

Solvothermale Synthese neuer Molybdän- und Wolframchalkogenide

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Jan Ellermeier

Kiel, März 2002

Referent: Prof. Dr. W. Bensch
Korreferent: Prof. Dr. F. Tuzek
Tag der mündlichen Prüfung: 08.05.2002
Zum Druck genehmigt: Kiel, 08.05.2002

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
Die Solvothermalsynthese	1
Solvothermale Präparation von Festkörpern	2
Solvenseigenschaften	4
Molybdän- und Wolframsulfide	5
Binäre Molybdänsulfide	5
Strukturvielfalt von Molybdänchalkogenidanionen	7
Oxothiomolybdatanionen	12
Thiowolframate	15
Bedeutung von Thiomolybdaten und –wolframaten	17
Hydrotreating Catalysts	20
2. Experimentelles	23
Syntheseapparaturen	23
Versuchsdurchführungen	24
Verwendete Chemikalien und Geräte	25
3. Verbindungen mit $[M(en)_3]^{2+}$-Kationen	27
Struktur von $Ni(en)_3MoS_4$ und $Co(en)_3MoS_4$	27
Synthese und Struktur von $Mn(en)_3MoS_4$, $Ni(en)_3WS_4$ und $Mn(en)_3WS_4$	29
<i>Mn(en)₃MoS₄</i>	29
<i>Ni(en)₃WS₄</i>	32
<i>Mn(en)₃WS₄</i>	36
Optische Spektren von $Mn(en)_3MoS_4$, $Ni(en)_3WS_4$ und $Mn(en)_3WS_4$	38
Thermische Untersuchungen an den Tetrathiomolybdaten und –wolframaten	42
<i>Ni(en)₃MoS₄</i>	43
<i>Co(en)₃MoS₄</i>	53
<i>Mn(en)₃MoS₄</i>	56
<i>Ni(en)₃WS₄</i>	58
Zusammenfassung der thermischen Experimente an Verbindungen des Typs $\ddot{U}M(en)_3MS_4$ ($\ddot{U}M = Mn, Co, Ni, M = Mo, W$)	60
Synthese und Struktur von $Ni(en)_3WOS_3$	62
Optische Eigenschaften von $Ni(en)_3WOS_3$	66
4. Halogenhaltige Verbindungen mit $[M(en)_3]^{2+}$-Kationen	68
Synthese von $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ und $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$	68
Struktur von $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ und $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$	69

<i>[Ni(en)₃]₃[MoS₄]Br₄ · 2 en</i>	69
<i>[Ni(en)₃]₃[WS₄]Br₄ · 2 en</i>	76
5. Verbindungen mit [M(dien)₂]²⁺-Kationen	82
Synthese und Struktur von Ni(dien) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₆]	83
Synthese von Mn(dien) ₂ [MoS ₄] und Mn(dien) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₆]	88
Struktur von Mn(dien) ₂ [MoS ₄] und Mn(dien) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₆]	89
Optische Eigenschaften von Ni(dien) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₆], Mn(dien) ₂ [MoS ₄] und Mn(dien) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₆]	96
Thermische Eigenschaften von Ni(dien) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₆], Mn(dien) ₂ [MoS ₄] und Mn(dien) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₆]	100
6. Halogenhaltige Verbindungen mit [M(dien)₂]²⁺-Kationen	106
Synthese von [Ni(dien) ₂] ₂ [MoS ₄]Br ₂ und [Mn(dien) ₂] ₂ [MoS ₄]Br ₂	106
Struktur von [Ni(dien) ₂] ₂ [MoS ₄]Br ₂ und [Mn(dien) ₂] ₂ [MoS ₄]Br ₂	107
7. Verbindungen mit Tris(2-aminoethyl)amin	113
Synthese und Struktur von [Ni(tren)(en)]MoS ₄	116
Optische Eigenschaften von [Ni(tren)(en)]MoS ₄	120
Thermische Eigenschaften von [Ni(tren)(en)]MoS ₄	122
Synthese und Struktur von [Ni(tren) ₂]WS ₄	124
Optische Eigenschaften von [Ni(tren) ₂]WS ₄	128
Thermische Eigenschaften von [Ni(tren) ₂]WS ₄	129
Synthese und Struktur von [Co ₂ (tren) ₃](MoS ₄) ₂	131
Optische Eigenschaften von [Co ₂ (tren) ₃](MoS ₄) ₂	136
Thermische Eigenschaften von [Co ₂ (tren) ₃](MoS ₄) ₂	137
Synthese und Struktur von [Ni ₂ (tren) ₃](Mo ₂ O ₂ S ₆) ₂ · 2.75 H ₂ O	139
Synthese und Struktur von [Mn ₂ (tren) ₃](Mo ₂ O ₂ S ₆) ₂ · 1.30 H ₂ O	147
Optische Eigenschaften von [Ni ₂ (tren) ₃](Mo ₂ O ₂ S ₆) ₂ · 2.75 H ₂ O und [Mn ₂ (tren) ₃](Mo ₂ O ₂ S ₆) ₂ · 1.30 H ₂ O	157
Thermische Eigenschaften von [Ni ₂ (tren) ₃](Mo ₂ O ₂ S ₆) ₂ · 2.75 H ₂ O und [Mn ₂ (tren) ₃](Mo ₂ O ₂ S ₆) ₂ · 1.30 H ₂ O	161
8. Zusammenfassung und Ausblick	164
9. Danksagung	173
10. Anhang	174
11. Literatur	290

1. Einleitung

Die Solvothermalsynthese [1, 2]

Die Suche nach Festkörpern mit interessanten physikalischen und strukturellen Eigenschaften hat dazu geführt, daß eine große Anzahl verschiedener Darstellungsmethoden neu entwickelt und bereits etablierte Synthesetechniken verbessert wurden. Von besonderer Bedeutung ist, neben den Sol-Gel-Methoden, keramischen Methoden, Gasphasenabscheidung (CVD), Mikrowellensynthese und Precursor-Methoden, das Solvothermalverfahren [3]. Bei diesem Verfahren werden die Ausgangsstoffe in einem verschlossenen druckfesten Gefäß, einem sogenannten Autoklaven, mit einem oder mehreren Lösungsmitteln erhitzt, wobei sich ein autogener Druck aufbaut.

Diese Synthesemethode ist aus der Hydrothermalsynthese hervorgegangen, die mit Wasser als Reaktionsmedium bei Temperaturen oberhalb 100°C und Drücken >1bar arbeitet. Früher wurde zwischen hydrothermalen und pneumatolytischen Bedingungen unterschieden. Da jedoch keine Diskontinuitäten beim Überschreiten des kritischen Punktes beobachtet werden, wird diese Unterscheidung heute nicht mehr gemacht. Auch in der Erdkruste treten hydrothermale Bedingungen auf: Zahlreiche Minerale, wie die natürlich vorkommenden Zeolithe, sind durch solche Reaktionsvorgänge im Erdmantel gebildet worden. Darum wurden die ersten Grundlagen der Solvothermalsynthese auch von Geowissenschaftlern erarbeitet, welche die Bildung von Mineralien schon Mitte des 19. Jahrhunderts untersucht haben. Schafhäütel (1845) [4] und de Sénarmont (1851) [5] stellten zahlreiche Mineralien wie Quarz und mineralische Carbonate und Sulfate her.

Die erste und bedeutendste Anwendung hydrothermaler Kristallzucht ist die industrielle Zucht von Quarz-Einkristallen zur Erzeugung von Schwingquarzen. Sie finden wegen der Piezoelektrizität in der Uhren-, Optik- und der Elektronikindustrie Anwendung. Die Weltjahresproduktion des auf diese Weise hergestellten Quarzes beträgt einige hundert Tonnen.

Die Reaktionen zur Kristallzucht stellen einen Spezialfall chemischer Transportreaktionen dar [6]. Die Reaktion findet in einem Druckautoklaven mit einem Temperaturgradienten statt. Bei 400°C wird eine wäßrige Lösung mit SiO₂ gesättigt. Durch Konvektion im Reaktionsgefäß wird die gesättigte Lösung in den kühleren

Autoklaventeil transportiert, wo sich bei 380°C an einem Impfkristall sehr reines trigonales α -Quarz abscheidet.

Weitere wichtige technische Anwendungen sind die Darstellung von Edelsteinen, CrO_2 -Pigmenten und die Aluminiumhydroxidherstellung beim sogenannten Bayer-Verfahren [7].

Solvothermale Präparation von Festkörpern

Heute wird die Solvothermalsynthese nicht mehr nur zur Züchtung von Einkristallen verwendet, sondern ist eine wichtige präparative Methode in der Festkörperchemie. Die klassischen Hochtemperaturmethoden arbeiten bei hohen Temperaturen (>600°C) um eine genügende Diffusion der reagierenden Ausgangsstoffe zu gewährleisten. Solvothermalsynthesen arbeiten in einem Temperaturbereich von 100 - 400°C, welcher bei deutlich tieferen Temperaturen liegt als bei den keramischen Methoden.

Die Vorteile der Solvothermalsynthese gegenüber den Hochtemperaturmethoden sind:

- Unter solvothermalen Bedingungen lassen sich Verbindungen mit ungewöhnlichen und schwierig einstellbaren Oxidationsstufen gewinnen. Das bekannteste Beispiel ist das CrO_2 , welches Chrom in der Oxidationsstufe +4 enthält und aus den Oxiden Cr_2O_3 und CrO_3 unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert wird. Chromdioxid wird wegen seiner ferromagnetischen Eigenschaften als Speichermedium in Video- und Audiobändern eingesetzt.
- Bei hohen Temperaturen bilden sich meistens die thermodynamisch stabilen Produkte. In den Strukturen sind die Atome/Ionen dicht gepackt, da Ausgangsverbindungen mit hochmolekularen Baueinheiten bei diesen hohen Temperaturen in kleinere Bruchstücke zerfallen. Bei der Solvothermalsynthese reichen die Temperaturen aus, um eine schnelle Diffusion der Ausgangsstoffe zu ermöglichen, allerdings bleiben komplexere Moleküle bei diesen Bedingungen oft intakt und es können sich metastabile, kinetisch stabilisierte Verbindungen mit interessanten Strukturen und Eigenschaften bilden.

Für solvothermalen Reaktionen ist eine Mindestlöslichkeit von ca. 2 - 5% erforderlich. Bei schwerlöslichen Ausgangsstoffen wie Metallen, Metallsalzen, Sulfiden oder Oxiden reichen aber die Temperaturen und der Druck nicht aus, die Substanzen in hinreichender Konzentration im Lösungsmittel aufzulösen. Durch Zusatz leicht löslicher Komponenten wie Säuren, Basen oder anderer komplexbildender Stoffe kann die Löslichkeit verbessert werden. Diese Mineralisatoren genannten Stoffe überführen die schwerlöslichen Verbindungen in Verbindungen welche sich leichter lösen. Als Mineralisatoren eignen sich viele anorganische Ionen wie $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{OH}]^-$, $[\text{S}_n]^{2-}$ und $[\text{NH}_4]^+$ [8]. Ein Beispiel ist die Zugabe von Alkalisulfiden oder -hydrogensulfiden, um Antimonsulfid Sb_2S_3 als Thioantimonat(III)-Ion in Lösung zu bringen.

Die Produktbildung wird durch zahlreiche Parameter beeinflusst. Hierzu zählen die Reaktionsdauer und -temperatur, der pH-Wert in der Reaktionslösung, die Polarität und die Viskosität des Lösungsmittels. Eine geringere Viskosität des Lösungsmittels ermöglicht eine schnellere Diffusion der Ausgangssubstanzen und kann dadurch die Reaktionsdauer erheblich verkürzen.

Eine weitere wichtige Rolle bei der Solvothermalsynthese spielt die Wahl des Gefäßmaterials. Dabei sind das Korrosionsverhalten unter Versuchsbedingungen und die Gefahr einer unerwünschten Kontaminierung der Reaktionsprodukte zu beachten. Häufig verwendete Gefäßmaterialien sind Stähle, Teflon, Glas und Quarzglas. Oft werden Autoklaven aus Werkzeugstahl verwendet, welche mit korrosionsbeständigen Edelmetallen oder mit Teflon ausgekleidet sind [9]. Alle Materialien haben ihre besonderen Vor- und Nachteile, die Wahl des Materials richtet sich nach den Reaktionsbedingungen. So läßt sich bei der Verwendung von Glas- oder Quarzampullen die Reaktion *in-situ* beobachten, allerdings können keine Flußsäure und stark alkalische Lösungen eingesetzt werden, da diese die Gefäße angreifen.

Auch die Variation der Ausgangsstoffe, in elementarer Form oder in Form von Verbindungen, und der Einsatz strukturdirigierender Lösungsmittel bzw. Kationen (Template) haben ein wichtigen Einfluß auf die gebildeten Produkte.

Solvenseigenschaften [10]

Aus der historischen Entwicklung der Solvothermalsynthese ergibt sich, daß Wasser das am häufigsten verwendete Lösungsmittel ist. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser und wäßrigen Lösungen sind in dem für Hydrothermalsynthesen wichtigen Druck und Temperaturbereich gut bekannt. Die pVT-Daten von Wasser sind bis 1000°C und 10 kbar experimentell ermittelt und in der Literatur beschrieben [11, 12].

Die Viskosität des Wassers nimmt mit der Temperatur ab. Bei 500°C und 100 bar beträgt sie nur noch 10% des Wertes bei Normalbedingungen [13]. Dies führt zu einer wesentlich größeren Beweglichkeit von Ionen und Molekülen als unter Normalbedingungen [14]. Auch das Auflösen der Ausgangsstoffe und das anschließende Kristallwachstum wird durch die größere Beweglichkeit beschleunigt. Die Dielektrizitätskonstante und die damit verbundene Polarität sind wichtige Eigenschaften des Lösungsmittels. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers nimmt mit steigender Temperatur ab und mit steigenden Drücken zu. Der Einfluß der Temperatur überwiegt gegenüber der Druckabhängigkeit [15].

Für die Solvothermalsynthese ist das Druck-Temperatur-Verhalten des Lösungsmittels extrem wichtig. Der unter den Reaktionsbedingungen entstehende Druck wird vom Füllungsgrad des Autoklaven und den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmt. In wäßrigen Lösungen ist der Dampfdruck im allgemeinen geringer als über reinem Wasser und der kritische Punkt ist zu höheren Temperaturen verschoben. Die kritische Temperatur kann bei konzentrierten Lösungen einige hundert Grad über der von reinem Wasser liegen [1]. Die thermodynamischen Eigenschaften wäßriger Lösungen wurden besonders von Helgeson [16], Cobble [17] und Khodakovsky [18] untersucht. Daten wie Temperaturen und Drücke können aus ihren Übersichtsartikeln entnommen werden. Neben Wasser werden für solvothermale Reaktionen auch diverse andere protische und aprotische organische Lösungsmittel verwendet. Bei den solvothermalen Techniken sind dabei grundsätzlich niedrige Löslichkeiten der Komponenten erwünscht. Die molekularen Bausteine sollen aus der Lösung durch ihre Beteiligung an der Konstruktion von polymeren Ionen am Ort der Kristallisation leicht entfernt werden können. Neben Wasser werden zum Beispiel Alkohole, Acetonitril und eine Vielzahl von Aminen zur Synthese neuer Verbindungen verwendet.

Molybdän- und Wolframsulfide

Binäre Molybdänsulfide

Das wichtigste Molybdänerz und aufgrund seiner interessanten Eigenschaften wohl auch die wichtigste Molybdänverbindung ist Molybdänglanz (Molybdänit) MoS_2 , der sich hauptsächlich in Nordamerika und in Norwegen findet. Molybdänglanz erinnert äußerlich an Bleiglanz. Dies macht auch die Tatsache deutlich, daß das griechische Wort *molybdos* für Blei, das ursprünglich auch für Bleiglanz und ähnlich aussehende Mineralien gebraucht wurde, im Elementnamen Molybdän erhalten geblieben ist, obwohl die Metalle Blei und Molybdän sonst wenig Gemeinsamkeiten aufweisen [7]. Elementares Molybdän wurde erstmals von Scheele 1778 aus Molybdänglanz (über MoO_3 und anschließende Reduktion) gewonnen.

Die wichtigsten kristallographischen Modifikationen von MoS_2 sind das hexagonale 2H- MoS_2 und das rhomboedrische 3R- MoS_2 , die auch beide in der Natur als Molybdänit vorkommen. Kristallines 2H- MoS_2 kann durch Tempern von amorphen Proben zwischen 800 und 1100°C bei einer Reaktionsdauer zwischen zwei Stunden und drei Tagen erhalten werden. Die bemerkenswerten Eigenschaften von MoS_2 beruhen darauf, daß das Molybdän(IV)sulfid eine SMoS Schichtstruktur aufweist und die Schichten nur durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Dies führt dazu, daß Molybdänglanz auf Papier grau abfärbt und auch in Aussehen und anderen Eigenschaften dem Graphit sehr ähnlich ist. MoS_2 findet, ebenfalls wie der Graphit, Verwendung als Schmiermittel [19]. Es kann bei hohen Temperaturen, im Vakuum (Weltall), im Trockenzustand sowie als Suspension in Öl eingesetzt werden.

Weitere Verwendung findet MoS_2 als Elektrodenmaterial für nichtwässrige elektrochemische Zellen. Dabei werden Alkalimetallionen (z.B. Lithium) in die Schichten interkaliert und anschließend bei einer höheren positiven Spannung als das System Li^+/Li reduziert, wobei die Spannungsdifferenz abhängig ist von der Fähigkeit des Wirtsgitters, die überschüssigen negativen Ladungen vom Lithium aufzunehmen [20].

Auf die industriell sehr wichtige Verwendung von MoS_2 als Hydrodesulfurierungs (HDS)-Katalysator wird später eingegangen.

Ein weiteres binäres Molybdänsulfid mit der Zusammensetzung Mo_2S_3 ist bei Temperaturen oberhalb von 610°C stabil, bei Raumtemperatur aber nur metastabil. Die Proben weisen immer einen leichten Überschuß an Molybdän auf ($\sim \text{Mo}_{2.06}\text{S}_3$). Die Darstellung kann sowohl aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis [21] als auch aus einem Gemisch von elementarem Molybdän und MoS_2 erfolgen [22].

Mo_2S_5 zersetzt sich oberhalb von 300°C in Schwefel und das thermisch stabilere MoS_2 [23]. Wie bei den binären Molybdänsulfiden häufig der Fall, wird auch Mo_2S_5 nur röntgenamorph erhalten.

Eine bedeutsame Phase im Mo/S-System ist MoS_3 , welches metastabil ist und nicht aus den Elementen dargestellt werden kann. Der Schwefelgehalt in den Proben variiert, so daß die Formel als $\text{MoS}_{3\pm x}$ angegeben werden kann. Verschiedene Strukturvorschläge wurden diskutiert, die genaue Struktur ist immer noch nicht aufgeklärt. Aufgrund des amorphen Charakters wurde auch diskutiert, ob MoS_3 überhaupt eine definierte Verbindung ist oder vielmehr ein Gemisch aus MoS_2 und elementarem Schwefel [24]. Dies wurde allerdings später widerlegt [25]. Auf der Basis von EXAFS-Untersuchungen konnte das Vorhandensein von Mo-Mo-Bindungen und die Anwesenheit von Polysulfidanionen in der Struktur bestätigt werden [26]. MoS_3 interkaliert ebenso wie MoS_2 leicht Lithium-Ionen und wurde deshalb auch als Elektrodenmaterial in elektrochemischen Zellen untersucht. Eine einfache Synthese des Molybdäntrisulfids geht von dem leicht darstellbaren Tetrathiomolybdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ aus [27], welches thermisch unter Abspaltung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu MoS_3 zersetzt werden kann [28]. DTA-Experimente unter Stickstoffatmosphäre unter Normaldruck haben gezeigt, daß sich MoS_3 unter diesen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 155°C und 280°C bildet. Die Darstellung kann auch unter anderen, sauerstofffreien Atmosphären sowie unter reduzierten Drücken erfolgen. Bei weiterer Temperaturerhöhung zersetzt sich das gebildete MoS_3 wieder zu MoS_2 und Schwefel.

Die Struktur und Eigenschaften von Mo_6S_8 werden am Ende des nächsten Abschnitts im Zusammenhang mit den Chevrelphasen diskutiert. Neben den hier vorgestellten Molybdänsulfiden wurde über weitere Sulfide mit hohem Molybdänanteil, wie Mo_{14}S_5 [29], Mo_{21}S_9 [29], Mo_6S_6 [30], Mo_9S_{11} [30] und $\text{Mo}_{15}\text{S}_{19}$ [31] berichtet.

Strukturvielfalt von Molybdänchalkogenidanionen

Die Thioanionen von Molybdän haben aufgrund ihrer Farbvielfalt schon sehr früh das Interesse der Chemiker geweckt. So untersuchte Berzelius bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts ihre Bildung beim Einleiten von H_2S in eine wässrige Lösung von $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -Ionen [32]. Die Farben der tetraedrisch aufgebauten Anionen reichen vom farblosen $[\text{MoO}_4]^{2-}$ über gelb-orange Töne der $[\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x]^{2-}$ -Ionen bis zum roten $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Ion und bei Verbindungen mit Selen bis zum blauvioletteten $[\text{MoSe}_4]^{2-}$ -Ion. Die

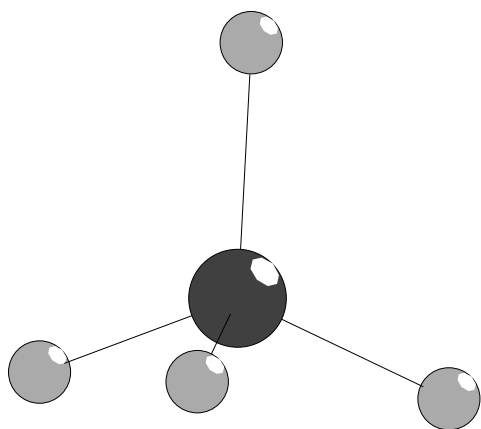


Abb. 1.1: Struktur des tetraedrischen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anions

entsprechenden Wolframverbindungen zeigen ebenfalls eine große Farbvielfalt [33]. Für den präparativ arbeitenden Chemiker von größerer Bedeutung ist aber die strukturelle Vielfalt, die ausgehend von dem $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anion (Abb. 1.1), eine Vielzahl von Thiomolybdaten mit interessanten strukturellen und physikalischen Eigenschaften ermöglicht. Von den reinen Thiomolybdaten ist eine Vielzahl von Verbindungen mit isolierten $[\text{Mo}_x\text{S}_y]^{z-}$ -Anionen synthetisiert worden. Darunter der erste

diskrete Metall-Schwefel-Cluster, das $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anion (Abb. 1.2) [34, 35, 36]. Das Grundgerüst des Anions bilden die drei Molybdänatome, die mit Mo-Mo-Mo-Winkeln von ca. 60° ein fast gleichseitiges Dreieck bilden, welches von einem μ_3 -Schwefelatom überkappt wird. An jedes Mo-Atom ist eine η^2 - S_2 -Einheit gebunden und die drei Mo-Atome sind untereinander neben dem erwähnten μ_3 -S-Atom auch über jeweils eine μ_2 - S_2 -Einheit verbunden [37]. Der mittlere Mo-Mo-Abstand in diesen Clustern beträgt 2.74 \AA und ist typisch für eine Metall-Metall-Bindung, die in zahlreichen mehrkernigen Molybdänclustern gefunden wird. Die

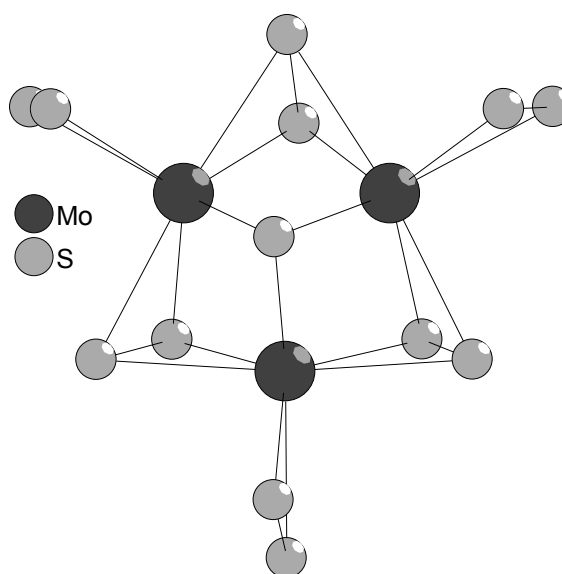


Abb. 1.2: Struktur des $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anions

elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften des $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anions sind gründlich untersucht worden [38]. Es existiert eine große Vielfalt an mehrkernigen Thiomolybdatanionen, die oftmals aus einer zentralen Mo_2S_4 -Einheit aufgebaut sind (s. Abb. 1.3, 1.4), in der zwei Molybdänatome an jeweils ein terminales S-Atom

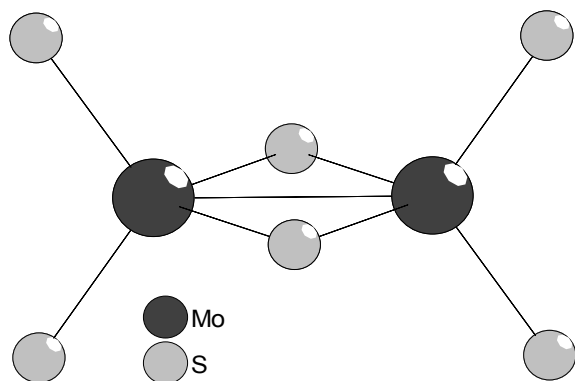


Abb. 1.3: Struktur des $[\text{Mo}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions

gebunden und über zwei μ_2 -S-Einheiten miteinander verbunden sind. Die Umgebung der endständigen Molybdänatome in diesen Thiomolybdatanionen wird dann komplettiert durch Sulfid- (S^{2-}), Persulfid- (S_2^{2-}) und Tetrasulfid- (S_4^{2-}) Liganden. So sind z.B. viele zweikernige $[\text{Mo}_2\text{S}_x]^{2-}$ -Anionen, wie

$[\text{Mo}_2\text{S}_6]^{2-}$ [39], $[\text{Mo}_2\text{S}_7]^{2-}$ [40], $[\text{Mo}_2\text{S}_8]^{2-}$ [41], $[\text{Mo}_2\text{S}_9]^{2-}$ [40], $[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]^{2-}$ [42] und $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ [43] beschrieben worden. Durch Kondensation entstehen dann auch dreikernige Anionen wie das $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anion oder das eher linear aufgebaute $[\text{Mo}_3\text{S}_9]^{2-}$ -Anion [44]. Eine gute und relativ aktuelle Übersicht über die bekannten Thiomolybdat-

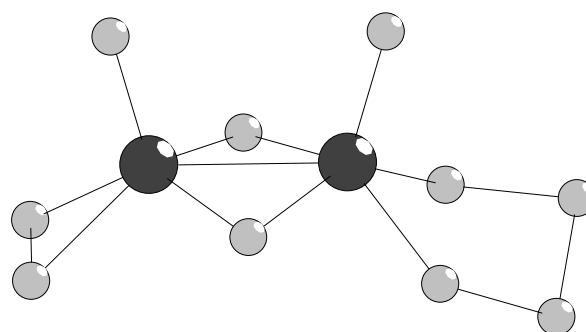


Abb. 1.4: Struktur des $[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]^{2-}$ -Anions

anionen findet sich in Gmelin's Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry [45]. Während die Thiometallate des Molybdäns nicht zur Polymerisation neigen [46], ist es mit Polyselenidanionen Se_x^{2-} gelungen mehrere Einheiten miteinander zu größeren Selenomolybdaten zu kondensieren. Diese größeren Anionen finden sich in den Verbindungen $\text{K}_8\text{Mo}_9\text{S}_{40}$ [47] und in der Verbindung $\text{K}_{12}\text{Mo}_{12}\text{Se}_{56}$ [48]. Während der $[\text{Mo}_9\text{Se}_{40}]^{8-}$ -Cluster als Kondensationsprodukt von drei $[\text{Mo}_3\text{Se}_{13}]^{2-}$ -Anionen mit einem Se^{2-} -Anion aufgefaßt werden kann, besteht der $[\text{Mo}_{12}\text{Se}_{56}]^{12-}$ -Cluster aus vier leicht unterschiedlichen dreikernigen $[\text{Mo}_3\text{Se}_{14}]^{3-}$ -Anionen die miteinander verbunden sind (siehe Abb. 1.5). Neben diesen großen mehrkernigen isolierten Clustern existiert auch ein polymeres $[\text{Mo}_3\text{Se}_{18}]_n^{2n-}$ -Anion [47], welches vier verschiedene Polyselenide enthält (Se^{2-} , Se_2^{2-} , Se_3^{2-} , Se_4^{2-}), obwohl in der Synthese interessanterweise nur das Polyselenid K_2Se_4 eingesetzt wurde. Hierin wird auch die Komplexität der Chemie

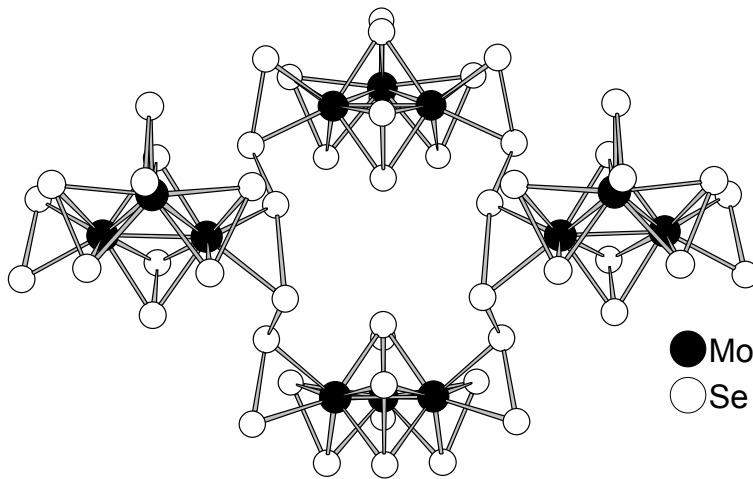


Abb. 1.5: Verknüpfung mehrerer $[\text{Mo}_3\text{Se}_{14}]^{3-}$ -Subcluster in $\text{K}_{12}\text{Mo}_{12}\text{Se}_{56}$

von Polysulfid- und Polyselenid-Anionen in Lösung deutlich. In diesem polymeren Anion sind diskrete $[\text{Mo}_3\text{Se}_7]$ -Einheiten über einen Se_3^{2-} - und über zwei Se_4^{2-} -Liganden verknüpft.

