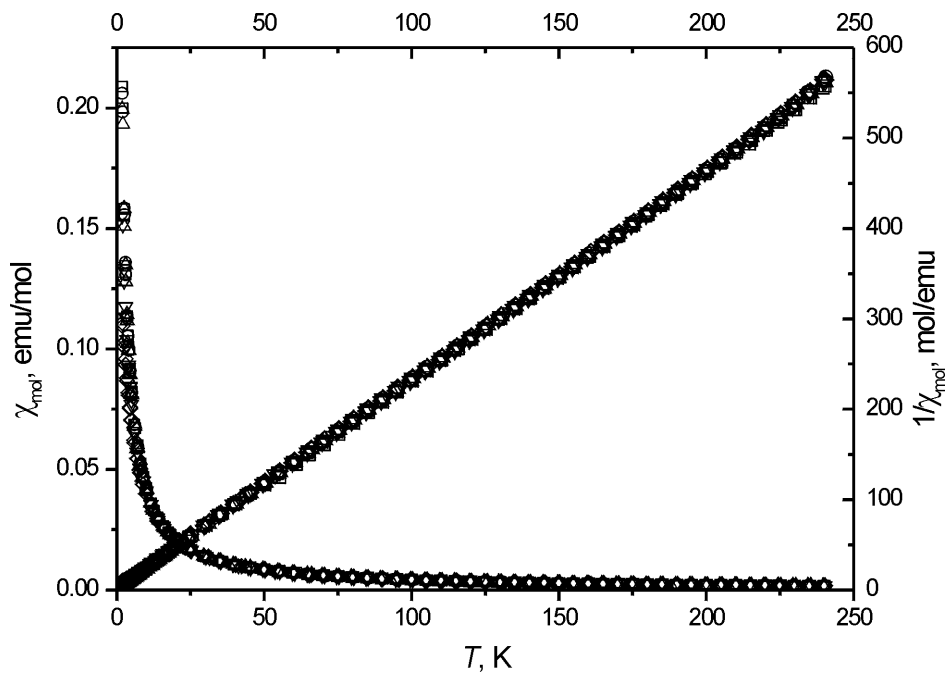


Abbildung 2.22: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und ihrer Inversen von 4 bei Feldern von 0.1, 1, 3 und 5 T.

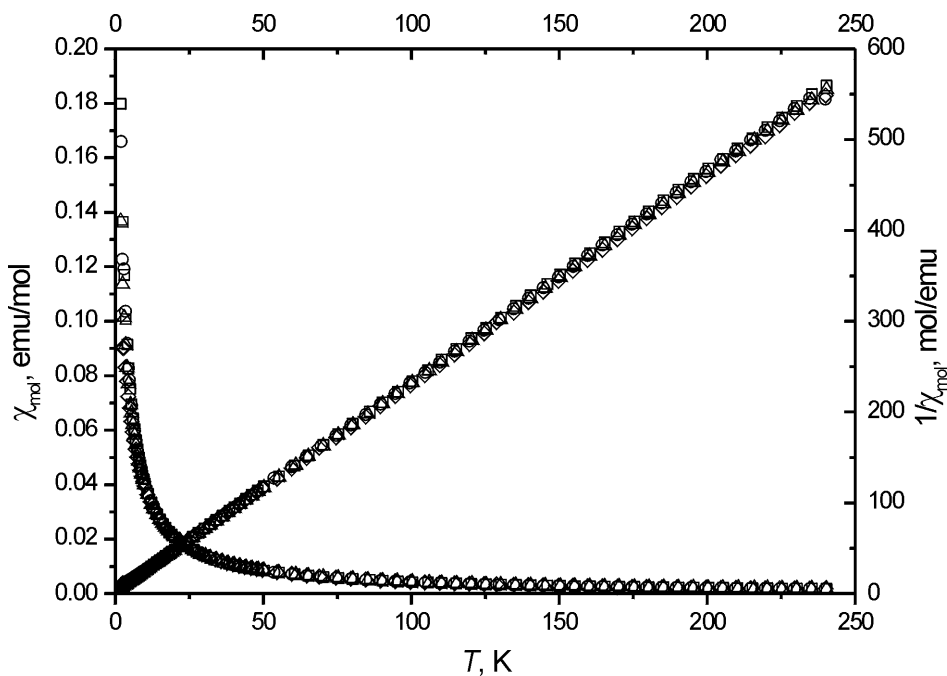


Abbildung 2.23: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und ihrer Inversen von 5 bei Feldern von 0.1, 1, 3 und 5 T.



für die einzelnen Magnetfelder und Temperaturbereiche von **4** und **5** sind im Anhang in den Abbildungen B.1 bis B.14 dargestellt.

Die Werte für die angepassten Größen stimmen für alle Magnetfelder und Temperaturbereiche gut überein (Tabelle 2.8). Die Weiss-Konstante beträgt bei beiden Substanzen im Rahmen des Fehlers Null. Beide Verbindungen zeigen damit annähernd ideales Curie-Verhalten:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T}$$

Das bestätigt die Annahme, dass aufgrund des großen Abstands zwischen den paramagnetischen Zentren, den Hyperoxid-Ionen, keine längerreichweitige magnetische Ordnung ausgebildet wird.

Tabelle 2.8: Magnetische Momente und Weiss-Konstanten von **4** und **5**.

Magnetfeld, T	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )](O <sub>2</sub> ) <b>4</b>		[N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ](O <sub>2</sub> ) <b>5</b>	
	$\mu, \mu_{\text{B}}$	$\Theta_p, \text{K}$	$\mu, \mu_{\text{B}}$	$\Theta_p, \text{K}$
0.1 <sup>a</sup>	1.863(1), 1.855(1)	-0.5(1) -0.4(2)	1.854(1)	-0.6(1)
0.1 <sup>b</sup>	1.861(1), 1.851(2)	0.1(2), 0.4(4)	1.852(1)	-0.2(2)
1 <sup>a</sup>	1.857(1)	-0.5(1)	1.857(1)	-0.8(1)
1 <sup>b</sup>	1.854(2)	0.2(3)	1.855(1)	-0.3(2)
3 <sup>b</sup>	1.854(2)	0.2(4)	1.860(1)	-0.2(1)
5 <sup>b</sup>	1.851(2)	0.3(4)	1.865(2)	-0.2(3)
$\bar{\mu}^c$	1.86(2)		1.86(2)	

<sup>a</sup> 2-240 K ; <sup>b</sup> 75-240 K;

<sup>c</sup> unter Berücksichtigung des Wägefahlers.

Nach der Spin-only-Formel

$$\mu = g\sqrt{S(S+1)}\mu_{\text{B}}$$

mit  $g = 2$ ,  $S =$  Gesamtspinzahl, würde man für ein ungepaartes Elektron einen Wert von  $1.73 \mu_{\text{B}}$  erwarten. Das magnetische Moment von **4** und **5** ist also größer als

für den Spin-only-Fall anzunehmen. Da im Hyperoxid-Ion zwei ursprünglich entartete Orbitale ungleich besetzt sind, ist mit dem Auftreten von Spin-Bahn-Kopplung zu rechnen, die zu einem erhöhten magnetischen Moment im Vergleich zum Spin-only-Fall führt [40, 82].

Das magnetische Verhalten des ammoniakfreien Tetramethylammoniumhyperoxids **1** (Abbildung 2.24) unterscheidet sich von dem von **4** und **5**. Bei allen gemessenen Magnetfeldern ändert sich die Steigung der Messkurven unterhalb 75 K. Die beiden Messkurven bei 0.1 T verlaufen im gesamten Bereich oberhalb 75 K linear. Sie weichen in ihrem Verlauf signifikant von dem der Kurven bei höheren Magnetfeldern ab. Außerdem beobachtet man bei höheren Feldern eine leichte Änderung der Steigung im Bereich zwischen 180-200 K. Die Werte, die man für das magnetische Moment und die Weiss-Konstante bei der Auswertung der Kurven bei 0.1 T erhält, weichen stark voneinander und von den Werten für die übrigen Magnetfelder ab, die ihrerseits gut miteinander übereinstimmen. Deshalb werden die Werte für die höheren Magnetfelder im Folgenden als repräsentativ für die Probe angenommen.

Die Messwerte und Anpassungskurven für die einzelnen Magnetfelder und Tempe-

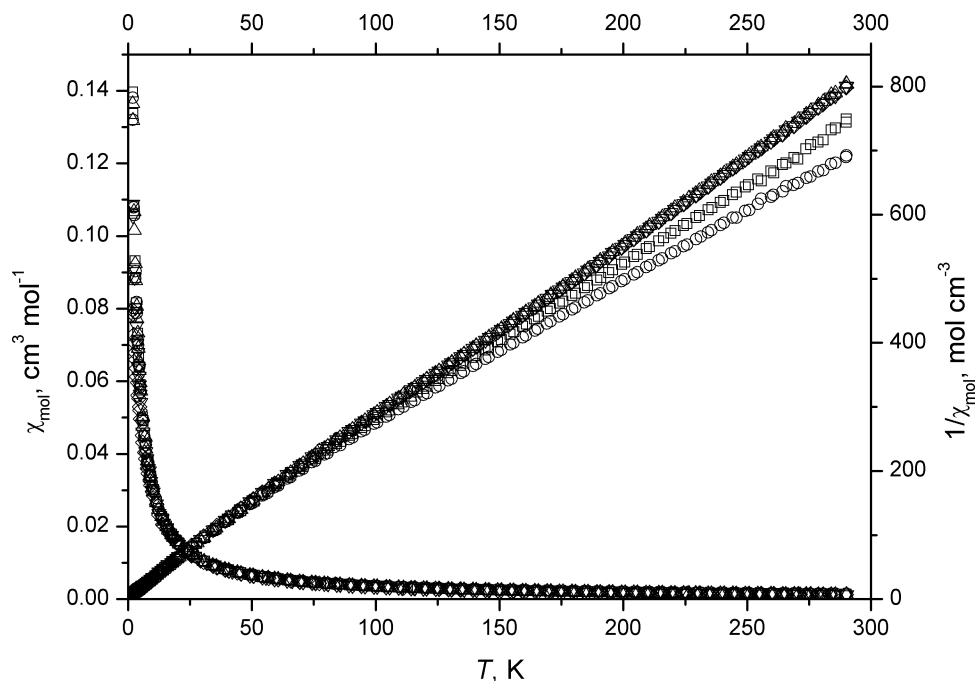


Abbildung 2.24: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und ihrer Inversen von **1** bei Feldern von 0.1, 1, 3 und 5 T.

raturbereiche von **1** sind im Anhang in den Abbildungen B.15 bis B.19 enthalten. Die Werte für das magnetische Moment und die Weiss-Konstanten sind in Tabelle 2.9 angegeben. Die magnetischen Werte liegen im Bereich des Spin-only-Wertes, wobei der Wert in Phase II etwas größer ist. In beiden Phasen werden die Werte für das magnetische Moment, die in **4** und **5** gefunden werden, nicht erreicht. Deutlicher als die magnetischen Momente unterscheiden sich die Weiss-Parameter der beiden Phasen. Während in der Hochtemperaturphase im Rahmen des Fehlers noch keine kooperativen Effekte beobachtet werden, liegt bei tieferen Temperaturen in Phase II eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Hyperoxid-Ionen vor. Unterhalb 75 K verändert sich die Steigung der Geraden im  $\chi_{\text{mol}}^{-1} - T$ -Diagramm als Folge der bei tiefen Temperaturen zunehmenden antiferromagnetischen Kopplung erneut, so dass dieser Bereich nicht sinnvoll ausgewertet werden kann.

Tabelle 2.9: Magnetische Momente und Weiss-Konstanten von **1**.

Magnetfeld, T	Phase II: 75-180 K		Phase I: 200-290 K	
	$\mu, \mu_{\text{B}}$	$\Theta_p, \text{K}$	$\mu, \mu_{\text{B}}$	$\Theta_p, \text{K}$
0.1	1.812(2)	-15.4(2)	1.816(6)	-16(2)
	1.879(2)	-21.1(4)	1.928(5)	-32(2)
1	1.747(1)	-10.5(2)	1.697(2)	0.6(5)
3	1.752(1)	-11.1(2)	1.703(2)	0.2(5)
5	1.757(1)	-11.7(2)	1.704(2)	0.3(5)
$\bar{\mu}^*, \bar{\Theta}$	1.75(2)	-11.1(6)	1.70(2)	0.4(5)

\* nur für die Felder von 1-5 T; unter Berücksichtigung des Wägefahlers.

Röntgenographische Untersuchungen an polykristallinen Proben haben gezeigt, dass **1** bei 233 K eine Phasenumwandlung durchläuft [64]. Es ist damit anzunehmen, dass diese kristallographische Phasenumwandlung der magnetischen Phasenumwandlung zwischen 180 und 200 K entspricht.

## 2.6 Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie

Die Spin-Bahn-Kopplung im Hyperoxid-Ion sollte zu einem vom Wert  $g_e$  des freien Elektrons abweichenden  $g$ -Faktor führen. Der  $g$ -Wert kann durch Messung der elektronenparamagnetischen Resonanz bestimmt werden. Es wurden temperaturabhängige Messungen an Pulverproben von Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** und den ammoniakfreien Tetramethylammoniumhyperoxid **1** und Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** sowie von gefrorenen Lösungen von Tetrabutylammoniumhyperoxid in Ammoniak durchgeführt.

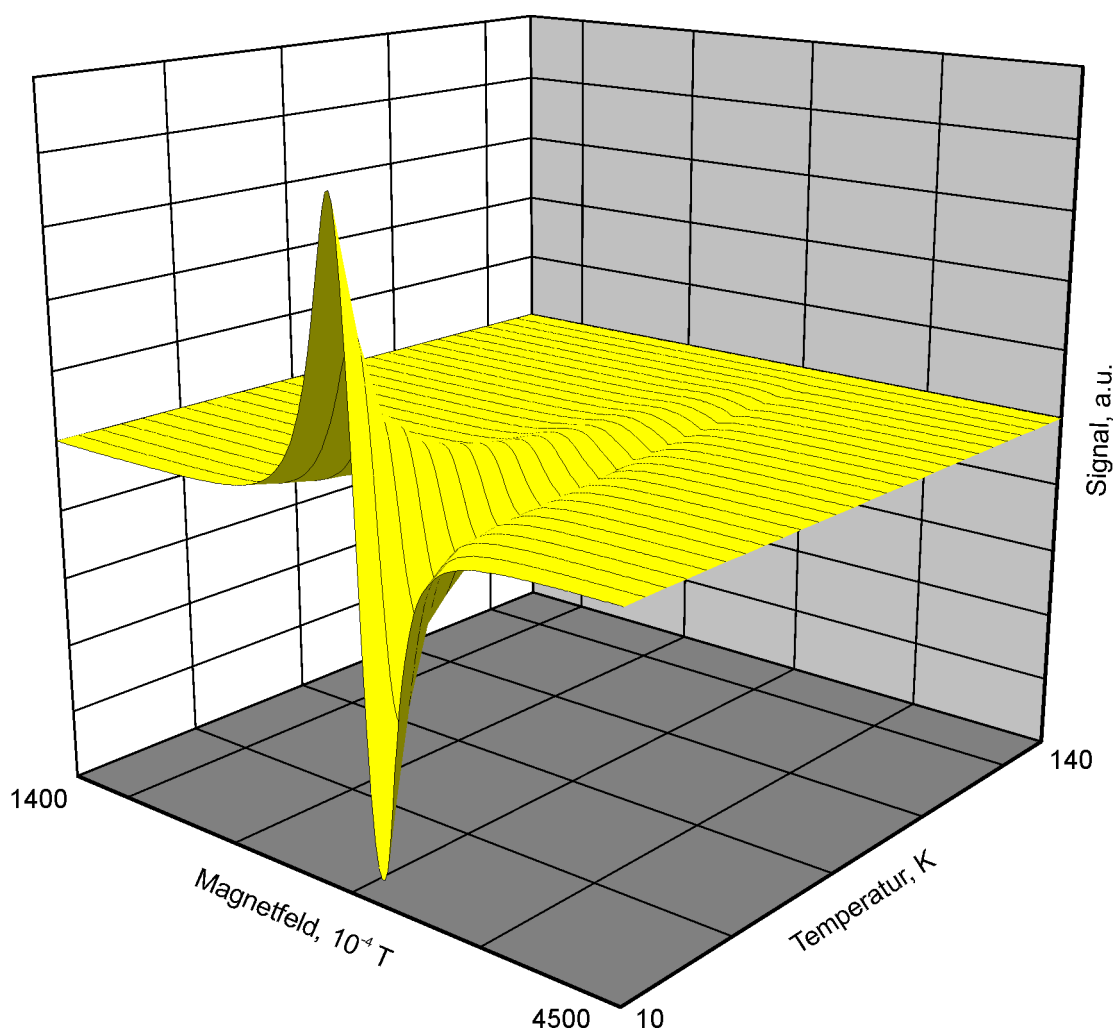


Abbildung 2.25: EPR-Spektren einer gefrorenen Lösung von **5** im Bereich 10-140 K in 5 K-Schritten.

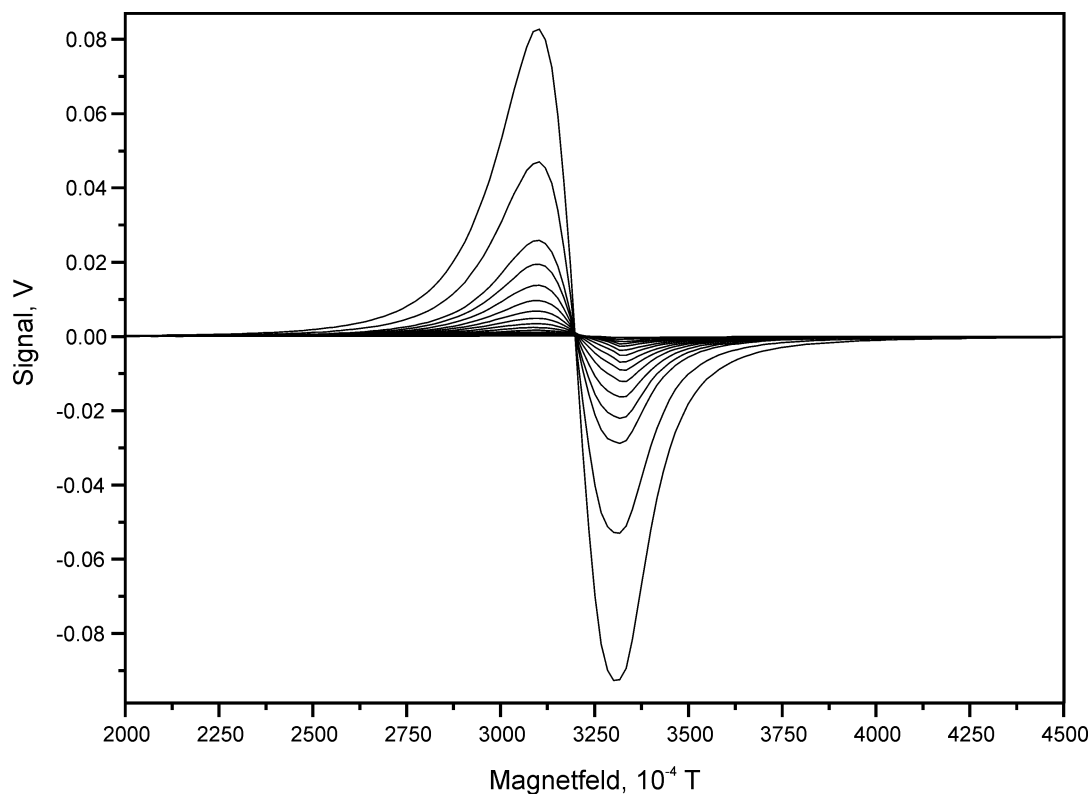


Abbildung 2.26: Projektion der EPR-Spektren einer gefrorenen Lösung von **5** im Bereich 10-130 K mit isobestischem Punkt.

Das EPR-Signal einer gefrorenen Lösung von Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** in Ammoniak (Abbildung 2.25 und 2.26) ist annähernd symmetrisch. Die Intensität des EPR-Signals nimmt dabei stark mit der Temperatur ab. Alle Spektren schneiden sich am Nulldurchgang bei  $3197(7) \cdot 10^{-4}$  T. Mit der Resonanzbedingung  $h\nu = g\mu_B H$  (mit der Mikrowellenfrequenz  $\nu = 9.2833 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ , dem Magnetfeld  $H = 0.3197(7)$  T und dem Bohrschen Magneton  $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ ) erhält man den mittleren  $g$ -Wert  $g_{\text{av}} = 2.075(4)$ . Unerwartet ist, dass das Spektrum keine anisotropen Eigenschaften aufweist, wie man es eigentlich für eine glasartige Probe erwarten würde. Die Linienform des integrierten Spektrums entspricht einer Lorentzfunktion, was dafür spricht, dass es sich um ein einziges Signal handelt, während eine Überlagerung mehrerer Signale in der Regel dazu führt, dass das integrierte Spektrum die Form einer Gaussfunktion besitzt. Die Isotropie des Signals deutet also darauf hin, dass die Hyperoxid-Ionen auch bei 10 K noch eine wie auch immer geartete Rotationsbewegung im Lösemittelgitter ausführen. Von den mit Hyperoxid-Ionen dotierten Alkalimetallhalogeniden ist

bekannt, dass das  $O_2^-$ -Zentrum noch bei sehr tiefen Temperaturen die Orientierung seiner Bindungsachse ändert [82].

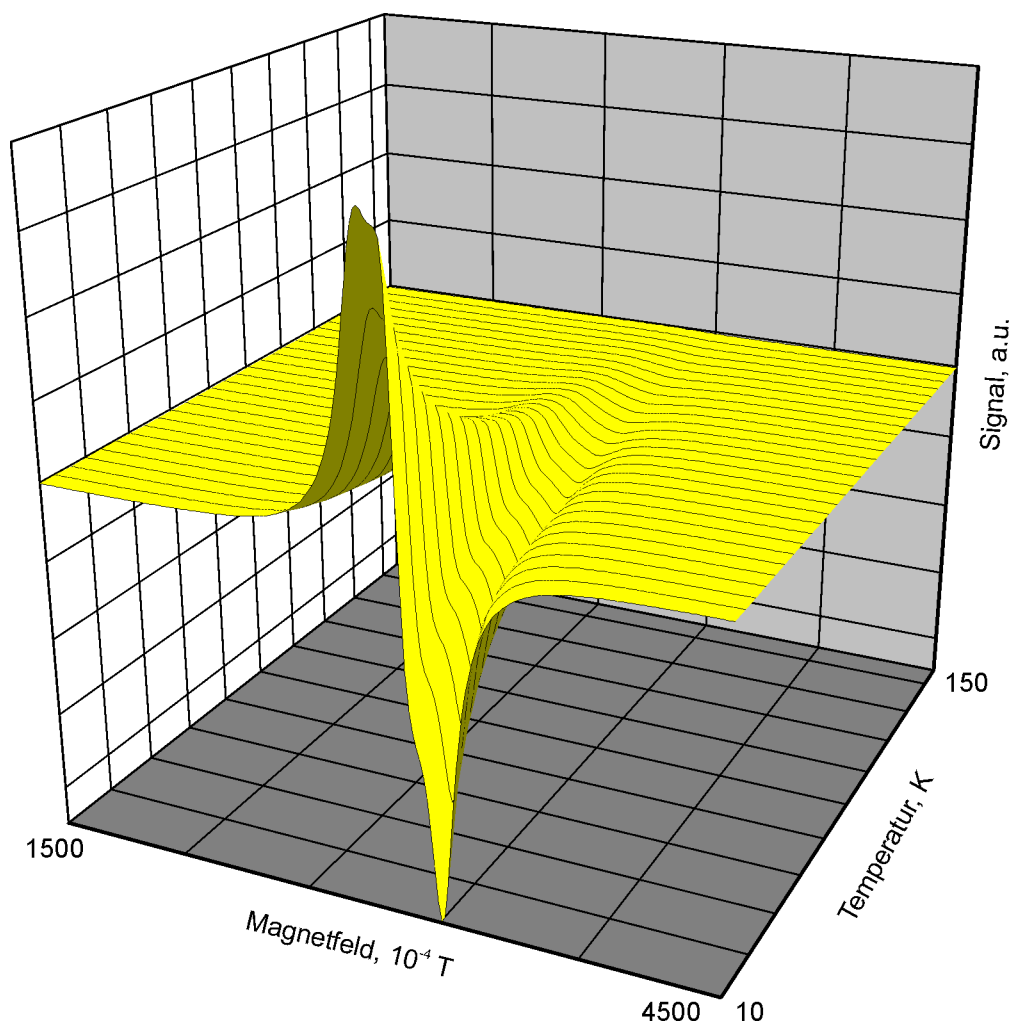


Abbildung 2.27: EPR-Pulverspektren von **5** im Bereich 10-150 K in 5 K-Schritten.

Das Pulverspektrum von **5** (Abbildung 2.27 und 2.28) zeigt dagegen einen deutlichen anisotropen Verlauf. Mit steigender Temperatur wird die Signalform infolge von Linienverbreiterung symmetrischer. Gleichzeitig fällt die Intensität stark ab. Bei Temperaturen unterhalb 60 K befolgt sie ein Curie-Gesetz, wie man durch zweifache Integration der Messkurve und Auftragung des inversen Wertes der auf diese Art erhaltenen Intensität gegen die Temperatur zeigen kann (Abbildung 2.29). Die Gerade aus der linearen Anpassung schneidet die Temperaturachse bei 0.9(6) K und weicht damit nicht signifikant vom reinen Curie-Verhalten ab, was mit dem Verlauf der ma-

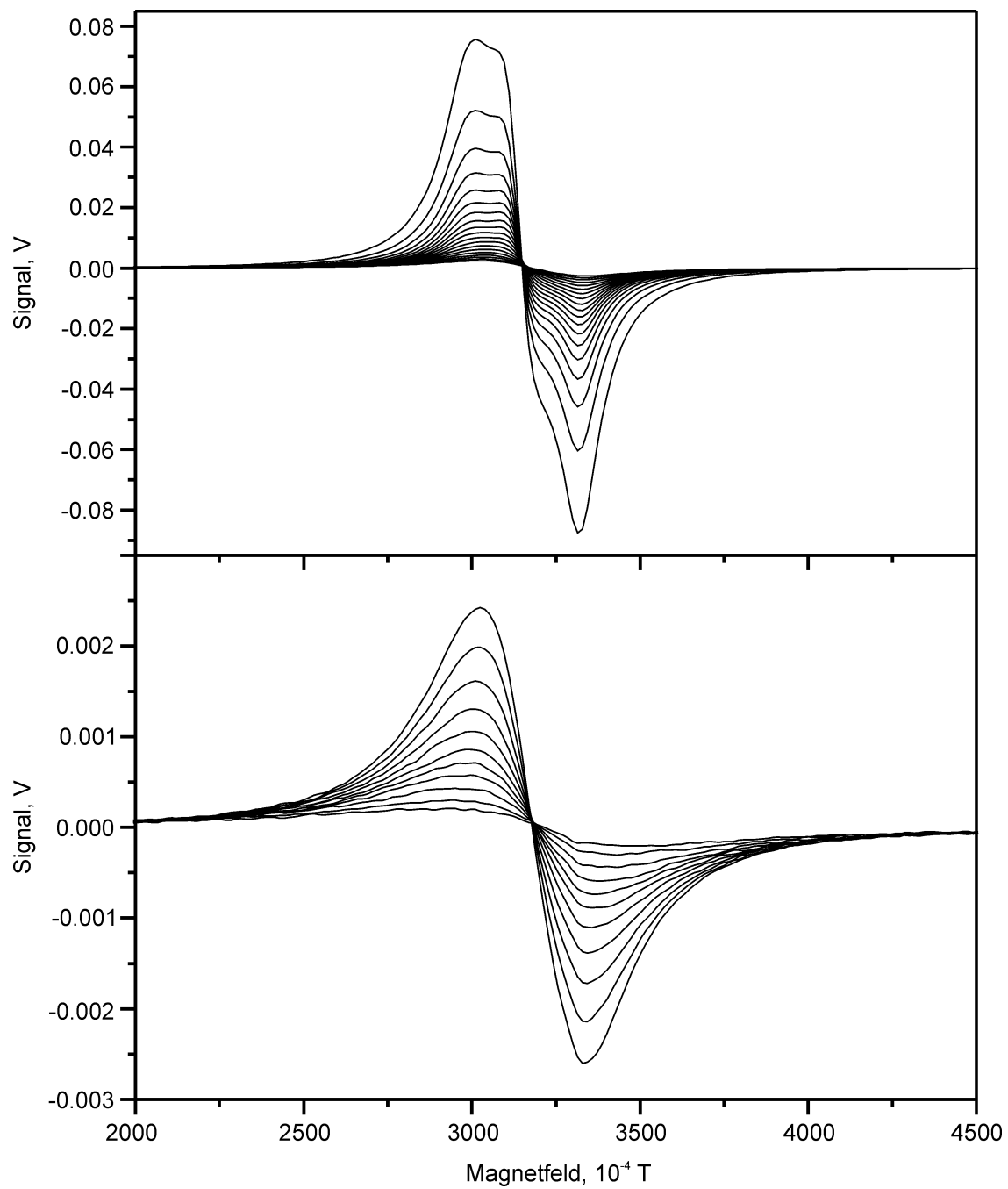


Abbildung 2.28: Projektion der EPR-Pulverspektren von **5** im Bereich 10-100 K (oben) und 100-150 K (unten) in 5 K-Schritten.

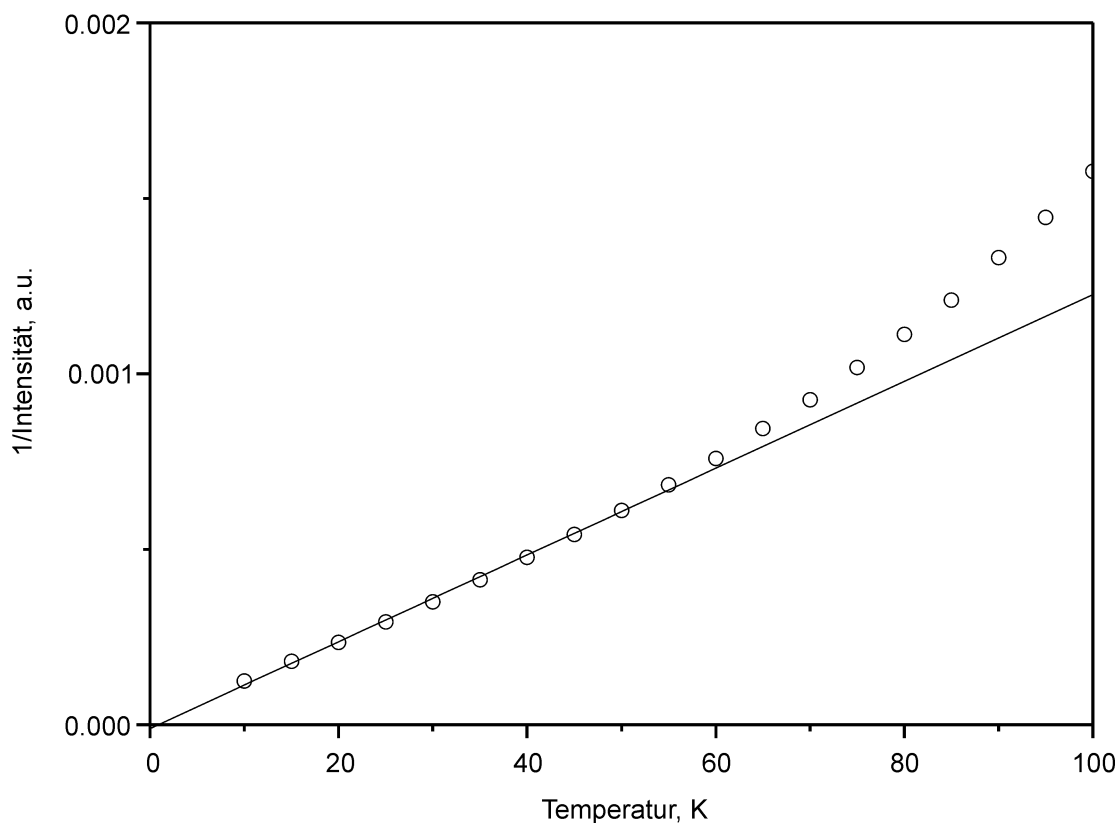


Abbildung 2.29: Curie-Verlauf der reziproken Fläche des EPR-Signals von **5**.

netischen Suszeptibilitätskurven übereinstimmt. Bei höheren Temperaturen werden die Abweichungen von der Curie-Geraden stetig größer. Aufgrund der deutlich geringeren Signalintensitäten steigt der Fehler bei der doppelten Integration in dieser Richtung ebenfalls.

Die Anpassung der Messkurven ist in Abbildung 2.30 dargestellt und die dabei erhaltenen Werte können Tabelle 2.10 entnommen werden. Wie man auch an der Linienform bei tiefen Temperaturen erkennt, haben die drei Hauptkomponenten des  $g$ -Tensors unterschiedliche Werte. Leider ist die Struktur des ammoniakfreien  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4](\text{O}_2)$  nicht bekannt, aber offensichtlich wird die axiale Symmetrie des Hyperoxid-Ions, die  $g_x = g_y \neq g_z$  zur Folge hat, durch das Kristallfeld gebrochen, so dass  $g_x$  und  $g_y$  unterschiedliche Werte annehmen. Für die zunehmend symmetrischen EPR-Signale nimmt die Ungenauigkeit in der Lagebestimmung der drei Komponenten des  $g$ -Vektors aufgrund der starken Linienverbreiterung zu. Allerdings kompensieren sich die Fehler ge-



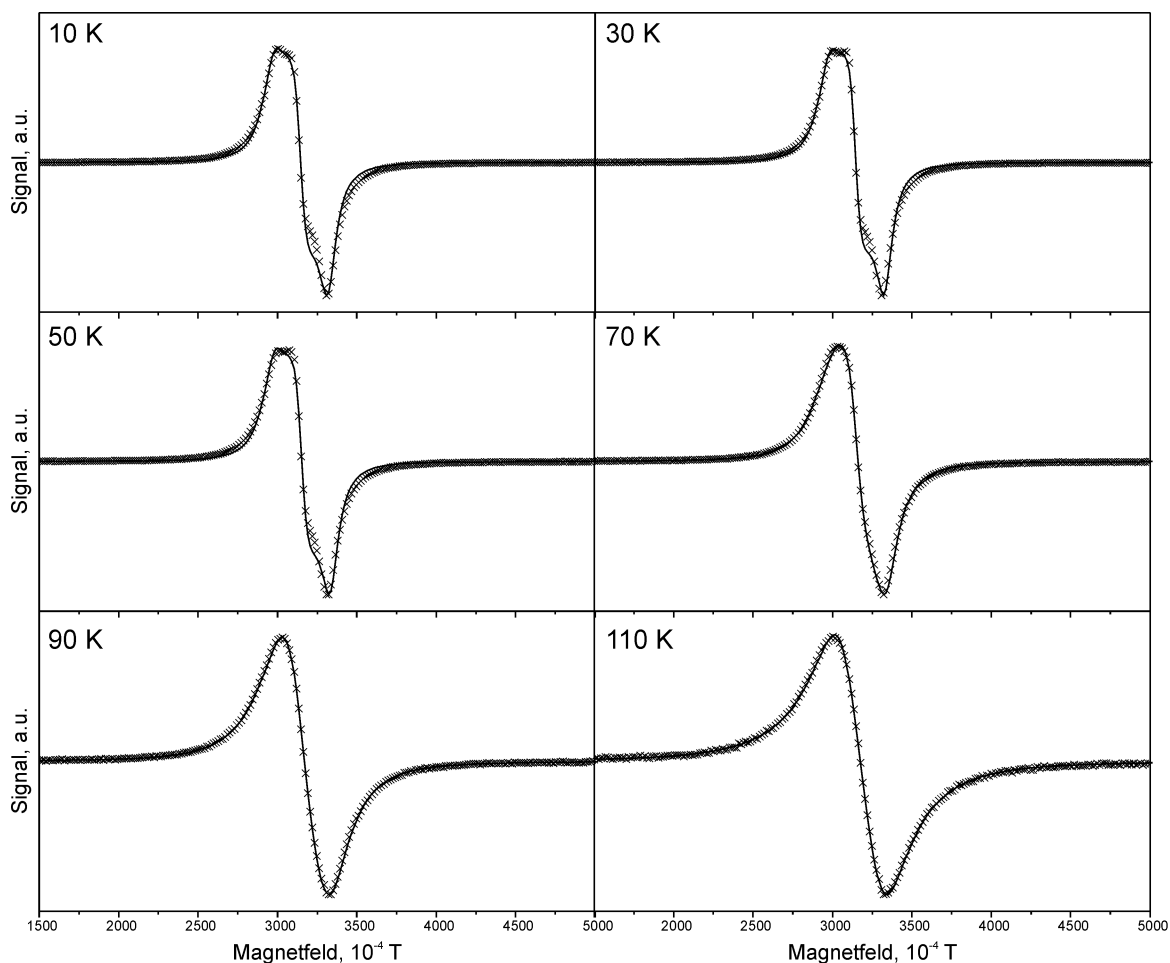


Abbildung 2.30: Anpassung der EPR-Messkurven von **5** bei verschiedenen Temperaturen.

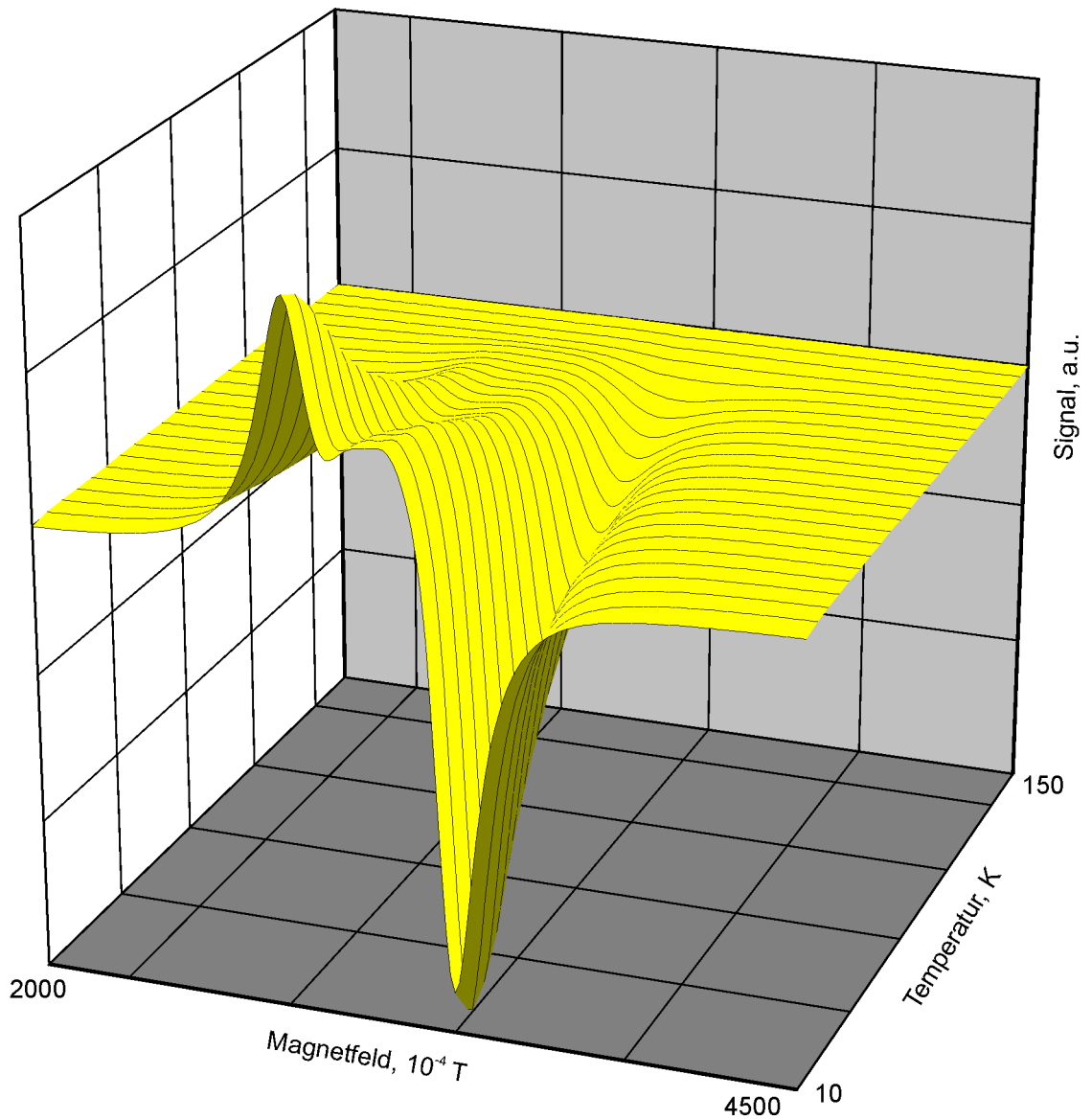
genseitig, so dass der gemittelte  $g$ -Wert, der entscheidend für den Vergleich mit den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen ist, dadurch nicht verändert wird. Der Mittelwert von  $g_{av}$  über den ausgewerteten Temperaturbereich beträgt 2.105(5).

Auch das EPR-Pulverspektrum von Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** nimmt in seiner Intensität stark mit der Temperatur ab (Abbildung 2.31 und 2.32). Die integrierte Intensität gehorcht auch für **4** im Bereich von 20-60 K einem Curie-Gesetz (Abbildung 2.33), ebenfalls mit nur geringer Abweichung vom perfekten Curie-Verhalten. Die Signale für 10 und 15 K weichen, wie man auch in der Projektion erkennt, von der erwarteten Intensitätsveränderung ab.

Die Signalform deutet auf einen axialsymmetrisches  $g$ -Tensor hin. Die Ergebnisse der Anpassung (Abbildung 2.34 und Tabelle 2.11) bestätigen dies. Trotz der deutlich

Tabelle 2.10: Ergebnisse der Anpassung der EPR-Messkurven von **5**.

Temperatur, K	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{av}$
10	2.000	2.112	2.230	2.114
30	1.990	2.108	2.225	2.108
50	1.987	2.103	2.225	2.105
70	1.987	2.108	2.221	2.105
90	1.996	2.117	2.183	2.099
110	2.018	2.149	2.131	2.099

Abbildung 2.31: EPR-Pulverspektren von **4** im Bereich 10-150 K (bis 100 K in 5 K-, danach in 10 K-Schritten).

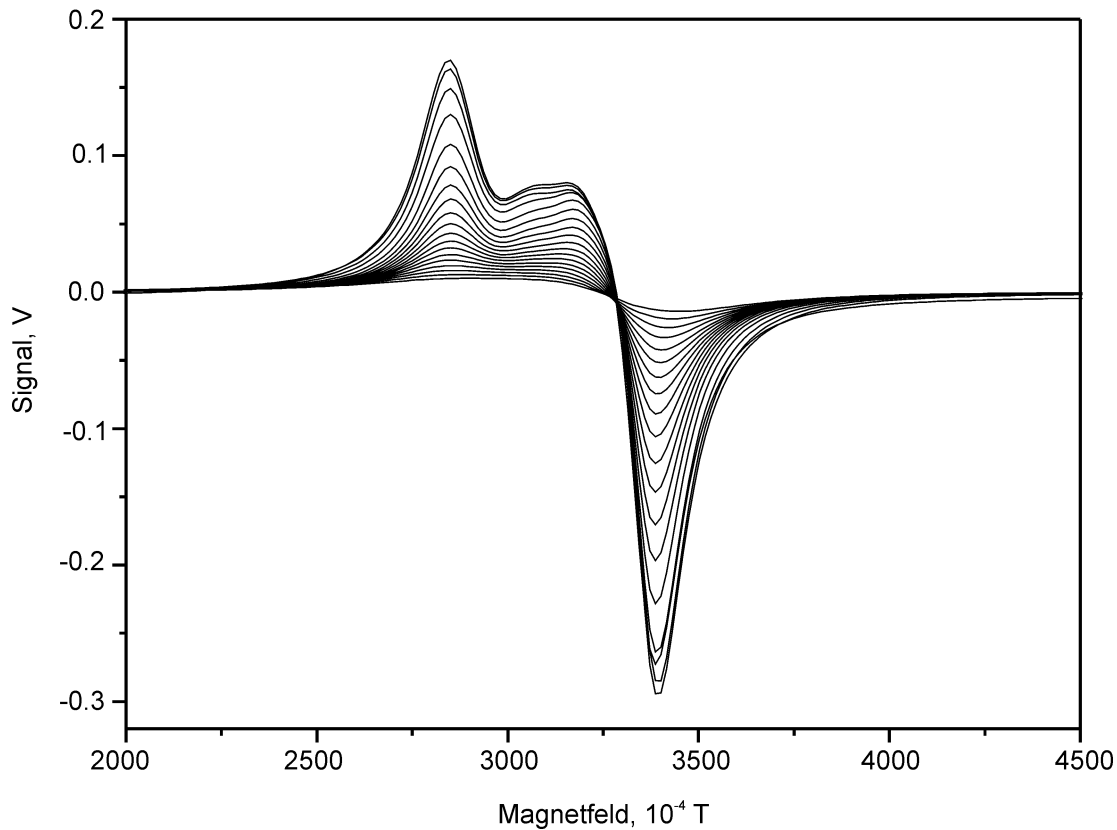


Abbildung 2.32: Projektion der EPR-Pulverspektren von **4** von 10-100 K in 5 K-Schritten.

anderen Werte für die drei Raumkomponenten stimmt der gemittelte  $g_{av}$ -Wert von 2.100(5) gut mit den Werten von **5** überein.

Das Tetramethylammoniumhydroxid **1** dagegen unterscheidet sich in seinem Verhalten deutlich. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man wie im Falle von **4** zwei Maxima und ein Minimum. Mit steigender Temperatur nimmt die Linienbreite jedoch deutlich stärker zu als bei **4** und **5**. Die dipolare Kopplung zwischen benachbarten Hydroxid-Ionen **1** scheint also bedeutend stärker zu sein als in den anderen untersuchten Verbindungen. Da das Tetramethylammonium-Ion das kleinste der drei Kationen ist, kann man erwarten, dass die Abstände zwischen den Hydroxid-Ionen in **1** ebenfalls kleiner sind und damit die Möglichkeit der Wechselwirkung am größten ist. Als Folge der Linienverbreiterung ist die Form des Signals bereits oberhalb 60 K annähernd isotrop. Gleichzeitig verändert sich die Position des Nulldurchgangs. Die Intensität der Resonanz nimmt so stark ab, dass schon unterhalb 100 K Signale aus der Kavität

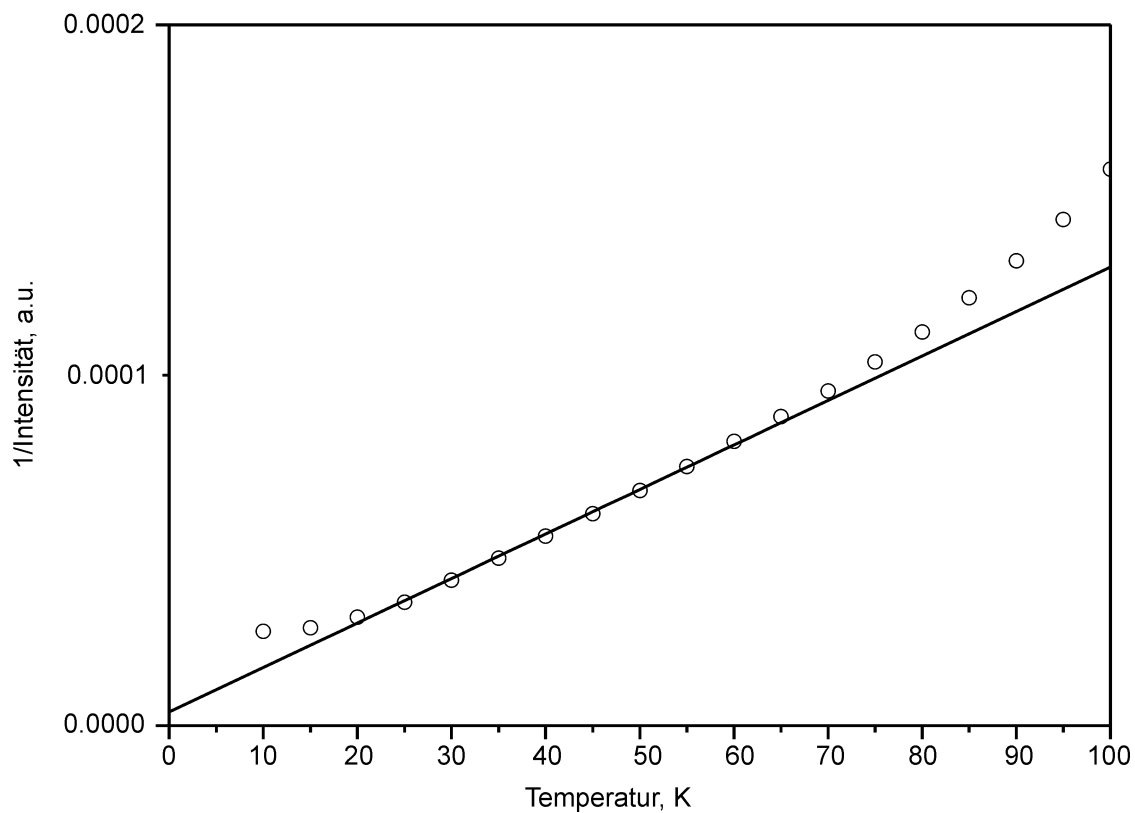


Abbildung 2.33: Curie-Verlauf der reziproken Fläche des EPR-Signals von **4**.

Tabelle 2.11: Ergebnisse der Anpassung der EPR-Messkurven von **4**.

Temperatur, K	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{av}$
10	1.984	1.983	2.339	2.102
30	1.984	1.983	2.337	2.101
50	1.985	1.985	2.337	2.102
70	1.986	1.984	2.337	2.102
90	1.986	1.986	2.336	2.103
110	2.014	2.015	2.236	2.088

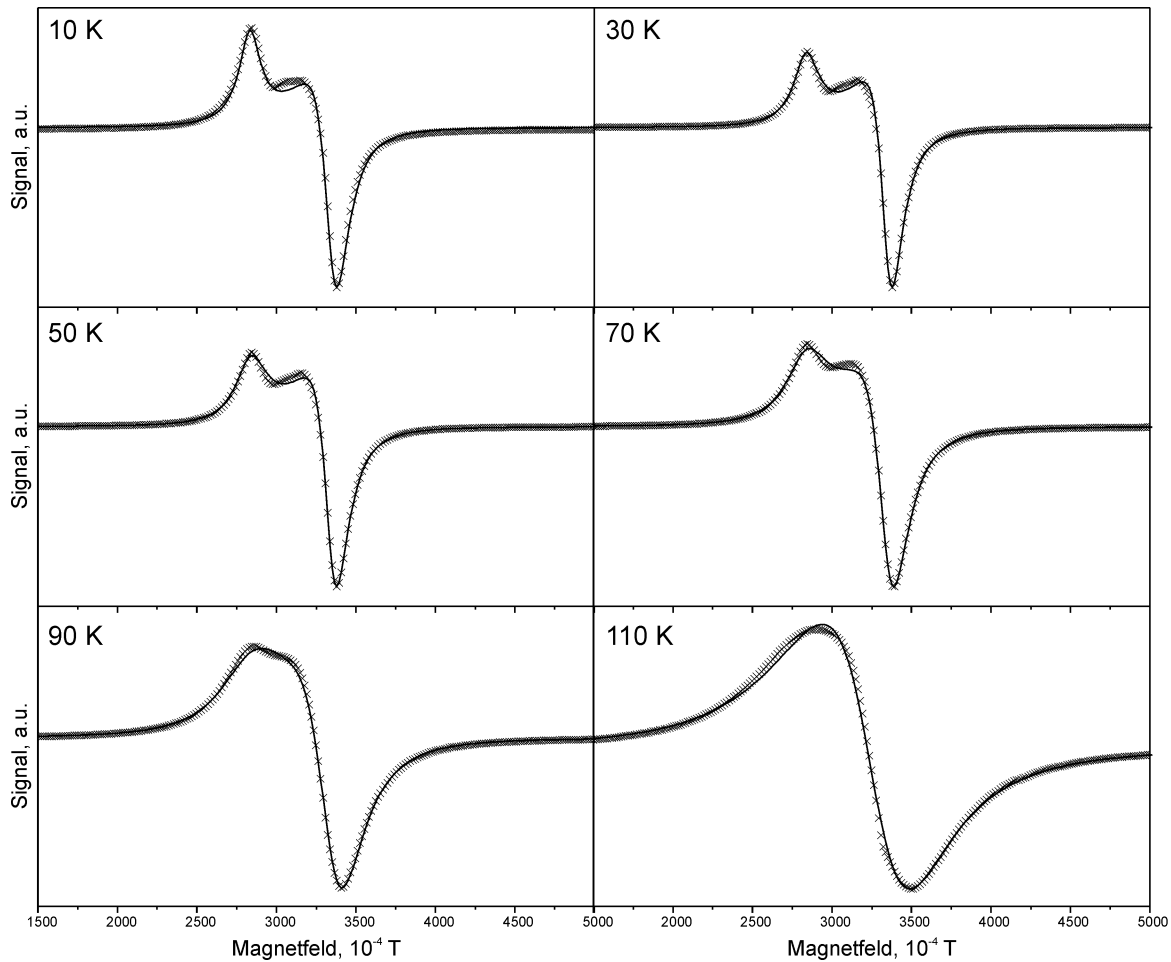


Abbildung 2.34: Anpassung der EPR-Messkurven von **4** bei verschiedenen Temperaturen.

beobachtet werden. Daneben tritt ein schwaches axialsymmetrisches Pulversignal mit  $g_{\parallel} \approx 2.22$  und  $g_{\perp} \approx 2.00$  auf. In einer früheren Publikation wurde ein ähnliches, aber viel intensiveres Signal als durch isolierte Hyperoxid-Ionen hervorgerufen interpretiert [63].

In der Auftragung der reziproken Intensität gegen die Temperatur (Abbildung 2.36) erkennt man zwei mögliche Anpassungsgeraden im Bereich unterhalb 60 K. Die erste beschreibt die Messpunkte bei 10, 20, 40, 50 und 60 K gut und schneidet die  $y$ -Achse bei  $-8(3)$  K. Die zweite gilt für die Messpunkte bei 13, 14, 15, 25, 35, 45 und 55 K und schneidet die  $y$ -Achse bei  $0.3(4)$  K. Dieses unterschiedliche Verhalten korreliert damit, dass die Probe zunächst auf 10 K abgeschreckt, dann in 10 K-Schritten bis 150 K gemessen und dann von 145 K bis 15 K erneut in 10 K-Schritten abgekühlt und gemessen

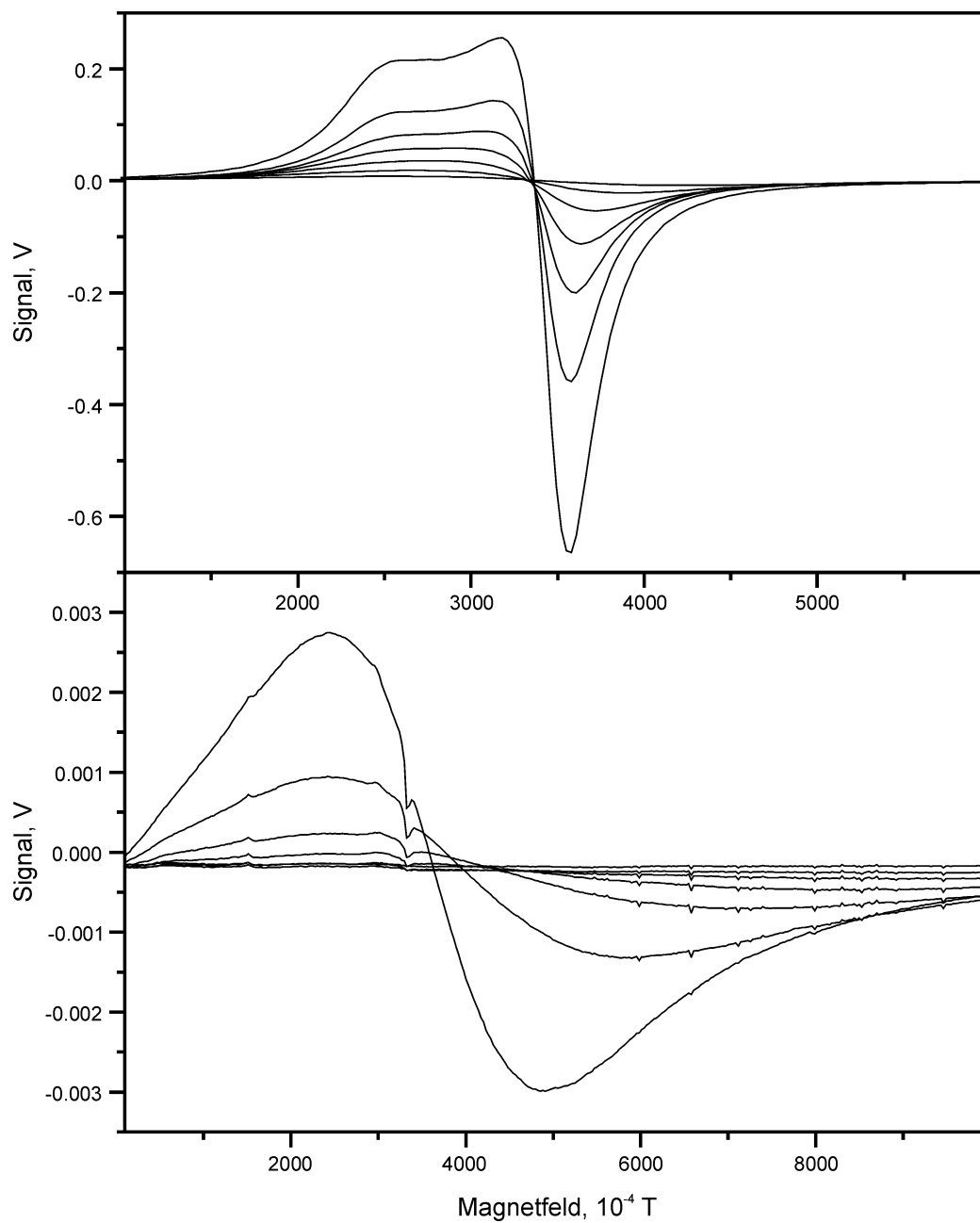


Abbildung 2.35: Projektion der EPR-Pulverspektren von **1** von 15 bis 75 K (oben) und 85-145 K in 10 K-Schritten.

wurde (woran sich die Messungen bei 14 und 13 K anschlossen). Damit entsprechen die beiden Ausgleichsgeraden den Aufwärm- und Abkühlphasen. Gleichzeitig beobachtet man geringe relative Intensitätsunterschiede der beiden Maxima zueinander (vgl. Abbildung 2.37).

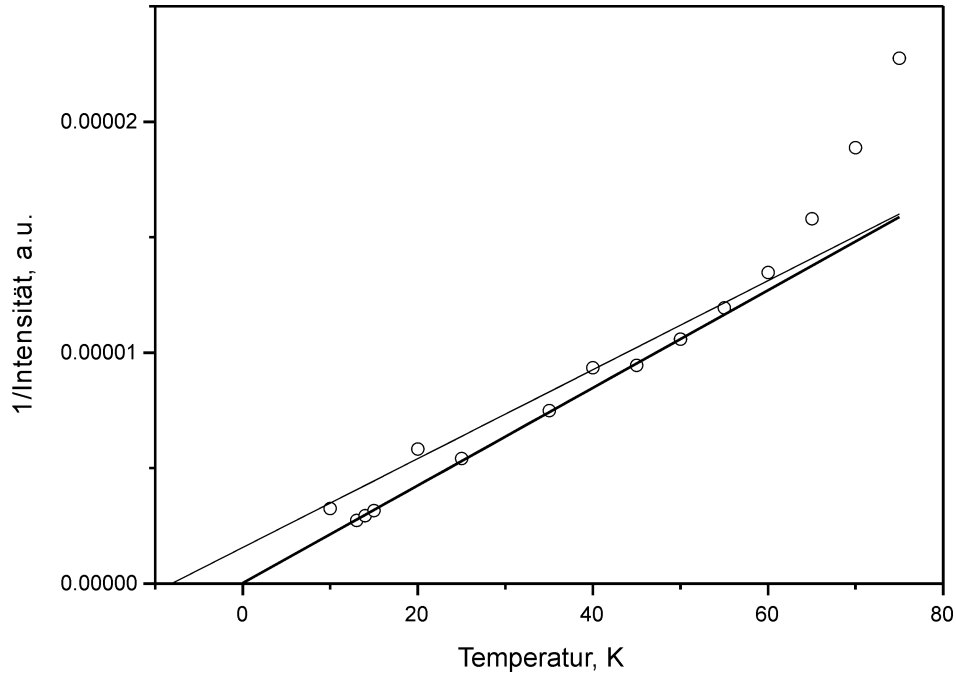


Abbildung 2.36: Curie-Verhalten der EPR-Messkurven von **1**.

Die Spektren bis 60 K können durch einen annähernd axialsymmetrischen  $g$ -Tensor mit wachsender Linienbreite beschrieben werden (Abbildung 2.37). Oberhalb dieser Temperatur ist die Signalform weitgehend isotrop und kann durch die Funktion

$$I = -I_0 \frac{2\Delta H^2 (H - H_0)}{[\Delta H^2 + (H - H_0)^2]^2} - I_0 \frac{2\Delta H^2 (H + H_0)}{[\Delta H^2 + (H + H_0)^2]^2} + B_0 + B_1 x + B_2 x^2$$

angepasst werden, wobei aufgrund der extrem breiten Linienform der Einfluss der  $\omega(-)$ -Resonanz berücksichtigt wird (Abbildung 2.38).

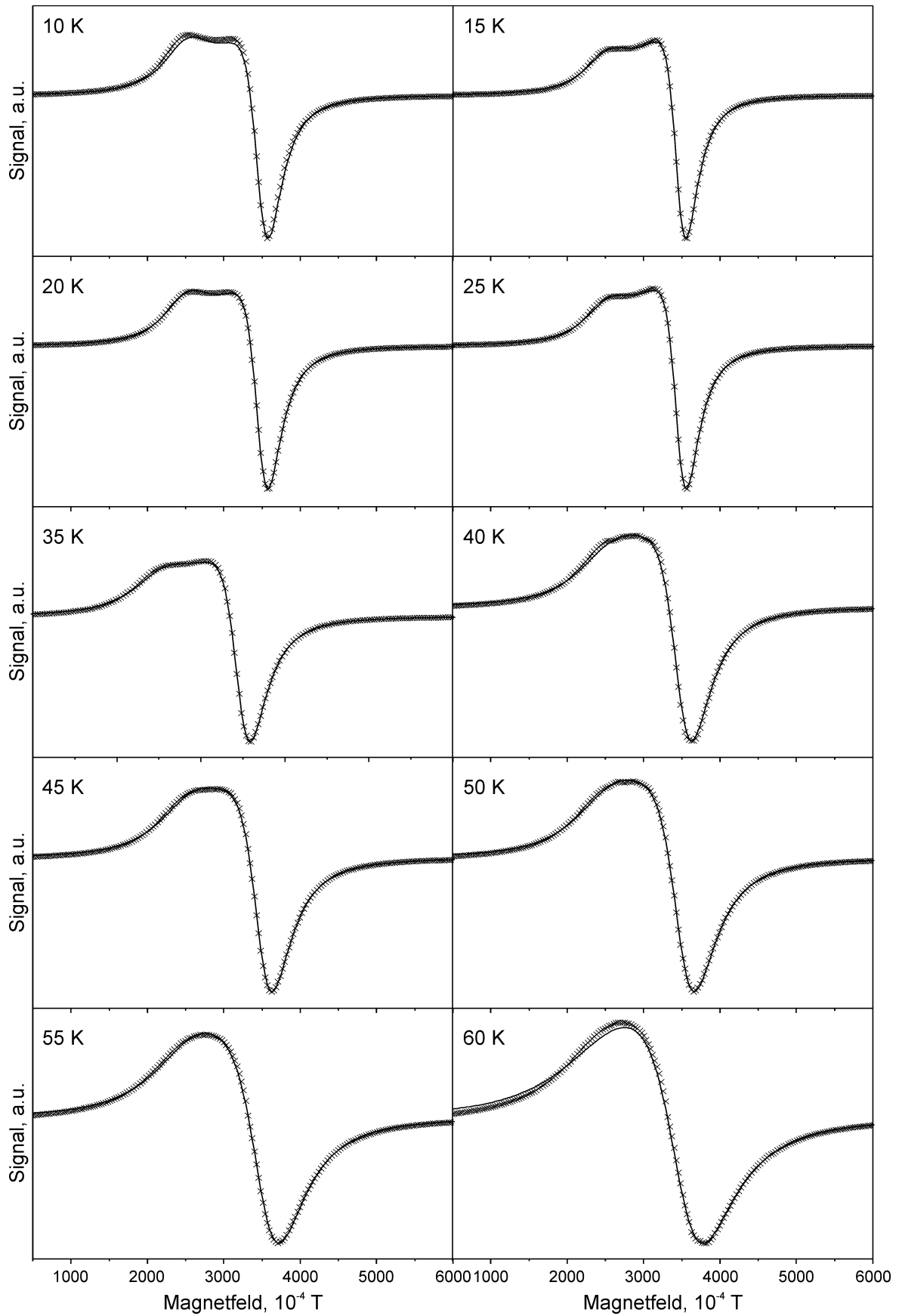


Abbildung 2.37: Anpassung der EPR-Messkurven von **1** mit einem axialsymmetrischen  $g$ -Tensor bis 60 K.



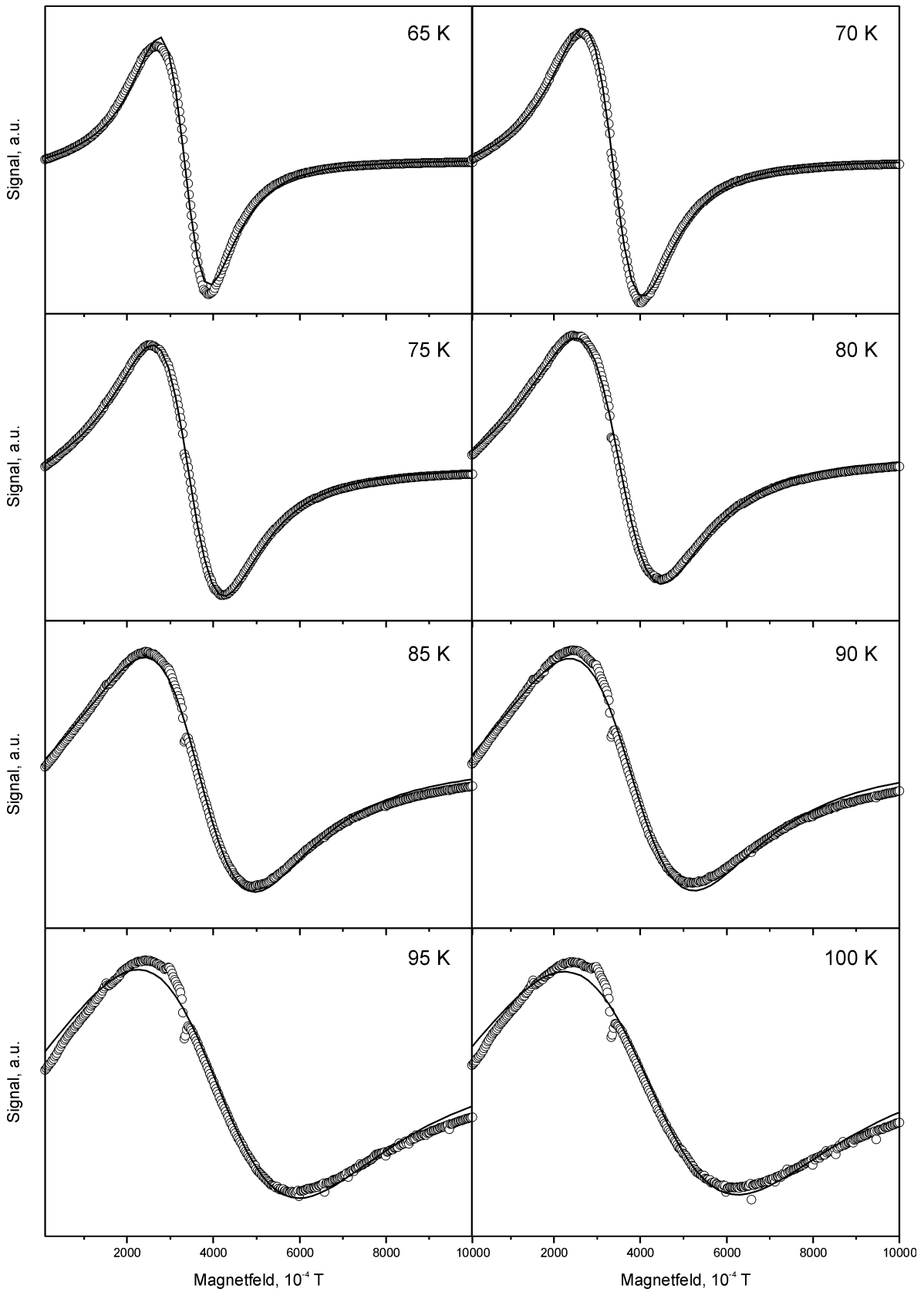


Abbildung 2.38: Anpassung der EPR-Messkurven von **1** mit einer abgeleiteten Lorentz-funktion oberhalb 60 K.

Tabelle 2.12: Ergebnisse der Anpassung der EPR-Messkurven von **1**.

Temperatur, K	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{av}$ Powfit	$g_{av}$ Isotroper Fit
10	1.903	1.902	2.655	2.155	
15	1.903	1.920	2.636	2.153	
20	1.897	1.909	2.647	2.151	
25	1.898	1.924	2.623	2.148	
35	1.884	1.928	2.623	2.145	
40	1.884	1.917	2.604	2.135	
45	1.892	1.901	2.614	2.136	
50	1.877	1.905	2.614	2.132	
55	1.880	1.881	2.580	2.114	
60	1.890	1.890	2.619	2.133	
65	1.857	1.867	2.442	2.055	1.995
70	1.826	1.838	2.407	2.024	1.976
75	1.800	1.806	2.231	1.946	1.942
80	1.727	1.760	2.186	1.891	1.898
85	1.657	1.657	2.030	1.781	1.811
90					1.758
95					1.642
100					1.601

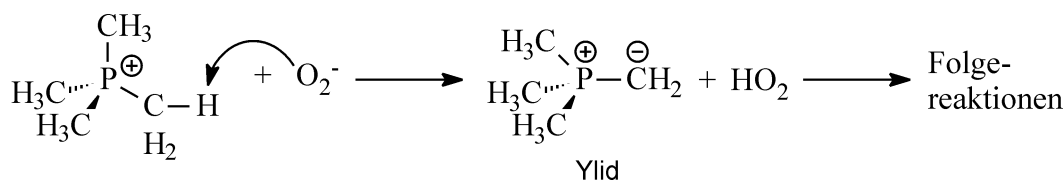
## 2.7 Diskussion

Es ist gelungen, die Hyperoxide der Tetramethylonium-Ionen des Stickstoffs, Phosphors und Arsens sowie der sterisch-komplexeren Kationen Tetrabutylammonium und Trimethylphenylammonium darzustellen und ihre Struktur aufzuklären. Letztere Verbindung enthält keinen Solvatammoniak, aus **1** und **5** wurde dieser im dynamischen Vakuum entfernt. Pulver dieser Substanzen wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie und Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der elektronenparamagnetischen Resonanz untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden diskutiert.

### 2.7.1 Zur Stabilität der Tetramethyloniumhyperoxide

Während der Darstellung des Tetramethylphosphoniumhyperoxids **2** wurde teilweise Zersetzung der Hyperoxid-Lösung beobachtet. Des Weiteren liegt in der Kristallstruk-

tur nach den Ergebnissen der Strukturanalyse eine verlängerte C-H-Bindung vor, die an einer Wasserstoffbrückenbindung mit dem Hyperoxid-Ion beteiligt ist (Kap. 2.3.2, S. 23). Daraus lässt sich folgern, dass die Zersetzung des Tetramethylphosphoniumhyperoxids durch Deprotonierung einer Methylgruppe durch das Hyperoxid-Ion unter Bildung eines Ylids eingeleitet wird (Schema 2.2). Diese Reaktion entspricht dem von der Wittig-Reaktion bekannten Mechanismus. Bei den homologen Tetramethylammoniumverbindungen wird eine solche Deprotonierung in der Regel nicht beobachtet. Erst Ammoniumsalze mit Wasserstoffatomen in  $\beta$ -Stellung zeigen eine verminderte Stabilität infolge von Hoffmann-Eliminierungsreaktionen. Im Einklang mit der Annahme einer Deprotonierung gemäß Schema 2.2 ist die deutlich höhere Acidität des Tetramethylphosphonium-Ions im Vergleich zum Tetramethylammonium-Ion: das Tetramethylphosphonium-Ion ist um 14.2  $pK_a$ -Einheiten acider als das Tetramethylammonium-Ion [83]. So wurde in Lösung ein  $pK_a$ -Wert von 15.2 gefunden [84]. Diese Überlegungen spielen auch bei der Diskussion der Stabilitäten der Tetramethyloniumauride (s. Kap. 3.6) eine Rolle.



Schema 2.2 Mögliche Startreaktion bei der Zersetzung des Tetramethylphosphoniumhyperoxids

### 2.7.2 Sauerstoff–Sauerstoff-Abstände im Hyperoxid-Ion

Die Alkalimetallhyperoxide durchlaufen zahlreiche Phasenumwandlungen. Dabei unterscheiden sich die Strukturen vor allem dadurch, dass sich die Orientierung der O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen ändert. Tabelle 2.13 enthält eine Übersicht über die Strukturen der Alkalimetallhyperoxide [45]. Eine exakte Bestimmung der Bindungslänge im Hyperoxid-Ion in diesen Verbindungen wird durch eine Reihe von Faktoren beeinträchtigt. In den Hochtemperaturphasen ist dies die ungeordnete Struktur bzw. freie Rotation der O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Hanteln. Bei den übrigen Phasen sind die Untersuchungen nur an Pulvern möglich gewesen oder es liegt Verzwilligung vor. Für II-KO<sub>2</sub> erhält man deutlich zu kurze Werte für den Bin-

dungsabstand und sehr große Auslenkungsparameter, wenn man die ideale Markasit-Struktur annimmt [20, 27]. Tatsächlich weicht die Struktur aufgrund der ungleichen Besetzung des  $^2\Pi_g$ -Zustands im Hyperoxid-Ion von der idealen Markasit-Struktur ab. Durch Auslenkung aus der tetragonalen Achse wird die Entartung des Zustands im Kristallfeld aufgehoben und der energetisch niedriger liegende Zustand vermehrt besetzt. Damit ist dann ein Gewinn an elektronischer Energie verbunden. Die tatsächliche O–O-Bindungslänge ist somit größer als die beobachtete, die der Projektion der O–O-Achse auf die tetragonale Achse entspricht [31].

Aus diesen Gründen ist es für eine genaue Bestimmung der Bindungslänge erforderlich, das Hyperoxid-Ion in einer möglichst niedrigsymmetrischen Umgebung zu fixieren. Das ist mit den Tetraorganyloniumsalzen gelungen. Dabei stellt sich heraus, dass die Mehrzahl dieser Verbindungen Solvatammoniak enthält, der Wasserstoffbrückenbindungen zum Hyperoxid-Ion ausbildet. Der Einfluss dieser Bindungen auf die gemessene Bindungslänge und die elektronischen Eigenschaften des Hyperoxid-Ions ist zunächst nicht bekannt. Durch die Beteiligung als Akzeptor an einer Wasserstoffbrückenbindung ist jedoch zu erwarten, dass die Elektronendichte am Hyperoxid-Ion abnimmt. Da das HOMO des Hyperoxid-Ions ein antibindendes Orbital ist, sollte eine Verringerung von Elektronendichte zu einer stärkeren Bindung zwischen den Sauerstoffatomen und damit zu einer Verringerung der Bindungslänge führen.

Als Einziges der strukturell aufgeklärten Tetraorganyloniumhyperoxide enthält das Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** keinen Kristallammoniak (Tabelle 2.14). Damit ist die gefundene Bindungslänge von 1.332(2) Å die bisher genaueste Bestimmung der Bindungslänge des „freien“ Hyperoxid-Ions im Festkörper. Das isolierte Hyperoxid-Ion in der Gasphase hat eine Bindungslänge von 1.347(5) Å [85]. Diese Werte stimmen gut miteinander und mit der Überlegung überein, dass die Bindungslänge des Hyperoxids im Kaliumhyperoxid im Bereich 1.32-1.35 Å liegt [31].

Mit Ausnahme des 1,3-Bis(trimethylammonium)benzendihyperoxid-Ammoniakats erfüllen die Strukturen der Ammoniakate die Erwartung, dass die O–O-Bindungslänge aufgrund der elektronendichteverringernenden Wirkung der Wasserstoffbrückenbindungen gegenüber der des „freien“ Hyperoxid-Ions verringert ist. Von einer Hyperoxid-Einheit im Benzyltrimethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat abgesehen, liegen alle

Tabelle 2.13: Strukturen und Phasen der Alkalimetallhyperoxide.

Verbindung	Phase	Strukturtyp	Existenzbereich	$d_{O-O}$ , Å	Art der Messung	Bemerkungen	Ref.
NaO <sub>2</sub>	I	NaCl	>223 K	1.33(6)	Pulver-Röntgen	ungeordnete Struktur	[23]
				1.31(3)	Pulver-Röntgen	freie Rotation (Modell fraglich)	[25]
	II	Pyrit	200-223	1.37(1)	Pulver-Neutronen	gehinderte Rotation	[26]
	III	Markasit	43-200	1.35(5)	Kristall-Röntgen	lokale Ordnung	[45]
IV			<43 K	1.28(10)	Kristall-Röntgen		[26]
				1.31	Pulver-Neutronen		[45]
KO <sub>2</sub>	I	wie I-NaO <sub>2</sub>	>383 K		Pulver-Röntgen	keine langreichweitige magnetische Ordnung	[45]
	II	CaC <sub>2</sub>	231-383 K	1.28(7)	Pulver-Röntgen	gibt O <sub>2</sub> ab	[25]
				1.28(2)	Pulver-Röntgen	sehr große Auslenkungsparameter	[20]
				1.32-1.35	dieselben Daten	Präzession um tetragonale Achse	[27]
	III		196-231 K		Pulver-Kristall-Röntgen	Verzwilligung	[31]
	IV	CaC <sub>2</sub> (monoklin verzerrt)	12-196 K		Kristall-Röntgen		[45]
V		7-12 K			geänderte Orientierung der O <sub>2</sub> <sup>-</sup> -Ionen	[45]	
VI		<7 K			antiferromagnetisch	[34]	
RbO <sub>2</sub>	I	wie I-NaO <sub>2</sub>	>420 K		Pulver-Röntgen		[39, 45]
	II	wie II-KO <sub>2</sub>	194-420 K		Pulver-Röntgen		[39, 45]
	III	wie III-KO <sub>2</sub>	15-194 K		Pulver-Röntgen		[45]
CsO <sub>2</sub>	I	wie I-NaO <sub>2</sub>	>378 K		Pulver-Röntgen		[39]
	II	wie II-KO <sub>2</sub>	190-378 K	1.19	Pulver-Neutronen		[39, 45]
	III	wie III-KO <sub>2</sub>	10-190 K		Kristall-Röntgen		[45]
	IV		<10 K		Pulver-Neutronen		[45]

Tabelle 2.14: O–O-Bindungslängen in Tetraorganyloniumhyperoxiden

Verbindung	$d_{\text{O-O}}$ , Å	Referenz
Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat <b>1</b>	1.318(2) 1.277(4)	diese Arbeit [12]
Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat <b>2</b>	1.315(5)	diese Arbeit
Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat <b>3</b>	1.320(3)	diese Arbeit
Trimethylphenylammoniumhyperoxid <b>4</b>	1.332(2)	diese Arbeit
Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat <b>5</b>	1.312(2)	diese Arbeit
Benzyltrimethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat	1.273(3), 1.314(3)	[13]
1,3-Bis(trimethylammonium)benzendihyperoxid-Ammoniakat	1.335(3), 1.345(3)	[11]

gefundenen Bindungslängen im Bereich 1.31-1.32 Å. Sie weichen also nur geringfügig von dem Referenzwert in **4** ab und zeigen auch nur eine geringe Streuung.

### 2.7.3 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Die Bande der Hyperoxid-Streckschwingung liegt im Natriumhyperoxid je nach Phase zwischen 1155 und 1164  $\text{cm}^{-1}$  und in den Raumtemperaturphasen von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhyperoxid bei 1146, 1141 und 1136  $\text{cm}^{-1}$  [32, 35, 41]. In den in der Matrix isolierten Alkalimetallhyperoxiden wird sie bei niedrigeren Wellenzahlen im Bereich 1094-1114  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet [86–90].

Im Tetramethylammoniumhyperoxid **1** liegt die Bande bei 1123-1125  $\text{cm}^{-1}$  [63, 64], im Tetraethylammoniumhyperoxid bei 1123  $\text{cm}^{-1}$  [64], im 1,4-Bis(trimethylammonium)benzendihyperoxid bei 1131  $\text{cm}^{-1}$  [12], im 1,6-Bis(trimethylammonium)hexandihyperoxid bei 1117  $\text{cm}^{-1}$  [12], im Benzyltrimethylammoniumhyperoxid bei 1114  $\text{cm}^{-1}$  [13], im Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** bei 1122  $\text{cm}^{-1}$  und im Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** bei 1131  $\text{cm}^{-1}$ . Damit kristallisiert sich ein Bereich von 1114-1131  $\text{cm}^{-1}$  heraus, in dem die Hyperoxid-Bande in quaternären Organylammoniumsalzen typischerweise liegt. Im Vergleich zu den Alkalimetallhyperoxiden ist dieser Bereich zu

niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Dieses Verhalten lässt sich mit der Größe des Kations erklären. Mit abnehmender Wellenzahl wird die Kraftkonstante und damit die Stärke der Bindung im Hyperoxid-Ion kleiner. In der gleichen Richtung nimmt der Radius des Gegenions, zunächst der Alkalimetallkationen vom Natrium zum Cäsium und dann der Tetraorganylammoniumionen, zu. Die polarisierende Wirkung des Kations, die zum Abzug von Elektronendichte aus den antibindenden Molekülorbitalen des Hyperoxid-Ions führt, nimmt mit wachsendem Radius ab. Die Hyperoxid-Ionen sind in den quaternären Ammoniumsalzen noch stärker von der positiven Ladung des Kations abgeschirmt als in den Alkalimetallverbindungen. Dementsprechend liegt die Streckschwingung bei niedrigeren Wellenzahlen. In den matrixisolierten Alkalimetallhyperoxiden wird die Schwingungsbande bei nochmals niedrigeren Wellenzahlen beobachtet, wobei die Lage sich mit steigendem Radius des Kations zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Der Gang ist im Vergleich zu den Bulkmaterialien also umgekehrt und wird durch die steigende Polarisierbarkeit des Kations vom Lithium zum Cäsium hin erklärt, die in der Matrix zu einer geringeren Ladungsübertragung auf das Hyperoxid-Ion führt [89]. Die Schwingungsfrequenz für ein isoliertes Hyperoxid-Ion wurde zu  $1090\text{ cm}^{-1}$  postuliert [91]. Dieser Wert wird durch die matrixisolierten Verbindungen annähernd erreicht. Von den Reinsubstanzen kommen ihm die Tetraorganylammoniumverbindungen am nächsten.

#### 2.7.4 Die elektronischen Eigenschaften des Hyperoxid-Ions

Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Disauerstoffmolekül ist einer der frühen großen Erfolge der Molekülorbitaltheorie. Mit ihr gelang die Erklärung des paramagnetischen Verhaltens des Sauerstoffs, der daher rührt, dass sich im Grundzustand des  $\text{O}_2$ -Moleküls zwei Elektronen auf die beiden entarteten  $\pi_g$ -HOMOs verteilen. Im Hyperoxid-Ion sind die zwei  $\pi_g$ -Orbitale mit einem zusätzlichen dritten Elektron besetzt. Bleibt die energetische Entartung erhalten, so sind die beiden Orbitale ungleich besetzt. Das führt zu einer Spin-Bahn-Kopplung, die sich in einem vom Erwartungswert der Spin-only-Formel abweichenden magnetischen Moment äußert. Geht die Kristallfeldaufspaltung der Niveaus  ${}^2\Pi_g$  in  $\Pi_g^x$  und  $\Pi_g^y$  gegen Null, so wird der  $g$ -Tensor axial

mit  $g_{xx} = g_{yy} = 0$  und  $g_{zz} = 4$ . Die Mittelung über die Molekülorientierungen ergibt dann  $\mu = 2\mu_B$ . Die zweite Möglichkeit ist, dass die lokale Symmetrie des Hyperoxid-Ions dergestalt ist, dass das Kristallfeld eine energetische Aufspaltung der Energieniveaus bewirkt. Bei ausreichend großer Aufspaltung, also vollständig gelöschtem Bahnmoment, sollte das magnetische Moment  $\mu$  dem Spin-only-Wert  $\sqrt{3}\mu_B$  entsprechen [40]. Diese beiden Möglichkeiten sind in Abbildung 2.39 illustriert.

Tatsächlich wird die im freien Molekül bestehende Entartung durch das Kristallfeld im Festkörper aufgehoben. Ein Teil des Bahnmoments bleibt allerdings aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung, die eine erneute Mischung der Zustände bewirkt, erhalten [92].

### Die magnetischen Eigenschaften

Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der elektronenparamagnetischen Resonanz sind zueinander komplementär. Aus Ersteren erhält man das magnetische Moment, das nach der Spin-only-Formel

$$\mu = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (2.1)$$

über den mittleren  $g$ -Faktor mit der Anzahl der ungepaarten Elektronen verknüpft ist. Der  $g$ -Wert ist seinerseits aus den EPR-Spektren zugänglich. Tabelle 2.15 enthält die experimentell gefundenen Werte von  $\mu$  und  $g$  von Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** und Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** im Vergleich zu den Erwartungswerten, die man durch Auflösung von Gleichung 2.1 mit dem Gesamtspin  $S = 1/2$  erhält.

Damit wird die Größe der Spin-Bahn-Kopplung und der Wert des magnetischen Moments aus den Suszeptibilitätsmessungen durch die experimentell bestimmten  $g$ -

Tabelle 2.15: Vergleich der experimentellen und berechneten Werte der magnetischen Momente und  $g$ -Werte von **4** und **5**.

Verbindung	Magnetisches Moment $\mu$ , $\mu_B$		$g$ -Wert	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
$[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)](\text{O}_2)$ <b>4</b>	1.86(2)	1.819(5)	2.100(5)	2.148(23)
$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4](\text{O}_2)$ <b>5</b>	1.86(2)	1.823(4)	2.105(5)	2.148(23)



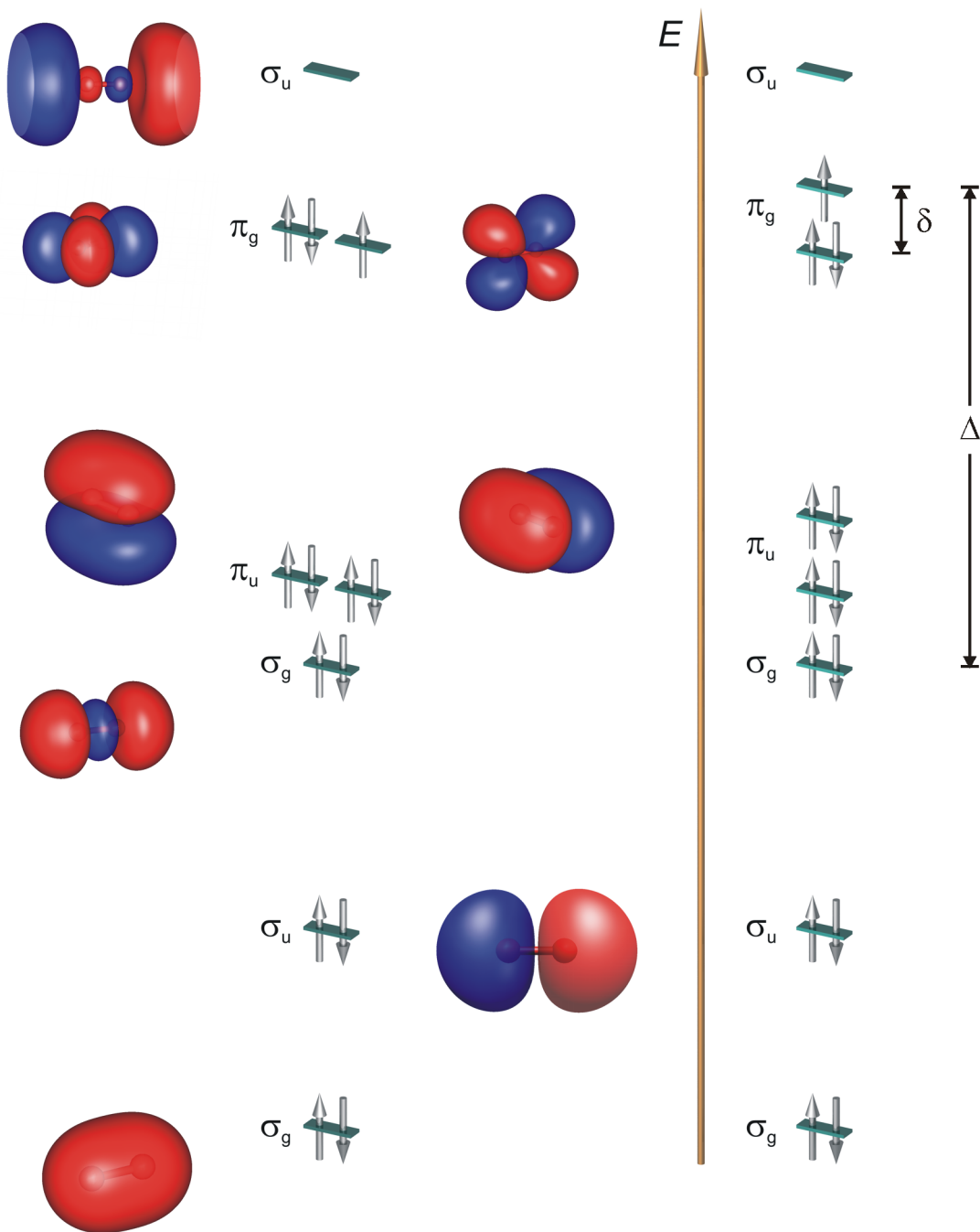


Abbildung 2.39: Schematischer Verlauf der Molekülorbitale im Hyperoxid-Ion (links: mit entarteten  $\Pi_g$ -Zuständen, rechts: mit Aufspaltung durch das Kristallfeld).

Faktoren bestätigt.

Tabelle 2.16 gibt eine Übersicht über die aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen an Alkalimetallhyperoxiden gewonnenen Parameter. Der Verlauf der Curie-Weiss-Temperaturen der Raumtemperaturphasen bedeutet eine Abnahme der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Anionen mit steigendem Radius des Kations. In **4** und **5** laufen die Messkurven linear auf den Nullpunkt zu und die Curie-Weiss-Temperaturen liegen bei Null. Beide Verbindungen zeigen also ideales Curie-Verhalten. Das spricht dafür, dass die Abstände zwischen den Anionen so groß sind, dass zumindest bis 2 K keine kooperativen Effekte auftreten. Damit ist davon auszugehen, dass im Kristallgitter magnetisch isolierte Hyperoxid-Ionen vorliegen.

Tabelle 2.16: Magnetische Momente und Curie-Weiss-Temperaturen der Alkalimetallhyperoxide.

Phase	NaO <sub>2</sub>		KO <sub>2</sub>		RbO <sub>2</sub>		CsO <sub>2</sub>		Ref.
	$\mu$ , $\mu_B$	$\chi_p$ , K	$\mu$ , $\mu_B$	$\chi_p$ , K	$\mu$ , $\mu_B$	$\chi_p$ , K	$\mu$ , $\mu_B$	$\chi_p$ , K	
I	1.97	-31	-	-	-	-	-	-	[40]
	1.77	-46	-	-	-	-	-	-	[33]
	2.07	extrapoliert bei RT aus NaO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Gemenge							[21]
II	1.79	+33	2.01	-18	2.05	-12	1.92	-7	[40]
			1.89	reine Raumtemperaturmessung					[65]
			1.20,	falsche Phasenumwandlungstemperatur					[33]
			1.03						
		2.04	mit Gouy-Magnetwaage					[93]	
III	-		2.10	-44	2.11	-26	2.00	-28	[40]
IV	-		1.76	+2.3	-	-	-	-	[40]
V	-		1.93	-16	-	-	-	-	[40]

Im Tetramethylammoniumhyperoxid **1** beobachtet man dagegen das Auftreten kooperativer Effekte in Phase II. Offensichtlich sind die Hyperoxid-Ionen hier räumlich nicht ausreichend voneinander isoliert. Das magnetische Moment nimmt beim Übergang von Phase I zu Phase II geringfügig zu. Sein Betrag liegt allerdings immer noch unter den Werten von **4** und **5**. Der in Referenz [65] berichtete deutlich größere Wert von 1.89(5)  $\mu_B$  für das magnetische Moment bei Raumtemperatur, wird durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht bestätigt. Die temperaturabhängige Messung in Referenz [64] hat nur acht Messpunkte oberhalb 100 K und

berücksichtigt die Phasenumwandlung nicht. Sie kann daher nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Der niedrigere Wert des magnetischen Moments in **1** im Vergleich zu **4** und **5** stimmt qualitativ mit der Beobachtung überein, dass der  $g$ -Faktor von **1** oberhalb von 60 K anfängt zu fallen. Allerdings nimmt er Werte an, die ein noch kleineres magnetisches Moment erwarten lassen würden.

In Phase I beobachtet man keine kooperativen Effekte. Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass die Hyperoxid-Ionen in dieser Phase womöglich um ihren Schwerpunkt rotieren [64]. Zwangsläufig würde dies die Ausbildung von magnetischen Wechselwirkung zwischen den Anionen erschweren. Wenn die Rotation der Hyperoxid-Ionen beim Phasenübergang einfriert, können die gefundenen antiferromagnetischen Wechselwirkungen auftreten.

### EPR-Messungen

Die Messungen der elektronenparamagnetischen Resonanz ergeben einen stark anisotropen  $g$ -Tensor. Mit steigender Temperatur führt die Linienverbreiterung dann zu einem annähernd symmetrischen Signal. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Resonanz stark ab, so dass sie schon weit unterhalb Raumtemperatur nicht mehr beobachtet werden kann. Dieses Verhalten ist von dem Hyperoxid-Ion in gefrorenen Lösungen [94] und von den Alkalimetallhyperoxiden [48, 49] bereits bekannt und wird auf einen thermisch aktivierten Relaxationsprozess zurückgeführt.

Die Komponenten des  $g$ -Tensors in **1**, **4** und **5** variieren zwar deutlich, liegen aber in dem Bereich, wie er auch in den Alkalimetallhyperoxiden [28, 40, 49] und Hyperoxid-Zentren in Alkalimetallhalogeniden [82, 92, 95] gefunden wird. Trotz dieser Unterschiede in den Komponenten, stimmen die gemittelten  $g$ -Werte dann überein und bestätigen für **4** und **5** die Ergebnisse aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilität. Der gemittelte  $g$ -Faktor des Tetramethylammoniumhyperoxids **1** stimmt unterhalb 60 K mit den Werten für **4** und **5** überein. Oberhalb dieser Temperatur findet man eine starke Temperaturabhängigkeit des  $g$ -Wertes. Die Linienbreiten in **1** sind ebenfalls deutlich größer als in **4** und **5**, was für eine stärkere dipolare Wechselwirkung zwischen den Hyperoxid-Ionen spricht, wie man sie aufgrund der beobachteten antiferromagne-

tischen Wechselwirkung erwarten würde.

Die elektronische Struktur des Hyperoxids im Festkörper ist eingehend theoretisch beschrieben worden [82, 92, 95, 96]. Es wurden folgende Ausdrücke für die  $g$ -Werte des Hyperoxid-Ions in einem statischen Kristallfeld gefunden [95, 97]:

$$\begin{aligned} g_x &= g_e \left( \frac{\delta^2}{\lambda^2 + \delta^2} \right)^{1/2} + \frac{\lambda}{\Delta} \left[ \frac{\delta + \lambda}{(\delta^2 + \lambda^2)^{1/2}} - 1 \right], \\ g_y &= g_e \left( \frac{\delta^2}{\lambda^2 + \delta^2} \right)^{1/2} + \frac{\lambda}{\Delta} \left[ \frac{\delta - \lambda}{(\delta^2 + \lambda^2)^{1/2}} + 1 \right], \\ g_z &= g_e + 2 \left( \frac{\lambda^2}{\delta^2 + \lambda^2} \right)^{1/2} l, \end{aligned}$$

mit dem  $g$ -Wert des freien Elektrons  $g_e = 2.0023$ , der Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\lambda$ , für die in der Literatur Werte für Sauerstoff von  $150 \text{ cm}^{-1}$  (0.019 eV) und  $226 \text{ cm}^{-1}$  (0.028 eV) oder für das  $\text{O}^-$ -Ion von  $113 \text{ cm}^{-1}$  (0.014 eV) bzw. Werte zwischen 160 und  $200 \text{ cm}^{-1}$  verwandt werden [51, 82, 95, 97, 98], den Energiedifferenzen  $\delta$  und  $\Delta$  aus Abbildung 2.39 und dem Orbitalreduktionsfaktor  $l$ , der eine durch das Kristallfeld verursachte Korrektur des Bahnmoments entlang der  $z$ -Achse darstellt und kleiner, aber nahe Eins ist.

Diese Ausdrücke wurden für das Hyperoxid-Ion im orthorhombischen Kristallfeld hergeleitet, wie es in mit Hyperoxid-Ionen dotierten Alkalimetallhalogeniden vorliegt [95]. Später wurde dann gezeigt, dass sie angenähert auch für den allgemeineren Fall des monoklinen Kristallfelds der reinen Alkalimetallhyperoxide angewendet werden können [49]. Mit der Formel für  $g_z$  gelingt sogar die quantitative Beschreibung der Lewis-Acidität von Metallzentren in gefrorenen Lösungen [99].

Unter der Annahme, dass  $\Delta > \delta \gg \lambda$  und  $l \approx 1$  vereinfachen sich die Ausdrücke für die Abweichung vom  $g$ -Wertes des freien Elektrons zu [97, 98]:

$$\Delta g_x = 2 \frac{\lambda}{\Delta} - \frac{\lambda^2}{\delta^2} \quad (2.2)$$

$$\Delta g_y = -\frac{\lambda^2}{\delta^2} \quad (2.3)$$

$$\Delta g_z = 2 \frac{\lambda}{\delta} \quad (2.4)$$

Für Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** erhält man im Bereich von 10 bis 90 K  $\Delta g_x \approx -0.017$ ,  $\Delta g_y \approx -0.018$  und  $\Delta g_z \approx 0.335$ . Aus dem Ausdruck für  $\Delta g_z$  (Formel 2.4) folgt dann  $(\lambda/\delta) = 0.1675$ . Damit wird  $\Delta g_y = -0.028$ . Formel 2.2 ist etwas komplexer. Da  $\Delta \gg \lambda$  ist  $\Delta g_x \approx \Delta g_y$ . Der berechnete Wert stimmt in beiden Fällen gut mit den experimentell gefundenen Werten überein.

Mit Formel 2.4 und  $\lambda = 180 \text{ cm}^{-1}$  erhält man für die Aufspaltung  $\delta$  zwischen den beiden  $\pi_g$ -Orbitalen  $1075 \text{ cm}^{-1}$ . (Bei Verwendung von Formel 2.3 beträgt der Wert  $1342 \text{ cm}^{-1}$ .) Die Separation  $\Delta$  zwischen  $\sigma_g$  und  $\pi_g$  lässt sich mit Formel 2.2,  $\lambda = 180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\lambda/\delta) = 0.1675$  und dem experimentellen  $\Delta g_x = 0.017$  zu  $32561 \text{ cm}^{-1}$  abschätzen.

Hier sei noch einmal auf den relativ großen Fehler bei der Bestimmung der Lage der Maxima, Nullpunktdurchgängen und Minima in den gemessenen EPR-Spektren hingewiesen, der eine Folge der großen Linienbreite ist und geschätzt  $0.005$  in Einheiten des  $g$ -Wertes beträgt. Für die Bestimmung von  $\delta$  aus Formel 2.4 entspricht dies nur einem Fehler von  $5\%$ , aufgrund der quadrierten Terme in den Formeln für  $g_x$  und  $g_y$  und den kleinen Beträgen von  $\Delta g_x$  und  $\Delta g_y$  nimmt er jedoch nicht vernachlässigbare Ausmaße an. Der Wert für  $\Delta$  liegt demnach im Bereich  $22421\text{-}59442 \text{ cm}^{-1}$ . In der Literatur findet man für Hyperoxid-Zentren in Zeoliten Werte von  $4033 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.5 \text{ eV}$ ) für  $\delta$  und von  $29842 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.7 \text{ eV}$ ) für  $\Delta$  [97]. Für matrixisolierte Alkalimetallhyperoxide liegt  $\delta$  zwischen  $2490$  und  $2870 \text{ cm}^{-1}$  für die Alkalimetalle Natrium bis Cäsium und bei  $5400 \text{ cm}^{-1}$  für Lithium, während  $\Delta$  relativ unabhängig vom Alkalimetall im Bereich  $36000\text{-}44000 \text{ cm}^{-1}$  liegt [98]. Für das Hyperoxid-Zentrum in Alkalimetallhalogeniden wurde  $\Delta$  zu  $40327 \text{ cm}^{-1}$  ( $5 \text{ eV}$ ) bestimmt.  $\delta$  nimmt tendenziell mit zunehmender Gitterkonstante des Halogenids ab und liegt (aus den in der Quelle genannten  $\lambda/\delta$ -Werten mit dem dort verwendeten  $\lambda = 180 \text{ cm}^{-1}$  berechnet) im Bereich von  $636$  und  $1333 \text{ cm}^{-1}$  [82].

Die Größenordnung von  $\Delta$  stimmt also mit den Literaturwerten überein. Die Energiedifferenz  $\Delta$  ist in erster Näherung eine Eigenschaft des Hyperoxid-Ions und sollte daher weitgehend unabhängig von der Umgebung sein, während die Aufspaltung  $\delta$  direkt durch das Kristallfeld beeinflusst wird.

Für Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** erhält man im Bereich von  $10\text{-}90 \text{ K}$  folgende Mittelwerte:  $\Delta g_x = -0.010$ ,  $\Delta g_y = 0.107$  und  $\Delta g_z = 0.215$ . Schon anhand der großen

Differenz zwischen  $\Delta g_x = -0.010$  und  $\Delta g_y = 0.107$  erkennt man, dass die Formeln 2.2 bis 2.4 nicht angewandt werden können, da  $\Delta g_x$  und  $\Delta g_y$  zu sehr voneinander abweichen und daher zu erwarten ist, dass sie keine miteinander konsistente Ergebnisse liefern werden. Die drei Komponenten des  $g$ -Wertes lassen sich also mit obiger Theorie nicht erklären. Da die Struktur des ammoniakfreien Pulvers von **5** amorph ist, kann die Symmetrie der Umgebung des Hyperoxid-Ions hier so weit erniedrigt sein, dass die Annahmen bei der Herleitung der Formeln 2.2 bis 2.4 keine Gültigkeit mehr haben.

Für Tetramethylammoniumhyperoxid **1** erhält man für Temperaturen bis 60 K die gemittelten Werte  $\Delta g_x \approx -0.10(2)$ ,  $\Delta g_y \approx -0.11(1)$  und  $\Delta g_z \approx 0.62(2)$ . Damit wird nach Formel 2.4  $(\lambda/\delta) = 0.31$ .  $\Delta g_y$  berechnet sich dann mit Formel 2.3 zu  $-0.096$ . Mit Formel 2.2,  $\lambda = 180 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta = 32500 \text{ cm}^{-1}$  (der Wert für **4**), erhält man dann  $\Delta g_x = -0.085$ . Die Differenzen entsprechen damit den experimentellen Werten.

Berechnet man die Energiedifferenz  $\delta$  mit Formel 2.4 aus  $\Delta g_z$ , so erhält man  $581 \text{ cm}^{-1}$ . Mit  $\Delta g_y$  und Formel 2.3 beträgt  $\delta$   $569 \text{ cm}^{-1}$ .  $\Delta$  beträgt unter Verwendung der experimentellen Werte von  $\Delta g_x$  und  $\Delta g_y = -(\lambda^2/\delta^2) 36000 \text{ cm}^{-1}$ , allerdings wie oben diskutiert wieder innerhalb eines weiten Wertebereichs.  $\lambda$  sei immer  $180 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.8 Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anzahl von Tetraorganyloniumhyperoxiden dargestellt und charakterisiert. Zum Einen sollte mit Hilfe der nicht sphärischen Kationen die Position des Hyperoxid-Ions fixiert werden, um eine genaue Bestimmung der Bindungslänge im Hyperoxid-Ion zu erlauben. Des Weiteren wurde erwartet, dass die Hyperoxid-Ionen in den dargestellten Verbindungen aufgrund der Größe der Kationen räumlich ausreichend weit voneinander separiert sind, dass Wechselwirkungen zwischen den Radikalanionen minimiert sind, so dass es möglich wird, die elektronischen Eigenschaften des isolierten Hyperoxid-Ions zu untersuchen.

Die Fixierung der Lage des Hyperoxid-Ions gelingt in allen untersuchten Verbindungen. Bis auf Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** enthalten sie Ammoniak, der Wasserstoffbrückenbindungen zum Hyperoxid-Ion ausbildet. Der Einfluss dieser Bindungen auf die elektronische Struktur des Hyperoxid-Ions und damit auf die Bin-

unglänge ist nicht genau bekannt, es ist jedoch zu erwarten, dass eine Verringerung der Elektronendichte im Hyperoxid-Ion zu einer kürzeren Bindungslänge führt. Dies bestätigen die gefundenen O–O-Abstände, die geringfügig unter dem Wert für **4** liegen, der mit 1.332(2) Å den Referenzwert für ein wechselwirkungsarmes Hyperoxid-Ion im Festkörper darstellt.

In der Reihe der Tetramethyloniumhyperoxide von Stickstoff, Phosphor und Arsen wird ein Stabilitätsminimum für die Phosphorverbindung gefunden, das wahrscheinlich eine Folge der deutlich größeren C–H-Acidität des Tetramethylphosphonium-Ions im Vergleich zum Tetramethylammonium-Ion ist.

Das magnetische Moment in Tetramethylammoniumhyperoxid **1** liegt in der Größenordnung des Spin-only-Wertes und damit niedriger als in **4** und **5**. Es tritt eine magnetische Phasenumwandlung auf, die wahrscheinlich der kristallographischen Phasenumwandlung entspricht. Dabei nehmen die antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Hyperoxid-Ionen zu, was im Einklang mit dem Einfrieren ihrer Rotation steht. Der Wert des  $g$ -Faktors liegt unterhalb 60 K in der Größenordnung der Werte von **4** und **5**. Bei höheren Temperaturen zeigt er eine bei den übrigen Verbindungen nicht beobachtete Temperaturabhängigkeit und nimmt unerwartet kleine Werte an. Für dieses Verhalten konnte keine zufriedenstellende Erklärung gefunden werden.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität an Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** und Tetrabutylammoniumhyperoxid **5**, aus dem das Ammoniak im dynamischen Vakuum entfernt wurde, zeigen, dass in diesen Verbindungen keine kooperativen Effekte auftreten. Das magnetische Moment in beiden Verbindungen ist größer als für den Spin-only-Fall zu erwarten ist. Dies ist eine Folge der Spin-Bahn-Kopplung aufgrund der ungleichen Besetzung zweier entarteter Zustände im Hyperoxid-Ion. Das magnetische Moment erreicht dabei nicht den theoretisch maximalen Wert für vollständige Entartung der Zustände, da diese im Kristallfeld aufspalten. Die Größe des magnetischen Moments wird durch den  $g$ -Faktor, den man aus Messungen der elektronenparamagnetischen Resonanz erhält, bestätigt.

Die Hyperoxid-Ionen in **4** und **5** sind also untereinander weitgehend wechselwirkungsfrei. Damit können die untersuchten physikalischen Eigenschaften als repräsentativ für das „freie“ Hyperoxid-Ion betrachtet werden.





# 3 Ionenaustauschreaktionen zur Darstellung neuer Auride

## 3.1 Einleitung

Vor sechzig Jahren berichtete Sommer erstmals von einer intermetallischen Verbindung aus Cäsium und Gold, die keinen Metallglanz zeigt [100]. Die Legierung der Zusammensetzung CsAu kristallisiert unter Volumenkontraktion von 39% im CsCl-Typ [101, 102] und weist halbleitende Eigenschaften mit einer Energielücke von 2.6 eV auf [101, 103, 104]. Bereits diese Ergebnisse entsprechen nicht den Erwartungen an eine typische intermetallische Verbindung. Sie können jedoch dahingehend gedeutet werden, dass weitgehende Ladungstrennung zwischen den beiden Elementen vorliegt. Zum Einen ist Cäsium eines der elektropositivsten Elemente überhaupt. Des Weiteren ist die Elektronenaffinität von Gold aufgrund von relativistischen Effekten unerwartet groß [105]. Seine Elektronegativität nach Pauling erreicht fast den Wert von Iod (s. Tabelle 3.1). Aus den Elektronegativitäten lässt sich abschätzen, dass die Ionizität von CsAu 50% beträgt. Das ist vergleichbar zum Wert von 56% für CsCl auf derselben Skala [106]. Damit erscheint eine ionische Formulierung der Bindungsverhältnisse im CsAu mit Gold als anionischer Komponente und die Benennung der Verbindung als Cäsiumaurid durchaus gerechtfertigt. Die Valenzelektronenkonfiguration des Goldes ist dann  $5d^{10}6s^2$  mit der bekanntermaßen stabilen vollbesetzten  $s$ -Schale.

Diese Deutung der Bindungsverhältnisse in CsAu wurde in der Folge kontrovers diskutiert. In den 1970er Jahren erschien eine Reihe von Arbeiten, die darauf hinwiesen, dass in CsAu wirklich ein  $\text{Au}^-$ -Ion vorliegt. So schmilzt CsAu bei  $590^\circ\text{C}$  zur einer leitfähigen Schmelze [106], deren Leitfähigkeit auf dem Transport von einwertigen Ionen beruht [107]. Untersuchungen der Bandstruktur von festem CsAu zeigten, dass ein signifikanter Ladungstransfer stattfindet, wobei die negative Ladung sich hauptsächlich

Tabelle 3.1: Überblick über Elektronegativitäten und -affinitäten der Halogene, von Gold und Cäsium.

	F	Cl	Br	I	Au	Cs
Pauling-Elektronegativität	3.98	3.16	2.96	2.66	2.54	0.7
Elektronenaffinität, eV	3.40	3.62	3.37	3.06	2.31	0.47

am Goldatom befindet [108]. Vergleichende ESCA-Messungen an Verbindungen, in denen Gold in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt, führten dann zu der Schlussfolgerung, dass das Gold in CsAu (und dem verwandten RbAu) tatsächlich in der Oxidationsstufe -1 vorliegt [109]. Messungen der kernmagnetischen Resonanz in Kombination mit eingehenden röntgenographischen Untersuchungen lassen darauf schließen, dass die Hauptquelle für die Elektronen im Leitungsband von CsAu überschüssiges Cäsium ist, das homogen in der Struktur verteilt ist [110]. Das CsAu-Molekül konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Aus diesen Messungen erhielt man erstaunlich hohe Werte für die Bindungsenergie des Moleküls, die mit einer ionischen Bindung in Einklang zu bringen sind [111, 112]. Neuere theoretische Arbeiten unterstützen die ionische Formulierung für CsAu [113, 114].

In den letzten zehn Jahren wurden eine Reihe von ternären Verbindungen dargestellt. Zunächst gelang die Synthese der Alkalimetallauridoxide  $M_3AuO$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) [115, 116]. Die Rubidium- und die Cäsiumverbindung ist im Zuge einer klassischen festkörperchemischen Reaktion des Alkalimetallaurids mit dem Alkalimetalloxid durch Interdiffusion der Ionen erhältlich. Alle drei Verbindungen entstehen auch durch Umsetzung von Alkalimetalloxid mit elementarem Alkalimetall und Gold. Der Valenzzustand des Goldes in diesen Verbindungen wurde mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht [117, 118]. Zusammen mit Messungen der optischen Absorption zeigt sich, dass der anionische Charakter des Goldes im Cäsiumauridoxid etwas stärker ausgeprägt ist als im Cäsiumaurid, während die Kalium- und Rubidiumverbindung bereits metallische Eigenschaften aufweisen [119]. Die Alkalimetallauridaurate  $Rb_5Au_3O_2$  und  $M_7Au_5O_2$  ( $M = Rb, Cs$ ) entstehen im Zuge einer baseninduzierten Disproportionierung von elementarem Gold und enthalten die Gold(I)-haltige Auratgruppe  $AuO_2^{3-}$  neben

dem Aurid-Ion [120, 121]. Bei diesen Reaktionen zeigt sich, dass die Analogien zwischen Gold und den Halogenen sich nicht nur auf die weiter unten diskutierte kristallchemische Ähnlichkeit zwischen dem Aurid- und dem Bromid-Ion beschränken, sondern sich auch auf das chemische Verhalten erstrecken [122].

Als quaternäre Phasen sind das gemischte Auridoxid  $\text{Cs}_2\text{RbAuO}$  [123] und das Aluminat-Aurid  $\text{Rb}_8\text{AlO}_4\text{Au}_3$  [124] bekannt. Neben diesen Verbindungen, in denen das Gold als isoliertes Anion vorliegt, sind eine Reihe von anderen binären Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Gold-Legierungen mit metallischen Eigenschaften bekannt, in denen das Gold Ketten und Schichten bildet [125–127]. Daneben existieren noch die ternären Verbindungen  $\text{Ca}_3\text{AuN}$  [128], das metallisch leitfähig ist und im kubischen Perowskit-Typ kristallisiert, und  $\text{Ca}_2\text{AuN}$  [129], das Zickzack-Ketten aus Goldatomen enthält.

Frühe elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass Gold unter reduzierenden Bedingungen in flüssigem Ammoniak in Lösung geht und wahrscheinlich in Form des monoatomaren Aurid-Ions vorliegt [130, 131]. Damit ist das Aurid-Ion das bisher einzige bekannte monoatomare Metallanion, das in flüssigem Ammoniak existenzfähig ist [132]. Das Reduktionspotential des Aurid-Ions reicht dabei fast an das der solvatisierten Elektronen der klassischen Lösungen von Alkalimetallen in Ammoniak heran [130]. Mit dem in großen Mengen zur Verfügung stehenden Cäsiumaurid eröffnet sich die Möglichkeit einer präparativen Chemie des Aurid-Ions in Lösung. Aus den farblos bis schwach gelblichen Lösungen des goldbraunen Cäsiumaurids in flüssigem Ammoniak kann ein charakteristisch blaues Ammoniakat isoliert werden [133]. Als einzig weitere Reaktion ist die Bildung der von Cryptanden komplexierten Alkalimetallauride bekannt [134]. Die Chemie des Aurid-Ions in flüssiger Phase steht also erst am Anfang. In der Folge soll nun das Potential des erfolgreich bei den Ozoniden und Hyperoxiden angewandten Ionenaustauschverfahrens zur Synthese von neuen Verbindungen des Aurid-Ions mit größeren Kationen untersucht werden.

Bei der Auswahl der Kationen spielen ähnliche Überlegungen eine Rolle, wie bei der Synthese der Hyperoxide in Kapitel 2. Ein größerer Ionenradius als beim Cäsium sollte die Ladungstrennung erhöhen und Untersuchungen der Eigenschaften des weitgehend wechselwirkungsfreien Aurid-Ions ermöglichen. Gleichzeitig muss das gewählte Kation

möglichst beständig gegen die reduzierende Wirkung des Aurid-Ions sein. Die Wahl fällt damit logischerweise zunächst wieder auf das Tetramethylammonium-Ion. Wie die Alkalimetallkationen zeichnet es sich durch einen weitgehend inerten Charakter aus, der u.a. die hohe Stabilität des Tetramethylammoniumozonids, das thermisch stabiler als Cäsiumozonid ist, begründet. Der Ionenradius des Tetramethylammonium-Ions ist größer als der des Cäsiumkations. Außerdem ist die Ladung über das Molekülgerüst verteilt. Die Voraussetzungen für eine größtmögliche Ladungstrennung zwischen Kation und Anion sind damit erfüllt.

Außerdem wird die Reaktion mit einer Reihe von Derivaten des Tetramethylammonium-Ions und seinen höheren Homologen untersucht.

## 3.2 Darstellungen und chemische Eigenschaften von Tetramethyloniumauriden

Als Ausgangsmaterial für Reaktionen mit dem Aurid-Ion bietet sich Cäsiumaurid an, das man leicht im Grammmaßstab durch Reaktion der Elemente bei 200°C oder in flüssigem Ammoniak erhält. Außerdem kann Cäsiumaurid einkristallin durch Umsetzung von Cäsiumazid mit elementarem Gold gewonnen werden [102]. Reines Cäsiumaurid ist hellgelb bis goldbraun. Oberflächlich oxidiertes CsAu ist schwarz glänzend [126].

Bei Umsetzung der Elemente in flüssigem Ammoniak entstehen zunächst große Kristalle von Cäsiumaurid-Ammoniakat, die dann durch Aufkochen in Lösung gebracht werden. Das aus dem Filtrat dieser Lösung gewonnene Produkt enthält kleine Mengen von Gold und Cäsiumamid als Verunreinigung. Die Bildung von Cäsiumamid scheint eine logische Folge des eingesetzten geringen Überschusses von Cäsium. Das gefundene Gold ist allerdings höchstwahrscheinlich durch Reaktion von Cäsiumaurid mit dem Lösemittel entstanden, die daneben ebenfalls zur Bildung von Cäsiumamid führt. Da für Auridlösungen bei erhöhter Temperatur langsame Zersetzung beobachtet wurde [134], ist es denkbar, dass die Temperatur beim Lösen des Cäsiumaurid-Ammoniakats zu hoch war.

Das durch Umsetzung der Elemente gewonnene Cäsiumaurid ist nach Extraktion in flüssigem Ammoniak unter genauer Temperaturkontrolle röntgenrein und wird in den folgenden Umsetzungen eingesetzt.

Im Gegensatz zu den potentiell oxidierend wirkenden Hyperoxiden und Ozoniden besitzen Lösungen des Aurid-Ions reduzierende Wirkung. Es kann daher aufgrund der positiven Erfahrungen mit den genannten beiden Stoffklassen nicht zwangsläufig auf eine Eignung des eingesetzten Ionenaustauschers in diesem Milieu geschlossen werden.

Tatsächlich bedeckt sich das Ionenaustauscherharz bei allen durchgeführten Reaktionen direkt nach Kondensation des Ammoniak mit einer schwarzen Schicht aus Gold. Die Lösung darüber bleibt bei den untersuchten Ammonium-Derivaten mit Alkylketten als Substituenten, also beim Tetramethylammonium und Tetrabutylammonium, und beim Tetramethylarsonium farblos. Tetramethylammoniumaurid gewinnt man in Form farbloser Kristalle durch schonendes Eindampfen der Lösung. Im Falle des Tetramethylarsoniumaurids bilden sich in hochkonzentrierten Lösungen farblose nadelförmige Kristalle. Beim weiteren Eindampfen erhält man ein farbloses Pulver. Die Lösungen des Tetrabutylammoniumaurids und des Tetramethylphosphoniumaurids zerfallen beim Einengen unter Ausscheidung von Gold. Dagegen bilden sich bei den Ionenaustauschreaktionen, in denen der Ionenaustauscher mit Kationen beladen ist, die aromatische Gruppen als Reste am Ammonium-Ionen enthalten, farbige Lösungen. Setzt man mit Trimethylphenylammonium- bzw. Benzyltrimethylammonium-Ionen beladenen Ionenaustauscher ein, so ist die Lösung über den Ionenaustauscherkugeln zunächst dunkelgrün bzw. gelb-grün und nach der Filtration dann gelb bis gelb-grün. Nach dem Eindampfen bleibt ein hochviskoser, tiefbrauner Rückstand zurück, wie es typisch für organische Zersetzungsprodukte ist.

Tetramethylammoniumaurid **6** ist eine äußerst instabile Substanz, die sich spontan bei Kontakt mit Luft entzündet. Beim Homogenisieren mit einem zuvor gut ausgeheizten und im Argongegenstrom auf die Endtemperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  gebrachten Glasstab wurde regelmäßig bei Kontakt des Glasstabes mit der Substanz explosionsartige Zersetzung beobachtet. Das Zersetzungsprodukt besteht hauptsächlich aus elementarem Gold. Daher wurde **6** bei  $-196^{\circ}\text{C}$  homogenisiert. Auch unter diesen Bedingungen tritt bereits in geringem Umfang Zersetzung ein, die man an einer leichten Graufärbung

der Substanz und dem Auftreten der Beugungsreflexe von Gold im Pulverdiffraktogramm erkennt. Sie ist wahrscheinlich eine Folge des beim Homogenisieren auftretenden Druckes. Der Versuch, eine Pille für infrarotspektroskopische Messungen herzustellen, führt nach Anlegen von Druck ebenfalls nur zu einer undurchsichtigen, schwarzen Probe.

Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 3.1) einer in einer Kapillaren abgeschmolzenen Probe von **6** zeigt schwach die Reflexe von elementarem Gold. Lagert man die Probe bei Raumtemperatur, so sind diese bereits nach 12 Stunden merklich intensiver. Nach zwei Wochen besteht der kristalline Anteil der Probe fast ausschließlich aus Gold.

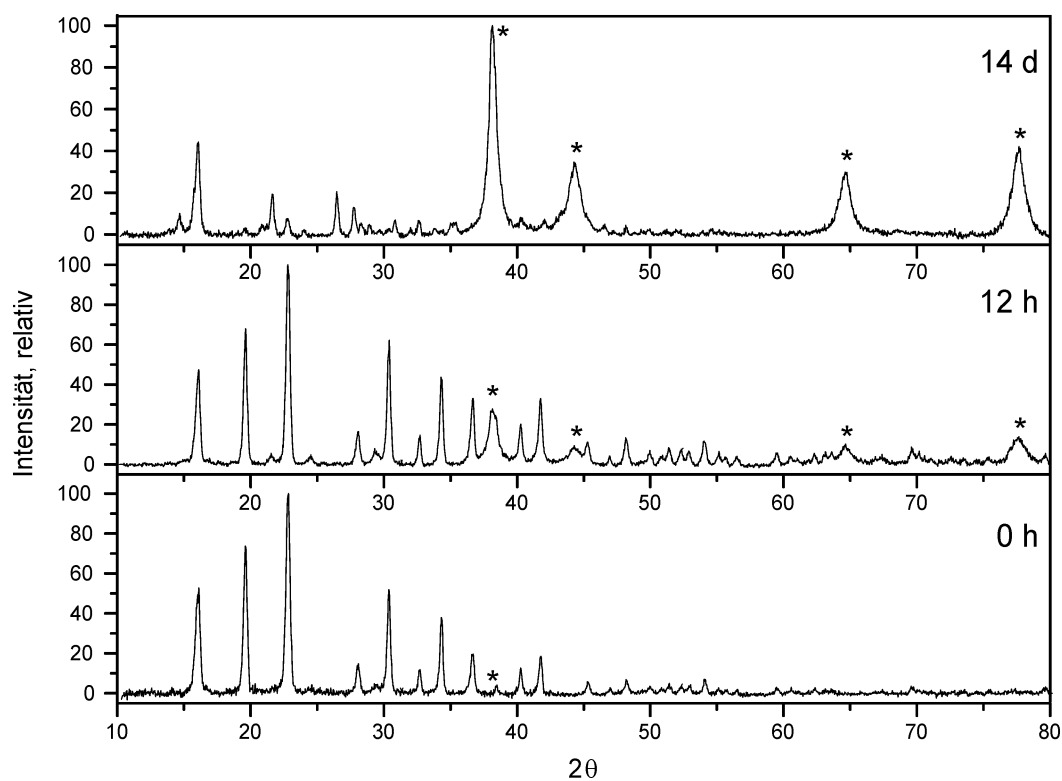


Abbildung 3.1: Pulverdiffraktogramm von **6** nach 0 Stunden, 12 Stunden und 14 Tagen bei Raumtemperatur. Die Gold-Reflexe sind mit \* gekennzeichnet.

Dieser thermischen Labilität Rechnung tragend wird Tetramethylammoniumaurid **6** bei  $-55^{\circ}\text{C}$  gelagert. Unter diesen Bedingungen beobachtet man auch nach Monaten keine weitere Zersetzung.

### 3.3 Kristallstruktur von Tetramethylammonium-aurid

Tetramethylammoniumaurid **6** kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $P4/nmm$ . Die Elementarzelle ist in Abb. 3.2 dargestellt. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Ausdehnungsparameter und Bindungslängen von **6** sind in Tabellen A.27 bis A.30 wiedergegeben.

Das Tetramethylammonium-Ion entspricht mit C–N-Bindungslängen von 1.481(6) Å und C–N–C-Winkeln von 109.1(5)° und 109.6(2)° den Erwartungen. Jedes Goldatom in **6** ist von acht Tetramethylammonium-Ionen umgeben und umgekehrt. Es liegen vier kurze Au···H-Abstände von 2.92(10) Å, acht längere von 3.30(4) Å und weitere acht von 3.35(6) Å vor. Die kürzesten Au···C-Abstände sind viermal 3.663(1) Å und viermal 3.849(1) Å. Die nächsten Au···Au-Abstände betragen zweimal 5.433(3) Å und viermal 5.568(1) Å.

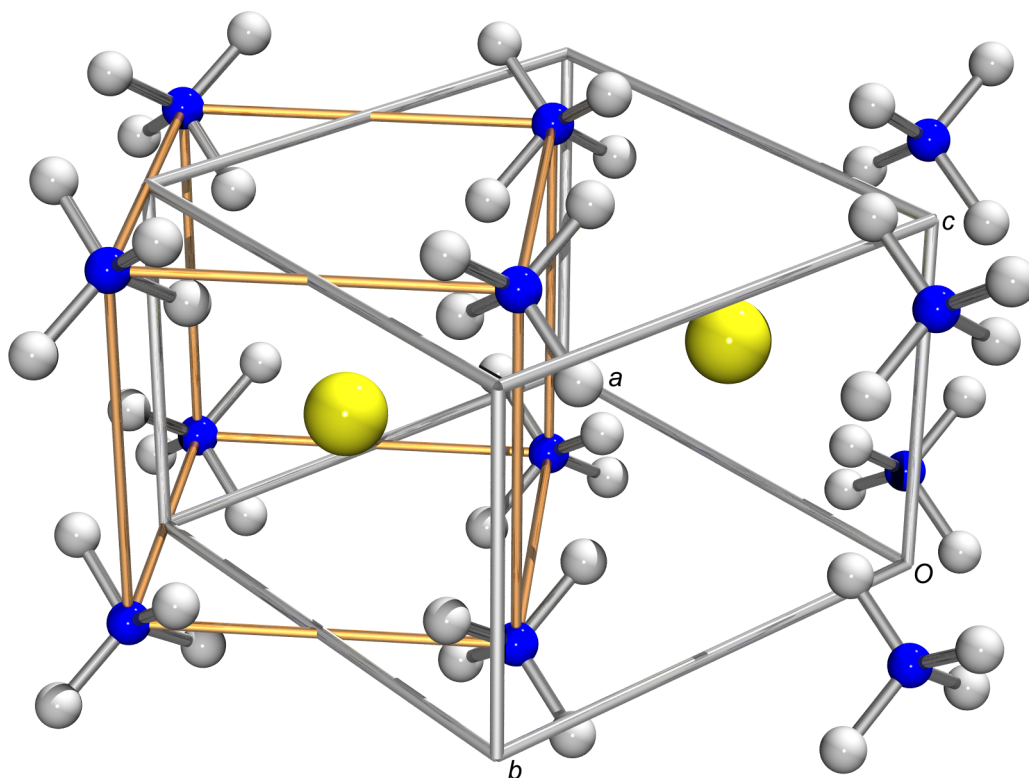


Abbildung 3.2: Elementarzelle von Tetramethylammoniumaurid **6**. Die Cäsiumchlorid-Typ-Subzelle ist mit orangefarbenen Linien eingezeichnet.

Die Stickstoffatome in **6** bilden ein angenähert kubisches Gitter mit Kantenlängen von zweimal 5.373(2) Å und einmal 5.433(3) Å. Erstere entsprechen jeweils der halben Flächendiagonalen der tetragonalen Elementarzelle in der *ab*-Ebene, letztere entspricht der *c*-Achse. Damit lässt sich die Struktur von **6** vom CsCl-Typ ableiten (vgl. Abb. 3.2). Die Stickstoffatome liegen auf den Cs-Lagen, während die Goldatome aus dem Zentrum des Parallelepipeds ausgelenkt sind. Diese Auslenkung wird durch die Methylgruppen verursacht, von denen vier aus einer Richtung zum Aurid-Ion hin orientiert sind. Eine strukturelle Verwandtschaft von Tetramethylammoniumsalzen zum CsCl-Typ wurde bereits für Tetramethylammoniumperchlorat [135], -hexafluorophosphat [136] und -bromid [137] beschrieben. Tatsächlich ist die Struktur von **6** isotyp zu der von Tetramethylammoniumbromid.

Nimmt man den kürzesten Au···H-Kontakt in **6** und subtrahiert den van der Waals-Radius des Wasserstoffatoms von einem Å, so lässt sich der Radius des Aurid-Ions zu 1.9 Å abschätzen.

Die Koordination des Aurid-Ions mit Wasserstoffatomen ist Abb. 3.3 zu entnehmen. Im isostrukturellen Tetramethylammoniumbromid wurden Wasserstoffbrücken-

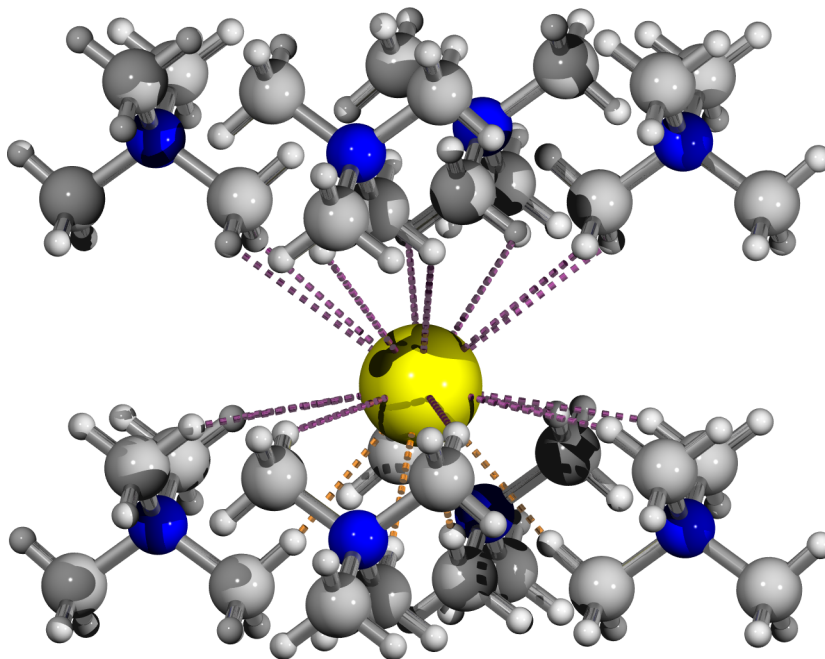


Abbildung 3.3: Kurze Au···H-Abstände in **6** (orangefarben gestrichelte Linien: < 3 Å, purpurfarben gestrichelte Linien: 3 Å–3.4 Å).



bindungen zwischen den Methylgruppen und dem Bromid-Ion gefunden [138]. Da die  $\text{Br}\cdots\text{H}$ -Abstände in diesem von vergleichbarer Länge sind wie die  $\text{Au}\cdots\text{H}$ -Abstände in **6**, erscheint es möglich, dass diese kurzen  $\text{Au}\cdots\text{H}$ -Abstände Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Aurid-Ion und den Tetramethylammonium-Ionen darstellen. Wie bei der Diskussion der kurzen Abstände in den Hyperoxiden soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, dass insbesondere bei quaternären Methylgruppen häufig kurze  $\text{N}^+-\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}^-$ -Kontakte beobachtet werden, die keine Wasserstoffbrückenbindung darstellen, sondern eine Folge der Coulomb-Anziehung zwischen den Ionen sind. Der  $\text{H}\cdots\text{X}^-$ -Kontakt hält in diesem Fall das Anion sogar von einer weiteren Annäherung an das Zentrum der positiven Ladung ab [73].

### Diskussion des Zwillingsgesetzes

Alle beobachteten Reflexe von **6** lassen sich mit einer kubisch-innenzentrierten Elementarzelle mit  $a \approx 10.7 \text{ \AA}$  indizieren. Im reziproken Gitter erkennt man jedoch, dass nicht alle Gitterpunkte mit beobachteten Reflexen besetzt sind, sondern dass man das Beugungsmuster durch Kombination zweier um  $120^\circ$  gedrehter Gitter erzeugen kann (Abb. 3.4). Die Reflexe dieser beiden Gitter überlagern sich entweder oder liegen isoliert. Es handelt sich also um retikuläre pseudomeroedrische Verzwillingung.

Die Transformationsmatrix, die man aus den Orientierungsmatrizen der beiden Komponenten erhält, lautet

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} -0.5 & -0.5 & 1 \\ 0.5 & 0.5 & 1 \\ -0.5 & 0.5 & 0 \end{pmatrix}$$

und entspricht einer  $3+$ -Rotation um die  $[-111]$ -Diagonale der pseudokubischen Superzelle. Bezogen auf die tatsächliche Zelle erhält man für die Basisvektoren der zweiten Komponente

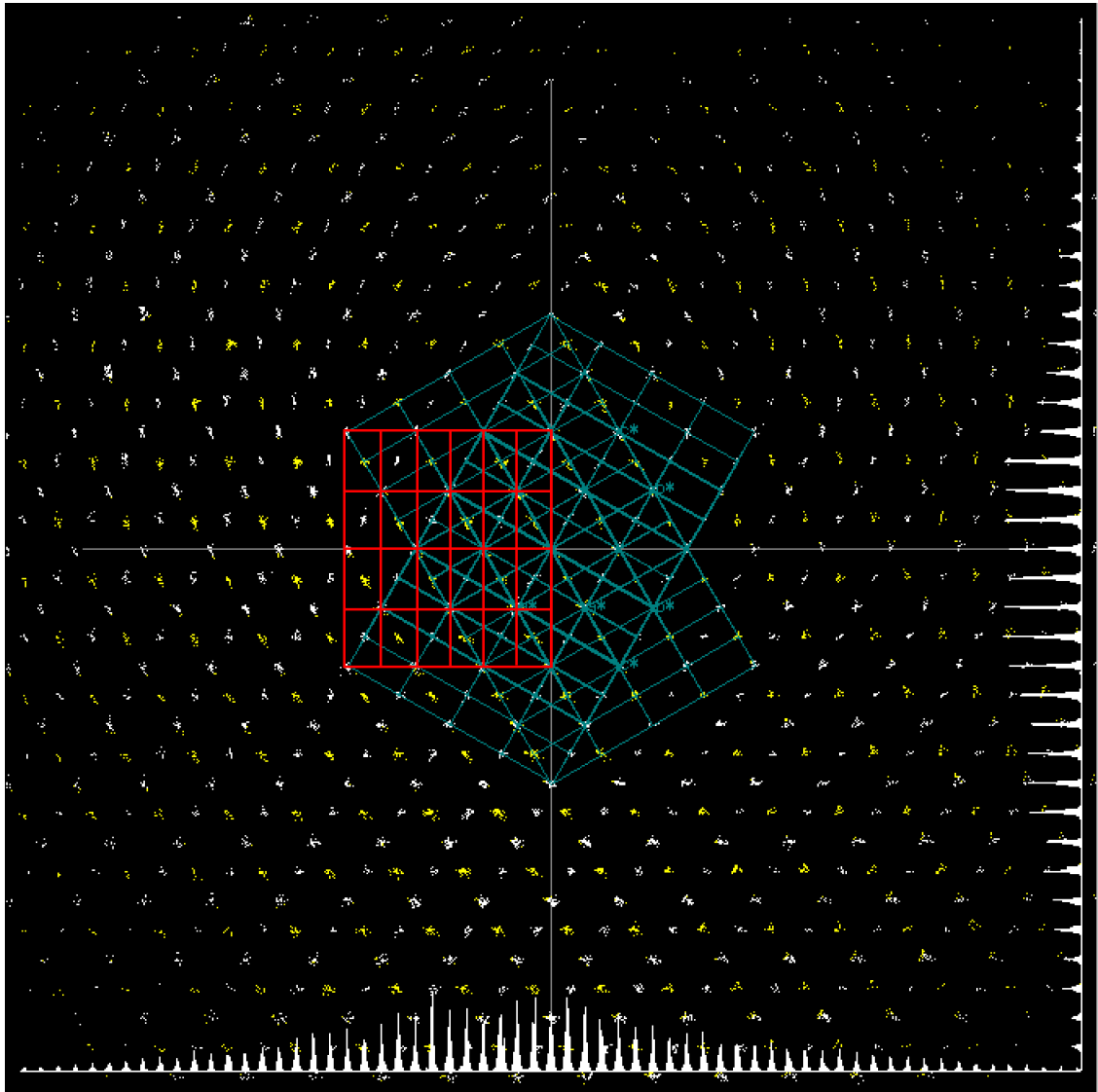


Abbildung 3.4: Reziprokes Gitter von **6**. Die Gitter der beiden Zwillingskomponenten sind blau, das der hypothetischen dritten Komponente rot eingezeichnet.

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'' \\ \vec{b}'' \\ \vec{c}'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.5 & -0.5 & 1 \\ 0.5 & 0.5 & 1 \\ -0.5 & 0.5 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}$$

$$\vec{a}'' = -\frac{1}{2}\vec{a} - \frac{1}{2}\vec{b} + \vec{c}$$

$$\vec{b}'' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \vec{c}$$

$$\vec{c}'' = -\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b}$$

Anschaulich kann man beide Komponenten ineinander überführen, indem man das erste Individuum zunächst um  $90^\circ$  um die  $[-110]$ -Achse der ersten Komponente dreht, gefolgt von einer  $90^\circ$ -Rotation um die  $c$ -Achse der zweiten Komponente.

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}^1 \cdot \mathbf{M}^2 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 & 1 \\ 0.5 & 0.5 & -1 \\ -0.5 & 0.5 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.5 & -0.5 & 1 \\ 0.5 & 0.5 & 1 \\ -0.5 & 0.5 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Transformationen sind in Abb. 3.5 dargestellt. Durch die erste Operation werden die Basisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  in

$$\vec{a}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \vec{c}$$

$$\vec{b}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} - \vec{c}$$

$$\vec{c}' = -\frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b}$$

überführt. Die anschließende Drehung um die neue  $c$ -Achse ist in der Symmetrie der Kristallstruktur enthalten und hängt nur mit der Festlegung der Achsen im Koordinatensystem der zweiten Komponente zusammen. Damit ist das eigentliche Zwillingsgesetz eine Rotation um  $90^\circ$  um die  $[-110]$ -Achse der ersten Komponente (Abb. 3.6).

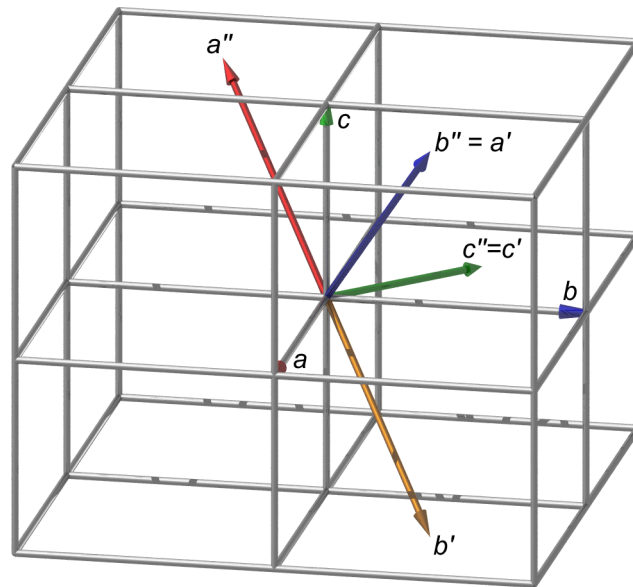


Abbildung 3.5: Transformation der Basisvektoren von Komponente 1 von **6** in die Basisvektoren von Komponente 2.

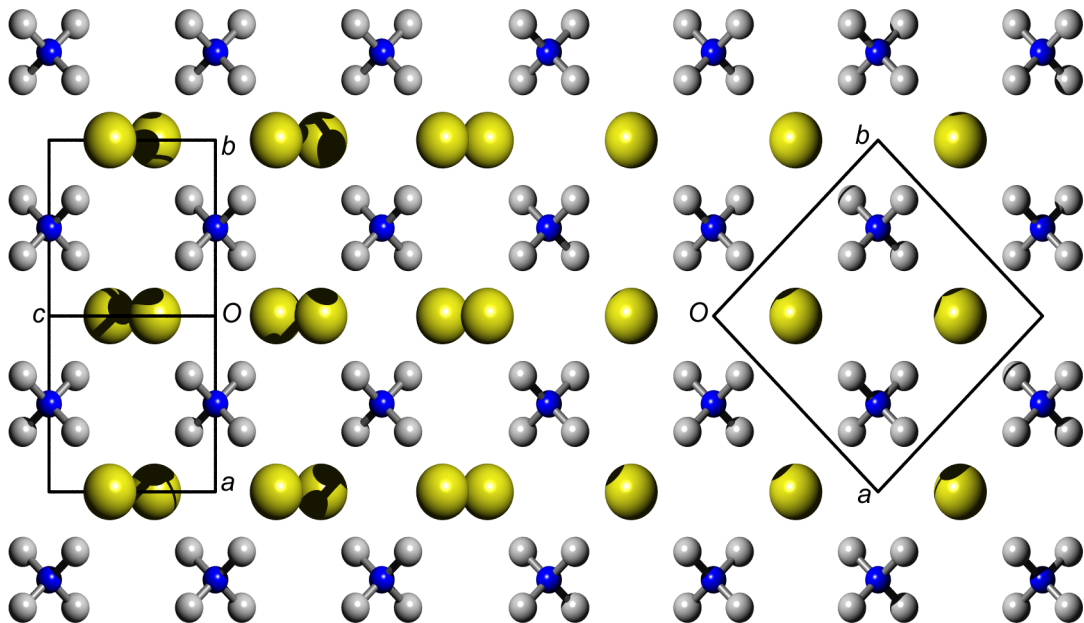


Abbildung 3.6: Überführung der beiden Zwillingskomponenten von **6** ineinander durch Rotation um  $90^\circ$  um die Flächendiagonale der  $ab$ -Ebene.

### Rietveld-Verfeinerung

Ursprünglich wurde die Struktur von **6** durch Röntgenstrukturanalyse an einer polykristallinen Probe aufgeklärt. Das Pulverdiffraktogramm lässt sich tetragonal indizieren. Ein Vergleich des Volumens der Elementarzelle mit literaturbekannten Tetramethylammoniumsalzen führt zu einer recht guten Übereinstimmung mit Tetramethylammoniumbromid, das als Strukturmodell verwandt wurde.

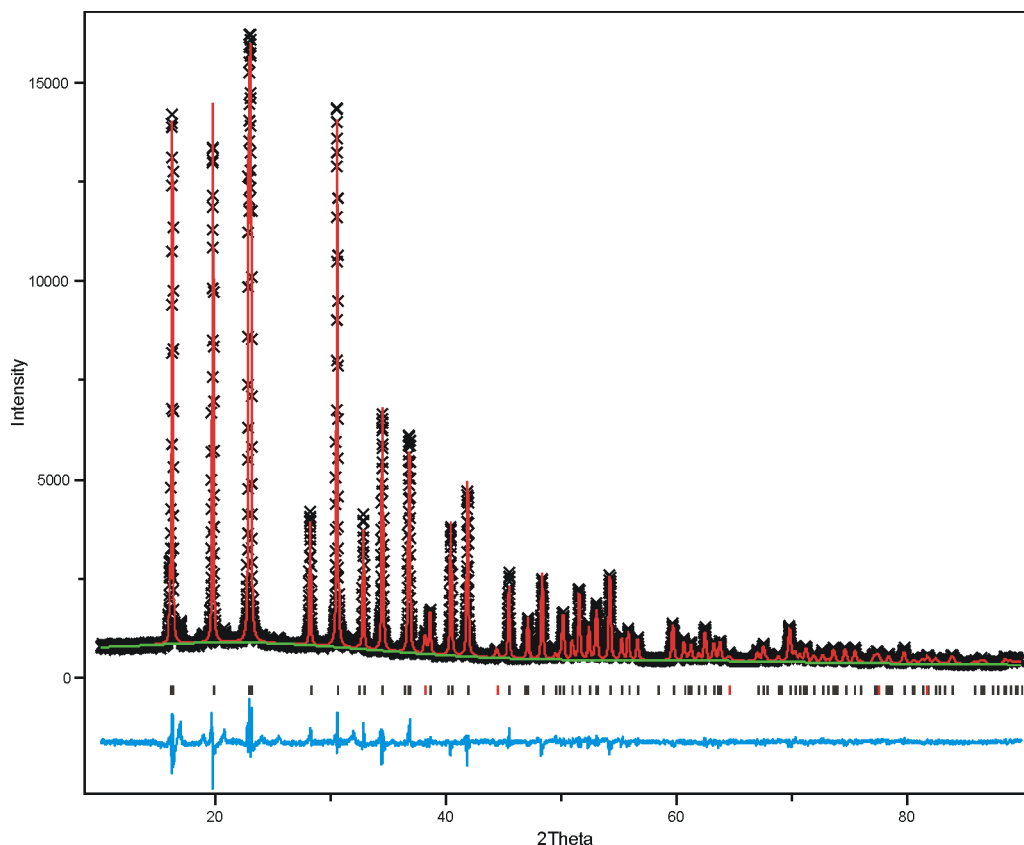


Abbildung 3.7: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von **6** (oben: gemessene Intensität (×) und berechnete Intensität (durchgezogene Linie); Mitte: Reflexlagen von **6** (schwarz) und Au (rot); unten: Differenzplot).

Das Pulverdiffraktogramm einer bei  $-70^{\circ}\text{C}$  gemessenen Probe wurde Rietveld-verfeinert (Abbildung 3.7). Neben den Reflexen von **6** treten im Pulverdiffraktogramm zusätzliche Reflexe auf, die elementarem Gold und einer nicht zu identifizierenden Verunreinigung zugeordnet werden können. Für das Tetramethylammoniumaurid **6** werden die Gitterkonstanten zu  $a = b = 7.70749(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.52227(9) \text{ \AA}$  bestimmt. Die Gütefaktoren  $R_p$  und  $R_{wp}$  betragen 0.0505 und 0.0663. Die Elementarzelle der Pulverlösung

ist also geringfügig größer als die im Zuge der Einkristallstrukturanalyse gefundene. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen, bei denen die Messungen erfolgten, ist dies nicht weiter verwunderlich. Die Atomkoordinaten aus der Rietveld-Verfeinerung und der Einkristallstrukturlösung sind in Tabelle 3.2 gegenübergestellt. Die Koordinaten aus beiden Verfahren stimmen sehr gut überein.

Tabelle 3.2: Vergleich der Atomkoordinaten aus der Rietveld-Verfeinerung und der Einkristallstrukturanalyse von **6**.

Atom	Rietveld	Einkristall
Au $x$	0.75	0.75
$y$	0.75	0.75
$z$	0.3657	0.3657
N $x$	0.75	0.75
$y$	0.25	0.25
$z$	0.0	0.0
C $x$	0.75	0.75
$y$	0.0934	0.0911
$z$	0.8467	0.8418

### 3.4 Mößbauerspektroskopische Untersuchung von Tetramethylammoniumaurid

Es wurden zwei Proben, jeweils mit und ohne zusätzliche Goldfolie bekannter Masse, gemessen. Beide Proben enthalten neben dem Aurid auch elementares Gold, das bei der Homogenisierung der Substanz entsteht. Die Messwerte und Anpassungen der Kurven mit und ohne Goldzusatz sind in den Abbildungen 3.8 und 3.9 dargestellt. Eine Zusammenstellung der verfeinerten Parameter des Aurid- und des Gold(0)-Signals findet sich in Tabelle 3.3.

Die Werte der ersten Messung weichen sowohl in der Position des Gold(0)-Signals, das bei  $-1.23 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  liegen sollte, als auch der Verschiebung des Gold(-I)-Signals relativ zum Gold(0)-Signal stark von den Werten der übrigen drei Messungen ab und werden deshalb bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Es ergibt sich eine mittlere Verschie-

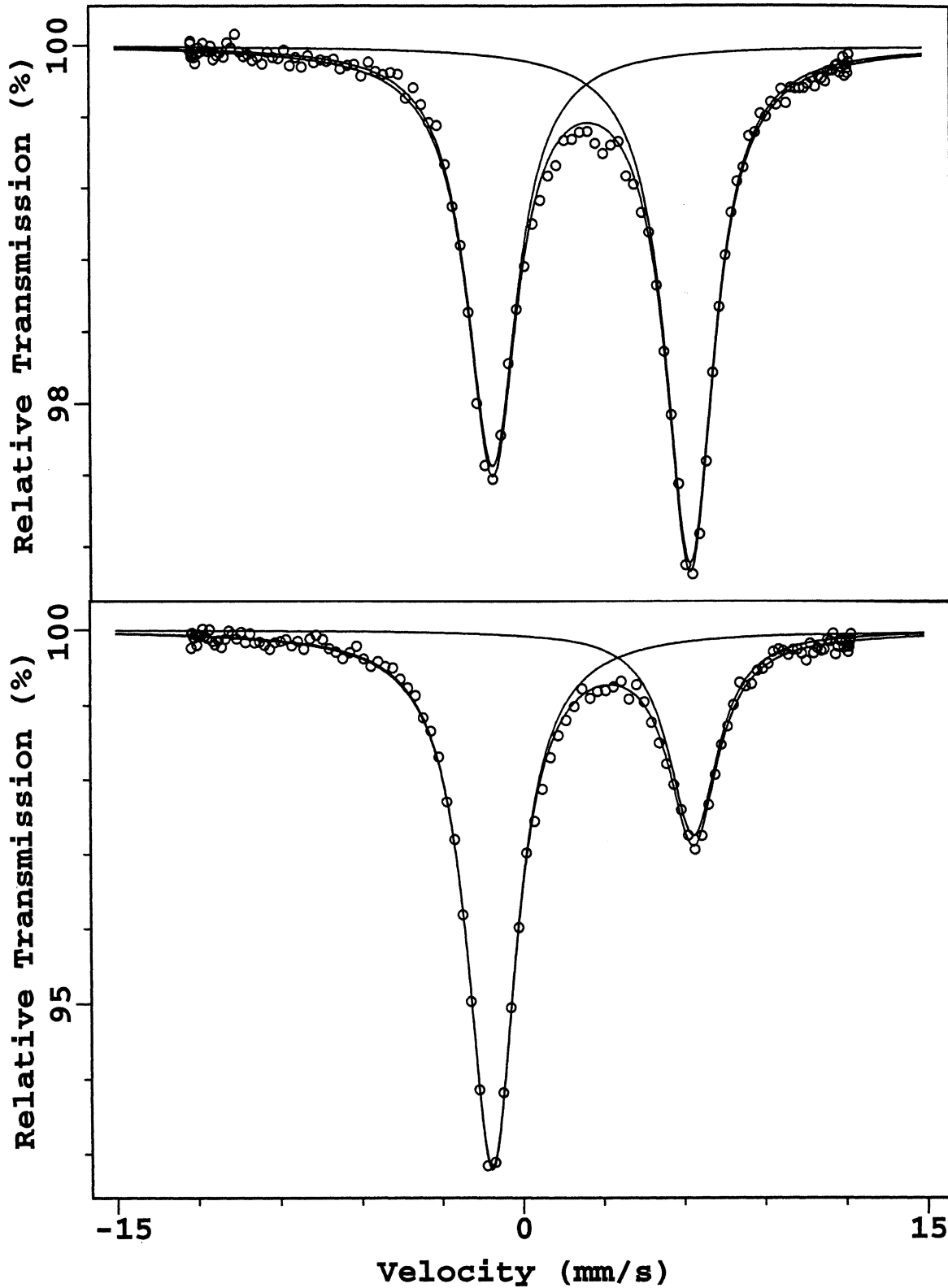


Abbildung 3.8: Mößbauer-Spektrum von Tetramethylammoniumaurid **6** (oben: Probe I, unten: Probe I mit zusätzlichem Gold).

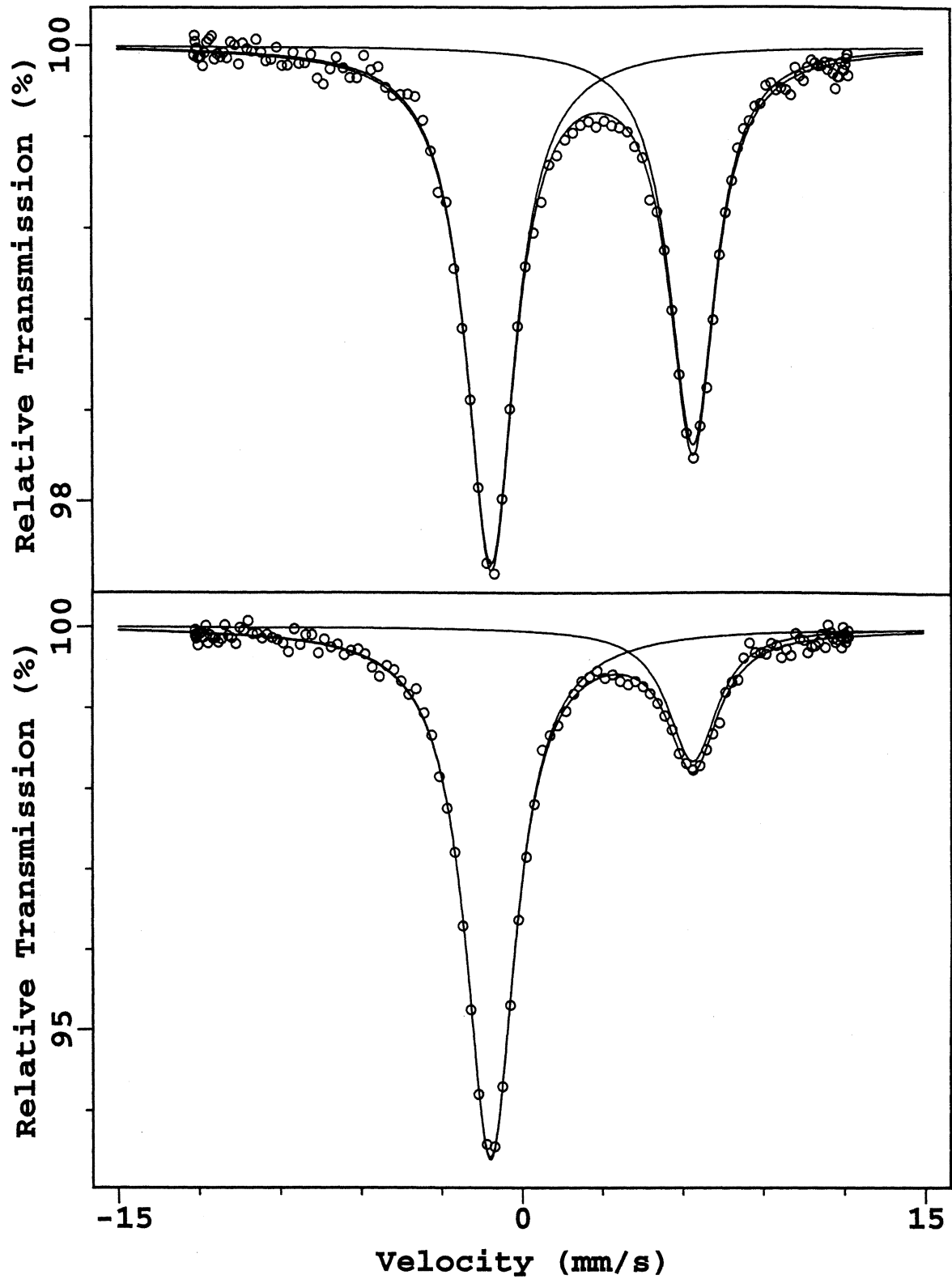


Abbildung 3.9: Mößbauer-Spektrum von Tetramethylammoniumaurid **6** (oben: Probe II, unten: Probe II mit zusätzlichem Gold).



Tabelle 3.3: Ergebnisse der Anpassungen der Mößbauer-Messungen von **6**.

Probe	Gold(0)		Gold(-I)		Differenz, mm·s <sup>-1</sup>
	$\delta_{\text{IS}}$ , mm·s <sup>-1</sup>	Linienbreite, mm·s <sup>-1</sup>	$\delta_{\text{IS}}$ , mm·s <sup>-1</sup>	Linienbreite, mm·s <sup>-1</sup>	
I, Original	-1.05(1)	1.25(3)	6.32(1)	0.91(3)	7.37(2)
I, + Gold	-1.17(1)	1.02(2)	6.35(2)	1.15(5)	7.52(3)
II, Original	-1.17(1)	1.20(3)	6.36(1)	0.88(4)	7.53(2)
II, + Gold	-1.20(1)	1.08(3)	6.36(3)	1.17(9)	7.56(4)

$\delta_{\text{IS}}$  Isomerverschiebung relativ zur Au:Pt-Quelle;  
Probe I: 435 mg, II: 187 mg.

bung des Auridsignals relativ zum Gold(0)-Signal von 7.54(3) mm·s<sup>-1</sup>, entsprechend 6.31(3) mm·s<sup>-1</sup> auf der Skala bezogen auf die Au:Pt-Quelle.