Während es im allgemeinen sehr schwierig ist, Thiomolybdate mit

anderen Übergangsmetallen zu größeren Einheiten zu verknüpfen, gibt es eine Klasse von $[\text{TM}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ -Anionen (TM = Übergangsmetall), in denen die tetraedrischen MoS_4^{2-} -Anionen als Liganden an einem Übergangsmetall fungieren (Abb. 1.6). Diese Tetrathiomolybdatkomplexionen lassen sich beim Zusammengeben einer Metallsalzlösung mit einer Tetrathiomolybdatlösung durch größere Kationen wie z.B. das Tetraphenylphosphonium-Kation $[\text{P}(\text{Ph}_4)]^+$ ausfällen. Diese Komplexe sind für viele Übergangsmetalle untersucht und charakterisiert worden [49, 50].

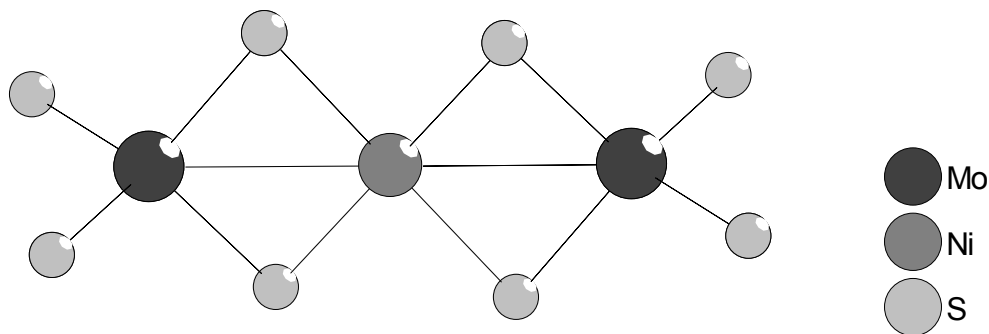


Abb. 1.6: Verknüpfung zweier MoS_4 -Tetraeder im $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ -Anion

Neben den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Thiomolybdaten, die als Kondensationsverbindungen ausgehend vom $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anion zu betrachten sind und weitestgehend unter relativ milden Bedingungen (Solvothermalsynthesen oder Lösungsschemie) dargestellt werden, existiert noch eine Reihe reduzierter Molybdänchalkogenide, die unter Hochtemperaturbedingungen ($\sim 1000^\circ\text{C}$) synthetisiert werden. Diese reduzierten Molybdänchalkogenide enthalten häufig den oktaedrischen Mo_6 -Cluster, der auch in den ternären Chevrel-Verbindungen MMo_6X_8 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Seltenerdmetalle}, \text{Sn}, \text{Pb}, \dots$), ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [51] das strukturbildende Merkmal darstellt. Die Chevrel-Phasen zeichnen sich durch interessante physikalische Eigenschaften wie Supraleitung [52] und ungewöhnliche magnetische Eigenschaften aus [53, 54].

Das charakteristische Strukturmerkmal dieser Verbindungen ist ein Mo_6X_8 -Cluster, in dem die acht X-Atome würfelförmig angeordnet und die sechs Molybdänatome über den Zentren der Würfelflächen lokalisiert sind [55]. Die Würfel sind gegenüber den kristallographischen Achsen verdreht, so daß in der Struktur große Lücken gebildet werden, die von den ternären M-Atomen besetzt werden können. Die ternären Metallatome sitzen dann auf den kristallographischen Achsen. Die bevorzugte Raumgruppe der Chevrelphasen und der binären Ausgangsverbindung Mo_6S_8 ist die rhomboedrische Raumgruppe R-3.

Cluster mit einer größeren Zahl von Metallatomen entstehen hauptsächlich durch die uniaxiale trans-Flächenverknüpfung von oktaedrischen Mo_6 -Einheiten. Ein gutes Beispiel für diesen Kondensationsprozeß ist die Reihe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_{2n-2}\text{Mo}_{6n}\text{X}_{6n+2}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [56], bei der n zwischen zwei und sechs liegen kann. Das erste Glied dieser Reihe ($n = 1$) entspricht dem binären Mo_6X_8 , welches die Wirtstruktur der MMo_6X_8 -Verbindungen bildet. Das letzte Glied ist die eindimensionale Verbindung $\text{M}_2\text{Mo}_6\text{X}_6$ [57], die unendliche Ketten flächenverknüpfter Mo_6 -Oktaeder enthält. Neben den neuartigen Strukturen haben die kondensierten Mo-Cluster-Verbindungen, ebenso wie die Chevrelphasen, interessante physikalische Eigenschaften. So ergaben Untersuchungen der Leitfähigkeit an den Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$ [58] und $\text{Rb}_4\text{Mo}_{18}\text{Se}_{20}$ [59], daß diese als "exotische" Supraleiter eingestuft werden können [60].

Zu der Reihe der Verbindungen des Typs $\text{M}_{2n-2}\text{Mo}_{6n}\text{X}_{6n+2}$ gehört auch die Verbindung $\text{Rb}_{10}\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$ ($n = 6$) [61]. Der in dieser Verbindung vorliegende Mo_{36} -Cluster (s. Abb. 1.7) ist der größte Cluster, welcher in der Festkörperchemie bisher gefunden wurde.

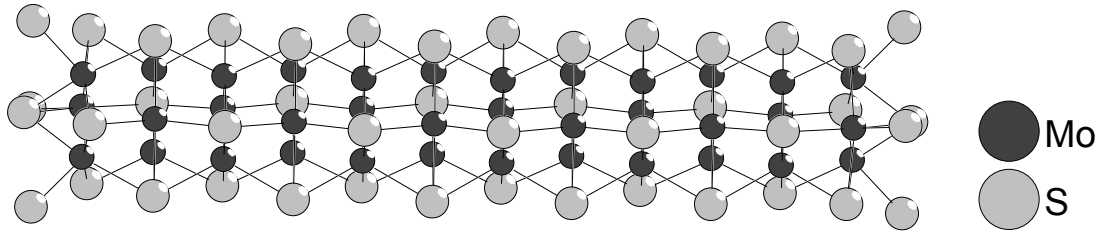


Abb. 1.7: Darstellung des $\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$ -Clusters

Der Mo_{36} -Clusterkern kann als Ergebnis der Flächenverknüpfung von elf oktaedrischen Mo_6 -Clustern aufgefaßt werden [62]. Alternativ läßt er sich auch als Stapel von zwölf gestaffelt angeordneten Mo_3 -Dreiecken beschreiben. Die großen Hohlräume zwischen den $\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$ -Clustern werden von den Rb-Atomen besetzt.

Oxothiomolybdatanionen

Neben der großen Zahl der bereits beschriebenen Thiomolybdatanionen, existiert eine nicht minder große Anzahl von Verbindungen, in denen ein oder mehr Schwefelatome durch die chemisch verwandten Sauerstoffatome substituiert sind.

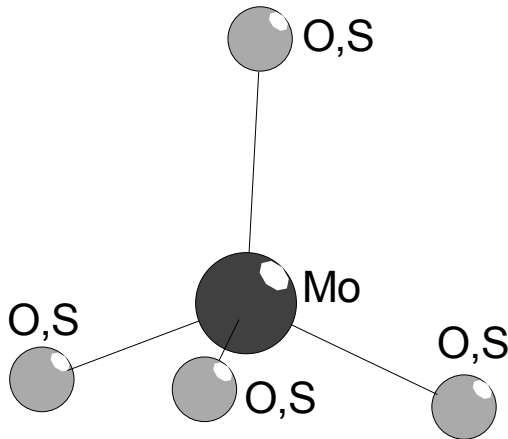


Abb. 1.8: Struktur der Anionen in der Reihe $[\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x]^{2-}$

Die einfachsten Vertreter dieser Art stellen die mononuklearen Anionen der Reihe $[\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x]^{2-}$ dar (Abb. 1.8). Die fünf Anionen der Reihe stehen in wäßrigen Lösungen miteinander im Gleichgewicht [63] und können alle durch Einleiten von H_2S in eine wäßrige Lösung von $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -Anionen erhalten werden. In Abhängigkeit von der Menge des eingeleiteten H_2S -Gases werden

dann die mehr oder weniger sulfurierten Molybdatanionen in ammoniakalischer Lösung als Ammoniumsalze ausgefällt [64]. Die Tatsache, daß die terminalen Schwefelatome leicht durch Sauerstoffatome ersetzbar sind, wird am Beispiel des $[\text{MoS}_9]^{2-}$ -Anions deutlich, welches besser als $[(\text{S}_4)_2\text{MoS}]^{2-}$ -Anion formuliert wird [43]. Die Struktur dieses Anions besteht aus einem zentralen Molybdänatom, an welches zwei Tetrasulfidliganden und ein terminales Sulfidatom in verzerrt quadratisch pyramidalen Koordination gebunden sind. Das einzelne Sulfidatom kann durch Sauerstoff ersetzt werden, so daß das $[\text{MoOS}_8]^{2-}$ -Anion erhalten wird. Beide Verbindungen sind isostrukturell und wurden bei dem Versuch erhalten, Einkristalle der Verbindung $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{MoS}_9]$ zu züchten [43].

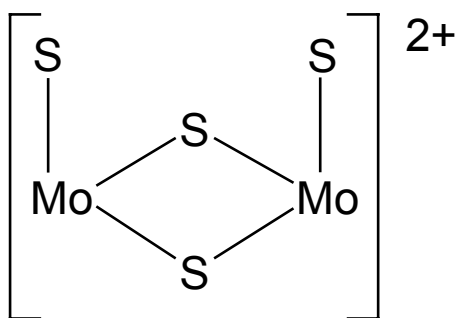


Abb. 1.9: Schema der $[\text{Mo}_2\text{S}_4]^{2+}$ -Einheit

Die Reihe der dinuklearen Oxothiomolybdatanionen läßt sich gut von der bei den reinen Thiomolybdatanionen häufig auftretenden $[\text{Mo}_2\text{S}_4]^{2+}$ -Einheit ableiten (Abb. 1.9). Die reine $[\text{Mo}_2\text{S}_4]^{2+}$ -Einheit ist nicht bekannt, aber sie ist oft Bestandteil der zweikernigen Thiomolybdatanionen. Die beiden terminalen

Schwefelatome lassen sich entweder beide oder auch nur eins durch Sauerstoff ersetzen, so daß eine ganze Reihe von Oxothiomolybdaten gebildet werden kann. Die Umgebung der $[\text{Mo}_2\text{OS}_3]^{2+}$ - bzw. der $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ -Einheiten wird dann wie bei den Thiomolybdaten auch durch Sulfid- (S^{2-}), Persulfid- (S_2^{2-}) und Tetrasulfid- (S_4^{2-}) Liganden vervollständigt. Beispielhaft seien hier z.B. das $[\text{Mo}_2\text{OS}_6]^{2-}$ -Anion [65], welches isotyp zum $[\text{Mo}_2\text{S}_7]^{2-}$ -Anion ist, und das im Rahmen dieser Arbeit bedeutsame $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anion [66] erwähnt, welches sich vom $[\text{Mo}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Anion

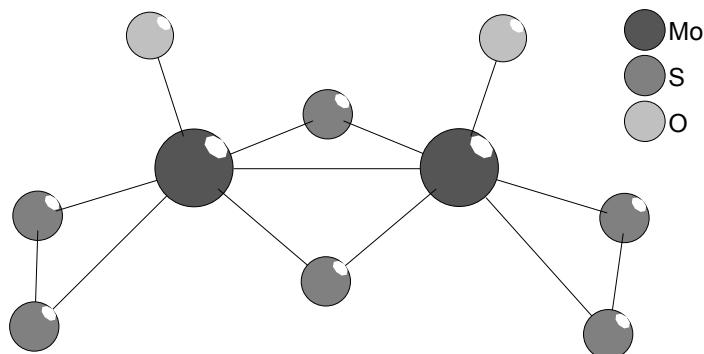


Abb. 1.10: Struktur des $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions

durch Ersatz der zwei terminalen Schwefelatome herleitet.

Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anion besteht aus zwei zentralen Molybdän-Atomen die über zwei μ_2 -S-Atome miteinander verbunden sind und an die zusätzlich noch jeweils ein

Sauerstoffatom sowie eine η^2 - S_2 -Gruppe koordiniert sind (Abb. 1.10). Eine ziemlich vollständige Sammlung aller dargestellten und charakterisierten Oxothiomolybdatanionen mit Referenzen findet sich in Gmelins Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry [67].

Als weitere Gemeinsamkeit mit den reinen Thiomolybdatanionen bilden auch die sauerstoffhaltigen, mononuklearen Oxothiomolybdate Komplexverbindungen der Form $[\text{TM}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ (TM = Übergangsmetall) mit Übergangsmetallen wie Cobalt oder Nickel [68].

Neben den bereits erwähnten Oxothiomolybdatanionen, die sich von den reinen Thiomolybdaten durch Ersatz von Schwefelatomen durch Sauerstoffatome ableiten lassen, gibt es auch eine Reihe strukturell interessanter sauerstoffhaltiger Anionen, die sich nicht von den reinen schwefelhaltigen Anionen herleiten lassen. Hierzu gehören mehrkernige Anionen mit vier oder mehr Molybdänatomen. Das $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_{14}]^{2-}$ -Anion läßt sich gut als Kondensationsprodukt von zwei $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]$ -Einheiten (isotyp zum $[\text{Mo}_2\text{S}_{10}]^{2-}$ -Anion) beschreiben. Die beiden Einheiten sind dabei über zwei endständige μ_2 -S-Atome aneinander kondensiert [69]. Andere Strukturmerkmale finden sich im $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_{18}]^{2-}$ -Anion. Dieses Anion ist aus $[\text{MoO}(\text{S}_2)_2]$ -Einheiten aufgebaut, zwei von diesen Einheiten sind über ein

Schwefelatom einer η^2 -S₂-Gruppe miteinander verbunden und zwei dieser dimeren Einheiten sind nochmals über eine η^2 -S₂-Gruppe aneinander kondensiert [70, 71].

Ein weiteres Beispiel für die Kondensationsmöglichkeiten bei den Oxothiomolybdaten stellt das [Mo₆O₆S₁₄]⁴⁻-Anion dar [72]. Es wird aus drei [Mo₂O₂S₂]-Einheiten aufgebaut, die über zwei μ_3 -S-Atome miteinander verbunden sind (s. Abb. 1.11). Die Umgebung der Molybdänatome in den [Mo₂O₂S₂]-Einheiten wird durch eine terminale η^2 -S₂-Gruppe komplettiert.

Diese Beispiele zeigen, daß bei den Oxothiomolybdaten eine fast noch größere Strukturvielfalt als bei den reinen Thiomolybdaten möglich ist.

Die gute Kondensationsfähigkeit der Oxothiomolybdate wird auch sehr gut an den

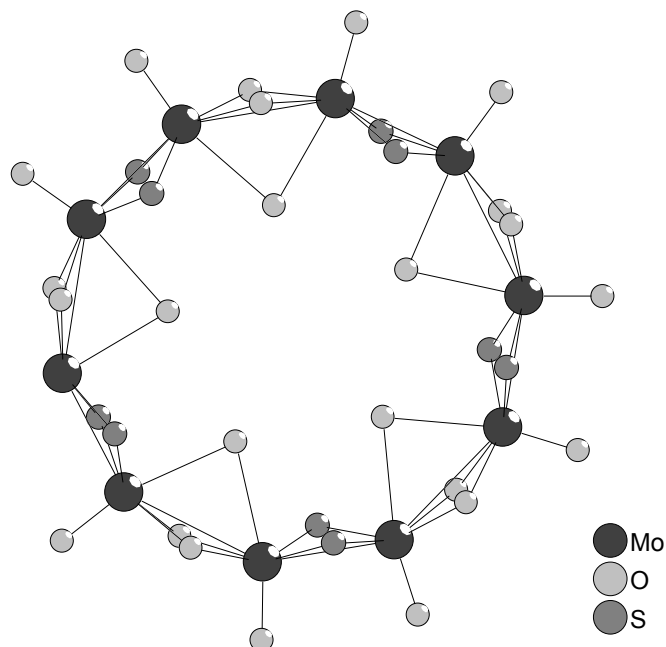


Abb. 1.12: Die neutrale [Mo₁₀O₁₀(OH)₁₀(H₂O)₅S₁₀]-Einheit

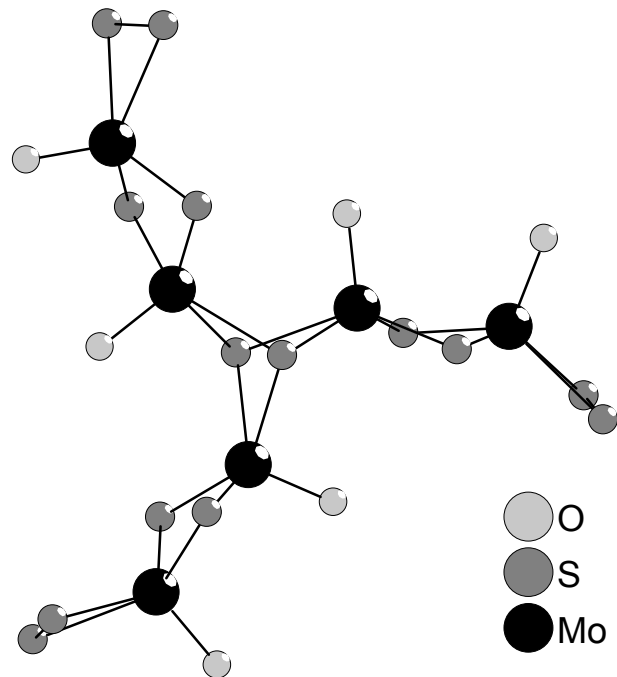


Abb. 1.11: Struktur des [Mo₆O₆S₁₄]⁴⁻-Anions

Verbindungen, welche die Gruppe um Cadot und Dolbecq ausgehend von der [Mo₂O₂S₂]-Einheit erhalten hat, deutlich [73]. Durch Oxidation der [Mo₂O₂S₆]²⁻-Anionen mit Iod in wäßriger Lösung bilden sich [Mo₂O₂S₂(H₂O)₆]²⁺-Kationen, die anschließend durch Zugabe von Alkalien (z.B. KOH) in große mehrkernige Verbindungen überführt werden können. So bildet sich unter diesen Bedingungen die neutrale

Verbindung [Mo₁₂S₁₂O₁₂(OH)₁₂(H₂O)₆], in der sechs [Mo₂O₂S₂]-Einheiten über doppelte Hydroxidbrücken zu einer radförmigen Struktur miteinander verbunden sind.

In der neutralen Verbindung $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_5\text{S}_{10}]$ (s. Abb. 1.12) sind fünf $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2\text{S}_2]$ -Einheiten über Sauerstoffatome und Wassermoleküle zu einer ringförmigen Struktur miteinander verbunden [74]. Die Wassermoleküle ragen dabei in den Ring hinein, wobei die einzelnen Sauerstoffatome der Wassermoleküle einen Abstand von ca. 3.15 Å zum benachbarten Sauerstoffatom aufweisen. Die Verknüpfung der einzelnen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ -Einheiten zu größeren Gruppen kann auch über andere Anionen, wie das Hydrogenphosphat- (HPO_4^{2-}) und das Oxalatanion ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) erfolgen.

Thiowolframate

Die Chemie der Thiowolframate und der Oxothiowolframate ähnelt weitestgehend der des leichteren homologen Molybdäns. Daher sollen nur einige Beispiele vorgestellt werden.

Die mononuklearen Verbindungen der Reihe $[\text{WO}_{4-x}\text{S}_x]^{2-}$ liegen in wässriger Lösung miteinander im Gleichgewicht vor und können durch unterschiedlich langes Einleiten von gasförmigem H_2S in eine ammoniakalische Lösung isoliert werden [64]. Die $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anionen können ebenso wie die $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen als Liganden in Komplexen des Typs $[\text{TM}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (TM = Übergangsmetall) auftreten [75]. Auch mehrkernige Thiowolframate der Form $[\text{W}_3\text{S}_9]^{2-}$ sind bekannt (isotyp zum $[\text{Mo}_3\text{S}_9]^{2-}$ -Anion). Wie bei den Molybdänverbindungen ist auch hier die Substitution des terminalen S-Atoms durch Sauerstoff möglich. In diesem Fall wird das $[\text{W}_3\text{OS}_8]^{2-}$ -Anion gebildet [76]. Auch andere mehrkernige Anionen wie das $[\text{W}_4\text{S}_{12}]^{2-}$ -Anion sind bekannt, in dem das Wolfram in den Oxidationsstufen (V) und (VI) vorliegt [77]. Es kann als Additionsprodukt von zwei $[\text{W}^{(\text{VI})}\text{S}_4]^{2-}$ -Anionen an einen $[\text{W}_2^{(\text{V})}\text{S}_4]^{2+}$ -Kern aufgefaßt werden. Der $[\text{W}_2^{(\text{V})}\text{S}_4]^{2+}$ -Kern ist isotyp zu der Gruppe, aus der auch mehrkernige Molybdänkomplexe häufig aufgebaut sind.

Anhand dieser wenigen Beispiele wird die enge Verwandtschaft der Thiowolframate mit Thiomolybdaten leicht deutlich, obgleich die Anzahl der strukturell charakterisierten Molybdänverbindungen wesentlich höher ist als die der Wolframverbindungen. Der wesentliche Unterschied zwischen Thiomolybdaten und -wolframaten besteht darin, daß die Thiowolframate eher zur Bildung von polymeren Verbindungen neigen. Während bei den Thiomolybdaten nur eine Verbindung mit

einer polymeren $[\text{MoS}_2\text{AgS}_2]_2$ -Kette [78] bekannt ist, sind von den Thiowolframaten mehrere Verbindungen bekannt, welche mit Silberionen polymere Strukturen ausbilden.

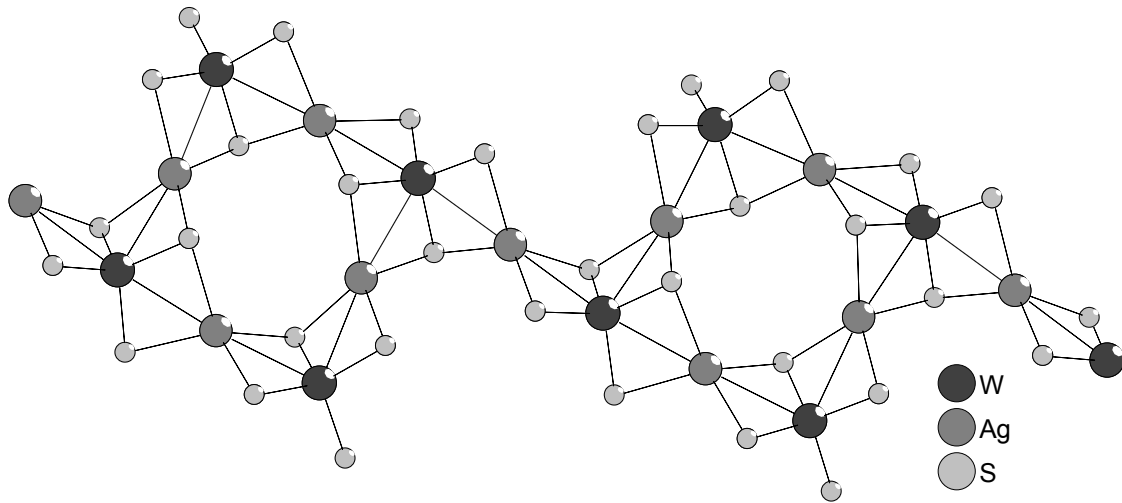


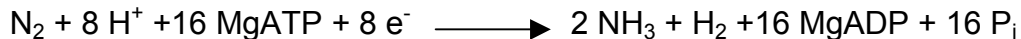
Abb. 1.13: Darstellung der achtkernigen $[\text{W}_4\text{Ag}_4\text{S}_{16}]^{4-}$ -Clusterfragmente

Für $[(\text{W}_4\text{S}_{16}\text{Ag}_4)^{4-}]_n$ wird eine eindimensionale Kette mit zick-zack-Struktur gefunden [79] und in $\{[\text{W}_4\text{Ag}_5\text{S}_{16}]_n\}[\text{Nd}(\text{DMF})_8]_n$ (DMF = Dimethylformamid) liegen achtkernige, zyklische $[\text{W}_4\text{Ag}_4\text{S}_{16}]^{4-}$ -Clusterfragmente vor (s. Abb. 1.13), die über Ag^+ -Ionen verknüpft sind [80, 81]. Auch in $\{[\text{AgWS}_4]\}_n[\text{NH}_4]_n$ liegen eindimensionale Ketten mit über Ag^+ -Ionen verknüpften WS_4 -Einheiten vor [80].

Bedeutung von Thiomolybdaten und –wolframaten

Das starke Interesse der chemischen Forschung an Thiomolybdaten ist zum Teil auf das Auftreten von Molybdän und Schwefel in dem biologisch sehr interessanten Enzym Nitrogenase zurückzuführen [82].

Die biologische Reduktion von molekularem Stickstoff in die für Pflanzen verwertbare Form des Ammoniaks ist – ähnlich wie die Photosynthese – einer der fundamentalen Prozesse in der Natur. Die Fixierung des Luftstickstoffs trägt schätzungsweise 40 – 50% zum globalen Stickstoffeintrag in die Biosphäre bei, etwa die gleiche Menge wird als stickstoffhaltiger Dünger, synthetisiert nach dem Haber-Bosch-Verfahren, in die Natur eingebracht. Aufgrund der Reaktionsträgheit des N₂-Moleküls ist die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren ein äußerst kostspieliger und energie-intensiver Prozeß, der hohe Drücke und Temperaturen erfordert. Die Natur hingegen hat mit dem Enzym Nitrogenase als Katalysator einen Weg gefunden, Ammoniak aus N₂ bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck gemäß der folgenden Gleichung darzustellen:



In allen bislang bekannten N₂-fixierenden Organismen kommt ein molybdänhaltiges Nitrogenase-System vor. Neben N₂ und H⁺ kann Nitrogenase noch eine Reihe weiterer Verbindungen wie Ethin, Azid, Cyanid oder Hydrazin reduzieren [83]. Das Nitrogenase-System wird aus zwei sauerstoffempfindlichen, getrennt voneinander isolierbaren Proteinen gebildet, die als Dinitrogenase (MoFe-Protein) und Dinitrogenase-Reduktase (Fe-Protein) bezeichnet werden. Die Aufklärung der Struktur dieser Proteine durch Röntgenstrukturanalyse revolutionierte die Vorstellungen über die Nitrogenase und die Struktur und Funktion der enthaltenen Cluster [84, 85].

Die Dinitrogenase-Reduktase (Fe-Protein) besitzt eine homodimere Struktur und die beiden Untereinheiten werden durch einen an Cysteinreste gebundenen Fe₄S₄-Cluster symmetrisch miteinander verbrückt. Das Fe-Protein fungiert im Nitrogenase-System u. a. als physiologischer Elektronendonator für die Dinitrogenase-Komponente [86]. Die Dinitrogenase (MoFe-Protein) stellt das Protein dar, an welchem N₂ reduziert wird. Es enthält zwei Fe₈S₇-Cluster (P-Cluster), die jeweils zwei

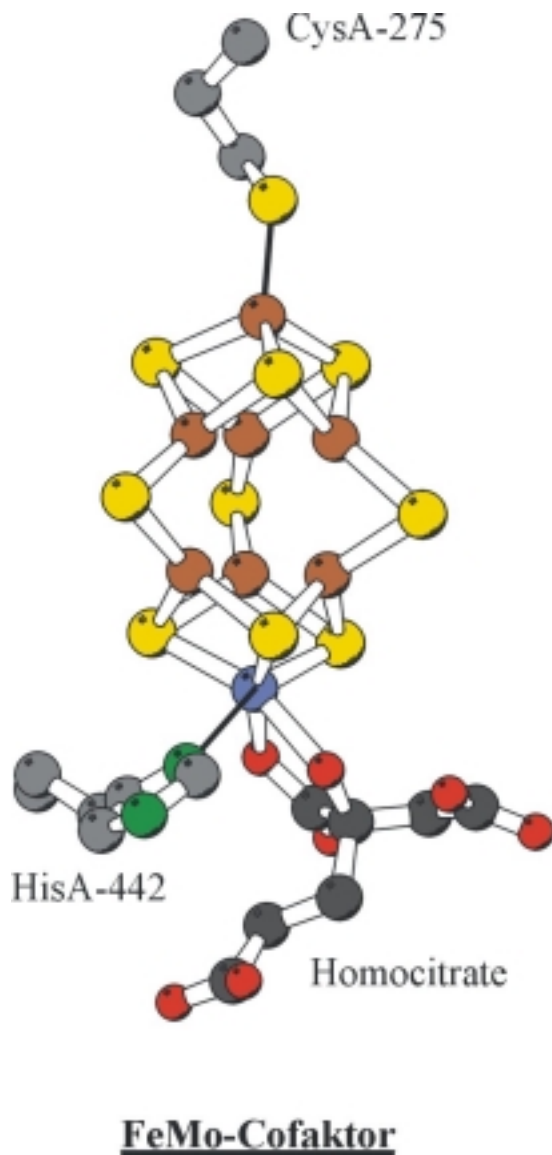


Abb. 1.14: Struktur des FeMo-Cofaktors
Fe braun, S gelb, Mo blau, C grau, O
rot, N grün

Untereinheiten verbrücken, und zwei FeMo-Cofaktoren (FeMoco). Der P-Cluster ist an beide Untereinheiten des MoFe-Proteins symmetrisch durch je drei Cysteinreste gebunden. Im reduzierten Zustand besteht der Cluster aus zwei Fe_4S_3 -Cubanfragmenten, die durch ein zentrales, hexavalentes S-Atom, sowie durch zwei Cysteinreste miteinander verbrückt sind. Bei Oxidation des P-Clusters entfernen sich zwei der an das zentrale S-Atom gebundenen Fe-Atome und es entsteht je ein miteinander verbundenes geschlossenes Fe_4S_4 - und ein offenes Fe_4S_3 -Clusterfragment [87]. Der für die Forschung an den Thiomolybdaten bedeutende FeMo-Cofaktor (FeMoco), an dem höchstwahrscheinlich die Reduktion von Stickstoff stattfindet, setzt sich aus einem MoFe_7S_9 -Clusterkern und Homocitrat, welches als zweizähliger Ligand an das Mo-Atom koordiniert ist, zusammen. Der FeMoco-Kern besteht aus einer Fe_4S_3 - und einer MoFe_3S_3 -Einheit, die über drei μ^2 -S-Atome miteinander verbunden sind (s. Abb. 1.14). Der FeMoco kann durch Extraktion

aus der Proteinumgebung entfernt und isoliert werden [88]. Im Protein ist der Cofaktor über zwei Aminosäurereste kovalent gebunden und weiterhin sind zwischen den S-Atomen des Cofaktors und den H-Atomen des Proteins noch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen. Das Molybdän im FeMoco ist wahrscheinlich in der Oxidationsstufe (IV) [89]. Die annähernd trigonal planare Umgebung der Fe-Atome im Cluster ist sehr ungewöhnlich und die sechs Fe-Atome bilden im Zentrum des Clusters ein trigonales Prisma. Ob die Fixierung des Stickstoffs an den zentralen Eisenatomen [90, 91] oder an dem Molybdänatom [92, 93] erfolgt, ist zur Zeit noch Gegenstand der Diskussion. Bei der N_2 -Reduktion assoziiert das Fe-Protein an das

MoFe-Protein und nach der Elektronenübertragung vom Fe_4S_4 -Cluster des Fe-Proteins auf das MoFe-Protein dissoziiert das Fe-Protein wieder vom Nitrogenase-Komplex ab, um das Anbinden des nächsten Moleküls für einen weiteren Elektronentransfer zu ermöglichen. Das vom Fe-Protein zur Verfügung gestellte Elektron wird wahrscheinlich zuerst auf den P-Cluster des MoFe-Proteins übertragen, bevor es zum FeMoco weitergeleitet wird [94]. Trotz großer Anstrengungen ist es noch nicht gelungen den FeMo-Cofaktor auf chemisch-präparativem Wege darzustellen.

Eine Übersicht über weitere biologisch relevante mononukleare Enzyme, die Molybdän enthalten, wurde von R. Hille zusammengestellt und beschreibt die strukturellen und mechanistischen Aspekte dieser Enzyme [95].

Hydrotreating Catalysts

Thiomolybdate sind die Hauptbestandteile von industriell sehr wichtigen Hydrodesulfurierungs- (HDS) und Hydrodenitrungskatalysatoren (HDN). Diese Katalysatoren sind bei der Reinigung und Aufarbeitung petrochemischer Produkte von entscheidender Bedeutung. Während der Ölkrise Anfang der siebziger und achtziger Jahre wurde erkannt, daß die vorhandenen Ölreserven zeitlich limitiert sind und es über kurz oder lang wichtig sein wird auch minderwertige Ölvorkommen mit höherem Schwefel- und Stickstoffgehalt zu fördern. Die Entfernung dieser Schwefel- und Stickstoffanteile durch sogenanntes *hydrotreating* ist einer der industriell wichtigsten Prozesse weltweit und wird durch die steigende Bedeutung der Verminderung der Luftverschmutzung noch zunehmen, da im Benzin enthaltene S- und N-Anteile bei der Verbrennung zu umweltschädlichen SO_2 und NO_x verbrannt werden. Die jährlichen Verkäufe von Hydrierungskatalysatoren machen ca. 10% des Weltmarktes für Katalysatoren aus [96].

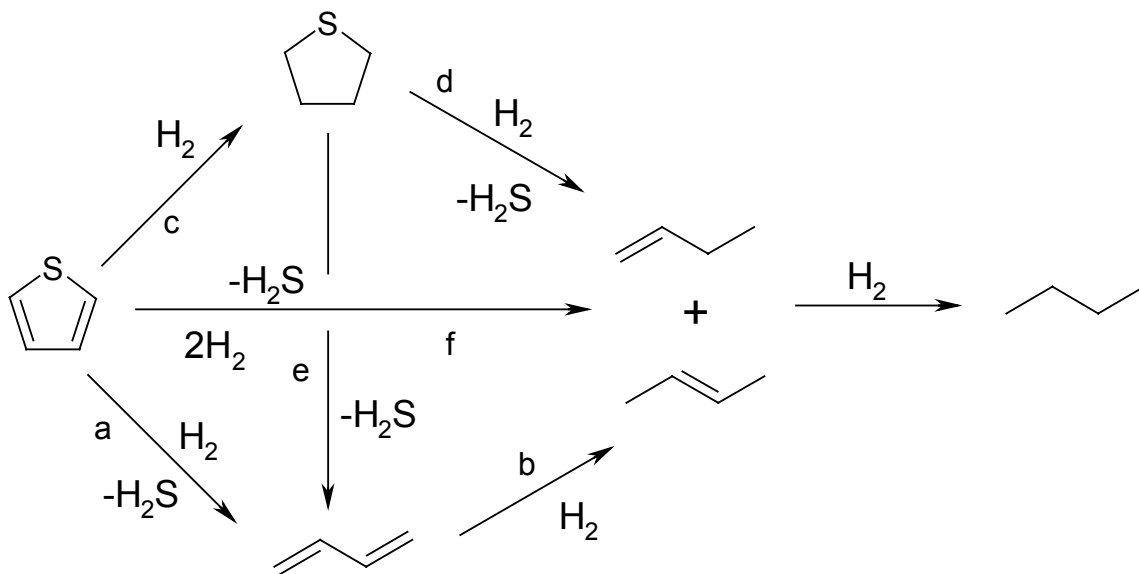


Abb. 1.15: Schema der Hydrierung von Thiophen

Die Wirkungsweise und der mögliche Mechanismus der Hydrodesulfurierung soll am Beispiel des Thiophens (s. Abb. 1.15) erläutert werden. Mögliche Zwischenprodukte sind hierbei das Tetrahydrothiophen, das 1,3-Butadien, 1-Buten und 2-Buten. Das vollständige hydrierte Produkt ist das Butan. Aufgrund der Tatsache, daß unter Atmosphärendruck Butadien als Zwischenprodukt gefunden wird, aber kein Tetrahydrothiophen, wurde als Hauptweg die Route über das Butadien

vorgeschlagen (a, b) [97]. Ein direkter Weg der Hydrierung (f) mit einem konzertierten Mechanismus ist ebenfalls möglich, da in der Gasphase kein Tetrahydrothiophen nachgewiesen wurde und die Zwischenprodukte an der Katalysatoroberfläche nicht isoliert werden konnten [98]. Bei einer Untersuchung von Tetrahydrothiophen über MoS_2 unter verminderten Druck konnten sowohl merkliche Mengen Thiophen als auch von Butadien gefunden werden [99]. Eine Erklärung hierfür sind zwei mögliche Reaktionswege (e, b) und (-c, a, b). Es ist also offensichtlich, daß selbst bei so einem einfachen Molekül wie Thiophen der Weg der Hydrodesulfurierung sehr kompliziert sein kann. Die allgemeinen Möglichkeiten sind erst eine Hydrierung und anschließende Desulfurierung (c, d) oder umgekehrt (a, b). Es ist aber auch ein konzertierter Mechanismus (f) oder ein beliebig komplizierter Mechanismus möglich, wobei für jede der zu entschwefelnden Verbindungen ein anderer Mechanismus denkbar ist.

Die aktiven Elemente in den *hydrotreating* Katalysatoren sind meistens Kombinationen von den Übergangsmetallen Nickel oder Cobalt mit Molybdän und Wolfram, wobei die einzelnen Kombinationen unterschiedliche Vorteile und Stärken haben. Die Konzentrationen nach Gewicht betragen üblicherweise 1-4% für Nickel und Cobalt, 8-16% für Molybdän und 12-25% für Wolfram. Typische Trägermaterialien für die aktiven Komponenten sind Silikate, Aluminosilikate, Zeolithe usw. mit spezifischen Oberflächen von 100 bis 300 m^2/g . Die Wahl des Katalysators und Trägermaterials ist dabei stark abhängig von dem gewünschten Einsatzgebiet. So sind zum Beispiel CoMo-Katalysatoren exzellente HDS-Katalysatoren, aber nicht so aktiv für die Hydrodenitrierung (HDN). Auf der anderen Seite sind NiMo-Katalysatoren sehr gute HDN-Katalysatoren, führen aber zu einem erhöhten Wasserstoffverbrauch. Die NiW-Katalysatoren haben die höchste Aktivität für die Hydrierung von aromatischen Verbindungen unter niedrigen H_2S -Partialdrücken [96]. Die Synthese der aktiven Katalysatoren geht normalerweise von wäßrigen Lösungen der Metallsalze ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) aus, die unter Trocknen und Calcinieren auf eine Trägeroberfläche aufgebracht werden. Das resultierende Oxidgemisch muß dann durch eine Sulfurierung in die aktive Form transformiert werden. Dies geschieht in der Praxis üblicherweise durch Erhitzen mit einem Gemisch aus $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, $\text{H}_2/\text{Thiophen}$, oder allgemein mit H_2 und einer S-haltigen organischen Verbindung. Diese Behandlung überführt das Molybdänoxid in MoS_2 und auch die anderen Übergangsmetalle werden in eine sulfidische Form gebracht.

Die genaue Struktur der aktiven Komponenten in den Katalysatoren ist schwer zu bestimmen, da sie in einer amorphen Form vorliegen und häufig mehrere verschiedene Phasen nebeneinander vorkommen (in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen). Es ist deshalb notwendig, daß die Untersuchungen zur Struktur der Katalysatoren *in-situ* durchgeführt werden. Während es weitestgehend klar ist, daß das Molybdän in der Oxidationsstufe (IV) und damit in einer MoS_2 ähnlichen Phase vorkommt, herrscht bei der Struktur der Nickel- und Cobaltsulfide in den Katalysatoren noch keine Einigkeit. Vermutet werden unter den reduzierenden Bedingungen der Herstellung und bei der Verwendung der Katalysatoren (H_2S -Atmosphäre) die Übergangsmetallsulfide Co_9S_8 und Ni_3S_2 [100].

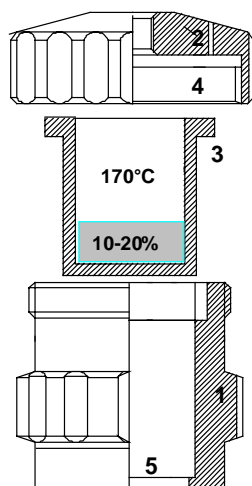
2. Experimentelles

Syntheseapparaturen

Die solvothermale Synthese in basischen Medien in Gegenwart von S_x^{2-} -Anionen bei erhöhten Temperaturen erfordert ein genügend inertes Behältermaterial, welches zudem ausreichend druckstabil ist. Für kleinere Flüssigkeitsmengen ist die Verwendung von Ampullen aus Quarz- oder Duranglas möglich. Mit einer Wandstärke von 1 mm ist ein sicheres Arbeiten bis zu Drücken von 30 bar möglich und bietet die Möglichkeit einer visuellen Kontrolle des Reaktionsverlaufs. Zudem sind höhere Temperaturen und Drucke ohne weitere aufwendige Maßnahmen, wie beispielsweise Gegendruck zu erzeugen, möglich. Als Gefäßmaterial sind Auskleidungen mit Gold oder Einsätze aus Teflon geeignet. Teflon ist nicht nur deutlich billiger, sondern besitzt eine größere chemische Stabilität unter oxidierenden und stark basischen Bedingungen [101]. Der Einsatz von Teflon ist jedoch auf Temperaturen unterhalb 290°C beschränkt. Ab dieser Temperatur hydrolysiert Teflon unter Bildung von HF. Bereits ab 200°C ist jedoch das Kriechverhalten des Teflons für schwimmende Einsätze limitierend. Ein weiteres Problem ist die Porosität des Materials, welche eine gewisse Durchgängigkeit für das Medium bedeutet und zudem einen Speicher darstellt. Durch Verwendung isostatisch verpressten Materials lassen sich diese Probleme etwas vermindern.

Für die hier vorgestellten Arbeiten wurden Stahlautoklaven nach Plänen von Hr. Melzer (Werkstatt des Instituts für Anorganische Chemie, Uni Kiel) mit Tefloninnenbehältern von 30 ml Volumen verwendet (Abb. 2.1). Die Teflonbehälter werden mit einem Deckel aus gleichem Material verschlossen und über einen überstehenden Rand, der mit Handverschraubung über eine Druckplatte verpresst wird, gedichtet. Im Stahldeckel ist eine kleine Bohrung für den Fall einer Leckage angebracht.

In dieser Konfiguration sind die Autoklaven bis 50 bar geprüft worden. Beheizt wurden die Autoklaven in Wärmeschränken mit einer je nach Hersteller angegebenen räumlichen und zeitlichen Temperaturkonstanz von 0.1°C bis 3°C. Ein Nachteil dieser Anordnung ist, daß nicht gerührt werden kann, d.h. unter statischen



Bedingungen gearbeitet werden muß. Dies kann zu ausgeprägten heterogenen Bedingungen innerhalb der Reaktionsmischung führen.

Abb. 2.1: Autoklav für statische Synthesen.

1: Dosenkörper, 2: Deckel mit Bohrung, 3: Teflonbehälter, 4: Druckplatte, 5: Bohrung für Sprengplatte

Versuchsdurchführungen

Die erreichbaren Aufheizraten der bei den statischen Bedingungen verwendeten Autoklaven wird durch ihre große Wärmekapazität und die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Teflons limitiert. Da zudem besonders langsame Aufheizraten keine Vorteile für die Synthesen erwarten ließen, wurden die Wärmeschränke ständig auf Synthesetemperatur gehalten. Es ließ sich abschätzen, daß die Synthesetemperatur im Inneren der Behälter nach etwa 1½ Stunden erreicht wurde. Die Solvensmengen bei den Synthesen betragen zwischen 3 und 10 ml. An Feststoffen werden Mengen zwischen 100 und 800 mg eingesetzt. Die Reaktionszeit beträgt in der Regel sieben Tage. Die Abkühlzeit nach Entnahme der Autoklaven beträgt etwa zwei Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt durch Filtration der Feststoffe und anschließendem Waschen mit Wasser und Aceton.

Allgemeines

Die Standardabweichungen von Bindungslängen und -winkeln sind in runden Klammern angegeben, z.B. W-S 2.162(2) Å.

Die Wasserstoffatome der Amine wurden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{C-H}}, \text{C}_{\text{N-H}})$] nach dem Reitermodell verfeinert ($d_{\text{CH}_2} = 0.97 \text{ Å}$, $d_{\text{NH}} = 0.91 \text{ Å}$, $d_{\text{NH}_2} = 0.90 \text{ Å}$).

Verwendete Chemikalien und Geräte

Die verwendeten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Aminlösungen wurden, wenn nicht anders angegeben, als wässrige Lösungen der angegebenen Konzentration verwendet. Ammoniumtetrathiomolybdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ wurde nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren [27] aus einer ammoniakalischen $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Lösung durch Einleiten von H_2S ausgefällt. Die Reinheit wurde mittels spektroskopischer Methoden und die Homogenität der Substanz durch das Pulverdiffraktogramm überprüft.

Eine Übersicht der verwendeten Chemikalien findet sich in Tabelle 2.1 und die verwendeten Amine sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller (Artikelnummer)
Ammoniak 25% in H_2O	reinst	Merck (5422)
Ammoniumheptamolybdat $\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	Merck (1182)
Ammoniumtetrathio wolframat		Alfa Aesar (22373)
Cobalt(II)chlorid $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	z.A.	Merck (102539)
Cobalt(II)molybdat	99.9%	Alfa Aesar (41376)
Diethylentriamin	97%	Fluka (32035)
1,2-Ethylendiamin	z. Synthese	Merck (800947)
Mangan(II)bromid wasserfrei	99%	Alfa Aesar (32736)
Mangan(II)chlorid $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	reinst	Merck (105917)
Mangan(II)molybdat		Aldrich (51,915-4)
Methanol	z.A.	Merck (106009)
Natriummolybdat $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	Merck (6521)
Natriumwolframat $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	Merck (6673)
Nickel(II)bromid wasserfrei	99%	Aldrich (21,789-1)
Nickel(II)chlorid $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	reinst	Merck (106719)
Nickel(II)molybdat	98%	Alfa Aesar (89938)
Schwefel		Merck (107987)
Tris(2-aminoethyl)amin	95%	Fluka (93303)

Tab. 2.1: Verwendete Chemikalien

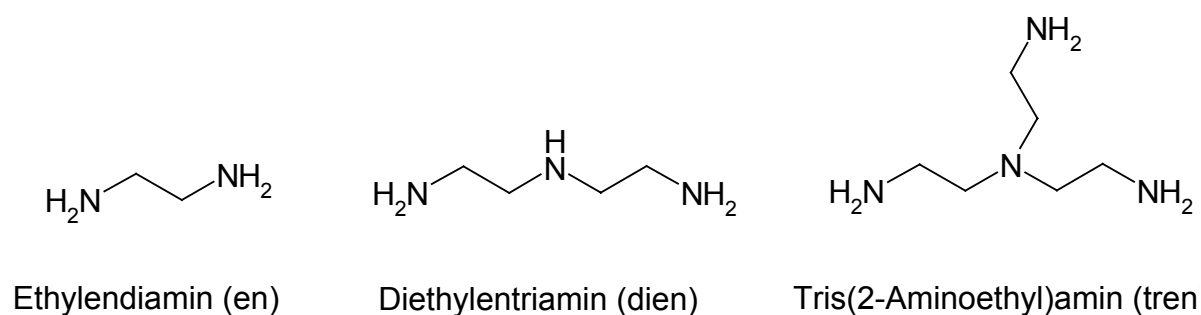


Abb. 2.2: Verwendete Amine mit Abkürzungen

In der Tabelle 2.2 sind die im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der erhaltenen Proben verwendeten Geräte mit einigen Kenngrößen aufgelistet.

Methoden	Gerät/Hersteller	Bemerkungen
Einkristallstrukturanalyse	STOE AED II	Mo K α (0.71073 Å), Graphit Monochromator
	Philips PW1100	Mo K α (0.71073 Å), Graphit Monochromator
	STOE IPDS	Mo K α (0.71073 Å)
Pulverdiffraktometrie	Siemens D5000	Reflexionsgeometrie Cu K α_1 (1.54056 Å)
	STOE Stadi-P	Transmissionsgeometrie Cu K α_1 (1.54056 Å) Detektor: beweglicher PSD, Öffnungswinkel 5° und fixer PSD, Öffnungswinkel 45°
DTA/TG-Untersuchungen	Netzsch STA 429	Pt-Pt/Rh10 Thermoelement, Genauigkeit 1.5 K; Gasstrom 75 ml / min, Probenmenge ca. 40 mg
MIR	ATI Mattson Genesis	in KBr-Matrix, 400-4000 cm $^{-1}$, Auflösung: 1 cm $^{-1}$
FIR	Bruker IFS 66	in Polyethylen-Matrix, 80-500 cm $^{-1}$, Auflösung: 1 cm $^{-1}$
FT-Raman	Bruker IFS 66	Nd/YAG-Laser (1064 nm), 100-3500 cm $^{-1}$, Auflösung: 2 cm $^{-1}$
ESEM	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop, max. 30kV, EDX-Aufsatz Fa. EDAX

Tab. 2.2: Verwendete Geräte

3. Verbindungen mit $[M(en)_3]^{2+}$ -Kationen

Struktur von $Ni(en)_3MoS_4$ und $Co(en)_3MoS_4$

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [37] wurden die Tetrathiomolybdate $Ni(en)_3MoS_4$ [102] und $Co(en)_3MoS_4$ dargestellt und charakterisiert (en = 1,2-Ethylendiamin). Beide Strukturen bestehen aus isolierten tetraedrischen $[MoS_4]^{2-}$ -Anionen und $[M(en)_3]^{2+}$ -Kationen (M = Ni, Co). Jedes Übergangsmetallatom in den Kationen ist verzerrt oktaedrisch von den Stickstoffatomen der drei 1,2-Ethylendiaminmoleküle koordiniert (Abb. 3.1). Die beiden Tetrathiomolybdate sind nicht isostrukturell, $Ni(en)_3MoS_4$ kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pna2_1$, während die Cobaltverbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pbca$ kristallisiert.

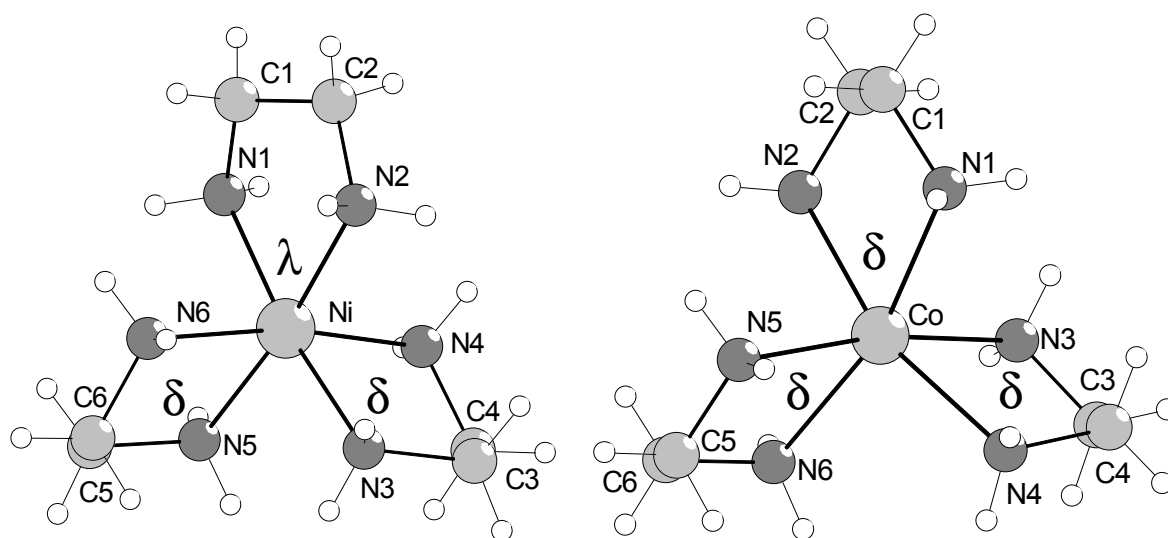


Abb. 3.1: Struktur des $[Ni(en)_3]^{2+}$ - und $[Co(en)_3]^{2+}$ -Kationen in den Verbindungen $Ni(en)_3MoS_4$ und $Co(en)_3MoS_4$

Oktaedrische Komplexe mit zwei oder drei zweizähligen Liganden können in verschiedenen Enantiomeren auftreten, wobei die helikale Struktur bei Blickrichtung entlang der dreizähligen Achse des Komplexes deutlich wird. Für den Fall der rechtshändigen Schraube spricht man vom Δ -Isomer, sein Enantiomer ist dann das linkshändig helikale Λ -Isomer [103]. Der Fall der Chiralität in Koordinationsverbindungen mit Chelatliganden wurde bereits von Alfred Werner in

einer 1899 erschienen Veröffentlichung anhand der Koordinationseinheit $[M(en)_2(C_2O_4)]$ diskutiert [104].

Bei Betrachtung der möglichen Konformationen der Chelatringe ergibt sich eine noch größere Vielfalt an Konformeren, da das 1,2-Ethylendiamin mit dem Zentralatom keine planaren Fünfringe, sondern einen helikal-chiral gewellten Chelatring bildet. Bei Berücksichtigung der nicht planaren Ringkonformation in diesen Komplexen können die folgenden Konformere, die jeweils als Δ/Λ -Enantiomerenpaar auftreten, unterschieden werden: $\Delta(\delta\delta\delta) / \Lambda(\lambda\lambda\lambda)$, $\Delta(\delta\delta\lambda) / \Lambda(\lambda\lambda\delta)$, $\Delta(\delta\lambda\lambda) / \Lambda(\lambda\delta\delta)$ und $\Delta(\lambda\lambda\lambda) / \Lambda(\delta\delta\delta)$. Aufgrund der konformationsabhängigen Lage der C-C-Vektoren relativ zur (Pseudo)- C_3 -Achse der Komplexe schlugen Corey und Bailar eine noch heute gebräuchliche Nomenklatur vor: *lel* (von parallel) für Ringe mit parallel ausgerichteter C-C-Bindung und *ob* (von oblique (engl.): schief, schräg) für Ringe mit gegenüber der Referenzachse geneigten C-C-Bindungen [105].

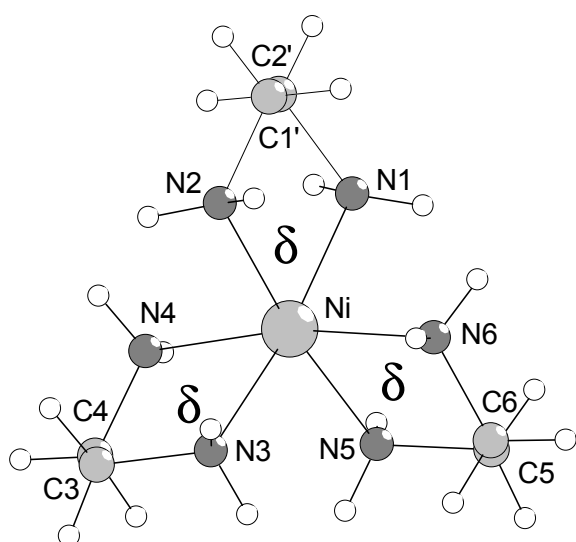


Abb. 3.2: $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kation mit Splitlagen in $Ni(en)_3MoS_4$

Die Kohlenstoffatome C1 und C2 in dem $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kation in $Ni(en)_3MoS_4$ weisen eine Fehlordnung auf, die Atome C1' und C2' (Besetzung 30%) sind Splitpositionen der Atome C1 und C2 (Besetzung 70%). Bei Betrachtung der höher besetzten Anteile C1 und C2 ist das Kation in der $lel^2ob-\Lambda(\lambda\delta\delta)$ -Konformation. Im Unterschied dazu liegt die Form mit den Splitatomen C1' und C2' in der $lel^3-\Lambda(\delta\delta\delta)$ -Konformation vor (Abb. 3.1 und 3.2). Das $[Co(en)_3]^{2+}$ -Kation in der Verbindung $Co(en)_3MoS_4$

liegt geordnet vor und kommt in den lel^3 -Konformeren $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ und $\Lambda(\delta\delta\delta)$ vor.

Die Konformationen der Chelatringe im $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kation wird auch bei Vergleich mit dem $[Co(en)_3]^{2+}$ -Kation mit Hilfe des Befehls „OFIT“ in dem Programm XP [106] deutlich. So führt der Vergleich des $[Co(en)_3]^{2+}$ -Kations mit dem $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kation ohne Splitlagen zu einer mittleren Abweichung von 0.3166 Å, wobei die größten Abweichungen bei den Atomen C1 und C2 zu beobachten sind, und mit Splitlagen nur zu einer Abweichung von 0.1559 Å, welche auf unterschiedliche Co-N- bzw. Ni-N-Bindungslängen zurückzuführen ist.