Wenn die Umgebung des Goldatoms von der idealen kubischen Symmetrie ( $m\bar{3}m$ ) abweicht, erwartet man das Auftreten einer Quadrupolaufspaltung als Folge der Wechselwirkung zwischen Kernquadrupolmoment und elektrischem Feldgradienten am Kern. Das Resonanzsignal des Gold(-I) in **6** zeigt keine Quadrupolaufspaltung. Anscheinend ist die Position des Aurid-Ions (Wyckoff-Lage  $2c$ , Lagesymmetrie  $4mm$ ) noch ausreichend hochsymmetrisch.

Es fällt auf, dass die Intensität des Gold(0)-Signals bei beiden Proben in der Größenordnung des Gold(-I)-Signals liegt. Daraus kann man allerdings aufgrund der deutlich unterschiedlichen Lamb-Mößbauer-Faktoren von Gold(0) und Gold(-I) nicht auf die jeweiligen Anteile schließen. Durch vergleichende Messungen der beiden Proben mit einer bekannten Masse zusätzlichem Gold-Metallabsorbers lässt sich abschätzen, dass elementares Gold ungefähr 14fach intensiver absorbiert als das Aurid-Ion. Die Reinheit der Proben kann man aus diesen Vergleichsmessungen ebenfalls bestimmen. Danach enthält Probe I ca. 5% und Probe II ca. 11% elementares Gold [139].

### 3.5 Untersuchungen an Tetramethylarsoniumaurid

Das Vorliegen von Gold und Arsen in der dargestellten Substanz wurde mit Hilfe von elektronendispersiver Röntgenabsorptionsspektroskopie bestätigt.

Die Diffraktogramme des polykristallinen Produktes, das man durch vollständiges Eindampfen der Lösungen erhält, unterscheiden sich bei  $-40^\circ$  und  $-100^\circ\text{C}$ . Deshalb wurde eine Kühlguinieraufnahme angefertigt, auf der zu erkennen ist, dass Tetramethylarsoniumaurid **7** eine Phasenumwandlung durchläuft (Abb. 3.10). Beim Abkühlen findet die Phasenumwandlung zwischen  $-75^\circ\text{C}$  und  $-97^\circ\text{C}$  statt, beim Aufheizen im Bereich von  $-92^\circ\text{C}$  bis  $-75^\circ\text{C}$ . Der Temperaturbereich, in dem die Phasenumwandlung stattfindet, ist damit relativ groß.

Das Beugungsmuster der Hochtemperaturphase kann im C-zentrierten monoklinen Kristallsystem indiziert werden (Abb. 3.11 und Tab. 3.4). Die beobachteten Reflexe lassen sich mit den Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  oder  $C2/m$  vereinbaren.

Tabelle 3.4: Gitterkonstanten aus der Indizierung der Hoch- und Tieftemperaturphasen von Tetramethylarsoniumaurid **7**.

Temperatur, $^\circ\text{C}$	$a$ , $\text{\AA}$	$b$ , $\text{\AA}$	$c$ , $\text{\AA}$	$\beta$ , $^\circ$	$V$ , $\text{\AA}^3$
-40	11.2375	8.9994	5.8378	93.12	589.5
-100	11.9044	8.0223	6.0138	92.07	573.9

Das Pulverdiffraktogramm der Tieftemperaturphase lässt sich ebenfalls monoklin indizieren (Abb. 3.11 und Tab. 3.4). Die  $b$ -Achse ist stark verkleinert, während die  $a$ -Achse und  $c$ -Achse größer als in der Hochtemperaturphase sind. Es ist vorstellbar,

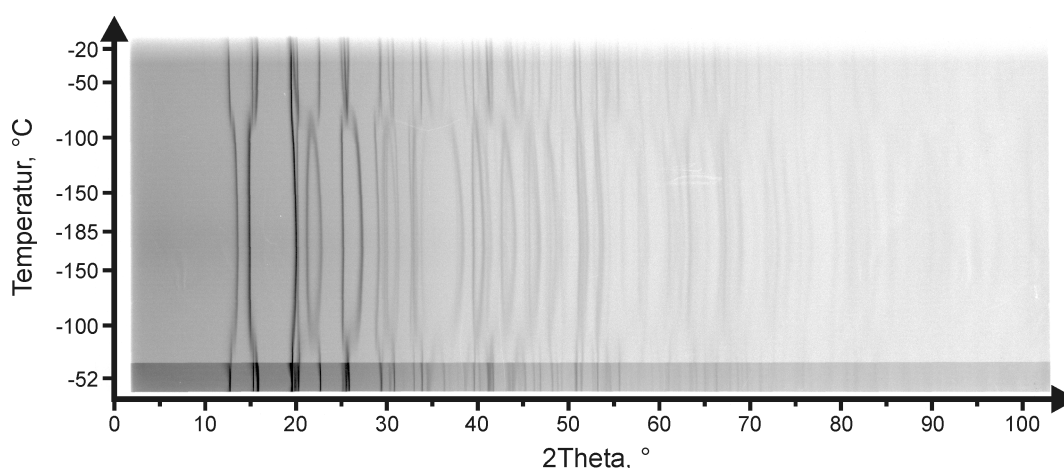


Abbildung 3.10: Kühlguinier-Aufnahme von **7** (von unten nach oben: Abkühlung auf  $-185^\circ\text{C}$ , dann Erwärmung auf  $-20^\circ\text{C}$ ).

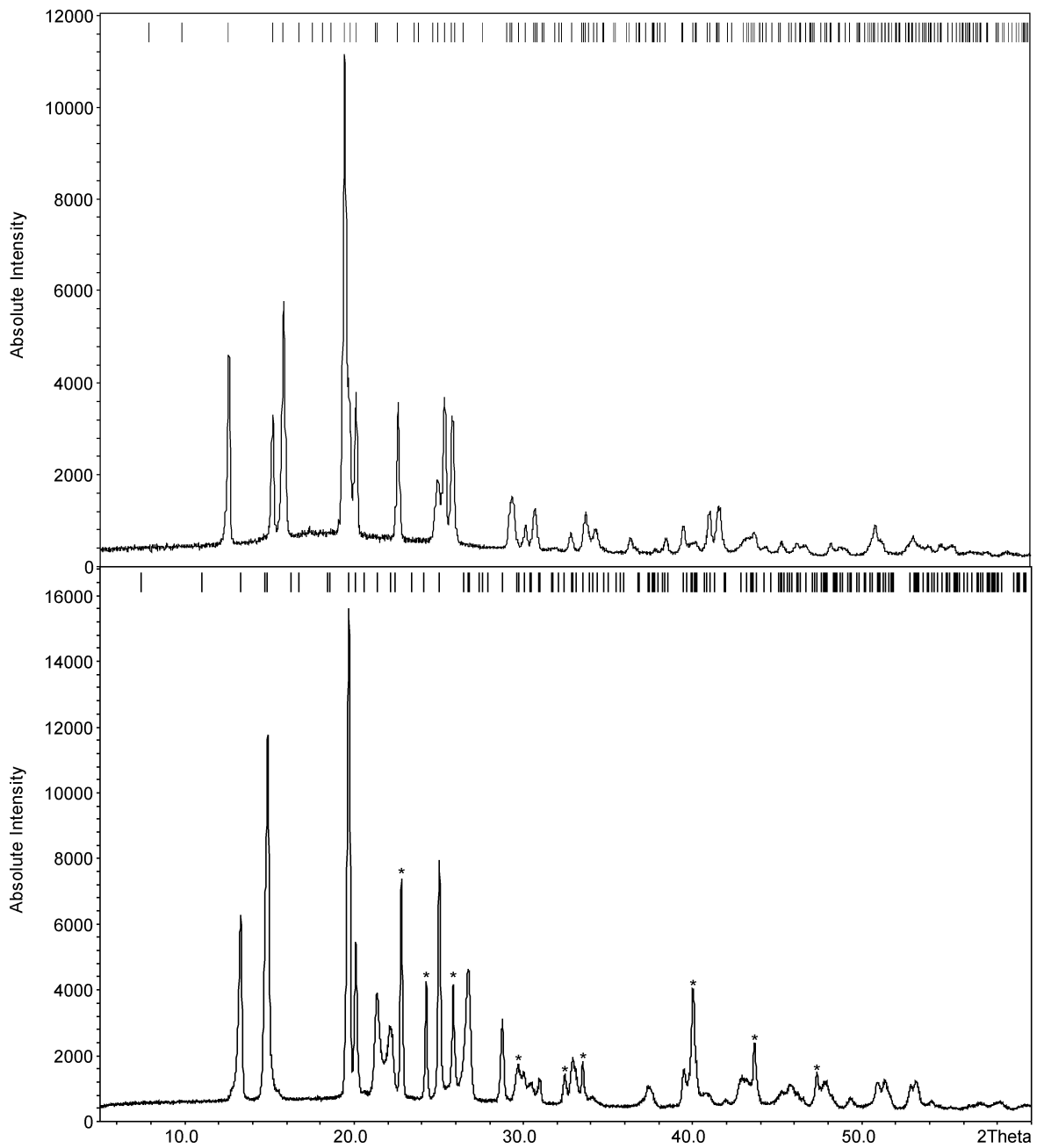


Abbildung 3.11: Pulverdiffraktogramm und Indizierung von Tetramethylarsoniummaurid **7** bei  $-40^{\circ}\text{C}$  (oben) und  $-100^{\circ}\text{C}$  (unten,  $\star$ : Eisreflexe).

dass dies eine Folge von Umorientierung der Tetramethylarsonium-Ionen ist. Erwartungsgemäß ist das Volumen der Elementarzelle in der Tieftemperaturphase kleiner als in der Hochtemperaturphase.

Der Versuch der Strukturlösung an den farblosen Nadeln, die man aus hochkonzentrierten Lösungen des Tetramethylarsoniumaurids **7** isolieren kann, war nicht erfolgreich. Die Ursache ist wahrscheinlich, dass die Phasenumwandlung durchlaufen wird, wenn der Kristall im Verlauf der Kristallsuche auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gebracht wird.

## 3.6 Diskussion

### 3.6.1 Zur Stabilität von Tetraorganyloniumauriden

Die Ergebnisse der Ionenaustauschreaktionen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Tetramethylammoniumaurid und Tetramethylarsoniumaurid sind auf die beschriebene Art und Weise zugänglich und lassen sich isolieren. Tetrabutylammoniumaurid lässt sich zwar durch Ionenaustausch darstellen und bildet eine stabile Lösung in Ammoniak, aber beim Einengen der Lösung setzt Zersetzung ein. In konzentrierteren Lösungen ist die Wahrscheinlichkeit eines Aufeinandertreffens von Kation und Anion naturgemäß größer, so dass im vorliegenden Fall die Zersetzungsreaktion erst beim Einengen sichtbar einsetzt. Da Alkylgruppen normalerweise inert gegen Reduktion sind, erscheint am wahrscheinlichsten, dass das Aurid-Ion als Base eine Hoffmann-Eliminierung der Ammoniumverbindung initiiert. Dabei müsste zunächst Goldhydrid AuH entstehen, das in kondensierter Phase nicht stabil ist und in die Elemente zerfällt [140]. Die Entwicklung von Wasserstoff wird zwar nicht direkt beobachtet, kann aber aufgrund der geringen Konzentration und des langsamen Reaktionsablaufes leicht übersehen werden. Die Instabilität der Tetramethylphosphoniumverbindung erklärt sich dann in Analogie zu dem Verhalten des Tetramethylphosphoniumhyperoxids ebenfalls durch Reaktion der beim Tetramethylphosphonium deutlich CH-aciden Methylgruppe mit dem Anion. Bei den übrigen untersuchten Reaktionen tritt die Zersetzung unter Bildung farbiger Lösungen ein. Den eingesetzten Kationen, Trimethylphenylammonium und Benzyltri-

methyammonium, ist dabei gemein, dass sie eine aromatische Gruppe tragen. Die Reduktion von Aromaten durch Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak ist als Birch-Reduktion bekannt, so dass hier ebenfalls eine Reduktion des Aromaten durch das Aurid-Ion postuliert werden kann, zumal die reduzierende Wirkung des Aurid-Ions fast die von solvatisierten Elektronen erreicht [130]. Die Farbe ist dann entweder eine Folge der dabei entstehenden ungesättigten Systeme und ihrer Folgeprodukte oder von kolloidal gelöstem Gold. In diesem Zusammenhang ist es erstaunlich, dass die Austauschreaktionen überhaupt in einigen Fällen zum Erfolg führen. Immerhin besitzt der eingesetzte Ionenaustauscher ein Polystyrol-Gerüst, und wie beschrieben bedecken sich die Ionenaustauscherkugeln an ihrer Oberfläche sofort mit einer schwarzen Schicht von Gold. Bei ausreichend kurzen Standzeiten vor der Filtration setzt sich diese Reaktion offensichtlich nicht so schnell fort, dass alle Aurid-Ionen abreagieren. Tatsächlich liegen die Ausbeuten an Tetramethylammoniumaurid immer unter 50% bezogen auf die eingesetzte Menge von Cäsiumaurid.

### 3.6.2 Strukturanalogien mit Halogeniden

Rubidium- und Cäsiumaurid kristallisieren wie CsBr im CsCl-Typ. CsAu und CsBr sind sowohl in der Schmelze wie auch im festen Zustand komplett mischbar [141, 142]. Für RbAu und RbBr gilt dies als Folge der unterschiedlichen Strukturen im Festkörper nur im flüssigen Zustand. Die ternären Alkalimetall-Gold-Sauerstoff-Verbindungen sind ebenfalls jeweils isostrukturell zu den entsprechenden Alkalimetall-Brom-Sauerstoff-Verbindungen. Das Aurid-Ion verhält sich in diesen Verbindungen kristallchemisch also wie ein Bromid-Ion [143].

Tetramethylammoniumaurid **6** kristallisiert isotyp zum Tetramethylammoniumbromid und untermauert damit die kristallchemische Verwandtschaft des Aurid-Ions mit dem Bromid-Ion.

Eine Gegenüberstellung der Strukturen von auridhaltigen Verbindungen und der jeweils korrespondierenden Halogenide kann Tabelle 3.5 entnommen werden.

In Kapitel 3.3 (S. 76) wurde der Ionenradius des Aurid-Ions anhand der Nächsten-Nachbarn-Abstände zu 1.9 Å abgeschätzt. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Radius

des Bromid-Ions. Des Weiteren stimmt er gut mit dem Schätzwert von 1.8 Å in der Schmelze von CsAu überein [144].

Tabelle 3.5: Überblick über Verbindungen mit monoatomarem anionischem Gold.

Verbindung	RbAu, CsAu [100–102]	K <sub>3</sub> AuO, Rb <sub>3</sub> AuO [116, 117]	Cs <sub>3</sub> AuO [115]
Farbe	blauschwarz, orange	schwarz, schwarz-grau	orange
Kristallsystem	kubisch	kubisch	hexagonal
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P6_3/mmc$
Strukturtyp	CsCl-Typ	anti-CaTiO <sub>3</sub>	anti-CsNiCl <sub>3</sub>
Isostrukturell zu	CsBr	K <sub>3</sub> BrO, Rb <sub>3</sub> BrO [143]	Cs <sub>3</sub> BrO [143]
Verbindung	Rb <sub>5</sub> Au <sub>3</sub> O <sub>2</sub> [121]	Rb <sub>7</sub> Au <sub>5</sub> O <sub>2</sub> [120]	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Au <b>6</b>
Farbe	rot	rot, orange	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	$Pbam$	$Immm$	$P4/nmm$
Strukturtyp			CsCl (verzerrt)
Isostrukturell zu	Rb <sub>5</sub> I <sub>2</sub> AuO <sub>2</sub> [145]	Rb <sub>7</sub> Br <sub>4</sub> AuO <sub>2</sub> , Rb <sub>7</sub> I <sub>4</sub> AuO <sub>2</sub> [145]	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Br [137]

### 3.6.3 Der anionische Charakter des Aurid-Ions

Das Aurid-Ion in einer Verbindung mit vollständiger Ladungstrennung hat eine abgeschlossene  $5d^{10}6s^2$ -Valenzelektronenkonfiguration. Festes Cäsiumaurid ist goldbraun [102, 110, 126]. Alle weiteren alkalimetallhaltigen Aurid-Verbindungen sind ebenfalls farbig (s. Tabelle 3.5). Die Farbe kann bei ionischer Formulierung der Bindungsverhältnisse die Folge eines Charge-Transfer-Übergangs sein. Die Bandlücke liegt dann im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Außerdem zeigen die genannten Verbindungen halbleitende Eigenschaften, die nur eine Folge räumlich ausgehnter Wechselwirkungen innerhalb des Festkörpers sein können und damit gegen das Vorliegen elektronisch isolierter Teilchen sprechen.

Tetramethylammoniumaurid **6** ist die erste farblose Verbindung, die das Aurid-Ion enthält. Damit die Absorption nicht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt, muss die Bandlücke zwischen Valenzband (HOMO) und Leitungs-

band (LUMO) in **6** größer sein als in den farbigen Auriden. Eine experimentelle Bestimmung der optischen Absorption von **6** erschien aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung und der in homogenisierten Proben enthaltenen Verunreinigung durch elementares Gold nicht praktikabel. Stattdessen wurden die Bandlücken von **6** und CsAu auf Basis der Kristallstrukturen berechnet [146]. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Berechnete Bandlücken von Tetramethylammoniumaurid **6**.

Rechen- verfahren	Bandlücke, eV	
	CsAu	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Au <b>6</b>
LDA	1.3	2.9
HF	4.8	8.0

Erfahrungsgemäß sind die Ergebnisse der LDA-Rechnung kleiner und die HF-Werte größer als die experimentell gefundenen Werte. Der tatsächliche Wert liegt also im Bereich zwischen den berechneten Werten für die beiden unterschiedlichen Verfahren. Durch Vergleich mit dem bekannten experimentellen Wert von 2.6 eV für CsAu und entsprechender Skalierung der berechneten Werte lässt sich abschätzen, dass die Bandlücke von **6** wahrscheinlich im Bereich 4.3-5.8 eV liegt. Damit liegt die Absorption im ultravioletten Bereich. Die Ergebnisse der Rechnungen bestätigen also die Farblosigkeit von **6** und die sehr viel größere Bandlücke von **6** im Vergleich zu CsAu. Die optische Transparenz von **6** ist auch Gegenstand einer kürzlich veröffentlichten theoretischen Untersuchung [147].

In der Regel beobachtet man eine Korrelation zwischen der Größe der Bandlücke und der Differenz der Elektronegativitäten von Kation und Anion. Eine große Elektronegativitätsdifferenz begünstigt ihrerseits eine hohe Ionizität der Bindung. In ionisch aufgebauten Festkörpern wird das besetzte Valenzband aus Orbitalen der Anionen und das leere Leitungsband aus Orbitalen der Kationen gebildet. Eine Anregung von Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband entspricht daher einem Rücktransfer von Ladung vom Anion auf das Kation [148, 149].

Aufgrund der Größe der Bandlücke sollte das Leitungsband in **6** unter normalen

Bedingungen vollständig leer sein. Das ist gleichbedeutend mit einer entsprechend starken Ladungstrennung zwischen Kation und Anion, also hohem ionischen Charakter der Bindungsverhältnisse in **6**. Gleichzeitig deutet die deutlich größere Bandlücke im Tetramethylammoniumaurid **6** im Vergleich zum Cäsiumaurid darauf hin, dass die Ionizität in **6** stärker ausgeprägt ist als in CsAu.

Die Mößbauer-Isomerverschiebung ist eine Folge der Änderung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen der Elektronendichte am Kern mit der Kernladung im Grundzustand und angeregten Zustand, die durch die unterschiedlichen Kernradien in Grundzustand und angeregtem Zustand verursacht wird. Prinzipiell von Nachteil ist, dass die Isomerverschiebung nur die gesamte Elektronendichte am Kern widerspiegelt. Um zu einer sinnvollen Interpretation zu gelangen, müssen also die Beiträge der einzelnen Schalen berücksichtigt werden. Für Gold-Verbindungen hat sich herausgestellt, dass die Elektronendichte am Kern besonders stark durch die Besetzung des  $6s$ -Orbitals beeinflusst wird. So führt die Übertragung eines  $6s$ -Elektrons auf das Goldatom zu einer Isomerverschiebung von etwa  $+8 \text{ mm s}^{-1}$ , während die Beiträge anderer Zustände vergleichsweise klein sind. Die Entfernung eines Elektrons aus dem  $5d$ -Orbital hat allerdings ebenfalls eine positive Isomerverschiebung zur Folge, da eine niedrigere  $5d$ -Elektronendichte die Abschirmung der  $5s$ - und  $6s$ -Orbitale verringert und diese näher an den Kern heranzieht, womit sich die Elektronendichte am Kern de facto erhöht. Der Betrag der Verschiebung soll ungefähr bei  $+1 \text{ mm s}^{-1}$  liegen. Es wird allerdings diskutiert, ob dieser Wert nicht zu klein geschätzt ist [150].

Die Verschiebung relativ zum Element setzt sich dann angenähert zusammen nach:

$$\delta_{\text{ges}} = x \cdot \delta_{6s} + y \cdot \delta_{5d} \quad (3.1)$$

mit  $\delta_{6s} \approx 8 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\delta_{5d} \approx 1 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $x = 0 - 1$  zusätzliche Elektronen im  $6s$ -Orbital,  $y = 0 - 1$  entfernte Elektronen im  $5d$ -Orbital.

Da es sich um eine Gleichung mit zwei Variablen handelt, lässt sich nicht eindeutig sagen, zu welchen Anteilen eine gemessene Isomerverschiebung durch Erhöhung der  $6s$ -Elektronendichte und/oder Verringerung der  $5d$ -Elektronendichte zustande kommt.

Die Isomerverschiebung in **6** ist nicht ganz so groß wie im Cäsiumaurid (vgl. Tab.



3.7). Gemäß Gleichung 3.1 kann dies eine Folge verringerter  $6s$ -Elektronendichte im Vergleich zur Grenzformulierung  $5d^{10}6s^2$  sein. Das würde dann bedeuten, dass der anionische Charakter des Aurid-Ions in **6** weniger stark ausgeprägt ist als im Cäsiumaurid. Es stellt sich dann allerdings die Frage, wo die Elektronendichte aus dem  $6s$ -Orbital des Goldes bleibt. Eine Rückdonierung in leere Zustände des Kations, das LUMO der Verbindung, erscheint unwahrscheinlich, da das reduzierte Tetramethylammonium-Ion nicht stabil ist.

Wie bereits in Kapitel 3.3 (S. 76) erwähnt, sind kurze C–H $\cdots$ X-Abstände in einer auf ionischen Wechselwirkungen basierenden Struktur häufig eine Folge der elektrostatischen Anziehung zwischen Kation und Anion. Daher kann nicht mit Bestimmtheit auf das Vorliegen von C–H $\cdots$ Au-Wasserstoffbrückenbindungen in **6** geschlossen werden [73]. Falls sie tatsächlich vorliegen, könnten sie allerdings zu einer Verringerung der Ladungsdichte am Gold führen.

Ein Überblick über die für Gold(-I)-Verbindungen gefundenen Isomerverschiebungen ist in Tab. 3.7 gegeben. Es fällt auf, dass für Cäsiumauridoxid, in dem der anionische Charakter des Goldes ausgeprägter sein soll als im Cäsiumaurid [119], ebenfalls eine niedrigere Verschiebung als im CsAu gefunden wird [145]. Analoges gilt für die Alkalimetallauride, in denen der Kation $\cdots$ Anion-Abstand durch Einkapseln des Kations in einen Cryptanden vergrößert ist. Dadurch wird die Kation-Anion-Wechselwirkung verringert. Für [Rb(2,2,2-crypt)]Au und [Cs(2,2,2-crypt)]Au beobachtet man eine geringere Isomerverschiebung als für die binären Phasen. Für das metallische KAu führt die Cryptandisierung dagegen zu einer deutlich größeren Isomerverschiebung, wie man es aufgrund einer Zunahme der Ladungstrennung in  $K^+$  und  $Au^-$  erwarten würde [134].

Die Mößbauer-Isomerverschiebungen der genannten Verbindungen liegen in dem Bereich des Wertes für das Tetramethylammoniumaurid **6**. Diese experimentellen Ergebnisse sprechen dafür, dass die Isomerverschiebung des Aurid-Ions mit  $5d^{10}6s^2$ -Valenzelektronenkonfiguration tatsächlich unter den Werten liegt, die für die binären Verbindungen RbAu und CsAu gefunden werden.

Eine Erklärung dafür wäre, dass im Cäsiumaurid die  $5d$ -Elektronendichte im Vergleich zu **6** verringert wäre. Eine Rückdonierung von  $5d$ -Elektronen vom Gold in leere Energieniveaus des Alkalimetalls würde dann für das Cäsiumaurid zu einer größeren

Tabelle 3.7: Überblick über Mößbauer-Messungen an Gold(-I)-Verbindungen.

Verbindung	Isomerverschiebung*, mm·s <sup>-1</sup>	Quadrupolauf- spaltung, mm·s <sup>-1</sup>	Referenz
RbAu	6.81(1)	keine	[150]
	6.74(3)	keine	[134]
	6.70(2)	keine	[133]
CsAu	7.09(6)	keine	[150]
	6.96(2)	keine	[134]
	7.00(2)	keine	[120, 133]
(2,2,2-crypt-K)Au	6.29(5)	keine	[134]
(2,2,2-crypt-Rb)Au	6.08(4)	keine	[134]
(2,2,2-crypt-Cs)Au	6.08(5)	keine	[134]
CsAu·NH <sub>3</sub>	5.96(1)	1.75(2)	[133]
K <sub>3</sub> AuO	6.31(1)	keine	[145]
Rb <sub>3</sub> AuO	6.29(1)	keine	[145]
RbCs <sub>2</sub> AuO	6.50(3)	keine	[145]
Cs <sub>3</sub> AuO	6.51(4)	keine	[145]
Rb <sub>7</sub> Au <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	Au(-I): 6.09(1)	k.A.	[121]
	Au(+I): 3.94(1)	7.24(1)	
Rb <sub>5.11</sub> Cs <sub>1.89</sub> Au <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	Au(-I): 6.16(2)	keine	[145]
	Au(+I): 3.89(1)	7.32(1)	
Rb <sub>2.28</sub> Cs <sub>4.72</sub> Au <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	Au(-I): 6.41(3)	keine	[145]
	Au(+I): 4.13(1)	7.37(2)	
Cs <sub>7</sub> Au <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	Au(-I): 5.76(1)	3.48(1)	[120]
	Au(+I): 3.21(1)	7.07(1)	
	Au(-I): 7.44(1)	k.A.	[121]
	Au(+I): 3.33(1)	6.71(1)	
	Au(-I): 6.52(1)	keine	[145]
	Au(+I): 3.65(5)	7.33(1)	
	1.52(1)	5.16(2)	
[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Au	6.31(3)	keine	diese Arbeit
CsAuO	2.54(1)	6.39(1)	[120]
Au (Referenz)	-1.261(3)	keine	[150]
	-1.23	keine	[133]

\* relativ zur Au:Pt-Quelle.

Isomerverschiebung führen als man für das freie Aurid-Ion in **6** erhält. Eine solche Wechselwirkung der  $5d$ -Energieniveaus des Goldes mit leeren Niveaus des Alkalimetalls würde auch erklären, warum die Isomerverschiebung in RbAu und CsAu abnimmt, wenn man den Kation $\cdots$ Anion-Abstand durch Einkapseln des Kations vergrößert. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion verringert. Man erwartet daher keine Verringerung der  $6s$ -Elektronendichte am Gold, sondern eher eine Zunahme der  $5d$ -Elektronendichte, wenn diese zuvor verringert war, die dann die Abnahme der Isomerverschiebung erklärt [134]. Allerdings widerspricht einer solchen Donierung von Elektronendichte aus dem Gold- $5d$ -Band an das Alkalimetallkation die Tatsache, dass die  $5d$ -Energieniveaus laut XPS-Messungen zu niedrig für einen signifikanten Ladungstransfer liegen [150]. Dies wird durch XANES-Messungen bestätigt, nach denen in CsAu und Cs<sub>3</sub>AuO keine Depopulation von  $5d$ -Zuständen auftritt [118]. Neuere XANES-Untersuchungen finden dagegen Depopulation der  $5d$ -Elektronen in einer Anzahl von intermetallischen Verbindungen von Gold, die mit wachsender Elektropositivität des anderen beteiligten Metalls zunimmt [151, 152]. So wurde auch für ZnAu das Auftreten von  $5d$ -Rückdonierung beobachtet [153], was im Widerspruch zu früheren Arbeiten steht, nach denen sowohl für ZnAu als auch CsAu keine  $5d$ -Depopulation gefunden wurde [150]. Damit kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Ergebnisse der XANES-Messungen in Bezug auf das Nichtvorliegen von Löchern im  $5d$ -Band des Goldes in CsAu ebenfalls revidiert werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass das im Vergleich zum Cäsium-Kation weichere Tetramethylammonium-Ion dem Aurid-Ion mehr Platz im Kristallgitter lässt, so dass sich die  $6s$ -Wellenfunktion stärker ausdehnen kann. Infolgedessen wäre die Elektronendichte am Kern ebenfalls erniedrigt, was die geringere Isomerverschiebung erklären würde. Im Cäsiumaurid beträgt der Cs $\cdots$ Au-Abstand 3.69 Å. Cäsium besitzt bei achtfacher Koordination einen Ionenradius von 1.74 Å, so dass der Radius des Aurid-Ions auf 1.95 Å geschätzt werden kann. Dieser Wert stimmt mit dem im Tetramethylammoniumaurid **6** aus dem kürzesten Au $\cdots$ H-Abstand ermittelten Wert überein. Damit kann die Isomerverschiebung in **6** nicht durch eine größere Ausdehnung des Aurid-Ions erklärt werden.

### 3.7 Schlussfolgerungen

Das einfach aus den Elementen erhältliche Cäsiumaurid kann als Ausgangsstoff für Umsetzungen unter Beteiligung des Aurid-Ions in flüssigem Ammoniak als Lösemittel eingesetzt werden. Dabei gelingt die Darstellung von Tetramethylammoniumaurid **6** und Tetramethylarsoniumaurid **7** durch Ionenaustauschreaktion. Bei Einsatz von Tetraorganylammonium-Ionen mit längerkettigen Alkylsubstituenten oder aromatischen Resten beobachtet man Zersetzung der Lösungen, wahrscheinlich als Folge von Hoffmann-Abbau des Ammonium-Ions oder Reduktion des aromatischen Systems.

Die Analyse der Kristallstruktur von **6** zeigt, dass sich das Aurid-Ion, wie auch in den Alkalimetallauriden, den Alkalimetallauridoxiden und den Alkalimetallauridauraten, kristallchemisch analog zum Bromid-Ion verhält. Die Radien beider Anionen sind ähnlich groß.

Die Größe des Kations, die Farblosigkeit und die berechnete Bandlücke von **6** lassen darauf schließen, dass der ionische Charakter von **6** ausgeprägter ist als im Cäsiumaurid. Die Mößbauer-Isomerverschiebung des Aurid-Ions liegt dagegen niedriger als im Cäsiumaurid. Dies kann eine Folge verringerter  $6s$ -Elektronendichte am Kern sein und damit einen geringeren anionischen Charakter des Aurid-Ions widerspiegeln. Cäsiumauridoxid und die Alkalimetallcryptandauride zeigen allerdings vergleichbare Isomerverschiebungen. Für Ersteres existieren experimentelle Daten, die auf einen stärker anionischen Charakter des Aurid-Ions als in CsAu hinweisen, für Letztere nimmt man es aufgrund der geringeren Kationen-Anionen-Wechselwirkung an. Zusammen mit den Ergebnissen der Messungen an **6** lässt dies den Schluss zu, dass die in **6** gemessene Isomerverschiebung dem Wert des freien Aurid-Ions entspricht.

# 4 Ionische Ozonide

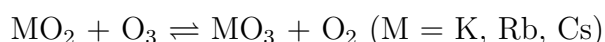
## 4.1 Einleitung

Im Jahre 1868 leitete Wurtz ein Ozon/Sauerstoffgemisch über feinverteiltes Alkalimetallhydroxid. Dabei beobachtete er die Bildung einer braunroten Verbindung, die nach Unterbrechung der Ozonzufuhr wieder verschwand [154]. Anfang des 20. Jahrhunderts deuteten Bayer und Villiger diese rote Verbindung als Alkalimetallsalz der hypothetischen „ozonigen Säure  $\text{H}_2\text{O}_4$ “ [155]. 1949 beobachtete Kazarnovskii die Löslichkeit der Verbindung in flüssigem Ammoniak. Er formulierte die Zusammensetzung als  $\text{KO}_3$  [156]. Bei der Bildung des Ozonids nach



entsteht allerdings gleichzeitig Wasser, das zur Hydrolyse des Ozonids führt, so dass auf diese Art und Weise keine reinen Produkte erhalten werden konnten.

In den 1950er Jahren wandelte sich das Interesse an dieser Verbindungsklasse von reiner Kuriosität zu anwendungsorientierter Forschung, denn man hoffte darauf, die Ozonide als effiziente Atemluftregenerationsmittel in der Weltraumfahrt verwenden zu können. In den folgenden Jahren erschienen daher zahlreiche Arbeiten, so Versuche zur Darstellung der Ozonide von Lithium, Natrium, Ammonium und der Erdalkalimetalle [157–162], den Eigenschaften der Alkalimetallozonide [163–166] und zur theoretischen Betrachtung des Ozonid-Ions [167–169]. Auch stellte sich heraus, dass sich die Bildung von Wasser im Zuge der Reaktion durch Verwendung der Alkalimetallhyperoxide anstelle der Hydroxide als Ausgangsstoff vermeiden lässt [170]:



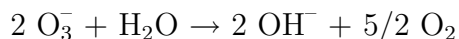
Die Isolierung der reinen Produkte gelang infolge der hohen Empfindlichkeit der Verbindungen allerdings nicht.

In diesem Zeitraum wurde auch gefunden, dass das Ozonid-Ion durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlung in einer Reihe von Kristallstrukturen, z.B. Natriumbromat, Kalium- und Silberchlorat, Strontiumchlorid und Apatiten, entsteht und EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann [171–176]. Zeitgleich wurde seine Bildung in der Matrix untersucht [177–185].

Die Geometrie des Ozonid-Ions konnte lange nicht eindeutig aufgeklärt werden [159, 186–190]. Erst in den 1980er Jahren gelang es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich die Ozonide der schweren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium rein und im Grammmaßstab darstellen lassen. In der Folge konnte die Struktur des Ozonid-Ions durch Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen der Alkalimetallozonide mit Kalium, Rubidium und Cäsium bestimmt werden [191–195]. Außerdem wurden erst dadurch weitergehende Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften der Alkalimetallozonide, so der elektronischen Eigenschaften [196–198], des magnetischen [199] und elektronenparamagnetischen [196] Verhaltens und der Elektronendichte [200] möglich. Die Mischbarkeit der verschiedenen Alkalimetallozonide wurde ebenfalls untersucht [201]. Die elektronischen Zustände des Ozonid-Ions waren auch Gegenstand zahlreicher neuerer theoretischer Untersuchungen [202–206].

Weitere Verbindungen, die in der Literatur als Ozonide bezeichnet werden, sind die Triphenylphosphitozonide, die durch Reaktion von Ozon mit Triphenylphosphiten bei tiefen Temperaturen entstehen und sich bei höheren Temperaturen unter Abgabe von Singlet-Sauerstoff zu Triphenylphosphat zersetzen [207–212]. In Analogie zu dem  $C_2O_3$ -Fünfring des Primärozonids, das bei der Ozonolyse von Alkenen mit Ozon im ersten Schritt entsteht, enthalten diese Verbindungen einen  $PO_3$ -Vierring [213]. Auf dem gleichen Weg erhält man aus Tetraphosphorhexaoxid  $P_4O_6$  das sauerstoffreiche Phosphoroxid  $P_4O_{18}$ , das vier solcher Ringe enthält [214]. Diese Verbindungen leiten sich also nicht vom Ozonid-Ion  $O_3^-$  ab, sondern von dem weiter reduzierten Diwasserstofftrioxid  $H_2O_3$  [215–223], dessen Anion, das  $O_3^{2-}$ -Ion, noch nicht in einer Kristallstruktur isoliert werden konnte.

Das thermodynamisch nicht stabile Ozonid-Ion wird im Festkörper durch das Kristallfeld stabilisiert [224]. In der Gasphase zerfällt es u.a. durch Photodissoziation [225–230]. Durch Wasser wird es gemäß



zersetzt. Sein Verhalten als kurzblebiges Zwischenprodukt in wässrigen Lösungen wurde in einer Reihe von Arbeiten untersucht [231–238].

Im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen sind die tiefroten Lösungen der Alkalimetallozonide in flüssigem Ammoniak stabil. Von diesen Lösungen ausgehend, kann eine Reihe weiterer Verbindungen dargestellt werden. Das Alkalimetallkation im Rubidiumozonid lässt sich mit 18-Krone-6 komplexieren [239]. Durch Metathesereaktion mit Tetramethyl- und Tetraethylammoniumhyperoxid erhält man die entsprechenden Ozonide [240, 241]. Derivate mit längeren Alkylketten oder aromatischen Substituenten und die Ozonide des Tetramethylphosphonium- und des Tetramethylarsonium-Ions stellt man durch Ionenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak dar [6, 8, 242, 243]. Auf diesem Weg lassen sich auch die Ozonide von mit Cryptanden komplexiertem Lithium und Natrium herstellen [7]. Aus konzentrierten Lösungen von Lithiumozonid kristallisiert ein das Lithiumtetraammin-Ion enthaltendes Ammoniakat [10]. Die Isolierung des reinen binären Natriumozonids gelingt, wenn man die Lösung des Natriumozonids in Ammoniak nach dem Ionenaustausch mit Dimethylamin versetzt, wodurch die Protonenaktivität soweit herabgesetzt wird, dass die Lösung ohne Zersetzung der Verbindung eingedampft werden kann [9, 244].

In allen diesen Umsetzungen tritt das Ozonid-Ion chemisch nicht in Erscheinung, sondern es werden nur die Kationen ausgetauscht. Soll das Ozonid-Ion als Reaktant in Erscheinung treten, z.B. in Komplexierungs- oder nucleophilen Substitutionsreaktionen, sind Ammoniak und seine Methylderivate keine geeigneten Lösemittel mehr. Sie treten aufgrund ihrer basischen Eigenschaften mit dem Ozonid-Ion in Konkurrenz und reagieren mit zahlreichen Substraten, die sich zur Umsetzung mit dem Ozonid-Ion anbieten.

Es wäre also wünschenswert, alternative Lösemittel für ionische Ozonide zur Verfügung zu haben, um das präparative Potential des Ozonid-Ions ausloten zu können. Lösungsversuche haben gezeigt, dass sich die Ozonide zwar in trockenem Acetonitril und Dimethylsulfoxid lösen, sich diese Lösungen jedoch innerhalb von wenigen Minuten unter Entfärbung zersetzen [12, 198, 245]. Mit Hilfe von Kronenether lässt sich

Kaliumozonid in Benzen und Toluol lösen, aber auch diese orangefarbenen Lösungen zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  innerhalb einer Stunde [246]. Lösungsversuche von Ozoniden in Fluorchlorkohlenwasserstoffen, die aufgrund ihrer inerten chemischen Eigenschaften als besonders geeignete Lösemittel erscheinen, blieben bisher ohne Erfolg [247]. Ein besonders großes Kation ist das Tetrakis[tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino]phosphonium-Ion (TTPP). Aufgrund seiner Größe und der Delokalisierung der Ladung ist es ein extrem weiches Kation, das im Festkörper nur schwache Wechselwirkungen zum Gegenion ausbildet. Die damit einhergehende niedrige Gitterenergie hat zur Folge, dass Salze des TTPP-Ions auch in wenig solvatisierenden Lösemitteln mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten gut löslich sind. So dient das TTPP-Fluorid als in organischen Lösemitteln lösliche Quelle von „nackten“ Fluorid-Ionen [248]. Tatsächlich wird beschrieben, dass das TTPP-Ozonid ebenfalls sehr gut in einer Reihe von Lösemitteln löslich ist, wobei die Lösungen in Mono-, Di- und Trimethylamin und in Dichlormethan stabil seien [249].

Dichlormethan scheint das bisher geeignetste Lösemittel für die Umsetzung von Ozoniden mit organischen Substraten zu sein. Die Synthese von TTPP- $\text{O}_3$  ist aufwändiger als eine Ionenaustauschreaktion. Ein auf diesen Weg darstellbares Ozonid, das in Dichlormethan löslich ist, wäre daher von Vorteil. Es ist zu erwarten, dass die Löslichkeit in dem unpolaren und aprotischen Lösemittel mit zunehmender Lipophilie des Kations steigt. Das Tetrabutylammonium-Ion erscheint als gute Wahl mit ausreichend langen Alkylketten. Gleichzeitig ist die Länge der Ketten aber noch nicht so lang, dass sie die Kristallisation und damit die Charakterisierung der Verbindung unnötig erschweren würde.

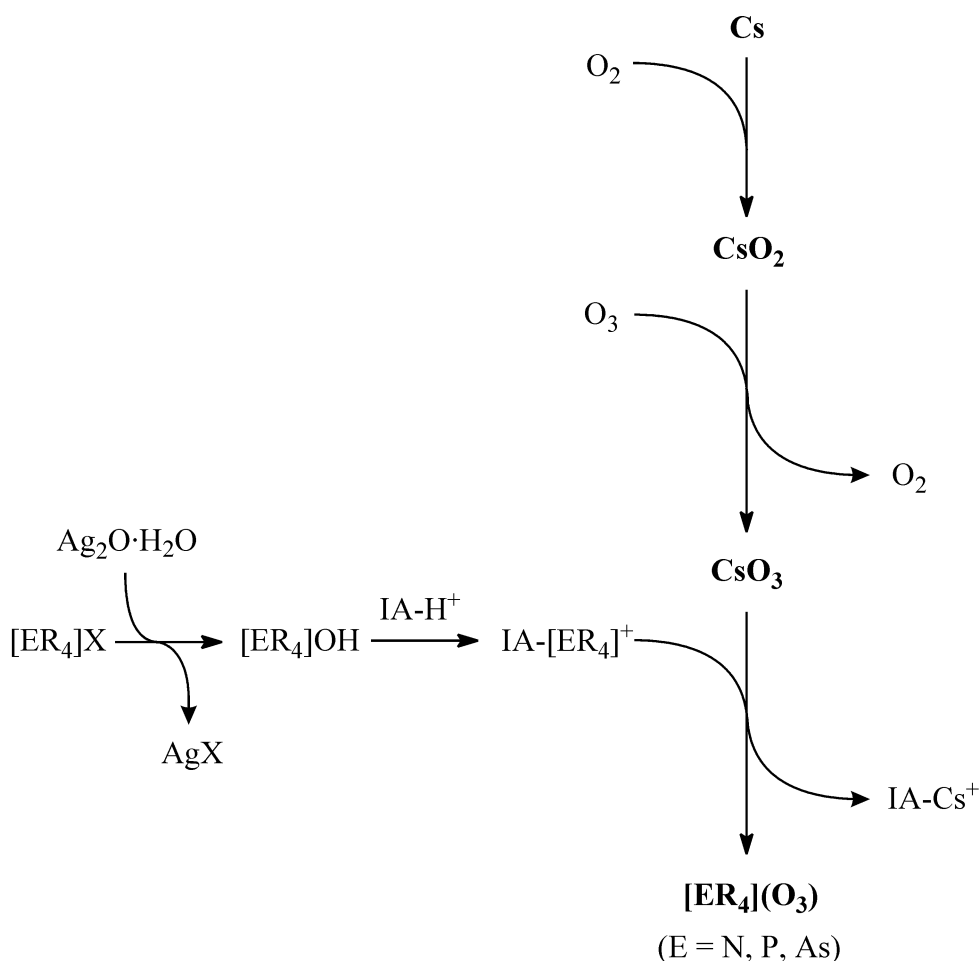
Fluorierte Lösemittel empfehlen sich aufgrund ihrer ausgesprochenen Unreaktivität ebenfalls als geeignete Lösemittel zur Durchführung von Reaktionen unter Beteiligung des Ozonid-Ions. Um das Ozonid-Ion in per- oder teilfluorierten Kohlenwasserstoffderivaten in Lösung zu bringen, wird angenommen, dass das entsprechende Gegenion ebenfalls Fluorgruppen enthalten muss. Außerdem sollte es voluminös sein, damit die Gitterenergie möglichst klein ist. Beide Punkte sind für Tetraphenylarsonium-Derivate mit Trifluormethylgruppen als zusätzlichen Substituenten an den Phenylringen erfüllt. Versuche zur Darstellung eines solchen Kations sind in dieser Arbeit beschrieben.



## 4.2 Darstellungen und chemische Eigenschaften von Tetraorganylammoniumozoniden

### Synthese von Tetraorganylammoniumozoniden

Die Darstellung von Tetraorganylammoniumozoniden erfolgt durch Ionenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak wie sie für die Hyperoxide in Kap. 2.2 (S. 10) beschrieben wurde. Dabei geht man vom Cäsiumozonid als dem stabilsten Alkalimetallozonid aus. Gleichzeitig ist die Selektivität des verwendeten Ionenaustauschers zur Aufnahme von Cäsium-Ionen besonders ausgeprägt [66]. Das Verfahren zur Darstellung von Tetraorganylammoniumozoniden ist in Schema 4.1 dargestellt.



Schema 4.1 Synthesebaum zur Darstellung von Tetraorganylammoniumozoniden.

Bei der Darstellung von Tetrabutylammoniumozonid **9** wird zu Beginn der Ionenaustauschreaktion die Entwicklung von Gasblasen beobachtet. Es tritt also in geringem

Umfang Zersetzung auf. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  kristallisieren aus der für Tetraorganylammoniumozonide typisch orange-roten Lösung farblose Nadeln aus. Da sie sich in siedendem Ammoniak auflösen, filtriert man bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Aus dem eingengten Filtrat kristallisiert **9** in Form von roten Nadeln. Das farblose Zersetzungsprodukt konnte aus Zeitgründen nicht genauer charakterisiert werden. Die Kristallform legt nahe, dass es sich um Cäsiumhydroxid handelt.

Benzyltriethylammoniumozonid **8** wird ebenfalls durch Ionenaustauschreaktion dargestellt. Aus der eingengten Lösung kristallisiert **8** erst nach 12 Monaten bei  $-65^{\circ}\text{C}$  aus. Versuche, eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen, scheiterten an dem polykristallinen Charakter aller untersuchten Kristalle.

### Lösungsversuche von Ozoniden in organischen Lösemitteln

Die Löslichkeit einer Reihe von Ozoniden in organischen Lösemitteln unterschiedlicher Polarität wurde untersucht. Soweit nicht anders angegeben erfolgten die Versuche bei  $-78^{\circ}\text{C}$ .

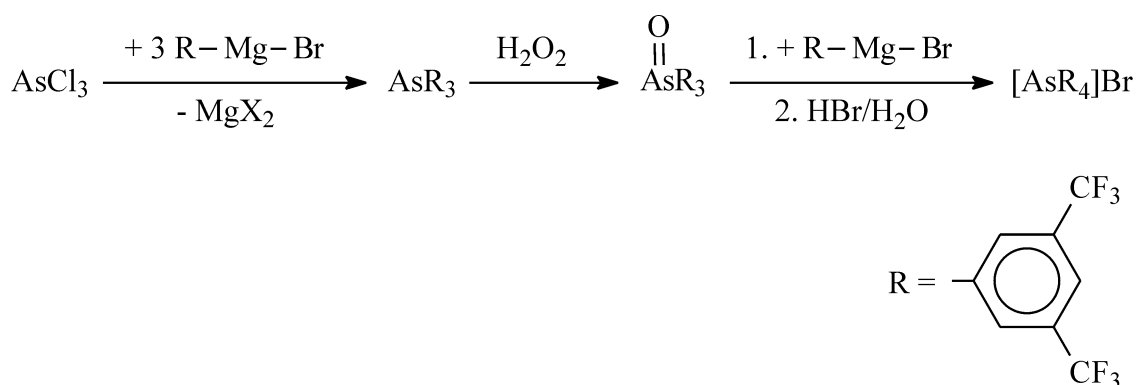
Tetramethylammoniumozonid löst sich nicht in Essigsäureethylester oder 1,3-Dimethyl-2-oxohexahydropyrimidin (DMPU) bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Benzyltriethylammoniumozonid ist nicht sichtbar löslich in Toluol, wohl aber in Dichlormethan. Die Lösung ist zunächst orangefarben. Sie zersetzt sich innerhalb von Tagen zu einer gelben Lösung. Trimethylphenylammoniumozonid dagegen ist nicht in Dichlormethan löslich. Tetrabutylammoniumozonid bildet ebenfalls eine orangefarbene Lösung in Dichlormethan, deren Farbe erst nach zwei Wochen merklich verblasst. Die Löslichkeit des TTPP-Ozonids in Trimethylamin konnte nicht bestätigt werden.

## 4.3 Versuch der Darstellung von Tetrakis[3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl]arsoniumozonid

Zunächst muss das Halogenid des Tetraphenylarsonium-Derivats mit fluorierten Gruppen dargestellt werden. Im Anschluss daran soll der Ionenaustauscher mit diesem Kation beladen und das entsprechende Ozonid nach der oben beschriebenen Methode

hergestellt werden.

Die Synthese des Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsoniumbromids wurde in Analogie zur Darstellung von Triphenylstiban und Tetraphenylarsoniumchlorid-Hydrochlorid geplant [250, 251]. Zunächst stellt man aus Arsen(III)-chlorid in einer Grignard-Reaktion das Triorganylarsan dar, das dann mit Wasserstoffperoxid zum Triorganylarsanoxid oxidiert wird und abschließend erneut mit dem Grignard-Reagenz umgesetzt wird (Schema 4.2).



Schema 4.2 Synthesepfad zur Darstellung von Tetrakis[bis-3,5-(trifluormethyl)phenyl]arsoniumbromid.

Das Grignard-Reagenz wird aus 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzen und Magnesium in absolutem Diethylether dargestellt. In der Literatur wird berichtet, dass Phenyl-Grignard-Reagenzien, die eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe enthalten, spontan explodieren können, während isolierte Trifluormethylgruppen am Aromaten keine Reaktion mit Magnesium zeigen [252, 253]. Im vorliegenden Fall gelingt die Darstellung der Grignard-Verbindung 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylmagnesiumbromid und die Umsetzung mit Arsen(III)-chlorid. Man isoliert das Produkt Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan **10** in Form von farblosen Kristallen durch Kühlung der Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  und charakterisiert es NMR- und IR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall.

Im zweiten Schritt wird **10** in Aceton mit Wasserstoffperoxid zu Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid **11** oxidiert. Im Gegensatz zu Triphenylarsanoxid, das in Aceton löslich ist, fällt **11** aus, wird filtriert und aus Tetrahydrofuran in Form langer farbloser Nadeln kristallisiert. Es wird ebenfalls durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse am Einkristall charakterisiert.

Zum Abschluss wird **11** erneut mit 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Im Gegensatz zu Triphenylarsanoxid ist **11** nicht in heißem Benzen oder Toluol löslich, so dass die Reaktion stattdessen in Tetrahydrofuran durchgeführt wird. Nach der Hydrolyse mit wässriger Bromwasserstoff-Lösung wird die organische Phase eingeeengt. Auch unter Kühlung fällt kein Niederschlag aus. Erst wenn man die Lösung mit Hexan versetzt, erhält man einen farblosen Niederschlag, der IR-spektroskopisch und im Röntgenpulverdiffraktogramm als Reaktant **11** identifiziert wird. Aus dem Filtrat kristallisiert nach einigen Tagen eine farblose Substanz, die durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall als Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12** identifiziert wird. Damit ist es nicht gelungen, das Arsanoxid **11** in das Tetraphenylarsonium-Derivat mit Trifluormethylsubstituenten in 3,5-Position zu überführen.

## 4.4 Kristallstrukturen

### 4.4.1 Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniak

Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniak **9** kristallisiert monoklin in Raumgruppe  $P2_1$ . Die Überprüfung auf zusätzliche Symmetrieelemente nach erfolgter Strukturlösung ergibt, dass sich 87% der Schweratome bei Vorhandensein einer zusätzlichen Spiegelebene ineinander überführen lassen, womit die Raumgruppe  $P2_1/c$  korrekt wäre. Die Auslöschungsbedingungen für diese Raumgruppe sind aber nicht erfüllt. Ein ähnlicher Fall von Pseudosymmetrie wird in Referenz [254] behandelt.

Die asymmetrische Einheit enthält vier kristallographisch unabhängige Tetrabutylammoniumozonid-Einheiten und fünf Ammoniak-Moleküle, wobei die Lage von N9 nur zu 3/4 besetzt ist. Die Summenformel beträgt also  $[N(C_4H_9)_4](O_3) \cdot 1.1875NH_3$ . Die asymmetrische Einheit von **9** ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen und -winkel sind in Tabellen A.31 bis A.36 wiedergegeben.

Die Geometrie der Tetrabutylammonium-Ionen entspricht den Erwartungen. In zwei der Kationen ist eine terminale Methylgruppe fehlgeordnet. Der O–O-Abstand in den

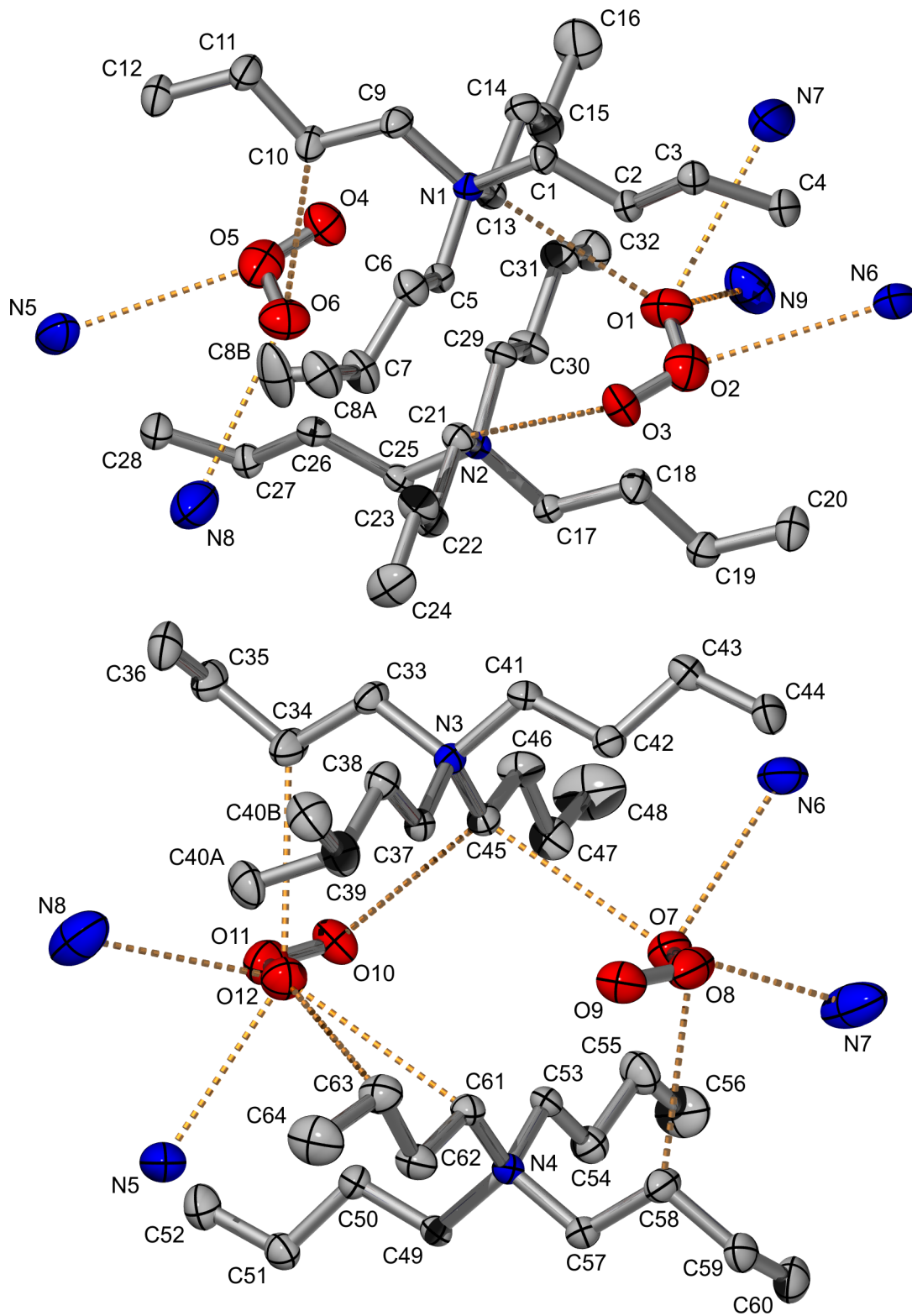


Abbildung 4.1: Asymmetrische Einheit von Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat **9** mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kurze intermolekulare Abstände sind mit orangefarbenen, gestrichelten Linien eingezeichnet.

Ozonid-Ionen liegt zwischen 1.272(3) Å und 1.316(4) Å, die Bindungswinkel um die 115°.

Das Strukturprinzip in **9** sind zwei sandwichartig übereinander liegende Tetrabutylammonium-Ionen. In der Schicht dazwischen befinden sich zwei Ozonid-Ionen, wobei die exoständigen, negativ polarisierten Sauerstoffatome in Richtung des Zentrums der Baugruppe zeigen. Kurze intermolekulare Abstände sind ebenfalls in Abbildung 4.1 hervorgehoben und in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Abstände zwischen den exoständigen Sauerstoffatomen der Ozonid-Ionen betragen 5.59(3) Å (O1···O4), 5.50(3) Å (O3···O6), 5.41(3) Å (O7···O10) und 5.47(3) Å (O9···O12). Die Ozonid-Ionen sind zusätzlich zur Koordination durch die Kationen über Wasserstoffbrückenbindungen mit

Tabelle 4.1: Kurze intermolekulare Abstände < 3.4 Å in Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat **9** [Å und °].

D–H···A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H···A})$	$d(\text{D···A})$	$\angle(\text{DHA})$
N(5)–H(2N)···O(12)	0.88(3)	2.39(3)	3.258(5)	166(4)
N(5)–H(3N)···O(5)#1	0.90(3)	2.62(3)	3.360(5)	140(4)
N(6)–H(4N)···O(7)	0.82(3)	2.41(3)	3.220(5)	171(4)
N(6)–H(5N)···O(2)#2	0.81(3)	2.79(4)	3.401(5)	133(5)
N(7)–H(7N)···O(1)#2	0.92(3)	2.46(3)	3.352(5)	166(3)
N(7)–H(8N)···O(7)	0.91(3)	2.24(3)	3.153(5)	174(4)
N(8)–H(10N)···O(6)#1	1.05(3)	2.22(3)	3.230(5)	160(5)
N(8)–H(12N)···O(12)	1.06(3)	2.33(4)	3.252(5)	144(4)
N(9)–H(13N)···O(1)	1.00(3)	2.01(3)	3.001(6)	168(4)
C(10)–H(10B)···O(6)#3	0.99	2.78	3.318(4)	114.9
C(13)–H(13A)···O(1)	0.99	2.44	3.387(5)	159.3
C(17)–H(17B)···O(3)#4	0.99	2.40	3.351(4)	161.5
C(21)–H(21A)···O(3)#5	0.99	2.45	3.386(4)	157.0
C(33)–H(33A)···O(10)	0.99	2.43	3.374(4)	158.8
C(34)–H(34A)···O(12)#6	0.99	2.76	3.372(4)	120.4
C(45)–H(45A)···O(7)	0.99	2.39	3.339(4)	160.8
C(45)–H(45B)···O(10)#6	0.99	2.46	3.393(4)	156.0
C(58)–H(58A)···O(8)	0.99	2.88	3.357(4)	110.4
C(61)–H(61B)···O(12)#6	0.99	2.40	3.318(5)	153.2
C(63)–H(63A)···O(12)#6	0.99	2.51	3.397(5)	148.4

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $-x + 1, y - 1/2, -z + 1$ ; #2  $x - 1, y, z$ ; #3  $x, y, z - 1$ ;  
 #4  $-x + 2, y + 1/2, -z + 1$ ; #5  $x, y, z + 1$ ; #6  $-x + 1, y + 1/2, -z + 1$ .

den Ammoniak-Molekülen verbunden. Das Solvatammoniak bildet untereinander keine Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Die Struktur von **9** wird aus den Sandwich-Einheiten aus jeweils zwei Kationen und Anionen aufgebaut. Entlang der *c*-Achse wechseln sich Schichten aus Kationen um die Atome N1 und N2 und Anionen der Atome O1 bis O6 mit solchen aus Kationen um N3 und N4 und den Ozonid-Ionen aus O7 bis O12 ab. Dazwischen befinden sich die Ammoniakmoleküle (Abbildung 4.2 und 4.3). Die Art und Weise, wie die Baueinheiten

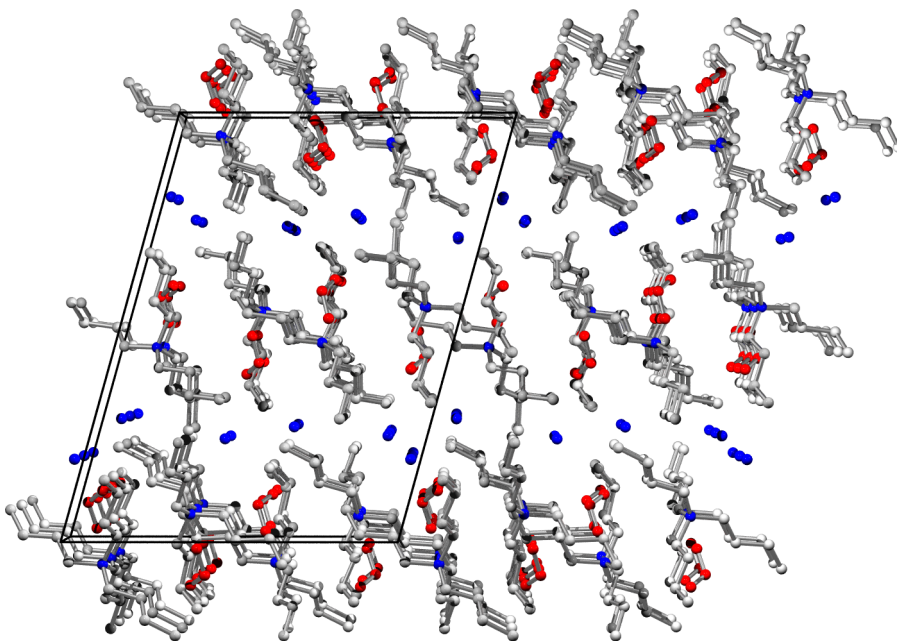


Abbildung 4.2: Blick entlang [010] von **9**.

innerhalb dieser Schichten zueinander orientiert sind, ist in Abbildung 4.4 exemplarisch für die Schicht dargestellt, die die Kationen um N3 und N4 und die Ozonid-Ionen aus O7 bis O12 enthält.

#### 4.4.2 Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan

Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan **10** kristallisiert triklin in Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül  $C_{24}H_9AsF_{18}$  in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 4.5). Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen A.37 bis A.41 aufgeführt.

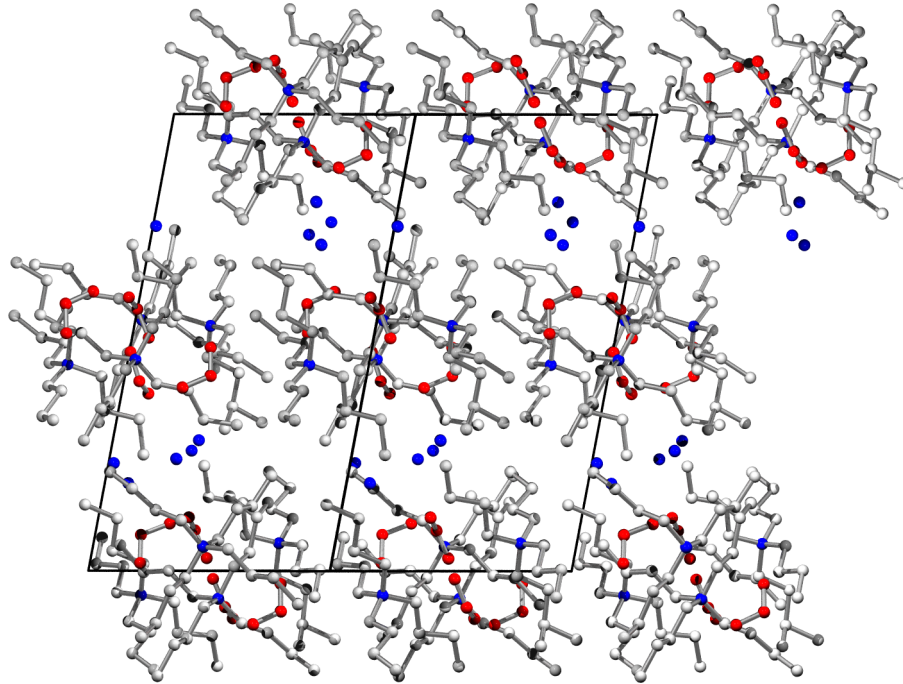


Abbildung 4.3: Blick entlang  $[1\bar{1}0]$  von **9**.

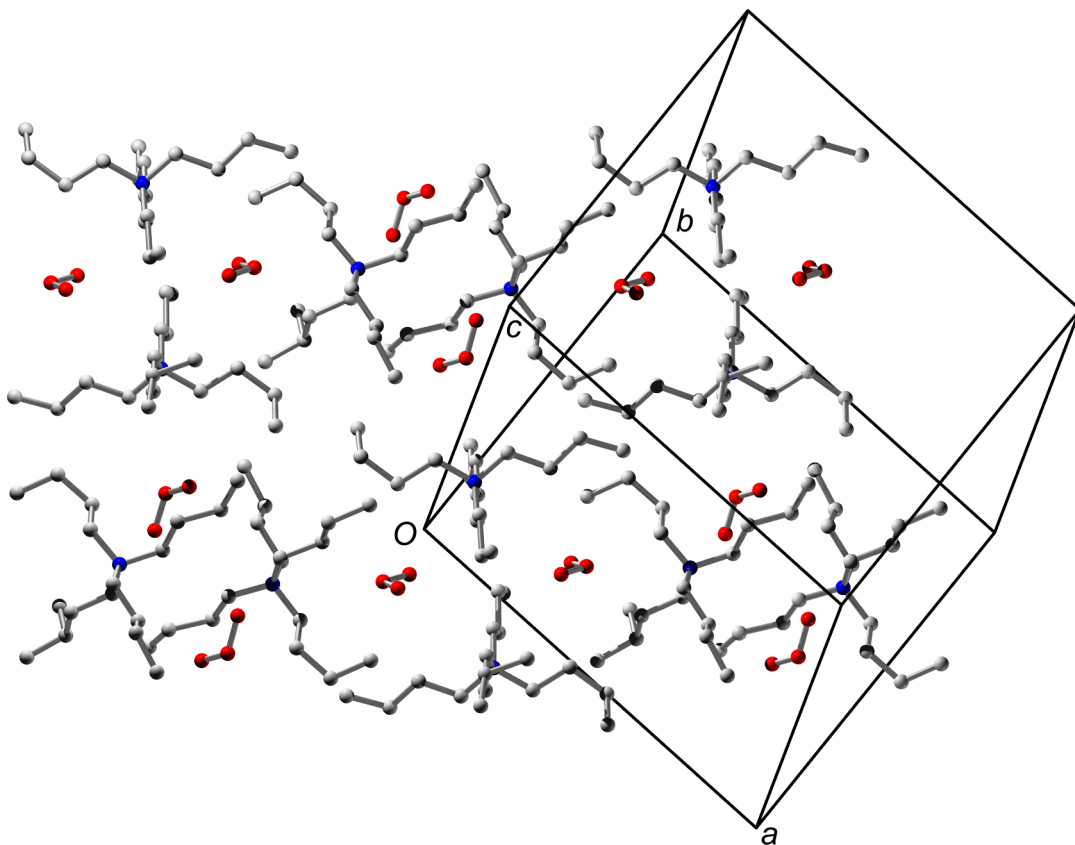


Abbildung 4.4: Orientierung der Sandwich-Einheiten in **9** innerhalb einer Schicht.



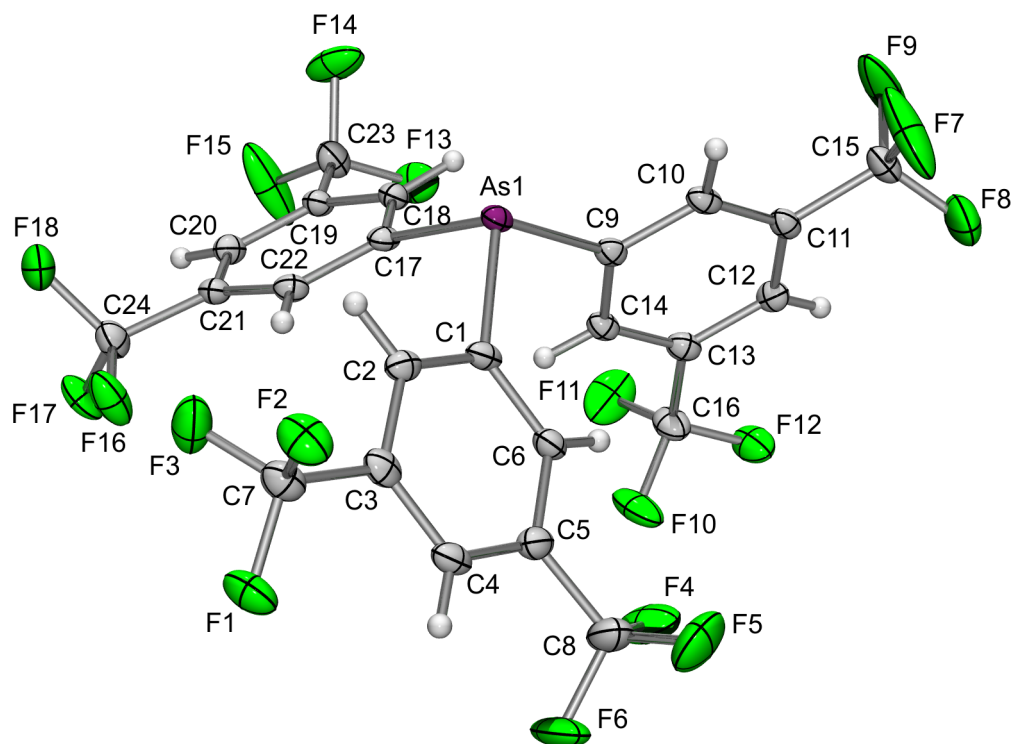


Abbildung 4.5: Molekülstruktur von **10** mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die As–C-Bindungslänge liegt zwischen 1.96 und 1.99 Å. Dies sind typische Werte für Triphenylarsan-Derivate. Der C–As–C-Winkel weicht mit Werten um die 99° bereits deutlich vom Tetraederwinkel ab, wie man es aufgrund der Zunahme des *s*-Charakters des freien Elektronenpaares am Arsen erwartet. Als Folge des sterischen Anspruchs der Liganden ist der Winkel größer als in Arsan und liegt in dem Bereich, wie er auch für die Trihalogenide und Triphenylarsan gefunden wird. Damit entspricht die Geometrie des Moleküls den Erwartungen.

Obwohl die Datensammlung bei 100 K erfolgte und der Kristall zuvor langsam mit 10 K/h auf diese Temperatur gebracht wurde, zeigen die Fluoratome teilweise stark elongierte Auslenkungsellipsoide, die darauf hinweisen, dass die CF<sub>3</sub>-Gruppen auch bei dieser tiefen Temperatur noch eine hohe Beweglichkeit um die C–C-Achse besitzen.

Entlang der *c*-Achse sind jeweils zwei Moleküle von **10** über parallel ausgerichtete Phenylringe, deren C-Atome einen Abstand von 3.78–3.82 Å haben, gestapelt. In Abbildung 4.6 sind dies die leicht gegeneinander verschobenen erscheinenden Phenylringe parallel zur Papierebene.

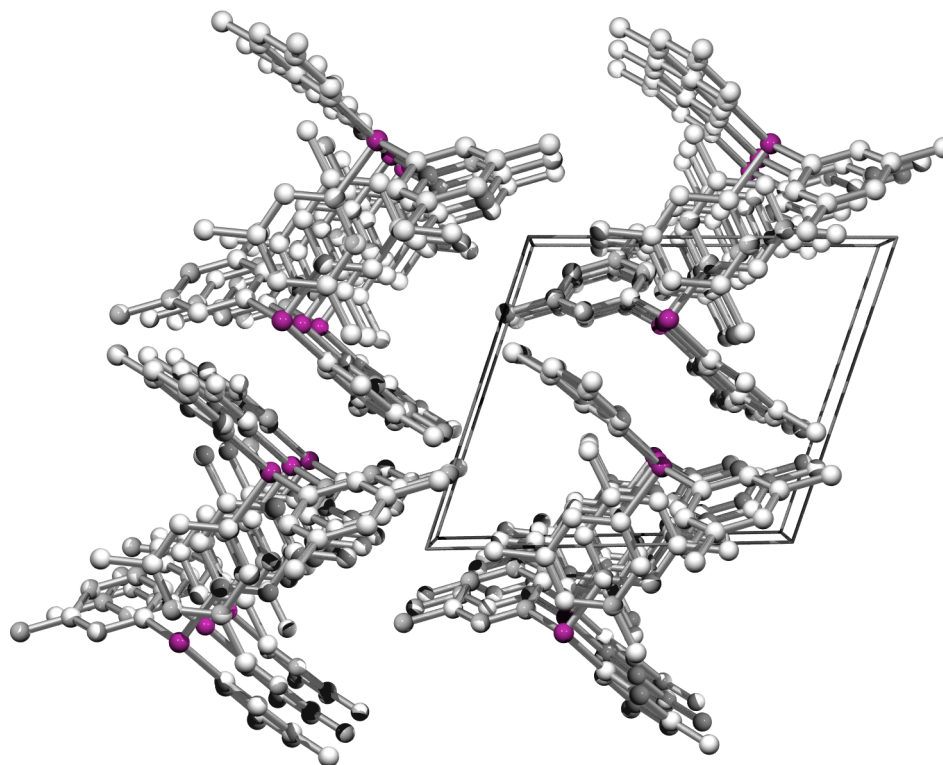


Abbildung 4.6: Packung von **10** entlang [001].

#### 4.4.3 Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid

Die Struktur von Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid **11** wurde bei Raumtemperatur und bei 100 K untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass **11** eine Phasenumwandlung durchläuft.

##### Kristallstruktur bei 293 K

Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid **11** kristallisiert bei 293 K trigonal in Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Die Arsen- und Sauerstoffatome befinden sich auf speziellen Lagen, die drei 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-Gruppen sind kristallographisch äquivalent. Die asymmetrische Einheit enthält also ein Drittel Molekül (Abbildung 4.7). Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen A.42 bis A.46 wiedergegeben.

Die As–C-Bindungslänge in **11** beträgt 1.912(2) Å. Diese Verkürzung im Vergleich

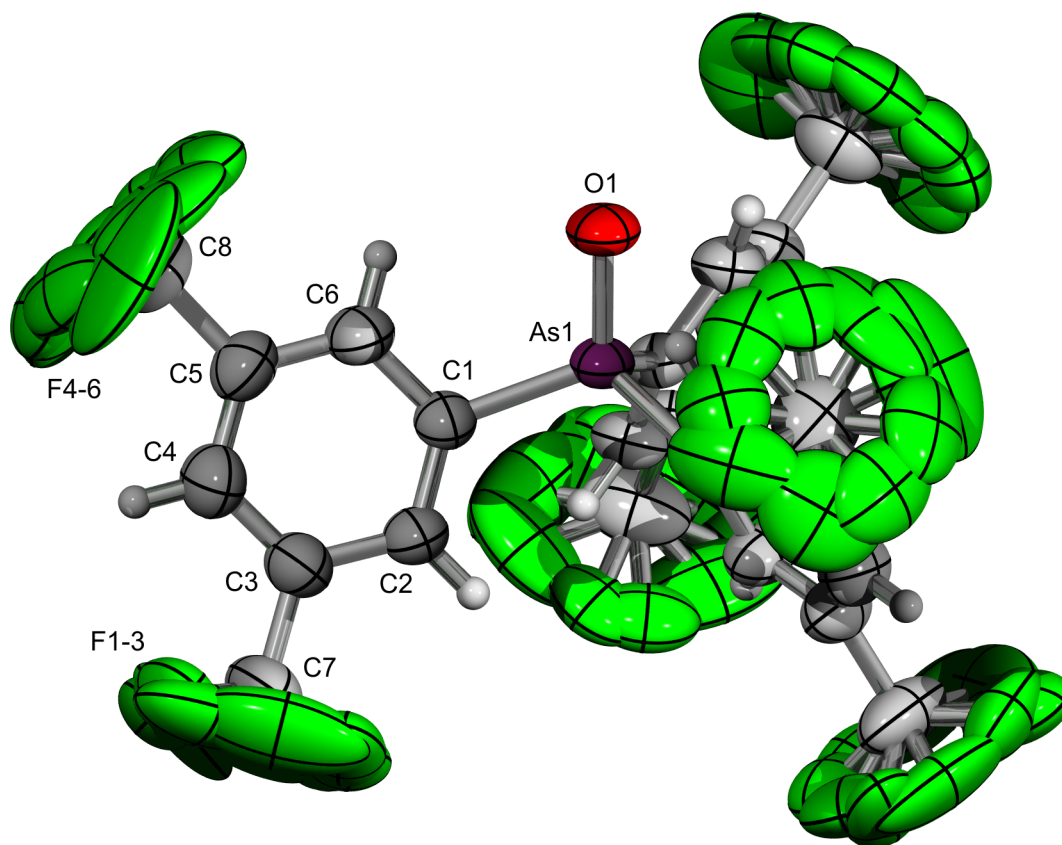


Abbildung 4.7: Molekülstruktur von **11** bei 293 K mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

zu dem Wert in **10** erklärt sich aus der höheren Oxidationsstufe des Arsens in **11**, die mit einer verstärkten Anziehung auf die Bindungselektronen einhergeht. Der As–O-Abstand entspricht mit 1.634(3) Å einer Doppelbindung. Die CF<sub>3</sub>-Gruppen sind stark fehlgeordnet und wurden auf drei Splitlagen verfeinert.

In der Kristallstruktur von **11** sind die Moleküle linear entlang der As–O-Achse, die mit der *c*-Achse koinzidiert, angeordnet, wobei sie gegeneinander verdreht sind, so dass die Phenylgruppen ekliptisch stehen (Abbildung 4.8). Der As–As-Abstand entspricht mit 5.624(2) Å der halben Abmessung entlang der *c*-Achse. Die As–O-Bindungen in den Strängen zeigen alle in dieselbe Richtung. Der intermolekulare As···O-Abstand beträgt 3.991(4) Å. Das ist größer als die Summe der van der Waals-Radien von Arsen und Sauerstoff (3.5 Å).