Synthese und Struktur von $Mn(en)_3MoS_4$, $Ni(en)_3WS_4$ und $Mn(en)_3WS_4$

Bei Versuchen mit 1,2-Ethylendiamin als Lösungsmittel wurden verschiedene neue Thiometallate erhalten. Zuerst wird die Verbindung $Mn(en)_3MoS_4$ vorgestellt.

$Mn(en)_3MoS_4$

Bei der Umsetzung von $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$, Ammoniumtetrathiomolybdat und Schwefel im molaren Verhältnis 2 : 1 : 3 (bezogen auf 0.5 mmol) in 3 ml 1,2-Ethylendiamin wurden bei einer Reaktionstemperatur von 110°C und einer Reaktionsdauer von 7 Tagen, leuchtend rote polyedrische Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung wurde mit der Einkristallstrukturanalyse als $Mn(en)_3MoS_4$ bestimmt. Die Details zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung, sowie die kristallographischen Daten befinden sich im Meßprotokoll in Kapitel 10. Die Verbindung $Mn(en)_3MoS_4$ wurde phasenrein in einer Ausbeute von 95 % (bezogen auf Molybdän) erhalten, sie ist an der Luft über lange Zeit stabil und in Wasser und Aceton unlöslich.

Kristallographische Daten			
RG	Pbca	a [Å]	15.006(3)
Z	8	b [Å]	14.433(3)
V [Å ³]	3572.7(12)	c [Å]	16.496(3)

Tab. 3.1: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $Mn(en)_3MoS_4$

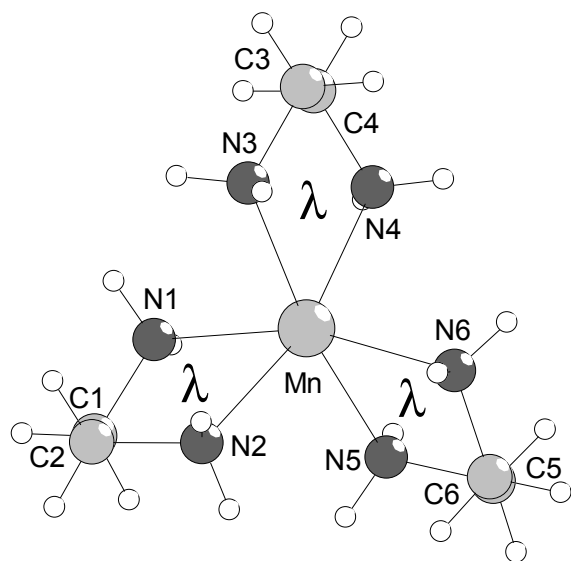


Abb. 3.3: Struktur des $[Mn(en)_3]^{2+}$ -Kations

Die Verbindung $Mn(en)_3MoS_4$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Tab. 3.1). Sie ist damit isostrukturell zu der bereits vorgestellten, im Rahmen meiner Diplomarbeit synthetisierten Verbindung $Co(en)_3MoS_4$. Die Kristallstruktur ist aus isolierten tetraedrischen $[MoS_4]^{2-}$ -Anionen und $[Mn(en)_3]^{2+}$ -Kationen aufgebaut (s. Abb. 3.3 und 3.4).

Die Manganatome in den $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen befinden sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordination von den sechs Stickstoffatomen der drei chelatisierenden Ethylendiaminmoleküle. Die Mn-N-Abstände liegen in einem Bereich von 2.264(2) bis 2.304(2) Å und sind vergleichbar mit den Abständen, die in anderen $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen gefunden wurden [107, 108]. Die *trans*-N-Mn-N-Winkel liegen zwischen 163.0(1) und 171.0(1)° und belegen damit die Verzerrung des Oktaeders.

Das $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation kommt in den lel^3 -Konformeren $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ und $\Lambda(\delta\delta\delta)$ vor, wovon das Δ -Konformer in Abb. 3.3 dargestellt ist. Der Vergleich mit dem Kation der verwandten Cobaltverbindung ergibt mit einer Abweichung von 0.1140 Å eine gute Übereinstimmung, wenn die unterschiedlichen Metall-Stickstoffabstände berücksichtigt werden.

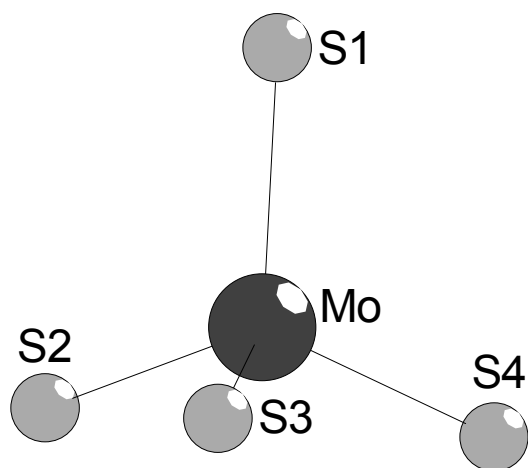


Abb. 3.4: Das $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anion

Das $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anion (Abb. 3.4) weist S-Mo-S-Winkel zwischen 107.55(3) und 111.74(4)° auf, d.h. der Tetraeder ist nur leicht verzerrt. Die Mo-S-Abstände liegen mit Werten von 2.1738(9) bis 2.1938(9) Å in der Größenordnung von anderen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen [102, 109, 110].

In der Struktur liegen kurze intermolekulare Kontakte zwischen den S-Atomen des Anions und den an die N-Atome der Chelatliganden gebundenen

Wasserstoffatome vor. Es wurden acht kurze S...H Abstände zwischen 2.518 und 2.750 Å gefunden, die dazugehörigen Winkel liegen zwischen 149.26 und 168.97° und sind Indikatoren für Wasserstoffbrückenbindungen. An den acht Wasserstoffbrückenbindungen ist jedes Schwefelatom des $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anions mit jeweils zwei H-Brücken beteiligt. Dieses führt zu einem nicht trivialen H-Brücken-Netzwerk in der Struktur. Das Muster der Wasserstoffbrückenbindungen im $\text{Mn}(\text{en})_3\text{MoS}_4$ ist vergleichbar mit dem in der isostrukturellen Verbindung $\text{Co}(\text{en})_3\text{MoS}_4$ [37].

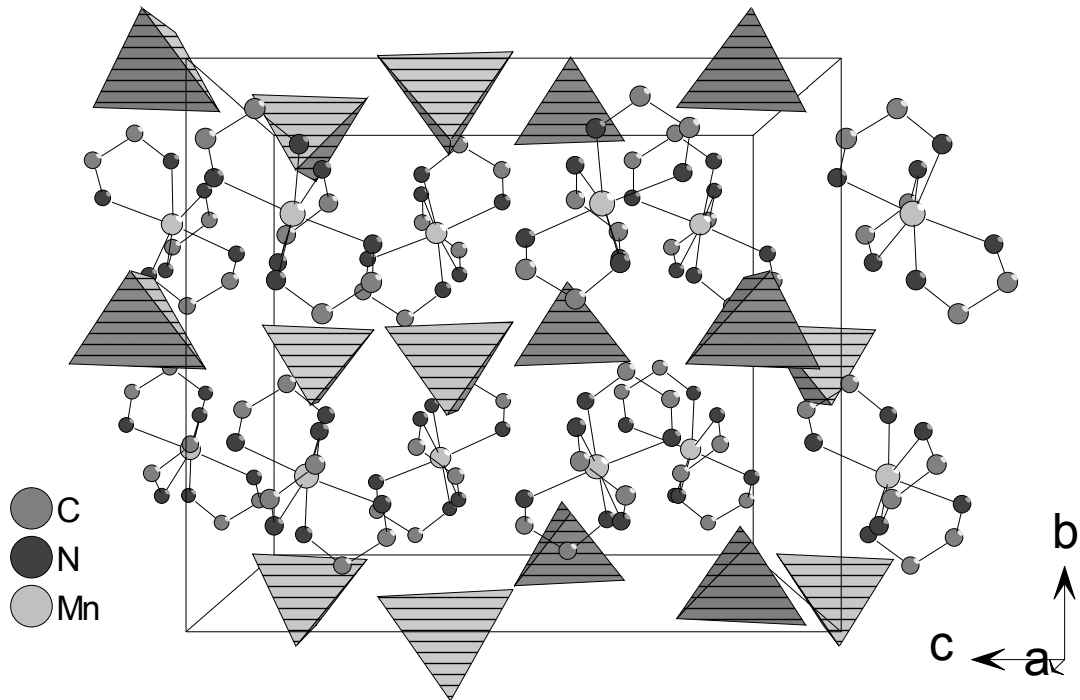


Abb. 3.5: Kristallstruktur von $Mn(en)_3MoS_4$ mit Blick entlang der a -Achse
 $[MoS_4]^{2-}$ -Anionen als Tetraeder gezeigt

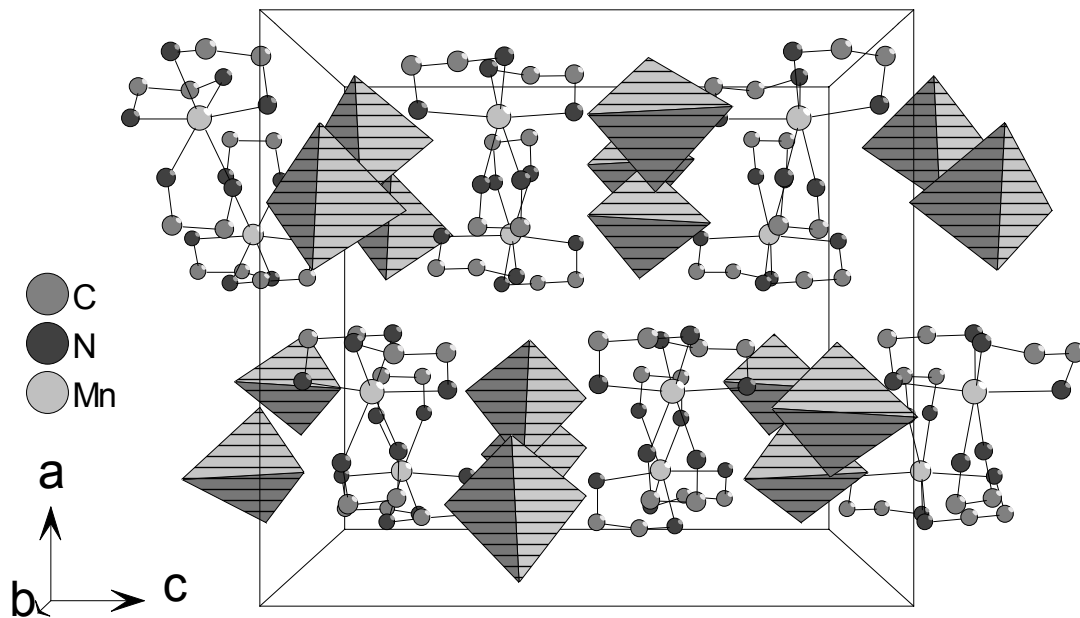


Abb. 3.6: Kristallstruktur von $Mn(en)_3MoS_4$ mit Blick entlang der b -Achse

Die Anordnung der Anionen und Kationen in $Mn(en)_3MoS_4$ ist in den Abb. 3.5 und 3.6 dargestellt. Die $[MoS_4]^{2-}$ -Anionen und die $[Mn(en)_3]^{2+}$ -Kationen sind kettenartig entlang der b-Achse angeordnet. Diese kettenartige Anordnung ist allerdings nicht linear, sondern zick-zack-förmig, wie in Abb. 3.6 zu erkennen ist. Dies führt zur Ausbildung von pseudo-Schichten in der (010)-Ebene, die alternierend aus $[MoS_4]^{2-}$ -Anionen und $[Mn(en)_3]^{2+}$ -Kationen aufgebaut sind (Abb. 3.5).

Ni(en)₃WS₄

Die Reaktion von $NiBr_2$, $(NH_4)_2WS_4$ und Schwefel im molaren Verhältnis 2 : 1 : 3 (bezogen auf 0.5 mmol) in 3 ml 1,2-Ethylendiamin lieferte erstmals Einkristalle der Verbindung $Ni(en)_3WS_4$. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Tage auf 180°C erhitzt und anschließend mit 3°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse als $Ni(en)_3WS_4$ bestimmt. Die Details zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung, sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 10 zu finden. Bei der Synthese wurde ein Produktgemisch mit der Verbindung $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$ (s. Kapitel 4) erhalten, wobei die beiden Phasen im Verhältnis 1:1 vorlagen. Die halogenhaltige Verbindung $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$ ist im Unterschied zum halogenfreien Tetrathio wolframmat $Ni(en)_3WS_4$ nicht an der Luft stabil.

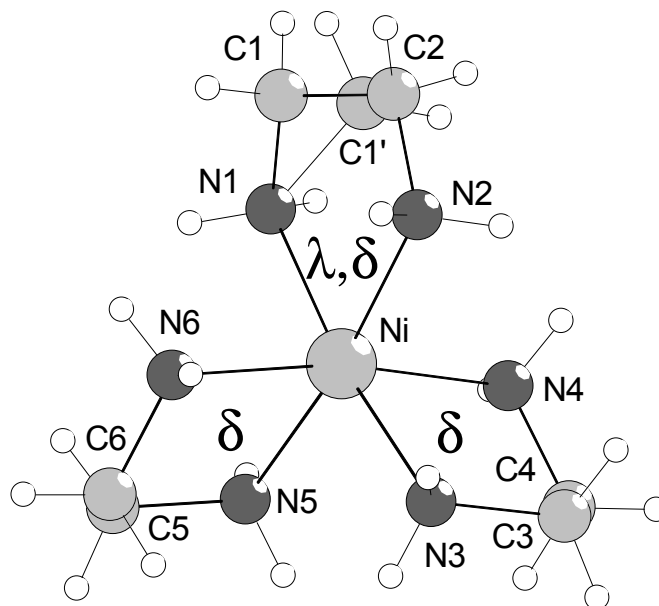
Nachdem die Zusammensetzung der beiden Phasen bestimmt worden war, wurde eine rationelle Synthese für $Ni(en)_3WS_4$ gefunden, bei der die Zielverbindung phasenrein erhalten wird. Die Reaktion von $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$, Ammoniumtetrathio wolframmat und Schwefel im molaren Verhältnis 1 : 1 : 3 (bezogen auf 0.5 mmol) in 3 ml 1,2-Ethylendiamin führt bei 130°C und einer Reaktionsdauer von sieben Tagen zu der gewünschten Verbindung. $Ni(en)_3WS_4$ ist an der Luft über lange Zeit stabil und unlöslich in Wasser und Aceton.

Die Verbindung $Ni(en)_3WS_4$ kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Tab. 3.2). Die absolute Struktur der Verbindung wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: 0.004(14)). Die Verbindung ist isostrukturell zu dem Tetrathiomolybdat $Ni(en)_3MoS_4$ [102].

Kristallographische Daten			
RG	Pna2 ₁	a [Å]	16.159(3)
Z	4	b [Å]	7.670(1)
V [Å ³]	1758.0(6)	c [Å]	14.185(2)

Tab. 3.2: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur Ni(en)₃WS₄

Das Nickelkation ist oktaedrisch von den Stickstoffatomen der Chelatliganden koordiniert. Ein Kohlenstoffatom eines Chelatliganden ist ungeordnet und das Atom C1' (Besetzung 30%) ist eine Splitlage des Kohlenstoffatoms C1 (Besetzung 70%). Die Konformation des $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kations in Ni(en)₃WS₄ ist wie in Ni(en)₃MoS₄ abhängig davon, welches Kohlenstoffatom der Splitposition berücksichtigt wird (s. Abb. 3.7). Die Konformation mit

Abb. 3.7: Struktur des $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kations im Ni(en)₃WS₄

dem höher besetzten Atom C1 ist $1e1^2ob-\Lambda(\lambda\delta\delta)$, mit der Splitlage C1' ist die Konformation hingegen $1e1^3-\Lambda(\delta\delta\delta)$, wie in der Abbildung zu erkennen ist. Die strukturelle Ähnlichkeit mit dem $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation in Ni(en)₃MoS₄ wird auch durch einen OFIT-Strukturvergleich deutlich (ohne Splitlagen), der einen Unterschied der beiden Kationen von 0.0386 Å ergibt. Der Strukturvergleich unter Berücksichtigung der Splitposition C1' in beiden Kationen führt zu einer Abweichung von 0.0625 Å.

Die Ni-N-Abstände liegen zwischen 2.110(10) und 2.141(8) Å und sind damit in der gleichen Größenordnung wie in Ni(en)₃MoS₄ (zwischen 2.099(3) und 2.135(3) Å) und in anderen Verbindungen mit $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen [111]. Die leichte Verzerrung des NiN₆-Oktaeders wird durch die *trans* N-Ni-N-Winkel deutlich, die von 170.4(4) bis 172.8(4)° variieren.

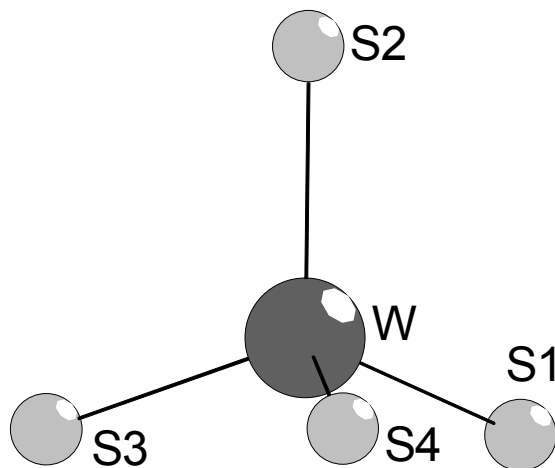


Abb. 3.8: Das $[WS_4]^{2-}$ -Anion

In dem isolierten tetraedrischen $[WS_4]^{2-}$ -Anion (s. Abb. 3.8) betragen die W-S-Abstände zwischen 2.162(2) und 2.190(3) Å, die S-W-S-Winkel von 107.56(13) bis 110.47(12)° weichen nur wenig von einem idealen Tetraeder ab. Die Abstände und die Winkel stimmen mit den Literaturwerten gut überein [33].

Kurze intermolekulare Kontakte werden zwischen den S-Atomen der

$[WS_4]^{2-}$ -Anionen und den Wasserstoffatomen der Ethylendiaminmoleküle beobachtet. Die S...H-Abstände variieren von 2.587 bis 2.847 Å mit zugehörigen Winkeln im Bereich von 139.71 bis 169.95°. Diese Abstände und Winkel sind ein Indiz für Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Auflistung aller kurzen intermolekularen S...H-Kontakte mit zugehörigen Parametern findet sich im entsprechenden Meßprotokoll in Kapitel 10. An den Wasserstoffbrückenbindungen sind alle Schwefelatome der Anionen beteiligt. Die H-Brücken führen zu der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks aus Kationen und Anionen.

Die Anordnung der Anionen und Kationen ist erwartungsgemäß wie bei der isostrukturellen Verbindung $Ni(en)_3MoS_4$. Die $[WS_4]^{2-}$ -Anionen und die $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen bilden Pseudo-Einfachketten entlang der kristallographischen b-Achse. Diese Ketten sind innerhalb der (001)- und der (100)-Ebene alternierend angeordnet, d.h. jede WS_4 -Kette ist von vier Ketten aus Kationen umgeben und umgekehrt (s. Abb. 3.9).

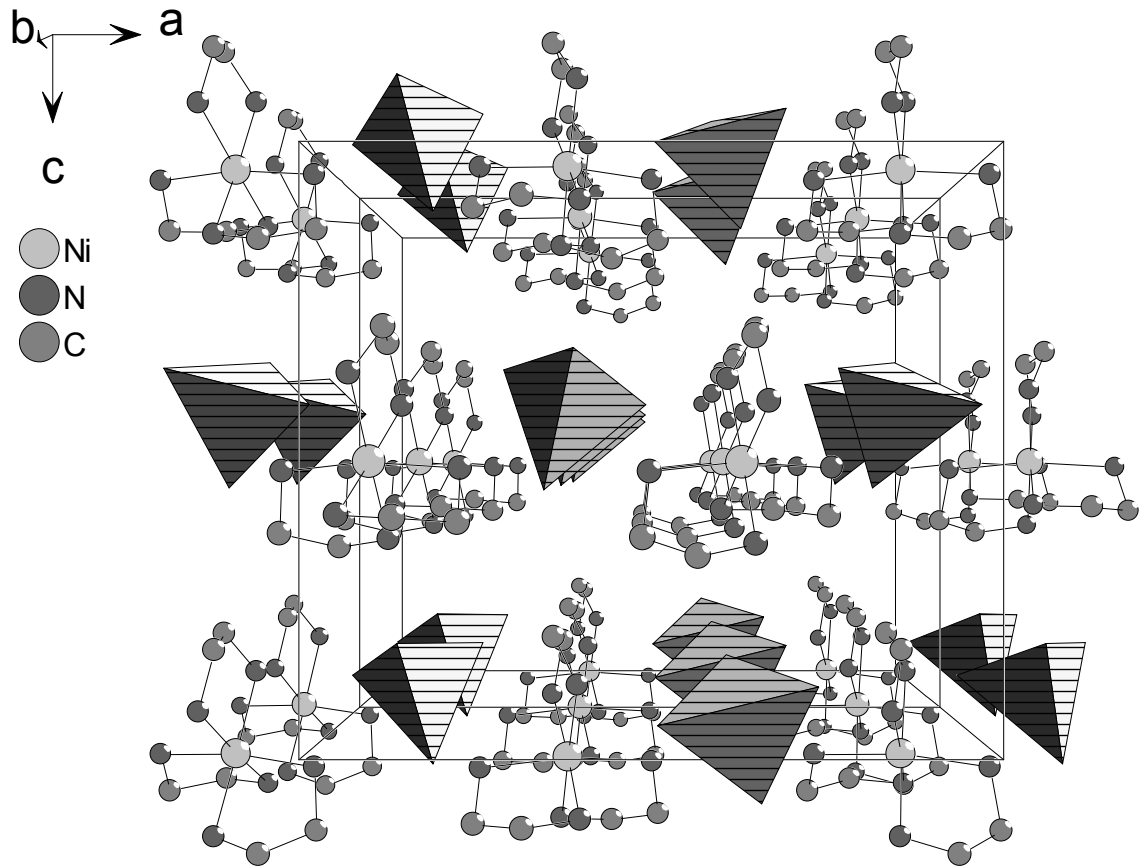


Abb. 3.9: Kristallstruktur von $Ni(en)_3WS_4$ mit Blick entlang der b -Achse

$Mn(en)_3WS_4$

Die Synthese von $Mn(en)_3WS_4$ erfolgte in 3 ml 1,2-Ethylendiaminlösung. Als Ausgangsstoffe wurden 0.5 mmol $(NH_4)_2WS_4$, 1 mmol $MnBr_2$ und 1.5 mmol Schwefel eingesetzt. Nachdem der Autoklav fünf Tage bei $130^\circ C$ erhitzt wurde, wurde das Reaktionsgemisch mit $3^\circ C$ pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. $Mn(en)_3WS_4$ wurde in Form weniger gelber Polyeder erhalten, die Ausbeute bezogen auf Wolfram betrug ca. 10%. Auch der Einsatz von $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ führte nicht zu besseren Ausbeuten. In beiden Fällen blieb der Großteil der eingesetzten Ausgangsstoffe in dem Reaktionsgemisch gelöst.

Kristallographische Daten			
RG	Pbca	a [Å]	15.067(3)
Z	8	b [Å]	14.424(1)
V [Å ³]	3573.6(9)	c [Å]	16.443(2)

Tab. 3.3: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $Mn(en)_3WS_4$

Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Strukturlösung und –verfeinerung, sowie die kristallographischen Daten und alle geometrischen Parameter finden sich im Meßprotokoll im Kapitel 10.

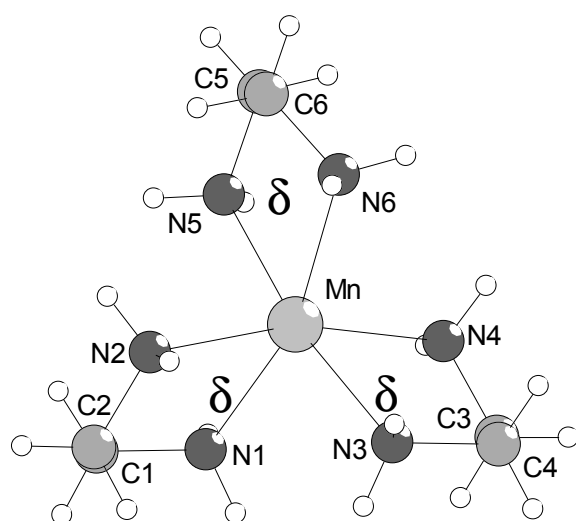


Abb. 3.10: Struktur des $[Mn(en)_3]^{2+}$ -Kations in $Mn(en)_3WS_4$

$Mn(en)_3WS_4$ ist isostrukturell zu den Verbindungen $Mn(en)_3MoS_4$ und $Co(en)_3MoS_4$ und kristallisiert ebenfalls in der orthrhombischen Raumgruppe Pbca mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Tab. 3.3). In der Struktur werden voneinander isolierte $[WS_4]^{2-}$ -Anionen und $[Mn(en)_3]^{2+}$ -Kationen gefunden. Das Mn-Atom ist oktaedrisch von den Stickstoffatomen der chelatisierenden Ethylendiaminmoleküle koordiniert. Die $[Mn(en)_3]^{2+}$ -Kationen liegen in der $\Lambda(\delta\delta\delta)$ - und $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ -

Konformation vor (Abb 3.10). Die Mn-N-Abstände von 2.249(6) bis 2.306(6) Å sind mit den Literaturwerten [107, 108] und den Werten im $Mn(en)_3MoS_4$ vergleichbar. Die

beiden Kationen in $Mn(en)_3MoS_4$ und $Mn(en)_3WS_4$ weichen nur um 0.0191 Å voneinander ab.

Die W-S-Abstände liegen zwischen 2.168(2) und 2.189(2) Å und die S-W-S-Winkel im Bereich von 107.36(9) und 111.65(9)°. Diese geometrischen Parameter sind damit in guter Übereinstimmung mit denen in $Ni(en)_3WS_4$. In der Verbindung werden wie in dem isostrukturellen $Mn(en)_3MoS_4$ acht N-H...S-Wasserstoffbrücken gefunden. Die S...H-Abstände liegen im Bereich von 2.503 bis

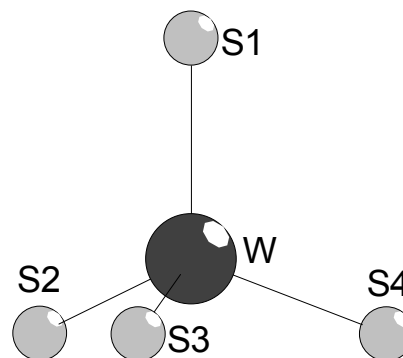


Abb. 3.11: Das $[WS_4]^{2-}$ -Anion

2.752 Å, die korrespondierenden Winkel zwischen 149.44 und 168.75°. Alle vier S-Atome der Anionen sind mit jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die Anordnung der Anionen und Kationen in der Struktur ist identisch wie in der isostrukturellen Verbindung $Mn(en)_3MoS_4$ (s. Abb. 3.5 und 3.6).

Optische Spektren von $Mn(en)_3MoS_4$, $Ni(en)_3WS_4$ und $Mn(en)_3WS_4$

Das FIR/MIR- und das Ramanspektrum der Verbindung $Mn(en)_3MoS_4$ sind in der Abbildung 3.12 dargestellt.

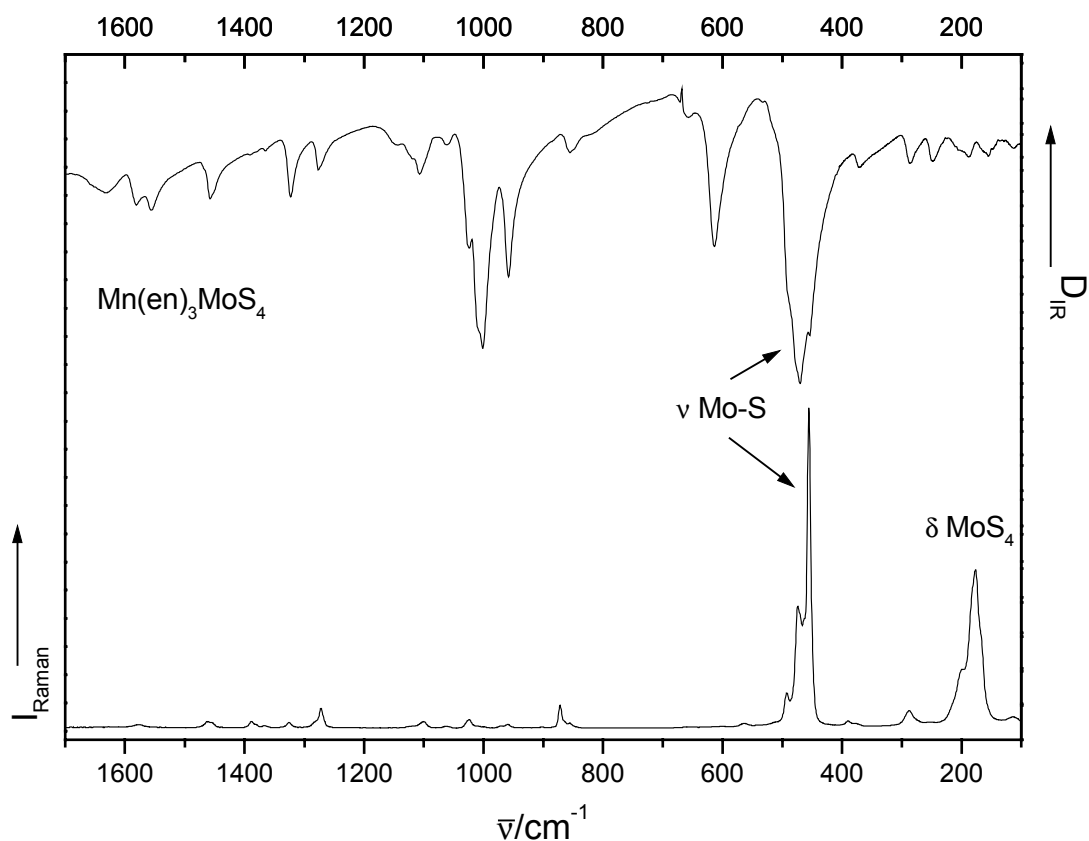


Abb. 3.12: IR- und Ramanspektrum von $Mn(en)_3MoS_4$

Die Schwingungen der Mo-S-Bindungen sind im Bereich $< 500\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen und können anhand der von Müller et al. [112] vorgenommenen Untersuchungen an Alkalitetrathiomolybdaten A_2MoS_4 ($A = NH_4, K, Rb, Cs$) zugeordnet werden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
493 (R)	w	asymmetrische Mo-S-Valenzschwingung
474 (R)	s	
470 (IR)	ss	
456 (R)	ss	symmetrische Mo-S-Valenzschwingung
454 (IR)	sh	
199 (R)	sh	MoS ₄ -Deformationsschwingung
177 (R)	s	

Tab. 3.4: Schwingungen im $[MoS_4]^{2-}$ -Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, w: wenig intensiv, s: stark, ss: sehr stark, sh: Schulter)

Die Resonanz der symmetrischen Valenzschwingung befindet sich bei allen von Müller untersuchten Verbindungen bei ca. 455 cm^{-1} . Dieser Wert wird auch in dem hier untersuchten Tetrathiomolybdat gefunden. Die Bande ist im IR-Spektrum nur als Schulter der asymmetrischen Valenzschwingung zu erkennen. Die asymmetrische Mo-S-Valenzschwingung ist im Ramanspektrum aufgespalten mit einer schwachen Bande bei 493 cm^{-1} und einer stärkeren Bande bei 474 cm^{-1} , während im IR-Spektrum nur eine Absorption bei 470 cm^{-1} beobachtet wird. Die Deformationsschwingungen der tetraedrischen $[MoS_4]^{2-}$ -Anionen sind im IR-Spektrum nicht klar zu erkennen, treten aber im Ramanspektrum deutlich bei 199 und 177 cm^{-1} auf. Von den Banden der $[Mn(en)_3]^{2+}$ -Kationen sind die C-C- und C-N-Valenzschwingungen im IR-Spektrum zwischen 900 und 1100 cm^{-1} zu beobachten, die $\delta(CH_2)$ - und $\delta(NH_2)$ -Banden sind im Bereich von 1400 bis 1600 cm^{-1} zu finden [113].

Die Spektren der Verbindungen $Ni(en)_3WS_4$ und $Mn(en)_3WS_4$ sind in den Abbildungen 3.13 und 3.14 dargestellt.

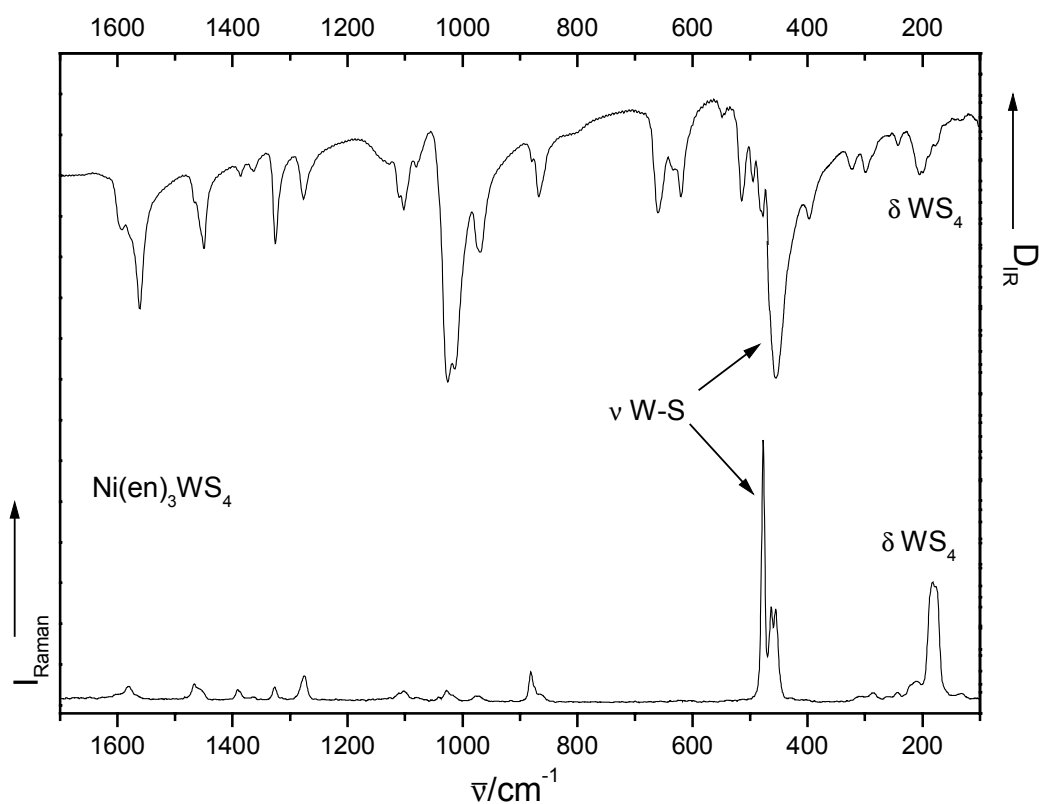
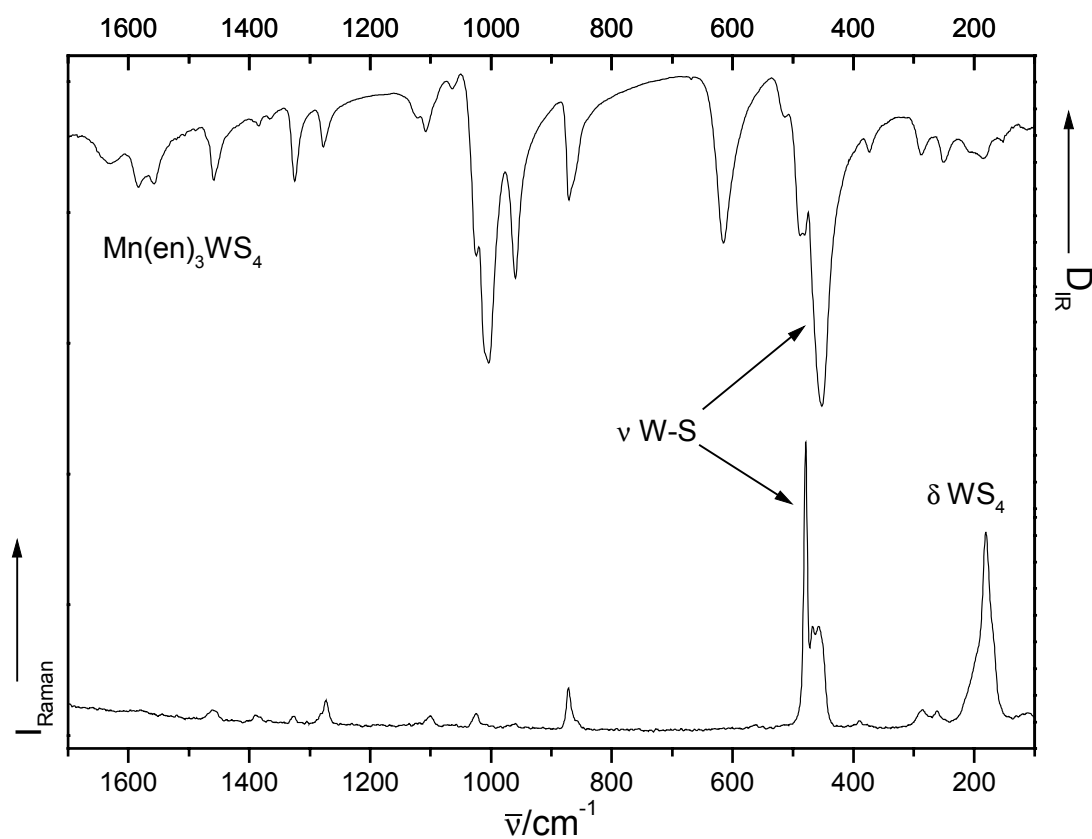


Abb. 3.13: IR- und Ramanspektrum von $Ni(en)_3WS_4$

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
478 (IR)	sh	symmetrische W-S-Valenzschwingung
477 (R)	ss	
463 (R)	m	asymmetrische W-S-Valenzschwingung
456 (R)	m	
455 (IR)	ss	
204 (IR)	w	WS_4 -Deformationsschwingung
182 (R)	m	

Tab. 3.5: Schwingungen im $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anion

(R: Raman, IR: Infrarot, w: wenig intensiv, s: stark, ss: sehr stark, sh: Schulter, m: mittelstark)

**Abb. 3.14:** IR- und Ramanspektrum von $\text{Mn}(\text{en})_3\text{WS}_4$

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
484 (IR)	s	symmetrische W-S-Valenzschwingung
479 (R)	ss	
468 (R)	m	asymmetrische W-S-Valenzschwingung
457 (R)	m	
452 (IR)	ss	
181 (R)	s	WS ₄ -Deformationsschwingung

Tab. 3.6: Schwingungen im $[WS_4]^{2-}$ -Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, s: stark, ss: sehr stark, m: mittelstark)

Die Schwingungen der tetraedrischen $[WS_4]^{2-}$ -Anionen wurden ebenfalls von Müller et al. untersucht [112]. Der größte Unterschied zu den Spektren der Tetrathiomolybdate ist eine Umkehr der Lage der symmetrischen Valenzschwingung und der asymmetrischen Valenzschwingung, welche bei niedrigeren Wellenzahlen auftritt, genau andersherum als bei den Mo-S-Banden. Die symmetrische W-S-Valenzschwingung befindet sich zwischen 477 und 484 cm^{-1} , was gut mit den Werten für die Alkalitetrathio wolframate übereinstimmt. Während die Resonanzen der symmetrischen Valenzschwingung in den Ramanspektren sehr intensiv sind, haben die Banden der asymmetrischen Valenzschwingung im IR-Spektrum deutlich mehr Intensität. Die Banden der asymmetrischen W-S-Valenzschwingungen werden zwischen 452 und 468 cm^{-1} beobachtet, in den Ramanspektren wird eine Aufspaltung in ein Dublett gefunden. Die δ -WS₄-Schwingungen sind in den IR-Spektren nicht deutlich zu erkennen, treten aber in den Ramanspektren bei 181 bzw. 182 cm^{-1} auf.

Wie auch schon bei dem Tetrathiomolybdat $Mn(en)_3MoS_4$ sind die C-C- und C-N-Valenzschwingungen der $[M(en)_3]^{2+}$ -Kationen im IR-Spektrum zwischen 900 und 1100 cm^{-1} zu beobachten, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden sind im Bereich von 1400 bis 1600 cm^{-1} zu finden. In den Ramanspektren dominieren die anionischen Banden stark gegenüber den Kationenbanden, so daß die Schwingungen der $[M(en)_3]^{2+}$ -Kationen nicht beobachtet werden können.

Thermische Untersuchungen an den Tetrathiomolybdaten und –wolframaten

Die thermische Stabilität der Tetrathiomolybdate und –wolframate $Ni(en)_3MoS_4$, $Co(en)_3MoS_4$, $Mn(en)_3MoS_4$ und $Ni(en)_3WS_4$ wurde mit Differenzthermoanalyse- (DTA) und Thermogravimetrie-Experimenten (TG) untersucht. Die nach der thermischen Zersetzung erhaltenen Produkte wurden einer gründlichen Analyse unterzogen, da Molybdän- und Wolframsulfide in Kombination mit Übergangsmetallen wie Cobalt oder Nickel, als HDS- und HDN-Katalysatoren eine große industrielle Bedeutung haben.

Die thermischen Eigenschaften und die Zersetzung der einfachen Tetrathioverbindungen $(NH_4)_2MoS_4$ [114] und $(NH_4)_2WS_4$ [115, 116] ist intensiv untersucht worden, da die erhaltenen binären Sulfide für den industriellen Prozeß der Reinigung von petrochemischen Produkten von großer Bedeutung sind. Bei der Verwendung von Alkylammoniumverbindungen der Form $[NR_4]_2WS_4$ (R = Methyl, Butyl) als Ausgangsmaterialien und der thermischen Zersetzung zu WS_2 , wurde eine bessere katalytische Aktivität, verglichen mit $(NH_4)_2WS_4$ als Startmaterial, beobachtet [115]. Das thermische Verhalten diverser Thiomolybdate ist wegen der interessanten katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte untersucht worden. So liefert die thermische Zersetzung der Verbindungen $(NH_4)_2Mo_2S_{12} \cdot 2 H_2O$ und $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot 2 H_2O$, ebenso wie das Tetrathiomolybdat $(NH_4)_2MoS_4$, amorphes MoS_2 als Endprodukt, das allerdings mit verschiedenen Oberflächengrößen und in unterschiedlicher Morphologie erhalten wird [117]. Auch Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(NR_4)_2[Ni(MS_4)_2]$ (M = Mo, W; R = H, Alkyl), in welchen die $[MS_4]^{2-}$ -Ionen als Liganden an ein Übergangsmetall gebunden sind, wurden thermisch zersetzt [118, 119] und die Zersetzungsprodukte zeigten eine erhöhte katalytische Aktivität verglichen mit den homogenen Sulfiden [120].

Bei der Synthese der aktiven Katalysatorkomponenten werden z.B. bei Ni/Mo-Katalysatoren wäßrige $Ni(NO_3)_2$ - / $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ -Lösungen auf eine Trägeroberfläche aufgebracht. Anschließend wird getrocknet und sulfurisiert. Ein positiver Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften der Produkte wird durch die Anwesenheit von chelatisierenden Molekülen beobachtet. So werden in Anwesenheit von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) bei der Synthese Katalysatoren mit einer hohen Performance erhalten [121, 122].

$Ni(en)_3MoS_4$

Die thermische Stabilität wurde mit DTA/TG-Experimenten untersucht (Meßbedingungen: Argonatmosphäre, Durchflußrate: 50 ml/min, Heizrate: 3°C/min). Die DTA- und die TG-Kurve zeigen eine beginnende Zersetzung bei einer Temperatur von 220°C (Abb. 3.15). Die Zersetzung ist mit einem intensiven endothermen Signal in der DTA-Kurve verbunden, welches bei 266°C ein Peakmaximum hat. Der Massenverlust in der TG-Kurve erfolgt in einem Schritt und beträgt bis 350°C 41%.

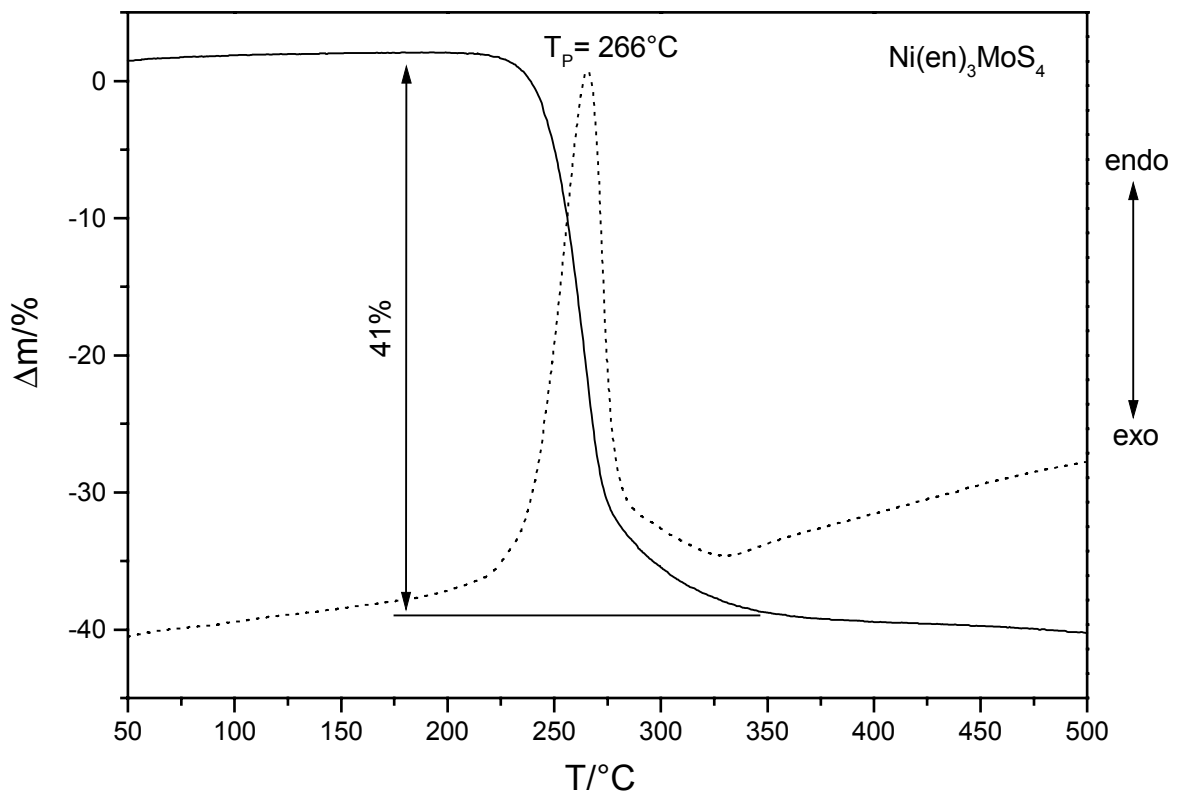


Abb. 3.15: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $Ni(en)_3MoS_4$

Das nach dem DTA/TG-Experiment erhaltene schwarze Pulver wurde röntgenographisch untersucht. Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 3.16 dargestellt, es sind die Phasen Ni_3S_2 und MoS_2 klar erkennbar. Zwei Reflexe (bei 27.5 und 50° 2 θ) stammen vermutlich von der als Nebenphase gebildeten Verbindung Ni_7S_6 . Auffällig ist der hohe Untergrund im Diffraktogramm, der auf einen amorphen Anteil in der Probe hindeutet. Desweiteren ist zu erkennen, daß die Reflexe von Ni_3S_2 und von MoS_2 unterschiedliche Profile aufweisen. Die Reflexe des

Molybdändisulfids sind wesentlich breiter, was durch Stapelfehler in der Struktur verursacht werden kann und auf eine schlechtere Kristallinität hindeutet.

Der experimentelle Massenverlust beträgt ca. 41% und ist damit kleiner als der für die Zersetzung zu Ni_3S_2 und MoS_2 erwartete Massenverlust von 48%. Eine Bildung von MoS_3 als Zwischenprodukt, wie es bei der Zersetzung von $(NH_4)_2MoS_4$ [28, 114] der Fall ist, wurde nicht beobachtet. In der DTA-Kurve von $(NH_4)_2MoS_4$ ist bei Temperaturen zwischen 360 und 420°C ein exothermes Signal erkennbar, welches möglicherweise der Zersetzung von MoS_3 zu MoS_2 zuzuordnen ist. Der thermische Abbau der Thiomolybdate $(NH_4)_2Mo_2S_{12} \cdot 2 H_2O$ und $(NH_4)_2Mo_3S_{13} \cdot 2 H_2O$ [117, 123] verläuft ebenfalls über komplexe schwefelreiche Thiomolybdate der Zusammensetzung „ MoS_3 bis $MoS_{4.5}$ “ als Zwischenstufen, bevor unter Abgabe von Schwefel MoS_2 gebildet wird.

Wahrscheinlich geht der bei der Zersetzung von $Ni(en)_3MoS_4$ frei gewordene Schwefel zusammen mit den organischen Anteilen aus der Substanz und bildet keine schwefelreichen Molybdänsulfide als Zwischenprodukt des thermischen Abbaus.

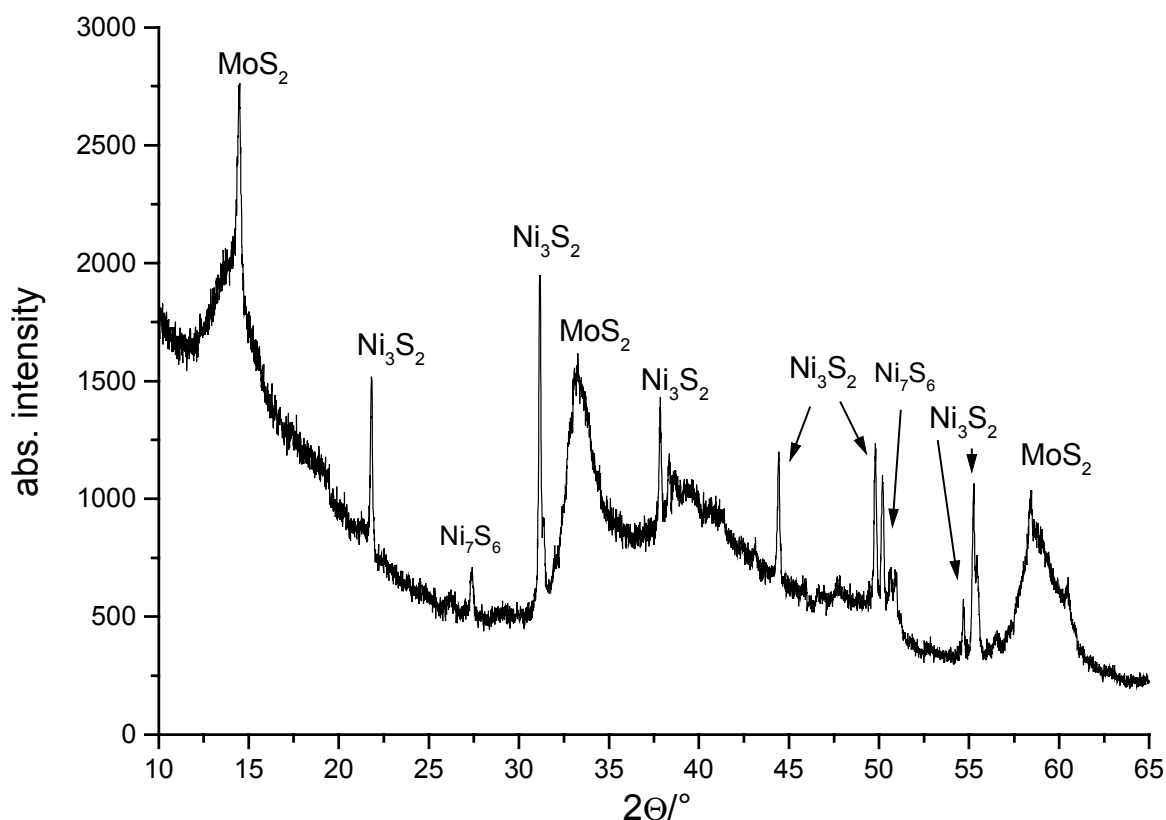


Abb. 3.16: Pulverdiffraktogramm des DTA-/TG-Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$.

Eine Zuordnung zu den möglichen Phasen ist angegeben.

Die Diskrepanz zwischen experimentellem und theoretischem Massenverlust von ca. 7% läßt sich z.T. mit der Anwesenheit von organischen Zersetzungsprodukten in dem erhaltenen schwarzen Rückstand erklären. Bei der CHN-Analyse wurden etwa 2% Stickstoff und 5% Kohlenstoff in dem Rückstand bestimmt. Der Kohlenstoff kann als Carbid in Verbindungen des Typs MoS_xC_y gebunden vorliegen. Solche Verbindungen konnten bei der *in-situ* Bildung von MoS-Katalysatoren aus Tetraalkylammoniumsalzen des Typs $[NR_4]_2MoS_4$ (R = Methyl, Butyl) nachgewiesen werden [124]. Eine weitere Ursache für den niedrigeren Gewichtsverlust könnte auch in der Bildung eines schwefelreicheren Molybdänsulfides MoS_{2+x} , sowie in der Bildung der als Nebenphase entstehenden Verbindung Ni_7S_6 liegen.

Die Substanz wurde auch in einer evakuierten Quarzampulle thermisch behandelt (Aufheizrate: 3°C/min; dann 3h bei 600°C). Zusätzlich wurde $Ni(en)_3MoS_4$ in einem Quarzrohr, welches mit Argon gespült wurde, zersetzt (der Versuchsaufbau ist in [125] beschrieben). Dabei ergaben sich Unterschiede zwischen den Zersetzungsprodukten, welche in der evakuierten Quarzampulle und unter einer Argonatmosphäre erhalten wurden.

Die Zersetzung in der Argonatmosphäre führt zur Bildung der gleichen Phasen, die auch im Rückstand der DTA/TG-Experimente identifiziert wurden. In dem Pulverdiffraktogramm (s. Abb. 3.17) sind Reflexe von $2H-MoS_2$ und Ni_3S_2 (Heazlewoodite) zu erkennen. Wiederum sind die Reflexe von Ni_3S_2 deutlich schmaler als die von MoS_2 . Auffallend ist auch, daß der Untergrund wesentlich weniger stark moduliert ist als bei dem Diffraktogramm des Zersetzungsproduktes des DTA/TG-Experiments. Der dem Nickelsulfid Ni_7S_6 zugeordnete Reflex bei 27.5° ist auch hier wieder zu erkennen.

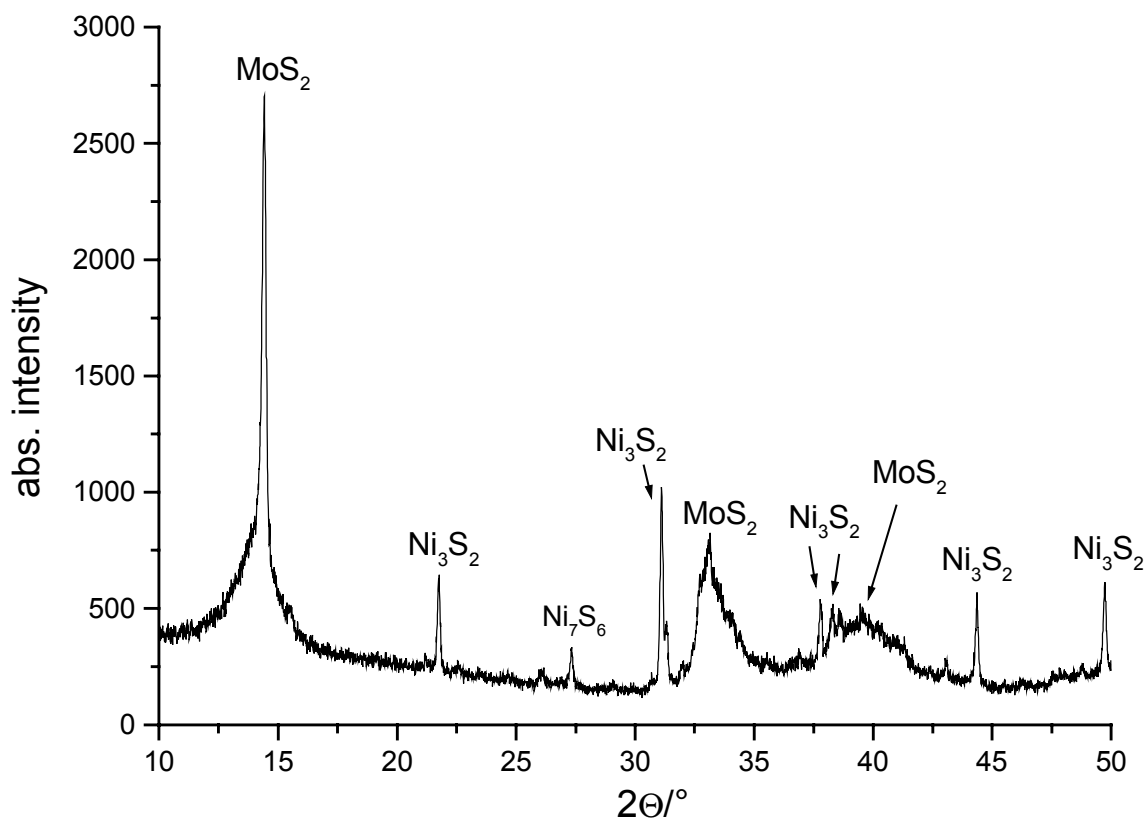


Abb. 3.17: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$ unter Argonatmosphäre

Im Rückstand der Probe, die in einer evakuierten Quarzampulle aufgeheizt wurde, sind die Phasen $2H-MoS_2$ und Ni_3S_2 nicht erkennbar. Das Molybdän liegt wahrscheinlich als amorphes MoS_2 vor und das Nickel kristallisiert als schwefelreicheres Sulfid $NiS_{1.03}$ (s. Abb 3.18). Andere Nickel- oder Molybdänsulfide können in dem Pulverdiffraktogramm nicht beobachtet werden. Die unterschiedlichen Reaktionsprodukte sind darauf zurückzuführen, daß sich in der evakuierten Quarzampulle bei der Zersetzung von $Ni(en)_3MoS_4$ eine Atmosphäre ausbildet, welche nicht mit der Argonatmosphäre vergleichbar ist.