Die Arsenatome in benachbarten Spalten sind um jeweils ein Drittel der Gitterkonstanten in *c*-Richtung relativ zueinander verschoben. Die Spalten bilden parallel

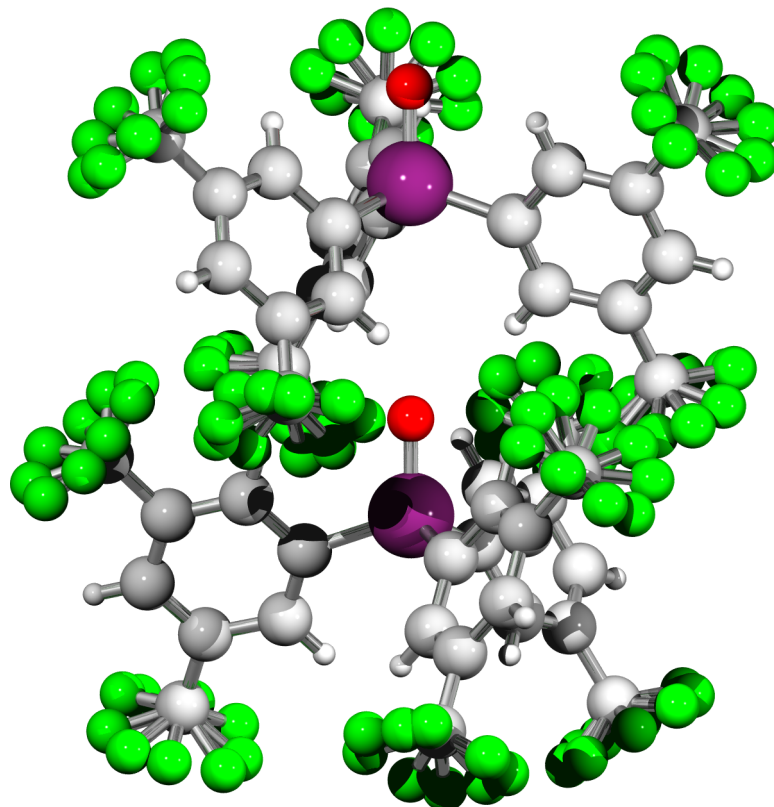


Abbildung 4.8: Stapelung zweier Moleküle von **11** bei 293 K entlang der As–O-Achse.

zur *c*-Achse ein hexagonales Muster (Abbildung 4.9). Die kürzesten Abstände zu Arsenatomen in benachbarten Kolumnen betragen 11.86 Å.

### Kristallstruktur bei 100 K

Ein Kristall von **11** wurde mit 10 K/h auf 100 K abgekühlt. Dabei durchläuft die Verbindung eine Phasenumwandlung und kristallisiert bei 100 K monoklin in Raumgruppe *Cc*. Damit sind die drei Phenylgruppen nicht mehr kristallographisch äquivalent. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter, Bindungslängen und -winkel können den Tabellen A.47 bis A.51 entnommen werden.

Die Moleküle bilden wie in der Hochtemperaturphase Kolumnen mit ekliptisch angeordneten Phenylresten aus. Die As–O-Achse fällt allerdings im Gegensatz zur Raumtemperaturphase nicht exakt mit der Achse des Molekülstrangs zusammen, sondern die

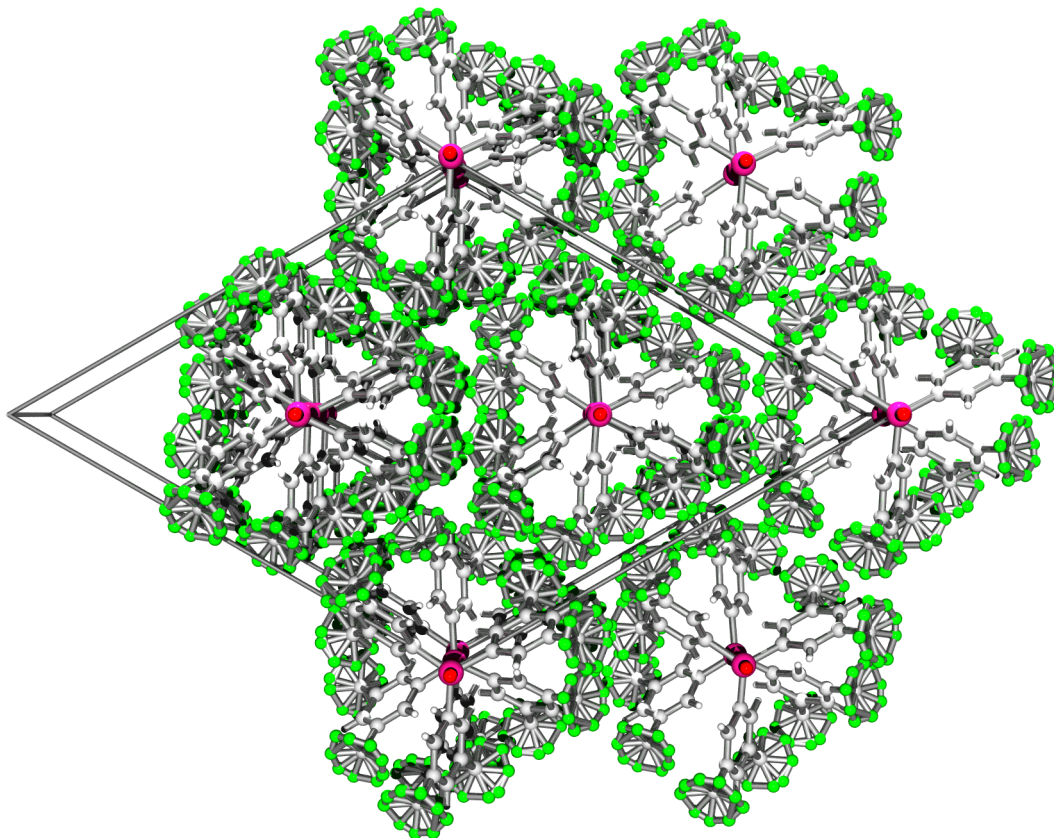


Abbildung 4.9: Packung von **11** bei 293 K entlang der *c*-Achse.

Moleküle sind leicht von der Achse ausgelenkt (Abbildung 4.11). Der As–As-Abstand von  $5.644(1)$  Å und der intermolekulare As–O-Abstand von  $4.002(3)$  Å entsprechen den Werten der Strukturlösung bei 293 K. Die nächsten As–As-Abstände zwischen den Strängen liegen zwischen  $11.3$  und  $12.25$  Å.

Der Blick entlang der *c*-Achse zeigt, dass die Kolonnen wie in der trigonalen Phase hexagonal angeordnet sind (Abbildung 4.12).

### Rotation der Trifluormethylgruppen

In der Regel lässt sich die Position von Wasserstoffatomen nur schwer aus Röntgendaten bestimmen. Dies liegt zum Einen an der geringen Beugungskraft des einen Elektrons des Wasserstoffatoms, zum Anderen ist die Elektronendichte verschmiert und nicht symmetrisch um den H-Atomkern verteilt, sondern zumeist in Richtung des Schweratoms, an das das Wasserstoffatom gebunden ist, verschoben. Bei Methylgruppen kommt

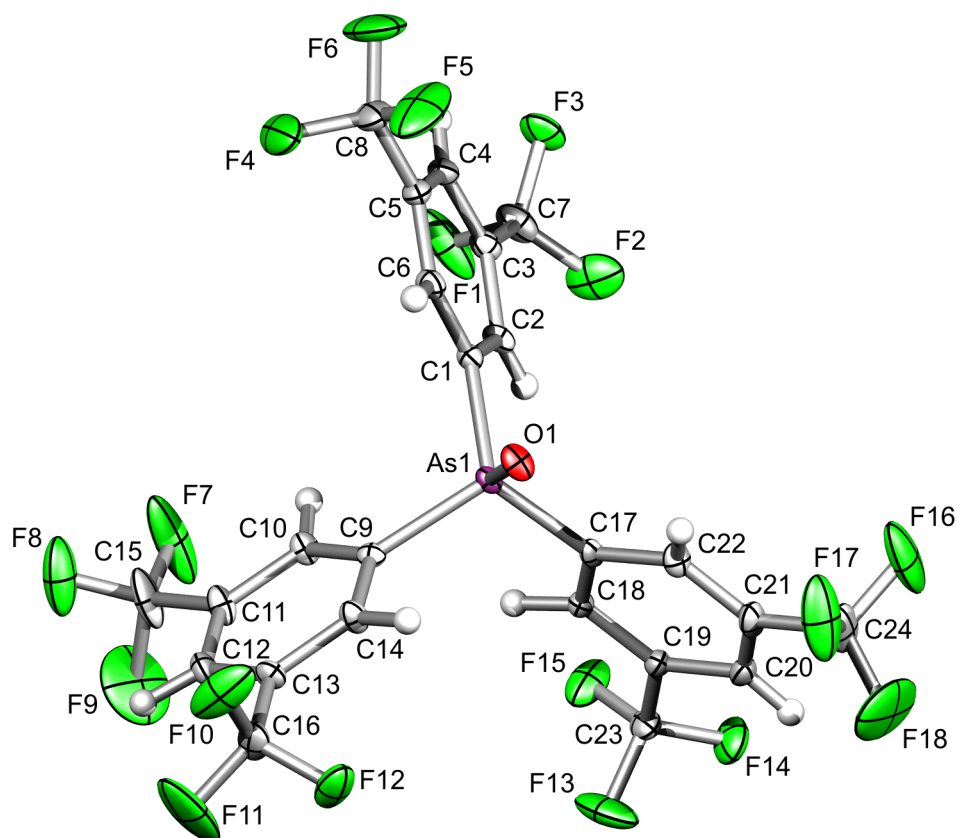


Abbildung 4.10: Asymmetrische Einheit von **11** bei 100 K mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

dazu, dass die Wasserstoffatome um die Achse des Methyl-Kohlenstoffatoms und seines Schweratomnachbarn rotieren können. Als Folge dieser Schwierigkeiten werden Wasserstoffatome häufig nach strukture geometrischen Gesichtspunkten lokalisiert und unter Berücksichtigung von Restraints verfeinert.

In Analogie zur Methylgruppe ist auch die Trifluormethylgruppe um die C–X-Achse beweglich. Aufgrund der größeren Anzahl von Elektronen des Fluoratoms im Vergleich zum Wasserstoffatom, beeinflusst die Position der Fluoratom die Elektronendichte deutlich. Grundsätzlich eignet sich die CF<sub>3</sub>-Gruppe daher als Modellsystem zur Untersuchung dieser Rotationsbewegung mit Röntgenstrahlung. In der Folge werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchung bei 293 K und 100 K miteinander verglichen.

Jedes Fluoratom der Trifluormethylgruppen in **11** bei 293 K wurde durch drei unterschiedlich stark besetzte Fluoratompositionen angenähert. Bei 100 K ist die Position der Fluoratom stärker fixiert, so dass auf ein Fehlordnungsmodell verzichtet werden

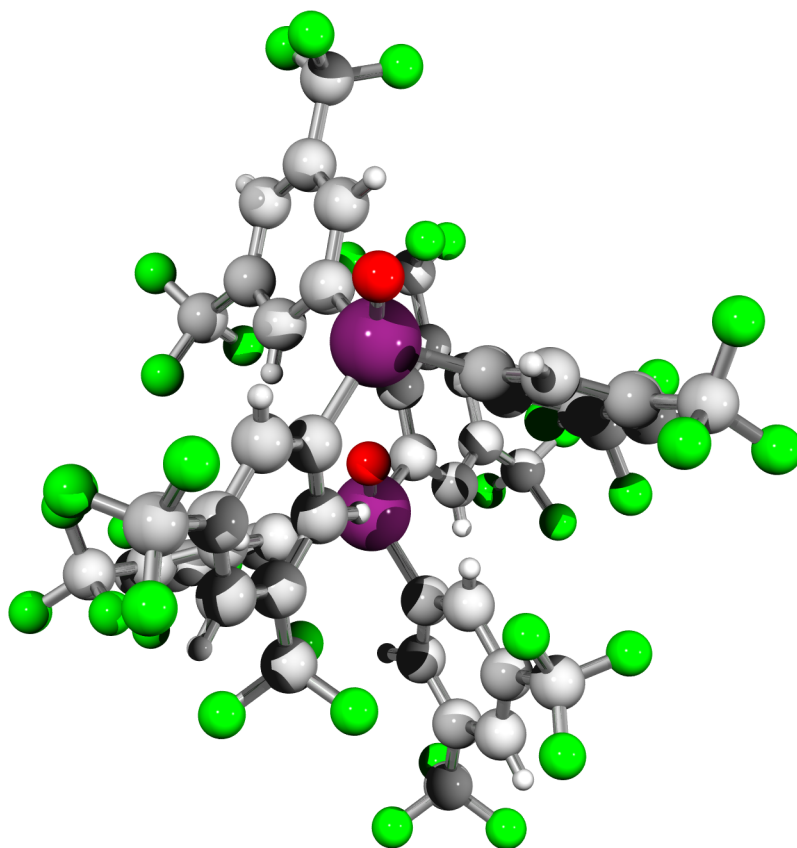


Abbildung 4.11: Stapelung zweier Moleküle von **11** bei 100 K entlang der As–O-Achse.

kann. Allerdings zeigen die thermischen Auslenkungsparameter der Fluoratome auch bei dieser Temperatur noch eine starke Anisotropie der thermischen Bewegung an.

Abbildung 4.13 zeigt Ausschnitte der aus den beobachteten Intensitäten berechneten Elektronendichtekarten, die man erhält, wenn man eine Ebene durch die drei Fluoratome der Trifluormethylgruppe legt. Für die Raumtemperaturstruktur wurden die drei am stärksten besetzten Fluorpositionen gewählt. In der Tieftemperaturstruktur liegen sechs kristallographisch unterschiedliche Trifluormethylgruppen vor, von denen nur zwei gezeigt sind. Die restlichen vier  $\text{CF}_3$ -Gruppen geben analoge Darstellungen. Bei 293 K zeigt die Elektronendichte nur geringe Änderungen. Man erkennt also deutlich, dass die Fluoratome bei 293 K kaum lokalisiert sind. Im Gegensatz dazu sind bei 100 K deutliche Maxima in der Elektronendichte zu beobachten, deren absolute Werte ebenfalls wesentlich größer sind als bei 293 K. Darin spiegelt sich die Fixierung der Atompositionen wider.

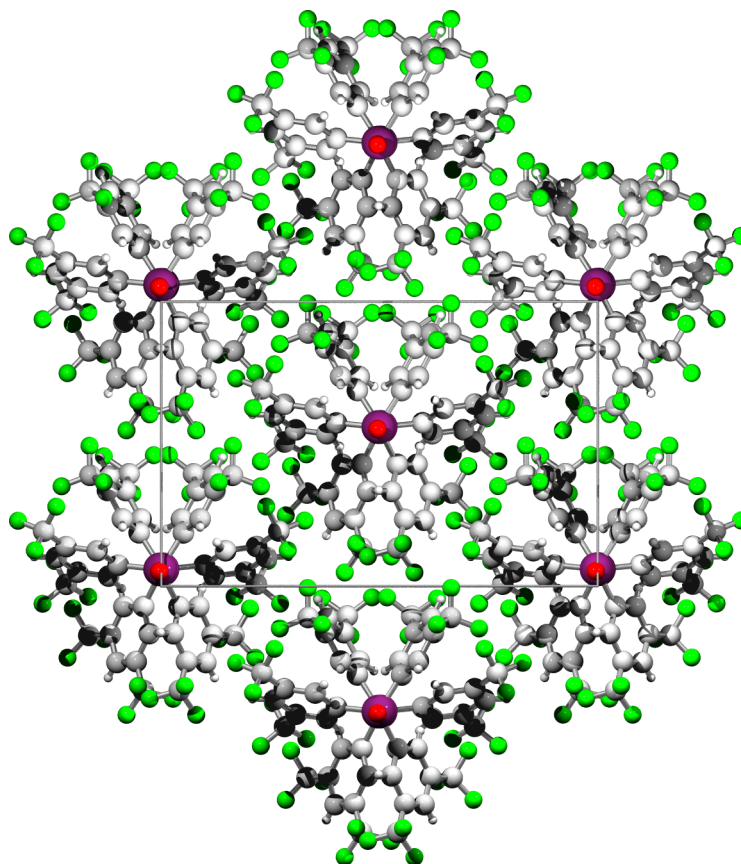


Abbildung 4.12: Packung von **11** bei 100 K entlang der  $c$ -Achse.

### Vergleich der Hoch- mit der Tieftemperaturphase

Die Raumgruppe  $R3c$  ist die minimale nicht-isomorphe Obergruppe der Raumgruppe  $Cc$ . Das Packungsprinzip aus der Hochtemperaturphase lässt sich auch in der Tieftemperaturphase wiederfinden. Es ist in Abbildung 4.14 mit orangefarbenen Linien eingezeichnet. Die Gitterkonstanten dieser Zelle betragen  $a' = 18.654(2) \text{ \AA}$ ,  $b' = 20.58(2) \text{ \AA}$ ,  $c' = 11.287(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha' = 86.1^\circ$ ,  $\beta' = 90^\circ$  und  $\gamma' = 117.0^\circ$ . Man erkennt die Ähnlichkeit mit den Gitterkonstanten der Hochtemperaturphase.

Das Einfrieren der Rotation der  $\text{CF}_3$ -Gruppen verändert den Platzbedarf der Moleküle von **11**. Dadurch können sie im Kristall eine optimalere Packung einnehmen und es kommt zur Phasenumwandlung.



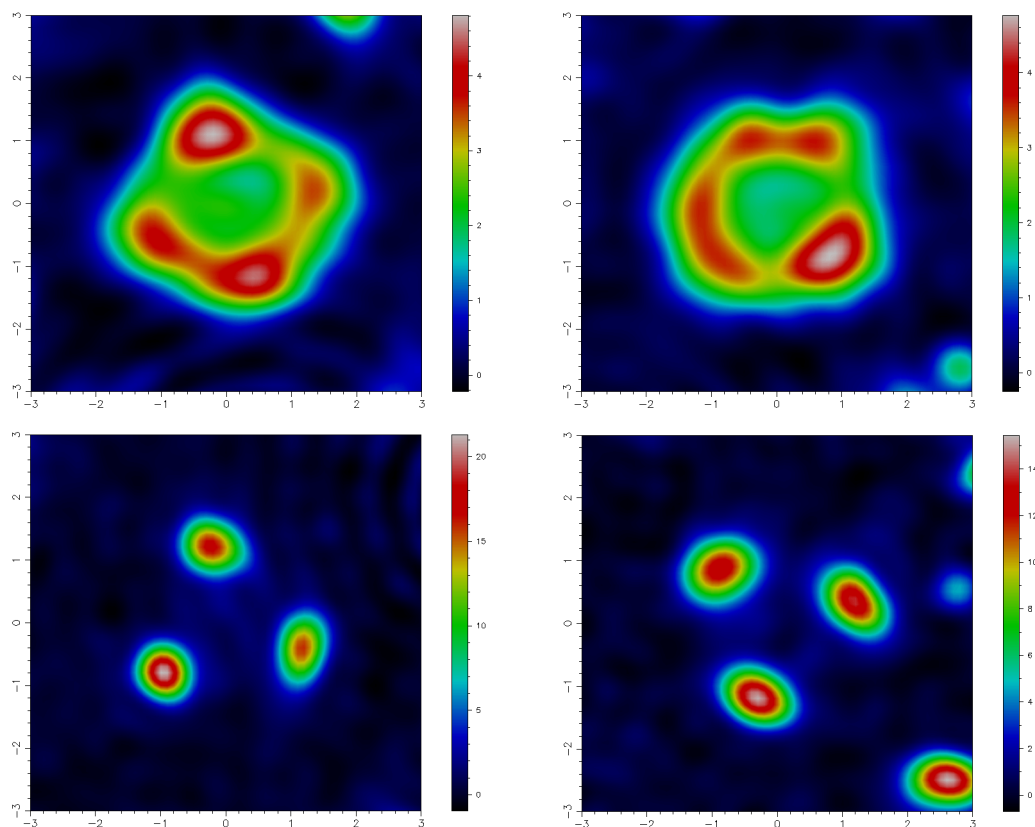


Abbildung 4.13: Gemessene Elektronendichtekarten von **11** bei 293 K (oben, links: Ebene durch F1A, F2A und F3A, rechts: Ebene durch F4A, F5A und F6A) und 100 K (unten, links: Ebene durch F1, F2 und F3, rechts: Ebene durch F4, F5 und F6); Skala in  $e \text{ \AA}^{-3}$ .

#### 4.4.4 Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure

Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12** kristallisiert monoklin in Raumgruppe  $P 2_1$  mit einem Molekül  $C_{16}H_7AsF_{12}O_2$  in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 4.15). Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen und -winkel können den Tabellen A.52 bis A.56 entnommen werden.

Die Qualität der Strukturverfeinerung ist nicht besonders gut. So weicht die gefundene Geometrie der Phenylringe teilweise stark von den Erwartungswerten ab. Die Trifluormethylgruppen sind ebenfalls schlecht lokalisiert, was sich in zu kurzen C–F-Abständen, in einem weiten Bereich liegenden Winkeln und besonders auffallend in den sehr großen und anisotropen thermischen Auslenkungsparametern der Fluoratome

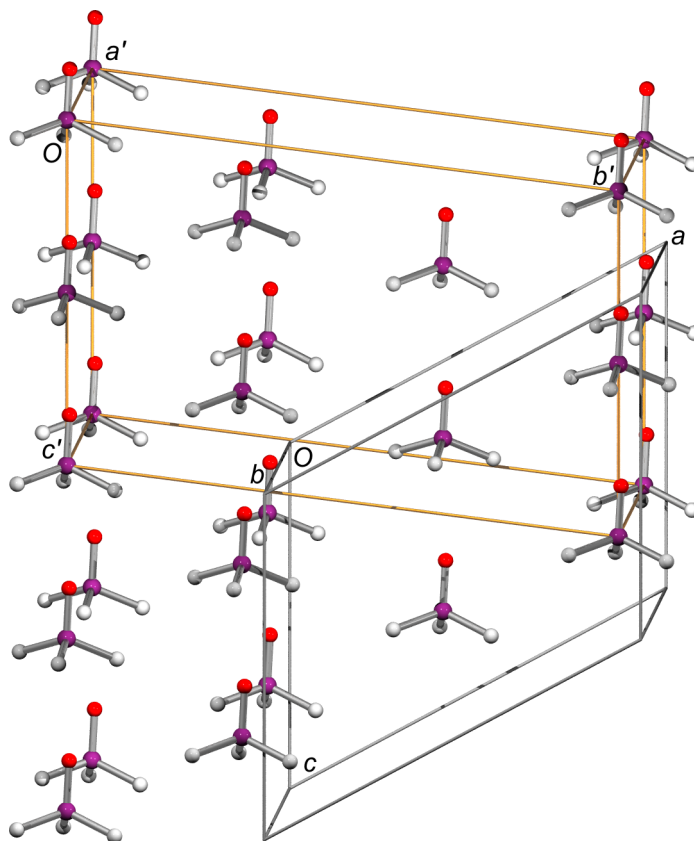


Abbildung 4.14: Packung von **11** bei 100 K (die Phenylreste sind durch ein C-Atom angedeutet). Die der Hochtemperaturphase entsprechende Volumenzelle ist mit orangefarbenen Linien eingezeichnet.

bemerkbar macht. All dies spiegelt sich in den Gütefaktoren wider.

Die Moleküle in **12** sind in der Struktur in Form von Ketten entlang der *b*-Achse angeordnet (Abbildung 4.16). Sie sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Der intermolekulare O···O-Abstand ist 2.70(1) Å, der O···H-Abstand beläuft sich auf 2.09(1) Å, der O–H···O-Winkel beträgt 131.3(7)°. Letztere beiden Werte sind dadurch mit einem großen Fehler behaftet, dass das Wasserstoffatom konstruiert wurde. Die As=O-Bindungen von **12** zeigen auf die Kettenachse, während die Phenylreste vom Kettenmittelpunkt wegzeigen. Damit befinden sich die hydrophilen Teile der Moleküle innerhalb der Ketten, während benachbarte Ketten über die nach außen zeigenden fluorophilen Reste aneinander grenzen.

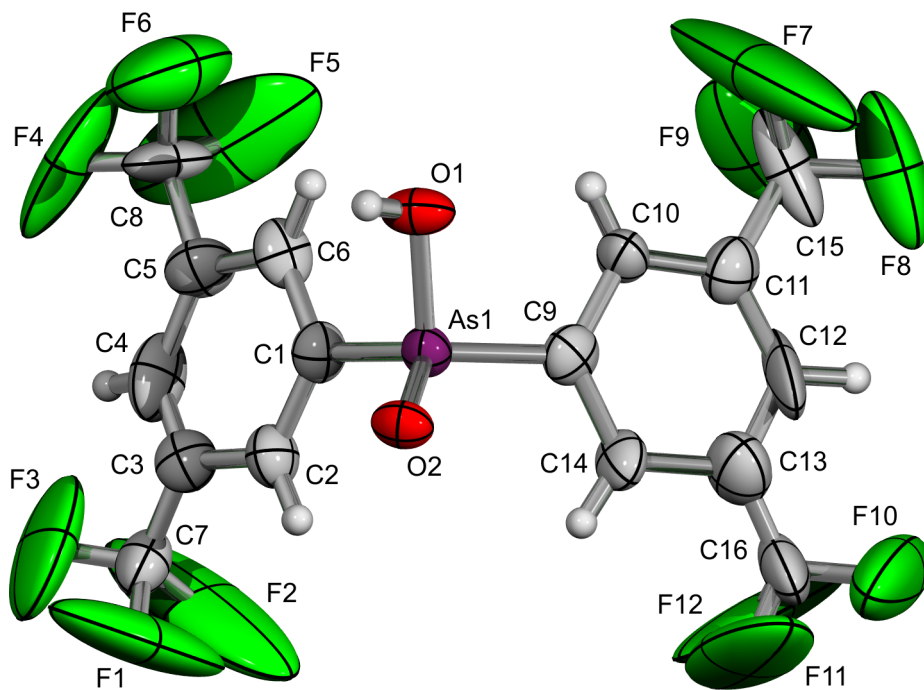


Abbildung 4.15: Molekülstruktur von **12** mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

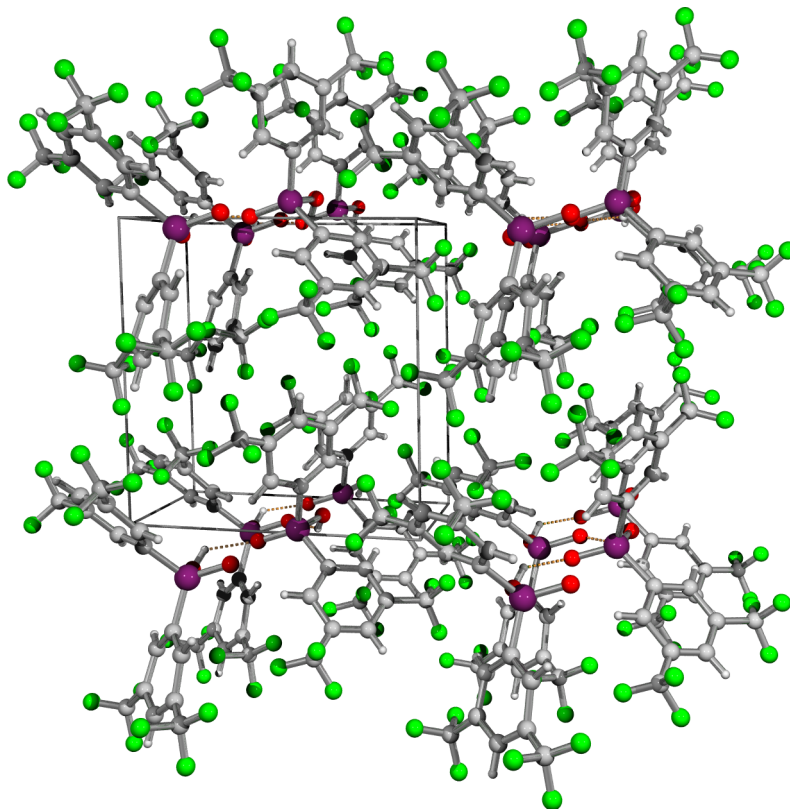


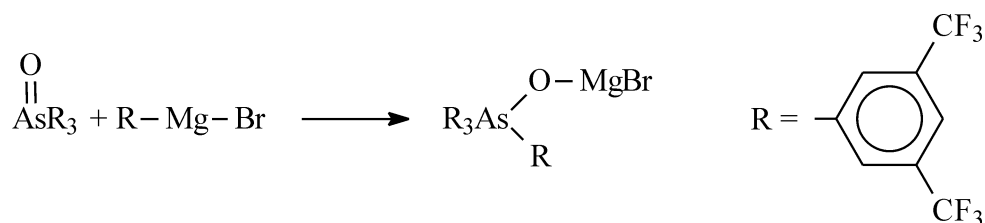
Abbildung 4.16: Packung von **12** (Blick entlang [010]).

## 4.5 Diskussion

### 4.5.1 Synthese des trifluormethylgruppenhaltigen Tetraphenylarsonium-Ions

Die ersten beiden Stufen der Synthese ergeben noch die Produkte, die man ausgehend von der Darstellung der am Phenylring unsubstituierten Arsenverbindungen erwartet hat. Die Reaktion von Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid **11** mit 3,5-Bis(trifluormethylphenyl)magnesiumbromid führte dagegen nicht zu dem gewünschten Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsoniumbromid. Stattdessen erhält man das Edukt **11** und geringe Mengen eines offensichtlichen Zersetzungsproduktes, der Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12**, in dem im Vergleich zum Reaktanten eine Phenylgruppe abgespalten wurde.

Die glatte Darstellung des Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsans **10** zeigt, dass das Grignard-Reagenz trotz der elektronenziehenden  $\text{CF}_3$ -Gruppen am Phenylring ausreichend reaktiv ist. Gleichzeitig sollte **11** im Vergleich zum Triphenylarsanoxid aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Trifluormethylgruppen einem nucleophilen Angriff, der zur Bildung des Grignard-Addukts führt, eher leichter zugänglich sein (Schema 4.3).

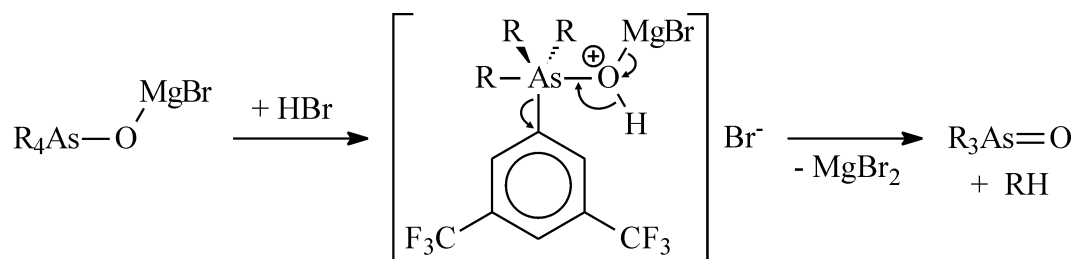


Schema 4.3 Nucleophiler Angriff des Grignard-Reagenzes an **11**.

Andererseits ist die 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylgruppe sterisch deutlich anspruchsvoller als die Phenylgruppe, so dass die Reaktion eventuell aus sterischen Gründen gehindert ist. In diesem Fall wird durch die Hydrolyse nur das Grignard-Reagenz zersetzt und man erhält das Edukt unregiert zurück.

Falls sich das Grignard-Addukt bildet, könnte es im Gegensatz zur unsubstituierten Phenylverbindung, bei der die saure Hydrolyse zur Spaltung der As–O-Bindung und zur Bildung des Tetraphenylarsonium-Ions führt, wieder zu Triarylarosanoxid hy-

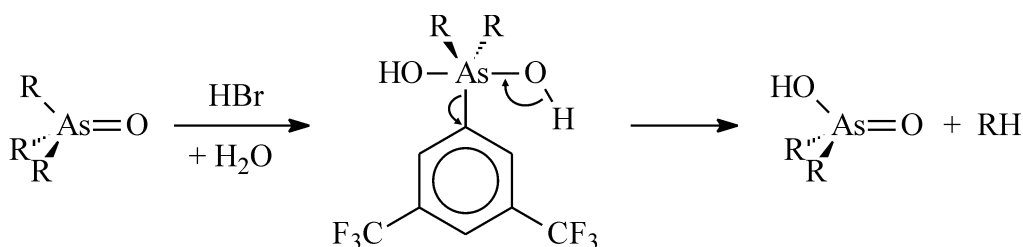
drolysiert werden. Letztendlich würde das bedeuten, dass die As–C-Bindung aufgrund des Elektronenzugs der Trifluormethylgruppen so geschwächt ist, dass die 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylgruppe eine bessere Abgangsgruppe ist als die sauerstoffhaltige Gruppe. Über den exakten Ablauf der Rückbildung von **11** kann hier nur spekuliert werden. Ein möglicher Reaktionsablauf ist in Schema 4.4 skizziert.



Schema 4.4 Möglicher Verlauf der Zersetzung des Grignard-Addukts.

In der Literatur sind im Übrigen keine Tetraphenylarsonium-Derivate mit jeweils zwei sperrigen und/oder elektronenziehenden Substituenten am aromatischen Ring bekannt.

Die Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12** entsteht womöglich durch weitergehende Hydrolyse des Arsanoxids **11** (Schema 4.5).



Schema 4.5 Bildung von **12**.

### 4.5.2 Zur Löslichkeit von Ozoniden

Es wurde versucht, verschiedene Tetraorganylammoniumozonide in einer Reihe von organischen Lösemitteln in Lösung zu bringen. Dabei hat sich gezeigt, dass sich vor allem Dichlormethan als Lösemittel eignet, sobald die lipophilen Substituenten am Stickstoffatom eine gewisse Mindestgröße überschreiten. Tetramethylammoniumozonid ist sogar in polarerer Lösemitteln als Dichlormethan nicht löslich. Die Gitterenergie des Benzyltrimethylammoniumozonids ist noch zu groß, als dass sie durch Solvataion der

Ionen im nur schwach polaren Dichlormethan kompensiert werden könnte. Dagegen geht Benzyltriethylammoniumozonid bereitwillig in Lösung. Analog verhalten sich Tetra-butylammoniumozonid und das TTPP-Ozonid. Gleichzeitig ist Dichlormethan mit seinem Flüssigkeitsbereich von  $-96^{\circ}\text{C}$  bis  $40^{\circ}\text{C}$  ein geeignetes Lösemittel für Umsetzungen unter Beteiligung des Ozonid-Ions. Inwiefern Dichlormethan selbst mit dem potentiell als Nucleophil agierenden Ozonid-Ion reagieren kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Hierin könnte ein Grund liegen, dass sich die Lösungen in Dichlormethan im Gegensatz zu denen in Ammoniak nicht unbegrenzt lagern lassen.

### 4.5.3 Bindungslängen und -winkel im Ozonid-Ion

In Tabelle 4.2 sind die O–O-Abstände und die O–O–O-Winkel in den vier kristallographisch unabhängigen Ozonid-Ionen in **9** aufgeführt. Die Ozonid-Ionen weichen aufgrund der unterschiedlich langen O–O-Abstände von der  $C_{2v}$ -Geometrie ab, wie man sie für ein gewinkeltes Molekül aus drei Atomen desselben Elementes erwarten könnte. Damit verhalten sie sich analog zu der Mehrzahl, der bisher strukturell aufgeklärten Ozonide. Man führt die Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln auf die unterschiedlichen Umgebungen im Kristall zurück [8].

Tabelle 4.2: Bindungslängen und -winkel in den Ozonid-Ionen in **9**.

Ion	$d_{\text{O-O}}, \text{Å}$	$\angle_{\text{O-O-O}}, ^{\circ}$
O1–O2–O3	1.295(4), 1.272(3)	115.0(3)
O4–O5–O6	1.285(4), 1.316(4)	114.6(3)
O7–O8–O9	1.306(4), 1.284(4)	115.3(3)
O10–O11–O12	1.279(3), 1.293(4)	115.5(3)

Ein Vergleich der Strukturparameter der Ozonid-Ionen in den strukturell charakterisierten Verbindungen ergibt, dass die O–O-Bindungslänge in den Alkalimetallozoniden mit im Mittel  $1.344 \text{ Å}$  signifikant größer ist als in den Tetraorganylammoniumozoniden, in denen sie in der Regel zwischen  $1.28$  und  $1.32 \text{ Å}$  beträgt. Gleichzeitig weitet sich der Bindungswinkel auf. In den Alkalimetallozoniden beträgt er im Schnitt  $113.5^{\circ}$  und in den Tetraorganylammoniumozoniden liegt er zwischen  $114^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  [12, 255]. Die

Ergebnisse der Strukturanalyse von **9** bestätigen diese Beobachtungen erneut. So sind die O–O-Abstände signifikant kürzer als in den Alkalimetallozoniden. Mit Werten zwischen 1.272(3) Å und 1.316(4) Å liegen sie in dem für Tetraorganylammoniumozonide typischen Bereich. Die Bindungswinkel der Ozonid-Gruppen sind gegenüber dem Wert in den Alkalimetallozoniden leicht aufgeweitet. In den Alkalimetallozoniden beobachtet man, dass die Bindungslänge im Ozonid-Ion mit steigendem Radius des Kation kleiner wird und der Winkel größer wird (Tabelle 4.3). Allerdings unterscheiden sich die Werte nicht signifikant, also um mehr als drei Standardabweichungen.

Die Struktur des Ozonid-Ions im Vergleich zum Ozon lässt sich mit Hilfe des Walsh-Korrelationsdiagramms für AB<sub>2</sub>-Moleküle erklären. In einem solchen Diagramm sind die Orbitalenergien gegen den Bindungswinkel aufgetragen [256, 257]. Zunächst verdeutlicht es, warum das 18 Valenzelektronen-Molekül O<sub>3</sub> gewinkelt gebaut ist ( $r_{\text{O-O}} = 1.278$  Å,  $\angle_{\text{O-O-O}} = 116.8^\circ$ ), während Moleküle mit 16 Valenzelektronen wie CO<sub>2</sub> linear sind. In Letzteren befinden sich alle Valenzelektronen in bindenden und nicht-bindenden Molekülorbitalen. Die Atomorbitale, aus denen diese Molekülorbitale durch Linearkombination konstruiert werden, überlappen sich bei linearer Anordnung der Atome so, dass die Energie des Moleküls minimiert ist. Ab dem 17ten Valenzelektron werden antibindende Orbitale besetzt, deren Energie mit Abnahme des Bindungswinkels stärker sinkt, als die Gesamtenergie der bindenden und nicht-bindenden Molekülorbitale zunimmt. Infolgedessen weicht der Bindungswinkel im Ozon stark von 180° ab. Die Energie des antibindenden Orbitals, in dem sich das 19te Valenzelektron im Ozonid-Ion befindet, ist weniger stark winkelabhängig, so dass der Bindungswinkel im Ozonid-Ion nur geringfügig unter dem im Ozon-Molekül liegt. Mit dem zusätzlichen Elektron in einem antibindenden Molekülorbital einher geht naturgemäß eine Abnahme der Bindungsordnung und Zunahme der Bindungslänge. Die gefundenen Werte für Bindungslänge und -winkel des Ozonid-Ions in den Tetraorganylammoniumozoniden nähern sich wieder an die Werte im Ozon an, was dann wieder einer Verringerung der Ladung in den antibindenden Orbitalen entspricht. Dafür und für die stärkere Schwankungsbreite der Werte in den Tetraorganylammoniumozoniden verantwortlich, sind die Wechselwirkungen zwischen dem Ozonid-Ion und seiner Umgebung, die in dieser Vielzahl und vor allem unterschiedlichen Stärke in den Alkalimetallozoniden nicht vorhan-

den sind. Darunter fallen C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen und Packungseffekte aufgrund der unsymmetrischen Form der Tetraorganylammonium-Ionen.

Tabelle 4.3: Trends von Bindungslängen und -winkeln im Ozonid-Ion.

	NaO <sub>3</sub>	KO <sub>3</sub>	RbO <sub>3</sub>	CsO <sub>3</sub>	[NR <sub>4</sub> ](O <sub>3</sub> )
$d_{\text{O-O}}, \text{Å}$	1.353(3)	1.346(2)	1.341(6), 1.344(7)	1.333(9), 1.332(8)	1.28-1.32
$\angle_{\text{O-O-O}}, ^\circ$	113.0(2)	113.5(1)	113.7(5)	114.6(6)	114-120

## 4.6 Schlussfolgerungen

Es ist nicht gelungen, das Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsonium-Ion darzustellen. Zwei Gründe erscheinen zur Erklärung plausibel. Zum Einen könnte der sterische Anspruch der beiden Trifluormethylgruppen verhindern, dass im letzten Syntheseschritt das Grignard-Addukt gebildet wird. Des Weiteren ist es möglich, dass elektronenziehenden Gruppen am Phenylring die Stabilität der As–C-Bindung dermaßen verringern, dass eher ein 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylring abgespalten wird, als dass die As–O-Bindung gebrochen wird.

Die strukturell aufgeklärten Verbindungen **10**, **11** und **12** zeigen eine hohe Beweglichkeit der Trifluormethylgruppen. Der Einfluss der Rotation der CF<sub>3</sub>-Gruppen auf die Kristallstruktur konnte am Beispiel des Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxids **11** demonstriert werden. Bei Raumtemperatur sind die CF<sub>3</sub>-Gruppen frei beweglich. Dadurch scheint das Molekül im Rahmen der zeitlichen und räumlichen Auflösung des Röntgenbeugungsexperiments eine dreizählige Symmetrieachse aufzuweisen und besetzt in der trigonalen Raumgruppe eine Position mit der entsprechenden Lagesymmetrie. Bei 100 K ist die Rotation der CF<sub>3</sub>-Gruppen dagegen eingefroren, die Punktsymmetrie geht verloren, die Struktur durchläuft eine Phasenumwandlung und kristallisiert monoklin.

Tetrabutylammoniumozonid **9** und Benzyltriethylammoniumozonid **8** wurden durch Ionenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak dargestellt. Die Kristallstruktur von **9**



bestätigt frühere Ergebnisse, wonach die Bindungslängen im Ozonid-Ion in den Verbindungen mit Tetraorganylammonium-Ionen kürzer sind als in den Alkalimetallozoniden. Insgesamt beobachtet man den Trend, dass sich die Bindungslänge im Ozonid-Ion mit steigender Größe des Kations verringert und der Bindungswinkel zunimmt.

Sowohl **9** als auch **8** sind gut in Dichlormethan löslich. Die Lösungen scheinen ausreichend stabil zu sein, dass beide Verbindungen grundsätzlich als Ausgangsstoffe für Reaktionen unter Beteiligung des Ozonid-Ions geeignet sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde beobachtet, dass Verbindungen mit dem Tetrabutylammonium-Ion zumindest aus flüssigem Ammoniak gut kristallisieren, während die Kristallisation des Benzyltriethylammoniumozonids **8** nur sehr langsam erfolgte und es auch nicht gelang, Einkristalle zu isolieren. Das Tetrabutylammoniumozonid **9** scheint daher die günstigere Wahl für Umsetzungen zu sein, bei denen man hofft, kristalline Produkte zu erhalten.

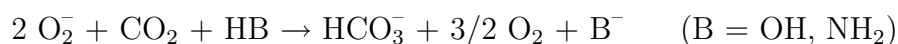
Es eröffnet sich nun die Möglichkeit einer Chemie mit dem Ozonid-Ion in einem anderen Lösemittel als Ammoniak, wobei zunächst die Stabilität der Lösungen der genannten Ozonide in Dichlormethan eingehender untersucht werden sollte.



# 5 Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat

## 5.1 Darstellung

Bei einem Versuch, Kristalle von Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat **2** zu isolieren, stellte sich das Produkt stattdessen als Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat heraus. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist, dass die Lösung des Hyperoxids in Ammoniak während der Kristallsuche mit der Atmosphäre der Umgebung in Kontakt gekommen ist, woraufhin sich das Hydrogencarbonat gebildet hat.



## 5.2 Kristallstruktur

Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13** kristallisiert monoklin in Raumgruppe  $P 2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit  $[\text{P}(\text{CH}_3)_4](\text{HCO}_3)$ . Die Elementarzelle von **13** ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Tabellen A.57 bis A.61 enthalten Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter und Bindungslängen.

Die P–C-Bindungslänge im Tetramethylphosphonium-Ion beträgt gemittelt 1.777(1) Å, die C–P–C-Bindungswinkel liegen zwischen 108.5° und 110.2°. Damit entspricht die Geometrie des Kations den Werten von **2** und vergleichbarer Verbindungen [258]. Die Hydrogencarbonat-Ionen bilden über zwei Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Dimere. Die Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung ist Tabelle 5.1 zu

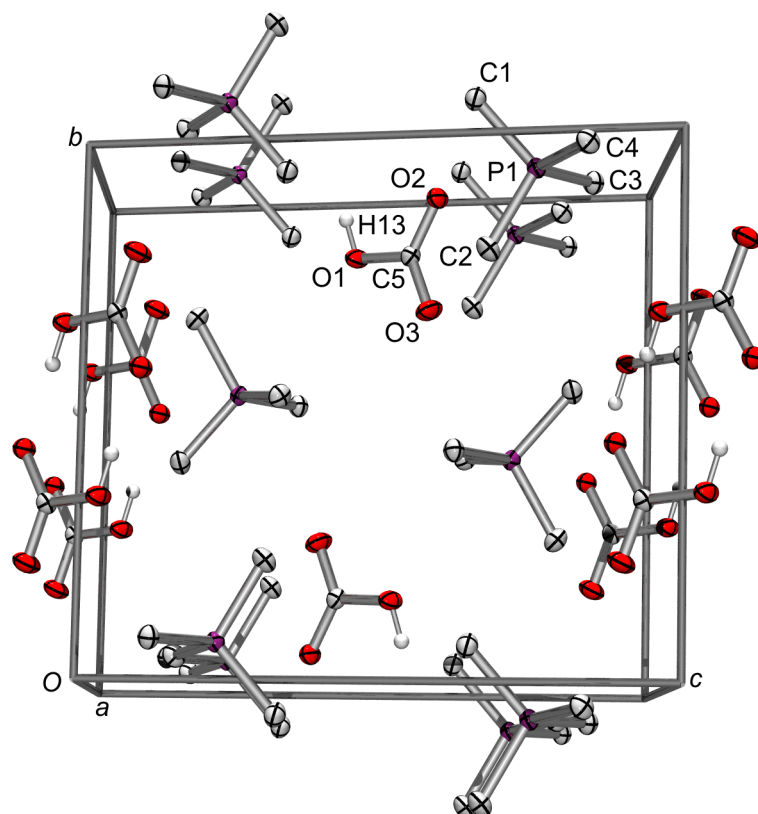


Abbildung 5.1: Elementarzelle von Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13** mit Atombeschriftung und Auslenkungsellipsoiden von 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

entnehmen. Es handelt sich um eine klassische starke Wasserstoffbrückenbindung.

Im Hydrogencarbonat liegen drei unterschiedliche C–O-Bindungslängen vor. Die C5–O1-Bindungslänge der einfach gebundenen Hydroxygruppe beträgt 1.362(2) Å. Die Bindung C5–O3 mit dem als Akzeptor an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Sauerstoffatom ist mit 1.263(2) Å geringfügig länger als die 1.229(2) Å lange Bindung C5–O2 mit dem nicht an der H-Brückenbindung teilnehmenden Sauerstoffatom. Die

Tabelle 5.1: Kurze intermolekulare Abstände < 3.4 Å in Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13** [Å und °].

D–H···A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H···A})$	$d(\text{D···A})$	$\angle(\text{DHA})$
O(1)–H(13)···O(3)#1	0.840(19)	1.75(2)	2.5817(14)	173.3(18)
Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 $-x, -y + 1, -z + 2$ .				

O–C–O-Bindungswinkel liegen zwischen  $116^\circ$  und  $127^\circ$  und weichen damit etwas vom idealen Winkel von  $120^\circ$  ab.

Jede dimere Einheit von Hydrogencarbonat ist von acht Tetramethylphosphonium-Ionen umgeben. Die Kationen bilden ein Gitter, in dem ein solches Koordinationspolyeder abwechselnd mit Hydrogencarbonat-Dimeren besetzt oder leer ist. Damit erinnert die Packung an den Antifluorit-Typ (Abb. 5.2).

### 5.3 Diskussion

Die Strukturen der Alkalimetallhydrogencarbonate von Natrium [259], Kalium [260] und Cäsium [261] sind durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen aufgeklärt worden. In Natriumhydrogencarbonat bilden die Hydrogencarbonat-Ionen über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Ketten. Die zunehmende Größe der schwereren Alkalimetalle Kalium und Cäsium führt in ihren Verbindungen zu wachsendem Abstand der Anionen voneinander. Dadurch wird die Bildung von dimeren Baugruppen aus Hydrogencarbonat-Ionen anstelle von ausgedehnteren Agglomeraten begünstigt.

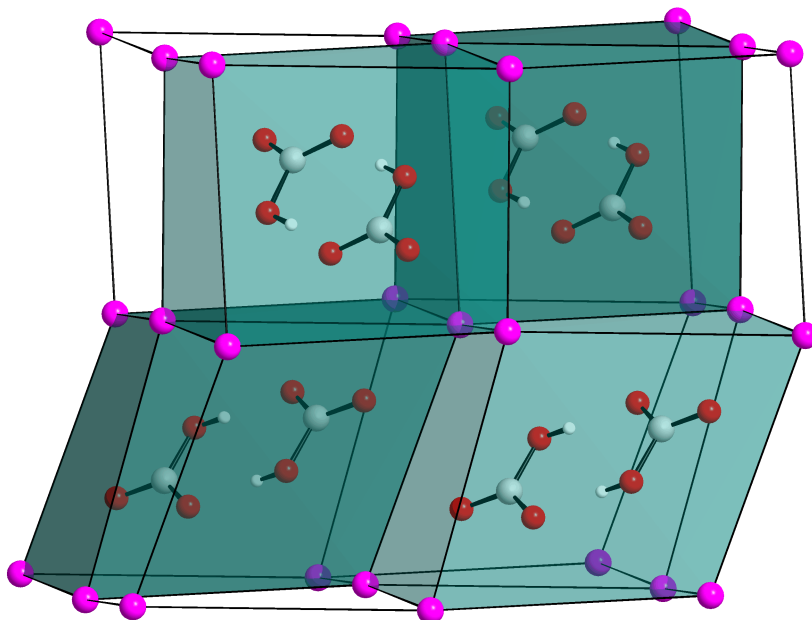


Abbildung 5.2: Darstellung der Koordinationspolyeder um die Hydrogencarbonat-Dimere in **13**. Die Methylgruppen sind zur besseren Illustration weggelassen worden.

In diese Reihe fügt sich das Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13** mit dem Tetramethylphosphonium-Ion in der Rolle eines großen alkalimetallanalogen Kations ein. In **13** liegen ebenfalls dimere Hydrogencarbonat-Einheiten vor.

## Teil II

# Experimenteller Teil





## 6 Arbeitstechniken

Die Mehrzahl der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen sind gegen Atmosphäre und Temperatur empfindlich. Daher wurden alle Glasgeräte vor Gebrauch im Hochvakuum ausgeheizt, es wurde unter Inertgasatmosphäre und gegebenenfalls Kühlung gearbeitet und eine Reihe von im Arbeitskreis etablierten speziellen Apparaturen und Schlenk-analogen Techniken wurden eingesetzt.

### 6.1 Inertgas- und Vakuumanlage

Die kombinierte Schutzgas- und Vakuumanlage (Abb. 6.1) besteht aus einer Vakuumpumpe, einer Gasreinigungsstrecke und einem Verteiler. Der Verteiler besitzt drei Abgriffe, an die Apparaturen über Winkelstücke angeschlossen werden können, wobei die Winkelstücke die freie Beweglichkeit der Apparaturen gewährleisten. Die Gefäße an den Abgriffen können wahlweise evakuiert oder mit Schutzgas geflutet werden. Als Schutzgas kommt Argon (Reinheit 99.999%) zum Einsatz, das zunächst eine Gasreinigungsstrecke durchläuft, die aus vier mit Kaliumhydroxid, Blaugel, Molekularsieb (Porengröße 3 Å) und Phosphorpentaoxid auf Trägermaterial (Sicapent, Fa. Merck) befüllten Trockentürmen und einem mit Titanschwamm gefüllten Quarzrohr, das in einem Röhrenofen auf 700°C erhitzt ist, besteht. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wird über einen den Trockentürmen vorgeschalteten mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler kontrolliert. Den Trockentürmen nachgeschaltet ist ein Überdruckventil.

Der Gasstrang besitzt eine weitere Zuleitung, über die Sauerstoff, der zur Darstellung der Alkalimetallhyperoxide benötigt wird, eingeleitet werden kann. Die Gasreinigungsstrecke für den Sauerstoff entspricht der oben geschilderten. Sie enthält allerdings keinen Ofen mit Titanschwamm, da Sauerstoff mit diesem reagiert.

Der Vakuumstrang des Verteilers ist über eine Kühlfalle und einen Metallbalgenschlauch mit einer Drehschieberölpumpe verbunden. Es wird ein Enddruck von

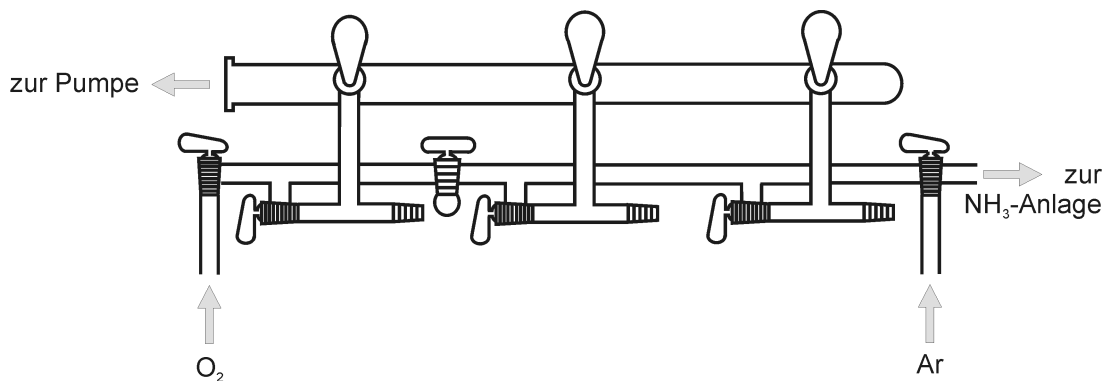


Abbildung 6.1: Kombinierte Inertgas- und Vakuumanlage.

$10^{-3}$  mbar erreicht. Der Druck wird mit einem am Vakuumstrang angebrachten Ionisations-Wärmeleitungs-Vakuummeter (Thermovac TM20, Fa. Leybold) gemessen.

## 6.2 Arbeiten mit kondensierten Gasen

Ammoniak hat sich als wasserähnliches Lösemittel für zahlreiche ionische Substanzen, darunter auch die Ozonide und Hyperoxide bewährt, die in Wasser der Zersetzung unterliegen. Ammoniak ist zwischen  $-78^{\circ}\text{C}$  (Smp.) und  $-33.4^{\circ}\text{C}$  (Sdp.) flüssig. Bei diesen Temperaturen gelingt es, mit zahlreichen metastabilen Verbindungen zu arbeiten, die bei höheren Temperaturen der Zersetzung unterliegen. Die in Abbildung 6.2 gezeigte Apparatur („Ammoniakanlage“) erlaubt das Aufbewahren von flüssigem Ammoniak. Die Anlage besteht aus zwei Kühlfallen. Bei der Befüllung wird das Gas zur Reinigung zunächst durch einen Trockenturm mit Kaliumhydroxid geleitet, bevor es in der Kühlfalle kondensiert und über Kalium als Trockenmittel gelagert wird. Es bilden sich metastabile Elektrid-Lösungen, die in Abhängigkeit der Metallkonzentration bronzefarben oder blau sind. Entfärbung der Lösung bedeutet vollständigen Verbrauch des Trockenmittels. In der zweiten Kühlfalle kann bei Bedarf ein zweites Gas, z.B. Methyl- oder Dimethylamin, kondensiert werden.

Die Ammoniakanlage ist über eine Glasfilterplatte, die beim Destillieren eventuell mitgerissene Alkalimetallpartikel zurückhalten soll, mit einem Verteiler verbunden, der zwei Abgriffe hat, an denen über Winkelstücke Reaktionsgefäße angeschlossen werden können. Wie bei der kombinierten Vakuum- und Schutzgasanlage ermöglicht der Ver-

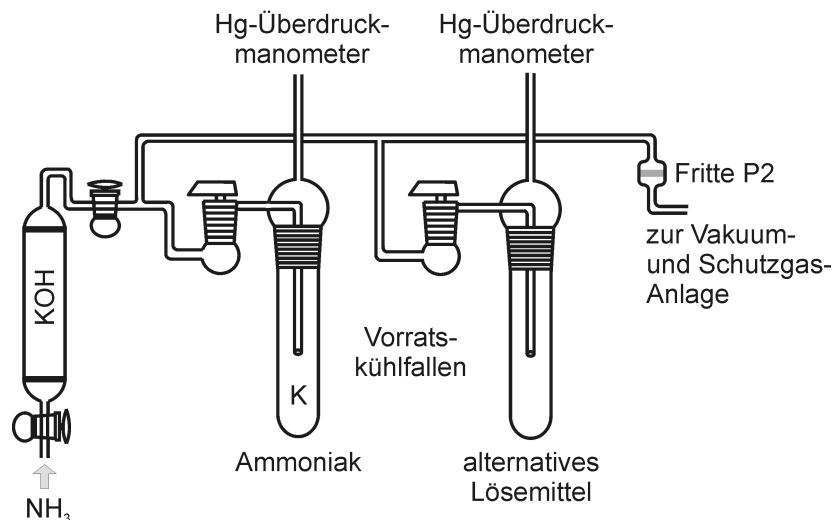


Abbildung 6.2: Anlage zum Arbeiten mit kondensierten Gasen.

teiler, dass die Reaktionsgefäße wahlweise evakuiert, mit Argon oder mit einem Gas aus den Kühlfallen geflutet werden können. Durch Entfernung der Kühlung der Vorratskühlfalle und Kühlung des Reaktionsgefäßes kann das Gas einfach in die Apparatur einkondensiert werden.

### 6.3 Die H-Rohr-Apparatur

Die H-Rohr-Apparatur hat sich als universelles Reaktionsgefäß für Metathesereaktionen bewährt. Sie besteht aus zwei Reaktionsräumen, die durch eine Glasfilterplatte der Porosität 3 getrennt sind. In den Schenkeln werden die eingesetzten Substanzen vorgelegt. Anschließend wird das Lösemittel, z.B. Ammoniak, einkondensiert. Dazu evakuiert man die H-Rohr-Apparatur und destilliert Ammoniak aus der Vorratskühlfalle über. Nach erfolgter Reaktion filtriert man durch die Glasfilterplatte, um unlösliche Komponenten abzutrennen. Die Neigung der Schenkel zueinander verhindert beim Umgießen, dass Lösung in die Schliffansätze fließt. Zur Isolierung des Produkts destilliert man das Ammoniak in die Vorratskühlfalle zurück.

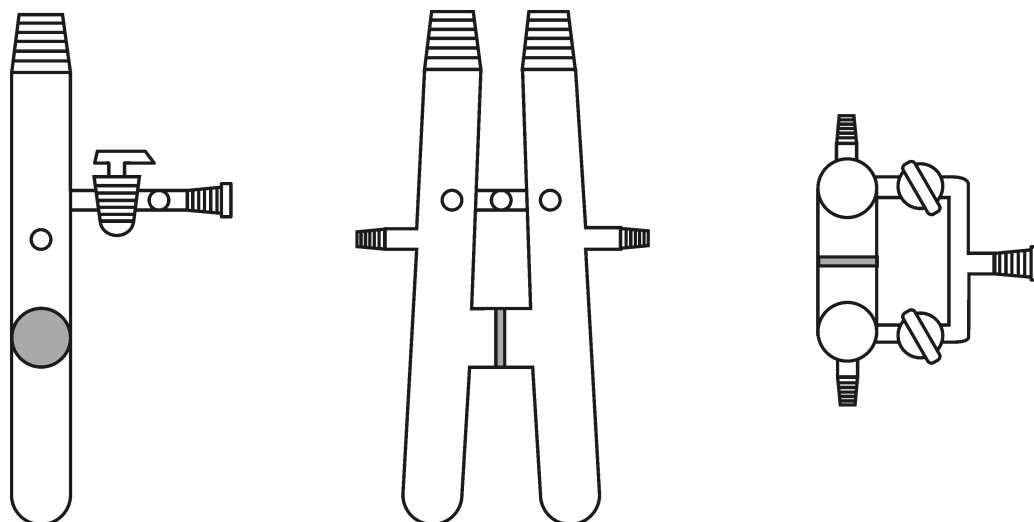


Abbildung 6.3: Die H-Rohr-Apparatur zur Durchführung von Ionenaustauschreaktionen.

## 6.4 Umfülltechniken

Zur Portionierung von Substanzen unter inerten Bedingung kommen meistens entweder Schlenkgefäße oder direkt die H-Rohr-Apparatur zum Einsatz, deren seitliche Schliffansätze das Abfüllen in Ampullen, DTA-Tiegel oder Lindemann-Kapillaren (Markröhrchen, 0.1-0.5 mm Durchmesser) zur röntgenographischen Untersuchung an Pulvern ermöglichen. Die Homogenisierung von Substanzen wird im Argongegenstrom an der geöffneten Apparatur durchgeführt. Bei Einfuhr des zuvor in der Bunsenbrennerflamme ausgeheizten Glas- oder Messingstabs in die Apparatur ist darauf zu achten, dass der Stab die Umgebungstemperatur angenommen hat, bevor er mit der Substanz in Berührung kommt. Der gewählte Rezipient wird ebenfalls zunächst mehrmals im Vakuum ausgeheizt, mit Argon geflutet und im Argongegenstrom mit dem Schliffansatz verbunden. Die gewünschte Substanzmenge überführt man dann durch vorsichtiges Klopfen in die Ansätze.

## 6.5 Kristallpräparation

Aufgrund der großen Empfindlichkeit der Hyperoxide, Ozonide und Auride gegen Temperatur und Atmosphäre isoliert man die Kristalle zur röntgenographischen Struktur-

untersuchung direkt aus der ammoniakalischen Lösung unter Kühlung in einem inerten Öl als Matrix [262].

Als inertes Öl setzt man eine 3:1 Mischung von Perfluorpolyethern der Typen Galden (Ausimont) HT230 und HT100 ein. Diese ist bei der Temperatur der Kristallsuche noch ausreichend beweglich, erstarrt jedoch im Kühlgasstrom des Diffraktometers und fixiert so den Kristall.

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Stickstoffverdampfer (Kaltgas-System „Mikroskop“, KGW Isotherm), der einen Strom aus Stickstoffgas, dessen Temperatur eingestellt werden kann, aus einer speziell gefertigten Teflon-Düse mit einer rechteckigen Austrittsöffnung über einen gebogenen Probenträger aus Glas, in dem in einer ca. 10 mm durchmessenden und 5 mm tiefen Vertiefung Inertöl vorgelegt wird, strömt. Der Probenträger liegt auf einem Styroporgefäß, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist und die Probe von unten kühlt. Zur Vermeidung von Vereisung wird die Austrittsdüse über ein Kupferblech geheizt. Die Vertiefung befindet sich im Fokus eines Mikroskops, das zur Begutachtung und Auswahl der Kristalle dient.

Man regelt die Temperatur des Stickstoffstroms auf  $-105^{\circ}\text{C}$ . Das vorgelegte Inertöl erreicht dann eine Temperatur knapp über dem Schmelzpunkt von Ammoniak. Man entnimmt mit einem langen Löffel im Argongegenstrom aus der Mutterlauge Kristalle enthaltende Lösung und überschichtet sie mit dem Inertöl auf dem Probenträger. Auf diese Art und Weise vermeidet man bei Verbindungen, die Kristallammoniak enthalten, die Zerstörung des Kristallgitters durch Solvenzverlust. Ein geeigneter Kristall wird unter dem Mikroskop ausgesucht und mit einer auf einem Goniometerkopf befestigten Nylonschlaufe (Hampton Research) aus der Suspension entnommen, in flüssigem Stickstoff zum Diffraktometer gebracht und im Kühlgasstrom montiert.



# 7 Analysenmethoden

## 7.1 Röntgenstrukturunteranalyse

### 7.1.1 Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen

Die Daten der Verbindungen  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Au}$  und  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4](\text{O}_2) \cdot 2.5\text{NH}_3$  wurden auf einem STOE IPDS Diffraktometer unter Benutzung monochromatischer Ag-K $\alpha$  Strahlung gesammelt. Die Daten von  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3)(\text{O}_2)]$  wurden auf einem STOE Stadi4 Vierkreisdiffraktometer unter Benutzung monochromatischer Mo-K $\alpha$  Strahlung gesammelt. Beide Geräte waren mit einer speziell angepassten Kühlvorrichtung ausgestattet, die es erlaubte die Proben mit einem Strom aus kaltem Stickstoffgas bis auf 100 K zu temperieren. Die Datensammlung aller übrigen Verbindungen erfolgte auf einem Bruker AXS Diffraktometer und APEX CCD Detektor unter Verwendung monochromatischer Mo-K $\alpha$  Strahlung. Dort kam bei Kühlmessungen ein Oxford Cryosystems 700 Series Cryostream Cooler zum Einsatz.

Sofern Absorptionskorrekturen vorgenommen wurden, erfolgten sie semiempirisch unter Verwendung äquivalenter Reflexe [263, 264]. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten unter der WinGX Programmoberfläche [265]. Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXS97 [266] eingesetzt. Dabei wurde die Patterson-Methode im Falle der arsen- und goldhaltigen Verbindungen und direkte Methoden für alle anderen Strukturen verwandt. Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELXL97 [267] verfeinert. Wasserstoffatome wurden entweder aus den Elektronendichtedifferenzkarten lokalisiert und frei verfeinert oder auf strukture geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert.

### 7.1.2 Röntgenstrukturanalyse an Pulvern

Polykristalline homogenisierte Proben wurden in Lindemann-Kapillaren vom Durchmesser 0.3 mm eingeschmolzen und auf einem Zweikreisdiffraktometer mit Debye-Scherrer-Geometrie (Typ StadiP, Fa. Stoe) mit monochromatischer Cu-K $\alpha$ -Strahlung gemessen. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Messungen bei Raumtemperatur (292 K) durchgeführt. Für Routinemessungen wurde entweder ein ortsempfindlicher Proportionalzähler (PSD = Position Sensitive Detector) mit einem Winkelbereich von 35° und einer Auflösung  $\Delta 2\theta$  von 0.15° (gebogener PSD) oder ein Flächendetektor mit einem Winkelbereich von ca. 140° und einer Auflösung von 0.11° (IPD = Image Plate Detector) eingesetzt. Präzisionsmessungen erfolgten mit einem linearen PSD mit einem Winkelbereich von 5-7° und einer Auflösung von 0.06°. Das Diffraktometer ist für Kühlmessungen mit einem Oxford Cryosystems 600 Series Cryostream Cooler ausgestattet. Die Reflexlagen wurden gegen einen externen Silicium-Standard korrigiert. Rietveld-Verfeinerungen wurden mit dem Programmpaket GSAS durchgeführt [268].

## 7.2 Magnetische Suszeptibilität

Zur Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden gründlich homogenisierte Proben (15-50 mg) der zu messenden Substanz in Probenrohren aus Suprasil-Quarzglas in einer Heliumgasatmosphäre abgeschmolzen. Die Messungen erfolgten mit einem MPMS7 SQUID Magnetometer der Firma Quantum Design unter Verwendung von Magnetfeldern von 0.1 T, 1 T, 3 T und 5 T. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 2 K bis 240 K (**4** und **5**) bzw. 290 K (**1**) durchgeführt. Die Messungen wurden um die Magnetisierung des leeren Probenrohres und temperaturunabhängige Beiträge zur Suszeptibilität korrigiert.

Die Auswertung der Messungen erfolgte durch Auftragung der  $\chi_{\text{mol}}^{-1}$ -Werte gegen die Temperatur  $T$  und Anpassung an das Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_{\text{mol}}^{-1} = \frac{3k_B}{N_A\mu_0\mu^2} (T - \Theta_p) = C^{-1} (T - \Theta_p)$$

mit  $\mu_0$  magnetische Feldkonstante,  $\mu$  magnetisches Moment,  $N_A$  Avogadro-Konstante,  $k_B$  Boltzmann-Konstante,  $C$  Curie-Konstante,  $\Theta_p$  Weiss-Konstante.



## 7.3 Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie

Die Elektronenparamagnetische Resonanz wurde mit Hilfe einer Bruker ER040XK Mikrowellen X-Band Brücke, einem Bruker BE25 Magneten und einem BH15 Feldkontroller, der gegen DPPH kalibriert wurde, unter Kühlung mit einem Oxford Instruments ESR 910 Continuous Flow Helium-Kryostaten gemessen. Die Proben von weniger als 15 mg homogenisiertem Pulver wurden unter Kühlung in Ampullen aus Suprasil-Quarzglas eingeschmolzen.

Die Spektren wurden durch einfache Integration, Abzug einer Geraden, die durch den Anfangs- und Endpunkt der Messung bestimmt ist, und erneute Differenzierung nullpunktkorrigiert. Im Falle des Tetramethylammoniumhyperoxids konnte dieses Verfahren aufgrund der aus dem Messbereich herausragenden Linienbreite nicht angewandt werden. Die Auswertung der anisotropen Spektren erfolgte durch Anpassung und Simulation mit Hilfe des Programms POWFIT [269].

EPR-Spektren von Lösungen sind einfach zu interpretieren. In Lösung rotieren die Teilchen schneller als sich das Elektron in einem bestimmten energetischen Zustand befindet. Damit mitteln sich die Anisotropien des Spektrums heraus, und man erhält ein isotropes Signal, dessen Nulldurchgang dem gemittelten  $g$ -Faktor  $g_{av}$  entspricht. In gefrorenen Lösungen und in polykristallinen Pulverproben entspricht das Spektrum der Einhüllenden aller möglichen Orientierungen des Radikals. Die drei Diagonalkomponenten des  $g$ -Tensors können aus den Minima, Maxima und Nullpunktsdurchgängen der Messkurven entnommen werden. Messungen an Einkristallen liefern zusätzlich Informationen über die Orientierung des Radikals im Kristall.

## 7.4 Mößbauer-Spektroskopie

Bei der Mößbauer-Spektroskopie, auch nukleare Gamma-Resonanzspektroskopie genannt, wird die Absorption von  $\gamma$ -Strahlung infolge von Anregung von Kernzuständen gemessen.

Die zu messende Substanz wurde unter Vakuum in Glasampullen abgeschmolzen.

Die Mößbauer-Spektren wurden an der TU München von Prof. F. E. Wagner aufgenommen. Die Strahlungsquelle und der Absorber wurden in einem Badkryostaten mit flüssigem Helium auf 4.2 K gekühlt. Die Quelle wurde mit sinusförmiger Geschwindigkeitswellenform bewegt. Als Quelle diente das radioaktive Isotop  $^{197}\text{Pt}$  ( $T_{1/2} = 18.3 \text{ h}$ ), das man durch Bestrahlung von isotopenangereichertem  $^{196}\text{Pt}$  mit Neutronen erhält. Es zerfällt unter Abgabe eines  $\beta$ -Teilchens in  $^{197}\text{Au}$ , das sich vorwiegend im ersten angeregten Zustand befindet. Beim Übergang in den Grundzustand emittiert es das Mößbauer-Gammaquantum.

Zur Erzeugung der  $\gamma$ -Strahlung bedient man sich angeregter Kerne desselben Isotops, an dem die Absorption gemessen werden soll, die im Verlauf eines radioaktiven Zerfallsprozesses entstehen. Beim Übergang in den Grundzustand gibt der Kern ein Quantum mit der Energie  $E_v$  und dem Impuls  $E_v/c$  (mit  $c =$  Lichtgeschwindigkeit) ab. Aufgrund der Impulserhaltung muss der emittierende Kern einen Rückstoß mit dem Impuls  $P_A$  erfahren, der gleich groß und entgegengesetzt ist und die Rückstoßenergie  $E_R$  besitzt:

$$\begin{aligned} P_A &= Mv_R = -E_v/c \\ E_R &= Mv_R^2/2 = P_A^2/2M = E_v^2/2Mc^2 \end{aligned}$$

mit  $M =$  Masse des Emitters,  $v_R =$  Rückstoßgeschwindigkeit.

Die Energie  $E_\gamma$  eines Quantums von  $\gamma$ -Strahlung ist ausreichend groß, dass die Rückstoßgeschwindigkeit eines Atoms oder Moleküls nicht vernachlässigt werden kann. Der einzige energieliefernde Prozess bei der Emission des  $\gamma$ -Quantums ist der Übergang des Kerns vom angeregten Zustand in den Grundzustand. Diese Übergangsenergie  $E_t$  liefert sowohl die Energie des  $\gamma$ -Quantums als auch des Rückstoßes:

$$E_\gamma = E_t - E_R$$

In Analogie erfolgt bei Absorption eines  $\gamma$ -Quantums ebenfalls ein Rückstoß. Die Energie  $E_\gamma$  eines  $\gamma$ -Quantums, das einen Kern anregen soll, muss also um  $E_R$  größer

sein als die Übergangsenergie  $E_t$ .

$$E_\gamma = E_t + E_R$$

Die Energie eines emittierten Quants ist also um  $2E_R$  kleiner als zur Reabsorption nötig wäre. Wenn Emitter und Absorber aber in einem Gitter eingebaut sind, so kann die Rückstoßenergie auf das Gitter nur in Vielfachen der gequantelten Gitterschwingungen übertragen werden. Ist die Rückstoßenergie kleiner als diese Schwingungsquanten, so spürt stattdessen das gesamte Gitter den Rückstoß. Damit wird aber die Masse  $M$  zur Masse des gesamten Gitters und die Rückstoßgeschwindigkeit  $v_R$  vernachlässigbar. Die Energie des emittierten Quants  $E_\gamma$  wird dann zur Energie  $E_t$  des Kernübergangs und Reabsorption wird möglich. Wenn das absorbierende Teilchen durch erneutes Aussenden eines  $\gamma$ -Quants relaxiert, so geschieht dies in alle Raumrichtungen, so dass man einen Unterschied zu nicht absorbierter Strahlung detektieren kann.

Die Energiezustände eines Kerns werden u.a. geringfügig durch seine elektronische Umgebung beeinflusst. Um sinnvolle spektroskopische Untersuchungen durchführen zu können, muss die Energie der von der Quelle emittierten Strahlung nun entsprechend der für eine Kernsorte möglichen Absorptionsenergien verändert werden. Dazu nutzt man den Doppler-Effekt. Indem man die Quelle relativ zur Probe bewegt, moduliert man die Frequenz der Photonen, die der Absorber empfängt. Durch Auftragung der Absorption gegen die relative Geschwindigkeit erhält man nun ein Spektrum.

Die relevanten Parameter, die einem solchen Spektrum entnommen werden können, sind die Isomerverschiebung, die Quadrupolaufspaltung und die magnetische Hyperfeinwechselwirkung. Letztere ist eine Folge von magnetischer Ordnung in der Probe oder von außen angelegter Magnetfelder. Die Isomerverschiebung wird durch die veränderte Wechselwirkung des Kerns im Grundzustand und angeregtem Zustand mit den ihn umgebenden Elektronen verursacht, die dadurch entstehen, dass der Kern in beiden Zuständen einen unterschiedlichen Radius besitzt. Da die  $s$ -Elektronendichte am Kern ihr Maximum besitzt, während die  $p$ -,  $d$ - und  $f$ -Wellenfunktionen dort gleich Null sind, wird die Isomerverschiebung am stärksten durch Veränderungen der  $s$ -

Orbitalbesetzung beeinflusst. Die Besetzung von  $p$ - und  $d$ -Orbitalen wirkt auf die  $s$ -Elektronendichte aufgrund von Abschirmungseffekten. Die Isomerverschiebung kann also mit dem Oxidationszustand des betrachteten Elements korreliert sein. Die Quadrupolaufspaltung ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen Kernquadrupolmoment und elektrischem Feldgradienten am Kern, der nur auftritt, wenn die Umgebung des Kerns unsymmetrisch ist.

## 7.5 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von NMR-Spektren von Lösungen wurde ein Puls-FT-NMR-Spektrometer des Typs Avance DPX 300 der Firma Bruker eingesetzt. Die Feldstärke betrug 7.05 Tesla. Die Proben wurden unter Inertgas in Borosilicatglasröhren (Wilmad) abgefüllt und bei Raumtemperatur gemessen.

## 7.6 Schwingungsspektroskopie

Raman-Spektren wurden mit einem Mikroskop-Laser-Raman-Spektrometer des Typs Labram der Firma Jobin Yvon Horiba aufgenommen, das mit einem He:Ne-Laser eine Anregungswellenlänge von 632.8 nm erzeugt. Die Proben wurden in Glas- oder Quarzkapillaren abgeschmolzen und bei Raumtemperatur gemessen. Dabei wurde die Laserleistung gegebenenfalls vermindert, um die thermische Zersetzung der Probe zu vermeiden.

Infrarot-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer des Typs IFS 113v der Firma Bruker gemessen. Während der Messung wird die Probenkammer evakuiert. Die Probenpräparation erfolgte in einem Handschuhkasten. Es wurden ca. 2 mg der Substanz mit 500 mg getrocknetem Kaliumbromid in einem Achat-Mörser homogenisiert und in einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 10 Tonnen zu einer klaren Tablette mit einem Durchmesser von 13 mm gepresst.

# 8 Arbeitsvorschriften

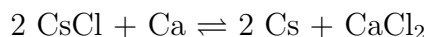
## 8.1 Ausgangsverbindungen

### 8.1.1 Kalium

Handelsübliches, unter Paraffinöl gelagertes Kalium (Fa. Merck) in Stangenform wird durch Abschneiden dünner Schichten mit Hilfe eines Messers weitestgehend von der an der Oberfläche haftenden Hydroxid-/Oxidschicht befreit. Nachdem letzte Reste des Öls mit Petrolether abgewaschen wurden, wird das Metall in ein ausgeheiztes und mit Argon geflutetes Seigerrohr gegeben, dessen seitliche Ampullenansätze sich nach außen hin verjüngen. Das Kalium wird aufgeschmolzen und in die seitlichen Ampullenansätze so portioniert, dass sich kein Kalium in dem verjüngten Bereich befindet. Dabei bleiben die restlichen oxidischen Verunreinigungen an der Glaswand haften. Anschließend werden die Ampullen im Argongegenstrom abgeschmolzen.

### 8.1.2 Cäsium

Man erhält Cäsium nach dem Verfahren von Hackspill durch Reduktion von Cäsiumchlorid mit einem Überschuß an Calcium. Im dynamischen Vakuum wird das entstehende Cäsium kontinuierlich abdestilliert, so dass das Gleichgewicht



zu den Produkten verschoben wird. Der apparative Aufbau und die Durchführung können der Literatur entnommen werden [270, 271].