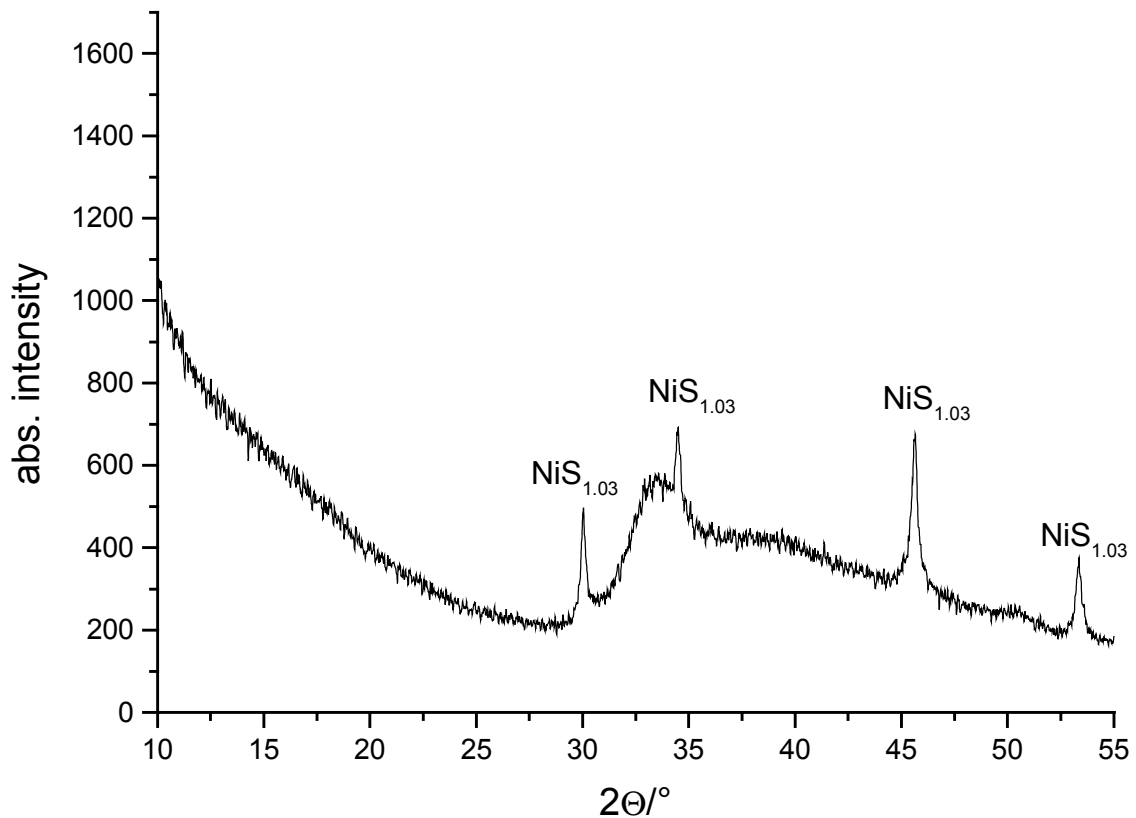


Abb. 3.18: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$ in einer evakuierten Quarzampulle

Neben den röntgenographischen Untersuchungen wurden die Zersetzungsprodukte auch mit ESEM/EDX charakterisiert. Dabei wurde die Elementverteilung in dem Rückstand durch simultane Messung der verschiedenen vorhandenen Elemente bestimmt.

Die ESEM-Bilder und die dazugehörigen Elementverteilungen sind in den Abbildungen 3.19 bis 3.22 (Zersetzungsprodukte unter Argonatmosphäre) und in den Bildern 3.23 und 3.24 (Rückstand aus der evakuierten Quarzampulle) gezeigt.

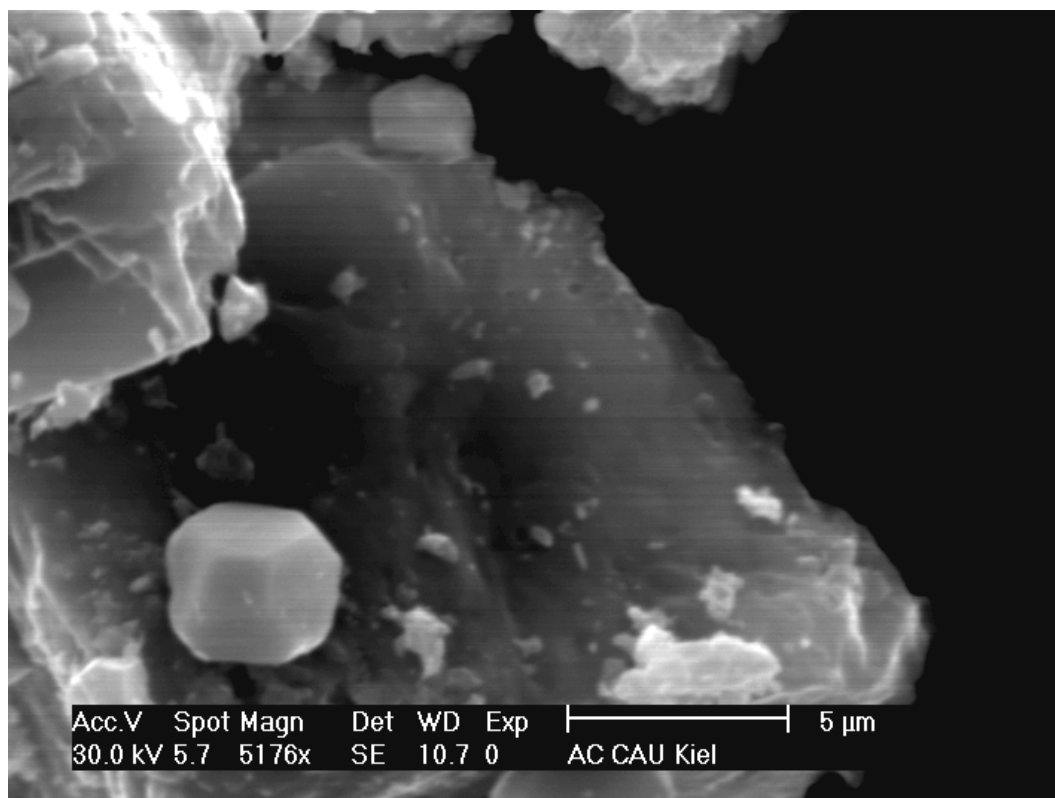


Abb. 3.19: ESEM-Bild des Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$, Argonatmosphäre

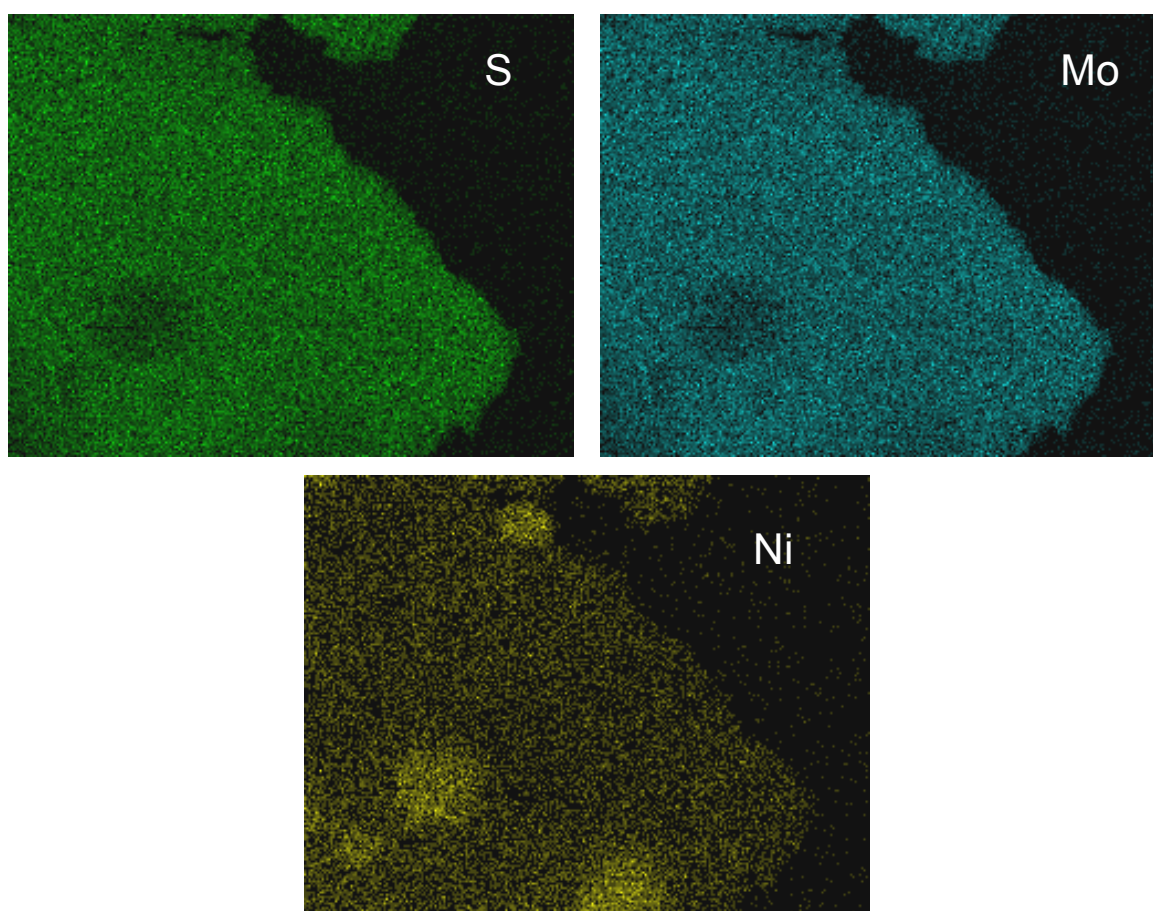


Abb. 3.20: Elementverteilung des Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$, Argonatmosphäre

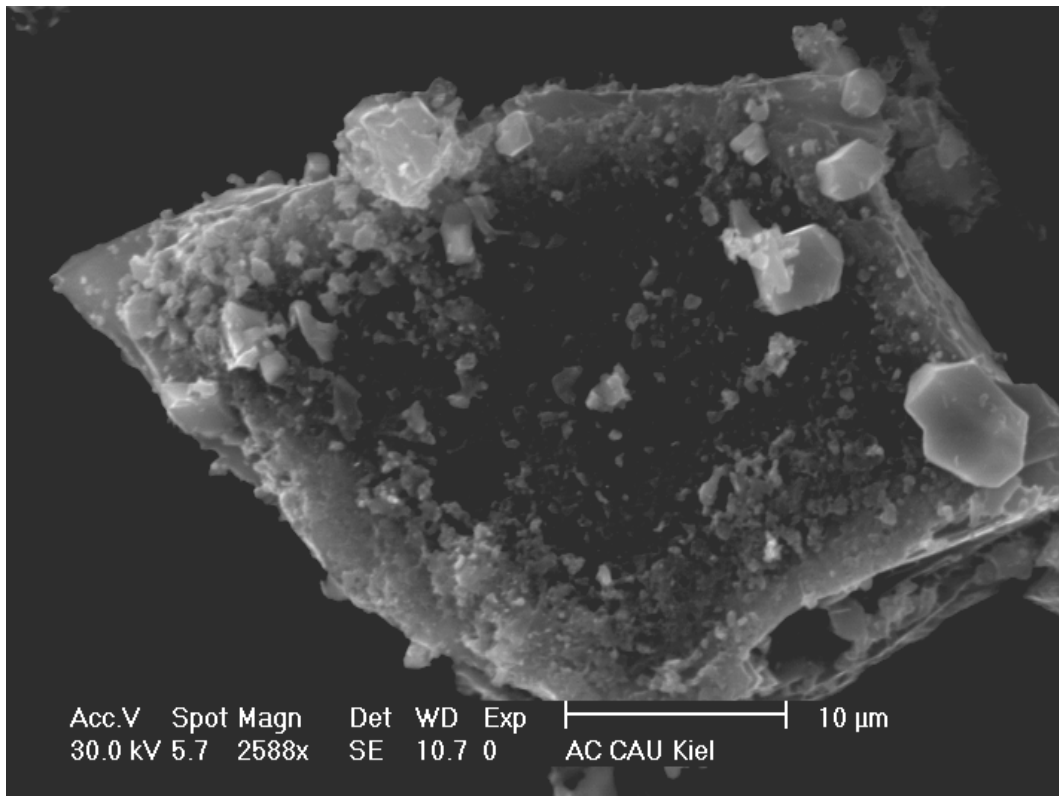


Abb. 3.21: ESEM-Bild des Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$, Argonatmosphäre

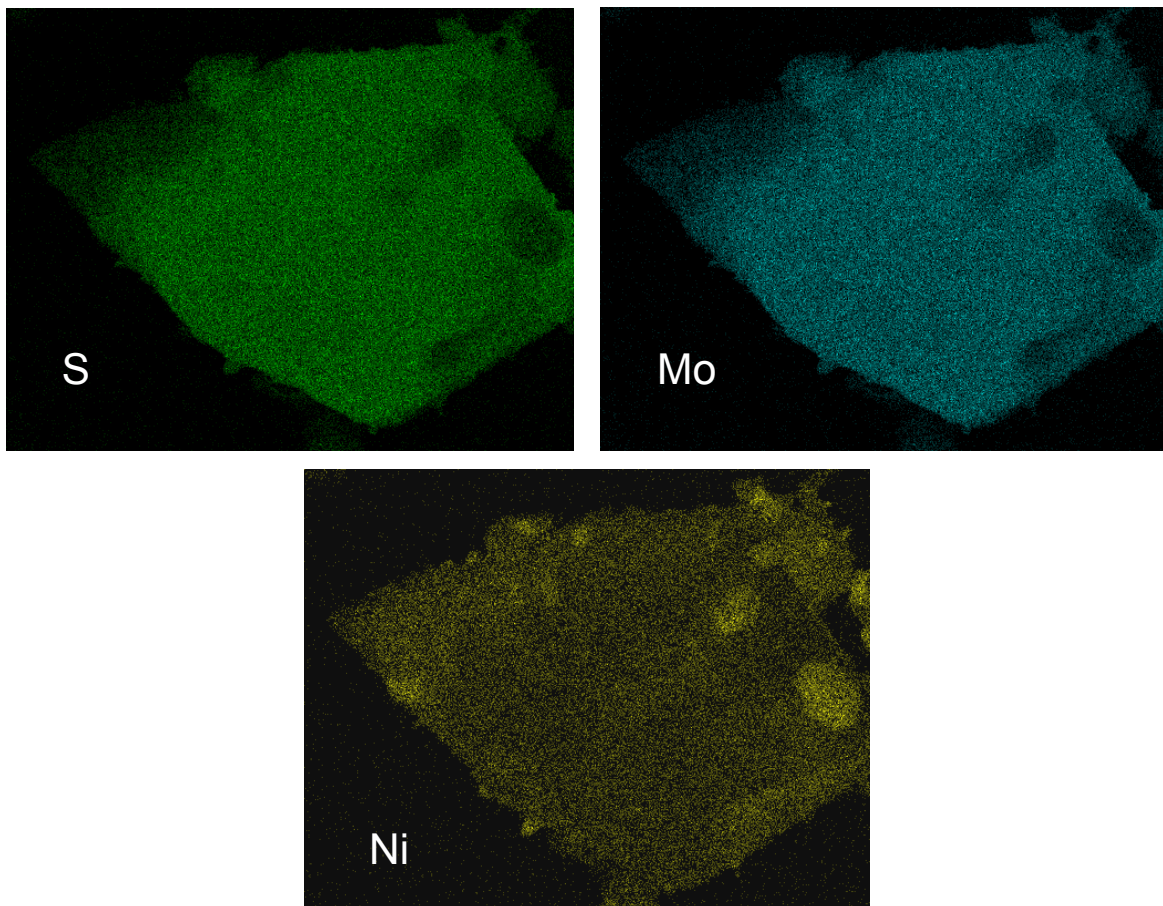


Abb. 3.22: Elementverteilung des Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$, Argonatmosphäre

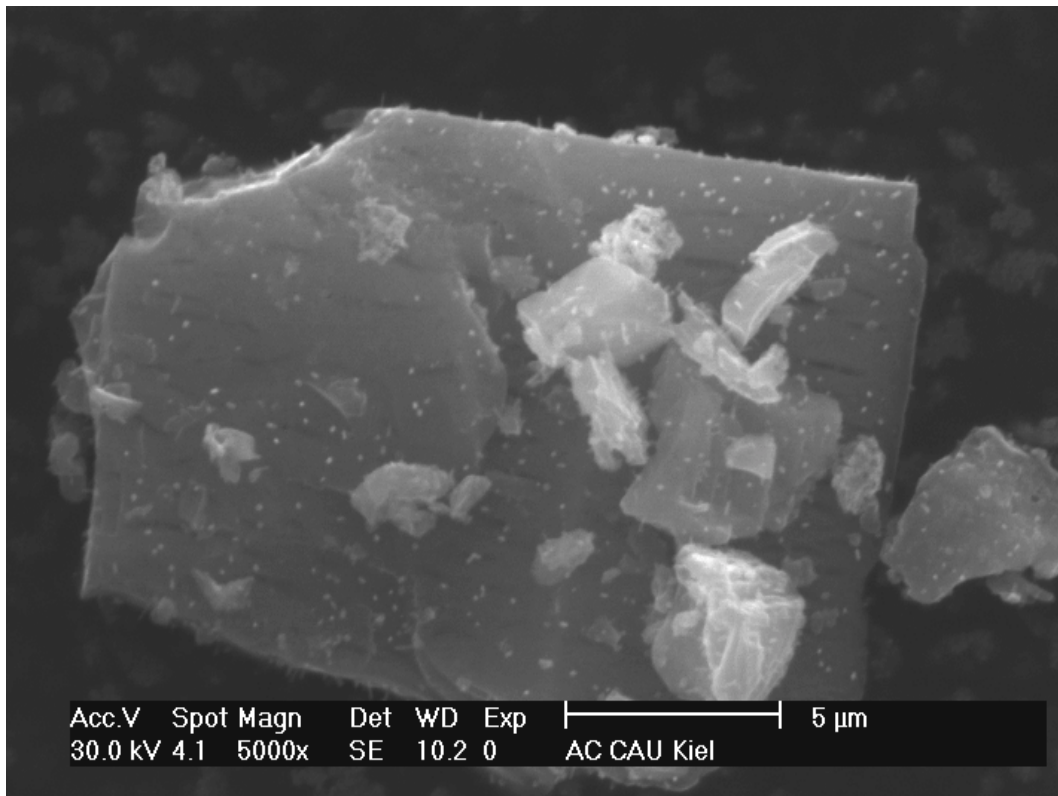


Abb. 3.23: ESEM-Bild des Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$, evakuierte Quarzampulle

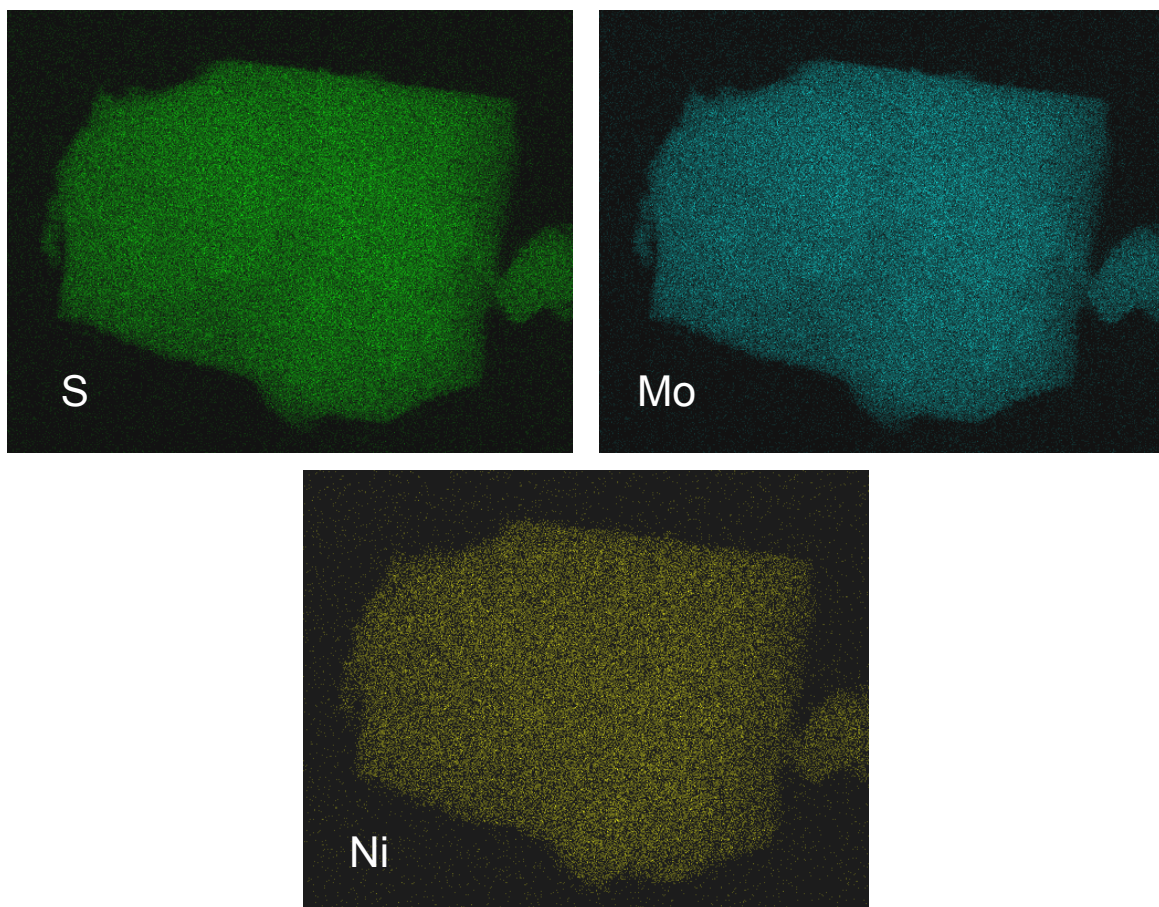


Abb. 3.24: Elementverteilung des Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$, evakuierte Quarzampulle

Die Zersetzungsprodukte, die in der evakuierten Glasampulle erhalten wurden, weisen eine gleichmäßige Verteilung der Elemente Molybdän, Nickel und Schwefel auf. Über die gesamte Fläche der untersuchten Probe kann keine Anhäufung eines Elementes erkannt werden (s. Abb. 3.23 und 3.24). Dies läßt darauf schließen, daß das Nickelsulfid in einer Molybdänsulfid-Matrix integriert ist. Anders ist die Situation bei den unter Argonatmosphäre zersetzten Proben. Auf einer relativ gut ausgebildeten Fläche sind einzelne gut ausgebildete „Kristallite“ erkennbar, welche in dem Elementverteilungsbild eine starke Anhäufung von Nickel aufweisen (Abb. 3.19 bis 3.22). Gleichzeitig findet sich an den Stellen, welche nickelreich sind, ein Mangel an Molybdän und Schwefel. Daher kann nicht mehr von einer gleichförmigen Verteilung der Elemente in dem Rückstand gesprochen werden, sondern es ist eine Phasentrennung der Sulfide MoS_2 und Ni_3S_2 zu beobachten. Die nickelreichen „Kristallite“ unterscheiden sich auch deutlich in Form und Größe von dem sie umgebenden Hintergrund. Das durch EDX-Analyse bestimmte Verhältnis der Elemente der nickelreichen Stellen kommt der Zusammensetzung Ni_3S_2 im Rahmen der Meßgenauigkeit nahe.

Um zu beweisen, daß die Bildung der unterschiedlichen Nickelsulfidphasen von der Reaktionsatmosphäre und nicht von der Aufheizrate abhängt, wurden DTA/TG-Diagramme bei unterschiedlichen Heizraten aufgenommen und die erhaltenen Rückstände untersucht. In Abbildung 3.25 sind die Pulverdiffraktogramme dargestellt.

Deutlich ist zu erkennen, daß bei allen Aufheizraten ($1^\circ C/min$, $3^\circ C/min$, $6^\circ C/min$ und $10^\circ C/min$) immer das Nickelsulfid Ni_3S_2 gebildet wird und nicht das in einer evakuierten Quarzampulle erhaltene Zersetzungsprodukt $NiS_{1,03}$. Desweiteren ist zu erkennen, daß sich die Kristallinität des erhaltenen Molybdänsulfides mit steigender Aufheizrate verschlechtert. Bei der mit $1^\circ C$ pro Minute behandelten Probe sind die Reflexe von MoS_2 im Pulverdiffraktogramm deutlich zu erkennen, mit steigender Aufheizrate werden diese aber immer breiter.

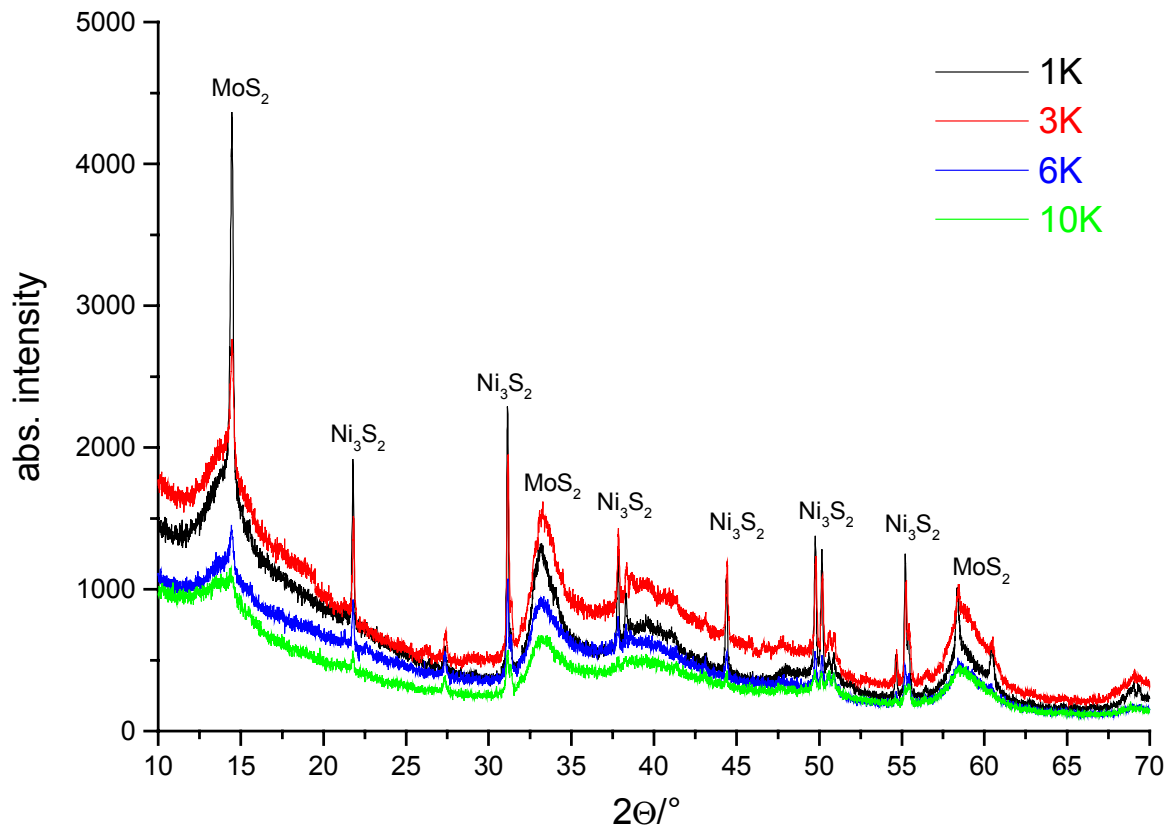


Abb. 3.25: Pulverdiffraktogramme des DTA/TG-Zersetzungsproduktes von $Ni(en)_3MoS_4$.
Das Edukt wurde bei unterschiedlichen Heizraten zersetzt.

Nach den Ergebnissen der Untersuchungen läßt sich klar feststellen, daß die Zersetzung von $Ni(en)_3MoS_4$ unter einer selbst erzeugten Reaktionsatmosphäre zu deutlich anderen Ergebnissen führt als die Zersetzung unter Argon. Die Rückstände unterscheiden sich nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in ihrer Morphologie. Die Produktverteilung ist unabhängig von der gewählten Aufheizrate. Bei niedrigen Aufheizraten weisen die Zersetzungsprodukte eine bessere Kristallinität auf, eine höhere Aufheizrate führt zu einem hohen amorphen oder nanokristallinen Anteil.

$Co(en)_3MoS_4$

Die thermische Stabilität von $Co(en)_3MoS_4$ wurde mit DTA/TG-Experimenten untersucht (Meßbedingungen: Argonatmosphäre, Durchflußrate: 50 ml/min, Heizrate: $3^\circ C/min$). Die DTA/TG-Kurven sind in der Abbildung 3.26 dargestellt.

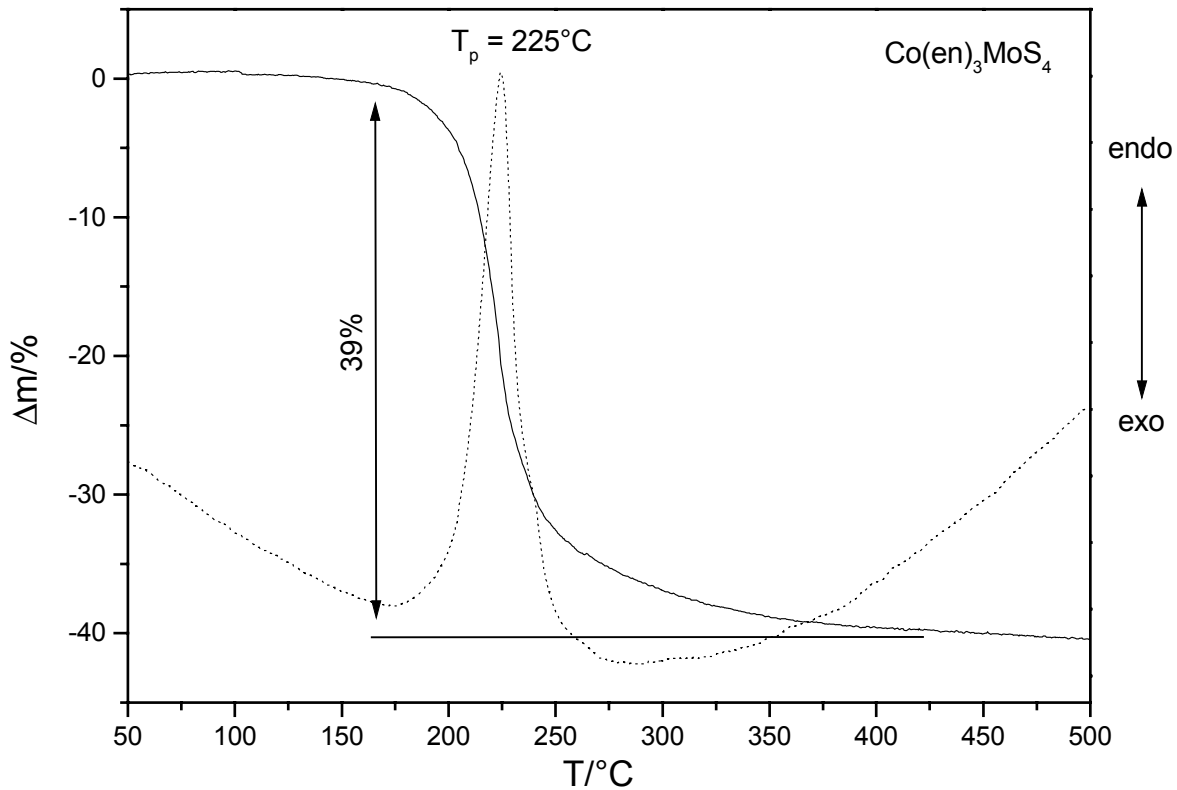


Abb. 3.26: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $Co(en)_3MoS_4$

Die Verbindung zersetzt sich in einem einzelnen Reaktionsschritt. Die Zersetzung beginnt bei ca. $180^\circ C$ und ist von einem intensiven endothermen Signal bei $T_p = 225^\circ C$ begleitet. Der Massenverlust beträgt bis ca. $400^\circ C$ 39%. Das nach dem thermischen Abbau aufgenommene Pulverdiffraktogramm weist vier intensitätsschwache Reflexe auf, welche über einen hohen Untergrund erkennbar sind. Die Reflexe können nicht eindeutig zugeordnet werden, sind aber mit den Sulfiden Co_4S_3 , Co_6S_5 und Co_9S_8 in Übereinstimmung. Die ausgeprägten Modulationen des Untergrundes werden von röntgenamorphen MoS_2 verursacht. Der berechnete Massenverlust zu den unter den Reaktionsbedingungen thermodynamisch stabilen Verbindungen MoS_2 und Co_9S_8 beträgt 47% und ist um 8% größer, als der experimentell ermittelte. Der Unterschied kann mit einer C, H, N-Kontamination (CHN-Analyse: N: 4.5%; C: 8.5%; H: 0.4%) erklärt werden.

Wahrscheinlich liegen Molybdäncarbonsulfide der allgemeinen Zusammensetzung MoS_xC_y in dem Rückstand vor. Es ist auch nicht klar, welche exakte Stöchiometrie das Molybdänsulfid in dem Zersetzungsprodukt aufweist.

Die Verbindung $Co(en)_3MoS_4$ wurde auch in einer evakuierten Quarzampulle zersetzt. In dem schwarzen Zersetzungsprodukt wurde im Pulverdiffraktogramm das Cobaltsulfid $CoS_{1.097}$ als einzige Phase identifiziert. Der hohe und modulierte Untergrund läßt erneut auf amorphes MoS_2 schließen. Wie bei der analogen Nickelverbindung entsteht auch bei der Cobaltverbindung unter einer selbst erzeugten Reaktionsatmosphäre eine schwefelreichere Phase.

Die Rückstände wurden ebenfalls mit ESEM/EDX-Messungen untersucht.

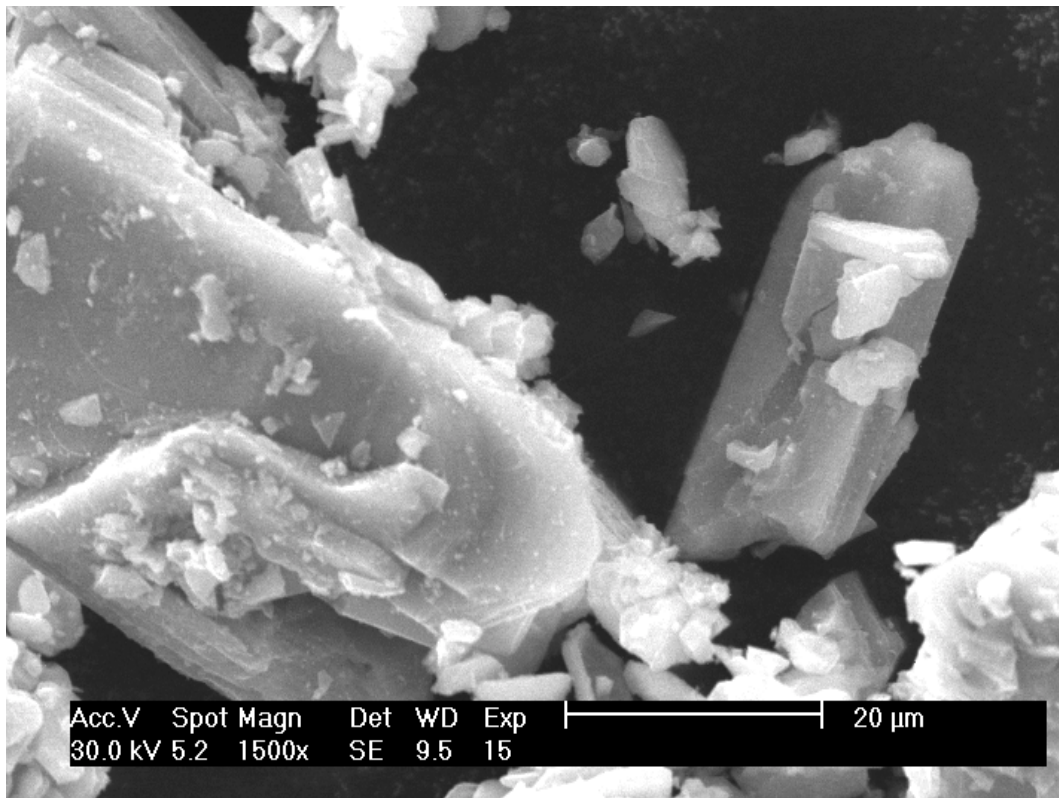


Abb. 3.27: ESEM-Bild des Zersetzungsproduktes von $Co(en)_3MoS_4$, evakuierte Quarzampulle

In Abbildung 3.27 sind Kristallite unterschiedlicher Größe und Morphologie zu erkennen. Die Tatsache, daß in dem Röntgenbeugungsdiagramm nur Reflexe von $CoS_{1.097}$ zu erkennen sind und ein hoher Anteil von organischen Resten in dem Zersetzungsprodukt gefunden wird, deuten auf einen komplexen Mechanismus der Zersetzung hin.

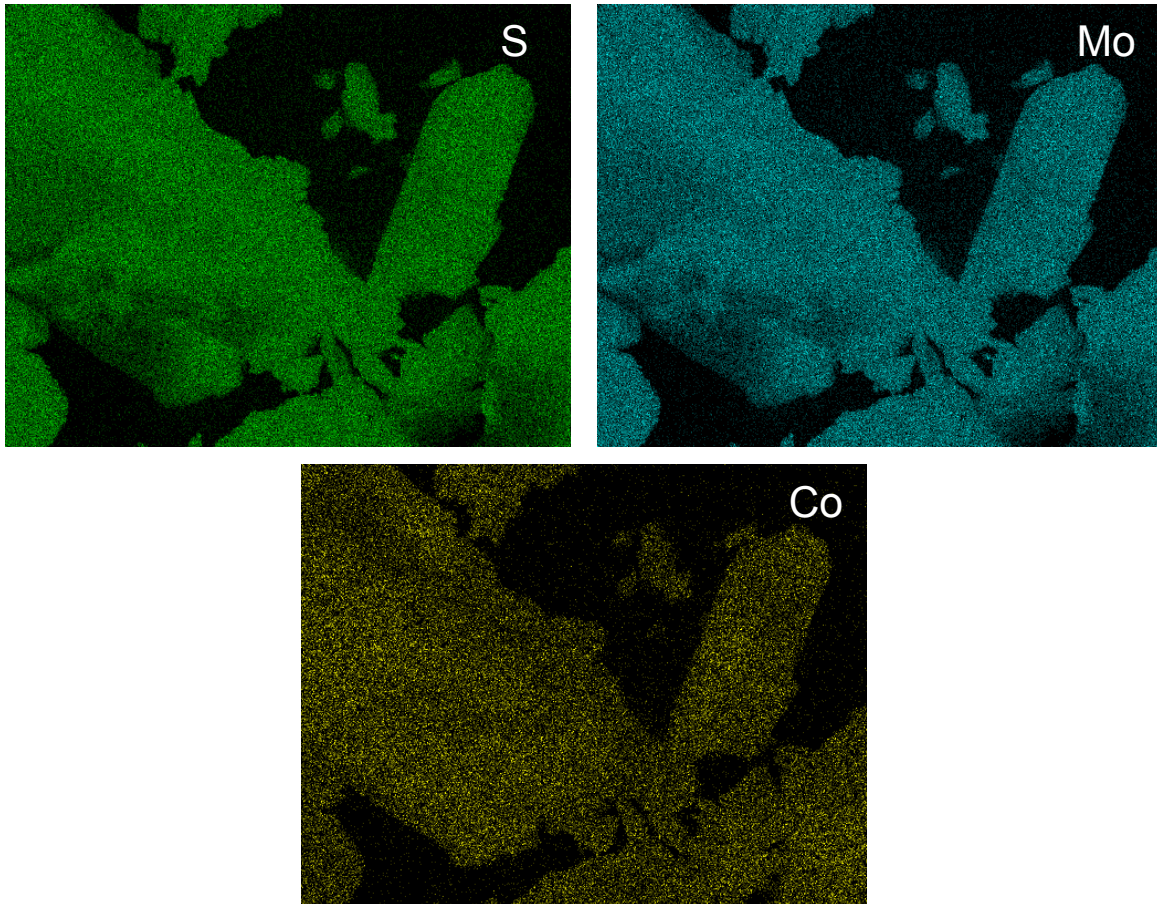


Abb. 3.28: Elementverteilung des Zersetzungsproduktes von $Co(en)_3MoS_4$, evakuierte Quarzampulle

Die Elementverteilungsbilder (Abb. 3.28) belegen, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit der Methode alle Elemente homogen verteilt sind. Dabei ist bei Betrachtung der Elementverteilungsbilder kein Unterschied zwischen den in evakuierten Quarzampullen zersetzten Proben und den unter Argonatmosphäre erhaltenen Rückständen erkennbar. Auch die unter Argon zersetzten Proben zeigen eine homogene Verteilung der Elemente im Zersetzungsprodukt, obwohl sich die gebildeten Cobaltsulfide unterscheiden (s. o.).

$Mn(en)_3MoS_4$

Auch die thermische Stabilität des komplexen Tetrathiomolybdates $Mn(en)_3MoS_4$ wurde mit DTA/TG-Experimenten unter Argonatmosphäre untersucht (Meßbedingungen: Durchflußrate: 50 ml/min, Heizrate: $3^\circ\text{C}/\text{min}$). Die DTA/TG-Kurven sind in Abbildung 3.29 dargestellt.

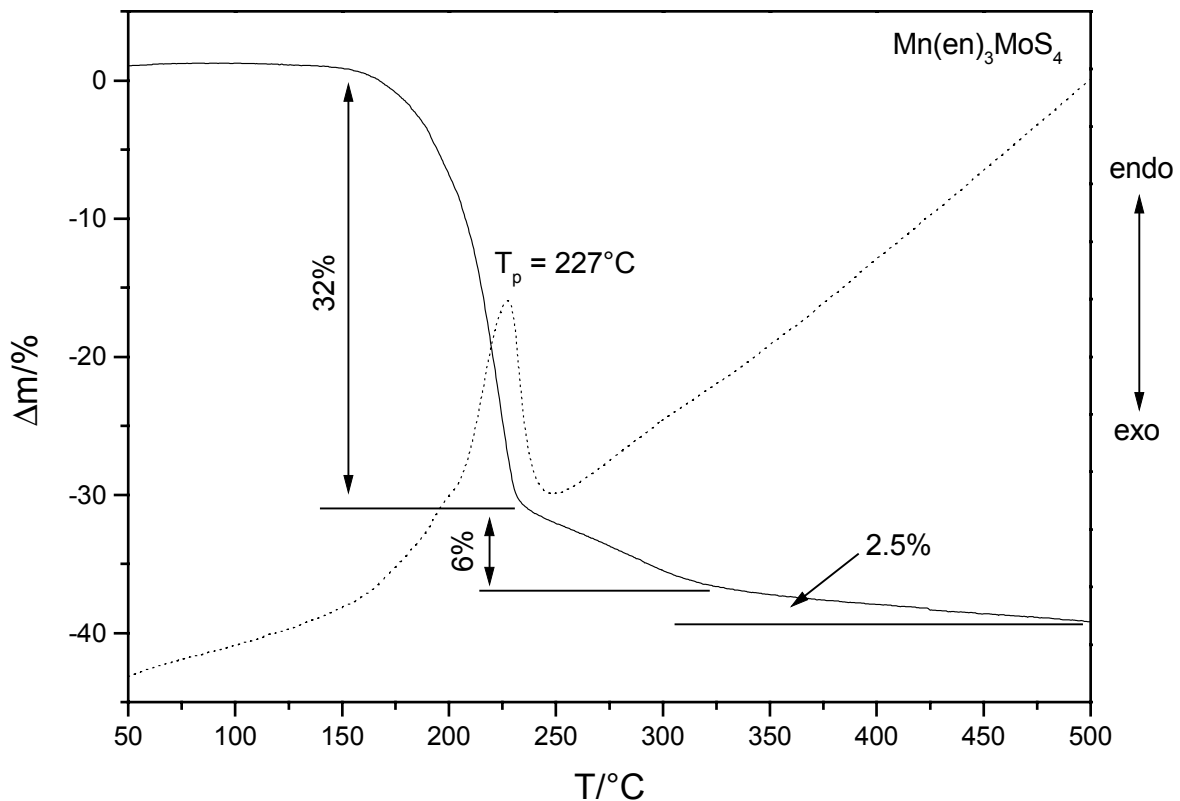


Abb. 3.29: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $Mn(en)_3MoS_4$

Die DTA- und die TG-Kurve deuten an, daß $Mn(en)_3MoS_4$ in einem Schritt zersetzt wird. Allerdings läßt die TG-Kurve auch die Deutung zu, daß eine komplexe Reaktionsfolge vorliegt. Daher wurde die Zersetzungsreaktion mit unterschiedlichen Aufheizraten durchgeführt, wobei allerdings keine bessere Auflösung erzielt wurde. Die Zersetzung beginnt bei ca. 160°C mit einem Peakmaximum in der DTA-Kurve bei $T_p = 227^\circ\text{C}$. Zu Beginn wird ein rascher Massenverlust von 32% bis zu einer Temperatur von $\sim 260^\circ\text{C}$ gefunden, dann schließt sich ein „schleichender“ Gewichtsabbau von 6% bis zu einer Temperatur von 325°C an. Oberhalb dieser Temperatur nimmt das Gewicht der Probe nochmals um 2.5% bis zur Endtemperatur von 500°C ab. In dem schwarzen Pulver wurden mit der Pulverdiffraktometrie zwei

verschiedene MnS-Phasen (JCPDS-Nr.: 6-518 und 40-1289) identifiziert. Der hohe und modulierte Untergrund läßt auf amorphes MoS_2 schließen (s. Abb. 3.30). Der berechnete Massenverlust für die Zersetzung zu MnS und MoS_2 beträgt 46.1% und ist damit größer als der gefundene Massenverlust von $\Sigma\Delta m = 40.5\%$. Als Ursache können C-, N-, H-Reste im DTA/TG-Rückstand (CHN-Analyse: N: 3.5%, C: 6.4%, H: 0.3%) angenommen werden. Wahrscheinlich ist auch das gebildete Molybdänsulfid schwefelreicher und muß als MoS_{2+x} beschrieben werden.

Die Verbindung wurde ebenfalls in einer evakuierten Quarzampulle zersetzt, um Unterschiede in Abhängigkeit von der Reaktionsatmosphäre festzustellen. In dem Pulverdiffraktogramm lassen sich eindeutig die Reflexe von MnS (Alabandite, syn) nachweisen, Reflexe von kristallinem MoS_2 sind nicht zu beobachten.

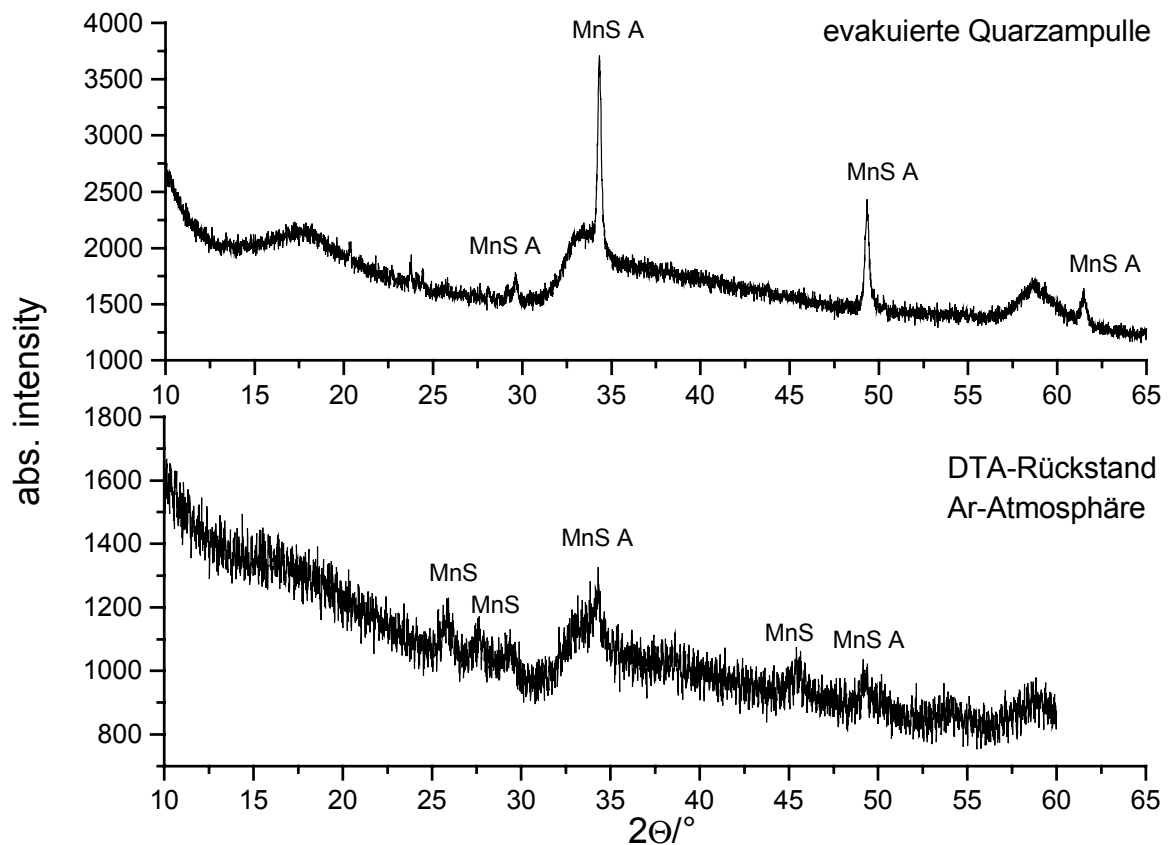


Abb. 3.30: Pulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte von $Mn(en)_3MoS_4$,
MnS A JCPDS-Nr.: 6-518 und MnS JCPDS-Nr: 40-1289)

Das Produkt nach Zersetzung in der evakuierten Quarzampulle weist eine wesentlich bessere Kristallinität auf als der Rückstand der DTA/TG-Experimente (Abb. 3.30). Außerdem werden in dem DTA-TG-Zersetzungsprodukt zwei MnS-Phasen gebildet, während in dem Rückstand aus der evakuierten Quarzampulle nur eine MnS-Phase gefunden wird.

Die Rückstände wurden mit ESEM-EDX untersucht. Es konnten keine Unterschiede zwischen den beiden Zersetzungsprodukten detektiert werden. Die Analyse der Elementverteilung gibt keine Hinweise auf eine Elementanhäufung innerhalb der verschiedenen Kristallite der polykristallinen Rückstände.

$Ni(en)_3WS_4$

Die thermischen Eigenschaften des Tetrathiowolframates $Ni(en)_3WS_4$ wurden mit DTA/TG-Experimenten unter analogen Meßbedingungen wie bei den Molybdänverbindungen untersucht, um das thermische Verhalten mit dem der Thiomolybdate zu vergleichen. Die erhaltenen DTA/TG-Kurven sind in Abbildung 3.31 dargestellt.

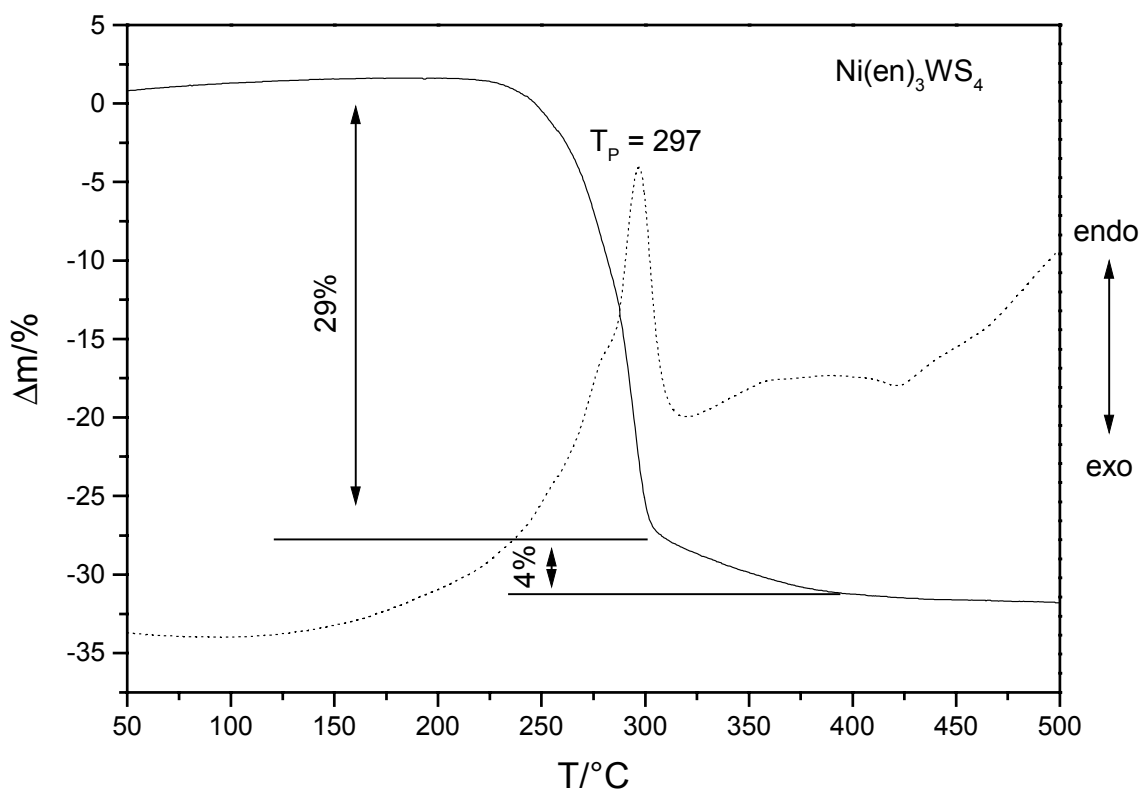


Abb. 3.31: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $Ni(en)_3WS_4$

Die Zersetzung beginnt bei ca. 230°C und ist mit einem Massenverlust von 29% verbunden. Anschließend wird ein weiterer geringerer Verlust von 4% im Bereich von 300 bis 400°C gefunden bevor Gewichtskonstanz der Probe erreicht wird. Das Peakmaximum des starken endothermen Signals in der DTA-Kurve liegt bei 297°C. Zusätzlich ist bei einer Temperatur von ca. 270°C ein schwaches, nicht weiter auflösbares Signal als Schulter zu erkennen. Dies deutet auf einen komplexeren Zersetzungsmechanismus als bei der analogen Molybdänverbindung hin. Im weiteren Verlauf der DTA-Kurve ist im Temperaturbereich von 320 bis 420°C ein sehr breites, schwach ausgeprägtes Signal zu sehen, was eventuell der Zersetzung von intermediär gebildetem WS_3 , oder einer anderen schwefelreichen Phase, zu WS_2 zuzuordnen ist.

In dem Pulverdiffraktogramm sind sehr breite Reflexe von WS_2 zu erkennen. Die zusätzlichen Reflexe lassen sich dem Nickelsulfid Ni_7S_6 zuordnen (s. Abb. 3.32). Der berechnete Massenverlust zu den Verbindungen WS_2 und Ni_7S_6 beträgt 39.3% und ist somit größer als der beobachtete Massenverlust von ca. 33%. Der Unterschied zwischen dem theoretisch erwarteten Wert und dem experimentell ermittelten läßt sich, analog wie bei den Thiomolybdaten, mit der Bildung von Verbindungen des Typs $WS_{2-y}C_z$ begründen [115], die auch bei der Zersetzung von $[N(Me)_4]_2WS_4$ und $[N(Bu)_4]_2WS_4$ als Produkte sehr wahrscheinlich sind (CHN-Analyse: N: 1.8%; C: 4.2%; H: 0.4%). Ein weiterer Grund für den Unterschied zwischen dem theoretischen Wert und dem experimentell ermittelten Massenverlust liegt in der unklaren exakten Stöchiometrie des gebildeten binären Wolframsulfides. So führt zum Beispiel die Zersetzung von $(NH_4)_2WS_4$ unter einer Heliumatmosphäre zu der Bildung von schwefelreichen Wolframsulfiden der Stöchiometrie $WS_{2.15-2.20}$ [126].

Die Zersetzung von $Ni(en)_3WS_4$ in einer evakuierten Quarzampulle führt zur Bildung des schwefelreicheren Sulfids $NiS_{1.03}$ (s. Abb. 3.32). Auffällig bei den Produkten, die unter verschiedenen Atmosphären erhalten wurden, sind auch die Unterschiede im C-, H- und N-Gehalt. So sind im Zersetzungsprodukt aus der evakuierten Quarzampulle noch 3.9% N, 7.0% C und 3.2% H zu finden. Diese Werte sind deutlich größer als im Produkt, welches unter Argonatmosphäre zersetzt wurde (N: 1.8%; C: 4.2%; H: 0.4%). Dies wird dadurch verständlich, daß die bei der Zersetzung entstehenden Reaktionsprodukte nicht durch einen Gasstrom, wie bei der DTA, abgeführt werden können und zur Bildung einer Reaktionsatmosphäre beitragen.