### 8.1.3 Kalium- und Cäsiumhyperoxid

Die Reaktion wird in einem großen Schlenkgefäß mit seitlichem Ampullenansatz durchgeführt, das über ein Dreiwege-Verbindungsstück mit einem mehrere Liter fassenden

Rundkolben für den Sauerstoff und der Schutzgasanlage verbunden ist. Das Verbindungsstück besitzt an jedem Ende einen Hahn, so dass das Schlenkgefäß gezielt mit Gas aus dem Rundkolben oder Argongas aus der Schutzgasanlage geflutet bzw. mit der Vakuumpumpe verbunden werden kann. Über Manometer an Rundkolben und Verbindungsstück lässt sich der Sauerstoffverbrauch im Laufe der Reaktion verfolgen. Das Schlenkgefäß wird mit einer Schliffkappe verschlossen, an der innen ein Haken angebracht ist (Abbildung 8.1).

Das Alkalimetall wird in das Schlenkgefäß gefüllt, indem man eine Ampulle mit

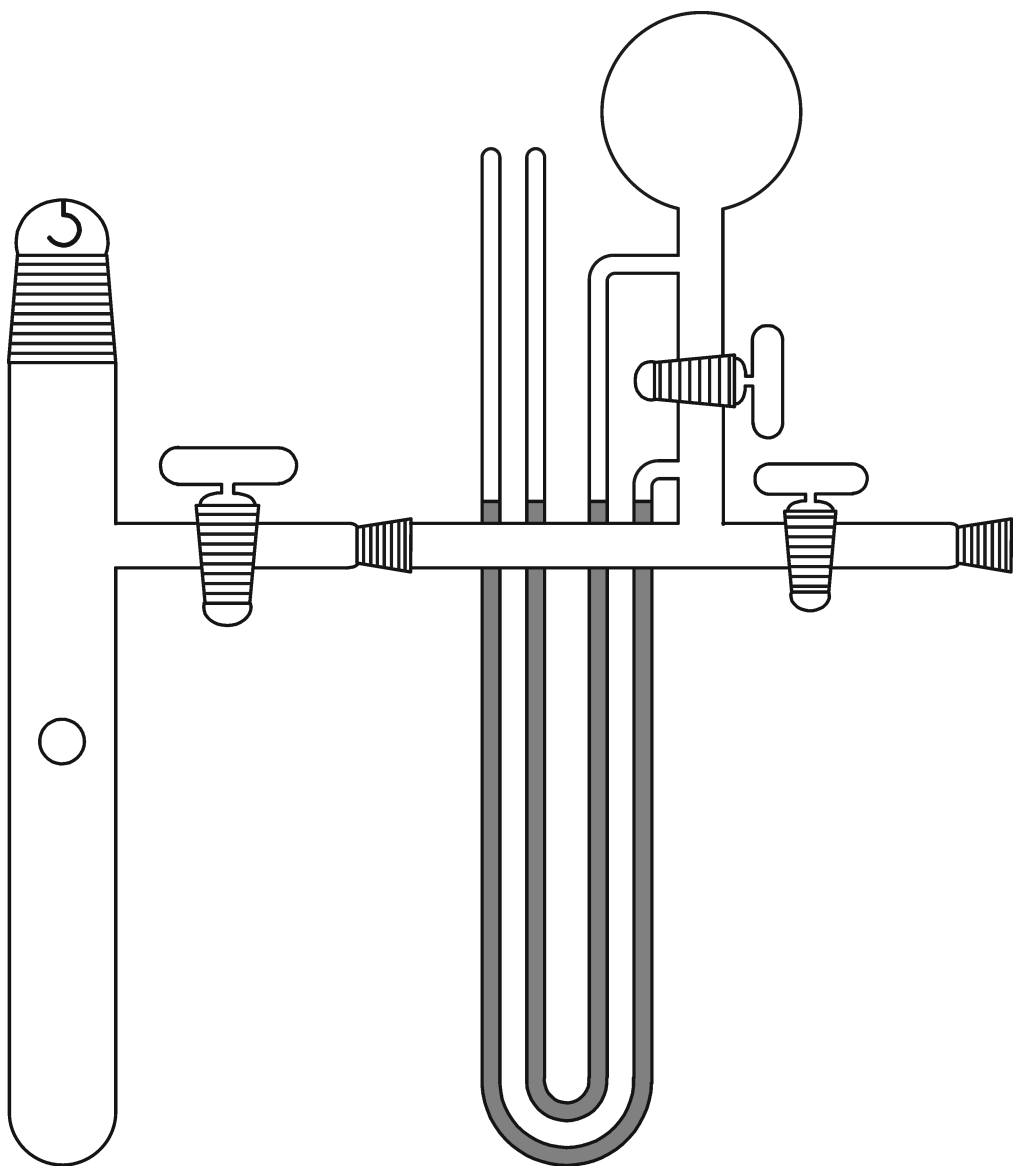


Abbildung 8.1: Apparatur zur Darstellung von Alkalimetallhyperoxiden.

festem Metall in eine Spirale aus Kupferdraht hängt, sie im Argongegenstrom über der Öffnung des Reaktionsgefäßes an ihrem verjüngten Ende aufbricht und an den Haken in der Schliffkappe hängt. Nachdem man die Apparatur evakuiert und wieder mit Schutzgas geflutet hat, schmilzt man das Metall in der Ampulle von oben nach unten durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Bunsenbrenner auf. Man entleert es dann langsam in das Schlenkgefäß durch behutsames Anlegen von Vakuum. Sobald das Alkalimetall erstarrt ist, entfernt man die leere Ampulle und den Kupferdraht im Argongegenstrom.

Anschließend legt man Vakuum an und bringt das Metall erneut zum Schmelzen. Dann führt man mit Hilfe der Dosimeterapparatur kleine Mengen Sauerstoff zu. Dabei bewegt man die Metallschmelze fortwährend durch Schwenken des Schlenkgefäßes. Dadurch erreicht man eine gute Durchmischung und verhindert lokale Überhitzungen, die zur Bildung störender harter Krusten und von Nebenprodukten infolge von Reaktion mit dem Glas des Reaktionsgefäßes führen. Zunächst bleibt das Gemisch flüssig, später erstarrt es. Es nimmt aber weiterhin Sauerstoff auf.

Beim Einsatz von Kalium verändert sich die Farbe der Substanz im Schlenkgefäß während der Reaktion vom silbrig-metallisch des flüssigen Kaliums über grau, bläulich und schwarz zum gelb des Hyperoxids. Dabei wandert die Zone unterschiedlicher Farbe analog zum Verlauf der heißen Temperaturzone von oben nach unten. Im Falle des Cäsiums bleibt das Reaktionsgemisch aufgrund von Bildung der niedrig-schmelzenden Suboxiden länger flüssig und die Farbe verändert sich vom Goldton des Metalls über das Bronzefarben der Suboxide und dem Schwarz des Sesquioxids zum Orange des Hyperoxids.

Nachdem der Sauerstoffdruck im Reaktionsgefäß Normaldruck erreicht hat, temperiert man in einem Röhrenofen jeweils zwei Tage lang bei 50°C, 100°C, 150°C und 180°C mit Aufheizraten von 5°C/h. Währenddessen homogenisiert man das Produkt regelmäßig mit ausgeheizten Messingstäben in Argonatmosphäre und dosiert Sauerstoff nach. Schwer verreibbare Reaktionskuchen schreckt man mit flüssigem Stickstoff ab, wodurch sie spröde und zerkleinerbar werden.

Kaliumhyperoxid wird in Portionen von 200-300 mg, Cäsiumhyperoxid in Mengen von 2-5 g in Ampullen abgefüllt. Das Kaliumhyperoxid (Abbildung 8.2) enthält geringe Mengen Kaliumperoxid, die aber keine messbaren Auswirkungen auf die anschließenden

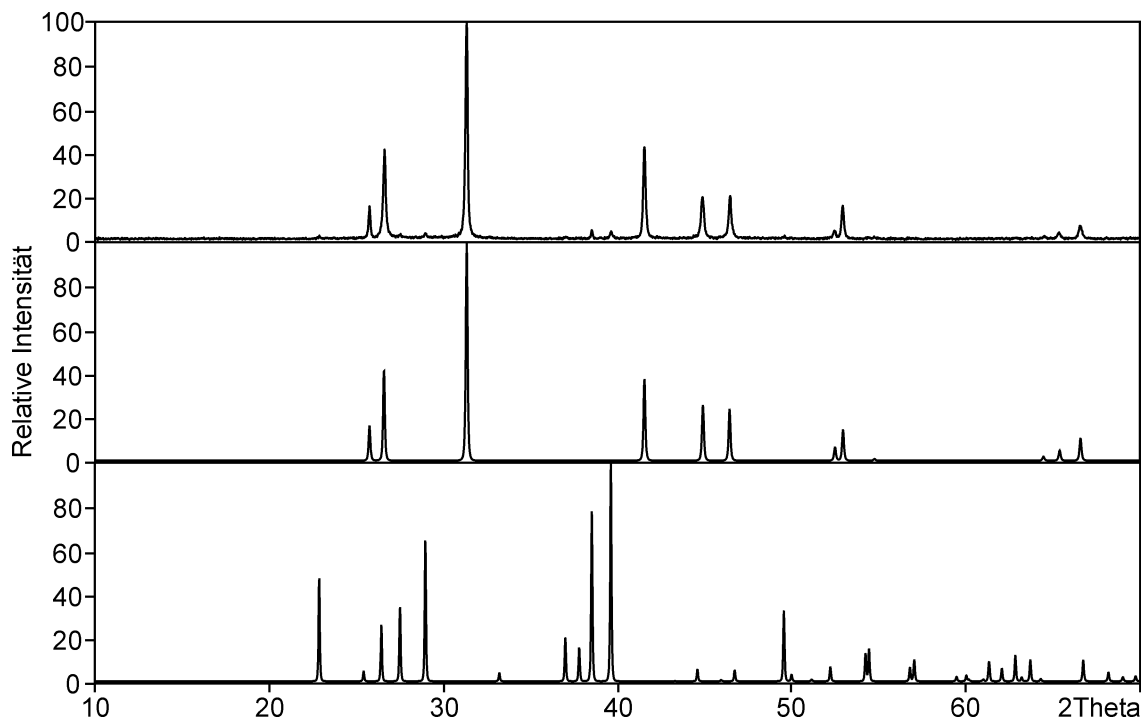


Abbildung 8.2: Pulverdiffraktogramm von Kaliumhyperoxid (oben: 0.3 mm Glaskapillare, linearer PSD, 6.5 Stunden, mitte: Literaturdaten Kaliumhyperoxid (Phase II), unten: Literaturdaten von Kaliumperoxid).

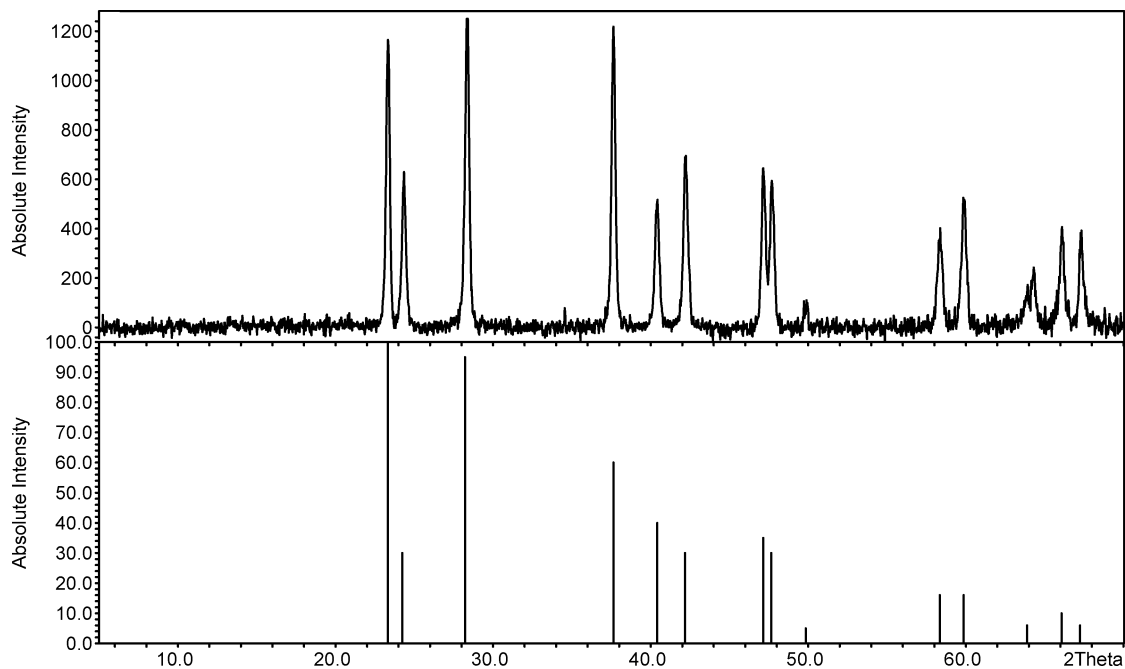


Abbildung 8.3: Pulverdiffraktogramm von Cäsiumhyperoxid (oben: 0.3 mm Glaskapillare, gebogener PSD, 30 Minuten, untergrundkorrigiert, unten: Strichdiagramm der Literaturdaten [39]).



Umsetzungen zeigen. Das Cäsiumhyperoxid ist röntgenographisch rein (Abbildung 8.3).

#### 8.1.4 Cäsiumozonid

Der Versuchsaufbau besteht aus der in Abbildung 8.4 mit einem Schlenkgefäß zum Auffangen des Filtrats dargestellten, im Arbeitskreis entwickelten Ozonisierungsapparatur, die an ihrem oberen Ansatz über ein T-Stück mit der Inertgas- und Vakuumanlage verbunden ist. Über diese Verbindung wird die Reaktionsapparatur evakuiert, mit Inertgas oder Ammoniak geflutet. Das Ozon-Sauerstoff-Gemisch entsteht beim Durchleiten eines trockenen Sauerstoffstroms durch einen Laborozonisor (Typ 301, Da. Sander), hinter den eine auf  $-85^{\circ}$  bis  $-110^{\circ}$  gekühlte Glasspirale geschaltet ist, um letzte Spuren von Feuchtigkeit auszufrieren. Das Ozon-Sauerstoff-Gemisch wird durch den Hahnansatz des Schlenkgefäßes in die Ozonisierungsapparatur eingeleitet, und verlässt sie durch den dritten Abgriff des T-Stücks, der mit einem Hahn versehen ist. Daran angeschlossen ist ein Blasenähler mit Siliconöl und eine Waschflasche mit Kalilauge zur Zersetzung des Ozons. Während der Ozonisierung bleibt der Hahn zur Schutzgasanlage geschlossen. Alle flexiblen Teile des Versuchsaufbaus sind Schläuche aus PTFE oder PFA. Als Schliff Fett wird KEL-F (Roth) eingesetzt. An den Kühlmantel der Ozonille wird ein mit Ethanol betriebener, computergesteuerter Laborkryostat angeschlossen.

Vor Beginn der Reaktion lässt man trockenen Sauerstoff 30 Minuten mit 200 l/h durch den Ozonisor strömen. 2-5 g Cäsiumhyperoxid werden im Argongegenstrom durch die obere Einfüllöffnung in die ausgeheizte Apparatur gegeben, die danach evakuiert und erneut mit Argon geflutet wird. Nun schliesst man den Hahn zur Schutzgasanlage und öffnet gleichzeitig die Hähne, durch die der Sauerstoffstrom ein- und ausgeleitet wird. Man schaltet den Ozonisor ein und erhöht langsam die Spannung, bis der Stromfluss sein Maximum erreicht. Während der Reaktion wird die Temperatur mit Hilfe des Kryostaten von  $+30^{\circ}\text{C}$  auf  $-20^{\circ}\text{C}$  mit  $10^{\circ}\text{C/h}$  abgesenkt. Ist diese Temperatur erreicht, kann der Ozonisor abgeschaltet werden. Die Temperatur wird auf  $-50^{\circ}\text{C}$  erniedrigt und die Apparatur 10 Minuten mit trockenem Sauerstoff gespült. Anschließend wird sie dreimal evakuiert und mit Argon geflutet.

Die Apparatur wird evakuiert. Dann kondensiert man Ammoniak ein. Über der

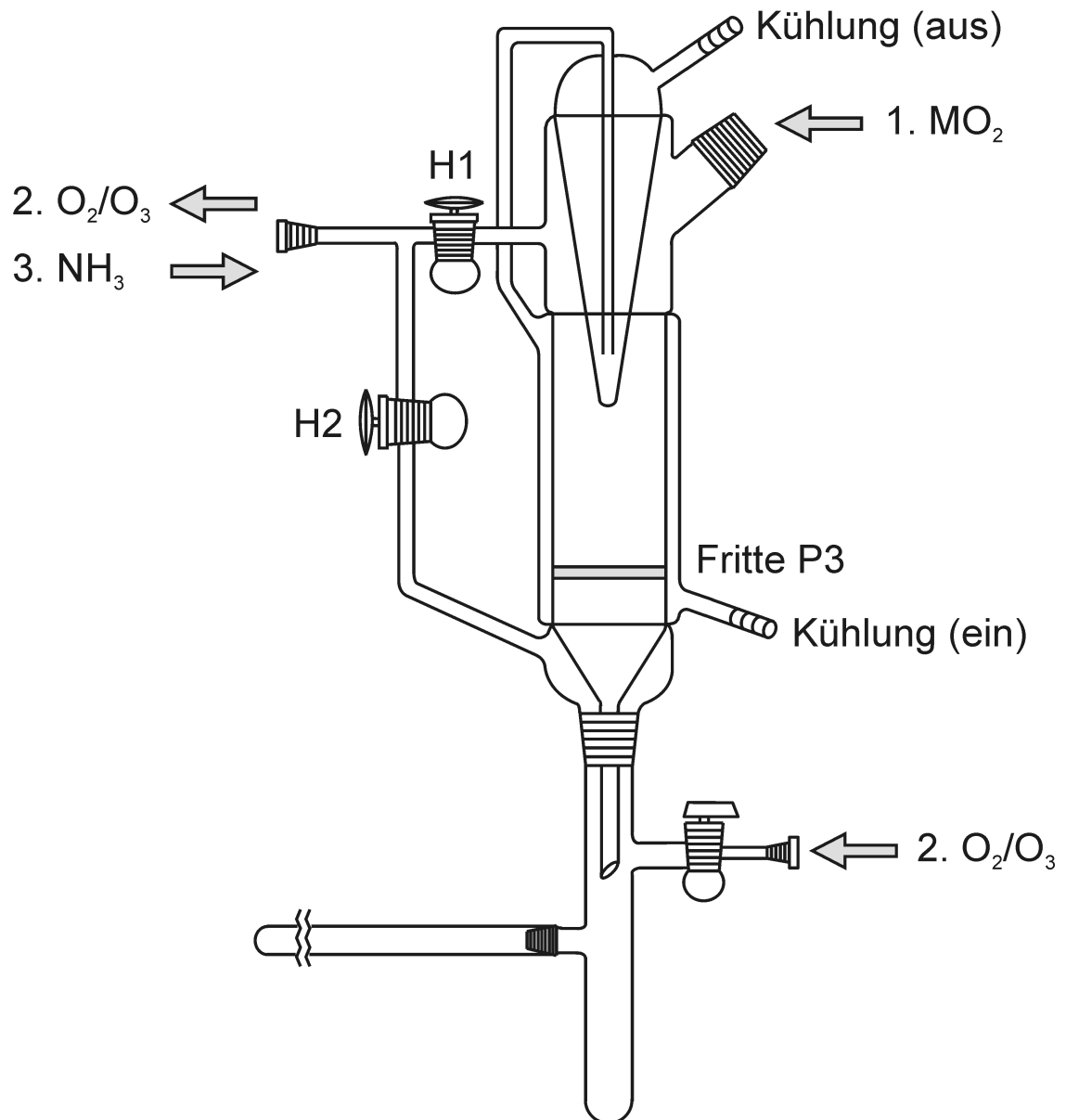


Abbildung 8.4: Apparatur zur Darstellung von Alkalimetalloxiden.

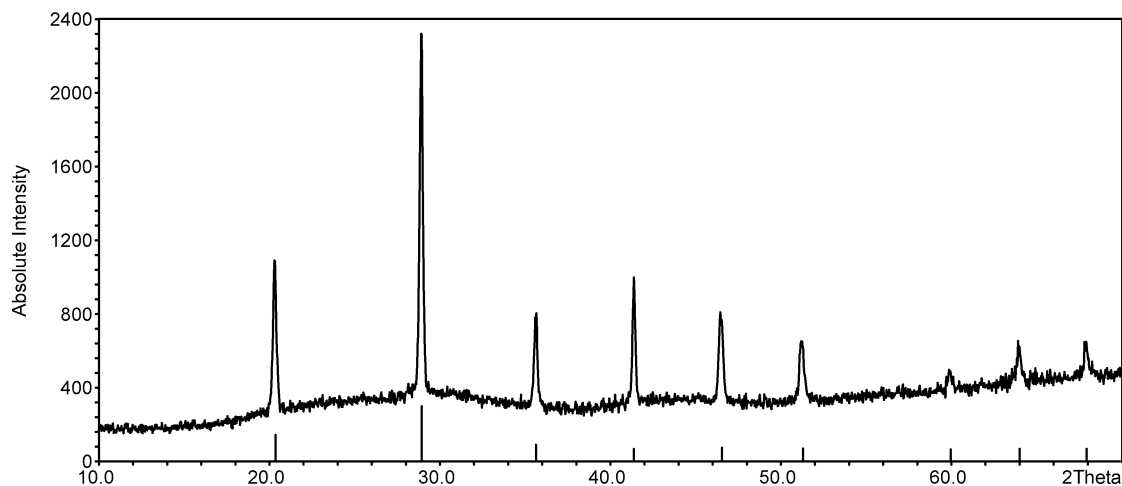


Abbildung 8.5: Pulverdiffraktogramm von Cäsiumozonid (oben: 0.3 mm Glaskapillare, gebogener PSD, 30 Minuten, unten: Strichdiagramm der Literaturdaten [272]).

Glasfritte bildet sich eine tiefrote Lösung von Cäsiumozonid in Ammoniak. Indem man Hahn H2 schliesst und das Schlenkgefäß auf  $-78^{\circ}\text{C}$  kühlt, erzeugt man einen Unterdruck, der die Lösung durch die Fritte saugt. Durch Erhöhung der Temperatur der Vorlage auf  $-30^{\circ}\text{C}$  destilliert man dann das Ammoniak zurück in die Ozonisierungsapparatur. Auf diese Art und Weise extrahiert man drei- bis fünfmal. Anschließend destilliert man das Ammoniak zurück in die Vorratskühlfalle und entfernt die Vorlage im Argongegenstrom. Das Cäsiumozonid wird röntgenographisch charakterisiert (Abbildung 8.5), in Ampullen abgeschmolzen und bei  $-55^{\circ}\text{C}$  gelagert. Das auf der Fritte zurückbleibende Cäsiumhyperoxid kann erneut ozonisiert werden, so dass sich quantitative Ausbeuten erreichen lassen.

### 8.1.5 Tetramethylammoniumhydroxid-Monohydrat

5 g des grobkristallinen, hygroskopischen Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrats (97%, Fluka) werden in einem Schlenkgefäß im Argongegenstrom mit einem Glasstab zu einem feinen Pulver gemörsert. Das Schlenkgefäß wird über eine Kühlfalle an die Vakuumanlage angeschlossen. Man entwässert zunächst 24 Stunden bei Raumtemperatur und dann bei  $40^{\circ}\text{C}$  zum Dihydrat. Anschließend erhitzt man 12 Stunden auf  $75^{\circ}\text{C}$ . Die Substanz wird im Argongegenstrom homogenisiert. Danach wird erneut 12 Stunden bei  $75^{\circ}\text{C}$  im dynamischen Vakuum erhitzt. Das stark hygroskopische Produkt

wird unter Argon in Ampullen abgefüllt.

### 8.1.6 Gold

Als Ausgangsmaterial wurde Goldpulver (1 micron, 99.9+%, Chempur) und grobkörnigeres Gold (Kugeln von ca. 1 mm Durchmesser, 99.99%, Heraeus) verwandt. Letzteres muss zunächst mit literaturbekannten Verfahren in reaktiveres Metallpulver überführt werden [273, 274].

Man löst 20 g Gold in einem 800 ml Becherglas in Königswasser und engt die Lösung zu einem dicken Sirup ein. Anschließend wird die Salpetersäure durch fünfmaliges Eindampfen mit je 20 ml konz. Salzsäure auf dem Dampfbad vertrieben. Der sirupöse Rückstand wird in 650 ml heißem Wasser in Lösung gebracht. Aus der Lösung von Tetrachloraurat  $\text{AuCl}_4^-$  wird das Gold nun durch vorsichtiges Zufügen von gepulverter, kristalliner Oxalsäure gefällt. Bleibt die Lösung gelb gefärbt, neutralisiert man vorsichtig mit Ammoniak und fügt mehr Oxalsäure zu, bis die Lösung farblos ist. Man filtriert über eine Glasfritte (G4) ab und kocht das feine Goldpulver mehrfach mit konz. Salzsäure aus, bis die Lösung sich nicht mehr gelb färbt. Danach erhitzt man den Niederschlag wiederholt mit destilliertem Wasser zum Sieden, bis die Lösung neutral reagiert. Das Goldpulver wird einen Tag bei 150°C im dynamischen Vakuum getrocknet.

### 8.1.7 Cäsiumaurid

#### Durch Zusammenschmelzen aus den Elementen

Die Reaktion wird in einem Schlenkgefäß mit seitlichem Ampullenansatz durchgeführt. Das Cäsiummetall wird in das Gefäß eingefüllt, indem eine Ampulle mit Cäsiummetall über dem geöffneten Schlenkgefäß im Argongegenstrom an der Verjüngung aufgebrochen und mit Hilfe einer Spirale aus Kupferdraht an den Haken in der Schliffkappe gehängt wird. Durch vorsichtiges Anlegen von Vakuum und Erhitzen mit dem Bunsenbrenner schmilzt man das Metall auf und entleert es in das Reaktionsgefäß. Sobald das Metall erstarrt ist, entfernt man die leere Ampulle und den Kupferdraht im Argongegenstrom und füllt zuvor bei 400°C getrocknetes Goldpulver in geringem Unterschuss

(Cs:Au = 1:0.95) ein. Bei Berührung schmilzt das Cäsium zunächst auf und das Gold wird von einer goldbraunen Schicht überzogen. Man tempert 48 Stunden unter Argon bei 200°C. Überschüssiges Cäsium wird anschließend im dynamischen Vakuum bei 200°C entfernt.

Das Produkt wird in flüssigem Ammoniak aufgelöst und filtriert. Beachtet man, dass die Temperatur der Lösung beim Eindampfen -50°C nicht überschreitet, erhält man röntgenographisch reines Cäsiumaurid (Abbildung 8.6), das in Ampullen abgefüllt wird.

### Aus den Elementen in flüssigem Ammoniak

1.1443 g (8.61 mmol) Cäsium werden wie oben beschrieben in einen Schenkel einer H-Rohr-Apparatur gefüllt. Dann gibt man 1.6321 g (8.29 mmol) bei 400°C ausgeheiztes Goldpulver zu und kondensiert ca. 20 ml Ammoniak in diesen Schenkel. Dabei bildet sich die charakteristisch blaue Lösung des Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak. Die Reaktionsapparatur wird bei -45°C gelagert, bis sich die Lösung entfärbt hat. Dabei bilden sich zentimetergroße tiefblaue Kristalle, bei denen es sich wahrscheinlich um das

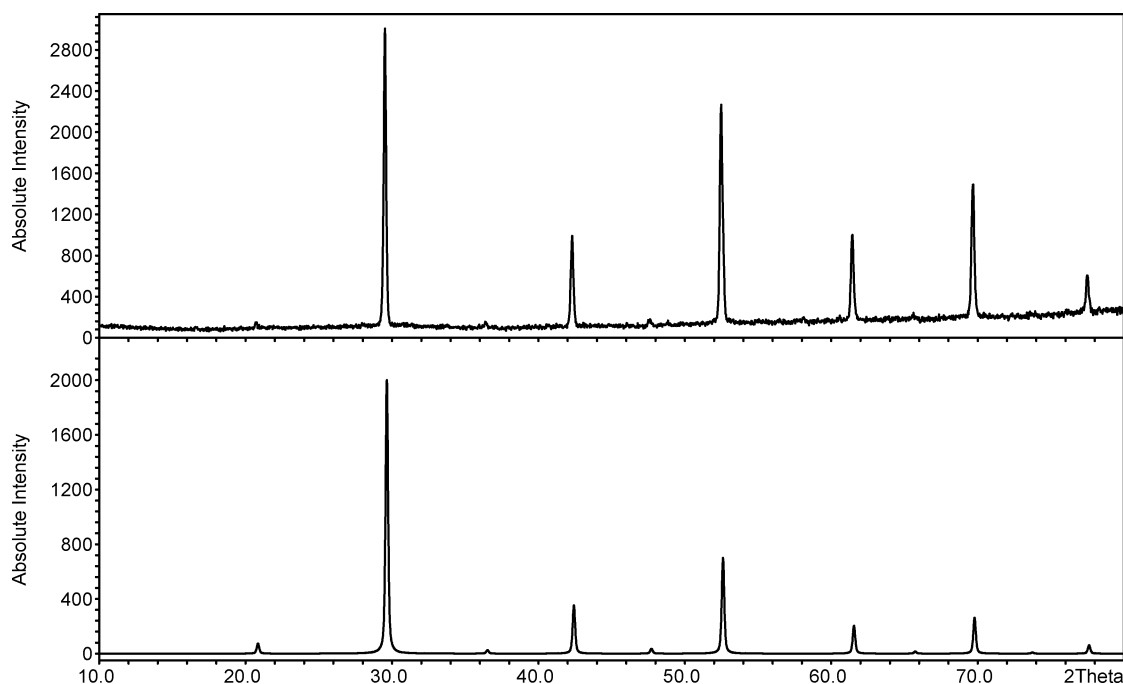


Abbildung 8.6: Pulverdiffraktogramm von Cäsiumaurid (oben: 0.3 mm Glaskapillare, gebogener PSD, 30 Minuten, unten: theoretisches Diffraktogramm, aus Einkristalldaten [102] berechnet).

Cäsiumaurid-Ammoniakat [133] handelt. Man extrahiert das Produkt nun, indem man die Substanz durch Aufkochen des Ammoniaks weitgehend in Lösung bringt, filtriert und die Lösung im Produktschenkel eindampft, wobei man das Ammoniak erneut im Eduktschenkel kondensiert. Diesen Vorgang wiederholt man, bis alle lösliche Substanz in den zweiten Schenkel der H-Rohr-Apparatur überführt wurde. Anschließend wird das Ammoniak wieder im Vorratsbehälter kondensiert. Beim Einengen der Lösung fällt das Cäsiumaurid zunächst als tiefblaues Ammoniakat, dann als hellgelbe Substanz aus, die nach dem Homogenisieren ockerfarben erscheint.

Das Produkt enthält neben CsAu noch geringe Anteile Gold und CsNH<sub>2</sub>, das bei der Reaktion des überschüssigen Cäsiums mit dem Ammoniak oder bei Zersetzung von CsAu in Lösung bei zu hohen Temperaturen [134] entstanden sein kann.

## 8.2 Tetramethylammoniumhyperoxid

0.3-0.5 g (2.7-4.5 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid-Monohydrat und 0.672-1.2 g Kaliumhyperoxid, entsprechend einem mindestens 3.5fachen Überschuss von KO<sub>2</sub>, werden im Argongegenstrom in einen mit einem Magnetrührstab versehenen Schenkel einer H-Rohrapparatur gegeben. Die Apparatur wird evakuiert und man rührt das Gemenge drei Tage intensiv. Der Sauerstoff, der bei der Reaktion entsteht, wird einmal am Tag durch Evakuieren für fünf Minuten entfernt. Längeres Evakuieren begünstigt die Zersetzung von [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]OH zu Trimethylamin und Methanol [64]. Man kondensiert ungefähr 20 ml Ammoniak in den Reaktionsraum ein, kocht die Lösung kurz auf und filtriert. Dann wird das Ammoniak zurück in den Eduktschenkel destilliert und zur erneuten Extraktion verwendet. Insgesamt extrahiert man dreimal. Schließlich destilliert man das Ammoniak wieder in die Vorratskühlfalle. Man kristallisiert einmal aus Ammoniak um und erhält das Hyperoxid als farbloses bis schwach gelbliches Pulver, das man unter Argon in Ampullen abfüllt. Das Pulverdiffraktogramm lässt sich in Einklang mit Referenz [64] trigonal mit den Gitterkonstanten  $a = 6.5030 \text{ \AA}$  und  $c = 12.9030 \text{ \AA}$  indizieren (Abbildung 8.7).

Zur Isolierung des Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakats stellt man eine konzentrierte Lösung von Tetramethylammoniumhyperoxid in flüssigem Ammoniak

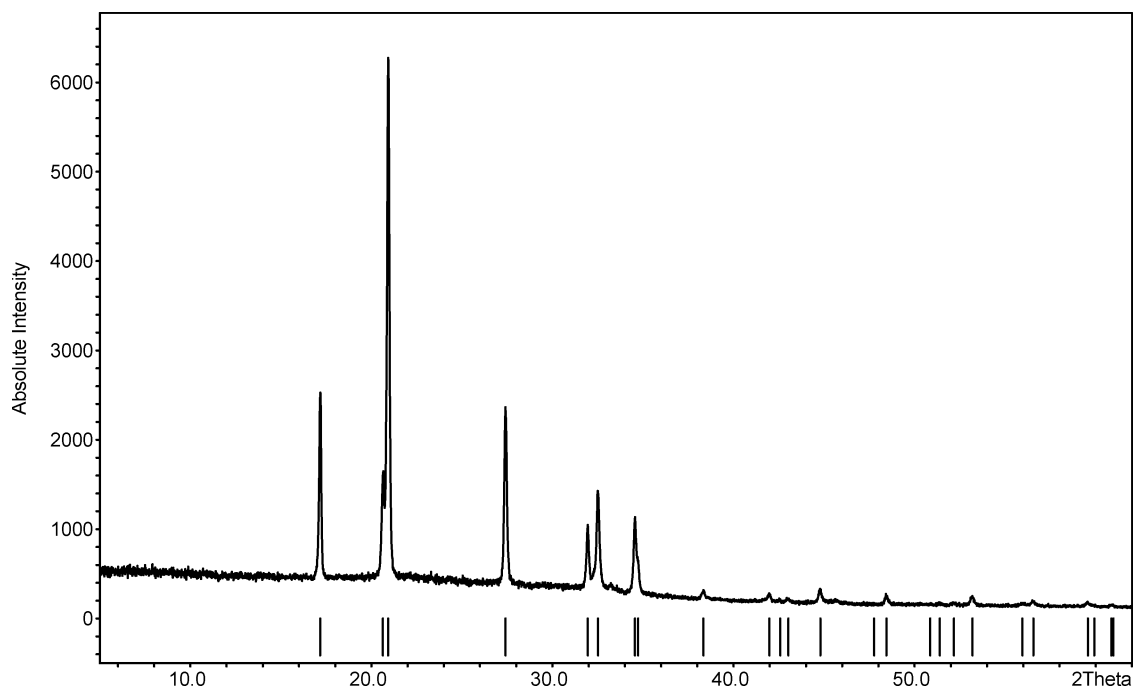


Abbildung 8.7: Pulverdiffraktogramm von Tetramethylammoniumhydroxid (oben: 0.3 mm Glaskapillare, linearer PSD, 24 Stunden, unten: Reflexlagen aus Indizierung).

her, indem man zunächst eine hinreichende Menge Tetramethylammoniumhydroxid durch Aufkochen in Lösung bringt. Beim Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  kristallisiert das Ammoniakat dann in Form langer farbloser Nadeln aus.

### 8.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kationenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak

#### Beladen des Ionenaustauschers

Der Kationenaustauscher des Typs Amberlyst 15 (Fluka) wird zunächst einen Tag mit verd. Salzsäure (p.a.) stehen gelassen und anschließend sorgfältig mit destilliertem Wasser und Methanol (HPLC grade, Merck) gewaschen. Man lagert ihn über Methanol und dekantiert das Lösemittel so oft ab, bis die Lösung farblos ist.

Um 10 g (46 mmol Äquivalente) Ionenaustauscher zu beladen, löst man nun 55.2 mmol eines Halogenids des gewünschten Kations (s. Tabelle 8.1) in Methanol (HPLC grade, Merck). Wenn das Löslichkeitsprodukt des Halogenids in Methanol zu klein ist,

wird mit einer ausreichenden Menge Wasser versetzt. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren noch feuchtes, frisch gefällte Silber(I)-oxid. Das Silber(I)-oxid erhält man durch Versetzen einer Lösung von 55.2 mmol Silbernitrat in Wasser mit einer Lösung von 55.2 mmol Natriumhydroxid in Wasser. Der Niederschlag wird mehrmals gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Suspension des Silber(I)-oxids in der Halogenid-Lösung lässt man zwei Stunden unter Lichtausschluss rühren. Man filtriert, versetzt mit 10 g Ionenaustauscher und lässt vier Tage unter regelmäßigem Schütteln stehen. Dann filtriert man ab, wäscht mehrmals mit Methanol und füllt den Ionenaustauscher in ein Schlenkgefäß. Man trocknet ihn bei Raumtemperatur zunächst im Wasserstrahl-pumpenvakuum, bis sich die Gefäßwand nicht mehr kühl anfühlt, wiederholt diesen Vorgang im Hochvakuum (dabei vorsichtig den Hahn zur Pumpe öffnen, damit die Ionenaustauscherkugeln sich nicht zu heftig bewegen, da sie dabei zerbrechen können) und anschließend zwei Tage bei 105°C im Hochvakuum. Der Ionenaustauscher wird unter Argon gelagert.

Um den Ionenaustauscher mit Tetramethylammonium-Ionen zu beladen, kann er direkt mit einer Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat umgesetzt werden.

Tabelle 8.1: Eingesetzte Verbindungen zum Beladen des Ionenaustauschers.

Verbindung	Hersteller oder Synthese
Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat	Fluka (99%)
Tetrabutylammoniumbromid	Fluka ( $\geq 99\%$ )
Trimethylphenylammoniumiodid	Avocado (99%)
Benzyltrimethylammoniumbromid	Fluka ( $\geq 99\%$ )
Benzyltriethylammoniumbromid	Acros (99%)
Tetramethylphosphoniumbromid	Chempur (98%+)
Tetramethylarsoniumiodid	Synthese gemäß Referenz [245]

### Durchführung der Ionenaustauschreaktion

1-1.5 g (entsprechend 4.6-6.9 mmol Äquivalente) des vorgetrockneten Ionenaustauschers werden in einen Schenkel einer H-Rohrapparatur gegeben und zwei Stunden bei



105°C im dynamischen Vakuum ausgeheizt. Anschließend gibt man im Argongegenstrom in denselben Schenkel die entsprechende Menge Tetramethylammoniumhyperoxid, Cäsiumozonid oder Cäsiumaurid, so dass die äquivalenten Gruppen des Ionenaustauschers im 5-10fachen Überschuss vorliegen. Man evakuiert und kondensiert bei -78°C ca. 20 ml Ammoniak in diesen Schenkel. Bei Umsetzung mit Hyperoxiden und Ozoniden kocht man die Lösung kurz auf, um das Edukt in Lösung zu bringen. Man lässt 6-24 Stunden bei -78°C stehen. Man kocht die Lösung unter kräftigem Schütteln zur Vermeidung von Siedeverzügen auf und gießt sie über die Glasfritte in den anderen Schenkel. Das Ammoniak wird nun noch zweimal zurück in den Eduktschenkel destilliert und der Extraktionsvorgang wiederholt. Dann destilliert man das Ammoniak zurück in den Vorratsbehälter.

Bei Reaktionen mit Auriden unterlässt man das Aufkochen vor der Filtration. Zur Extraktion destilliert man das Ammoniak vom Produkt- in den Eduktschenkel, indem man Ersteren bei Temperaturen unter -50°C hält und Letzteren auf -78°C kühlt. Ausserdem achtet man beim Eindampfen der Lösung darauf, dass die Temperatur -50°C nicht übersteigt.

Zur Isolierung von Ammoniakaten dampft man die Lösung nicht vollständig ein, sondern beendet die Rückkondensation, wenn das Volumen der Lösung noch ca. 1-4 ml beträgt. Dann kühlt man auf -78°C, wobei die Kristalle ausfallen.

## 8.4 Tetramethylphosphoniumhyperoxid

79.1 mg Tetramethylammoniumhyperoxid und 1 g mit Tetramethylphosphonium-Ionen beladener Ionenaustauscher werden gemäß Arbeitsvorschrift 8.3 umgesetzt. Beim Einkondensieren des Ammoniak wird eine heftige Entwicklung von Gasblasen beobachtet. Nach Filtration und Einengen kristallisiert Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat bei -78°C in Form langer farbloser Nadeln aus.

## 8.5 Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat

Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat entsteht bei dem Versuch der Synthese des korrespondierenden Hyperoxids nach Arbeitsvorschrift 8.4, wahrscheinlich durch Reaktion der Hyperoxid-Lösung mit Luft während der Kristallsuche.

## 8.6 Tetramethylarsoniumhyperoxid

112.1 mg Tetramethylammoniumhyperoxid und 1.5 g mit Tetramethylarsonium-Ionen beladener Ionenaustauscher werden nach Arbeitsvorschrift 8.3 umgesetzt. Die Lösung wird zweimal bei  $-50^{\circ}\text{C}$  extrahiert. Beim Einengen kristallisiert das Produkt bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Form farbloser langer Nadeln.

## 8.7 Trimethylphenylammoniumhyperoxid

105.5 mg Tetramethylammoniumhyperoxid und 1.6 g mit Trimethylphenylammonium-Ionen beladener Ionenaustauscher werden nach Arbeitsvorschrift 8.3 umgesetzt. Nach der Filtration wird das Ammoniak im Produktschenkel langsam bei  $-50^{\circ}\text{C}$  eingedampft. Dabei fällt das Produkt in Form großer, leicht gelblich gefärbter Kristalle aus.

## 8.8 Tetrabutylammoniumhyperoxid

87.4 mg Tetramethylammoniumhyperoxid und 1.5 g mit Tetrabutylammonium-Ionen beladener Ionenaustauscher werden nach Arbeitsvorschrift 8.3 umgesetzt. Beim Einengen der Lösung im Produktschenkel fällt das Produkt in Form farbloser bis gelb gefärbter Kristalle aus.

Durch vollständiges Entfernen des Ammoniak im dynamischen Vakuum bei  $-30^{\circ}$  erhält man ein schwach gelblich gefärbtes Pulver.

## 8.9 Tetrabutylammoniumozonid

87.4 mg Cäsiumozonid und 1.5 g mit Tetrabutylammonium-Ionen beladener Ionenaustauscher werden nach Arbeitsvorschrift 8.3 umgesetzt. Beim Kondensieren des Ammoniak wird etwas Zersetzung des Ozonids beobachtet, die sich in Form von Gasblasen bemerkbar macht. Man lässt die rote Lösung vier Stunden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  stehen. Es fallen farblose, nadelförmige Kristalle aus, die beim Aufkochen des Ammoniak in Lösung gehen. Daher wird wieder auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, filtriert und eingengt. Das Produkt kristallisiert in Form langer roter Nadeln.

## 8.10 Benzyltriethylammoniumozonid

95.8 mg Cäsiumozonid und 1.5 g mit Benzyltriethylammonium-Ionen beladener Ionenaustauscher werden nach Arbeitsvorschrift 8.3 umgesetzt. Nach der Filtration dampft man die Lösung bei  $-35^{\circ}\text{C}$  ein. Zurück bleibt eine viskose dunkelrote Flüssigkeit, die bei  $-65^{\circ}\text{C}$  erst im Laufe von zwei Jahren kristallisiert.

## 8.11 Tetramethylammoniumaurid

100-250 mg Cäsiumaurid und 1-1.5 g mit Tetramethylammonium-Ionen beladener Ionenaustauscher werden gemäß Arbeitsvorschrift 8.3 umgesetzt. Bei Kondensation des Ammoniak bedecken sich die Ionenaustauscherkugeln mit einer schwarzen Schicht aus Gold. Die farblose Lösung wird nach vier Stunden filtriert und zwei weitere Male extrahiert. Bei  $-50^{\circ}\text{C}$  wird die Lösung eingedampft. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der bereits beim Homogenisieren mit einem Glasstab unter leichter Graufärbung Gold ausscheidet.

## 8.12 Tetramethylarsoniumaurid

155.6 mg Cäsiumaurid und 1 g mit Tetramethylarsonium-Ionen beladener Ionenaustauscher werden gemäß Arbeitsvorschrift 8.3 umgesetzt. Während der Kondensation des Ammoniak bildet sich eine schwarze Schicht auf den Ionenaustauscherkugeln. Die

Lösung wird kalt abfiltriert und bei  $-60^{\circ}\text{C}$  eingengt. Dabei kristallisieren zunächst farblose Nadeln aus. Nach vollständigem Entfernen des Lösemittels erhält man ein farblores Pulver.

### 8.13 Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan

In einem 1 L Dreihalskolben mit auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlten Rückflusskühler, 100 mL Tropftrichter und Rührer werden 7.7 g (0.317 mol) Magnesiumspäne (99%, Aldrich) und 100 mL abs. Diethylether vorgelegt. In den Tropftrichter füllt man 88.05 g (0.3005 mol) 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzen (98%, Avocado) und 75 mL abs. Ether. Man lässt die Lösung langsam unter Rühren zu der Suspension der Magnesiumspäne tropfen, wobei man die Tropfgeschwindigkeit so reguliert, dass der Ether nur leicht siedet. Dieser Vorgang dauert etwa zwei Stunden. Dabei färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach vollständiger Zugabe erhitzt man 30 Minuten auf  $45^{\circ}\text{C}$ . Man versetzt mit 300 mL abs. Diethylether. Anschließend tropft man 16.125 g (7.5 mL, 0.089 mol) Arsenrichlorid (Ventron) in 120 mL Diethylether in 90 Minuten zur Lösung des Grignard-Reagenzes. Dann erhitzt man eine Stunde auf  $50^{\circ}\text{C}$ . Man kühlt die Lösung auf  $-78^{\circ}\text{C}$ . Das Produkt kristallisiert aus, wird abfiltriert und aus Petrolether umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 94% (59.75 g, 0.084 mol).

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.78$  (s, 2 H, *o*-CH), 7.99 ppm (s, 1 H; *p*-CH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 123.0$  (q,  $J = 273$  Hz; C(7,8)F<sub>3</sub>), 124.3 (qq,  $J = 3.7, 3.7$  Hz; *p*-C(4)), 133.2 (q,  $J = 34$  Hz; C(3,5)), 133.5 (m; *o*-C(2,6)), 140.1 ppm (s, C(1)).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3093$  (w), 1847 (w), 1816 (w), 1799 (w), 1620 (m), 1461 (w), 1351 (vs), 1320 (m), 1281 (vs), 1178 (s), 1143 (s), 1130 (s), 1091 (s), 999 (w), 923 (m), 889 (m), 893 (m), 843 (m), 784 (w), 701 (m), 683 (s), 608 (w), 517 (w), 509 (w), 450 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

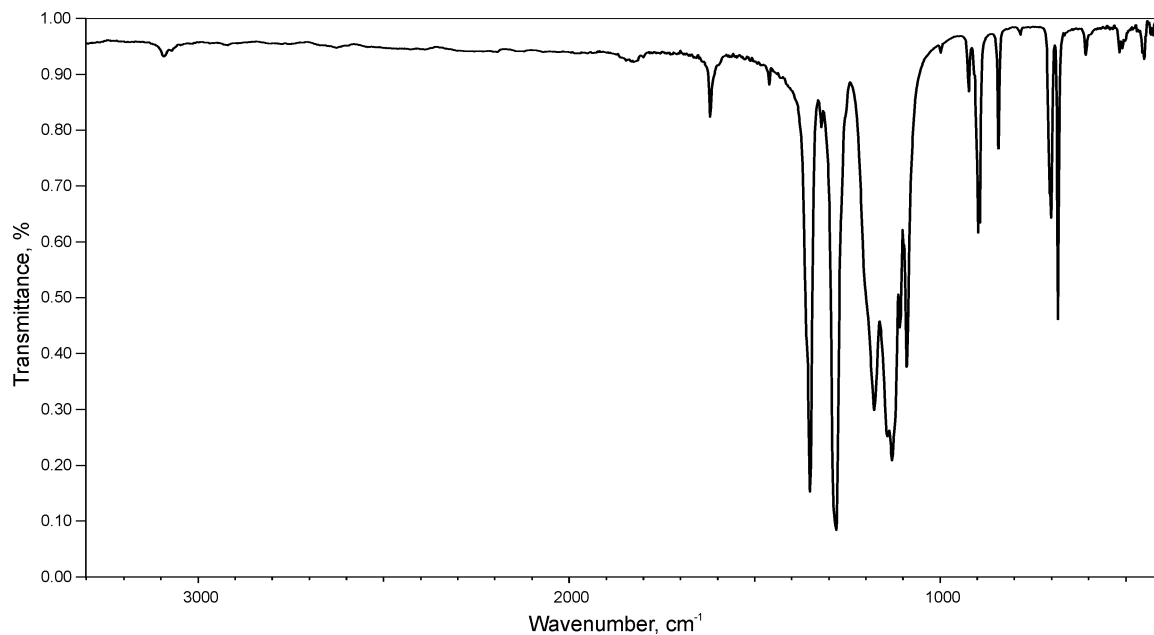


Abbildung 8.8: IR-Spektrum von Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan **10** (KBr-Pressling).

## 8.14 Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid

59.75 g (0.084 mol) Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan werden in einem 250 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Thermometer und Tropftrichter in 100 mL Aceton (p.a.) gelöst. Man versetzt langsam mit dem 1.24fachen Überschuss (8.96 mL, 0.104 mol) einer 35%igen Wasserstoffperoxid-Lösung. Dabei hält man die Temperatur mit einem Eisbad konstant bei 25-30°C. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Es wird filtriert, und das Filtrat wird eingengt. Bei -78°C bildet sich erneut ein Niederschlag, der ebenfalls abfiltriert wird. Diesen Vorgang wiederholt man noch einmal. Die vereinigten Niederschläge werden aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Man erhält 61.3 g (0.084 mol, 100% Ausbeute) Produkt in Form langer farbloser Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta = 8.41$  (s, 1 H; *p*-CH), 8.52 ppm (s, 2 H; *o*-CH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{THF-d}^8$ ):  $\delta = 124.1$  (q,  $J = 273$  Hz; C(7,8)F<sub>3</sub>), 128 (qq,  $J = 3.8, 3.8$  Hz; *p*-C(4)), 133.2 (qq,  $J = 3.7, 1.1$  Hz; *o*-C(2,6)), 133.8 (q,  $J = 34$  Hz; C(3,5)), 137.1 ppm (s; C(1)).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3097$  (w), 3081 (w), 3063 (w), 3025 (w), 2932 (vw), 2912 (vw), 2778 (vw), 2629 (vw), 2388 (vw), 1855 (w), 1621 (m), 1606 (w), 1459 (w), 1444 (w), 1355

(vs), 1325 (w), 1282 (vs), 1274 (vs), 1200 (m), 1180 (s), 1137 (vs), 1110 (s), 1094 (s), 998 (w), 930 (m), 890 (s), 842 (m), 802 (w), 709 (m), 700 (m), 681 (m), 607 (w), 597 (w), 511 (m) 498 (w), 452 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

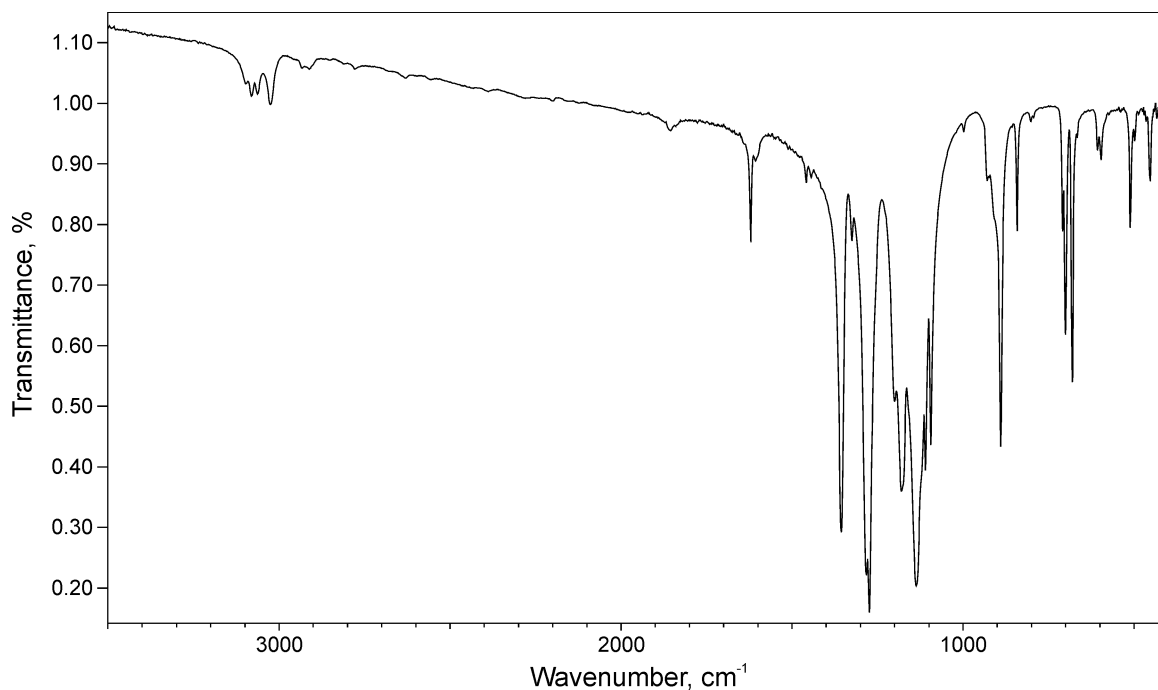


Abbildung 8.9: IR-Spektrum von Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid **11** (KBr-Pressling).

### 8.15 Umsetzung von Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid mit 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylmagnesiumbromid

In einem 1 L Dreihalskolben mit auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlten Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührer wird aus 2.8 g (0.115 mol) Magnesiumspänen (99%, Aldrich) und 25 g (0.085 mol) 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzen (98%, Avocado) wie in Arbeitsvorschrift 8.13 beschrieben das Grignard-Reagenz dargestellt.

36 g (0.049 mol) Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid werden in einem Kolben mit Rührer und Rückflusskühler in 200 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung gibt man langsam unter heftigem Rühren die Lösung des Grignard-Reagenzes.

Man lässt 15 Minuten Rühren und erhitzt die Lösung 30 Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden. Danach wird mit einer Lösung aus 100 mL Wasser und 5 mL konzentrierter Bromwasserstoff-Lösung hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird eingedampft und als Magnesiumbromid-Hexahydrat identifiziert (Abbildung 8.12).

Man engt die organische Phase auf das halbe Volumen ein und versetzt mit 300 mL Hexan, woraufhin ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das IR-Spektrum des Niederschlags (Abbildung 8.10) ist mit dem von **11** (Abbildung 8.9) bis auf eine zusätzliche Bande bei  $770\text{ cm}^{-1}$  identisch. Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme (Abbildung 8.11) bestätigt diesen Befund. Aus dem Filtrat fallen nach einigen Tagen geringe Mengen farbloser Kristalle aus, die röntgenographisch als Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12** identifiziert werden. Die zusätzliche Bande im IR-Spektrum liegt im Bereich der As–O-Einfachbindungen.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3094$  (w), 3081 (w), 3063 (w), 3026 (w), 2932 (vw), 1856 (vw), 1621 (m), 1608 (w), 1458 (w), 1444 (w), 1357 (vs), 1325 (m), 1282 (vs), 1275 (vs), 1199 (s), 1180 (s), 1137 (vs), 1110 (s), 1094 (s), 998 (w), 950 (w), 929 (m), 908 (m), 890 (s), 843 (m), 801 (w), 770 (w), 709 (m), 700 (s), 682 (s), 607 (w), 597 (w), 511 (m), 501 (w), 454 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

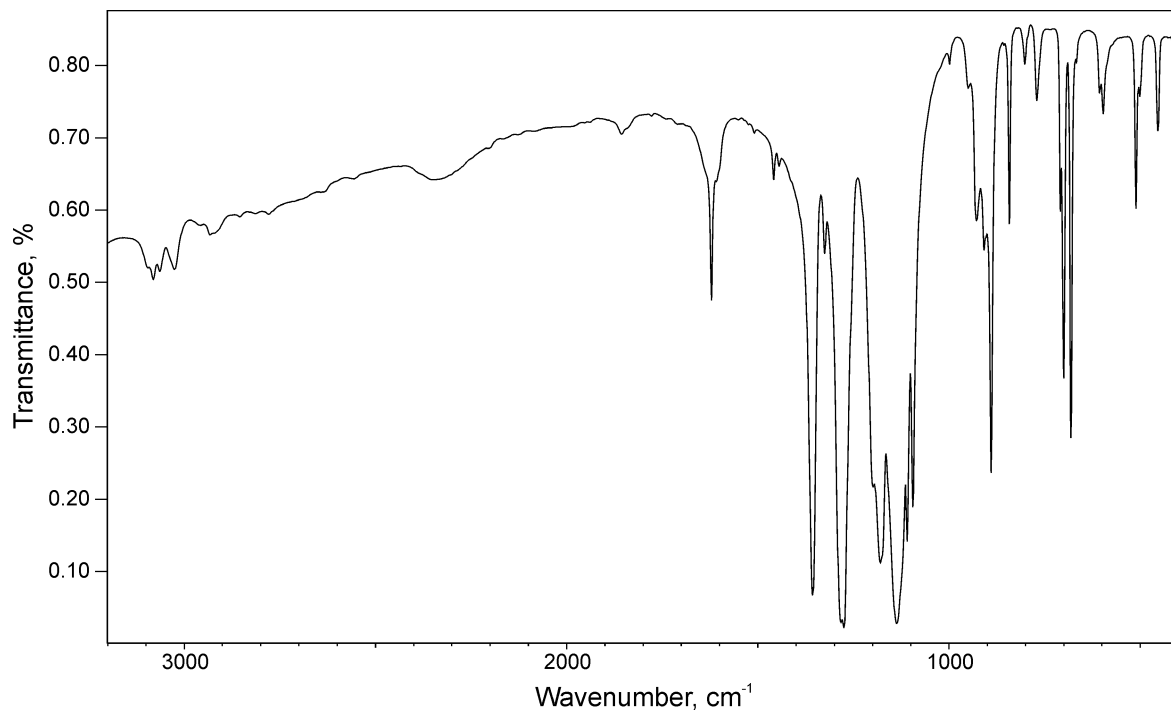


Abbildung 8.10: IR-Spektrum des Niederschlags aus Umsetzung 8.15 (KBr-Pressling).

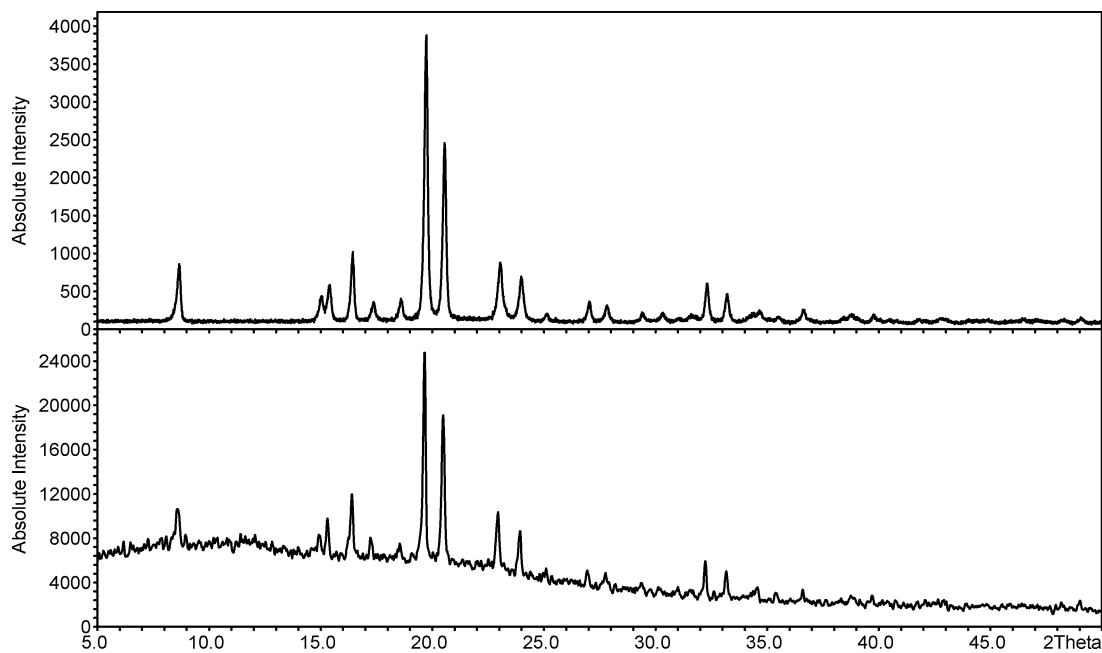


Abbildung 8.11: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von **11** (oben: 0.3 mm Glaskapillare, linearer PSD, 4 Stunden) und dem Niederschlag aus Umsetzung 8.15 (unten: Flächenträger, IPD, 18 Minuten).



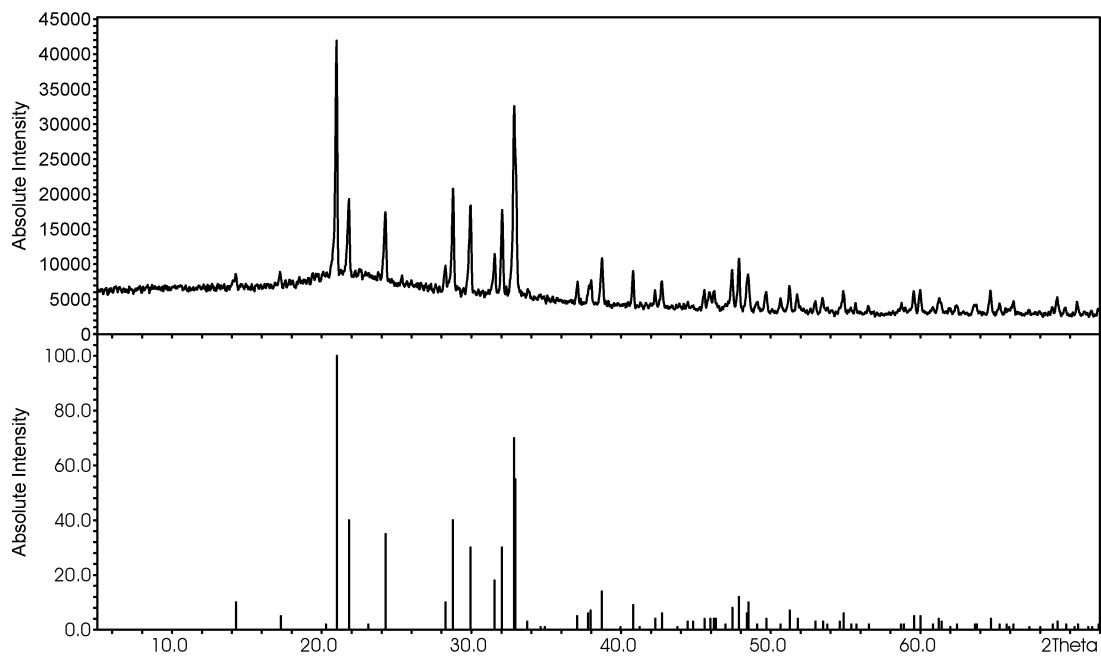


Abbildung 8.12: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der eingedampften wässrigen Phase aus Umsetzung 8.15 (oben: 0.3 mm Glaskapillare, IPD, 18 Minuten; unten: Literaturdaten [275] von  $MgBr_2 \cdot 6 H_2O$ ).



# Zusammenfassung

Das Hyperoxid-, Ozonid- und Aurid-Ion haben gemeinsam, dass sie alle in flüssigem Ammoniak stabile Lösungen bilden. In anderen Lösemitteln dagegen sind sie entweder nicht löslich und/oder unterliegen der Zersetzung. Die Kationenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak ist eine vielseitige Methode, mit der die Darstellung neuer Verbindungen, die diese Anionen enthalten, gelingt.

Der Kenntnisstand über die Eigenschaften des weitgehend wechselwirkungsfreien Hyperoxid-Ions im Festkörper ist bisher begrenzt. Die elektronische Struktur des Hyperoxid-Ions wird in der Regel durch kooperative Effekte mit benachbarten Hyperoxid-Ionen beeinflusst. Der O–O-Abstand im Hyperoxid-Ion konnte ebenfalls noch nicht eindeutig bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen des Hyperoxid-Ions mit den Tetramethylonium-Ionen des Stickstoffs, Phosphors und Arsens, mit Trimethylphenylammonium und Tetrabutylammonium durch Ionenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak dargestellt. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall aufgeklärt.

Tetramethylammoniumhyperoxid **1** kristallisiert monoklin (Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.3400(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3747(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.850(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.024(3)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0396$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1033$ ) mit der Summenformel  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\text{O}_2) \cdot 3\text{NH}_3$ . Der O–O-Abstand im Hyperoxid-Ion beträgt  $1.318(2) \text{ \AA}$ . Die Kationen und Anionen bilden eine Packung aus, die sich vom NaCl-Typ ableitet. In diese Packung sind Schichten von Ammoniak eingelagert, die untereinander und mit den Hyperoxid-Ionen ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.

Tetramethylphosphoniumhyperoxid **2** und Tetramethylarsoniumhyperoxid **3** kristallisieren isotyp miteinander orthorhombisch (Raumgruppe  $Cmc2_1$ , **2**:  $a = 9.299(11)$  Å,  $b = 14.925(18)$  Å,  $c = 6.807(8)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0539$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1175$ ; **3**:  $a = 9.2877(12)$  Å,  $b = 14.8260(19)$  Å,  $c = 6.7628(9)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0275$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.0661$ ). Die Summenformel ist jeweils  $[E(\text{CH}_3)_4](\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$  ( $E = \text{P}, \text{As}$ ). Der O–O-Abstand im Hyperoxid-Ion wurde zu  $1.315(5)$  Å in **2** bzw.  $1.320(3)$  Å in **3** bestimmt. Die Packung der Kationen und Anionen leitet sich wieder vom NaCl-Typ ab. Die Ammoniakmoleküle und Hyperoxid-Ionen sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu Strängen entlang der  $c$ -Achse verknüpft. Infolge des größeren Raumbedarfs der Kationen im Vergleich zum Tetramethylammonium-Ion bilden die Stränge keine Wasserstoffbrückenbindungen untereinander aus, so dass in **2** und **3** keine Raumnetzstruktur aus Wasserstoffbrückenbindungen vorliegt.

Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4** kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 7.0496(11)$  Å,  $b = 9.9887(14)$  Å,  $c = 12.550(2)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0439$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1178$ ). Die Struktur enthält keinen Ammoniak. Der O–O-Abstand im Hyperoxid-Ion beträgt  $1.332(2)$  Å. Die Packung der Kationen und Anionen ähnelt dem NiAs-Typ.

Tetrabutylammoniumhyperoxid **5** kristallisiert monoklin (Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 23.560(5)$  Å,  $b = 13.386(3)$  Å,  $c = 15.539(3)$  Å,  $\beta = 124.76(3)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0576$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1413$ ). Der O–O-Abstand im Hyperoxid-Ion beträgt  $1.312(2)$  Å. Die Struktur enthält zweieinhalb Ammoniakmoleküle pro Formeleinheit  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4](\text{O}_2)$ . Sie befinden sich in Kanälen parallel zur  $c$ -Achse, die in die Packung der Kationen und Anionen eingebettet sind.

In **4** liegen keine starken Wechselwirkungen zwischen dem Hyperoxid-Ion und seiner Umgebung vor. Die Bindungslänge des „freien“ Hyperoxid-Ions im Festkörper entspricht damit am wahrscheinlichsten dem Wert aus der Röntgenstrukturanalyse von **4**. In den restlichen untersuchten Verbindungen liegen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Hyperoxid-Ion und Ammoniak vor, die den O–O-Abstand durch Abzug von Elektronendichte aus dem antibindenden HOMO des Hyperoxid-Ions geringfügig verringern.

Das Kristallammoniak kann im dynamischen Vakuum aus den genannten Verbindungen

dungen entfernt werden. Dabei geht unter Umständen die Kristallinität verloren oder die Struktur verändert sich. Alle weiteren physikalischen Untersuchungen wurden an Pulverproben der ammoniakfreien Substanzen durchgeführt.

Aus ramanspektroskopischen Untersuchungen erhält man die Lage der O–O-Valenzschwingung im Hyperoxid-Ion. In **1**, **4** und **5** liegt die Valenzschwingung bei 1125, 1122 und  $1131\text{ cm}^{-1}$  und damit bei niedrigeren Wellenzahlen als in den Alkalimetallhyperoxiden. Sie reiht sich in den bei diesen gefundenen Trend ein, dass sich die Valenzschwingung des Hyperoxid-Ions mit steigender Größe des Kations zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschiebt.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen, dass in **4** und **5** keine kooperativen Effekte auftreten. Es liegen also keine längerreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Hyperoxid-Ionen vor. Damit sind die Ergebnisse dieser Messungen repräsentativ für das wechselwirkungsarme, „freie“ Hyperoxid-Ion im Festkörper. Das magnetische Moment in **4** und **5** ist als Folge der Spin-Bahn-Kopplung im Hyperoxid-Ion im Vergleich zum Spin-only-Wert erhöht. Die Werte der magnetischen Momente und die in Messungen der elektronenparamagnetischen Resonanz bestimmten mittleren  $g$ -Werte bestätigen sich gegenseitig in **4** und **5**.

Für **1** wird eine magnetische Phasenumwandlung zwischen 180 und 200 K beobachtet, die wahrscheinlich mit der kristallographischen Phasenumwandlung bei 233 K korrespondiert. In der Hochtemperaturphase werden keine kooperativen Effekte beobachtet. In der Tieftemperaturphase liegen schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen vor. In den beiden Phasen oberhalb 75 K liegt das magnetische Moment in der Größenordnung des Spin-only-Wertes. Er kann nicht durch den  $g$ -Wert erklärt werden, der oberhalb 60 K ein stark temperaturabhängiges Verhalten zeigt und sehr weit unter den Wert des freien Elektrons sinkt.

Die Diagonalelemente der  $g$ -Tensoren von **1**, **4** und **5** zeigen bei tiefen Temperaturen ein stark anisotropes Verhalten der Hyperoxid-Ionen an. Bei annähernd erfüllter Axialsymmetrie kann im Fall von **1** und **4** aus den Abweichungen vom  $g$ -Wert des freien Elektrons auf die Größe der Aufspaltung der beiden ungleich besetzten HOMOs im Hyperoxid-Ion und den energetischen Abstand von  $\sigma_u$ - und  $\pi_g$ -Zustand geschlossen werden. Mit steigender Temperatur verbreitern sich die EPR-Spektren zunehmend, bis

sie isotrope Form angenommen haben. Gleichzeitig nimmt die Intensität stark ab.

Gold ist unter den Übergangsmetallen einzigartig in seiner Eigenschaft mit elektropositiven Elementen Verbindungen zu bilden, in denen ionische Bindungsverhältnisse vorliegen und das Gold als monoatomares Anion enthalten ist. In dieser Hinsicht zeigt Gold nichtmetallisches Verhalten.

Die Kationenaustauschreaktion von in flüssigem Ammoniak löslichem Cäsiumaurid mit verschiedenen Tetraorganylonium-Ionen der fünften Hauptgruppe wurde untersucht. Dabei gelang die Darstellung, Isolierung und Charakterisierung mit Röntgenstrukturanalyse und Mößbauerspektroskopie von Tetramethylammoniumaurid **6**. Das höhere Homologe Tetramethylarsoniumaurid **7** konnte ebenfalls dargestellt, isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die Aufklärung der Struktur steht allerdings noch aus. Außerdem gelang die Darstellung von Lösungen von Tetramethylphosphonium- und Tetrabutylammoniumaurid, die sich beim Einengen unter Ausscheidung von elementarem Gold zersetzen. Enthält das organische Kation aromatische Gruppen, so reagiert das Aurid-Ion bereits beim Einkondensieren des Ammoniak ab.

Tetramethylammoniumaurid **6** ist die erste transparente und farblose Verbindung, die das Aurid-Ion enthält. Es kristallisiert tetragonal (Raumgruppe  $P 4/nmm$ ,  $a = b = 7.599(3)$  Å,  $c = 5.433(3)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0436$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1215$ ). Die Struktur ist isotyp zum Tetramethylammoniumbromid und leitet sich vom CsCl-Typ ab.

Die Mößbauer-Isomerverschiebung von **6** liegt niedriger als in CsAu. Ein Vergleich mit den Isomerverschiebungen von Cs<sub>3</sub>AuO, in dem dem Aurid-Ion laut XANES-Messungen ein stärker ausgeprägter anionischer Charakter zukommt als im CsAu, und den Verbindungen [M(2,2,2-crypt)]Au (M = K, Rb, Cs), in denen die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion infolge des im Vergleich zu den binären Verbindungen vergrößerten Abstandes zwischen den Metallatomen ebenfalls schwächer sein sollten, ergibt, dass der in diesen Verbindungen und **6** gefundene Bereich typisch für das „freie“ Aurid-Ion ist.

Die Chemie des Ozonid-Ions in flüssigem Ammoniak stößt an eine Grenze, wenn das Ozonid-Ion als nucleophiles Reagenz eingesetzt werden soll, da das basische Ammoniak-Molekül in solchen Reaktionen als Konkurrent auftritt. Ein Ziel der Kationenaustausch-

reaktion von Cäsiumozonid mit organischen Kationen ist daher die Darstellung von Ozoniden, die in weitgehend unreaktiven organischen Lösemitteln löslich sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Tetrabutylammoniumozonid **9** und Benzyltriethylammoniumozonid **8** dargestellt, die beide in Dichlormethan löslich sind. Vor allem **9** scheint als Ausgangsstoff für Reaktionen unter Beteiligung des Ozonid-Ions geeignet, da seine Verbindungen in der Regel gut kristallisieren.

**9** konnte strukturell charakterisiert werden und kristallisiert monoklin (Raumgruppe  $P 2_1$ ,  $a = 15.014(11)$  Å,  $b = 13.696(10)$  Å,  $c = 19.890(15)$  Å,  $\beta = 105.407(12)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0444$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1203$ ). Die asymmetrische Einheit enthält vier kristallographisch unabhängige Tetrabutylammoniumozonid-Einheiten und 4.75 Ammoniakmoleküle. Jeweils zwei Kationen koordinieren zwei Ozonid-Ionen in einer sandwichartigen Einheit. Die Bindungslängen und -winkel in den Ozonid-Ionen bestätigen mit Werten von 1.27-1.32 Å und ca.  $115^\circ$  den in früheren Arbeiten berichteten Trend, dass die Bindungslänge in Ozoniden mit Tetraorganylammonium-Ionen kleiner als in den Alkalimetallozoniden und die Winkel größer sind.

Als besonders geeignete inerte Lösemittel für Reaktionen unter Beteiligung des Ozonid-Ions erscheinen fluorierte Lösemittel. In diesen sind in der Regel Verbindungen löslich, die ebenfalls fluorierte Gruppen enthalten. Daher wurde versucht ein Tetraphenylarsonium-Derivat mit Trifluormethylgruppen als Substituenten an den Phenylresten zu synthetisieren. Durch Grignard-Reaktion von Arsenrichlorid mit 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylmagnesiumbromid erhält man Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan **10**, das mit Wasserstoffperoxid zum Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid **11** oxidiert wird. In einer abschließenden Grignard-Reaktion gelang jedoch nicht die Darstellung der Zielverbindung Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsoniumbromid, sondern man erhält im Wesentlichen wieder die Ausgangssubstanz **11** und geringe Mengen Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12**. Mögliche Gründe für dieses Verhalten sind der sterische Anspruch der 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylgruppe oder die durch den induktiven Effekt der Trifluormethylgruppen verminderte Stabilität der As–C-Bindung im Vergleich zur As–O-Bindung.

Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsan **10** kristallisiert triklin (Raumgruppe  $P \bar{1}$ ,  $a = 9.9763(12)$  Å,  $b = 11.9917(14)$  Å,  $c = 12.5499(15)$  Å,  $\alpha = 113.910(2)^\circ$ ,  $\beta =$

$103.612(2)^\circ$ ,  $\gamma = 100.977(3)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0595$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1253$ ). Der C–As–C-Winkel liegt mit ca.  $99^\circ$  bereits deutlich unter dem Tetraederwinkel, ist aber größer als im Arsan. Ähnliche Werte findet man auch im Triphenylarsan und in den Arsentrihalogeniden. Der Winkel spiegelt damit einerseits den gestiegenen *s*-Charakter des freien Elektronenpaares am Arsen und andererseits den sterischen Anspruch der 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylgruppen wieder.

Die Struktur von Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsanoxid **11** wurde sowohl bei 293 K als auch 100 K bestimmt. Zwischen diesen Temperaturen durchläuft **11** eine Phasenumwandlung. Bei 293 K kristallisiert **11** trigonal (Raumgruppe  $R\bar{3}c$ ,  $a = b = 20.2947(12)$  Å,  $c = 11.2484(13)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0254$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.0682$ ). Die Struktur enthält Stränge von AsOR<sub>3</sub>-Molekülen. Die As–O-Bindungen liegen parallel zur *c*-Achse und zeigen alle in dieselbe Richtung. Die Phenylreste von benachbarten Molekülen stehen ekliptisch. Benachbarte Stränge sind um 1/3 entlang der *c*-Achse gegeneinander verschoben. Bei 100 K kristallisiert **11** monoklin (Raumgruppe  $Cc$ ,  $a = 13.8621(13)$  Å,  $b = 18.6537(17)$  Å,  $c = 11.2874(10)$  Å,  $\beta = 118.409(2)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0443$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1112$ ). Die Moleküle sind ebenfalls kolumnar angeordnet, wobei die As–O-Bindungsachse nun leicht von der *c*-Achse ausgelenkt ist. Die Raumgruppe  $R\bar{3}c$  ist die minimale nicht-isomorphe Obergruppe der Raumgruppe  $Cc$ . Das Packungsprinzip aus der Hochtemperaturphase lässt sich auch in der Tieftemperaturphase wiederfinden. Elektronendichtekarten zeigen, dass die Trifluormethylgruppen in der Hochtemperaturphase um die C–C-Bindungsachse rotieren, während die Rotation in der Tieftemperaturphase eingefroren ist. Dadurch verändert sich der Platzbedarf der CF<sub>3</sub>-Gruppen. Dies ist wahrscheinlich der Grund für die Phasenumwandlung.

Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12** kristallisiert monoklin (Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 11.557(4)$  Å,  $b = 6.884(2)$  Å,  $c = 11.957(4)$  Å,  $\beta = 91.331(7)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0957$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.2568$ ). Die Moleküle von **12** sind entlang der *b*-Achse über Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten angeordnet. Die Trifluormethylgruppen zeigen vom Kettenmittelpunkt weg, so dass benachbarte Ketten mit ihren fluorophilen Resten aneinander grenzen, während sich die hydrophilen Gruppen im Innern der Ketten befinden.

Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13** entstand als Zersetzungsprodukt



beim Versuch der Isolierung von **2** durch Reaktion mit der Atmosphäre. Es kristallisiert monoklin (Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 6.862(2)$  Å,  $b = 10.293(3)$  Å,  $c = 11.540(3)$  Å,  $\beta = 104.296(6)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0404$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.0872$ ). Die Hydrogencarbonat-Ionen sind wie in den Verbindungen der größeren Alkalimetallkationen über Wasserstoffbrücken zu Dimeren verknüpft. Die Packung aus Kationen und Anionen-Dimeren ähnelt dem Antifluorit-Typ.



# Abstract

The superoxide, ozonide, and auride ions have in common that they can form stable solutions in liquid ammonia. In other solvents they are either not soluble or decompose. Therefore, cation exchange in liquid ammonia is a valuable method of obtaining novel compounds containing these anions.

Currently, knowledge about the physical properties of the isolated superoxide ion in the solid state is not very extensive. Usually, the paramagnetic superoxide ions in the crystal lattice interact with each other. This leads to cooperative effects that influence the electronic structure of the superoxide ion. These effects can be diminished by enlarging the distance between the individual superoxide ions. For this purpose larger cations than the alkali metal ions are used. Concurrently, the bond length in the superoxide ion is not known accurately, either.

In this thesis, the compounds of the superoxide ion with the tetramethylammonium ions of nitrogen, phosphorus, and arsenium, trimethylphenylammonium, and tetrabutylammonium have been synthesized by cation exchange reaction in liquid ammonia. The structures of these compounds were obtained by single crystal structure determination.

Tetramethylammonium superoxide **1** crystallizes in the monoclinic space group  $P 2_1/n$  ( $a = 8.3400(13)$  Å,  $b = 8.3747(13)$  Å,  $c = 13.850(2)$  Å,  $\beta = 92.024(3)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0396$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.1033$ ). The asymmetric unit contains three ammonia molecules per  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](\text{O}_2)$ . The O–O-distance in the superoxide ion is  $1.318(2)$  Å. Cations and anions in **1** form a packing that resembles the NaCl-type with intercalated layers of ammonia. The ammonia molecules and superoxide ions form a three-dimensional network that is connected by hydrogen bonds.

Tetramethylphosphonium superoxide **2** and tetramethylarsonium superoxide **3** cry-

stallize in the orthorhombic space group  $Cmc2_1$  (**2**:  $a = 9.299(11)$  Å,  $b = 14.925(18)$  Å,  $c = 6.807(8)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0539$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.1175$ ; **3**:  $a = 9.2877(12)$  Å,  $b = 14.8260(19)$  Å,  $c = 6.7628(9)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0275$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.0661$ ). **2** and **3** are isostructural. The asymmetric unit contains two molecules of ammonia per  $[E(\text{CH}_3)_4](\text{O}_2)$  ( $E = \text{P, As}$ ). The O–O-distance in the superoxide ions is  $1.315(5)$  Å and  $1.320(3)$  Å, respectively. The cations and anions are again packed similar to the NaCl-type. The ammonia molecules and superoxide ions are connected by hydrogen bonds to chains along the  $c$ -axis. As a result of the larger volume of the cations the chains do not form connections to neighboring chains like in **1**.

Trimethylphenylammonium superoxide **4** crystallizes in the orthorhombic space group  $P2_12_12_1$  ( $a = 7.0496(11)$  Å,  $b = 9.9887(14)$  Å,  $c = 12.550(2)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0439$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.1178$ ). The structure does not contain any ammonia. The bond length in the superoxide ion is  $1.332(2)$  Å. The packing of cations and anions resembles the NiAs-type.

Tetrabutylammonium superoxide **5** crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  ( $a = 23.560(5)$  Å,  $b = 13.386(3)$  Å,  $c = 15.539(3)$  Å,  $\beta = 124.76(3)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0576$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.1413$ ). The O–O-distance in the superoxide ion is  $1.312(2)$  Å. The structure contains two and a half molecules of ammonia per  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4](\text{O}_2)$ . The ammonia is located in channels inside the packing of cations and anions.

In **4** there are no apparent strong interactions between the superoxide ion and its vicinity. Therefore, the value obtained in the course of the structure determination of **4** possibly represents the accurate value of the bond length of the free superoxide ion in the solid state. The remaining structures contain hydrogen bonds between the superoxide ions and the ammonia molecules. These remove electron density from the superoxide ion. Since the HOMO of the superoxide ion is antibonding, this leads to a small decrease of the observed intraionic bond lengths.

The ammonia contained in the crystal structures can be removed in a dynamic vacuum. As a result, the crystallinity of the substance may be lost or the crystal structure may change. All further physical measurements have been carried out on ammonia-free samples.

The wave number of the vibration of the O–O-bond has been determined by Raman

spectroscopy. With values of 1125, 1122, and 1131  $\text{cm}^{-1}$  for **1**, **4**, and **5**, respectively, the frequency lies below the values of the alkali metal superoxides. These results confirm the trend found for the alkali metal superoxides that the wave number shifts towards lower values with increasing size of the cation.

The magnetic susceptibility data show no cooperative effects for **4** and **5**. Apparently, the distance between the superoxide ions is large enough to prevent interaction between neighboring anions. Thus, the magnetic moments of these compounds correspond to the value of the free superoxide ion. The magnetic moments in both compounds are of similar value and, as a result of spin-orbit coupling in the superoxide ion, are larger than the spin-only value. The values of the magnetic moment in **4** and **5** are confirmed by the averaged  $g$  value obtained from measurements of the electron paramagnetic resonance.

The results of the magnetic susceptibility measurements of **1** show a magnetic phase transition in the temperature region of 180-200 K. This phase transition possibly corresponds to a crystallographic phase transition at 230 K. No cooperative effects are observed in the high temperature phase. In the low temperature phase there are antiferromagnetic interactions. The magnetic moments in both phases are of values similar to the spin-only value. They cannot be explained by the  $g$  value from the epr measurements, which shows a strong temperature dependence above 60 K and falls far below the value of the free electron for higher temperatures.

The diagonal elements of the  $g$  tensors of **1**, **4**, and **5** are strongly anisotropic at low temperatures. The tensors for **1** and **4** are axial symmetric. In these cases the size of the energy splitting between the unequally occupied HOMOs in the superoxide ion and the energy difference between the  $\sigma_u$  and  $\pi_g$  states can be calculated from the deviations of the measured components of the  $g$  tensor to the free electron value. At higher temperatures the line widths of the epr signature broaden considerably, and the spectra adopt an isotropic form. The intensity of the spectra decreases strongly with the rising temperature.

Gold is unique among the transition metals in its ability to form compounds with electropositive elements, in which the bonding can best be described as ionic and which contain the gold in form of a monoatomic anion. In this respect gold behaves like a

non-metal.

Cesium auride is soluble in liquid ammonia, a property that has not been utilized extensively yet. The cation exchange reactions of cesium auride with several tetraorganylum ions of the fifth main group were studied in the present work. As a result tetramethylammonium auride **6** was synthesized, isolated and characterized by crystal structure analysis and Mössbauer spectroscopy. The corresponding higher homologue, tetramethylarsonium auride **7**, was synthesized, isolated and characterized by x-ray diffraction on polycrystalline samples. The structure could not be solved as yet, though. Solutions of tetramethylphosphonium auride and tetrabutylammonium auride are stable at first. They decompose during removal of the solvent with precipitation of gold. If the cation contains an aromatic group, the auride ion will decompose already on the initial condensation of ammonia into the reaction vessel.

Tetramethylammonium auride **6** is the first colorless and transparent compound containing the auride ion. It crystallizes in the tetragonal space group  $P4/nmm$  ( $a = b = 7.599(3)$  Å,  $c = 5.433(3)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0436$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.1215$ ). **6** is isostructural to tetramethylammonium bromide and resembles the CsCl structure type.

The Mössbauer isomer shift in **6** is lower than in CsAu. However, Cs<sub>3</sub>AuO, in which gold is more anionic according to XANES measurements, has a similar isomer shift. In the compounds [M(2,2,2-crypt)]Au (M = K, Rb, Cs) there is less interaction between the cations and anions due to extended distance between the metal atoms. Therefore the charge separation in these compounds is more pronounced in comparison with the binary compounds. They show a lower isomer shift as well. As a result, the isomer shift found for **6** and these compounds should be considered as typical for the free auride ion.

The chemistry of the ozonide ion in liquid ammonia suffers from the disadvantage that the basic ammonia itself becomes a competing reactant, when the ozonide is taking part as a nucleophilic reactant in the reaction. Therefore, one aim of synthesizing novel ionic ozonides with organic cations is to find compounds that are readily soluble in more inert organic solvents. In the present work tetrabutylammonium ozonide **9** and benzyltriethylammonium ozonide **8** were synthesized by cation exchange reaction of ce-

sium ozonide in liquid ammonia, of which both are soluble in dichloromethane. **9** seems to be more appropriate as a reactant for reactions utilizing the ozonide ion, since the tetrabutylammonium compounds crystallize more readily than benzyltriethylammonium compounds.

Tetrabutylammonium ozonide **9** crystallizes in the monoclinic space group  $P 2_1$  ( $a = 15.014(11)$  Å,  $b = 13.696(10)$  Å,  $c = 19.890(15)$  Å,  $\beta = 105.407(12)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0444$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.1203$ ). The asymmetric unit contains four crystallographic independent units of tetrabutylammonium ozonide and 4.75 molecules of ammonia. Two cations coordinate two ozonide ions in the layer between them, forming a sandwich-like building block. The bond lengths and angles in the ozonide ions are in the range of 1.27–1.32 Å and approximately  $115^\circ$ . This confirms the trend that the bond length in tetraorganylammonium ozonides is shorter than in the alkali metal ozonides and the bond angle is wider.

Fluorinated solvents are extremely inert and therefore seem especially well-suited as a medium for reactions of ozonide compounds. In principle, compounds which themselves contain a sufficient number of fluorinated groups are soluble in these solvents. Therefore, in the present work the synthesis of a tetraphenylarsonium derivative with trifluoromethyl groups as substituents on the phenyl rests was attempted. In a first step one obtains tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] arsine **10** by Grignard reaction of arsenic trichloride with 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl magnesium bromide. **10** is then oxidized to tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] arsenic oxide **11** with hydrogen peroxide. The final Grignard reaction does not produce the target compound tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] arsonium bromide. Instead one obtains the reactant **11** and small amounts of bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] arsenic acid **12**. Possible causes for this behavior may be the steric demand of the 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl group or a diminished stability of the As–C-bond relative to the As–O-bond due to the inductive effect of the trifluoromethyl groups on the phenyl rings.

Tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] arsine **10** crystallizes in the triclinic space group  $P \bar{1}$  ( $a = 9.9763(12)$  Å,  $b = 11.9917(14)$  Å,  $c = 12.5499(15)$  Å,  $\alpha = 113.910(2)^\circ$ ,  $\beta = 103.612(2)^\circ$ ,  $\gamma = 100.977(3)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0595$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.1253$ ). The C–As–C-angle of approximately  $99^\circ$  is larger than in arsine but significantly smaller

than the tetrahedral angle. Similar values are found for triphenyl arsine and the arsenic trihalides. The reasons for these values are an increased *s* character of the free electron pair at the arsenic atom and the steric demand of the substituents.

The structure of tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] arsine oxide **11** was determined at 293 K and 100 K. In the intermediate temperature range **11** undergoes a phase transition. At 293 K **11** crystallizes trigonally (space group  $R\bar{3}c$ ,  $a = b = 20.2947(12)$  Å,  $c = 11.2484(13)$  Å,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0254$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.0682$ ). The structure contains chains of AsOR<sub>3</sub> molecules. The As–O-bonds lie parallel to the *c* axis and point all in the same direction. Neighboring molecules are oriented so that the phenyl groups are eclipsed. Neighboring chains are displaced by 1/3 along the *c* axis. At 100 K **11** crystallizes in the monoclinic space group  $Cc$  ( $a = 13.8621(13)$  Å,  $b = 18.6537(17)$  Å,  $c = 11.2874(10)$  Å,  $\beta = 118.409(2)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0443$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.1112$ ). The molecules also form chains. The As–O-bond is slightly tilted from the *c* axis. Space group  $R\bar{3}c$  is the minimal non-isomorphic supergroup of space group  $Cc$ . The packing of the high temperature phase can be found in the low temperature phase. Electron density maps show that the trifluoromethyl groups rotate around the C–C axis at 293 K. At 100 K the fluorine atoms are locked into their positions. As a consequence, the volume occupied by the molecule changes and the phase transition occurs in the temperature range in between.

Bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] arsenic acid **12** crystallizes monoclinic (space group  $P2_1$ ,  $a = 11.557(4)$  Å,  $b = 6.884(2)$  Å,  $c = 11.957(4)$  Å,  $\beta = 91.331(7)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0957$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.2568$ ). The molecules of **12** are arranged in chains along the *b* axis. They are connected by hydrogen bonds along the center of the chain, while the trifluoromethyl groups point outwards of the chain. Thus, neighboring chains are adjoined by the fluorophilic groups while the hydrophilic parts of the molecule are inside the chain.

Tetramethylphosphonium hydrogen carbonate **13** was obtained as a decomposition product by reaction with atmosphere when attempting to isolate **2**. **13** crystallizes monoclinic (space group  $P2_1/n$ ,  $a = 6.862(2)$  Å,  $b = 10.293(3)$  Å,  $c = 11.540(3)$  Å,  $\beta = 104.296(6)^\circ$ ,  $R1(I > 2\sigma) = 0.0404$ ,  $wR2(\text{all data}) = 0.0872$ ). The hydrogen carbonate ions form dimers connected by hydrogen bonds like in the hydrogen carbonates of



the larger alkali metal ions. The packing of cations and anion dimers resembles the antiferite structure type.



**Teil III**

**Anhang**



# A Kristallografische Daten

## A.1 Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat

Tabelle A.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **1**.

Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2$	
Molmasse	$157.25 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100(1) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P 2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 8.3400(13) \text{ Å}$ $b = 8.3747(13) \text{ Å}$ $c = 13.850(2) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.024(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$966.7(3) \text{ Å}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle $Z$	4	
Berechnete Dichte	$1.080 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.084 \text{ mm}^{-1}$	
$F(000)$	356	
Kristallgröße	$0.05 \cdot 0.05 \cdot 0.01 \text{ mm}$	
Gemessener Theta-Bereich	$2.81^\circ$ bis $25.07^\circ$	
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	5906	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1692 [R(int) = 0.0418]	
Vollständigkeit bis Theta = $25.07^\circ$	99.1%	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen	
Max. and min. Transmission	0.9992 und 0.8430	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	1692 / 0 / 175	
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.001	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0911	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1033	
Größtes Maximum und Minimum	0.196 und $-0.126 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

Tabelle A.2: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylammoniumhydroxid-Ammoniakat **1**.  $U(eq)$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
O(1)	542(2)	1887(1)	6952(1)	32(1)
O(2)	510(2)	2478(1)	6069(1)	35(1)
N(1)	72(2)	7400(1)	7531(1)	18(1)
C(1)	845(2)	7859(2)	6616(1)	27(1)
C(2)	682(3)	8475(2)	8317(1)	29(1)
C(3)	486(3)	5716(2)	7784(2)	33(1)
C(4)	-1699(2)	7555(2)	7400(2)	29(1)
N(2)	2189(2)	5180(2)	4704(1)	26(1)
N(3)	2626(2)	4788(2)	336(1)	26(1)
N(4)	50(2)	7625(2)	824(1)	23(1)

Tabelle A.3: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylammoniumhydroxid-Ammoniakat **1**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O(1)	35(1)	32(1)	30(1)	5(1)	4(1)	2(1)
O(2)	37(1)	38(1)	28(1)	8(1)	-5(1)	-3(1)
N(1)	17(1)	18(1)	19(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(1)	27(1)	32(1)	23(1)	-3(1)	8(1)	-3(1)
C(2)	30(1)	29(1)	26(1)	-6(1)	0(1)	-3(1)
C(3)	32(1)	20(1)	46(1)	4(1)	2(1)	2(1)
C(4)	19(1)	36(1)	31(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
N(2)	23(1)	25(1)	29(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
N(3)	24(1)	27(1)	27(1)	-6(1)	0(1)	1(1)
N(4)	22(1)	21(1)	26(1)	0(1)	1(1)	0(1)

Tabelle A.4: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylammoniumhydroxid-Ammoniakat **1**.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(1)	2020(30)	7672(18)	6716(13)	32(5)
H(2)	586(19)	9010(20)	6516(13)	32(5)
H(3)	420(20)	7240(20)	6124(15)	35(6)

Tabelle A.4: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(4)	400(20)	9570(20)	8097(13)	35(5)
H(5)	1810(20)	8303(19)	8388(12)	25(5)
H(6)	140(20)	8160(20)	8878(14)	33(5)
H(7)	-70(20)	5470(20)	8373(14)	35(5)
H(8)	1650(30)	5710(20)	7888(14)	41(6)
H(9)	170(20)	5070(20)	7248(15)	48(6)
H(10)	-1870(20)	8640(20)	7213(12)	29(5)
H(11)	-2030(20)	6840(20)	6892(14)	37(5)
H(12)	-2140(20)	7304(18)	8009(15)	30(5)
H(1N)	1750(20)	4510(20)	5125(13)	28(5)
H(2N)	2840(20)	5840(20)	5047(14)	32(5)
H(3N)	1460(20)	5810(20)	4477(14)	35(6)
H(4N)	3420(20)	4260(30)	589(15)	44(6)
H(5N)	3060(20)	5510(20)	-74(14)	37(6)
H(6N)	2050(20)	4140(20)	-34(14)	30(5)
H(7N)	680(20)	8450(20)	734(13)	31(5)
H(8N)	640(20)	6760(20)	716(14)	41(6)
H(9N)	-140(20)	7630(19)	1488(16)	34(5)

Tabelle A.5: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Tetramethylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **1**.

O(1)–O(2)	1.3184(16)	N(1)–C(4)	1.487(2)
N(1)–C(2)	1.488(2)	N(1)–C(3)	1.491(2)
N(1)–C(1)	1.492(2)	C(1)–H(1)	1.00(2)
C(1)–H(2)	0.999(18)	C(1)–H(3)	0.92(2)
C(2)–H(4)	0.995(19)	C(2)–H(5)	0.952(18)
C(2)–H(6)	0.951(19)	C(3)–H(7)	0.975(19)
C(3)–H(8)	0.97(2)	C(3)–H(9)	0.95(2)
C(4)–H(10)	0.954(18)	C(4)–H(11)	0.96(2)
C(4)–H(12)	0.96(2)	N(2)–H(1N)	0.898(19)
N(2)–H(2N)	0.90(2)	N(2)–H(3N)	0.86(2)
N(3)–H(4N)	0.86(2)	N(3)–H(5N)	0.91(2)
N(3)–H(6N)	0.88(2)	N(4)–H(7N)	0.884(18)
N(4)–H(8N)	0.890(19)	N(4)–H(9N)	0.94(2)
C(4)–N(1)–C(2)	110.42(14)	C(4)–N(1)–C(3)	109.38(14)
C(2)–N(1)–C(3)	109.28(15)	C(4)–N(1)–C(1)	109.31(14)
C(2)–N(1)–C(1)	108.58(14)	C(3)–N(1)–C(1)	109.86(14)
N(1)–C(1)–H(1)	107.1(11)	N(1)–C(1)–H(2)	105.6(10)
H(1)–C(1)–H(2)	112.2(13)	N(1)–C(1)–H(3)	108.5(12)
H(1)–C(1)–H(3)	111.4(15)	H(2)–C(1)–H(3)	111.7(15)
N(1)–C(2)–H(4)	105.3(11)	N(1)–C(2)–H(5)	107.1(10)

Tabelle A.5: (fortgesetzt)

H(4)–C(2)–H(5)	113.1(14)	N(1)–C(2)–H(6)	105.7(11)
H(4)–C(2)–H(6)	113.0(15)	H(5)–C(2)–H(6)	111.9(15)
N(1)–C(3)–H(7)	106.3(11)	N(1)–C(3)–H(8)	105.0(11)
H(7)–C(3)–H(8)	112.2(16)	N(1)–C(3)–H(9)	107.5(13)
H(7)–C(3)–H(9)	114.2(16)	H(8)–C(3)–H(9)	111.1(16)
N(1)–C(4)–H(10)	104.5(10)	N(1)–C(4)–H(11)	107.0(11)
H(10)–C(4)–H(11)	111.4(16)	N(1)–C(4)–H(12)	106.7(11)
H(10)–C(4)–H(12)	113.0(14)	H(11)–C(4)–H(12)	113.5(15)
H(1N)–N(2)–H(2N)	107.2(16)	H(1N)–N(2)–H(3N)	108.9(17)
H(2N)–N(2)–H(3N)	103.3(18)	H(4N)–N(3)–H(5N)	106.1(17)
H(4N)–N(3)–H(6N)	108.3(19)	H(5N)–N(3)–H(6N)	105.5(17)
H(7N)–N(4)–H(8N)	106.2(18)	H(7N)–N(4)–H(9N)	104.9(16)
H(8N)–N(4)–H(9N)	106.4(16)		



## A.2 Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat

Tabelle A.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat **2**.

Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P		
Molmasse	157.17 g mol <sup>-1</sup>		
Temperatur	100(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>C m c</i> 2 <sub>1</sub>		
Zelldimensionen	$a = 9.299(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 14.925(18)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 6.807(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Zellvolumen	944.8(19) Å <sup>3</sup>		
Formeleinheiten pro Zelle Z	4		
Berechnete Dichte	1.105 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	0.242 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	348		
Kristallgröße	0.10 · 0.10 · 0.02 mm		
Gemessener Theta-Bereich	2.58° bis 28.10°		
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 18, -8 \leq l \leq 8$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	3878		
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1108 [R(int) = 0.1097]		
Vollständigkeit bis Theta = 28.10°	94.0%		
Absorptionskorrektur	keine		
Max. and min. Transmission	0.9952 und 0.9762		
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an $F^2$		
Daten / Restraints / Parameter	1108 / 1 / 88		
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.048		
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1099		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1175		
Flack-Parameter	0.4(3)		
Größtes Maximum und Minimum	0.510 und -0.250 e·Å <sup>-3</sup>		

Tabelle A.7: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat **2**.  $U(eq)$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
P(1)	5000	6981(1)	2333(2)	21(1)
C(1)	6557(4)	7663(3)	2095(6)	25(1)
C(2)	5000	6175(5)	404(9)	27(1)

Tabelle A.7: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
C(3)	5000	6429(4)	4612(8)	28(1)
O(1)	5000	8192(2)	7804(5)	34(1)
O(2)	5000	8541(2)	6030(5)	35(1)
N(1)	1928(3)	4910(2)	8960(5)	32(1)

Tabelle A.8: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylphosphoniumhydroxid-Ammoniakat **2**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P(1)	20(1)	26(1)	19(1)	-1(1)	0	0
C(1)	28(2)	27(2)	20(2)	3(2)	-2(2)	0(1)
C(2)	26(3)	30(3)	25(3)	-5(2)	0	0
C(3)	28(3)	27(3)	29(3)	-2(2)	0	0
O(1)	40(2)	32(2)	31(3)	2(2)	0	0
O(2)	46(2)	31(2)	27(2)	1(2)	0	0
N(1)	24(2)	35(2)	39(2)	-1(2)	-4(1)	-1(1)

Tabelle A.9: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylphosphoniumhydroxid-Ammoniakat **2**.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(1)	6480(40)	7980(30)	1050(60)	23(10)
H(2)	7340(40)	7320(20)	2310(100)	43(10)
H(3)	6580(50)	8110(30)	3000(60)	23(11)
H(4)	4110(50)	5850(30)	420(60)	35(12)
H(5)	5000	6560(30)	-690(70)	7(12)
H(6)	5000	6910(30)	6050(90)	33(15)
H(7)	5900(60)	6070(30)	4710(60)	43(14)
H(1N)	2080(40)	5170(20)	7790(70)	35(12)
H(2N)	1210(60)	5290(30)	9610(70)	54(14)
H(3N)	1370(40)	4460(30)	8570(60)	35(11)

Tabelle A.10: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Tetramethylphosphoniumhyperoxid-Ammoniakat **2**.

P(1)–C(3)	1.756(6)	P(1)–C(1)	1.777(4)
P(1)–C(1)#1	1.777(4)	P(1)–C(2)	1.781(7)
C(1)–H(1)	0.86(4)	C(1)–H(2)	0.90(4)
C(1)–H(3)	0.91(4)	C(2)–H(4)	0.96(5)
C(2)–H(5)	0.94(5)	C(3)–H(6)	1.22(6)
C(3)–H(7)	1.00(5)	O(1)–O(2)	1.315(5)
N(1)–H(1N)	0.90(4)	N(1)–H(2N)	0.98(5)
N(1)–H(3N)	0.89(4)	C(3)–P(1)–C(1)	110.44(18)
C(3)–P(1)–C(1)#1	110.44(18)	C(1)–P(1)–C(1)#1	109.2(3)
C(3)–P(1)–C(2)	109.5(3)	C(1)–P(1)–C(2)	108.62(19)
C(1)#1–P(1)–C(2)	108.62(19)	P(1)–C(1)–H(1)	109(3)
P(1)–C(1)–H(2)	108(2)	H(1)–C(1)–H(2)	121(5)
P(1)–C(1)–H(3)	112(3)	H(1)–C(1)–H(3)	99(3)
H(2)–C(1)–H(3)	107(4)	P(1)–C(2)–H(4)	109(3)
P(1)–C(2)–H(5)	100(3)	H(4)–C(2)–H(5)	108(3)
P(1)–C(3)–H(6)	116(2)	P(1)–C(3)–H(7)	108(2)
H(6)–C(3)–H(7)	105(3)	H(1N)–N(1)–H(2N)	105(3)
H(1N)–N(1)–H(3N)	99(4)	H(2N)–N(1)–H(3N)	100(4)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1  $-x + 1, y, z$

### A.3 Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat

Tabelle A.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat **3**.

Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> AsN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
Molmasse	201.12 g mol <sup>-1</sup>		
Temperatur	100(1) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub>		
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9.2877(12) Å	<i>b</i> = 14.8260(19) Å	<i>c</i> = 6.7628(9) Å
			$\alpha = 90^\circ$
			$\beta = 90^\circ$
			$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	931.2(2) Å <sup>3</sup>		
Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	4		
Berechnete Dichte	1.435 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	3.600 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	420		
Kristallgröße	0.50 · 0.20 · 0.10 mm		
Gemessener Theta-Bereich	2.59° bis 34.70°		
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10		
Anzahl der gemessenen Reflexe	6079		
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1974 [R(int) = 0.0326]		
Vollständigkeit bis Theta = 34.70°	97.8%		
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen		
Max. and min. Transmission	0.7147 und 0.2662		
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an <i>F</i> <sup>2</sup>		
Daten / Restraints / Parameter	1974 / 9 / 82		
Goodness-of-Fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.129		
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0656		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0661		
Flack-Parameter	0.159(17)		
Größtes Maximum und Minimum	1.217 und -1.255 e·Å <sup>-3</sup>		

Tabelle A.12: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat **3**.  $U(eq)$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ( <i>eq</i> )
As(1)	5000	7001(1)	2402(1)	12(1)
C(1)	6663(2)	7723(1)	2102(3)	16(1)
C(3)	5000	6413(2)	4864(5)	16(1)

Tabelle A.12: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
C(2)	5000	6133(3)	350(5)	19(1)
N(1)	1913(2)	4884(1)	-1046(3)	22(1)
O(1)	5000	8203(2)	7794(3)	20(1)
O(2)	5000	8522(2)	5972(4)	22(1)

Tabelle A.13: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat **3**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	9(1)	14(1)	13(1)	0(1)	0	0
C(1)	12(1)	22(1)	13(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
C(3)	15(1)	13(1)	20(1)	0(1)	0	0
C(2)	24(1)	18(1)	17(1)	-3(1)	0	0
N(1)	16(1)	23(1)	27(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
O(1)	24(1)	21(1)	14(1)	2(1)	0	0
O(2)	31(1)	20(1)	17(1)	0(1)	0	0

Tabelle A.14: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat **3**.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(1)	6570(60)	8000(20)	790(50)	33(4)
H(2)	7500(30)	7320(20)	2070(60)	33(4)
H(3)	6710(60)	8130(20)	3260(50)	33(4)
H(4)	5780(40)	5810(20)	490(60)	33(4)
H(5)	5000	6560(40)	-540(80)	33(4)
H(6)	5000	6790(30)	5920(80)	33(4)
H(7)	5780(50)	6050(20)	4960(60)	33(4)
H(1N)	2110(30)	5120(20)	-2090(40)	22(8)
H(2N)	1530(40)	5280(20)	-380(60)	37(11)
H(3N)	1440(40)	4430(20)	-1290(70)	34(10)

Tabelle A.15: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Tetramethylarsoniumhyperoxid-Ammoniakat **3**.

As(1)–C(3)	1.879(3)	As(1)–C(1)	1.8904(18)
As(1)–C(1)#1	1.8904(18)	As(1)–C(2)	1.893(3)
C(1)–H(1)	0.98(2)	C(1)–H(2)	0.98(2)
C(1)–H(3)	0.99(2)	C(3)–H(6)	0.90(4)
C(3)–H(7)	0.90(4)	C(2)–H(4)	0.88(3)
C(2)–H(5)	0.87(4)	N(1)–H(1N)	0.81(2)
N(1)–H(2N)	0.82(2)	N(1)–H(3N)	0.82(2)
O(1)–O(2)	1.320(3)	C(3)–As(1)–C(1)	110.96(8)
C(3)–As(1)–C(1)#1	110.96(8)	C(1)–As(1)–C(1)#1	109.62(13)
C(3)–As(1)–C(2)	109.51(19)	C(1)–As(1)–C(2)	107.84(8)
C(1)#1–As(1)–C(2)	107.84(8)	As(1)–C(1)–H(1)	105(3)
As(1)–C(1)–H(2)	108.1(19)	H(1)–C(1)–H(2)	107(4)
As(1)–C(1)–H(3)	107(3)	H(1)–C(1)–H(3)	118(3)
H(2)–C(1)–H(3)	111(4)	As(1)–C(3)–H(6)	115(4)
As(1)–C(3)–H(7)	110(2)	H(6)–C(3)–H(7)	108(3)
As(1)–C(2)–H(4)	107(3)	As(1)–C(2)–H(5)	91(4)
H(4)–C(2)–H(5)	118(3)	H(1N)–N(1)–H(2N)	105(3)
H(1N)–N(1)–H(3N)	108(4)	H(2N)–N(1)–H(3N)	117(4)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1  $-x + 1, y, z$

## A.4 Trimethylphenylammoniumhyperoxid

Tabelle A.16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4**.

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>	
Molmasse	168.21 g mol <sup>-1</sup>	
Temperatur	123(1) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Zelldimensionen	$a = 7.0496(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.9887(14)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.550(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	883.8(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	4	
Berechnete Dichte	1.264 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.089 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	364	
Kristallgröße	0.20 · 0.10 · 0.05 mm	
Gemessener Theta-Bereich	1.62° bis 30.00°	
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 17$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3022	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1492 [R(int) = 0.0429]	
Vollständigkeit bis Theta = 29.97°	100.0%	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. and min. Transmission	0.9956 und 0.9824	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	1492 / 46 / 152	
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.051	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0439, wR2 = 0.1057	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0633, wR2 = 0.1178	
Flack-Parameter	2(2)	
Größtes Maximum und Minimum	0.248 und -0.313 e·Å <sup>-3</sup>	

Tabelle A.17: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4**.  $U(eq)$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(eq)$
O(1)	552(2)	7680(2)	7009(1)	27(1)
O(2)	2352(2)	8085(2)	6999(2)	25(1)
N(1)	-3699(3)	5931(2)	6136(1)	14(1)
C(1)	-3749(4)	7315(2)	5645(2)	18(1)

Tabelle A.17: (fortgesetzt)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(2)	-1817(3)	5272(3)	5906(2)	20(1)
C(3)	-3845(4)	6101(3)	7328(2)	21(1)
C(4)	-5256(3)	5073(2)	5687(2)	14(1)
C(5)	-6577(3)	4463(2)	6338(2)	17(1)
C(6)	-7941(3)	3623(2)	5888(2)	19(1)
C(7)	-7943(4)	3390(2)	4796(2)	20(1)
C(8)	-6617(4)	4013(2)	4146(2)	19(1)
C(9)	-5261(3)	4865(2)	4584(2)	16(1)

Tabelle A.18: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Trimethylphenylammoniumhydroxid **4**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O(1)	20(1)	36(1)	24(1)	7(1)	-2(1)	-6(1)
O(2)	17(1)	32(1)	27(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
N(1)	14(1)	16(1)	13(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(1)	19(1)	16(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
C(2)	13(1)	21(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	3(1)
C(3)	26(1)	24(1)	13(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
C(4)	15(1)	13(1)	13(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(5)	18(1)	18(1)	14(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(6)	15(1)	19(1)	22(1)	4(1)	2(1)	0(1)
C(7)	21(1)	16(1)	23(1)	-2(1)	-7(1)	1(1)
C(8)	21(1)	19(1)	16(1)	-2(1)	-5(1)	4(1)
C(9)	18(1)	17(1)	13(1)	0(1)	0(1)	2(1)

Tabelle A.19: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Trimethylphenylammoniumhydroxid **4**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
H(1A)	-2700(30)	7810(30)	5920(20)	27(2)
H(1B)	-3540(40)	7260(30)	4890(13)	27(2)
H(1C)	-4920(30)	7720(30)	5850(20)	27(2)
H(2A)	-1870(40)	4386(19)	6230(20)	27(2)
H(2B)	-850(30)	5850(30)	6210(20)	27(2)
H(2C)	-1680(40)	5200(30)	5147(13)	27(2)
H(3A)	-2750(30)	6650(30)	7510(20)	27(2)



Tabelle A.19: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(3B)	-3810(40)	5230(20)	7660(20)	27(2)
H(3C)	-5010(30)	6600(30)	7480(30)	27(2)
H(5)	-6720(40)	4620(30)	7096(15)	27(2)
H(6)	-8910(40)	3230(30)	6380(20)	27(2)
H(7)	-8930(30)	2800(30)	4500(20)	27(2)
H(8)	-6420(40)	3810(30)	3399(15)	27(2)
H(9)	-4430(30)	5310(30)	4092(19)	27(2)

Tabelle A.20: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Trimethylphenylammoniumhyperoxid **4**.

O(1)–O(2)	1.332(2)	N(1)–C(4)	1.502(3)
N(1)–C(2)	1.509(3)	N(1)–C(3)	1.509(3)
N(1)–C(1)	1.513(3)	C(4)–C(5)	1.380(3)
C(4)–C(9)	1.400(3)	C(5)–C(6)	1.395(3)
C(6)–C(7)	1.390(3)	C(7)–C(8)	1.389(4)
C(8)–C(9)	1.394(3)	C(1)–H(1A)	0.950(16)
C(1)–H(1B)	0.960(16)	C(1)–H(1C)	0.959(16)
C(2)–H(2A)	0.974(16)	C(2)–H(2B)	0.973(16)
C(2)–H(2C)	0.961(16)	C(3)–H(3A)	0.971(16)
C(3)–H(3B)	0.967(16)	C(3)–H(3C)	0.974(16)
C(5)–H(5)	0.969(18)	C(6)–H(6)	0.995(18)
C(7)–H(7)	0.984(18)	C(8)–H(8)	0.969(17)
C(9)–H(9)	0.962(17)	C(4)–N(1)–C(2)	108.78(17)
C(4)–N(1)–C(3)	112.66(18)	C(2)–N(1)–C(3)	107.37(18)
C(4)–N(1)–C(1)	110.57(17)	C(2)–N(1)–C(1)	109.97(18)
C(3)–N(1)–C(1)	107.42(17)	N(1)–C(1)–H(1A)	107.9(18)
N(1)–C(1)–H(1B)	110.5(18)	N(1)–C(1)–H(1C)	107.2(18)
N(1)–C(2)–H(2A)	106.3(18)	N(1)–C(2)–H(2B)	106.5(18)
N(1)–C(2)–H(2C)	108.3(19)	N(1)–C(3)–H(3A)	104.0(18)
N(1)–C(3)–H(3B)	108.7(17)	N(1)–C(3)–H(3C)	108(2)
H(1A)–C(1)–H(1B)	105(3)	H(1A)–C(1)–H(1C)	110(2)
H(1B)–C(1)–H(1C)	115(3)	H(2A)–C(2)–H(2B)	114(2)
H(2A)–C(2)–H(2C)	110(3)	H(2B)–C(2)–H(2C)	111(3)
H(3A)–C(3)–H(3B)	113(2)	H(3A)–C(3)–H(3C)	110(2)
H(3B)–C(3)–H(3C)	114(3)	C(5)–C(4)–N(1)	121.57(18)
C(9)–C(4)–N(1)	117.19(19)	C(5)–C(4)–C(9)	121.2(2)
C(4)–C(5)–C(6)	119.4(2)	C(7)–C(6)–C(5)	120.0(2)
C(8)–C(7)–C(6)	120.3(2)	C(7)–C(8)–C(9)	120.2(2)
C(8)–C(9)–C(4)	118.9(2)	C(4)–C(5)–H(5)	125.5(18)
C(6)–C(5)–H(5)	114.9(18)	C(7)–C(6)–H(6)	122.7(17)
C(5)–C(6)–H(6)	117.3(17)	C(8)–C(7)–H(7)	121.4(17)

Tabelle A.20: (fortgesetzt)

C(6)–C(7)–H(7)	118.2(17)	C(7)–C(8)–H(8)	124.7(18)
C(9)–C(8)–H(8)	114.5(19)	C(8)–C(9)–H(9)	116.7(17)
C(4)–C(9)–H(9)	124.3(17)		

## A.5 Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat

Tabelle A.21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **5**.

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>43.50</sub> N <sub>3.50</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	317.04 g mol <sup>-1</sup>	
Temperatur	93(2) K	
Wellenlänge	0.56085 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>C</i> 2/ <i>c</i>	
Zelldimensionen	$a = 23.560(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.386(3)$ Å	$\beta = 124.76(3)^\circ$
	$c = 15.539(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4026.0(14) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	8	
Berechnete Dichte	1.046 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.044 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1440	
Kristallgröße	0.5 · 0.5 · 0.5 mm	
Gemessener Theta-Bereich	2.22° bis 23.50°	
Indexbereich	$-33 \leq h \leq 33, -19 \leq k \leq 19, -21 \leq l \leq 21$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40651	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	6001 [R(int) = 0.0888]	
Vollständigkeit bis Theta = 23.50°	99.1%	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen	
Max. and min. Transmission	0.934 und 0.840	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	6001 / 14 / 363	
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.045	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1293	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1413	
Größtes Maximum und Minimum	0.716 und -0.373 e·Å <sup>-3</sup>	

Tabelle A.22: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **5**.  $U(eq)$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(eq)$
O(1)	1742(1)	3935(1)	6128(1)	39(1)
O(2)	1933(1)	4209(1)	5518(1)	39(1)
N(1)	1885(1)	3221(1)	2578(1)	11(1)
C(1A)	1452(1)	2706(1)	1525(1)	13(1)

Tabelle A.22: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
C(1B)	1672(1)	1646(1)	1503(1)	17(1)
C(1C)	1248(1)	1239(1)	388(1)	19(1)
C(1D)	484(1)	1123(1)	-67(1)	32(1)
C(2A)	1890(1)	2636(1)	3417(1)	12(1)
C(2B)	1190(1)	2393(1)	3198(1)	15(1)
C(2C)	1307(1)	1938(1)	4188(1)	15(1)
C(2D)	643(1)	1607(1)	4050(1)	24(1)
C(3A)	1568(1)	4252(1)	2424(1)	13(1)
C(3B)	1910(1)	4898(1)	3395(1)	18(1)
C(3C)	1549(1)	5905(1)	3139(1)	18(1)
C(3D)	1849(1)	6535(1)	4119(1)	26(1)
C(4A)	2636(1)	3295(1)	2950(1)	13(1)
C(4B)	2764(1)	3781(1)	2196(1)	16(1)
C(4C)	3538(1)	3916(1)	2728(1)	17(1)
C(4D)	3695(1)	4439(1)	2016(1)	23(1)
N(2)	0	7173(2)	2500	58(1)
N(3)	204(1)	3645(2)	5297(2)	53(1)
N(4)	443(1)	4806(3)	3751(2)	125(2)

Tabelle A.23: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetrabutylammoniumhydroxid-Ammoniak. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O(1)	58(1)	31(1)	25(1)	4(1)	21(1)	18(1)
O(2)	45(1)	29(1)	40(1)	1(1)	22(1)	1(1)
N(1)	11(1)	11(1)	10(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(1A)	13(1)	13(1)	10(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(1B)	17(1)	15(1)	16(1)	-3(1)	7(1)	2(1)
C(1C)	23(1)	18(1)	18(1)	-7(1)	13(1)	-5(1)
C(1D)	19(1)	25(1)	34(1)	-14(1)	5(1)	-3(1)
C(2A)	12(1)	13(1)	10(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
C(2B)	11(1)	18(1)	12(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
C(2C)	13(1)	18(1)	13(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(2D)	17(1)	35(1)	20(1)	5(1)	11(1)	-4(1)
C(3A)	13(1)	10(1)	13(1)	0(1)	6(1)	1(1)
C(3B)	20(1)	14(1)	14(1)	-3(1)	6(1)	2(1)
C(3C)	21(1)	14(1)	18(1)	-2(1)	10(1)	2(1)
C(3D)	30(1)	19(1)	25(1)	-7(1)	14(1)	1(1)
C(4A)	11(1)	14(1)	12(1)	1(1)	6(1)	0(1)

Tabelle A.23: (fortgesetzt)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(4B)	15(1)	20(1)	13(1)	3(1)	8(1)	0(1)
C(4C)	16(1)	18(1)	18(1)	1(1)	10(1)	-2(1)
C(4D)	26(1)	24(1)	26(1)	0(1)	19(1)	-5(1)
N(2)	31(1)	45(2)	78(2)	0	19(1)	0
N(3)	38(1)	46(1)	54(1)	-11(1)	15(1)	-12(1)
N(4)	41(1)	153(3)	122(3)	100(3)	12(1)	2(2)

Tabelle A.24: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(1AA)	995(8)	2726(11)	1341(12)	11(3)
H(1AB)	1470(8)	3117(12)	1039(13)	17(4)
H(2AA)	2140(8)	3037(12)	4023(12)	13(3)
H(2AB)	2148(8)	2057(11)	3522(12)	11(3)
H(3AA)	1106(8)	4132(12)	2177(12)	15(4)
H(3AB)	1567(9)	4568(13)	1880(13)	21(4)
H(4AA)	2848(8)	3668(12)	3571(12)	12(3)
H(4AB)	2807(8)	2636(12)	3115(12)	14(4)
H(1BA)	1608(9)	1218(14)	1953(15)	26(4)
H(2CA)	1539(8)	2420(12)	4744(13)	14(4)
H(3CA)	1590(9)	6252(13)	2639(14)	21(4)
H(1BB)	2161(10)	1621(14)	1775(15)	31(5)
H(2BA)	955(9)	1924(13)	2626(14)	21(4)
H(2BB)	902(9)	2993(13)	3006(13)	18(4)
H(3BA)	2384(10)	5006(14)	3675(15)	32(5)
H(3BB)	1890(9)	4572(14)	3937(15)	27(4)
H(4BA)	2556(9)	4414(14)	1968(14)	24(4)
H(4BB)	2582(9)	3375(13)	1572(14)	23(4)
H(1CA)	1292(10)	1690(16)	-68(16)	38(5)
H(1CB)	1434(9)	586(14)	394(14)	27(5)
H(3CB)	1058(9)	5802(13)	2815(14)	22(4)
H(4CA)	3772(9)	3242(14)	2959(14)	26(4)
H(4CB)	3737(10)	4296(14)	3365(16)	31(5)
H(2CB)	1625(9)	1367(13)	4404(13)	20(4)
H(1DA)	233(11)	805(16)	-752(18)	44(6)
H(1DB)	273(11)	1729(17)	-184(17)	41(6)
H(2DA)	346(11)	2156(16)	3866(17)	39(5)
H(2DB)	420(10)	1107(15)	3522(16)	31(5)
H(3DA)	1784(10)	6215(15)	4605(16)	32(5)

Tabelle A.24: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(3DB)	1632(10)	7178(15)	3971(16)	35(5)
H(4DA)	3533(10)	4048(15)	1392(16)	35(5)
H(4DB)	3469(11)	5084(16)	1799(16)	38(5)
H(4DC)	4203(11)	4545(15)	2372(16)	37(5)
H(2DC)	742(10)	1324(15)	4702(17)	36(5)
H(3DC)	2354(12)	6633(16)	4462(17)	44(6)
H(1DC)	403(13)	690(19)	390(20)	56(7)
H(2NA)	328(18)	7600(30)	2660(30)	97(12)
H(2NB)	130(50)	6920(80)	3150(80)	170(40)
H(3NA)	607(15)	3730(19)	5490(20)	53(7)
H(3NB)	210(20)	3440(40)	5750(40)	130(20)
H(3NC)	60(20)	4210(30)	5380(30)	115(14)
H(4NA)	346(3)	5312(13)	3507(6)	160(20)
H(4NB)	256(5)	4423(10)	3860(4)	75(10)
H(4NC)	846(10)	4648(5)	4211(12)	117(13)

Tabelle A.25: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **5**.

O(1)–O(2)	1.3116(19)	C(3A)–H(3AB)	0.944(18)
N(1)–C(1A)	1.5143(15)	C(3B)–C(3C)	1.5209(17)
N(1)–C(2A)	1.5155(15)	C(3B)–H(3BA)	0.95(2)
N(1)–C(4A)	1.5190(15)	C(3B)–H(3BB)	0.974(19)
N(1)–C(3A)	1.5223(14)	C(3C)–C(3D)	1.5181(19)
C(1A)–C(1B)	1.5174(16)	C(3C)–H(3CA)	0.956(19)
C(1A)–H(1AA)	0.943(15)	C(3C)–H(3CB)	0.972(18)
C(1A)–H(1AB)	0.955(17)	C(3D)–H(3DA)	0.95(2)
C(1B)–C(1C)	1.5239(18)	C(3D)–H(3DB)	0.96(2)
C(1B)–H(1BA)	0.981(19)	C(3D)–H(3DC)	1.00(2)
C(1B)–H(1BB)	0.976(19)	C(4A)–C(4B)	1.5130(17)
C(1C)–C(1D)	1.520(2)	C(4A)–H(4AA)	0.939(16)
C(1C)–H(1CA)	0.98(2)	C(4A)–H(4AB)	0.942(16)
C(1C)–H(1CB)	0.976(19)	C(4B)–C(4C)	1.5242(17)
C(1D)–H(1DA)	0.97(2)	C(4B)–H(4BA)	0.942(18)
C(1D)–H(1DB)	0.91(2)	C(4B)–H(4BB)	0.973(18)
C(1D)–H(1DC)	1.02(3)	C(4C)–C(4D)	1.5216(18)
C(2A)–C(2B)	1.5176(16)	C(4C)–H(4CA)	1.010(18)
C(2A)–H(2AA)	0.944(16)	C(4C)–H(4CB)	0.96(2)
C(2A)–H(2AB)	0.941(15)	C(4D)–H(4DA)	0.97(2)
C(2B)–C(2C)	1.5254(17)	C(4D)–H(4DB)	0.97(2)
C(2B)–H(2BA)	0.963(17)	C(4D)–H(4DC)	1.00(2)
C(2B)–H(2BB)	0.982(17)	N(2)–H(2NA)	0.87(4)

Tabelle A.25: (fortgesetzt)

C(2C)–C(2D)	1.5190(17)	N(2)–H(2NB)	0.93(10)
C(2C)–H(2CA)	0.961(16)	N(3)–H(3NA)	0.83(3)
C(2C)–H(2CB)	0.986(17)	N(3)–H(3NB)	0.75(5)
C(2D)–H(2DA)	0.94(2)	N(3)–H(3NC)	0.87(4)
C(2D)–H(2DB)	0.95(2)	N(4)–H(4NA)	0.7448
C(2D)–H(2DC)	0.98(2)	N(4)–H(4NB)	0.7554
C(3A)–C(3B)	1.5124(17)	N(4)–H(4NC)	0.8265
C(3A)–H(3AA)	0.940(16)		

Tabelle A.26: Bindungswinkel [°] in Tetrabutylammoniumhyperoxid-Ammoniakat **5**.

C(1A)–N(1)–C(2A)	111.35(9)	C(3B)–C(3A)–H(3AA)	109.8(10)
C(1A)–N(1)–C(4A)	111.22(9)	N(1)–C(3A)–H(3AA)	105.1(10)
C(2A)–N(1)–C(4A)	105.76(9)	C(3B)–C(3A)–H(3AB)	111.5(11)
C(1A)–N(1)–C(3A)	105.94(8)	N(1)–C(3A)–H(3AB)	107.3(11)
C(2A)–N(1)–C(3A)	111.48(9)	H(3AA)–C(3A)–H(3AB)	107.4(14)
C(4A)–N(1)–C(3A)	111.20(8)	C(3A)–C(3B)–C(3C)	110.19(10)
N(1)–C(1A)–C(1B)	114.94(9)	C(3A)–C(3B)–H(3BA)	111.2(12)
N(1)–C(1A)–H(1AA)	105.3(9)	C(3C)–C(3B)–H(3BA)	108.8(12)
C(1B)–C(1A)–H(1AA)	111.5(9)	C(3A)–C(3B)–H(3BB)	110.2(11)
N(1)–C(1A)–H(1AB)	106.6(10)	C(3C)–C(3B)–H(3BB)	109.1(11)
C(1B)–C(1A)–H(1AB)	110.6(10)	H(3BA)–C(3B)–H(3BB)	107.3(16)
H(1AA)–C(1A)–H(1AB)	107.6(13)	C(3D)–C(3C)–C(3B)	111.06(11)
C(1A)–C(1B)–C(1C)	110.42(10)	C(3D)–C(3C)–H(3CA)	109.9(10)
C(1A)–C(1B)–H(1BA)	109.6(11)	C(3B)–C(3C)–H(3CA)	110.1(10)
C(1C)–C(1B)–H(1BA)	109.5(11)	C(3D)–C(3C)–H(3CB)	109.5(10)
C(1A)–C(1B)–H(1BB)	110.9(11)	C(3B)–C(3C)–H(3CB)	109.4(10)
C(1C)–C(1B)–H(1BB)	109.1(11)	H(3CA)–C(3C)–H(3CB)	106.8(14)
H(1BA)–C(1B)–H(1BB)	107.2(15)	C(3C)–C(3D)–H(3DA)	110.6(12)
C(1D)–C(1C)–C(1B)	113.57(12)	C(3C)–C(3D)–H(3DB)	112.2(12)
C(1D)–C(1C)–H(1CA)	108.2(12)	H(3DA)–C(3D)–H(3DB)	107.0(17)
C(1B)–C(1C)–H(1CA)	109.3(12)	C(3C)–C(3D)–H(3DC)	109.8(13)
C(1D)–C(1C)–H(1CB)	108.6(11)	H(3DA)–C(3D)–H(3DC)	108.5(17)
C(1B)–C(1C)–H(1CB)	108.0(11)	H(3DB)–C(3D)–H(3DC)	108.6(17)
H(1CA)–C(1C)–H(1CB)	109.1(16)	C(4B)–C(4A)–N(1)	115.91(9)
C(1C)–C(1D)–H(1DA)	111.9(13)	C(4B)–C(4A)–H(4AA)	110.1(10)
C(1C)–C(1D)–H(1DB)	111.5(14)	N(1)–C(4A)–H(4AA)	104.2(9)
H(1DA)–C(1D)–H(1DB)	104.3(18)	C(4B)–C(4A)–H(4AB)	111.7(10)
C(1C)–C(1D)–H(1DC)	112.2(14)	N(1)–C(4A)–H(4AB)	105.5(10)
H(1DA)–C(1D)–H(1DC)	106.1(19)	H(4AA)–C(4A)–H(4AB)	108.9(13)
H(1DB)–C(1D)–H(1DC)	110(2)	C(4A)–C(4B)–C(4C)	109.68(10)
N(1)–C(2A)–C(2B)	116.39(9)	C(4A)–C(4B)–H(4BA)	112.8(11)

Tabelle A.26: (fortgesetzt)

N(1)–C(2A)–H(2AA)	105.0(10)	C(4C)–C(4B)–H(4BA)	107.7(11)
C(2B)–C(2A)–H(2AA)	109.0(10)	C(4A)–C(4B)–H(4BB)	111.2(11)
N(1)–C(2A)–H(2AB)	105.1(10)	C(4C)–C(4B)–H(4BB)	108.5(10)
C(2B)–C(2A)–H(2AB)	112.0(9)	H(4BA)–C(4B)–H(4BB)	106.8(15)
H(2AA)–C(2A)–H(2AB)	108.8(13)	C(4D)–C(4C)–C(4B)	111.83(11)
C(2A)–C(2B)–C(2C)	108.08(10)	C(4D)–C(4C)–H(4CA)	111.1(11)
C(2A)–C(2B)–H(2BA)	108.9(10)	C(4B)–C(4C)–H(4CA)	109.1(10)
C(2C)–C(2B)–H(2BA)	110.4(10)	C(4D)–C(4C)–H(4CB)	109.2(12)
C(2A)–C(2B)–H(2BB)	111.5(10)	C(4B)–C(4C)–H(4CB)	110.4(12)
C(2C)–C(2B)–H(2BB)	109.3(10)	H(4CA)–C(4C)–H(4CB)	105.0(15)
H(2BA)–C(2B)–H(2BB)	108.6(14)	C(4C)–C(4D)–H(4DA)	111.0(12)
C(2D)–C(2C)–C(2B)	113.22(10)	C(4C)–C(4D)–H(4DB)	110.4(12)
C(2D)–C(2C)–H(2CA)	109.5(10)	H(4DA)–C(4D)–H(4DB)	108.0(17)
C(2B)–C(2C)–H(2CA)	108.8(10)	C(4C)–C(4D)–H(4DC)	111.8(12)
C(2D)–C(2C)–H(2CB)	110.1(10)	H(4DA)–C(4D)–H(4DC)	107.2(16)
C(2B)–C(2C)–H(2CB)	108.5(10)	H(4DB)–C(4D)–H(4DC)	108.2(17)
H(2CA)–C(2C)–H(2CB)	106.4(13)	H(2NA)–N(2)–H(2NB)	103(7)
C(2C)–C(2D)–H(2DA)	110.0(13)	H(3NA)–N(3)–H(3NB)	108(4)
C(2C)–C(2D)–H(2DB)	110.1(12)	H(3NA)–N(3)–H(3NC)	107(3)
H(2DA)–C(2D)–H(2DB)	109.7(17)	H(3NB)–N(3)–H(3NC)	89(4)
C(2C)–C(2D)–H(2DC)	110.5(12)	H(4NA)–N(4)–H(4NB)	133.0
H(2DA)–C(2D)–H(2DC)	108.3(17)	H(4NA)–N(4)–H(4NC)	122.8
H(2DB)–C(2D)–H(2DC)	108.1(17)	H(4NB)–N(4)–H(4NC)	99.2
C(3B)–C(3A)–N(1)	115.26(9)		



## A.6 Tetramethylammoniumaurid

Tabelle A.27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tetramethylammoniumaurid **6**.

Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> AuN		
Molmasse	271.11 g mol <sup>-1</sup>		
Temperatur	93(2) K		
Wellenlänge	0.56085 Å		
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $P 4/n m m$		
Zelldimensionen	$a = 7.599(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 7.599(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 5.433(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Zellvolumen	313.7(2) Å <sup>3</sup>		
Formeleinheiten pro Zelle Z	2		
Berechnete Dichte	2.870 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	12.717 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	244		
Kristallgröße	0.05 · 0.034 · 0.01 mm		
Gemessener Theta-Bereich	2.96° bis 23.45°		
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10, -7 \leq l \leq 7$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	2395		
Anzahl der unabhängigen Reflexe	296 [R(int) = 0.0501/0.0705] Individuum 1/2 in $P \bar{1}$		
Vollständigkeit bis Theta = 23.45°	100.0%		
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen		
Max. and min. Transmission	0.878 und 0.532		
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an $F^2$		
Daten / Restraints / Parameter	2395 / 2 / 20		
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.102		
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0436, wR2 = 0.1152		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.1215		
Größtes Maximum und Minimum	4.223 und -3.690 e·Å <sup>-3</sup>		

Tabelle A.28: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylammoniumaurid **6**.  $U(eq)$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
Au	7500	7500	3657(1)	17(1)
N	7500	12500	10000	16(2)
C	7500	10912(7)	8420(11)	19(1)
H(1)	8540(50)	10880(90)	7350(100)	24(14)

Tabelle A.28: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(2)	7500	9940(90)	9580(140)	30(20)

Tabelle A.29: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylammoniumaurid **6**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Au	17(1)	17(1)	16(1)	0	0	0
N	16(3)	16(3)	16(5)	0	0	0
C	22(2)	13(2)	23(3)	1(2)	0	0

Tabelle A.30: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Tetramethylammoniumaurid **6**.

N–C	1.481(6)	N–C#1	1.481(6)
N–C#2	1.481(6)	N–C#3	1.481(6)
C–H(1)	0.981(19)	C–H(2)	0.97(2)
C–N–C#1	109.6(2)	C–N–C#2	109.2(5)
C#1–N–C#2	109.6(2)	C–N–C#3	109.6(2)
C#1–N–C#3	109.2(5)	C#2–N–C#3	109.6(2)
N–C–H(1)	111(4)	N–C–H(2)	104(6)
H(1)–C–H(2)	111(5)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

$$\begin{aligned} \#1 & -y + 2, x + 1/2, -z + 2; & \#2 & -x + 3/2, -y + 5/2, z; \\ & & \#3 & y - 1/2, -x + 2, -z + 2. \end{aligned}$$

## A.7 Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat

Tabelle A.31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat **9**.

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>39.56</sub> N <sub>2.19</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse	310.69 g mol <sup>-1</sup>	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 1 2 <sub>1</sub> 1	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 15.014(11) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 13.696(10) Å	$\beta = 105.407(12)^\circ$
	<i>c</i> = 19.890(15) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3943(5) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	8	
Berechnete Dichte	1.047 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.071 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1399	
Kristallgröße	0.15 · 0.05 · 0.05 mm	
Gemessener Theta-Bereich	1.06° bis 25.00°	
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22705	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	7257 [R(int) = 0.0339]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.00°	99.8%	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen	
Max. and min. Transmission	0.9965 und 0.865369	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	7257 / 56 / 886	
Goodness-of-Fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.052	
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0444, wR2 = 0.1108	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1203	
Flack-Parameter	-10(10)	
Größtes Maximum und Minimum	0.261 und -0.217 e·Å <sup>-3</sup>	

Tabelle A.32: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat **9**. *U*(*eq*) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>*ij*</sub>-Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ( <i>eq</i> )
N(1)	6453(2)	5868(2)	605(1)	25(1)
C(1)	6849(2)	5100(2)	1144(1)	26(1)
C(2)	7894(2)	5007(2)	1352(1)	29(1)

Tabelle A.32: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
C(3)	8170(2)	4118(2)	1812(2)	28(1)
C(4)	9196(2)	4094(3)	2167(2)	35(1)
C(5)	6604(2)	5610(2)	-101(1)	27(1)
C(6)	6183(2)	4656(2)	-404(2)	34(1)
C(7)	6134(3)	4585(3)	-1176(2)	40(1)
C(8A)	5584(4)	3688(5)	-1496(3)	46(2)
C(8B)	5477(9)	5217(9)	-1636(6)	65(4)
C(9)	5430(2)	5910(2)	561(2)	29(1)
C(10)	4864(2)	6544(2)	-5(2)	32(1)
C(11)	3867(2)	6573(3)	26(2)	39(1)
C(12)	3279(2)	7163(3)	-566(2)	39(1)
C(13)	6909(2)	6855(2)	789(2)	28(1)
C(14)	6861(2)	7267(2)	1485(2)	32(1)
C(15)	7359(2)	8236(3)	1614(2)	40(1)
C(16)	7343(3)	8677(3)	2299(2)	59(1)
N(2)	8596(2)	9040(2)	9468(1)	23(1)
C(17)	9623(2)	9019(2)	9525(1)	24(1)
C(18)	10195(2)	8394(2)	10099(2)	32(1)
C(19)	11209(2)	8508(3)	10148(2)	34(1)
C(20)	11806(2)	7882(3)	10725(2)	41(1)
C(21)	8169(2)	8036(2)	9315(1)	26(1)
C(22)	8248(2)	7573(2)	8645(2)	30(1)
C(23)	7825(2)	6559(2)	8578(2)	38(1)
C(24)	7886(3)	6046(3)	7917(2)	50(1)
C(25)	8185(2)	9758(2)	8891(1)	23(1)
C(26)	7141(2)	9821(2)	8670(2)	29(1)
C(27)	6850(2)	10691(2)	8192(2)	29(1)
C(28)	5826(2)	10691(3)	7834(2)	39(1)
C(29)	8417(2)	9359(2)	10152(1)	26(1)
C(30)	8845(2)	10317(2)	10437(2)	34(1)
C(31)	8706(2)	10519(3)	11148(2)	36(1)
C(32)	9173(2)	11482(3)	11449(2)	42(1)
N(3)	3928(2)	5778(2)	4633(1)	24(1)
C(33)	4941(2)	5994(2)	4712(2)	28(1)
C(34)	5346(2)	6804(2)	5212(2)	37(1)
C(35)	6388(2)	6861(2)	5329(2)	39(1)
C(36)	6908(2)	6023(3)	5749(2)	46(1)
C(37)	3755(2)	5484(2)	5320(1)	25(1)
C(38)	4273(2)	4589(2)	5663(2)	31(1)
C(39)	4159(3)	4475(3)	6397(2)	36(1)
C(40A)	4762(5)	5224(5)	6891(3)	43(2)
C(40B)	4589(8)	3566(8)	6747(5)	48(3)

Tabelle A.32: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
C(41)	3673(2)	4965(2)	4102(1)	25(1)
C(42)	2697(2)	4590(2)	3963(1)	26(1)
C(43)	2460(2)	3949(2)	3317(2)	31(1)
C(44)	1525(2)	3480(3)	3203(2)	39(1)
C(45)	3340(2)	6681(2)	4404(1)	25(1)
C(46)	3369(2)	7098(3)	3709(2)	36(1)
C(47)	2755(2)	8000(2)	3552(2)	37(1)
C(48)	2753(4)	8458(4)	2860(2)	75(2)
N(4)	1123(2)	8589(2)	5481(1)	25(1)
C(49)	1370(2)	9472(2)	5955(1)	26(1)
C(50)	2339(2)	9865(2)	6055(2)	28(1)
C(51)	2540(2)	10649(2)	6612(2)	32(1)
C(52)	3472(2)	11114(3)	6697(2)	46(1)
C(53)	1237(2)	8818(2)	4759(1)	27(1)
C(54)	673(2)	9657(3)	4393(2)	35(1)
C(55)	709(3)	9697(3)	3641(2)	42(1)
C(56)	176(3)	10546(4)	3253(2)	61(1)
C(57)	125(2)	8348(2)	5451(2)	28(1)
C(58)	-272(2)	7480(2)	5004(2)	32(1)
C(59)	-1316(2)	7425(2)	4896(2)	34(1)
C(60)	-1841(2)	8201(3)	4418(2)	43(1)
C(61)	1758(2)	7729(2)	5744(1)	27(1)
C(62)	1839(2)	7433(2)	6491(2)	34(1)
C(63)	2490(2)	6570(3)	6679(2)	38(1)
C(64)	2715(3)	6343(3)	7453(2)	56(1)
O(1)	9242(2)	7012(2)	1171(1)	54(1)
O(2)	9592(2)	6313(2)	885(1)	54(1)
O(3)	9123(2)	6074(2)	276(1)	41(1)
O(4)	5926(2)	8853(2)	9824(1)	47(1)
O(5)	5476(2)	8590(2)	9207(2)	57(1)
O(6)	5827(2)	7831(2)	8961(1)	53(1)
O(7)	1042(2)	6490(2)	4013(1)	41(1)
O(8)	730(2)	5730(2)	4275(2)	51(1)
O(9)	1185(2)	5496(2)	4897(1)	44(1)
O(10)	6099(2)	3867(2)	4793(1)	43(1)
O(11)	5678(2)	3693(2)	4156(1)	49(1)
O(12)	5962(2)	2936(2)	3884(1)	45(1)
N(5)	6066(2)	3723(3)	2361(2)	55(1)
N(6)	1178(3)	6057(3)	2452(2)	51(1)
N(7)	-727(3)	7164(4)	2858(2)	83(2)
N(8)	4094(3)	2573(4)	2636(2)	75(1)
N(9)	10298(4)	8731(4)	1918(2)	66(1)

Tabelle A.33: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat **9**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
N(1)	23(1)	29(1)	24(1)	4(1)	8(1)	1(1)
C(1)	25(2)	25(2)	25(1)	6(1)	4(1)	3(1)
C(2)	26(2)	35(2)	25(1)	5(1)	6(1)	5(1)
C(3)	27(2)	29(2)	28(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(4)	32(2)	41(2)	31(2)	6(1)	5(1)	6(1)
C(5)	23(1)	34(2)	25(1)	4(1)	7(1)	2(1)
C(6)	38(2)	33(2)	31(2)	3(1)	7(1)	1(2)
C(7)	48(2)	37(2)	31(2)	0(2)	2(2)	-4(2)
C(8A)	57(4)	39(4)	36(3)	0(3)	2(3)	-5(3)
C(8B)	77(9)	53(7)	42(6)	-16(5)	-24(5)	6(6)
C(9)	25(2)	32(2)	34(2)	7(1)	12(1)	1(1)
C(10)	25(2)	34(2)	35(2)	9(1)	6(1)	1(1)
C(11)	27(2)	50(2)	41(2)	13(2)	10(1)	8(2)
C(12)	29(2)	41(2)	43(2)	5(2)	4(1)	5(2)
C(13)	28(2)	27(2)	28(1)	5(1)	7(1)	1(1)
C(14)	33(2)	35(2)	32(2)	0(1)	13(1)	6(1)
C(15)	47(2)	34(2)	37(2)	1(1)	6(1)	4(2)
C(16)	69(3)	51(2)	54(2)	-15(2)	10(2)	10(2)
N(2)	23(1)	26(1)	20(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(17)	22(1)	27(2)	25(1)	1(1)	8(1)	0(1)
C(18)	29(2)	33(2)	33(2)	10(1)	7(1)	-1(1)
C(19)	31(2)	37(2)	35(2)	4(1)	9(1)	5(1)
C(20)	32(2)	41(2)	45(2)	6(2)	2(1)	3(2)
C(21)	28(2)	25(2)	24(1)	1(1)	8(1)	-3(1)
C(22)	29(2)	30(2)	30(2)	-5(1)	8(1)	0(1)
C(23)	45(2)	31(2)	37(2)	-7(1)	10(1)	-3(2)
C(24)	48(2)	44(2)	58(2)	-24(2)	16(2)	-10(2)
C(25)	27(2)	22(1)	20(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C(26)	29(2)	34(2)	26(1)	2(1)	10(1)	0(1)
C(27)	29(2)	29(2)	28(1)	1(1)	5(1)	2(1)
C(28)	28(2)	54(2)	35(2)	9(2)	6(1)	4(2)
C(29)	29(2)	30(2)	20(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(30)	44(2)	32(2)	28(2)	-2(1)	14(1)	-3(2)
C(31)	38(2)	40(2)	29(2)	-10(1)	10(1)	-2(2)
C(32)	45(2)	41(2)	40(2)	-6(2)	9(2)	-5(2)
N(3)	22(1)	24(1)	25(1)	0(1)	7(1)	0(1)
C(33)	20(1)	29(2)	36(2)	-1(1)	11(1)	-2(1)
C(34)	28(2)	32(2)	52(2)	-9(2)	12(1)	-4(1)
C(35)	28(2)	36(2)	52(2)	-10(2)	9(1)	-8(1)

Tabelle A.33: (fortgesetzt)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(36)	32(2)	51(2)	47(2)	-4(2)	0(2)	-7(2)
C(37)	23(1)	28(2)	22(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(38)	29(2)	30(2)	34(2)	3(1)	6(1)	1(1)
C(39)	43(2)	35(2)	28(2)	8(1)	4(1)	1(2)
C(40A)	48(4)	46(4)	28(3)	0(3)	-4(2)	4(3)
C(40B)	59(7)	36(6)	42(6)	5(4)	3(4)	10(5)
C(41)	26(2)	23(1)	26(1)	-2(1)	10(1)	2(1)
C(42)	25(2)	26(2)	28(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
C(43)	35(2)	32(2)	26(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
C(44)	33(2)	47(2)	34(2)	-10(2)	7(1)	-8(2)
C(45)	25(1)	24(2)	26(1)	0(1)	6(1)	2(1)
C(46)	43(2)	35(2)	35(2)	10(1)	19(1)	9(2)
C(47)	46(2)	31(2)	34(2)	7(1)	10(1)	3(2)
C(48)	96(4)	69(3)	68(3)	45(3)	37(3)	32(3)
N(4)	23(1)	30(1)	23(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(49)	26(2)	26(2)	24(1)	-5(1)	5(1)	2(1)
C(50)	22(2)	33(2)	28(1)	-3(1)	4(1)	2(1)
C(51)	34(2)	34(2)	26(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(52)	39(2)	47(2)	46(2)	-11(2)	4(2)	-6(2)
C(53)	26(2)	33(2)	22(1)	-6(1)	8(1)	-1(1)
C(54)	35(2)	40(2)	29(2)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(55)	48(2)	48(2)	28(2)	-1(2)	5(1)	3(2)
C(56)	68(3)	72(3)	41(2)	19(2)	13(2)	19(2)
C(57)	24(2)	31(2)	28(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
C(58)	26(2)	30(2)	40(2)	-3(1)	10(1)	1(1)
C(59)	31(2)	34(2)	34(2)	-5(1)	7(1)	-6(1)
C(60)	34(2)	44(2)	46(2)	-5(2)	2(2)	-4(2)
C(61)	27(2)	27(2)	26(1)	-3(1)	7(1)	5(1)
C(62)	40(2)	32(2)	31(2)	1(1)	12(1)	6(1)
C(63)	40(2)	36(2)	38(2)	5(2)	11(1)	9(2)
C(64)	72(3)	51(2)	46(2)	15(2)	19(2)	13(2)
O(1)	59(2)	56(2)	52(2)	-11(1)	26(1)	-11(1)
O(2)	53(2)	50(2)	57(2)	9(1)	13(1)	-3(1)
O(3)	49(1)	41(1)	31(1)	2(1)	4(1)	1(1)
O(4)	55(2)	43(2)	40(1)	4(1)	9(1)	2(1)
O(5)	52(2)	52(2)	69(2)	16(2)	19(1)	1(1)
O(6)	61(2)	47(2)	56(2)	4(1)	26(1)	-3(1)
O(7)	38(1)	45(1)	43(1)	1(1)	15(1)	0(1)
O(8)	40(1)	46(2)	70(2)	-9(1)	19(1)	0(1)
O(9)	54(2)	39(1)	42(1)	7(1)	18(1)	7(1)
O(10)	58(2)	38(1)	34(1)	3(1)	11(1)	2(1)
O(11)	41(1)	47(2)	59(2)	7(1)	15(1)	5(1)

Tabelle A.33: (fortgesetzt)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O(12)	42(1)	49(2)	45(1)	-2(1)	17(1)	3(1)
N(5)	44(2)	70(3)	51(2)	15(2)	14(2)	-7(2)
N(6)	48(2)	64(2)	44(2)	-1(2)	21(2)	13(2)
N(7)	68(3)	129(4)	59(2)	26(3)	28(2)	46(3)
N(8)	51(2)	99(3)	80(3)	-23(2)	26(2)	-12(2)
N(9)	86(4)	60(3)	47(3)	-7(2)	11(2)	7(3)

Tabelle A.34: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat **9**.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(1A)	6582	4461	963	31
H(1B)	6647	5244	1568	31
H(2A)	8120	4941	930	35
H(2B)	8175	5599	1607	35
H(3A)	7998	3522	1525	34
H(3B)	7824	4115	2171	34
H(4A)	9543	4129	1814	53
H(4B)	9349	3485	2432	53
H(4C)	9360	4651	2485	53
H(5A)	6344	6139	-434	33
H(5B)	7278	5585	-54	33
H(6A)	5553	4599	-341	41
H(6B)	6558	4109	-152	41
H(7A)	5850(50)	5170(30)	-1390(40)	49
H(7B)	5940(80)	3940(40)	-1340(60)	49
H(7C)	6750(30)	4690(30)	-1278(18)	49
H(8A)	5904	3098	-1278	69
H(8B)	5527	3673	-1998	69
H(8C)	4968	3714	-1417	69
H(8D)	5468	5075	-2121	97
H(8E)	5656	5900	-1530	97
H(8F)	4861	5106	-1571	97
H(9A)	5179	5238	491	35
H(9B)	5356	6146	1013	35
H(10A)	4893	6289	-464	38
H(10B)	5121	7214	46	38
H(11A)	3623	5899	4	47
H(11B)	3836	6863	475	47
H(12A)	3566	7801	-583	59



Tabelle A.34: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(12B)	2663	7253	-493	59
H(12C)	3223	6817	-1007	59
H(13A)	7567	6798	791	33
H(13B)	6615	7325	419	33
H(14A)	6207	7356	1486	39
H(14B)	7149	6804	1862	39
H(15A)	8009	8142	1603	48
H(15B)	7066	8694	1235	48
H(16A)	6706	8845	2292	89
H(16B)	7724	9268	2380	89
H(16C)	7588	8206	2674	89
H(17A)	9711	8785	9076	29
H(17B)	9861	9696	9595	29
H(18A)	10015	7701	10008	38
H(18B)	10078	8583	10548	38
H(19A)	11386	9202	10237	41
H(19B)	11322	8322	9697	41
H(20A)	11710	8079	11174	62
H(20B)	12458	7971	10736	62
H(20C)	11637	7194	10636	62
H(21A)	8465	7597	9707	31
H(21B)	7506	8083	9301	31
H(22A)	8906	7529	8645	36
H(22B)	7923	7980	8244	36
H(23A)	8147	6162	8986	45
H(23B)	7168	6612	8580	45
H(24A)	7609	6459	7513	74
H(24B)	7553	5424	7874	74
H(24C)	8536	5924	7937	74
H(25A)	8400	9580	8477	28
H(25B)	8433	10414	9043	28
H(26A)	6903	9891	9086	35
H(26B)	6881	9215	8423	35
H(27A)	7010	11298	8468	34
H(27B)	7199	10688	7834	34
H(28A)	5672	10114	7535	59
H(28B)	5667	11283	7550	59
H(28C)	5477	10678	8186	59
H(29A)	7741	9404	10084	31
H(29B)	8652	8845	10505	31
H(30A)	8564	10850	10114	41
H(30B)	9515	10302	10471	41

Tabelle A.34: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(31A)	8968	9976	11467	43
H(31B)	8036	10558	11111	43
H(32A)	9840	11435	11503	63
H(32B)	9059	11605	11904	63
H(32C)	8918	12020	11130	63
H(33A)	5300	5391	4869	33
H(33B)	5020	6164	4247	33
H(34A)	5201	6687	5662	44
H(34B)	5063	7433	5022	44
H(35A)	6529	6877	4870	47
H(35B)	6613	7480	5572	47
H(36A)	6739	5971	6191	68
H(36B)	7574	6139	5844	68
H(36C)	6747	5414	5486	68
H(37A)	3085	5365	5243	30
H(37B)	3923	6040	5648	30
H(38A)	4937	4654	5684	37
H(38B)	4031	4002	5384	37
H(39A)	4380(50)	3850(30)	6590(40)	44
H(39B)	4480(70)	4990(60)	6680(50)	44
H(39C)	3500(30)	4470(30)	6386(17)	44
H(40A)	5403	5168	6866	65
H(40B)	4732	5099	7370	65
H(40C)	4534	5884	6753	65
H(40D)	5261	3600	6826	71
H(40E)	4348	3002	6451	71
H(40F)	4440	3496	7196	71
H(41A)	3771	5200	3657	30
H(41B)	4101	4412	4263	30
H(42A)	2263	5148	3895	31
H(42B)	2629	4209	4369	31
H(43A)	2470	4349	2904	37
H(43B)	2935	3433	3365	37
H(44A)	1544	3000	3571	58
H(44B)	1358	3154	2748	58
H(44C)	1065	3982	3215	58
H(45A)	2691	6518	4384	30
H(45B)	3544	7192	4763	30
H(46A)	3149	6603	3338	43
H(46B)	4011	7275	3719	43
H(47A)	2115	7817	3546	45
H(47B)	2975	8486	3928	45

Tabelle A.34: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(48A)	3385	8639	2862	112
H(48B)	2363	9042	2785	112
H(48C)	2510	7988	2484	112
H(49A)	926	10001	5763	31
H(49B)	1288	9297	6418	31
H(50A)	2791	9327	6194	34
H(50B)	2403	10141	5610	34
H(51A)	2056	11158	6489	38
H(51B)	2515	10357	7062	38
H(52A)	3950	10608	6791	69
H(52B)	3593	11576	7087	69
H(52C)	3479	11462	6267	69
H(53A)	1897	8960	4804	32
H(53B)	1071	8229	4464	32
H(54A)	915	10275	4631	41
H(54B)	25	9581	4413	41
H(55A)	1362	9747	3626	51
H(55B)	454	9083	3405	51
H(56A)	-472	10498	3263	91
H(56B)	212	10537	2769	91
H(56C)	440	11158	3475	91
H(57A)	80	8225	5932	33
H(57B)	-261	8927	5272	33
H(58A)	19	6874	5233	38
H(58B)	-132	7535	4547	38
H(59A)	-1536	6776	4700	40
H(59B)	-1453	7482	5354	40
H(60A)	-1640	8847	4613	64
H(60B)	-2503	8124	4371	64
H(60C)	-1721	8140	3959	64
H(61A)	1531	7161	5439	33
H(61B)	2382	7892	5700	33
H(62A)	1223	7254	6546	40
H(62B)	2079	7987	6808	40
H(63A)	3068	6715	6549	46
H(63B)	2201	5990	6410	46
H(64A)	2958	6930	7720	84
H(64B)	3179	5822	7565	84
H(64C)	2153	6129	7573	84
H(1N)	5740(40)	4270(30)	2320(20)	150(30)
H(2N)	5970(30)	3430(30)	2732(17)	80(15)
H(3N)	5730(30)	3370(30)	2003(17)	86(17)

Tabelle A.34: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(4N)	1090(30)	6120(30)	2840(15)	54(12)
H(5N)	700(30)	5830(50)	2200(20)	170(40)
H(6N)	1200(40)	6620(20)	2310(20)	110(20)
H(7N)	-660(30)	7030(30)	2422(15)	80(15)
H(8N)	-200(20)	7010(30)	3195(16)	63(13)
H(9N)	-940(50)	7770(30)	2900(20)	200(40)
H(10N)	4290(40)	2690(30)	2170(20)	130(20)
H(11N)	4440(30)	1900(30)	2780(20)	93(18)
H(12N)	4600(30)	3010(30)	2980(20)	130(20)
H(13N)	10030(30)	8120(30)	1660(20)	36(12)
H(14N)	9860(50)	9290(40)	1790(70)	210(80)
H(15N)	10940(30)	8900(110)	1900(50)	180(70)
H(16N)	10230(60)	8730(60)	2410(20)	90(30)

Tabelle A.35: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat **9**.

N(1)–C(1)	1.507(4)	C(35)–H(35B)	0.9900
N(1)–C(13)	1.515(4)	C(36)–H(36A)	0.9800
N(1)–C(9)	1.516(4)	C(36)–H(36B)	0.9800
N(1)–C(5)	1.524(4)	C(36)–H(36C)	0.9800
C(1)–C(2)	1.517(4)	C(37)–C(38)	1.514(4)
C(1)–H(1A)	0.9900	C(37)–H(37A)	0.9900
C(1)–H(1B)	0.9900	C(37)–H(37B)	0.9900
C(2)–C(3)	1.513(4)	C(38)–C(39)	1.522(4)
C(2)–H(2A)	0.9900	C(38)–H(38A)	0.9900
C(2)–H(2B)	0.9900	C(38)–H(38B)	0.9900
C(3)–C(4)	1.515(4)	C(39)–C(40B)	1.488(9)
C(3)–H(3A)	0.9900	C(39)–C(40A)	1.538(7)
C(3)–H(3B)	0.9900	C(39)–H(39A)	0.96(2)
C(4)–H(4A)	0.9800	C(39)–H(39B)	0.96(2)
C(4)–H(4B)	0.9800	C(39)–H(39C)	0.98(4)
C(4)–H(4C)	0.9800	C(40A)–H(39B)	0.60(4)
C(5)–C(6)	1.506(5)	C(40A)–H(40A)	0.9800
C(5)–H(5A)	0.9900	C(40A)–H(40B)	0.9800
C(5)–H(5B)	0.9900	C(40A)–H(40C)	0.9800
C(6)–C(7)	1.520(5)	C(40B)–H(39A)	0.55(3)
C(6)–H(6A)	0.9900	C(40B)–H(40D)	0.9800
C(6)–H(6B)	0.9900	C(40B)–H(40E)	0.9800
C(7)–C(8B)	1.443(12)	C(40B)–H(40F)	0.9800
C(7)–C(8A)	1.523(7)	C(41)–C(42)	1.507(4)
C(7)–H(7A)	0.95(2)	C(41)–H(41A)	0.9900

Tabelle A.35: (fortgesetzt)

C(7)–H(7B)	0.96(2)	C(41)–H(41B)	0.9900
C(7)–H(7C)	1.01(4)	C(42)–C(43)	1.519(4)
C(8A)–H(7B)	0.65(7)	C(42)–H(42A)	0.9900
C(8A)–H(8A)	0.9800	C(42)–H(42B)	0.9900
C(8A)–H(8B)	0.9800	C(43)–C(44)	1.505(4)
C(8A)–H(8C)	0.9800	C(43)–H(43A)	0.9900
C(8B)–H(7A)	0.65(6)	C(43)–H(43B)	0.9900
C(8B)–H(8D)	0.9800	C(44)–H(44A)	0.9800
C(8B)–H(8E)	0.9800	C(44)–H(44B)	0.9800
C(8B)–H(8F)	0.9800	C(44)–H(44C)	0.9800
C(9)–C(10)	1.495(4)	C(45)–C(46)	1.507(4)
C(9)–H(9A)	0.9900	C(45)–H(45A)	0.9900
C(9)–H(9B)	0.9900	C(45)–H(45B)	0.9900
C(10)–C(11)	1.514(4)	C(46)–C(47)	1.524(5)
C(10)–H(10A)	0.9900	C(46)–H(46A)	0.9900
C(10)–H(10B)	0.9900	C(46)–H(46B)	0.9900
C(11)–C(12)	1.505(4)	C(47)–C(48)	1.511(5)
C(11)–H(11A)	0.9900	C(47)–H(47A)	0.9900
C(11)–H(11B)	0.9900	C(47)–H(47B)	0.9900
C(12)–H(12A)	0.9800	C(48)–H(48A)	0.9800
C(12)–H(12B)	0.9800	C(48)–H(48B)	0.9800
C(12)–H(12C)	0.9800	C(48)–H(48C)	0.9800
C(13)–C(14)	1.514(4)	N(4)–C(61)	1.518(4)
C(13)–H(13A)	0.9900	N(4)–C(49)	1.518(4)
C(13)–H(13B)	0.9900	N(4)–C(57)	1.521(4)
C(14)–C(15)	1.512(5)	N(4)–C(53)	1.523(3)
C(14)–H(14A)	0.9900	C(49)–C(50)	1.515(4)
C(14)–H(14B)	0.9900	C(49)–H(49A)	0.9900
C(15)–C(16)	1.496(5)	C(49)–H(49B)	0.9900
C(15)–H(15A)	0.9900	C(50)–C(51)	1.514(4)
C(15)–H(15B)	0.9900	C(50)–H(50A)	0.9900
C(16)–H(16A)	0.9800	C(50)–H(50B)	0.9900
C(16)–H(16B)	0.9800	C(51)–C(52)	1.505(5)
C(16)–H(16C)	0.9800	C(51)–H(51A)	0.9900
N(2)–C(25)	1.513(4)	C(51)–H(51B)	0.9900
N(2)–C(21)	1.514(4)	C(52)–H(52A)	0.9800
N(2)–C(17)	1.515(4)	C(52)–H(52B)	0.9800
N(2)–C(29)	1.518(3)	C(52)–H(52C)	0.9800
C(17)–C(18)	1.500(4)	C(53)–C(54)	1.496(5)
C(17)–H(17A)	0.9900	C(53)–H(53A)	0.9900
C(17)–H(17B)	0.9900	C(53)–H(53B)	0.9900
C(18)–C(19)	1.507(4)	C(54)–C(55)	1.513(4)
C(18)–H(18A)	0.9900	C(54)–H(54A)	0.9900
C(18)–H(18B)	0.9900	C(54)–H(54B)	0.9900

Tabelle A.35: (fortgesetzt)

C(19)–C(20)	1.520(4)	C(55)–C(56)	1.504(5)
C(19)–H(19A)	0.9900	C(55)–H(55A)	0.9900
C(19)–H(19B)	0.9900	C(55)–H(55B)	0.9900
C(20)–H(20A)	0.9800	C(56)–H(56A)	0.9800
C(20)–H(20B)	0.9800	C(56)–H(56B)	0.9800
C(20)–H(20C)	0.9800	C(56)–H(56C)	0.9800
C(21)–C(22)	1.509(4)	C(57)–C(58)	1.509(4)
C(21)–H(21A)	0.9900	C(57)–H(57A)	0.9900
C(21)–H(21B)	0.9900	C(57)–H(57B)	0.9900
C(22)–C(23)	1.518(5)	C(58)–C(59)	1.526(4)
C(22)–H(22A)	0.9900	C(58)–H(58A)	0.9900
C(22)–H(22B)	0.9900	C(58)–H(58B)	0.9900
C(23)–C(24)	1.514(4)	C(59)–C(60)	1.502(5)
C(23)–H(23A)	0.9900	C(59)–H(59A)	0.9900
C(23)–H(23B)	0.9900	C(59)–H(59B)	0.9900
C(24)–H(24A)	0.9800	C(60)–H(60A)	0.9800
C(24)–H(24B)	0.9800	C(60)–H(60B)	0.9800
C(24)–H(24C)	0.9800	C(60)–H(60C)	0.9800
C(25)–C(26)	1.513(4)	C(61)–C(62)	1.514(4)
C(25)–H(25A)	0.9900	C(61)–H(61A)	0.9900
C(25)–H(25B)	0.9900	C(61)–H(61B)	0.9900
C(26)–C(27)	1.514(4)	C(62)–C(63)	1.517(5)
C(26)–H(26A)	0.9900	C(62)–H(62A)	0.9900
C(26)–H(26B)	0.9900	C(62)–H(62B)	0.9900
C(27)–C(28)	1.513(4)	C(63)–C(64)	1.519(5)
C(27)–H(27A)	0.9900	C(63)–H(63A)	0.9900
C(27)–H(27B)	0.9900	C(63)–H(63B)	0.9900
C(28)–H(28A)	0.9800	C(64)–H(64A)	0.9800
C(28)–H(28B)	0.9800	C(64)–H(64B)	0.9800
C(28)–H(28C)	0.9800	C(64)–H(64C)	0.9800
C(29)–C(30)	1.504(5)	O(1)–O(2)	1.295(4)
C(29)–H(29A)	0.9900	O(2)–O(3)	1.272(3)
C(29)–H(29B)	0.9900	O(4)–O(5)	1.285(4)
C(30)–C(31)	1.508(4)	O(5)–O(6)	1.316(4)
C(30)–H(30A)	0.9900	O(7)–O(8)	1.306(4)
C(30)–H(30B)	0.9900	O(8)–O(9)	1.284(4)
C(31)–C(32)	1.538(5)	O(10)–O(11)	1.279(3)
C(31)–H(31A)	0.9900	O(11)–O(12)	1.293(4)
C(31)–H(31B)	0.9900	N(5)–H(1N)	0.89(3)
C(32)–H(32A)	0.9800	N(5)–H(2N)	0.88(3)
C(32)–H(32B)	0.9800	N(5)–H(3N)	0.90(3)
C(32)–H(32C)	0.9800	N(6)–H(4N)	0.82(3)
N(3)–C(37)	1.511(4)	N(6)–H(5N)	0.81(3)
N(3)–C(41)	1.512(4)	N(6)–H(6N)	0.82(3)

Tabelle A.35: (fortgesetzt)

N(3)–C(33)	1.516(4)	N(7)–H(7N)	0.92(3)
N(3)–C(45)	1.518(4)	N(7)–H(8N)	0.91(3)
C(33)–C(34)	1.505(4)	N(7)–H(9N)	0.90(3)
C(33)–H(33A)	0.9900	N(8)–H(10N)	1.05(3)
C(33)–H(33B)	0.9900	N(8)–H(11N)	1.07(3)
C(34)–C(35)	1.522(4)	N(8)–H(12N)	1.06(3)
C(34)–H(34A)	0.9900	N(9)–H(13N)	1.00(3)
C(34)–H(34B)	0.9900	N(9)–H(14N)	1.00(3)
C(35)–C(36)	1.510(5)	N(9)–H(15N)	1.00(3)
C(35)–H(35A)	0.9900	N(9)–H(16N)	1.00(3)

Tabelle A.36: Bindungswinkel [°] in Tetrabutylammoniumozonid-Ammoniakat **9**.

C(1)–N(1)–C(13)	112.5(2)	H(33A)–C(33)–H(33B)	107.5
C(1)–N(1)–C(9)	105.7(2)	C(33)–C(34)–C(35)	111.0(3)
C(13)–N(1)–C(9)	111.5(2)	C(33)–C(34)–H(34A)	109.4
C(1)–N(1)–C(5)	111.5(2)	C(35)–C(34)–H(34A)	109.4
C(13)–N(1)–C(5)	105.1(2)	C(33)–C(34)–H(34B)	109.4
C(9)–N(1)–C(5)	110.6(2)	C(35)–C(34)–H(34B)	109.4
N(1)–C(1)–C(2)	115.9(2)	H(34A)–C(34)–H(34B)	108.0
N(1)–C(1)–H(1A)	108.3	C(36)–C(35)–C(34)	113.8(3)
C(2)–C(1)–H(1A)	108.3	C(36)–C(35)–H(35A)	108.8
N(1)–C(1)–H(1B)	108.3	C(34)–C(35)–H(35A)	108.8
C(2)–C(1)–H(1B)	108.3	C(36)–C(35)–H(35B)	108.8
H(1A)–C(1)–H(1B)	107.4	C(34)–C(35)–H(35B)	108.8
C(3)–C(2)–C(1)	109.3(2)	H(35A)–C(35)–H(35B)	107.7
C(3)–C(2)–H(2A)	109.8	C(35)–C(36)–H(36A)	109.5
C(1)–C(2)–H(2A)	109.8	C(35)–C(36)–H(36B)	109.5
C(3)–C(2)–H(2B)	109.8	H(36A)–C(36)–H(36B)	109.5
C(1)–C(2)–H(2B)	109.8	C(35)–C(36)–H(36C)	109.5
H(2A)–C(2)–H(2B)	108.3	H(36A)–C(36)–H(36C)	109.5
C(2)–C(3)–C(4)	112.4(3)	H(36B)–C(36)–H(36C)	109.5
C(2)–C(3)–H(3A)	109.1	N(3)–C(37)–C(38)	115.6(2)
C(4)–C(3)–H(3A)	109.1	N(3)–C(37)–H(37A)	108.4
C(2)–C(3)–H(3B)	109.1	C(38)–C(37)–H(37A)	108.4
C(4)–C(3)–H(3B)	109.1	N(3)–C(37)–H(37B)	108.4
H(3A)–C(3)–H(3B)	107.9	C(38)–C(37)–H(37B)	108.4
C(3)–C(4)–H(4A)	109.5	H(37A)–C(37)–H(37B)	107.5
C(3)–C(4)–H(4B)	109.5	C(37)–C(38)–C(39)	109.9(3)
H(4A)–C(4)–H(4B)	109.5	C(37)–C(38)–H(38A)	109.7
C(3)–C(4)–H(4C)	109.5	C(39)–C(38)–H(38A)	109.7
H(4A)–C(4)–H(4C)	109.5	C(37)–C(38)–H(38B)	109.7

Tabelle A.36: (fortgesetzt)

H(4B)–C(4)–H(4C)	109.5	C(39)–C(38)–H(38B)	109.7
C(6)–C(5)–N(1)	114.9(2)	H(38A)–C(38)–H(38B)	108.2
C(6)–C(5)–H(5A)	108.6	C(40B)–C(39)–C(38)	113.0(5)
N(1)–C(5)–H(5A)	108.6	C(40B)–C(39)–C(40A)	98.7(5)
C(6)–C(5)–H(5B)	108.6	C(38)–C(39)–C(40A)	110.4(4)
N(1)–C(5)–H(5B)	108.6	C(40B)–C(39)–H(39A)	6(5)
H(5A)–C(5)–H(5B)	107.5	C(38)–C(39)–H(39A)	111(5)
C(5)–C(6)–C(7)	111.2(3)	C(40A)–C(39)–H(39A)	105(5)
C(5)–C(6)–H(6A)	109.4	C(40B)–C(39)–H(39B)	105(7)
C(7)–C(6)–H(6A)	109.4	C(38)–C(39)–H(39B)	109(7)
C(5)–C(6)–H(6B)	109.4	C(40A)–C(39)–H(39B)	7(7)
C(7)–C(6)–H(6B)	109.4	H(39A)–C(39)–H(39B)	111(8)
H(6A)–C(6)–H(6B)	108.0	C(40B)–C(39)–H(39C)	108(2)
C(8B)–C(7)–C(6)	116.3(6)	C(38)–C(39)–H(39C)	110(2)
C(8B)–C(7)–C(8A)	90.9(5)	C(40A)–C(39)–H(39C)	116(2)
C(6)–C(7)–C(8A)	110.4(4)	H(39A)–C(39)–H(39C)	104(6)
C(8B)–C(7)–H(7A)	21(5)	H(39B)–C(39)–H(39C)	111(7)
C(6)–C(7)–H(7A)	107(5)	C(39)–C(40A)–H(39B)	10(10)
C(8A)–C(7)–H(7A)	112(5)	C(39)–C(40A)–H(40A)	109.5
C(8B)–C(7)–H(7B)	104(7)	H(39B)–C(40A)–H(40A)	116.7
C(6)–C(7)–H(7B)	109(7)	C(39)–C(40A)–H(40B)	109.5
C(8A)–C(7)–H(7B)	15(7)	H(39B)–C(40A)–H(40B)	111.8
H(7A)–C(7)–H(7B)	125(8)	H(40A)–C(40A)–H(40B)	109.5
C(8B)–C(7)–H(7C)	107(2)	C(39)–C(40A)–H(40C)	109.5
C(6)–C(7)–H(7C)	113(2)	H(39B)–C(40A)–H(40C)	99.4
C(8A)–C(7)–H(7C)	117(2)	H(40A)–C(40A)–H(40C)	109.5
H(7A)–C(7)–H(7C)	97(5)	H(40B)–C(40A)–H(40C)	109.5
H(7B)–C(7)–H(7C)	106(8)	C(39)–C(40B)–H(39A)	11(9)
C(7)–C(8A)–H(7B)	22(9)	C(39)–C(40B)–H(40D)	109.5
C(7)–C(8A)–H(8A)	109.5	H(39A)–C(40B)–H(40D)	117.6
H(7B)–C(8A)–H(8A)	89.4	C(39)–C(40B)–H(40E)	109.5
C(7)–C(8A)–H(8B)	109.5	H(39A)–C(40B)–H(40E)	98.9
H(7B)–C(8A)–H(8B)	109.8	H(40D)–C(40B)–H(40E)	109.5
H(8A)–C(8A)–H(8B)	109.5	C(39)–C(40B)–H(40F)	109.5
C(7)–C(8A)–H(8C)	109.5	H(39A)–C(40B)–H(40F)	111.3
H(7B)–C(8A)–H(8C)	126.8	H(40D)–C(40B)–H(40F)	109.5
H(8A)–C(8A)–H(8C)	109.5	H(40E)–C(40B)–H(40F)	109.5
H(8B)–C(8A)–H(8C)	109.5	C(42)–C(41)–N(3)	115.7(2)
C(7)–C(8B)–H(7A)	32(5)	C(42)–C(41)–H(41A)	108.4
C(7)–C(8B)–H(8D)	109.5	N(3)–C(41)–H(41A)	108.4
H(7A)–C(8B)–H(8D)	121.1	C(42)–C(41)–H(41B)	108.4
C(7)–C(8B)–H(8E)	109.5	N(3)–C(41)–H(41B)	108.4
H(7A)–C(8B)–H(8E)	77.9	H(41A)–C(41)–H(41B)	107.4
H(8D)–C(8B)–H(8E)	109.5	C(41)–C(42)–C(43)	110.5(2)



Tabelle A.36: (fortgesetzt)

C(7)–C(8B)–H(8F)	109.5	C(41)–C(42)–H(42A)	109.5
H(7A)–C(8B)–H(8F)	123.0	C(43)–C(42)–H(42A)	109.5
H(8D)–C(8B)–H(8F)	109.5	C(41)–C(42)–H(42B)	109.5
H(8E)–C(8B)–H(8F)	109.5	C(43)–C(42)–H(42B)	109.5
C(10)–C(9)–N(1)	115.5(2)	H(42A)–C(42)–H(42B)	108.1
C(10)–C(9)–H(9A)	108.4	C(44)–C(43)–C(42)	111.9(2)
N(1)–C(9)–H(9A)	108.4	C(44)–C(43)–H(43A)	109.2
C(10)–C(9)–H(9B)	108.4	C(42)–C(43)–H(43A)	109.2
N(1)–C(9)–H(9B)	108.4	C(44)–C(43)–H(43B)	109.2
H(9A)–C(9)–H(9B)	107.5	C(42)–C(43)–H(43B)	109.2
C(9)–C(10)–C(11)	110.8(3)	H(43A)–C(43)–H(43B)	107.9
C(9)–C(10)–H(10A)	109.5	C(43)–C(44)–H(44A)	109.5
C(11)–C(10)–H(10A)	109.5	C(43)–C(44)–H(44B)	109.5
C(9)–C(10)–H(10B)	109.5	H(44A)–C(44)–H(44B)	109.5
C(11)–C(10)–H(10B)	109.5	C(43)–C(44)–H(44C)	109.5
H(10A)–C(10)–H(10B)	108.1	H(44A)–C(44)–H(44C)	109.5
C(12)–C(11)–C(10)	111.3(3)	H(44B)–C(44)–H(44C)	109.5
C(12)–C(11)–H(11A)	109.4	C(46)–C(45)–N(3)	115.4(2)
C(10)–C(11)–H(11A)	109.4	C(46)–C(45)–H(45A)	108.4
C(12)–C(11)–H(11B)	109.4	N(3)–C(45)–H(45A)	108.4
C(10)–C(11)–H(11B)	109.4	C(46)–C(45)–H(45B)	108.4
H(11A)–C(11)–H(11B)	108.0	N(3)–C(45)–H(45B)	108.4
C(11)–C(12)–H(12A)	109.5	H(45A)–C(45)–H(45B)	107.5
C(11)–C(12)–H(12B)	109.5	C(45)–C(46)–C(47)	109.4(2)
H(12A)–C(12)–H(12B)	109.5	C(45)–C(46)–H(46A)	109.8
C(11)–C(12)–H(12C)	109.5	C(47)–C(46)–H(46A)	109.8
H(12A)–C(12)–H(12C)	109.5	C(45)–C(46)–H(46B)	109.8
H(12B)–C(12)–H(12C)	109.5	C(47)–C(46)–H(46B)	109.8
C(14)–C(13)–N(1)	115.2(2)	H(46A)–C(46)–H(46B)	108.2
C(14)–C(13)–H(13A)	108.5	C(48)–C(47)–C(46)	112.2(3)
N(1)–C(13)–H(13A)	108.5	C(48)–C(47)–H(47A)	109.2
C(14)–C(13)–H(13B)	108.5	C(46)–C(47)–H(47A)	109.2
N(1)–C(13)–H(13B)	108.5	C(48)–C(47)–H(47B)	109.2
H(13A)–C(13)–H(13B)	107.5	C(46)–C(47)–H(47B)	109.2
C(15)–C(14)–C(13)	110.0(3)	H(47A)–C(47)–H(47B)	107.9
C(15)–C(14)–H(14A)	109.7	C(47)–C(48)–H(48A)	109.5
C(13)–C(14)–H(14A)	109.7	C(47)–C(48)–H(48B)	109.5
C(15)–C(14)–H(14B)	109.7	H(48A)–C(48)–H(48B)	109.5
C(13)–C(14)–H(14B)	109.7	C(47)–C(48)–H(48C)	109.5
H(14A)–C(14)–H(14B)	108.2	H(48A)–C(48)–H(48C)	109.5
C(16)–C(15)–C(14)	112.5(3)	H(48B)–C(48)–H(48C)	109.5
C(16)–C(15)–H(15A)	109.1	C(61)–N(4)–C(49)	112.1(2)
C(14)–C(15)–H(15A)	109.1	C(61)–N(4)–C(57)	111.5(2)
C(16)–C(15)–H(15B)	109.1	C(49)–N(4)–C(57)	105.8(2)

Tabelle A.36: (fortgesetzt)

C(14)–C(15)–H(15B)	109.1	C(61)–N(4)–C(53)	105.5(2)
H(15A)–C(15)–H(15B)	107.8	C(49)–N(4)–C(53)	110.6(2)
C(15)–C(16)–H(16A)	109.5	C(57)–N(4)–C(53)	111.4(2)
C(15)–C(16)–H(16B)	109.5	C(50)–C(49)–N(4)	115.6(2)
H(16A)–C(16)–H(16B)	109.5	C(50)–C(49)–H(49A)	108.4
C(15)–C(16)–H(16C)	109.5	N(4)–C(49)–H(49A)	108.4
H(16A)–C(16)–H(16C)	109.5	C(50)–C(49)–H(49B)	108.4
H(16B)–C(16)–H(16C)	109.5	N(4)–C(49)–H(49B)	108.4
C(25)–N(2)–C(21)	111.8(2)	H(49A)–C(49)–H(49B)	107.4
C(25)–N(2)–C(17)	105.7(2)	C(51)–C(50)–C(49)	110.2(2)
C(21)–N(2)–C(17)	111.5(2)	C(51)–C(50)–H(50A)	109.6
C(25)–N(2)–C(29)	111.0(2)	C(49)–C(50)–H(50A)	109.6
C(21)–N(2)–C(29)	105.9(2)	C(51)–C(50)–H(50B)	109.6
C(17)–N(2)–C(29)	110.9(2)	C(49)–C(50)–H(50B)	109.6
C(18)–C(17)–N(2)	115.7(2)	H(50A)–C(50)–H(50B)	108.1
C(18)–C(17)–H(17A)	108.4	C(52)–C(51)–C(50)	112.4(3)
N(2)–C(17)–H(17A)	108.4	C(52)–C(51)–H(51A)	109.1
C(18)–C(17)–H(17B)	108.4	C(50)–C(51)–H(51A)	109.1
N(2)–C(17)–H(17B)	108.4	C(52)–C(51)–H(51B)	109.1
H(17A)–C(17)–H(17B)	107.4	C(50)–C(51)–H(51B)	109.1
C(17)–C(18)–C(19)	110.7(2)	H(51A)–C(51)–H(51B)	107.9
C(17)–C(18)–H(18A)	109.5	C(51)–C(52)–H(52A)	109.5
C(19)–C(18)–H(18A)	109.5	C(51)–C(52)–H(52B)	109.5
C(17)–C(18)–H(18B)	109.5	H(52A)–C(52)–H(52B)	109.5
C(19)–C(18)–H(18B)	109.5	C(51)–C(52)–H(52C)	109.5
H(18A)–C(18)–H(18B)	108.1	H(52A)–C(52)–H(52C)	109.5
C(18)–C(19)–C(20)	111.9(3)	H(52B)–C(52)–H(52C)	109.5
C(18)–C(19)–H(19A)	109.2	C(54)–C(53)–N(4)	115.2(2)
C(20)–C(19)–H(19A)	109.2	C(54)–C(53)–H(53A)	108.5
C(18)–C(19)–H(19B)	109.2	N(4)–C(53)–H(53A)	108.5
C(20)–C(19)–H(19B)	109.2	C(54)–C(53)–H(53B)	108.5
H(19A)–C(19)–H(19B)	107.9	N(4)–C(53)–H(53B)	108.5
C(19)–C(20)–H(20A)	109.5	H(53A)–C(53)–H(53B)	107.5
C(19)–C(20)–H(20B)	109.5	C(53)–C(54)–C(55)	110.2(3)
H(20A)–C(20)–H(20B)	109.5	C(53)–C(54)–H(54A)	109.6
C(19)–C(20)–H(20C)	109.5	C(55)–C(54)–H(54A)	109.6
H(20A)–C(20)–H(20C)	109.5	C(53)–C(54)–H(54B)	109.6
H(20B)–C(20)–H(20C)	109.5	C(55)–C(54)–H(54B)	109.6
C(22)–C(21)–N(2)	115.5(2)	H(54A)–C(54)–H(54B)	108.1
C(22)–C(21)–H(21A)	108.4	C(56)–C(55)–C(54)	112.4(3)
N(2)–C(21)–H(21A)	108.4	C(56)–C(55)–H(55A)	109.1
C(22)–C(21)–H(21B)	108.4	C(54)–C(55)–H(55A)	109.1
N(2)–C(21)–H(21B)	108.4	C(56)–C(55)–H(55B)	109.1
H(21A)–C(21)–H(21B)	107.5	C(54)–C(55)–H(55B)	109.1

Tabelle A.36: (fortgesetzt)

C(21)–C(22)–C(23)	109.5(2)	H(55A)–C(55)–H(55B)	107.9
C(21)–C(22)–H(22A)	109.8	C(55)–C(56)–H(56A)	109.5
C(23)–C(22)–H(22A)	109.8	C(55)–C(56)–H(56B)	109.5
C(21)–C(22)–H(22B)	109.8	H(56A)–C(56)–H(56B)	109.5
C(23)–C(22)–H(22B)	109.8	C(55)–C(56)–H(56C)	109.5
H(22A)–C(22)–H(22B)	108.2	H(56A)–C(56)–H(56C)	109.5
C(24)–C(23)–C(22)	112.4(3)	H(56B)–C(56)–H(56C)	109.5
C(24)–C(23)–H(23A)	109.1	C(58)–C(57)–N(4)	115.1(2)
C(22)–C(23)–H(23A)	109.1	C(58)–C(57)–H(57A)	108.5
C(24)–C(23)–H(23B)	109.1	N(4)–C(57)–H(57A)	108.5
C(22)–C(23)–H(23B)	109.1	C(58)–C(57)–H(57B)	108.5
H(23A)–C(23)–H(23B)	107.9	N(4)–C(57)–H(57B)	108.5
C(23)–C(24)–H(24A)	109.5	H(57A)–C(57)–H(57B)	107.5
C(23)–C(24)–H(24B)	109.5	C(57)–C(58)–C(59)	110.6(2)
H(24A)–C(24)–H(24B)	109.5	C(57)–C(58)–H(58A)	109.5
C(23)–C(24)–H(24C)	109.5	C(59)–C(58)–H(58A)	109.5
H(24A)–C(24)–H(24C)	109.5	C(57)–C(58)–H(58B)	109.5
H(24B)–C(24)–H(24C)	109.5	C(59)–C(58)–H(58B)	109.5
N(2)–C(25)–C(26)	116.1(2)	H(58A)–C(58)–H(58B)	108.1
N(2)–C(25)–H(25A)	108.3	C(60)–C(59)–C(58)	113.6(3)
C(26)–C(25)–H(25A)	108.3	C(60)–C(59)–H(59A)	108.8
N(2)–C(25)–H(25B)	108.3	C(58)–C(59)–H(59A)	108.8
C(26)–C(25)–H(25B)	108.3	C(60)–C(59)–H(59B)	108.8
H(25A)–C(25)–H(25B)	107.4	C(58)–C(59)–H(59B)	108.8
C(25)–C(26)–C(27)	109.4(2)	H(59A)–C(59)–H(59B)	107.7
C(25)–C(26)–H(26A)	109.8	C(59)–C(60)–H(60A)	109.5
C(27)–C(26)–H(26A)	109.8	C(59)–C(60)–H(60B)	109.5
C(25)–C(26)–H(26B)	109.8	H(60A)–C(60)–H(60B)	109.5
C(27)–C(26)–H(26B)	109.8	C(59)–C(60)–H(60C)	109.5
H(26A)–C(26)–H(26B)	108.3	H(60A)–C(60)–H(60C)	109.5
C(28)–C(27)–C(26)	112.5(3)	H(60B)–C(60)–H(60C)	109.5
C(28)–C(27)–H(27A)	109.1	C(62)–C(61)–N(4)	115.2(2)
C(26)–C(27)–H(27A)	109.1	C(62)–C(61)–H(61A)	108.5
C(28)–C(27)–H(27B)	109.1	N(4)–C(61)–H(61A)	108.5
C(26)–C(27)–H(27B)	109.1	C(62)–C(61)–H(61B)	108.5
H(27A)–C(27)–H(27B)	107.8	N(4)–C(61)–H(61B)	108.5
C(27)–C(28)–H(28A)	109.5	H(61A)–C(61)–H(61B)	107.5
C(27)–C(28)–H(28B)	109.5	C(61)–C(62)–C(63)	109.2(2)
H(28A)–C(28)–H(28B)	109.5	C(61)–C(62)–H(62A)	109.8
C(27)–C(28)–H(28C)	109.5	C(63)–C(62)–H(62A)	109.8
H(28A)–C(28)–H(28C)	109.5	C(61)–C(62)–H(62B)	109.8
H(28B)–C(28)–H(28C)	109.5	C(63)–C(62)–H(62B)	109.8
C(30)–C(29)–N(2)	115.4(2)	H(62A)–C(62)–H(62B)	108.3
C(30)–C(29)–H(29A)	108.4	C(62)–C(63)–C(64)	111.3(3)

Tabelle A.36: (fortgesetzt)

N(2)–C(29)–H(29A)	108.4	C(62)–C(63)–H(63A)	109.4
C(30)–C(29)–H(29B)	108.4	C(64)–C(63)–H(63A)	109.4
N(2)–C(29)–H(29B)	108.4	C(62)–C(63)–H(63B)	109.4
H(29A)–C(29)–H(29B)	107.5	C(64)–C(63)–H(63B)	109.4
C(29)–C(30)–C(31)	111.2(3)	H(63A)–C(63)–H(63B)	108.0
C(29)–C(30)–H(30A)	109.4	C(63)–C(64)–H(64A)	109.5
C(31)–C(30)–H(30A)	109.4	C(63)–C(64)–H(64B)	109.5
C(29)–C(30)–H(30B)	109.4	H(64A)–C(64)–H(64B)	109.5
C(31)–C(30)–H(30B)	109.4	C(63)–C(64)–H(64C)	109.5
H(30A)–C(30)–H(30B)	108.0	H(64A)–C(64)–H(64C)	109.5
C(30)–C(31)–C(32)	111.1(3)	H(64B)–C(64)–H(64C)	109.5
C(30)–C(31)–H(31A)	109.4	O(3)–O(2)–O(1)	115.0(3)
C(32)–C(31)–H(31A)	109.4	O(4)–O(5)–O(6)	114.6(3)
C(30)–C(31)–H(31B)	109.4	O(9)–O(8)–O(7)	115.3(3)
C(32)–C(31)–H(31B)	109.4	O(10)–O(11)–O(12)	115.6(3)
H(31A)–C(31)–H(31B)	108.0	H(1N)–N(5)–H(2N)	105(3)
C(31)–C(32)–H(32A)	109.5	H(1N)–N(5)–H(3N)	102(3)
C(31)–C(32)–H(32B)	109.5	H(2N)–N(5)–H(3N)	104(3)
H(32A)–C(32)–H(32B)	109.5	H(4N)–N(6)–H(5N)	107(3)
C(31)–C(32)–H(32C)	109.5	H(4N)–N(6)–H(6N)	105(3)
H(32A)–C(32)–H(32C)	109.5	H(5N)–N(6)–H(6N)	105(3)
H(32B)–C(32)–H(32C)	109.5	H(7N)–N(7)–H(8N)	111(2)
C(37)–N(3)–C(41)	111.3(2)	H(7N)–N(7)–H(9N)	113(3)
C(37)–N(3)–C(33)	111.6(2)	H(8N)–N(7)–H(9N)	114(3)
C(41)–N(3)–C(33)	106.1(2)	H(10N)–N(8)–H(11N)	98(3)
C(37)–N(3)–C(45)	105.2(2)	H(10N)–N(8)–H(12N)	99(3)
C(41)–N(3)–C(45)	111.7(2)	H(11N)–N(8)–H(12N)	96(3)
C(33)–N(3)–C(45)	111.0(2)	H(13N)–N(9)–H(14N)	112(4)
C(34)–C(33)–N(3)	115.4(2)	H(13N)–N(9)–H(15N)	116(9)
C(34)–C(33)–H(33A)	108.4	H(14N)–N(9)–H(15N)	112(4)
N(3)–C(33)–H(33A)	108.4	H(13N)–N(9)–H(16N)	111(4)
C(34)–C(33)–H(33B)	108.4	H(14N)–N(9)–H(16N)	91(10)
N(3)–C(33)–H(33B)	108.4	H(15N)–N(9)–H(16N)	113(4)

## A.8 Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsan

Tabelle A.37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsan.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>9</sub> AsF <sub>18</sub>		
Molmasse	714.23 g mol <sup>-1</sup>		
Temperatur	100(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$		
Zelldimensionen	$a = 9.9763(12)$ Å	$\alpha = 113.910(2)^\circ$	
	$b = 11.9917(14)$ Å	$\beta = 103.612(2)^\circ$	
	$c = 12.5499(15)$ Å	$\gamma = 100.977(3)^\circ$	
Zellvolumen	1263.1(3) Å <sup>3</sup>		
Formeleinheiten pro Zelle Z	2		
Berechnete Dichte	1.878 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	1.493 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	696		
Kristallgröße	0.20 · 0.20 · 0.1 mm		
Gemessener Theta-Bereich	1.89° bis 32.50°		
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 14, -17 \leq k \leq 18, -18 \leq l \leq 18$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	17807		
Anzahl der unabhängigen Reflexe	8932 [R(int) = 0.0678]		
Vollständigkeit bis Theta = 32.50°	97.9%		
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen		
Max. and min. Transmission	0.9291 und 0.7019		
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an $F^2$		
Daten / Restraints / Parameter	8932 / 0 / 424		
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.940		
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1070		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1326, wR2 = 0.1253		
Größtes Maximum und Minimum	1.065 und -1.153 e·Å <sup>-3</sup>		

Tabelle A.38: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsan **10**.  $U(eq)$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
As(1)	7321(1)	5544(1)	6470(1)	16(1)
C(1)	6038(3)	4050(3)	6448(3)	19(1)
C(2)	5301(3)	2959(3)	5304(3)	19(1)
C(3)	4417(3)	1837(3)	5208(3)	22(1)

Tabelle A.38: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
C(4)	4199(4)	1829(3)	6267(3)	23(1)
C(5)	4896(4)	2940(3)	7413(3)	24(1)
C(6)	5824(4)	4044(3)	7516(3)	20(1)
C(7)	3709(4)	649(3)	3967(3)	27(1)
C(8)	4636(5)	2976(4)	8562(4)	38(1)
C(9)	8025(3)	6761(3)	8251(3)	18(1)
C(10)	7607(3)	7868(3)	8622(3)	19(1)
C(11)	8027(3)	8752(3)	9889(3)	19(1)
C(12)	8870(4)	8536(3)	10795(3)	20(1)
C(13)	9282(3)	7427(3)	10432(3)	21(1)
C(14)	8876(3)	6548(3)	9175(3)	18(1)
C(15)	7577(4)	9958(3)	10253(3)	26(1)
C(16)	10151(4)	7134(3)	11393(3)	28(1)
C(17)	9046(3)	4952(3)	6425(3)	17(1)
C(18)	10433(3)	5861(3)	7010(3)	19(1)
C(19)	11667(3)	5481(3)	6923(3)	19(1)
C(20)	11516(4)	4183(3)	6220(3)	20(1)
C(21)	10123(3)	3279(3)	5615(3)	19(1)
C(22)	8897(3)	3649(3)	5724(3)	18(1)
C(23)	13149(4)	6500(3)	7574(4)	28(1)
C(24)	9947(4)	1885(3)	4802(3)	26(1)
F(1)	3302(2)	-435(2)	4073(2)	36(1)
F(2)	2493(2)	692(2)	3249(2)	36(1)
F(3)	4607(2)	468(2)	3309(2)	41(1)
F(4)	5727(3)	3822(2)	9613(2)	54(1)
F(5)	3431(3)	3312(3)	8669(3)	64(1)
F(6)	4409(4)	1815(2)	8531(2)	67(1)
F(7)	6329(3)	9781(3)	9486(3)	83(1)
F(8)	7412(4)	10361(3)	11359(3)	69(1)
F(9)	8546(3)	10921(2)	10346(4)	97(1)
F(10)	9517(3)	5935(2)	11202(2)	44(1)
F(11)	11506(3)	7193(3)	11365(2)	54(1)
F(12)	10298(2)	7949(2)	12561(2)	36(1)
F(13)	13361(2)	7312(2)	8751(2)	39(1)
F(14)	13319(3)	7262(2)	7032(2)	49(1)
F(15)	14237(3)	6011(2)	7603(3)	82(1)
F(16)	8617(2)	1076(2)	4472(2)	40(1)
F(17)	10909(2)	1459(2)	5345(2)	35(1)
F(18)	10165(3)	1719(2)	3726(2)	41(1)

Tabelle A.39: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsan **10**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	17(1)	16(1)	21(1)	12(1)	7(1)	7(1)
C(1)	16(2)	19(2)	31(2)	17(1)	11(1)	8(1)
C(2)	17(2)	24(2)	25(2)	16(2)	10(1)	10(1)
C(3)	17(2)	21(2)	31(2)	13(2)	8(1)	10(1)
C(4)	21(2)	21(2)	37(2)	18(2)	13(2)	9(1)
C(5)	26(2)	25(2)	30(2)	17(2)	15(2)	11(1)
C(6)	21(2)	16(2)	26(2)	11(2)	10(2)	7(1)
C(7)	25(2)	22(2)	33(2)	14(2)	9(2)	6(1)
C(8)	51(3)	28(2)	40(2)	19(2)	26(2)	7(2)
C(9)	15(2)	16(2)	23(2)	11(1)	8(1)	4(1)
C(10)	15(2)	19(2)	28(2)	15(2)	8(1)	5(1)
C(11)	17(2)	15(2)	27(2)	10(1)	9(1)	4(1)
C(12)	21(2)	17(2)	17(2)	6(1)	5(1)	2(1)
C(13)	18(2)	19(2)	25(2)	13(1)	7(1)	4(1)
C(14)	16(2)	16(2)	24(2)	11(1)	7(1)	4(1)
C(15)	26(2)	18(2)	33(2)	12(2)	10(2)	10(1)
C(16)	36(2)	26(2)	23(2)	14(2)	6(2)	12(2)
C(17)	18(2)	20(2)	21(2)	14(1)	8(1)	8(1)
C(18)	22(2)	18(2)	24(2)	13(1)	11(1)	9(1)
C(19)	20(2)	17(2)	23(2)	12(1)	9(1)	7(1)
C(20)	19(2)	23(2)	25(2)	14(1)	10(1)	9(1)
C(21)	22(2)	17(2)	22(2)	12(1)	10(1)	6(1)
C(22)	15(2)	18(2)	21(2)	12(1)	6(1)	3(1)
C(23)	23(2)	23(2)	41(2)	14(2)	15(2)	8(1)
C(24)	26(2)	20(2)	32(2)	11(2)	12(2)	10(1)
F(1)	40(1)	19(1)	40(1)	14(1)	5(1)	4(1)
F(2)	34(1)	33(1)	34(1)	16(1)	1(1)	11(1)
F(3)	41(1)	29(1)	43(1)	4(1)	24(1)	4(1)
F(4)	77(2)	48(2)	29(1)	22(1)	17(1)	0(1)
F(5)	66(2)	78(2)	71(2)	37(2)	55(2)	27(2)
F(6)	135(3)	30(1)	54(2)	29(1)	53(2)	18(2)
F(7)	77(2)	50(2)	74(2)	-4(2)	-13(2)	49(2)
F(8)	134(3)	55(2)	61(2)	35(2)	62(2)	68(2)
F(9)	90(2)	34(2)	224(4)	71(2)	117(3)	38(2)
F(10)	66(2)	26(1)	35(1)	19(1)	3(1)	15(1)
F(11)	36(1)	96(2)	47(2)	43(2)	13(1)	37(1)
F(12)	50(1)	31(1)	23(1)	13(1)	6(1)	12(1)
F(13)	37(1)	34(1)	30(1)	12(1)	2(1)	-2(1)
F(14)	54(2)	42(1)	38(1)	21(1)	13(1)	-16(1)

Tabelle A.39: (fortgesetzt)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
F(15)	19(1)	27(1)	153(3)	6(2)	18(2)	7(1)
F(16)	25(1)	20(1)	63(2)	9(1)	15(1)	6(1)
F(17)	36(1)	23(1)	47(1)	16(1)	8(1)	17(1)
F(18)	63(2)	29(1)	34(1)	11(1)	26(1)	21(1)

Tabelle A.40: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsan **10**.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(1)	5450(30)	2950(30)	4570(30)	8(7)
H(2)	6310(30)	4730(30)	8290(30)	12(8)
H(3)	3660(40)	1130(40)	6230(30)	29(10)
H(4)	9130(40)	5830(30)	8920(30)	20(9)
H(5)	6990(30)	8030(30)	8030(30)	12(8)
H(6)	9150(30)	9100(30)	11580(30)	8(8)
H(7)	10620(40)	6790(40)	7500(30)	37(11)
H(8)	8010(30)	3040(30)	5370(30)	1(7)
H(9)	12320(40)	3880(30)	6170(30)	19(9)

Tabelle A.41: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsan **10**.

As(1)–C(9)	1.961(3)	As(1)–C(1)	1.980(3)
As(1)–C(17)	1.987(3)	C(1)–C(2)	1.388(5)
C(1)–C(6)	1.408(4)	C(2)–C(3)	1.403(4)
C(2)–H(1)	0.96(3)	C(3)–C(4)	1.400(5)
C(3)–C(7)	1.502(5)	C(4)–C(5)	1.396(5)
C(4)–H(3)	0.88(4)	C(5)–C(6)	1.402(4)
C(5)–C(8)	1.510(5)	C(6)–H(2)	0.91(3)
C(7)–F(3)	1.345(4)	C(7)–F(2)	1.355(4)
C(7)–F(1)	1.355(4)	C(8)–F(4)	1.332(5)
C(8)–F(6)	1.350(4)	C(8)–F(5)	1.358(5)
C(9)–C(10)	1.397(4)	C(9)–C(14)	1.412(4)
C(10)–C(11)	1.407(4)	C(10)–H(5)	0.95(3)
C(11)–C(12)	1.392(4)	C(11)–C(15)	1.520(4)
C(12)–C(13)	1.396(4)	C(12)–H(6)	0.87(3)
C(13)–C(14)	1.397(4)	C(13)–C(16)	1.515(5)
C(14)–H(4)	0.90(3)	C(15)–F(7)	1.301(4)
C(15)–F(9)	1.301(4)	C(15)–F(8)	1.336(4)



Tabelle A.41: (fortgesetzt)

C(16)–F(12)	1.345(4)	C(16)–F(11)	1.349(4)
C(16)–F(10)	1.352(4)	C(17)–C(18)	1.393(4)
C(17)–C(22)	1.405(4)	C(18)–C(19)	1.404(4)
C(18)–H(7)	0.98(4)	C(19)–C(20)	1.400(4)
C(19)–C(23)	1.510(5)	C(20)–C(21)	1.395(4)
C(20)–H(9)	0.94(3)	C(21)–C(22)	1.396(4)
C(21)–C(24)	1.512(4)	C(22)–H(8)	0.91(3)
C(23)–F(15)	1.328(4)	C(23)–F(13)	1.336(4)
C(23)–F(14)	1.351(4)	C(24)–F(16)	1.341(4)
C(24)–F(17)	1.345(4)	C(24)–F(18)	1.360(4)
C(9)–As(1)–C(1)	99.85(13)	C(9)–As(1)–C(17)	98.21(13)
C(1)–As(1)–C(17)	98.34(12)	C(2)–C(1)–C(6)	118.9(3)
C(2)–C(1)–As(1)	117.3(2)	C(6)–C(1)–As(1)	123.8(2)
C(1)–C(2)–C(3)	121.2(3)	C(1)–C(2)–H(1)	119.4(18)
C(3)–C(2)–H(1)	119.3(18)	C(4)–C(3)–C(2)	120.0(3)
C(4)–C(3)–C(7)	120.3(3)	C(2)–C(3)–C(7)	119.7(3)
C(5)–C(4)–C(3)	119.0(3)	C(5)–C(4)–H(3)	120(2)
C(3)–C(4)–H(3)	121(2)	C(4)–C(5)–C(6)	121.0(3)
C(4)–C(5)–C(8)	120.2(3)	C(6)–C(5)–C(8)	118.8(3)
C(5)–C(6)–C(1)	119.8(3)	C(5)–C(6)–H(2)	118(2)
C(1)–C(6)–H(2)	122(2)	F(3)–C(7)–F(2)	106.6(3)
F(3)–C(7)–F(1)	106.5(3)	F(2)–C(7)–F(1)	106.4(3)
F(3)–C(7)–C(3)	111.9(3)	F(2)–C(7)–C(3)	112.6(3)
F(1)–C(7)–C(3)	112.4(3)	F(4)–C(8)–F(6)	107.4(3)
F(4)–C(8)–F(5)	106.3(3)	F(6)–C(8)–F(5)	106.4(3)
F(4)–C(8)–C(5)	113.4(3)	F(6)–C(8)–C(5)	112.0(3)
F(5)–C(8)–C(5)	110.9(3)	C(10)–C(9)–C(14)	118.6(3)
C(10)–C(9)–As(1)	118.0(2)	C(14)–C(9)–As(1)	123.3(2)
C(9)–C(10)–C(11)	120.8(3)	C(9)–C(10)–H(5)	121.4(19)
C(11)–C(10)–H(5)	117.7(19)	C(12)–C(11)–C(10)	120.3(3)
C(12)–C(11)–C(15)	120.6(3)	C(10)–C(11)–C(15)	119.1(3)
C(11)–C(12)–C(13)	119.3(3)	C(11)–C(12)–H(6)	120(2)
C(13)–C(12)–H(6)	121(2)	C(12)–C(13)–C(14)	120.8(3)
C(12)–C(13)–C(16)	120.8(3)	C(14)–C(13)–C(16)	118.4(3)
C(13)–C(14)–C(9)	120.3(3)	C(13)–C(14)–H(4)	123(2)
C(9)–C(14)–H(4)	117(2)	F(7)–C(15)–F(9)	108.4(3)
F(7)–C(15)–F(8)	104.9(3)	F(9)–C(15)–F(8)	105.9(3)
F(7)–C(15)–C(11)	113.0(3)	F(9)–C(15)–C(11)	112.2(3)
F(8)–C(15)–C(11)	111.8(3)	F(12)–C(16)–F(11)	107.0(3)
F(12)–C(16)–F(10)	106.5(3)	F(11)–C(16)–F(10)	106.3(3)
F(12)–C(16)–C(13)	112.8(3)	F(11)–C(16)–C(13)	112.1(3)
F(10)–C(16)–C(13)	111.8(3)	C(18)–C(17)–C(22)	118.9(3)
C(18)–C(17)–As(1)	119.3(2)	C(22)–C(17)–As(1)	121.5(2)
C(17)–C(18)–C(19)	120.7(3)	C(17)–C(18)–H(7)	123(2)

Tabelle A.41: (fortgesetzt)

C(19)–C(18)–H(7)	116(2)	C(20)–C(19)–C(18)	120.3(3)
C(20)–C(19)–C(23)	120.9(3)	C(18)–C(19)–C(23)	118.8(3)
C(21)–C(20)–C(19)	118.8(3)	C(21)–C(20)–H(9)	118(2)
C(19)–C(20)–H(9)	123(2)	C(20)–C(21)–C(22)	121.0(3)
C(20)–C(21)–C(24)	119.1(3)	C(22)–C(21)–C(24)	119.9(3)
C(21)–C(22)–C(17)	120.2(3)	C(21)–C(22)–H(8)	119.5(17)
C(17)–C(22)–H(8)	120.3(17)	F(15)–C(23)–F(13)	106.6(3)
F(15)–C(23)–F(14)	107.9(3)	F(13)–C(23)–F(14)	104.4(3)
F(15)–C(23)–C(19)	113.0(3)	F(13)–C(23)–C(19)	112.7(3)
F(14)–C(23)–C(19)	111.7(3)	F(16)–C(24)–F(17)	106.9(3)
F(16)–C(24)–F(18)	106.3(3)	F(17)–C(24)–F(18)	106.1(3)
F(16)–C(24)–C(21)	113.4(3)	F(17)–C(24)–C(21)	112.8(3)
F(18)–C(24)–C(21)	110.9(3)		

## A.9 Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid

Tabelle A.42: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 293 K.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>9</sub> AsF <sub>18</sub> O		
Molmasse	730.23 g mol <sup>-1</sup>		
Temperatur	293(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, <i>R</i> 3 <i>c</i>		
Zelldimensionen	<i>a</i> = 20.2947(12) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	<i>b</i> = 20.2947(12) Å	$\beta = 90^\circ$	
	<i>c</i> = 11.2484(13) Å	$\gamma = 120^\circ$	
Zellvolumen	4012.2(6) Å <sup>3</sup>		
Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	6		
Berechnete Dichte	1.813 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	1.415 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	2136		
Kristallgröße	0.7 · 0.2 · 0.2 mm		
Gemessener Theta-Bereich	2.01° bis 28.07°		
Indexbereich	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14		
Anzahl der gemessenen Reflexe	10540		
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2045 [R(int) = 0.0253]		
Vollständigkeit bis Theta = 26.00°	99.7%		
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen		
Max. and min. Transmission	0.7574 und 0.5958		
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an <i>F</i> <sup>2</sup>		
Daten / Restraints / Parameter	2045 / 31 / 247		
Goodness-of-Fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.099		
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0608		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0682		
Flack-Parameter	0.035(17)		
Größtes Maximum und Minimum	0.430 und -0.163 e·Å <sup>-3</sup>		

Tabelle A.43: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 293 K. *U*(*eq*) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>*ij*</sub>-Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ( <i>eq</i> )
As(1)	3333	6667	269(1)	50(1)
O(1)	3333	6667	-1183(3)	63(1)

Tabelle A.43: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
C(1)	2472(1)	6728(1)	809(2)	53(1)
C(2)	2114(2)	6448(2)	1873(2)	63(1)
C(3)	1457(2)	6473(2)	2118(3)	72(1)
C(4)	1172(2)	6776(2)	1322(3)	78(1)
C(5)	1540(2)	7057(2)	266(2)	72(1)
C(6)	2186(2)	7032(2)	1(2)	64(1)
C(7)	1045(2)	6159(3)	3260(4)	105(1)
F(1A)	1089(15)	5549(19)	3590(20)	157(11)
F(2A)	332(6)	5852(13)	3100(14)	119(5)
F(3A)	1246(16)	6624(15)	4036(14)	211(15)
F(1B)	620(15)	5407(12)	3260(20)	220(20)
F(2B)	609(18)	6430(20)	3598(19)	171(17)
F(3B)	1530(12)	6363(16)	4174(17)	105(7)
F(1C)	324(18)	5630(20)	3160(40)	150(20)
F(2C)	955(18)	6701(17)	3870(30)	144(16)
F(3C)	1460(20)	6050(20)	4040(30)	96(12)
C(8)	1233(2)	7371(3)	-643(4)	101(1)
F(4A)	960(30)	6937(14)	-1550(20)	169(13)
F(5A)	1706(8)	8047(11)	-980(20)	109(5)
F(6A)	662(13)	7450(20)	-230(20)	136(9)
F(4B)	1440(20)	7300(20)	-1743(14)	112(8)
F(5B)	1560(30)	8134(13)	-500(30)	148(13)
F(6B)	504(8)	7045(16)	-710(30)	120(9)
F(4C)	1696(16)	7730(40)	-1520(40)	118(15)
F(5C)	1000(30)	7790(30)	-50(30)	167(18)
F(6C)	630(20)	6742(19)	-1090(50)	270(30)

Tabelle A.44: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 293 K. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	58(1)	58(1)	35(1)	0	0	29(1)
O(1)	76(1)	76(1)	36(1)	0	0	38(1)
C(1)	54(1)	62(1)	44(1)	-4(1)	-3(1)	30(1)
C(2)	65(1)	83(2)	47(1)	6(1)	-2(1)	41(1)
C(3)	63(1)	95(2)	59(1)	4(1)	4(1)	40(1)
C(4)	65(2)	98(2)	76(2)	0(2)	-5(1)	45(2)
C(5)	73(2)	81(2)	68(2)	0(1)	-13(1)	44(1)
C(6)	67(1)	75(2)	49(1)	2(1)	-4(1)	35(1)

Tabelle A.44: (fortgesetzt)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(7)	85(2)	165(4)	75(3)	25(3)	23(2)	71(3)
F(1A)	145(13)	210(30)	158(15)	124(18)	92(12)	123(18)
F(2A)	77(4)	148(13)	122(9)	41(7)	36(4)	49(6)
F(3A)	150(20)	310(30)	78(8)	-42(10)	46(10)	43(13)
F(1B)	240(40)	116(16)	127(14)	1(13)	70(20)	-39(19)
F(2B)	160(30)	310(40)	121(14)	100(20)	89(16)	180(30)
F(3B)	93(7)	160(20)	60(4)	15(9)	12(4)	59(10)
F(1C)	220(40)	100(20)	100(18)	29(13)	80(20)	47(18)
F(2C)	80(19)	162(19)	160(30)	-67(19)	44(15)	36(14)
F(3C)	105(19)	120(30)	76(19)	47(19)	31(14)	60(20)
C(8)	100(3)	122(3)	97(3)	15(2)	-15(2)	69(3)
F(4A)	250(30)	126(10)	121(13)	-16(8)	-121(17)	84(15)
F(5A)	125(8)	110(9)	101(13)	25(7)	-14(7)	65(7)
F(6A)	104(11)	210(30)	130(11)	37(14)	-9(8)	110(14)
F(4B)	132(17)	130(20)	86(6)	19(13)	-26(11)	71(14)
F(5B)	260(30)	126(13)	115(18)	-3(11)	-30(16)	143(19)
F(6B)	79(5)	145(16)	128(16)	24(10)	-40(8)	50(8)
F(4C)	100(12)	150(30)	110(30)	60(20)	-4(13)	65(18)
F(5C)	200(40)	180(30)	190(30)	10(20)	-40(30)	150(40)
F(6C)	190(30)	230(40)	390(60)	-30(40)	-200(40)	120(30)

Tabelle A.45: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 293 K.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(2)	2307	6245	2421	76
H(4)	731	6790	1497	93
H(6)	2432	7221	-722	76

Tabelle A.46: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 293 K.

As(1)–O(1)	1.634(3)	As(1)–C(1)	1.912(2)
As(1)–C(1)#1	1.912(2)	As(1)–C(1)#2	1.912(2)
C(1)–C(2)	1.367(3)	C(1)–C(6)	1.380(3)
C(2)–C(3)	1.386(4)	C(2)–H(2)	0.9300
C(3)–C(4)	1.368(4)	C(3)–C(7)	1.490(5)
C(4)–C(5)	1.366(4)	C(4)–H(4)	0.9300

Tabelle A.46: (fortgesetzt)

C(5)–C(6)	1.371(4)	C(5)–C(8)	1.495(4)
C(6)–H(6)	0.9300	C(7)–F(3A)	1.197(16)
C(7)–F(2A)	1.270(11)	C(7)–F(2B)	1.307(15)
C(7)–F(3C)	1.31(2)	C(7)–F(1C)	1.32(3)
C(7)–F(1B)	1.327(19)	C(7)–F(1A)	1.338(17)
C(7)–F(3B)	1.339(16)	C(7)–F(2C)	1.38(2)
C(8)–F(5A)	1.275(13)	C(8)–F(4A)	1.276(12)
C(8)–F(6B)	1.286(14)	C(8)–F(4C)	1.305(19)
C(8)–F(6A)	1.331(14)	C(8)–F(4B)	1.338(17)
C(8)–F(5C)	1.34(2)	C(8)–F(6C)	1.35(3)
C(8)–F(5B)	1.35(2)	O(1)–As(1)–C(1)	108.54(7)
O(1)–As(1)–C(1)#1	108.54(7)	C(1)–As(1)–C(1)#1	110.38(7)
O(1)–As(1)–C(1)#2	108.54(7)	C(1)–As(1)–C(1)#2	110.38(7)
C(1)#1–As(1)–C(1)#2	110.38(7)	C(2)–C(1)–C(6)	120.5(2)
C(2)–C(1)–As(1)	124.41(19)	C(6)–C(1)–As(1)	114.97(17)
C(1)–C(2)–C(3)	118.7(2)	C(1)–C(2)–H(2)	120.6
C(3)–C(2)–H(2)	120.6	C(4)–C(3)–C(2)	121.1(3)
C(4)–C(3)–C(7)	118.8(3)	C(2)–C(3)–C(7)	120.1(3)
C(5)–C(4)–C(3)	119.4(3)	C(5)–C(4)–H(4)	120.3
C(3)–C(4)–H(4)	120.3	C(4)–C(5)–C(6)	120.5(2)
C(4)–C(5)–C(8)	121.0(3)	C(6)–C(5)–C(8)	118.5(3)
C(5)–C(6)–C(1)	119.8(2)	C(5)–C(6)–H(6)	120.1
C(1)–C(6)–H(6)	120.1	F(3A)–C(7)–F(2A)	110.3(14)
F(3A)–C(7)–F(2B)	60(2)	F(2A)–C(7)–F(2B)	53.4(17)
F(3A)–C(7)–F(3C)	69(2)	F(2A)–C(7)–F(3C)	133.1(18)
F(2B)–C(7)–F(3C)	119.9(18)	F(3A)–C(7)–F(1C)	121(2)
F(2A)–C(7)–F(1C)	20(3)	F(2B)–C(7)–F(1C)	70.1(19)
F(3C)–C(7)–F(1C)	118(2)	F(3A)–C(7)–F(1B)	132.4(15)
F(2A)–C(7)–F(1B)	60.6(16)	F(2B)–C(7)–F(1B)	107.1(13)
F(3C)–C(7)–F(1B)	84.9(17)	F(1C)–C(7)–F(1B)	40.9(13)
F(3A)–C(7)–F(1A)	112.0(15)	F(2A)–C(7)–F(1A)	99.9(11)
F(2B)–C(7)–F(1A)	132.9(11)	F(3C)–C(7)–F(1A)	46.9(17)
F(1C)–C(7)–F(1A)	80(2)	F(1B)–C(7)–F(1A)	40.4(13)
F(3A)–C(7)–F(3B)	45(2)	F(2A)–C(7)–F(3B)	137.9(12)
F(2B)–C(7)–F(3B)	101.2(15)	F(3C)–C(7)–F(3B)	25.6(17)
F(1C)–C(7)–F(3B)	132(2)	F(1B)–C(7)–F(3B)	107.9(16)
F(1A)–C(7)–F(3B)	72(2)	F(3A)–C(7)–F(2C)	31(2)
F(2A)–C(7)–F(2C)	83.7(16)	F(2B)–C(7)–F(2C)	30.5(16)
F(3C)–C(7)–F(2C)	98.3(19)	F(1C)–C(7)–F(2C)	99(2)
F(1B)–C(7)–F(2C)	130.2(18)	F(1A)–C(7)–F(2C)	134(2)
F(3B)–C(7)–F(2C)	75.0(18)	F(3A)–C(7)–C(3)	113.2(9)
F(2A)–C(7)–C(3)	110.3(7)	F(2B)–C(7)–C(3)	115.2(7)
F(3C)–C(7)–C(3)	112.3(17)	F(1C)–C(7)–C(3)	115(2)
F(1B)–C(7)–C(3)	113.4(11)	F(1A)–C(7)–C(3)	110.3(7)

Tabelle A.46: (fortgesetzt)

F(3B)–C(7)–C(3)	111.1(11)	F(2C)–C(7)–C(3)	111.1(16)
F(5A)–C(8)–F(4A)	109.9(11)	F(5A)–C(8)–F(6B)	126.2(11)
F(4A)–C(8)–F(6B)	66.9(19)	F(5A)–C(8)–F(4C)	40(2)
F(4A)–C(8)–F(4C)	74(2)	F(6B)–C(8)–F(4C)	124.4(15)
F(5A)–C(8)–F(6A)	102.0(11)	F(4A)–C(8)–F(6A)	105.0(15)
F(6B)–C(8)–F(6A)	40.1(10)	F(4C)–C(8)–F(6A)	128.7(16)
F(5A)–C(8)–F(4B)	74.8(13)	F(4A)–C(8)–F(4B)	40.4(16)
F(6B)–C(8)–F(4B)	103.5(13)	F(4C)–C(8)–F(4B)	35(2)
F(6A)–C(8)–F(4B)	132.6(11)	F(5A)–C(8)–F(5C)	77(2)
F(4A)–C(8)–F(5C)	131.7(18)	F(6B)–C(8)–F(5C)	70.9(19)
F(4C)–C(8)–F(5C)	114.1(19)	F(6A)–C(8)–F(5C)	31(2)
F(4B)–C(8)–F(5C)	139.6(17)	F(5A)–C(8)–F(6C)	138.3(19)
F(4A)–C(8)–F(6C)	34(3)	F(6B)–C(8)–F(6C)	39.0(13)
F(4C)–C(8)–F(6C)	108(3)	F(6A)–C(8)–F(6C)	79(2)
F(4B)–C(8)–F(6C)	75(2)	F(5C)–C(8)–F(6C)	110(2)
F(5A)–C(8)–F(5B)	29.7(14)	F(4A)–C(8)–F(5B)	132.9(12)
F(6B)–C(8)–F(5B)	112.1(14)	F(4C)–C(8)–F(5B)	69(2)
F(6A)–C(8)–F(5B)	77.4(19)	F(4B)–C(8)–F(5B)	103.6(12)
F(5C)–C(8)–F(5B)	49.0(19)	F(6C)–C(8)–F(5B)	145.1(17)
F(5A)–C(8)–C(5)	114.2(7)	F(4A)–C(8)–C(5)	112.4(8)
F(6B)–C(8)–C(5)	115.9(9)	F(4C)–C(8)–C(5)	114.8(8)
F(6A)–C(8)–C(5)	112.5(7)	F(4B)–C(8)–C(5)	111.5(7)
F(5C)–C(8)–C(5)	106.4(16)	F(6C)–C(8)–C(5)	103.2(17)
F(5B)–C(8)–C(5)	109.4(11)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $-x + y, -x + 1, z$ ; #2  $-y + 1, x - y + 1, z$ .

Tabelle A.47: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 100 K.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>9</sub> AsF <sub>18</sub> O	
Molmasse	730.23 g mol <sup>-1</sup>	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>C</i> 1 <i>c</i> 1	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 13.8621(13) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 18.6537(17) Å	$\beta = 118.409(2)^\circ$
	<i>c</i> = 11.2874(10) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2567.2(4) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	4	
Berechnete Dichte	1.889 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.474 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1424	
Kristallgröße	0.70 · 0.20 · 0.20 mm	
Gemessener Theta-Bereich	2.00° bis 34.96°	
Indexbereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18667	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	10033 [R(int) = 0.0317]	
Vollständigkeit bis Theta = 31.00°	99.2%	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen	
Max. and min. Transmission	0.745 und 0.449	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	10033 / 2 / 425	
Goodness-of-Fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.992	
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1083	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1112	
Flack-Parameter	0.055(8)	
Größtes Maximum und Minimum	1.396 und -0.835 e·Å <sup>-3</sup>	

Tabelle A.48: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> · 10<sup>3</sup>) für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 100 K. *U*(*eq*) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>*ij*</sub>-Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ( <i>eq</i> )
As(1)	4406(1)	5023(1)	1684(1)	13(1)
C(1)	5713(2)	4594(1)	3097(2)	16(1)
C(2)	5717(2)	4142(1)	4084(2)	17(1)
C(3)	6708(2)	3833(1)	5012(2)	20(1)



Tabelle A.48: (fortgesetzt)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(4)	7683(2)	3981(2)	4963(3)	25(1)
C(5)	7648(2)	4422(1)	3969(3)	24(1)
C(6)	6668(2)	4724(1)	3022(3)	20(1)
C(7)	6730(3)	3336(2)	6078(3)	29(1)
C(8)	8661(3)	4586(2)	3845(5)	39(1)
C(9)	4258(2)	5986(1)	2188(2)	14(1)
C(10)	4642(2)	6206(1)	3516(2)	17(1)
C(11)	4504(2)	6917(1)	3762(3)	22(1)
C(12)	3984(2)	7406(1)	2718(3)	21(1)
C(13)	3605(2)	7181(1)	1400(3)	20(1)
C(14)	3754(2)	6472(1)	1129(2)	19(1)
C(15)	4932(4)	7176(2)	5186(3)	39(1)
C(16)	3061(3)	7693(2)	233(3)	30(1)
C(17)	3122(2)	4491(1)	1400(2)	15(1)
C(18)	2635(2)	4533(1)	2225(2)	16(1)
C(19)	1635(2)	4183(1)	1820(3)	18(1)
C(20)	1128(2)	3802(1)	608(3)	24(1)
C(21)	1632(2)	3765(1)	-192(3)	24(1)
C(22)	2632(2)	4109(1)	192(2)	19(1)
C(23)	1048(2)	4260(1)	2642(3)	24(1)
C(24)	1100(3)	3367(2)	-1518(3)	37(1)
O(1)	4474(2)	5046(1)	267(2)	20(1)
F(1)	6858(3)	3690(1)	7169(2)	63(1)
F(2)	5782(2)	2969(1)	5640(3)	49(1)
F(3)	7512(2)	2849(1)	6466(2)	36(1)
F(4)	8956(2)	5267(1)	4106(4)	60(1)
F(5)	8502(2)	4463(2)	2612(3)	72(1)
F(6)	9521(2)	4200(2)	4680(4)	69(1)
F(7)	5367(4)	6676(1)	6084(2)	86(1)
F(8)	5614(3)	7720(1)	5462(2)	64(1)
F(9)	4108(4)	7443(2)	5364(4)	93(1)
F(10)	3739(2)	7897(2)	-237(3)	63(1)
F(11)	2694(3)	8282(2)	564(3)	84(1)
F(12)	2199(2)	7405(1)	-808(2)	41(1)
F(13)	393(2)	4827(1)	2289(3)	53(1)
F(14)	433(2)	3682(1)	2529(2)	39(1)
F(15)	1743(2)	4334(1)	3964(2)	41(1)
F(16)	1484(3)	2716(1)	-1410(2)	70(1)
F(17)	1345(3)	3682(2)	-2422(2)	73(1)
F(18)	61(2)	3355(3)	-2065(3)	100(2)

Tabelle A.49: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 100 K. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	18(1)	13(1)	12(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(1)	16(1)	14(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
C(2)	22(1)	16(1)	16(1)	3(1)	11(1)	5(1)
C(3)	24(1)	18(1)	15(1)	1(1)	7(1)	6(1)
C(4)	19(1)	20(1)	27(1)	-3(1)	2(1)	6(1)
C(5)	15(1)	19(1)	38(1)	-5(1)	12(1)	-1(1)
C(6)	21(1)	14(1)	28(1)	1(1)	14(1)	0(1)
C(7)	44(2)	24(1)	21(1)	6(1)	15(1)	12(1)
C(8)	17(1)	29(1)	68(2)	-3(2)	18(1)	-2(1)
C(9)	14(1)	16(1)	16(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C(10)	24(1)	16(1)	15(1)	2(1)	12(1)	0(1)
C(11)	35(1)	16(1)	19(1)	-2(1)	18(1)	-2(1)
C(12)	25(1)	15(1)	27(1)	-4(1)	16(1)	-1(1)
C(13)	20(1)	14(1)	23(1)	4(1)	8(1)	3(1)
C(14)	25(1)	15(1)	17(1)	2(1)	9(1)	2(1)
C(15)	81(3)	18(1)	23(1)	-6(1)	29(2)	-4(1)
C(16)	32(1)	17(1)	26(1)	5(1)	1(1)	1(1)
C(17)	18(1)	13(1)	11(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
C(18)	14(1)	16(1)	17(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(19)	14(1)	15(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(20)	14(1)	18(1)	28(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)
C(21)	24(1)	19(1)	16(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
C(22)	25(1)	18(1)	13(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(23)	18(1)	20(1)	37(1)	-1(1)	15(1)	-3(1)
C(24)	43(2)	29(1)	20(1)	-9(1)	-1(1)	-5(1)
O(1)	32(1)	20(1)	15(1)	0(1)	16(1)	2(1)
F(1)	135(3)	29(1)	32(1)	6(1)	46(1)	22(1)
F(2)	45(1)	49(1)	53(1)	30(1)	23(1)	7(1)
F(3)	41(1)	25(1)	33(1)	12(1)	12(1)	16(1)
F(4)	30(1)	32(1)	118(3)	-4(1)	35(1)	-11(1)
F(5)	38(1)	118(3)	77(2)	-30(2)	42(1)	-23(2)
F(6)	22(1)	57(2)	124(3)	23(2)	30(1)	15(1)
F(7)	185(4)	28(1)	21(1)	-1(1)	28(2)	13(2)
F(8)	112(2)	40(1)	30(1)	-14(1)	24(1)	-30(1)
F(9)	140(3)	109(3)	69(2)	-33(2)	82(2)	0(3)
F(10)	36(1)	75(2)	53(1)	46(1)	2(1)	-9(1)
F(11)	133(3)	38(1)	45(1)	7(1)	13(2)	53(2)
F(12)	28(1)	33(1)	37(1)	11(1)	-5(1)	-5(1)
F(13)	56(2)	43(1)	89(2)	22(1)	56(2)	27(1)

Tabelle A.49: (fortgesetzt)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
F(14)	35(1)	35(1)	55(1)	-9(1)	27(1)	-18(1)
F(15)	32(1)	65(1)	36(1)	-18(1)	24(1)	-15(1)
F(16)	121(3)	27(1)	28(1)	-11(1)	9(1)	10(1)
F(17)	136(3)	45(1)	23(1)	-9(1)	24(1)	-29(2)
F(18)	44(2)	151(4)	56(2)	-61(2)	-15(1)	-11(2)

Tabelle A.50: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 100 K.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(1)	5100(30)	4070(20)	4050(40)	20(3)
H(2)	8220(30)	3780(20)	5540(40)	20(3)
H(3)	6630(40)	5018(16)	2330(50)	20(3)
H(4)	5080(30)	5910(20)	4290(40)	20(3)
H(5)	3960(30)	7910(20)	2880(40)	20(3)
H(6)	3460(30)	6273(19)	160(40)	20(3)
H(7)	2980(40)	4870(19)	3040(40)	20(3)
H(8)	470(30)	3600(20)	330(40)	20(3)
H(9)	2920(30)	4110(20)	-300(40)	20(3)

Tabelle A.51: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)arsanoxid **11** bei 100 K.

As(1)–O(1)	1.6464(19)	As(1)–C(9)	1.925(2)
As(1)–C(17)	1.926(2)	As(1)–C(1)	1.928(2)
C(1)–C(6)	1.386(3)	C(1)–C(2)	1.396(3)
C(2)–C(3)	1.395(3)	C(2)–H(1)	0.85(4)
C(3)–C(4)	1.407(4)	C(3)–C(7)	1.508(4)
C(4)–C(5)	1.373(4)	C(4)–H(2)	0.81(4)
C(5)–C(6)	1.388(4)	C(5)–C(8)	1.508(4)
C(6)–H(3)	0.93(4)	C(7)–F(3)	1.319(3)
C(7)–F(1)	1.333(4)	C(7)–F(2)	1.349(4)
C(8)–F(5)	1.321(5)	C(8)–F(4)	1.325(4)
C(8)–F(6)	1.325(4)	C(9)–C(10)	1.393(3)
C(9)–C(14)	1.394(3)	C(10)–C(11)	1.387(3)
C(10)–H(4)	0.97(4)	C(11)–C(12)	1.389(4)
C(11)–C(15)	1.504(4)	C(12)–C(13)	1.386(4)
C(12)–H(5)	0.96(4)	C(13)–C(14)	1.396(3)

Tabelle A.51: (fortgesetzt)

C(13)–C(16)	1.507(4)	C(14)–H(6)	1.04(4)
C(15)–F(7)	1.295(4)	C(15)–F(8)	1.319(5)
C(15)–F(9)	1.346(6)	C(16)–F(12)	1.327(4)
C(16)–F(10)	1.334(5)	C(16)–F(11)	1.337(4)
C(17)–C(18)	1.388(3)	C(17)–C(22)	1.396(3)
C(18)–C(19)	1.399(3)	C(18)–H(7)	1.03(4)
C(19)–C(20)	1.398(4)	C(19)–C(23)	1.503(4)
C(20)–C(21)	1.380(4)	C(20)–H(8)	0.89(4)
C(21)–C(22)	1.396(4)	C(21)–C(24)	1.513(4)
C(22)–H(9)	0.82(4)	C(23)–F(13)	1.326(3)
C(23)–F(14)	1.344(3)	C(23)–F(15)	1.344(4)
C(24)–F(18)	1.269(5)	C(24)–F(16)	1.307(4)
C(24)–F(17)	1.354(5)	O(1)–As(1)–C(9)	109.00(9)
O(1)–As(1)–C(17)	109.07(10)	C(9)–As(1)–C(17)	108.05(9)
O(1)–As(1)–C(1)	110.41(10)	C(9)–As(1)–C(1)	109.50(10)
C(17)–As(1)–C(1)	110.75(10)	C(6)–C(1)–C(2)	120.9(2)
C(6)–C(1)–As(1)	115.17(18)	C(2)–C(1)–As(1)	123.76(18)
C(3)–C(2)–C(1)	118.5(2)	C(3)–C(2)–H(1)	125(3)
C(1)–C(2)–H(1)	116(3)	C(2)–C(3)–C(4)	120.8(2)
C(2)–C(3)–C(7)	119.5(2)	C(4)–C(3)–C(7)	119.8(2)
C(5)–C(4)–C(3)	119.2(2)	C(5)–C(4)–H(2)	127(3)
C(3)–C(4)–H(2)	114(3)	C(4)–C(5)–C(6)	121.0(2)
C(4)–C(5)–C(8)	121.7(3)	C(6)–C(5)–C(8)	117.4(3)
C(1)–C(6)–C(5)	119.6(2)	C(1)–C(6)–H(3)	118(3)
C(5)–C(6)–H(3)	122(3)	F(3)–C(7)–F(1)	107.9(3)
F(3)–C(7)–F(2)	106.0(2)	F(1)–C(7)–F(2)	105.5(3)
F(3)–C(7)–C(3)	113.0(3)	F(1)–C(7)–C(3)	112.0(2)
F(2)–C(7)–C(3)	111.9(2)	F(5)–C(8)–F(4)	106.3(3)
F(5)–C(8)–F(6)	107.3(3)	F(4)–C(8)–F(6)	106.5(3)
F(5)–C(8)–C(5)	111.5(3)	F(4)–C(8)–C(5)	112.1(3)
F(6)–C(8)–C(5)	112.7(3)	C(10)–C(9)–C(14)	120.7(2)
C(10)–C(9)–As(1)	123.59(17)	C(14)–C(9)–As(1)	115.71(17)
C(11)–C(10)–C(9)	118.6(2)	C(11)–C(10)–H(4)	117(2)
C(9)–C(10)–H(4)	124(2)	C(10)–C(11)–C(12)	121.5(2)
C(10)–C(11)–C(15)	119.9(2)	C(12)–C(11)–C(15)	118.6(2)
C(13)–C(12)–C(11)	119.4(2)	C(13)–C(12)–H(5)	118(2)
C(11)–C(12)–H(5)	122(2)	C(12)–C(13)–C(14)	120.1(2)
C(12)–C(13)–C(16)	121.6(2)	C(14)–C(13)–C(16)	118.3(2)
C(9)–C(14)–C(13)	119.6(2)	C(9)–C(14)–H(6)	117(2)
C(13)–C(14)–H(6)	123(2)	F(7)–C(15)–F(8)	110.8(4)
F(7)–C(15)–F(9)	105.2(4)	F(8)–C(15)–F(9)	104.1(3)
F(7)–C(15)–C(11)	113.9(2)	F(8)–C(15)–C(11)	111.9(3)
F(9)–C(15)–C(11)	110.3(3)	F(12)–C(16)–F(10)	105.8(3)
F(12)–C(16)–F(11)	106.1(3)	F(10)–C(16)–F(11)	108.1(3)

Tabelle A.51: (fortgesetzt)

---

F(12)–C(16)–C(13)	112.4(2)	F(10)–C(16)–C(13)	112.0(3)
F(11)–C(16)–C(13)	112.0(3)	C(18)–C(17)–C(22)	121.2(2)
C(18)–C(17)–As(1)	124.38(17)	C(22)–C(17)–As(1)	114.08(18)
C(17)–C(18)–C(19)	118.5(2)	C(17)–C(18)–H(7)	118(2)
C(19)–C(18)–H(7)	123(2)	C(20)–C(19)–C(18)	121.0(2)
C(20)–C(19)–C(23)	119.1(2)	C(18)–C(19)–C(23)	119.8(2)
C(21)–C(20)–C(19)	119.4(2)	C(21)–C(20)–H(8)	120(2)
C(19)–C(20)–H(8)	121(2)	C(20)–C(21)–C(22)	120.7(2)
C(20)–C(21)–C(24)	120.8(3)	C(22)–C(21)–C(24)	118.5(3)
C(21)–C(22)–C(17)	119.2(2)	C(21)–C(22)–H(9)	122(3)
C(17)–C(22)–H(9)	119(3)	F(13)–C(23)–F(14)	107.4(2)
F(13)–C(23)–F(15)	106.2(3)	F(14)–C(23)–F(15)	106.0(2)
F(13)–C(23)–C(19)	112.7(2)	F(14)–C(23)–C(19)	111.7(2)
F(15)–C(23)–C(19)	112.5(2)	F(18)–C(24)–F(16)	110.3(4)
F(18)–C(24)–F(17)	105.9(4)	F(16)–C(24)–F(17)	103.7(3)
F(18)–C(24)–C(21)	113.3(3)	F(16)–C(24)–C(21)	112.3(3)
F(17)–C(24)–C(21)	110.7(3)		

---

## A.10 Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure

Tabelle A.52: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12**.

Summenformel	$C_{16}H_7AsF_{12}O_2$	
Molmasse	$534.14 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	$293(2) \text{ K}$	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P 1 2_1 1$	
Zelldimensionen	$a = 11.557(4) \text{ \AA}$ $b = 6.884(2) \text{ \AA}$ $c = 11.957(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 91.331(7)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$951.0(5) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle $Z$	2	
Berechnete Dichte	$1.865 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$1.912 \text{ mm}^{-1}$	
$F(000)$	520	
Kristallgröße	$0.4 \cdot 0.4 \cdot 0.4 \text{ mm}$	
Gemessener Theta-Bereich	$1.70^\circ$ bis $25.00^\circ$	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -8 \leq k \leq 8, -14 \leq l \leq 14$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8006	
Anzahl der unabhängigen Reflexe	3351 [ $R(\text{int}) = 0.0310$ ]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 25.00^\circ$	99.8%	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen	
Max. and min. Transmission	0.470 und 0.274	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	3351 / 29 / 282	
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.140	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0957, wR2 = 0.2405$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1030, wR2 = 0.2568$	
Flack-Parameter	$0.52(3)$	
Größtes Maximum und Minimum	$2.085$ und $-0.677 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle A.53: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12**.  $U(eq)$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
As(1)	3716(1)	2751(2)	9551(1)	40(1)
O(1)	3294(7)	5242(12)	9400(8)	60(2)
O(2)	5055(5)	2843(15)	10001(5)	45(1)
C(1)	2597(8)	1842(18)	10550(8)	51(2)
C(2)	2923(10)	198(18)	11197(9)	55(3)
C(3)	2138(11)	-486(18)	12015(11)	58(3)
C(4)	1137(14)	230(20)	12102(12)	79(4)
C(5)	779(11)	1960(20)	11484(12)	66(3)
C(6)	1540(8)	2840(20)	10689(8)	54(2)
C(7)	2460(11)	-2100(30)	12612(9)	63(3)
C(8)	-374(11)	3010(20)	11576(13)	77(5)
C(9)	3432(9)	1812(17)	8089(9)	52(2)
C(10)	2650(7)	2800(30)	7360(7)	53(2)
C(11)	2455(10)	1870(20)	6289(10)	62(3)
C(12)	3160(20)	290(30)	5957(10)	122(8)
C(13)	3990(15)	-560(30)	6608(13)	84(5)
C(14)	4077(11)	150(15)	7784(9)	54(3)
C(15)	1597(13)	2830(40)	5498(9)	109(8)
C(16)	4539(14)	-2210(40)	6345(8)	85(4)
F(1)	3481(13)	-2470(30)	12870(20)	280(17)
F(2)	2110(30)	-3710(20)	12072(19)	450(30)
F(3)	1889(18)	-2090(30)	13520(13)	211(10)
F(4)	-793(13)	2860(30)	12527(14)	226(12)
F(5)	-1106(10)	2410(30)	10902(19)	330(20)
F(6)	-385(15)	4830(20)	11427(18)	191(8)
F(7)	1570(30)	4830(30)	5586(19)	430(30)
F(8)	1844(14)	2670(40)	4465(8)	195(9)
F(9)	593(12)	2380(50)	5692(16)	236(14)
F(10)	4752(17)	-2550(30)	5304(11)	211(11)
F(11)	5490(20)	-2750(40)	6884(19)	309(19)
F(12)	3830(20)	-3920(20)	6600(20)	380(20)

Tabelle A.54: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12**.  
 Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
As(1)	34(1)	48(1)	39(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
O(1)	49(4)	47(4)	83(6)	2(4)	-13(4)	11(3)
O(2)	35(2)	43(3)	57(3)	3(4)	-10(2)	1(4)
C(1)	45(5)	59(5)	48(5)	-2(5)	3(4)	-5(4)
C(2)	59(6)	60(6)	46(6)	7(5)	10(5)	-5(5)
C(3)	61(7)	51(6)	61(7)	-5(5)	-2(5)	-9(5)
C(4)	92(10)	82(9)	65(8)	-7(6)	38(7)	-33(8)
C(5)	47(6)	71(6)	80(8)	-2(6)	-1(5)	8(5)
C(6)	50(4)	60(5)	54(4)	9(7)	6(4)	-25(7)
C(7)	77(7)	53(7)	59(5)	-8(8)	21(5)	-7(8)
C(8)	55(6)	43(9)	132(12)	23(8)	19(7)	19(6)
C(9)	41(5)	62(5)	54(5)	2(5)	13(4)	-2(4)
C(10)	48(4)	67(5)	42(4)	-3(7)	-7(3)	15(8)
C(11)	54(6)	76(7)	57(6)	-6(6)	10(5)	-1(6)
C(12)	270(30)	74(9)	21(5)	-3(5)	-10(9)	2(12)
C(13)	77(9)	110(14)	63(8)	-4(8)	-14(7)	11(9)
C(14)	76(7)	43(5)	43(5)	-11(4)	-3(5)	-5(5)
C(15)	87(10)	190(20)	52(7)	48(12)	-27(6)	-90(14)
C(16)	153(13)	67(7)	34(4)	6(9)	-12(6)	5(16)
F(1)	133(12)	280(20)	430(40)	280(30)	30(17)	78(15)
F(2)	810(70)	88(12)	420(40)	127(18)	-400(50)	-130(20)
F(3)	310(20)	193(17)	136(11)	-113(13)	94(13)	-57(18)
F(4)	139(11)	320(30)	227(18)	-180(20)	109(12)	-21(16)
F(5)	71(7)	330(30)	600(50)	-260(30)	-139(17)	43(13)
F(6)	173(15)	132(12)	270(20)	11(13)	62(15)	67(11)
F(7)	770(70)	107(14)	400(40)	43(17)	-440(50)	20(20)
F(8)	191(13)	330(20)	63(5)	23(12)	-26(7)	-132(17)
F(9)	104(10)	400(40)	201(18)	100(30)	-20(10)	8(18)
F(10)	350(30)	155(16)	132(10)	37(11)	125(14)	122(18)
F(11)	310(30)	360(30)	240(20)	-120(20)	-150(20)	290(30)
F(12)	490(40)	88(10)	590(50)	87(18)	420(40)	151(17)



Tabelle A.55: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
H(1)	3569	5877	9922	90
H(2)	3628	-419	11092	66
H(4)	614	-371	12572	95
H(6)	1351	3964	10297	65
H(10)	2289	3951	7555	63
H(12)	3042	-189	5237	146
H(14)	4546	-485	8310	65

Tabelle A.56: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]arsinsäure **12**.

As(1)–O(1)	1.791(8)	As(1)–O(2)	1.628(5)
As(1)–C(9)	1.886(11)	As(1)–C(1)	1.888(10)
O(1)–H(1)	0.8200	C(1)–C(6)	1.413(16)
C(1)–C(2)	1.416(17)	C(2)–C(3)	1.429(17)
C(2)–H(2)	0.9300	C(3)–C(4)	1.26(2)
C(3)–C(7)	1.37(2)	C(4)–C(5)	1.46(2)
C(4)–H(4)	0.9300	C(5)–C(6)	1.442(17)
C(5)–C(8)	1.521(17)	C(6)–H(6)	0.9300
C(7)–F(1)	1.240(17)	C(7)–F(3)	1.283(16)
C(7)–F(2)	1.35(2)	C(8)–F(5)	1.227(19)
C(8)–F(4)	1.251(18)	C(8)–F(6)	1.265(19)
C(9)–C(10)	1.415(16)	C(9)–C(14)	1.417(16)
C(10)–C(11)	1.444(16)	C(10)–H(10)	0.9300
C(11)–C(12)	1.42(2)	C(11)–C(15)	1.51(2)
C(12)–C(13)	1.36(3)	C(12)–H(12)	0.9300
C(13)–C(16)	1.34(3)	C(13)–C(14)	1.492(18)
C(14)–H(14)	0.9300	C(15)–F(9)	1.228(17)
C(15)–F(8)	1.280(16)	C(15)–F(7)	1.39(2)
C(16)–F(10)	1.296(15)	C(16)–F(11)	1.316(17)
C(16)–F(12)	1.47(2)	O(1)–As(1)–O(2)	104.5(5)
O(1)–As(1)–C(9)	101.1(5)	O(2)–As(1)–C(9)	117.6(4)
O(1)–As(1)–C(1)	101.1(5)	O(2)–As(1)–C(1)	117.7(4)
C(9)–As(1)–C(1)	111.5(4)	As(1)–O(1)–H(1)	109.5
C(6)–C(1)–C(2)	122.9(10)	C(6)–C(1)–As(1)	121.3(9)
C(2)–C(1)–As(1)	115.6(8)	C(1)–C(2)–C(3)	118.1(11)
C(1)–C(2)–H(2)	120.9	C(3)–C(2)–H(2)	120.9
C(4)–C(3)–C(7)	120.7(13)	C(4)–C(3)–C(2)	121.8(13)
C(7)–C(3)–C(2)	117.1(12)	C(3)–C(4)–C(5)	121.6(12)

Tabelle A.56: (fortgesetzt)

C(3)–C(4)–H(4)	119.2	C(5)–C(4)–H(4)	119.2
C(6)–C(5)–C(4)	120.4(12)	C(6)–C(5)–C(8)	113.5(12)
C(4)–C(5)–C(8)	126.1(12)	C(1)–C(6)–C(5)	114.7(12)
C(1)–C(6)–H(6)	122.7	C(5)–C(6)–H(6)	122.7
F(1)–C(7)–F(3)	107.1(16)	F(1)–C(7)–F(2)	102.9(17)
F(3)–C(7)–F(2)	104.6(17)	F(1)–C(7)–C(3)	123.1(16)
F(3)–C(7)–C(3)	107.6(19)	F(2)–C(7)–C(3)	110.2(12)
F(5)–C(8)–F(4)	107.1(14)	F(5)–C(8)–F(6)	103.8(15)
F(4)–C(8)–F(6)	101.9(15)	F(5)–C(8)–C(5)	112.6(15)
F(4)–C(8)–C(5)	112.6(15)	F(6)–C(8)–C(5)	117.7(14)
C(10)–C(9)–C(14)	124.1(11)	C(10)–C(9)–As(1)	120.2(9)
C(14)–C(9)–As(1)	115.7(8)	C(9)–C(10)–C(11)	114.8(13)
C(9)–C(10)–H(10)	122.6	C(11)–C(10)–H(10)	122.6
C(12)–C(11)–C(10)	120.5(13)	C(12)–C(11)–C(15)	122.2(13)
C(10)–C(11)–C(15)	116.7(13)	C(13)–C(12)–C(11)	125.1(13)
C(13)–C(12)–H(12)	117.4	C(11)–C(12)–H(12)	117.4
C(16)–C(13)–C(12)	124.5(14)	C(16)–C(13)–C(14)	118.5(13)
C(12)–C(13)–C(14)	115.4(15)	C(9)–C(14)–C(13)	118.9(12)
C(9)–C(14)–H(14)	120.5	C(13)–C(14)–H(14)	120.5
F(9)–C(15)–F(8)	113.1(14)	F(9)–C(15)–F(7)	102.3(19)
F(8)–C(15)–F(7)	99.5(15)	F(9)–C(15)–C(11)	112.5(15)
F(8)–C(15)–C(11)	114.2(19)	F(7)–C(15)–C(11)	113.9(14)
F(10)–C(16)–F(11)	104.2(16)	F(10)–C(16)–C(13)	118.4(17)
F(11)–C(16)–C(13)	121.2(17)	F(10)–C(16)–F(12)	100.4(16)
F(11)–C(16)–F(12)	97.9(16)	C(13)–C(16)–F(12)	111.0(13)

## A.11 Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat

Tabelle A.57: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13**.

Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> P		
Molmasse	152.12 g mol <sup>-1</sup>		
Temperatur	100(1) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>		
Zelldimensionen	<i>a</i> = 6.862(2) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	<i>b</i> = 10.293(3) Å	$\beta = 104.296(6)^\circ$	
	<i>c</i> = 11.540(3) Å	$\gamma = 90^\circ$	
Zellvolumen	789.9(4) Å <sup>3</sup>		
Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	4		
Berechnete Dichte	1.279 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	0.290 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	328		
Kristallgröße	0.02 · 0.01 · 0.01 mm		
Gemessener Theta-Bereich	2.69° bis 35.00°		
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$		
Anzahl der gemessenen Reflexe	12209		
Anzahl der unabhängigen Reflexe	3349 [R(int) = 0.0728]		
Vollständigkeit bis Theta = 35.00°	96.7%		
Absorptionskorrektur	keine		
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate an <i>F</i> <sup>2</sup>		
Daten / Restraints / Parameter	3349 / 0 / 134		
Goodness-of-Fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.889		
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0796		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0710, wR2 = 0.0872		
Größtes Maximum und Minimum	0.680 und -0.412 e·Å <sup>-3</sup>		

Tabelle A.58: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13**. *U*(*eq*) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>*ij*</sub>-Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ( <i>eq</i> )
P(1)	222(1)	9331(1)	7596(1)	16(1)
O(1)	-366(1)	3339(1)	10351(1)	23(1)
O(2)	809(1)	2169(1)	9077(1)	28(1)
O(3)	892(1)	4327(1)	8965(1)	21(1)
C(1)	86(2)	10636(1)	6573(1)	22(1)

Tabelle A.58: (fortgesetzt)

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
C(2)	-57(2)	7827(1)	6813(1)	23(1)
C(3)	2604(2)	9342(1)	8645(1)	19(1)
C(4)	-1729(2)	9516(1)	8349(1)	21(1)
C(5)	497(2)	3267(1)	9409(1)	18(1)

Tabelle A.59: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P(1)	15(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
O(1)	30(1)	17(1)	25(1)	0(1)	15(1)	-2(1)
O(2)	38(1)	18(1)	31(1)	-7(1)	15(1)	-1(1)
O(3)	29(1)	19(1)	21(1)	0(1)	12(1)	-1(1)
C(1)	24(1)	24(1)	18(1)	2(1)	6(1)	4(1)
C(2)	22(1)	24(1)	22(1)	-5(1)	5(1)	-2(1)
C(3)	17(1)	22(1)	18(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(4)	18(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
C(5)	17(1)	20(1)	17(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)

Tabelle A.60: H-Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13**.

	$x$	$y$	$z$	$U(eq)$
H(1)	1150(30)	10544(14)	6208(14)	38(4)
H(2)	160(20)	11410(15)	7021(14)	32(4)
H(3)	-1140(20)	10581(14)	6028(14)	36(4)
H(4)	-120(20)	7152(15)	7346(13)	30(4)
H(5)	1010(20)	7688(15)	6457(13)	32(4)
H(6)	-1260(30)	7828(16)	6236(16)	44(5)
H(7)	2640(20)	8672(16)	9167(13)	32(4)
H(8)	3610(20)	9243(14)	8233(13)	33(4)
H(9)	2730(20)	10133(15)	9068(12)	29(4)
H(10)	-2920(20)	9464(14)	7782(14)	32(4)
H(11)	-1510(20)	10337(16)	8696(13)	31(4)
H(12)	-1600(20)	8881(15)	8936(12)	25(4)
H(13)	-460(30)	4116(19)	10549(16)	50(6)

Tabelle A.61: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Tetramethylphosphoniumhydrogencarbonat **13**.

P(1)–C(1)	1.7762(13)	P(1)–C(4)	1.7767(12)
P(1)–C(3)	1.7777(12)	P(1)–C(2)	1.7787(14)
O(1)–C(5)	1.3623(14)	O(1)–H(13)	0.840(19)
O(2)–C(5)	1.2287(15)	O(3)–C(5)	1.2630(14)
C(1)–H(1)	0.932(17)	C(1)–H(2)	0.943(16)
C(1)–H(3)	0.921(16)	C(2)–H(4)	0.936(16)
C(2)–H(5)	0.938(15)	C(2)–H(6)	0.927(17)
C(3)–H(7)	0.912(16)	C(3)–H(8)	0.938(16)
C(3)–H(9)	0.942(15)	C(4)–H(10)	0.915(16)
C(4)–H(11)	0.931(16)	C(4)–H(12)	0.930(15)
C(1)–P(1)–C(4)	108.76(6)	C(1)–P(1)–C(3)	109.62(7)
C(4)–P(1)–C(3)	110.13(6)	C(1)–P(1)–C(2)	109.83(7)
C(4)–P(1)–C(2)	110.02(7)	C(3)–P(1)–C(2)	108.47(7)
C(5)–O(1)–H(13)	110.4(12)	P(1)–C(1)–H(1)	107.7(9)
P(1)–C(1)–H(2)	106.7(9)	H(1)–C(1)–H(2)	113.0(13)
P(1)–C(1)–H(3)	107.2(10)	H(1)–C(1)–H(3)	111.8(13)
H(2)–C(1)–H(3)	110.1(13)	P(1)–C(2)–H(4)	109.2(9)
P(1)–C(2)–H(5)	110.9(10)	H(4)–C(2)–H(5)	110.2(13)
P(1)–C(2)–H(6)	109.2(10)	H(4)–C(2)–H(6)	107.1(14)
H(5)–C(2)–H(6)	110.1(13)	P(1)–C(3)–H(7)	108.2(9)
P(1)–C(3)–H(8)	109.0(9)	H(7)–C(3)–H(8)	110.6(13)
P(1)–C(3)–H(9)	107.9(9)	H(7)–C(3)–H(9)	109.0(13)
H(8)–C(3)–H(9)	112.0(13)	P(1)–C(4)–H(10)	107.1(9)
P(1)–C(4)–H(11)	104.1(10)	H(10)–C(4)–H(11)	112.6(13)
P(1)–C(4)–H(12)	109.5(9)	H(10)–C(4)–H(12)	112.7(12)
H(11)–C(4)–H(12)	110.4(12)	O(2)–C(5)–O(3)	126.63(11)
O(2)–C(5)–O(1)	116.27(11)	O(3)–C(5)–O(1)	117.11(11)



# **B Auswertung der Messungen der magnetischen Suszeptibilität**

## B.1 Trimethylphenylammoniumhyperoxid

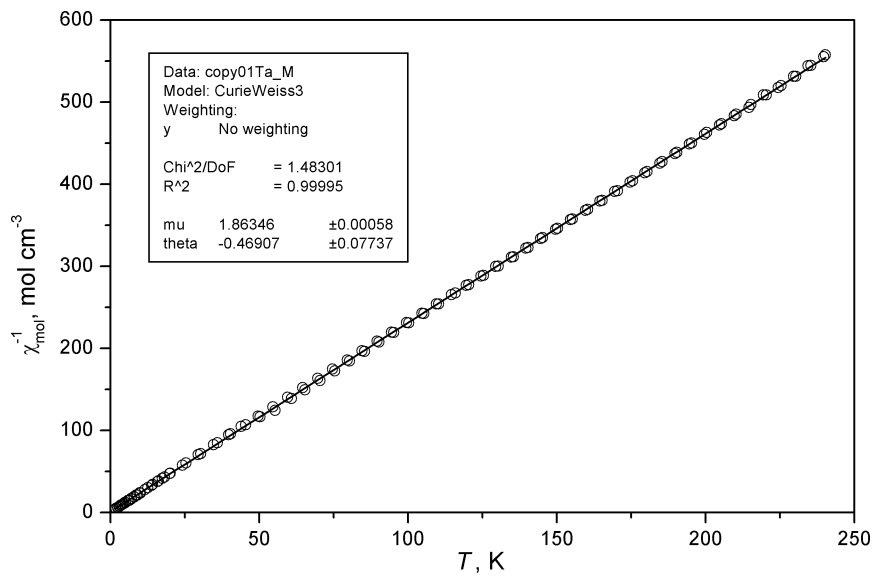


Abbildung B.1: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **4** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 2-240 K, Magnetfeld 0.1 T).

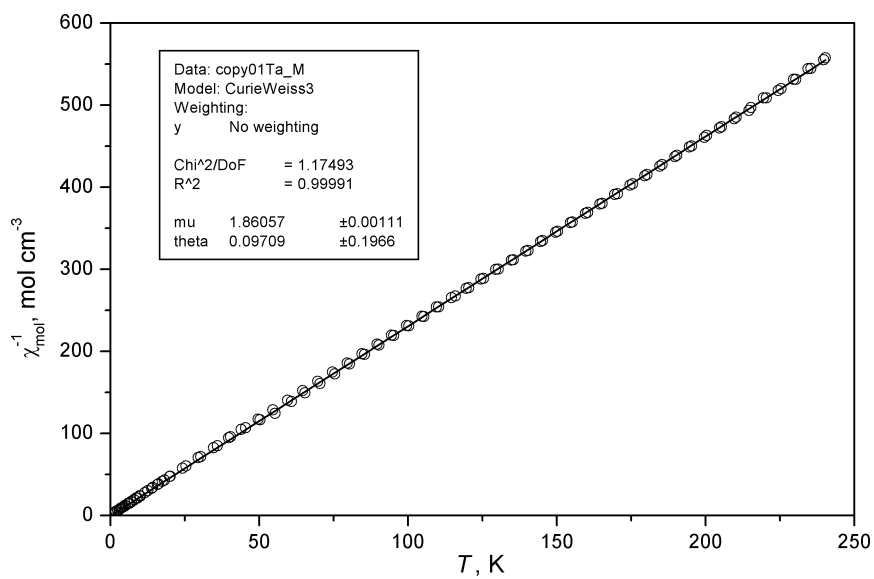


Abbildung B.2: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **4** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 75-240 K, Magnetfeld 0.1 T).



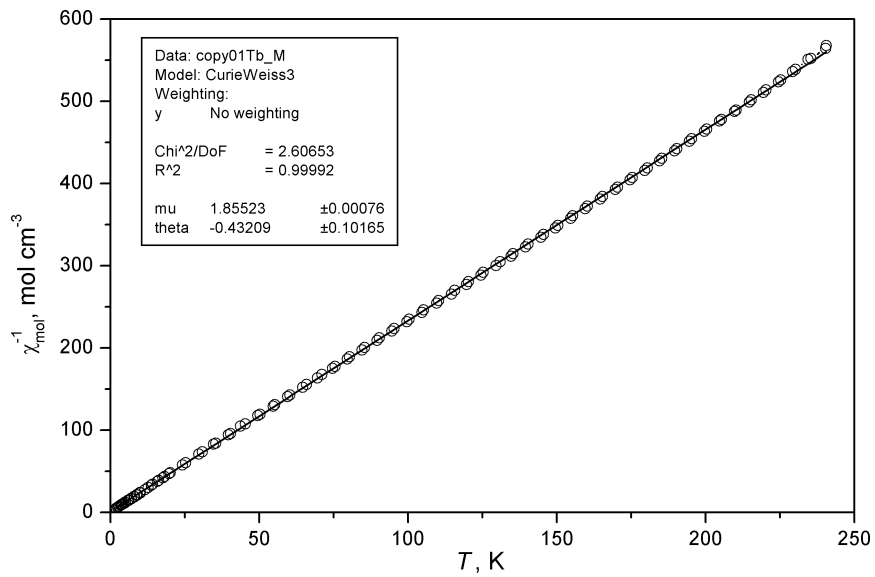


Abbildung B.3: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **4** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 2-240 K, Magnetfeld 0.1 T).

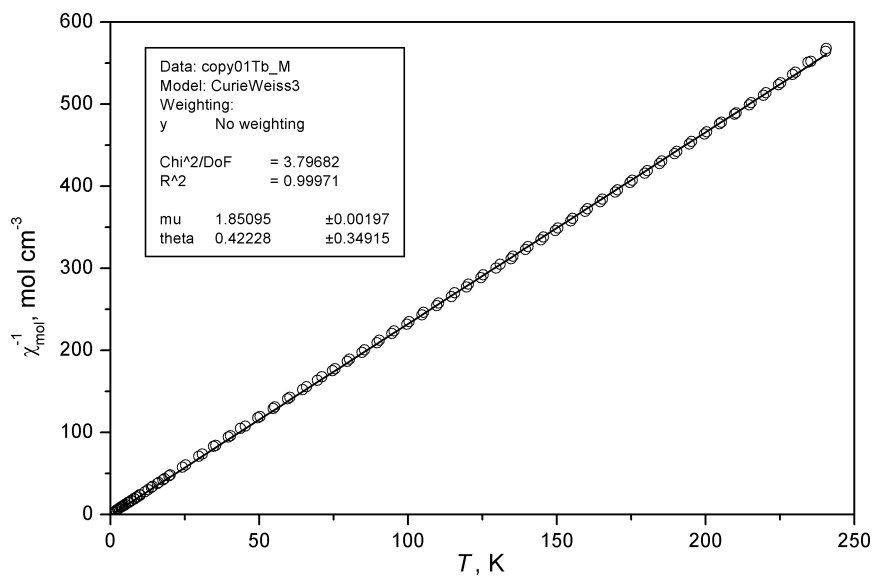


Abbildung B.4: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **4** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 75-240 K, Magnetfeld 0.1 T).

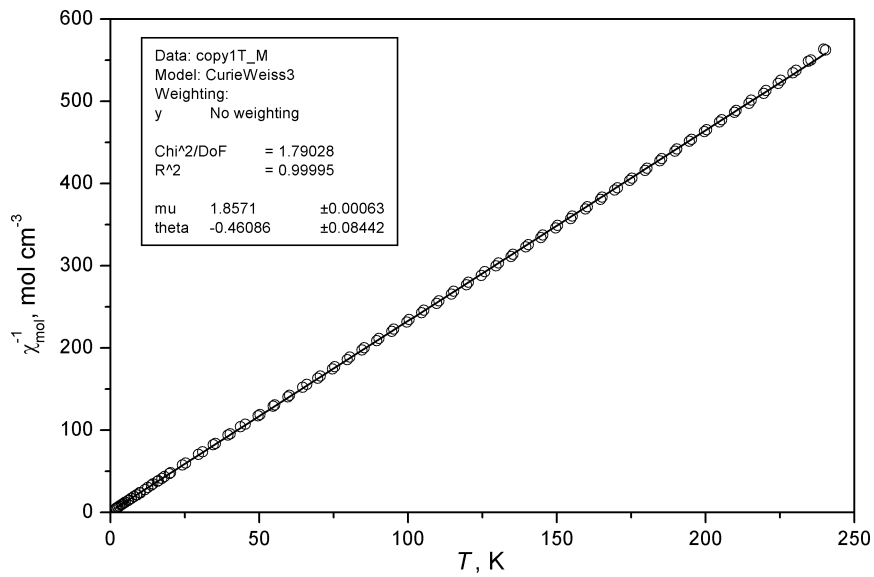


Abbildung B.5: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **4** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 2-240 K, Magnetfeld 1 T).

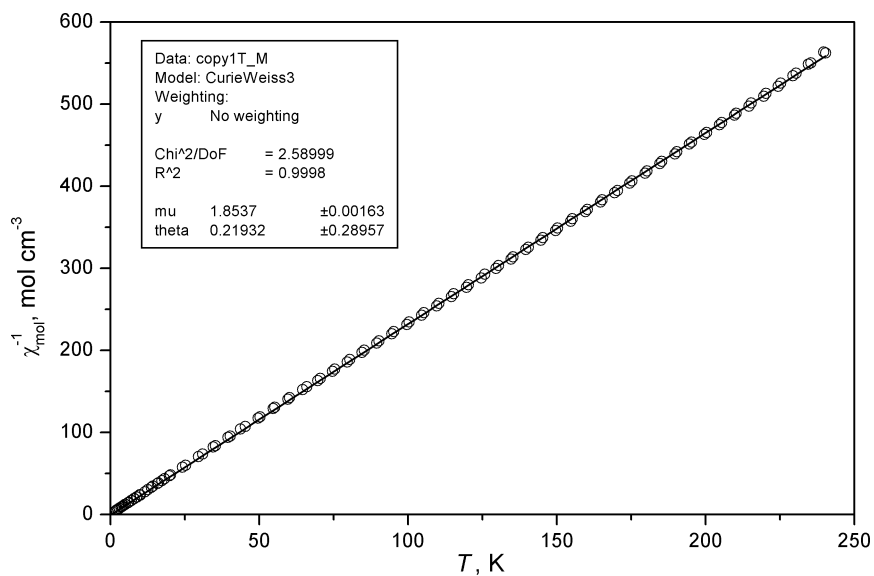


Abbildung B.6: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **4** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 75-240 K, Magnetfeld 1 T).

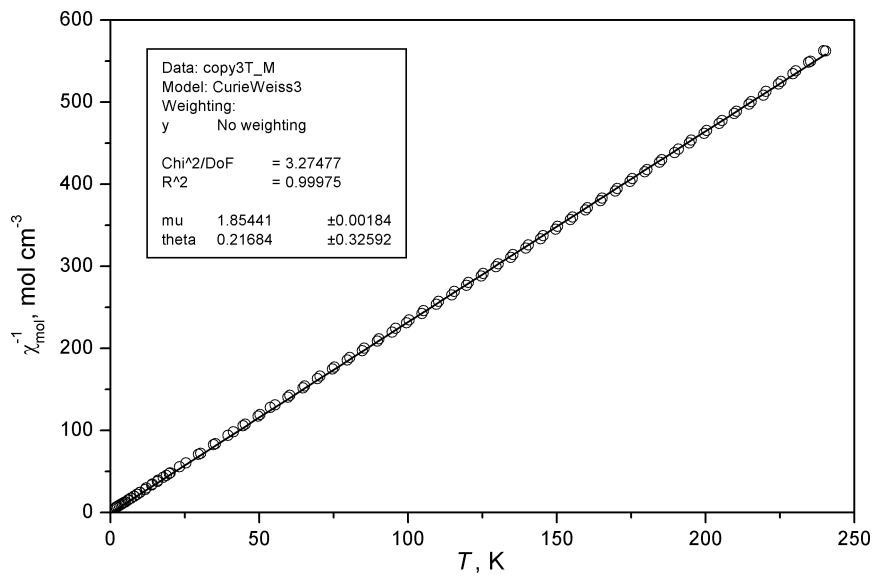


Abbildung B.7: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **4** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 75-240 K, Magnetfeld 3 T).

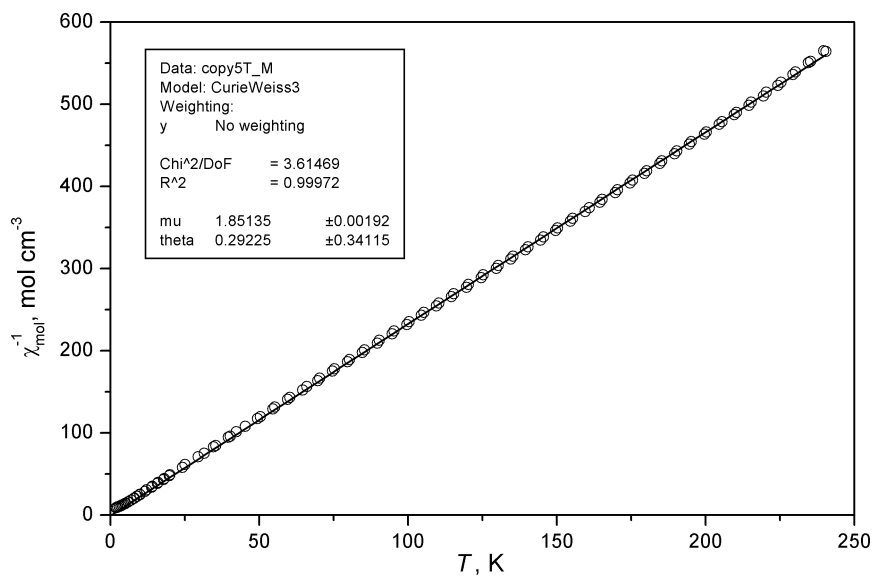


Abbildung B.8: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **4** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 75-240 K, Magnetfeld 5 T).

## B.2 Tetrabutylammoniumhyperoxid

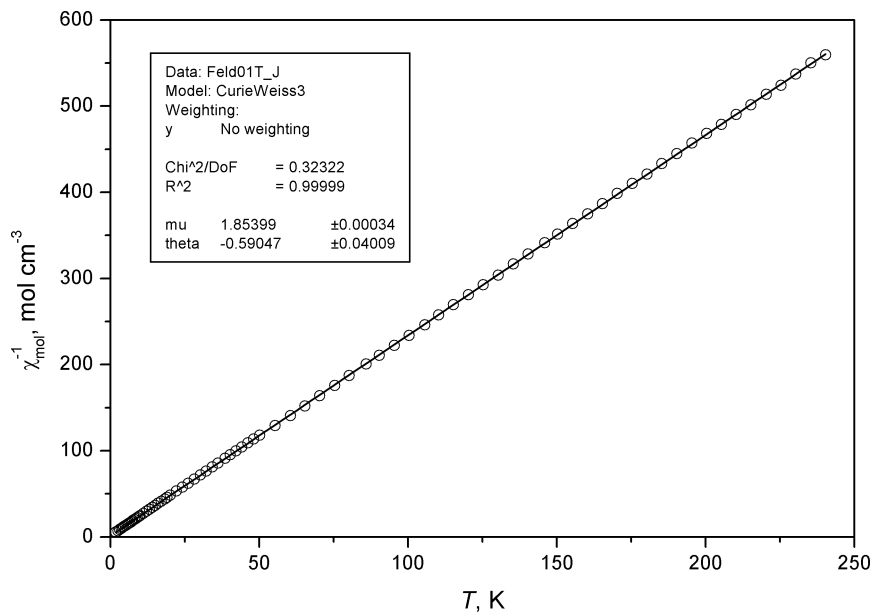


Abbildung B.9: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **5** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 2-240 K, Magnetfeld 0.1 T).

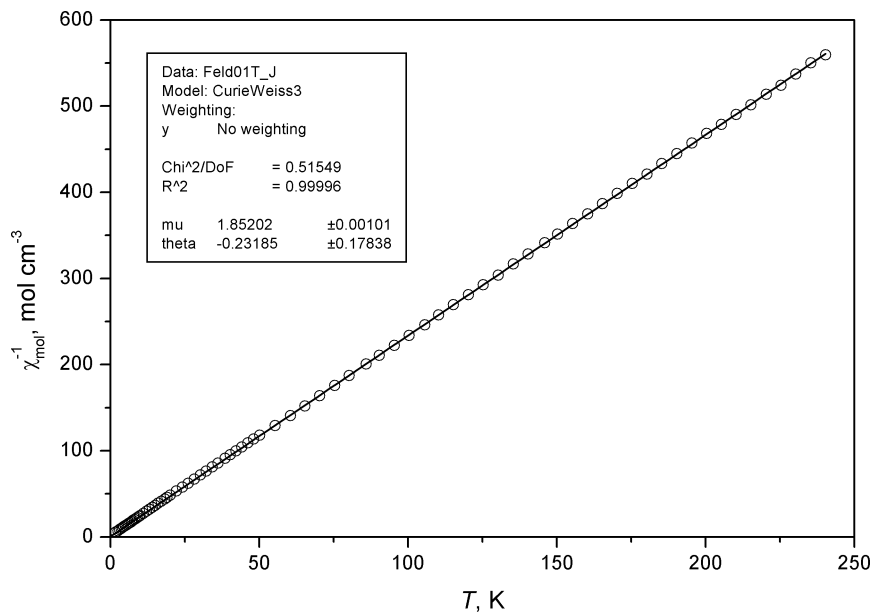


Abbildung B.10: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **5** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 75-240 K, Magnetfeld 0.1 T).

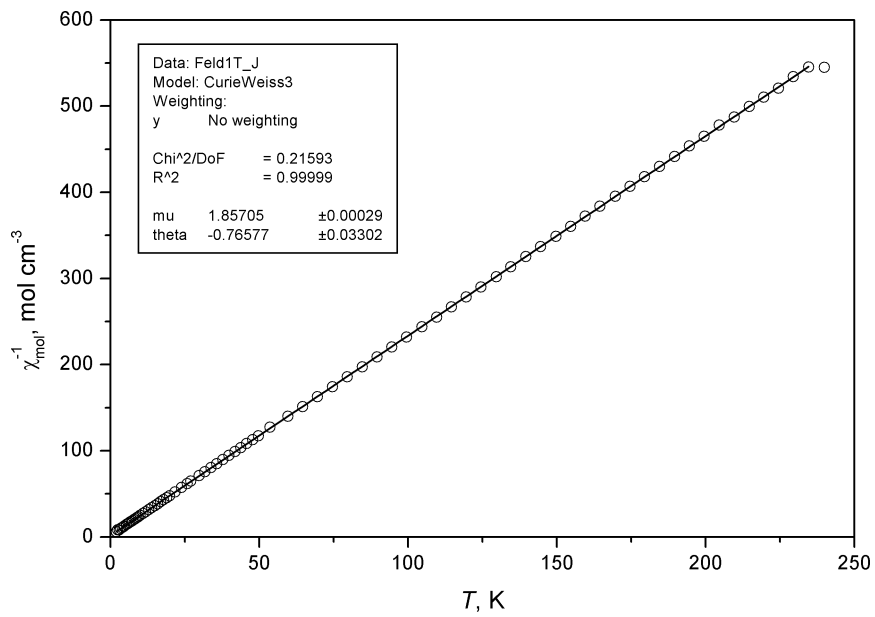


Abbildung B.11: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **5** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 2-240 K, Magnetfeld 1 T).

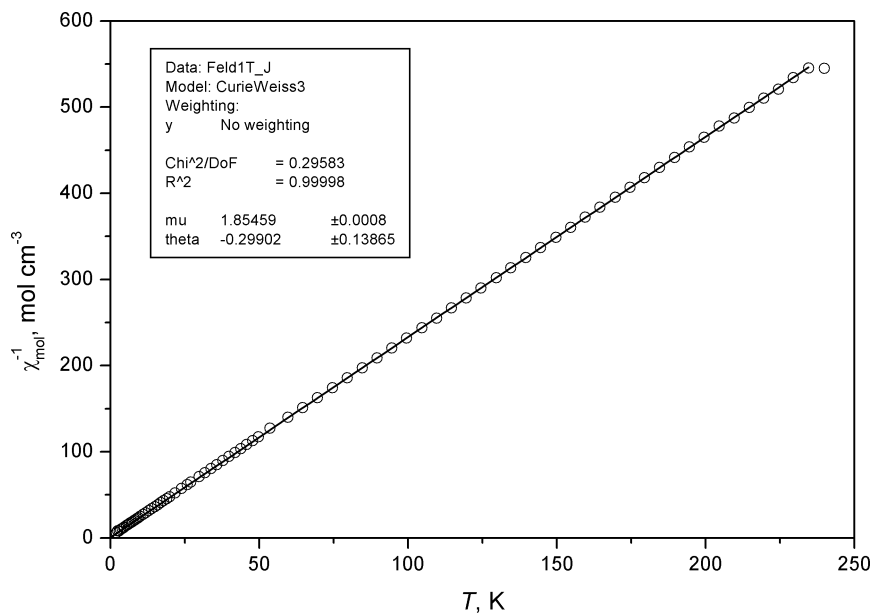


Abbildung B.12: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **5** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 75-240 K, Magnetfeld 1 T).

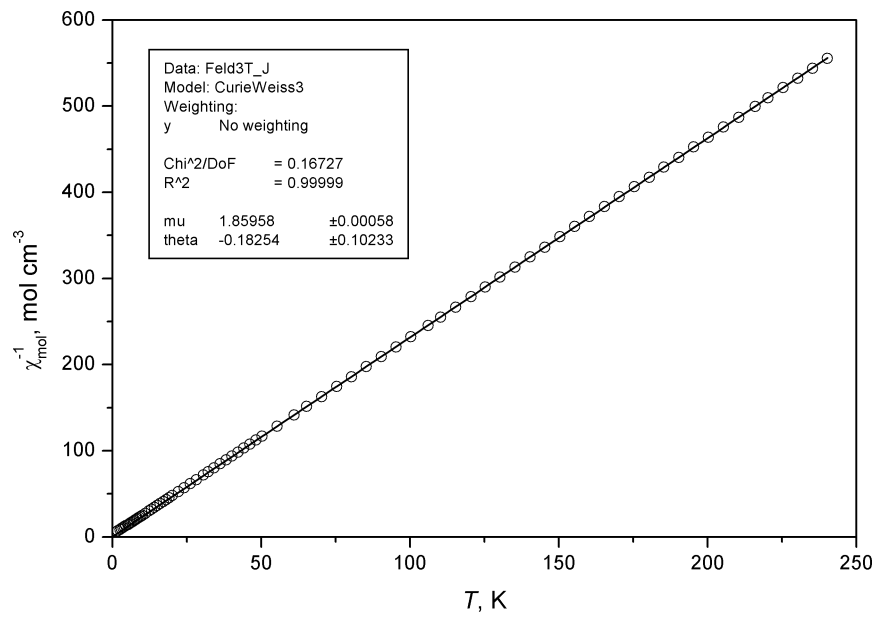


Abbildung B.13: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **5** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 75-240 K, Magnetfeld 3 T).

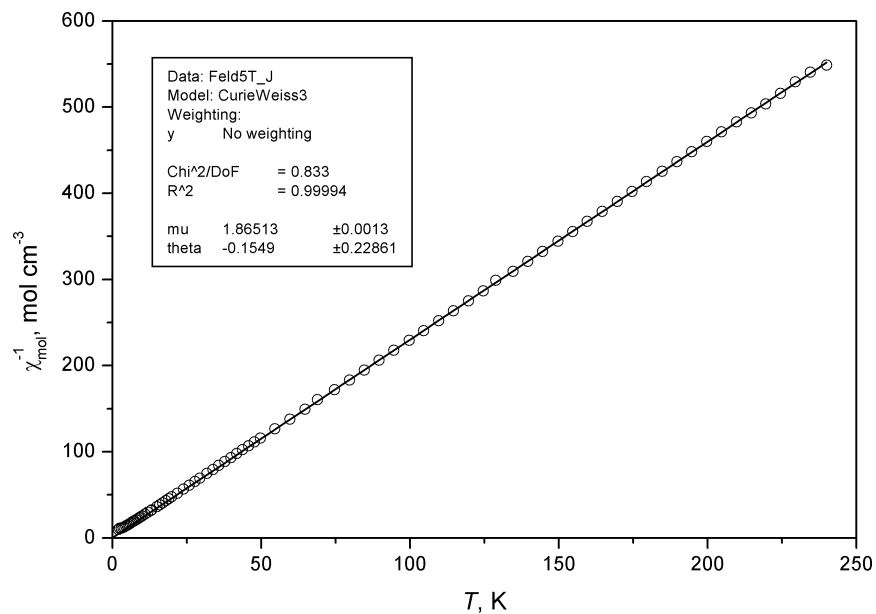


Abbildung B.14: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **5** gegen die inverse Temperatur (Temperaturbereich 75-240 K, Magnetfeld 5 T).

## B.3 Tetramethylammoniumhyperoxid

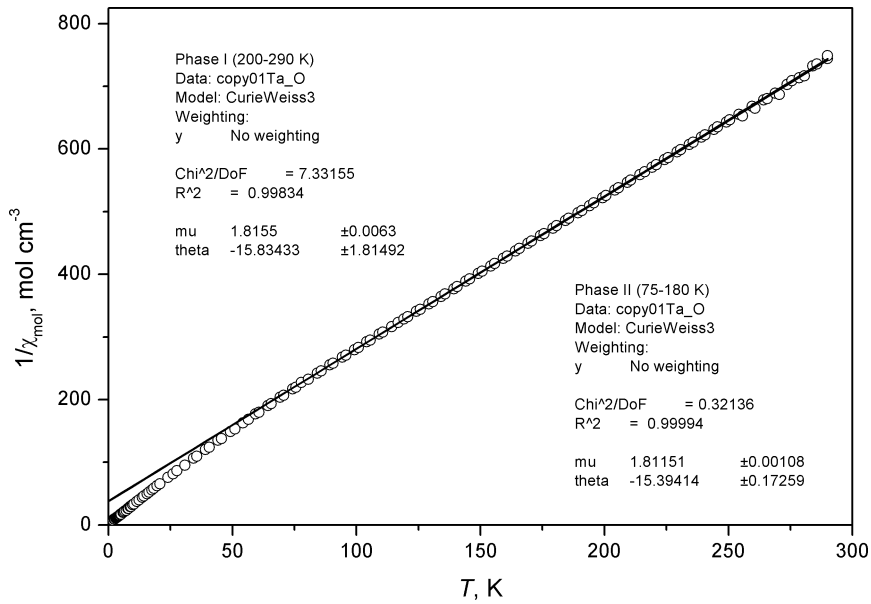


Abbildung B.15: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **1** gegen die inverse Temperatur (Magnetfeld 0.1 T).

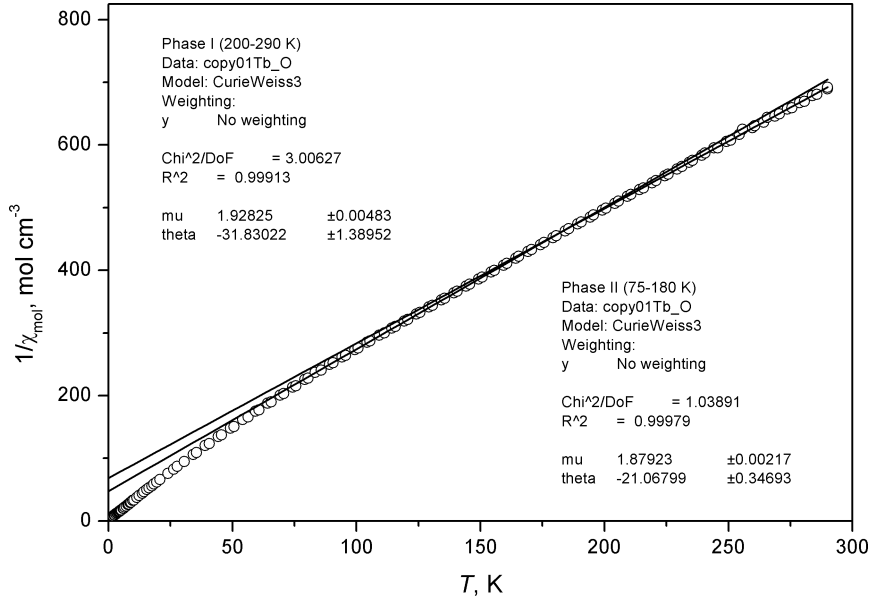


Abbildung B.16: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **1** gegen die inverse Temperatur (Magnetfeld 0.1 T).

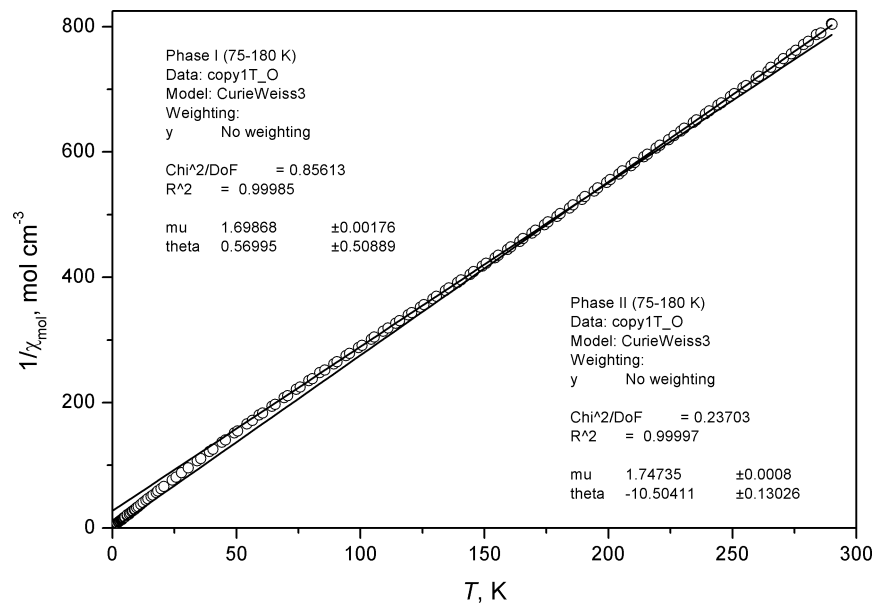


Abbildung B.17: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von 1 gegen die inverse Temperatur (Magnetfeld 1 T).

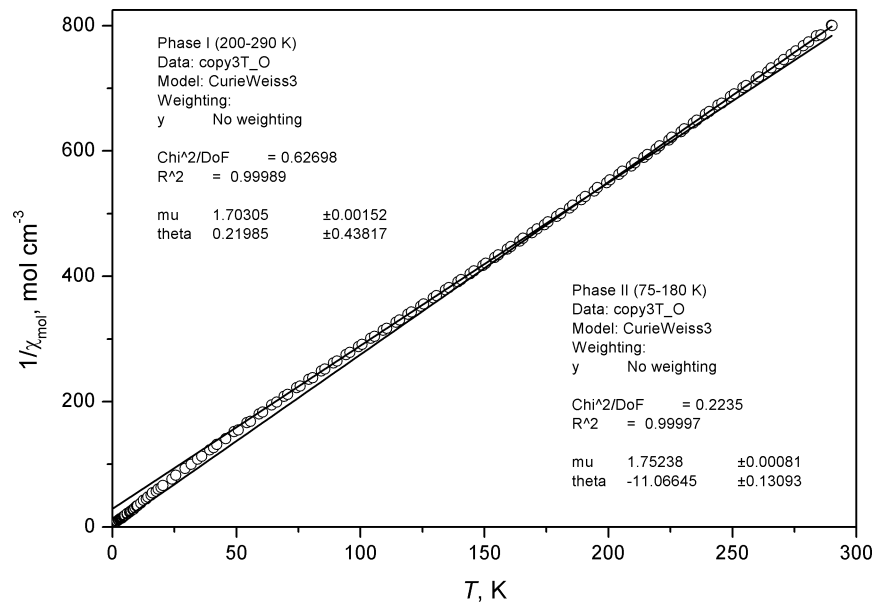


Abbildung B.18: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von 1 gegen die inverse Temperatur (Magnetfeld 3 T).



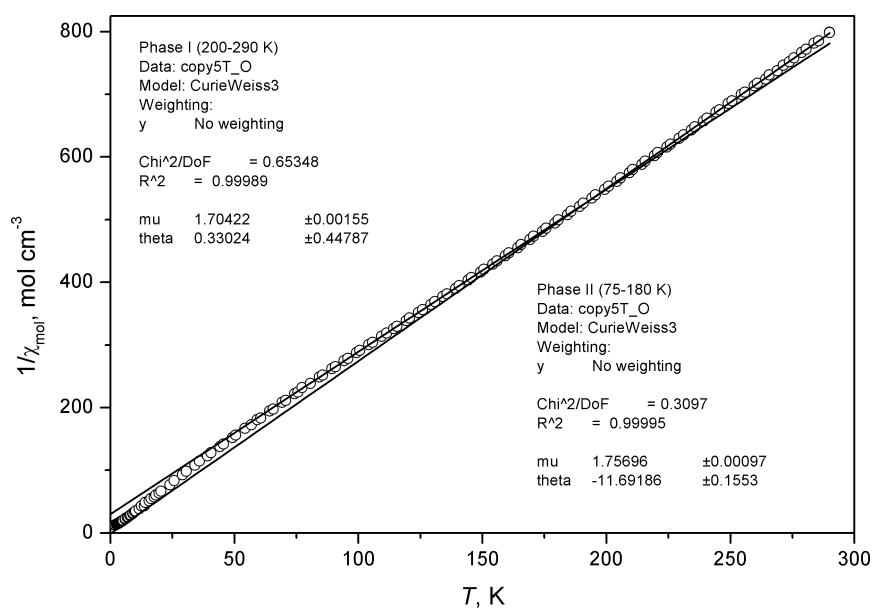


Abbildung B.19: Auftragung und Anpassung der magnetischen Suszeptibilität von **1** gegen die inverse Temperatur (Magnetfeld 5 T).



# Literaturverzeichnis

- [1] N. G. Vannerberg, *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, *4*, 125.
- [2] A. W. Petrocelli, R. V. Chiarenzelli, *J. Chem. Ed.* **1962**, *39*, 557–560.
- [3] I. I. Vol'nov, *Peroxides, Superoxides, and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals*, Plenum Press, New York, **1966**.
- [4] W. Hesse, M. Jansen, W. Schnick, *Prog. Solid St. Chem.* **1989**, *19*, 47–110.
- [5] N. Korber, W. Assenmacher, M. Jansen, *Praxis d. Naturwiss.* **1991**, *6*, 18–24.
- [6] N. Korber, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1383–1388.
- [7] N. Korber, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 773–777.
- [8] H. Seyeda, K. Armbruster, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 997–1001.
- [9] W. Klein, K. Armbruster, M. Jansen, *Chem. Commun.* **1998**, *6*, 707–708.
- [10] W. Klein, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 1345–1349.
- [11] H. Seyeda, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *6*, 875–876.
- [12] H. Seyeda, M. Jansen, *Dissertation Seyeda: Ozonide und Hyperoxide bisquaternärer Ammoniumkationen*, Universität Bonn, **1997**.
- [13] P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Diplomarbeit Dietzel: Neue ionische Hyperoxide*, Universität Bonn, **1998**.
- [14] W. H. Bannister, J. V. Bannister (Eds.) *Biological and Clinical Aspects of Superoxide and Superoxide Dismutase*, Elsevier, New York, **1980**.

- [15] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175–191.
- [16] M. H. Gubelmann, A. F. Williams, *Struct. Bonding* **1983**, *55*, 2–65.
- [17] A. E. Martell, D. T. Sawyer (Eds.) *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metal Complexes*, Plenum Press, New York, **1988**.
- [18] I. M. Klotz, D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 567–568.
- [19] C. J. Cramer, W. B. Tolman, K. H. Theopold, A. L. Rheingold, *Proc. Nat. Acad. Sci. (US)* **2003**, *100*, 3635–3640.
- [20] W. Kassatochkin, W. Kotow, *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 458.
- [21] S. E. Stephanou, W. H. Schechter, W. J. Argersinger, Jr., J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1819–1821.
- [22] W. H. Schechter, J. K. Thompson, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1816–1818.
- [23] D. H. Templeton, C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2251–2254.
- [24] E. Seyb, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2308–2309.
- [25] G. S. Zhdanov, Z. V. Zvonkova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1952**, *82*, 743–746.
- [26] G. F. Carter, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5247–5249.
- [27] S. C. Abrahams, J. Kalnajs, *Acta Cryst.* **1955**, *8*, 503–506.
- [28] J. E. Bennett, D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, P. George, J. S. Griffith, *Phil. Mag.* **1955**, *46*, 443–444.
- [29] E. G. Brame, S. Cohen, J. L. Margrave, V. W. Meloche, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 90–92.
- [30] A. D. McLachlan, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, *J. Chem. Soc.* **1959**, 952–957.
- [31] F. Halverson, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23*, 207–214.

- [32] J. A. Creighton, E. R. Lippincott, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1779–1780.
- [33] J. T. Sparks, T. Komoto, *J. appl. Phys.* **1966**, *37*, 1040–1041.
- [34] H. G. Smith, R. M. Nicklow, L. J. Raubenheimer, M. K. Wilkinson, *J. appl. Phys.* **1966**, *37*, 1047–1049.
- [35] F. J. Blunt, P. J. Hendra, J. R. Mackenzie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 278–279.
- [36] J. B. Bates, M. H. Brooker, G. E. Boyd, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 391–395.
- [37] M. Bösch, W. Känzig, *Helv. Phys. Acta* **1973**, *46*, 17.
- [38] M. Bösch, W. Känzig, *Phys. cond. Matter* **1973**, *16*, 107–112.
- [39] V. Y. Dudarev, A. B. Tsentsiper, M. S. Dobrolyubova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *18*, 477–479.
- [40] A. Zumsteg, M. Ziegler, W. Känzig, M. Bösch, *Phys. cond. Matter* **1974**, *17*, 267–291.
- [41] M. Bösch, W. Känzig, *Helv. Phys. Acta* **1975**, *48*, 743–785.
- [42] A. U. Khan, S. D. Mahanti, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2271–2278.
- [43] M. Ziegler, H. R. Meister, W. Känzig, *Helv. Phys. Acta* **1975**, *48*, 599–607.
- [44] S. D. Mahanti, A. U. Khan, *Solid State Commun.* **1976**, *18*, 159–162.
- [45] M. Ziegler, M. Rosenfeld, W. Känzig, P. Fischer, *Helv. Phys. Acta* **1976**, *49*, 57–90.
- [46] M. Rosenfeld, M. Ziegler, W. Känzig, *Helv. Phys. Acta* **1978**, *51*, 298–320.
- [47] G. Kemeny, S. D. Mahanti, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 2961–2963.
- [48] M. Labhart, D. Raoux, W. Känzig, *Helv. Phys. Acta* **1977**, *50*, 602–603.
- [49] M. Labhart, D. Raoux, W. Känzig, M. A. Bösch, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 53–70.

- [50] S. D. Mahanti, G. Kemeny, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 2105–2117.
- [51] M. A. Bösch, M. E. Lines, M. Labhart, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 140–143.
- [52] G. Kemeny, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, D. Sahu, *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 5222–5228.
- [53] M. E. Lines, M. A. Bösch, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 263–270.
- [54] M. E. Lines, *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 5248–5259.
- [55] S. Biljana, *Thermochimica Acta* **1985**, *92*, 231–234.
- [56] E. Bertel, F. P. Netzer, G. Rosina, H. Saalfeld, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 6082–6086.
- [57] M. Pedio, M. Benfatto, S. Aminpirooz, J. Haase, *Europhys. Lett.* **1993**, *21*, 239–244.
- [58] R. M. Kadam, M. D. Sastry, *Phase Transitions A* **1997**, *60*, 79–87.
- [59] T. R. Krawietz, D. K. Murray, J. F. Haw, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8779–8785.
- [60] H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609–3620.
- [61] A. D. McElroy, J. S. Hashman, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1798–1799.
- [62] E. I. Latysheva, É. N. Cherkasov, S. A. Tokareva, N. G. Velikova, I. I. Vol'nov, *Bull. Acad. Sci. SSR Chimija* **1974**, *23*, 1610–1612.
- [63] D. T. Sawyer, T. S. Calderwood, K. Yamaguchi, C. T. Angelis, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2577–2583.
- [64] W. Hesse, M. Jansen, *Dissertation Hesse: Neue ionische Ozonide*, Universität Bonn, **1990**.
- [65] K. Yamaguchi, T. S. Calderwood, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1289–1290.

- [66] A. M. Phipps, D. N. Hume, *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1755–1762.
- [67] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063–5070.
- [68] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 320–326.
- [69] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290–296.
- [70] K. M. Harmon, N. J. D. Santis, D. O. Brandt, *J. Mol. Struct.* **1992**, *265*, 47–57.
- [71] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441–449.
- [72] T. Steiner, *Cryst. Rev.* **1996**, *6*, 1–57.
- [73] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, **1999**.
- [74] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [75] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565–573.
- [76] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, A. Maulitz, M. Y. Antipin, P. R. Mallinson, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5794–5799.
- [77] R. W. Berg, *Spectrochim. Acta, Part A* **1978**, *34*, 655–659.
- [78] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. Bau, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3411–3414.
- [79] Z. Deng, D. E. Irish, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11169–11177.
- [80] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, **1932**.
- [81] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, **1999**.
- [82] H. R. Zeller, W. Känzig, *Helv. Phys. Acta* **1967**, *40*, 845–872.
- [83] S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3229–3232.

- [84] S. Ling-Chung, K. D. Sales, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 662.
- [85] M. J. Travers, D. C. Cowles, G. B. Ellison, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *164*, 449–455.
- [86] R. R. Smardzewski, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1327–1333.
- [87] L. Andrews, R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 2258–2261.
- [88] L. Andrews, J.-T. Hwang, C. Trindle, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1065–1073.
- [89] R. R. Smardzewski, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 801–804.
- [90] H. M. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4191–4241.
- [91] W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein, J. Rolfe, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *26*, 543–545.
- [92] R. Baumann, H. U. Beyeler, W. Känzig, *Helv. Phys. Acta* **1971**, *44*, 252–278.
- [93] R. S. Johnston, E. D. Osgood, R. R. Miller, *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 511–513.
- [94] J. A. Fee, J. S. Valentine, in A. M. Michelson, J. M. McCord, I. Fridovich (Eds.) *Superoxide and Superoxide Dismutases*, Academic Press, New York, **1977**.
- [95] W. Känzig, M. H. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *3*, 509–510.
- [96] R. T. Shuey, H. R. Zeller, *Helv. Phys. Acta* **1967**, *40*, 873–886.
- [97] P. H. Kasai, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3322–3327.
- [98] D. M. Lindsay, D. A. Garland, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6158–6161.
- [99] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4532–4535.
- [100] A. Sommer, *Nature* **1943**, *152*, 215.
- [101] W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 57–62.
- [102] U. Zachwieja, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 1095–1097.



- [103] W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **1962**, *125*, 1297–1299.
- [104] F. Wooten, G. A. Condas, *Phys. Rev.* **1963**, *131*, 657–659.
- [105] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3723–3728.
- [106] H. Hoshino, R. W. Schmutzler, F. Hensel, *Phys. Lett.* **1975**, *51A*, 7–8.
- [107] K. D. Krüger, R. W. Schmutzler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 816–818.
- [108] H. Overhof, R. Fischer, M. Vulli, F. Hensel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 871–874.
- [109] F. Knecht, R. Fischer, H. Overhof, F. Hensel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 905–906.
- [110] G. A. Tinelli, D. F. Holcomb, *J. Solid State Chem.* **1978**, *25*, 157–168.
- [111] B. Busse, K. G. Weil, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 664–669.
- [112] B. Busse, K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 309–313.
- [113] G. H. Grosch, K.-J. Range, *J. Alloys Compd.* **1996**, *233*, 30–38.
- [114] T. Saue, K. Faegri, T. Helgaker, O. Gropen, *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 937–950.
- [115] C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1107–1108.
- [116] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 201–206.
- [117] C. Feldmann, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1045–1046.
- [118] A. Pantelouris, G. Küper, J. Hormes, C. Feldmann, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11749–11753.
- [119] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 607–608.
- [120] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3194–3196.

- [121] A.-V. Mudring, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 29–36.
- [122] P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Is Gold a Pseudo-Halogene? (Poster)*, Eurochem, Toulouse, **2002**.
- [123] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, *216*, 325.
- [124] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 433–436.
- [125] G. Kienast, J. Verma, *Z. anorg. allg. Chem.* **1961**, *310*, 143–169.
- [126] U. Zachwieja, in H. Schmidbaur (Ed.) *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, John Wiley & Sons, **1999**, 495–509.
- [127] R. B. King, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 202–210.
- [128] J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 738–739.
- [129] P. F. Henry, M. T. Weller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3040–3041.
- [130] W. J. Peer, J. J. Lagowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6260–6261.
- [131] T. H. Teherani, W. J. Peer, J. J. Lagowski, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7768–7769.
- [132] R. Jagannathan, D. B. Wallace, J. J. Lagowski, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 113–114.
- [133] A.-V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J. P. Prates Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 128–132.
- [134] R. J. Batchelor, T. Birchall, R. C. Burns, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2009–2015.
- [135] J. D. McCullough, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 1067–1070.
- [136] Y. Wang, L. D. Calvert, S. K. Brownstein, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 1523.
- [137] D. J. Evans, D. L. Hughes, *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 1452–1454.
- [138] K. M. Harmon, A. C. Webb, *J. Mol. Struct.* **1999**, *508*, 119–128.

- [139] F. E. Wagner, *persönliche Mitteilung*, **2001**.
- [140] E. Wiberg, H. Neumaier, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, *1*, 35–37.
- [141] R. Wormuth, R. W. Schmutzler, *Thermochim. Acta* **1990**, *160*, 97–102.
- [142] R. Erdmann, R. Wormuth, R. W. Schmutzler, *Mater. Sci. Forum* **1991**, *73*, 45–52.
- [143] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 1907–1912.
- [144] A. Kempf, R. W. Schmutzler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 5–9.
- [145] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Dissertation Mudring: Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Auriden, Auraten und Auridauraten*, Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, **2001**.
- [146] G. Stollhoff, *persönliche Mitteilung*, **2003**.
- [147] D. Kedziera, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1096–1102.
- [148] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, New York, **1984**.
- [149] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, New York, **1995**.
- [150] G. K. Wertheim, R. L. Cohen, G. Crecelius, K. W. West, J. H. Wernick, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 860–866.
- [151] M. Kuhn, A. Bzowski, T. K. Sham, *Hyperfine Interactions* **1994**, *94*, 2267–2272.
- [152] A. Bzowski, Y. M. Yiu, T. K. Sham, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 9515–9520.
- [153] D. T. Jiang, T. K. Sham, P. R. Norton, S. M. Heald, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 3709–3712.
- [154] C. A. Wurtz, *Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquée, Vol. II*, **1868**.
- [155] A. Bayer, V. Villiger, *Ber.* **1902**, *35*, 3038–3039.

- [156] I. A. Kazarnovskii, G. P. Nikol'skii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1949**, *64*, 69–72.
- [157] I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 168–169.
- [158] A. J. Kacmarek, J. M. McDonough, I. J. Solomon, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 659–661.
- [159] V. G. Kuznetsov, V. M. Bakulina, S. A. Tokareva, A. N. Zimina, *Zh. Strukt. Khim.* **1964**, *5*, 142–144.
- [160] K. Herman, P. A. Giguère, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 1746–1753.
- [161] I. I. Vol'nov, S. A. Tokareva, V. N. Belevskii, V. I. Klimanov, G. P. Pilipenko, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim.* **1972**, *6*, 1235–1240.
- [162] I. I. Vol'nov, S. A. Tokareva, G. P. Pilipenko, V. I. Klimanov, V. N. Belevskii, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim.* **1973**, *9*, 2138–2139.
- [163] M. S. Dobrolyubova, V. Y. Dudarev, V. A. Sarin, A. B. Tsentsiper, *Russ. Chem. Bull.* **1973**, 145–146.
- [164] I. A. Kazarnovskii, N. P. Lipikhin, *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **1976**, *231*, 1155–1158.
- [165] A. F. Morkovnik, O. Y. Okhlobystin, *Russ. Chem. Rev.* **1979**, *48*, 1055–1075.
- [166] I. A. Kazarnovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1980**, *251*, 1410–1430.
- [167] R. H. Wood, L. A. D'Orazio, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2562–2563.
- [168] J. M. Sichel, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2124–2128.
- [169] P. A. Giguère, K. Herman, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3941–3943.
- [170] I. I. Vol'nov, E. I. Sokevin, V. N. Matreevi, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1962**, 1127.
- [171] M. M. Cosgrove, M. A. Collins, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 989–992.
- [172] S. Schlick, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 654–661.

- [173] D. W. Hayden, D. C. McCain, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 171–174.
- [174] E. C. D. Silva, G. M. Gualberto, H. Vargas, C. Rettori, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 138–139.
- [175] J. M. de Siebenthal, H. Bill, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 40–44.
- [176] S. V. Doorslaer, P. Moens, F. Callens, P. M. R. Verbeeck, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *10*, 87–102.
- [177] R. C. Spiker, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 1851–1862.
- [178] L. Andrews, R. C. Spiker, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 1863–1871.
- [179] L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4487–4488.
- [180] D. M. Thomas, L. Andrews, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, *50*, 220–234.
- [181] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4465–4469.
- [182] E. S. Prochaska, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 6782–6793.
- [183] D. E. Tevault, R. L. Mowery, R. A. D. Marco, R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 4342–4346.
- [184] S. M. Sonchik, L. Andrews, K. D. Carlson, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5269–5273.
- [185] T. R. Burkholder, J. T. Yustein, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10189–10195.
- [186] G. S. Zhdanova, Z. V. Zvonkova, *Zhur. Fis. Khim.* **1951**, *25*, 100–101.
- [187] P. Smith, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1471–1472.
- [188] L. V. Azároff, I. Corvin, *Proc. Nat. Acad. Sci. (US)* **1963**, *49*, 1–5.
- [189] V. M. Bakulina, I. I. Vol'nov, V. V. Matveev, A. N. Zimina, *Zh. Struktur. Khim.* **1966**, *7*, 851–854.
- [190] V. A. Sarin, V. Y. Dudarev, M. S. Dobrolyu, *Kristallografiya* **1974**, *19*, 74–79.

- [191] W. Schnick, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 54–55.
- [192] W. Schnick, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *532*, 37–46.
- [193] W. Schnick, M. Jansen, *Rev. Chim. Min.* **1987**, *24*, 446–456.
- [194] M. Jansen, W. Hesse, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, *560*, 47–54.
- [195] M. Jansen, W. Assenmacher, *Z. Krist.* **1991**, *194*, 315–318.
- [196] G. Steffen, W. Hesse, M. Jansen, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1923–1926.
- [197] W. Koch, G. Frenking, G. Steffen, D. Reinen, M. J. W. Assenmacher, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1271–1277.
- [198] W. Assenmacher, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 661–666.
- [199] H. Lueken, M. Deussen, M. Jansen, W. Hesse, W. Schnick, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, *553*, 179–186.
- [200] T. Kellersohn, N. Korber, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11254–11258.
- [201] W. Hesse, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1990**, *590*, 48–54.
- [202] R. K. Gosavi, P. Raghunathan, O. P. Strausz, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1985**, *133*, 25–35.
- [203] T. J. Dines, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1087–1092.
- [204] P. Borowski, B. O. Roos, S. C. Racine, T. J. Lee, S. Carter, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 266–273.
- [205] T. Tsuneda, H. Nakano, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6520–6528.
- [206] Q. Cui, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7684–7694.
- [207] E. S. Huyser, D. S. McBain, *Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc.* **1982**, *184*, 142 (ORGN).
- [208] L. M. Stephenson, M. B. Zielinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5819–5820.

- [209] V. V. Shereshovets, N. M. Korotaeva, A. S. Vorob'ev, V. D. Komissarov, I. I. Furlei, *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 1567–1571.
- [210] V. V. Shereshovets, N. M. Korotaeva, F. F. Khizbullin, L. M. Khalilov, N. A. Mukmeneva, V. D. Komissarov, G. A. Tolstikov, *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 1663–1665.
- [211] H. Falk, J. Leimhofer, *Monatshefte Chemie* **1995**, *126*, 85–90.
- [212] D. V. Kazakov, N. N. Kabalnova, V. V. Shereshovets, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 439–444.
- [213] A. Dimitrov, K. Seppelt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *8*, 1929–1932.
- [214] A. Dimitrov, B. Ziemer, W.-D. Hunnius, M. Meisel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2588–2590.
- [215] R. J. Blint, M. D. Newton, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 6220–6228.
- [216] J. L. Arnau, P. A. Giguère, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 270–273.
- [217] J. Cerkovnik, B. Plesnicar, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12169–12170.
- [218] C. F. Jackels, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5768–5779.
- [219] K. Sudlow, A. A. Woolf, *J. Fluor. Chem.* **1995**, *73*, 47–50.
- [220] J. Koller, B. Plesnicar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2470–2472.
- [221] M. Speranza, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6140–6151.
- [222] B. Plesnicar, J. Cerkovnik, T. Tekavec, J. Koller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8005–8006.
- [223] M. Speranza, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7535–7536.
- [224] A. Julg, Y. Ozias, *Phys. Chem. Minerals* **1985**, *12*, 307–310.
- [225] S. E. Novick, P. C. Engelking, P. L. Jones, J. H. Futrell, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2652–2662.

- [226] D. L. Albritton, I. Dotan, G. E. Streit, D. W. Fahey, F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 6614–6618.
- [227] L. J. Wang, S. B. Woo, E. M. Helmy, *Phys. Rev. A* **1987**, *35*, 759–763.
- [228] M. C. Garner, C. R. Sherwood, K. A. Hanold, R. E. Continetti, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *248*, 20–26.
- [229] D. W. Arnold, C. Xu, E. H. Kim, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 912–922.
- [230] A. K. Luong, T. G. Clements, R. E. Continetti, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10237–10243.
- [231] B. L. Gall, L. M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2199–2204.
- [232] J. Holcman, K. Sehested, E. Bjergbakke, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2069–2072.
- [233] K. Sehested, J. Holcman, E. Bjergbakke, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2066–2069.
- [234] V. V. Shereshevets, R. K. Yanbaev, *Bull. Acad. Sci. USSR (Div. Chem. Sci.)* **1988**, *37*, 2601.
- [235] Y. Su, G. N. R. Tripathi, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 388–394.
- [236] M. C. Gonzalez, D. O. Mártire, *Wat. Sci. Tech.* **1997**, *35*, 49–55.
- [237] M. C. Gonzalez, D. O. Mártire, *Int. J. Chem. Kin.* **1997**, *29*, 589–597.
- [238] D. Mártire, M. C. Gonzalez, *Int. J. Chem. Kin.* **1998**, *30*, 491–496.
- [239] N. Korber, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *22*, 1654–1655.
- [240] W. Hesse, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1388–1389.
- [241] W. Hesse, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4380–4385.
- [242] W. Assenmacher, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 431–434.



- [243] W. Assenmacher, M. Jansen, *Z. Krist.* **1995**, *210*, 704.
- [244] W. Klein, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*, 136–140.
- [245] W. Assenmacher, M. Jansen, *Dissertation Assenmacher: Ein neuer Beitrag zur Chemie ionischer Ozonide*, Universität Bonn, **1994**.
- [246] A. R. Forrester, V. Purushotham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 211–217.
- [247] F. W. Klein, M. Jansen, *Dissertation Klein: Über Ozonide der Alkali- und Erdalkalimetalle*, Universität Bonn, **2000**.
- [248] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1376–1378.
- [249] W. Klein, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2000**, *56b*, 287–292.
- [250] G. S. Hiers, *Org. Syn., Coll. Vol. I* **1956**, 550–551.
- [251] R. L. Shriner, C. N. Wolf, *Org. Syn., Coll. Vol. IV* **1963**, 910–913.
- [252] E. C. Ashby, D. M. Al-Fekri, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 275–292.
- [253] C. M. Beck, Y.-J. Park, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **1998**, 693–694.
- [254] I. A. Guzei, J. Roberts, D. A. Saulys, *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, m141–m143.
- [255] N. Korber, M. Jansen, *Dissertation Korber: Neue präparative Zugänge zu ionischen Ozoniden*, Universität Bonn, **1992**.
- [256] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2266–2288.
- [257] P. W. Atkins, M. C. R. Symons, *The Structure of Inorganic Radicals*, Elsevier, Amsterdam, **1967**.
- [258] G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2002**, *E58*, o546–o547.
- [259] B. D. Sharma, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 818–819.

- [260] J. O. Thomas, R. Tellgren, I. Olovsson, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2540–2549.
- [261] J. A. Kaduk, *Z. Krist.* **1993**, *205*, 319–320.
- [262] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178.
- [263] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 33–38.
- [264] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2000**.
- [265] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837–838.
- [266] G. M. Sheldrick, *SHELXS97 - Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [267] G. M. Sheldrick, *SHELXL97 - Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [268] A. Larson, R. V. Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **2000**.
- [269] G. P. Lazos, B. M. Hoffmann, C. G. Franz, *POWFIT (QCPE no. 265) Programm für anisotrope ESR-Spektrensimulation*, Indiana University Bloomington, USA, **1996**.
- [270] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 1008.
- [271] A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* **1973**, *395*, 301–319.
- [272] W. Assenmacher, M. Jansen, *Diplomarbeit Assenmacher: Untersuchungen an ionischen Ozoniden*, Universität Bonn, **1990**.
- [273] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band II*, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [274] T. A. Wright, *Metals and Alloys* **1932**, *3*, 146.
- [275] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25* **1974**, *11*, 35.

# Danksagung

Einer Reihe von Personen möchte ich für ihre Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit meinen Dank aussprechen. Es sind

meine Eltern und meine Geschwister Kim, Vanessa und Patrick,

Prof. Dr. Martin Jansen für die interessante Themenstellung, stets stimulierende Diskussionen und den großen Freiraum bei der Ausgestaltung des Themas,

Prof. Dr. Thomas Schleid für die Anfertigung des Mitberichts,

Sanela Kevrić, nicht nur für ihre unermüdliche und enthusiastische Unterstützung bei den präparativen Arbeiten, deren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit nicht überschätzt werden kann, sondern insbesondere auch für ihre Freundschaft in der schwierigen Zeit in der Endphase dieser Arbeit,

Prof. Friedrich E. Wagner für die Aufnahme der Mößbauerspektren,

Dr. Reinhard Kremer für Unterstützung bei der Aufnahme der EPR-Spektren und zahlreiche anregende und kurzweilige Diskussionen,

Eva Brücher für die Durchführung der Messungen der magnetischen Suszeptibilität,

Dr. Oliver Oeckler für die Datensammlung auf dem IPDS-Diffraktometer und Diskussionen über kristallografische Probleme,

Dr. Jürgen Nuss für Ratschläge bei der Durchführung von Einkristallstrukturanalysen,

Dr. Hans Vogt für die Aufnahme von Ramanspektren,

die Mitarbeiter der Glaswerkstatt des Max-Planck-Instituts, insbesondere Helmut Kammerlander und Frank Schreiber, für ihre stets zügige und zuvorkommende Unterstützung bei den präparativen Arbeiten und zahlreiche hilfreiche Anregungen bei

der Entwicklung von Glasgeräten,

Dr. Dieter Fischer für viele Diskussionen und die Durchsicht der Arbeit,

das Team der Bibliothek der Max-Planck-Institute, insbesondere Ingeborg Jaiser und Daniela Kabinova, und die Informationsvermittlung der Institute der Chemisch-Physikalisch-Technischen-Sektion der Max-Planck-Gesellschaft, Dr. Werner Marx und Dr. Hermann Schier,

Dr. Claus Irslinger, der guten Seele des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, dafür dass ich während meiner Zeit als Doktorandensprecher seine kontinuierliche Unterstützung in allen die Doktoranden des MPI betreffenden Belangen erleben durfte,

Dr. Ralf Vogelgesang und Dr. Ulrike Vogelgesang, Dr. Oliver Leifeld, Dr. Holger Friedrich und Ortrud Buresch, die ein Vorbild an Selbstbewusstsein und persönlicher Integrität ist,

und alle Mitglieder der Gruppe von Prof. Dr. Martin Jansen und Angehörige der Max-Planck-Institute für Festkörperforschung und Metallforschung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

# Liste der Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Fachkonferenzen vorgestellt:

1. P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Tetramethylphosphonium Hydrogen Carbonate*, *Acta Crystallogr. E* **2002**, 58, o1003-o1004.
2. P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Is Gold a Pseudo-Halogen?*, Posterbeitrag *Eurochem* **2002**, Toulouse.
3. P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Synthesis and Crystal Structure Determination of Tetramethylammonium Auride*, *Chem. Commun.* **2001**, 2208-2209.
4. P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Reliable Bond Length Determination of the Hyperoxide Ion*, Posterbeitrag *7th European Conference On Solid State Chemistry* **1999**, Madrid.