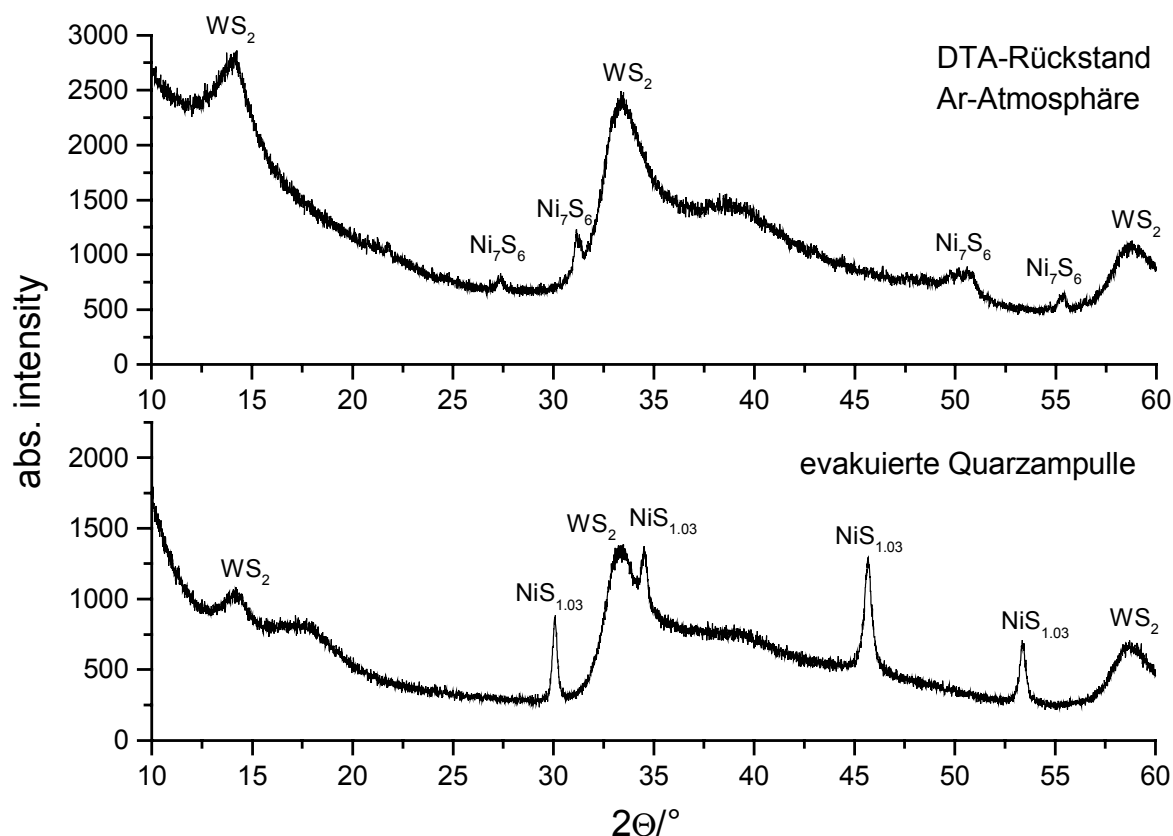


Abb. 3.32: Pulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte von $Ni(en)_3WS_4$

Zusammenfassung der thermischen Experimente an Verbindungen des Typs $\ddot{U}M(en)_3MS_4$ ($\ddot{U}M = Mn, Co, Ni, M = Mo, W$)

Die an den strukturell verwandten Verbindungen $Ni(en)_3MoS_4$, $Co(en)_3MoS_4$, $Mn(en)_3MoS_4$ und $Ni(en)_3WS_4$ durchgeführten thermischen Untersuchungen zeigen in Teilen Übereinstimmungen, es sind aber auch deutlich Unterschiede erkennbar. So zeigen die beiden isostrukturellen Verbindungen $Co(en)_3MoS_4$ und $Mn(en)_3MoS_4$ eine fast identische Peaktemperatur bei der endothermen Zersetzung. Während bei der Cobaltverbindung sowohl die DTA- als auch die TG-Kurve auf eine einstufige Zersetzung hindeuten, weisen die Untersuchungen bei $Mn(en)_3MoS_4$ auf einen komplexeren Zersetzungsmechanismus hin. Die in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pna2_1$ kristallisierende Nickelverbindung $Ni(en)_3MoS_4$ zeigt in der DTA- und TG-Kurve eine deutlich später beginnende Zersetzung. Während sich die Verbindungen $Co(en)_3MoS_4$ und $Mn(en)_3MoS_4$ bereits ab ca. $175^\circ C$ zersetzen,

beginnt der Verlust der organischen Komponenten von $Ni(en)_3MoS_4$ ab $220^\circ C$. Die untersuchte Wolframverbindung $Ni(en)_3WS_4$ zersetzt sich bei der höchsten Temperatur. Während $Ni(en)_3MoS_4$ ein Peakmaximum bei $266^\circ C$ aufweist, liegt es bei der Zersetzung von $Ni(en)_3WS_4$ bei $298^\circ C$. Ein Unterschied in der gleichen Größenordnung wird auch für die analogen Ammoniumverbindungen beobachtet $\{(NH_4)_2MoS_4: 220^\circ C, (NH_4)_2WS_4: 250^\circ C [28]\}$.

Gemeinsam ist allen Verbindungen, daß der experimentelle Massenverlust immer geringer ist, als der für die Zersetzung zu den binären Sulfiden berechnete. Dies kann in allen Fällen einerseits mit dem Verbleib von organischen Resten in den Zersetzungsprodukten erklärt werden, andererseits ist die exakte Stöchiometrie der erhaltenen Molybdän- und Wolframsulfide nicht bekannt. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß schwefelreichere Verbindungen der Form MS_{2+x} ($M = Mo, W$) im Verlauf der Experimente gebildet werden.

Eine weitere Gemeinsamkeit der untersuchten Tetrathiometallate ist, daß sich im Falle der Zersetzung von $Ni(en)_3MoS_4$, $Ni(en)_3WS_4$ und $Co(en)_3MoS_4$ in einer evakuierten Quarzampulle Übergangsmetallsulfide bilden, die reicher an Schwefel und an Resten der organischen Liganden sind, als die unter Argonatmosphäre erhaltenen Produkte.

Synthese und Struktur von $Ni(en)_3WOS_3$

Bei Versuchen die Verbindung $Ni(en)_3WS_4$ phasenrein zu synthetisieren wurden gelbe Kristalle einer Verbindung erhalten, deren Pulverdiffraktogramm nicht mit dem aus Einkristallstrukturdaten von $Ni(en)_3WS_4$ berechneten Diagramm übereinstimmte (Abb. 3.33). Die Synthese erfolgte ohne Schwefelzusatz aus den Verbindungen $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ und Ammoniumtetrathiolwolframat im molaren Verhältnis 1 : 1 (bezogen auf 0.5 mmol) bei $130^\circ C$ und einer Reaktionsdauer von sieben Tagen.

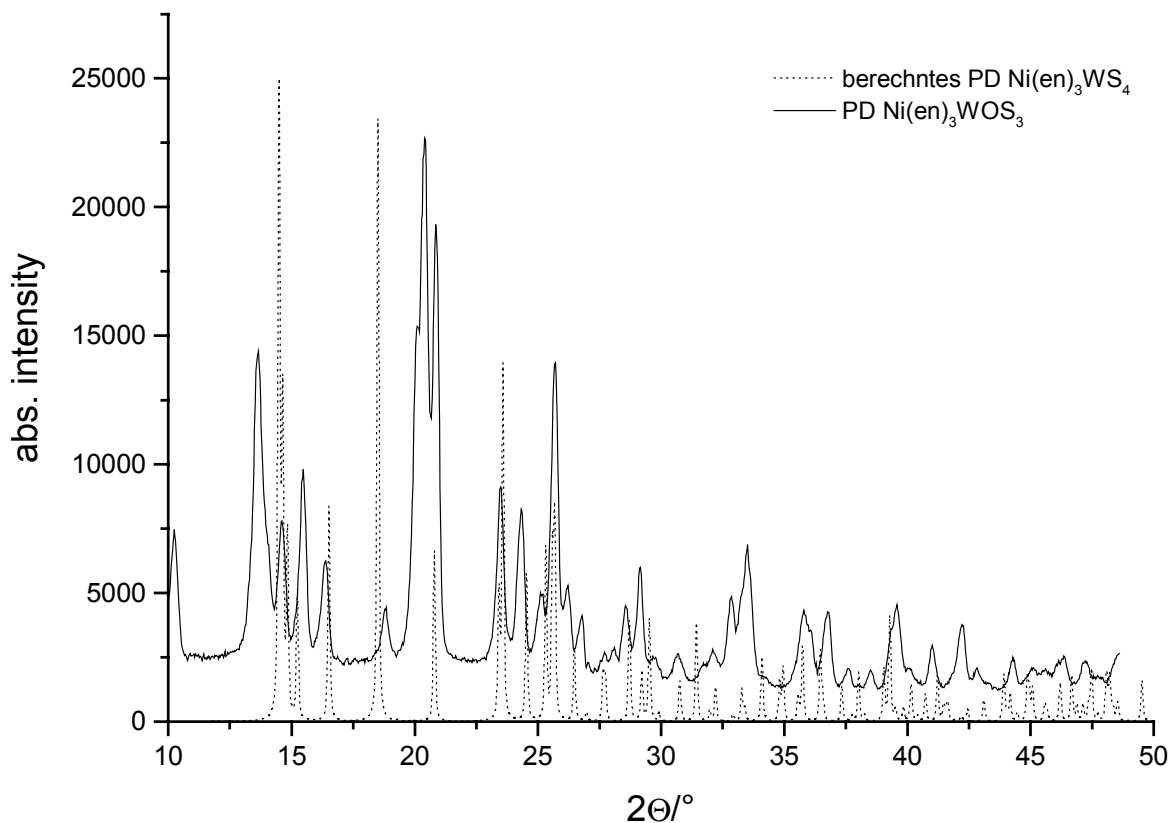


Abb. 3.33: Pulverdiffraktogramm von $Ni(en)_3WOS_3$ verglichen mit dem berechneten von $Ni(en)_3WS_4$

Kristallographische Daten			
RG	$P2_1/n$	a [Å]	8.672(1)
Z	4	b [Å]	13.935(1)
V [Å ³]	1671.4(6)	c [Å]	13.840(1)
		β [°]	91.94(3)

Tab. 3.7: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $\text{Ni}(\text{en})_3\text{WOS}_3$

Die Zusammensetzung der neuen Verbindung wurde durch Einkristallstrukturanalyse als $\text{Ni}(\text{en})_3\text{WOS}_3$ bestimmt. Die Details zur Messung, Strukturlösung und –

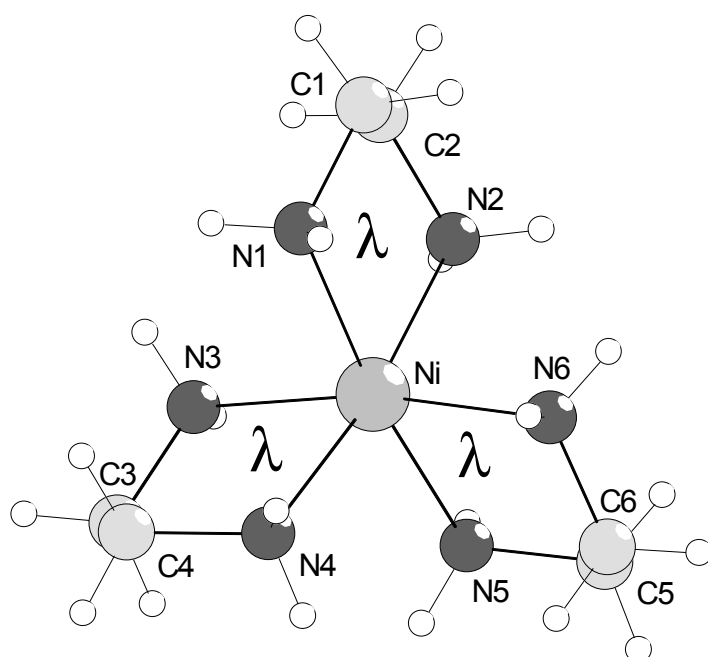


Abb. 3.34: Struktur des $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kations in $\text{Ni}(\text{en})_3\text{WOS}_3$

verfeinerung, sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 10 zu finden. $\text{Ni}(\text{en})_3\text{WOS}_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Tab. 3.7) und ist damit nicht isostrukturell zu der reinen Schwefelverbindung $\text{Ni}(\text{en})_3\text{WS}_4$, in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Pulverdiffraktogrammen (s. Abb. 3.33). In der Struktur liegen

isolierte $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen und tetraedrische $[\text{WOS}_3]^{2-}$ -Anionen vor. Das Übergangsmetallatom ist verzerrt oktaedrisch von drei Ethylendiaminmolekülen umgeben (Abb. 3.34). Die *trans*-N-Ni-N-Winkel liegen zwischen 170.2(3) und 172.9(3)°. Die Ni-N-Abstände von 2.113(7) bis 2.144(7) Å sind in der gleichen Größenordnung wie in den $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen der Verbindungen $\text{Ni}(\text{en})_3\text{MoS}_4$ [102] und $\text{Ni}(\text{en})_3\text{WS}_4$.

Das $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kation liegt in den lel^3 -Konformeren $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ und $\Lambda(\delta\delta\delta)$ vor. Ein Strukturvergleich mit dem $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kation von $Ni(en)_3MoS_4$ (ohne Splitlagen ($lel^2ob-\Lambda(\lambda\delta\delta)$)) ergibt eine Abweichung von 0.2859 Å und bei der Berücksichtigung der Splitlagen (Konformation: lel^3) die zu erwartende geringere Abweichung von 0.0567 Å. Analoge Ergebnisse werden bei dem Vergleich mit $Ni(en)_3WS_4$ (ohne Splitlage (lel^2ob)) mit einer Abweichung von 0.2546 Å und bei Berücksichtigung der Fehlordnung (lel^3) von 0.0914 Å erhalten.

Das tetraedrische $[WOS_3]^{2-}$ -Anion ist in Abbildung 3.35 gezeigt. Die W-S-Abstände liegen zwischen 2.179(2) und 2.206(3) Å und sind damit in dem Bereich anderer Thiowolframate. Auffällig groß ist der Wolfram-Sauerstoff-Abstand von 1.910(5) Å. Eventuell liegt auch eine Teilbesetzung durch Schwefelatome vor, wobei allerdings bei den Auslenkungsparametern keine ungewöhnlichen Werte beobachtet werden.

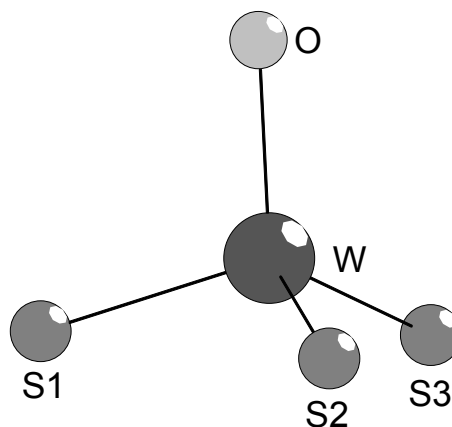


Abb. 3.35: Das $[WOS_3]^{2-}$ -Anion

Eine Verfeinerung der Sauerstoffposition mit einer Teilbesetzung von Sauerstoff und Schwefel führte nicht zu besseren Gütekriterien. Der W-O-Abstand in der Verbindung $(NH_4)_2WO_2S_2$ beträgt 1.77(1) Å [127] und in dem $[WOS_3]^{2-}$ -Anion von $K_3[WOS_3]Cl$ 1.76(1) Å [128]. Diese beiden Abstände sind deutlich kürzer als der hier beobachtete W-O-Abstand. In den reinen Wolframaten werden W-O-Abstände von z.B. 1.803(6) Å ($NiWO_4$ [129]) und 1.882(5) Å (Na_2WO_4 [130]) gefunden.

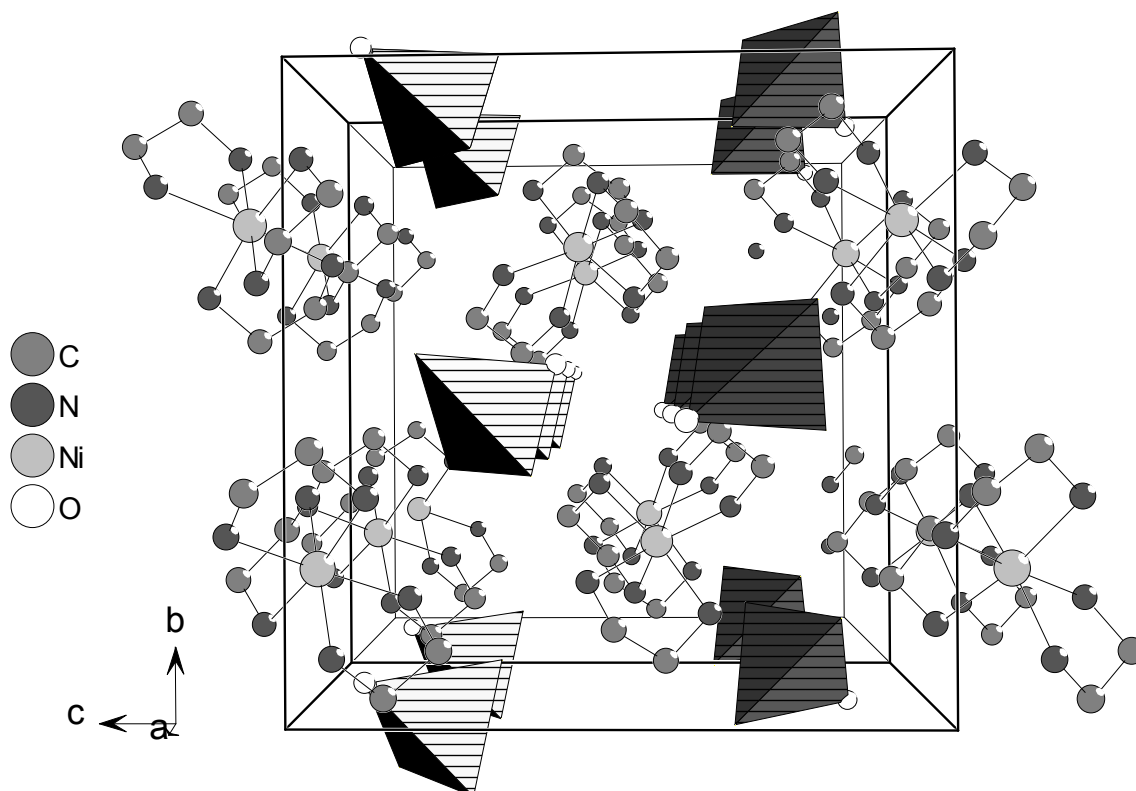


Abb. 3.36: Kristallstruktur von $Ni(en)_3WOS_3$ mit Blick entlang der a -Achse

Die Anordnung der Anionen und Kationen in $Ni(en)_3WOS_3$ ist in Abbildung 3.36 dargestellt. Die $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen und die $[WOS_3]^{2-}$ -Anionen sind in Ketten entlang der kristallographischen a -Achse angeordnet. Dieses Arrangement führt zur Ausbildung von Pseudo-Schichten in der (010) -Ebene, die entweder aus Anionen oder aus Kationen aufgebaut sind.

Zwischen den Anionen und den Kationen werden kurze intermolekulare Kontakte über die Wasserstoffatome der Chelatliganden gefunden. Die kürzesten Abstände werden zwischen den Sauerstoffatomen der $[WOS_3]^{2-}$ -Anionen und den H-Atomen der Ethylendiaminmoleküle gefunden. Die $O\cdots H$ -Abstände betragen 2.276 bzw. 2.423 Å, die dazugehörigen $O\cdots H-N$ -Winkel 158.50 und 155.34°. Auch zu den Schwefelatomen der Anionen werden kurze intermolekulare Kontakte beobachtet. Die sieben $S\cdots H$ -Abstände liegen im Bereich von 2.500 bis 2.897 Å mit $S\cdots H-N$ -Winkeln zwischen 143.76 und 172.23°. Diese kurzen Kontakte führen zu einem komplizierten dreidimensionalen Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur.

Optische Eigenschaften von $Ni(en)_3WOS_3$

Das IR- und Ramanspektrum der Verbindung sind in Abbildung 3.37 zu sehen.

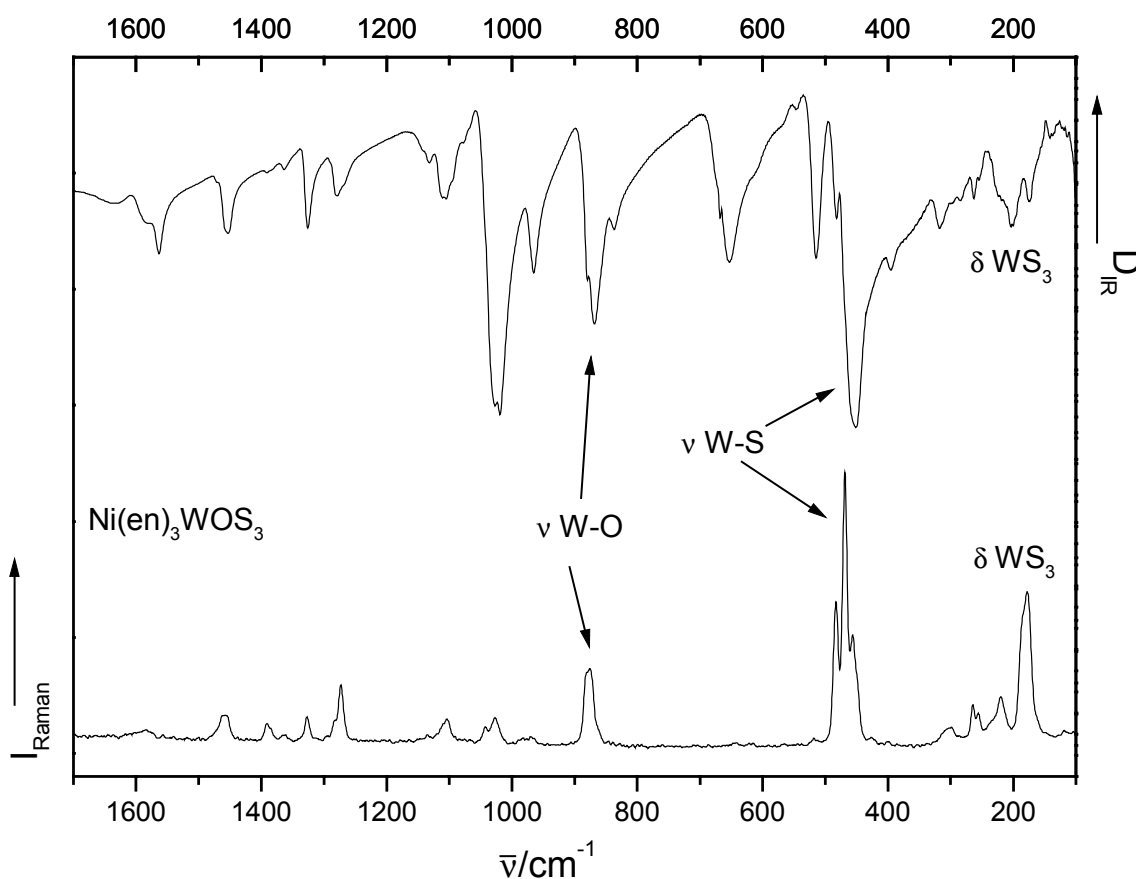


Abb. 3.37: IR- und Ramanspektrum von $Ni(en)_3WOS_3$

Die wichtigsten anionischen Schwingungen mit dazugehörigen Wellenzahlen sind in der Tabelle 3.8 aufgelistet. Eine Zuordnung der Schwingungen konnte anhand der von Müller et. al. durchgeführten Untersuchungen an Alkalitrithiowolframaten gemacht werden [112, 131]. Es wird eine gute Übereinstimmung mit den Schwingungen der von Müller untersuchten Verbindungen des Typs A_2WOS_3 ($A = \text{Alkali}$) beobachtet. Die intensiven Banden der W-O-Valenzschwingungen werden bei 870 cm^{-1} beobachtet. Eine Unterscheidung zwischen den dicht beieinander liegenden symmetrischen und asymmetrischen W-S-Valenzschwingungen ist nicht exakt möglich. Die symmetrische Valenzschwingung sollte aber bei den $[WOS_3]^{2-}$ -Anionen nach Müller immer bei höheren Wellenzahlen als die asymmetrische W-S-Valenzschwingung liegen (umgekehrtes gilt für die $[MoOS_3]^{2-}$ -Anionen). Die Banden der W-S-Valenzschwingungen treten im IR- und Ramanspektrum zwischen 451 und 483 cm^{-1} auf. Auffällig ist, daß bei den Alkalitrithiowolframaten die intensivste

Ramanbande bei etwa 475 cm^{-1} zu finden und der asymmetrischen Valenzschwingung zuzuordnen ist. Bei der hier untersuchten Verbindung wird neben der Bande bei 483 cm^{-1} (Raman) ein deutlich intensiveres Signal bei 468 cm^{-1} gefunden. Im Bereich zwischen 256 und 264 cm^{-1} sind die $\rho(\text{WS}_3)$ -Schwingungen zu beobachten, während die WS_3 -Deformationsschwingungen der $[\text{WOS}_3]^{2-}$ -Anionen zwischen 174 und 201 cm^{-1} liegen. Von den Schwingungen der $[\text{Ni}(en)_3]^{2+}$ -Kationen treten die C-C- und C-N-Valenzschwingungen im IR-Spektrum zwischen 900 und 1100 cm^{-1} auf, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden sind im Bereich von 1400 bis 1600 cm^{-1} zu finden. Die starke Bande bei 650 cm^{-1} im IR-Spektrum lässt sich der NH_2 -Gruppe der Liganden zuordnen.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
875 (R)	s	W-O-Valenzschwingung
869 (IR)	ss	
836 (IR)	sh	
483 (R)	s	W-S-Valenzschwingung
481 (IR)	sh	
468 (R)	ss	
456 (R)	sh	
451 (IR)	ss	
264 (R)	m	$\rho(\text{WS}_3)$ -Schwingung
263 (IR)	m	
256 (R)	w	
201 (IR)	m	WS_3 -Deformationsschwingung
178 (R)	ss	
174 (IR)	m	

Tab. 3.8: Schwingungen im $[\text{WOS}_3]^{2-}$ -Anion

(R: Raman, IR: Infrarot, s: stark, ss: sehr stark, m: mittelstark, w: wenig intensiv, sh: Schulter)

Die Spektren zeigen die erwartete Übereinstimmung mit denen von $\text{Ni}(en)_3\text{WS}_4$ (s. Abb. 3.13), aber gerade im Bereich der beim reinen Tetrathiowolframat nicht vorhandenen W-O-Valenzschwingungen werden die Unterschiede doch sehr deutlich.

4. Halogenhaltige Verbindungen mit $[M(en)_3]^{2+}$ -Kationen

Der Ersatz des zur Darstellung der Verbindungen des Typs $\ddot{U}M(en)_3MS_4$ ($\ddot{U}M = Mn, Co, Ni; M = Mo, W$) verwendeten wasserhaltigen Übergangsmetallchlorides durch wasserfreies Übergangsmetallbromid, führte zu einem Einbau von Bromid-Ionen in die Struktur und damit zu einer Reihe von neuen Verbindungen. Zuerst werden die mit 1,2-Ethylendiamin (= en) erhaltenen Verbindungen vorgestellt.

Synthese von $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ und $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$

Die solvothermale Reaktion von $NiBr_2$, Ammoniumtetrathiomolybdat und Schwefel im molaren Verhältnis von 2 : 1 : 3 (bezogen auf 0.5 mmol) in 3 ml 1,2-Ethylendiamin lieferte nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen bei $180^\circ C$ orange bis hellrote Kristalle mit einer Ausbeute von ca. 50% bezogen auf Molybdän, neben einer deutlich dunkleren Phase. Die dunkelroten Kristalle der Nebenphase (Ausbeute ca. 25% bezogen auf Mo) konnten mit Hilfe eines Pulverdiffraktogramms und mit EDX-Analyse als $Ni(en)_3MoS_4$ identifiziert werden. Die orange farbigen Kristalle zersetzten sich an der Luft über Nacht zu einem röntgenamorphen orangen Pulver. Die bei der Nachpräparation erhaltenen Kristalle wurden unter Silikonöl gelagert und mit einem ausgesuchten Kristall wurde auf dem IPDS bei $-123^\circ C$ eine Datensammlung durchgeführt. Die Details zur Messung, Strukturlösung und –verfeinerung, sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 10 zu finden. Die Zusammensetzung konnte dann als halogenhaltiges Tetrathiomolybdat $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ bestimmt werden.

Die Synthese der halogenhaltigen Wolframverbindung $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$ gelang unter weitestgehend analogen Synthesebedingungen. Bei der Umsetzung von $NiBr_2$, Ammoniumtetrathio-wolframat und Schwefel im gleichen stöchiometrischen Verhältnis und gleicher Reaktionstemperatur und –zeit wurden wiederum zwei verschiedene kristalline Phasen erhalten. Die klar gelben Kristalle mit einer Ausbeute von ca. 10% bezogen auf Wolfram wurden mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie und einer EDX-Analyse als halogenfreies $Ni(en)_3WS_4$ identifiziert. Als weitere Phase waren in dem Reaktionsgemisch matt gelbe Kristalle (Ausbeute ca. 40% bezogen auf W) vorhanden, die ebenfalls luftempfindlich waren. Für die Einkristallstrukturanalyse wurden Daten bei $-113^\circ C$ auf dem Image Plate Diffraction System gesammelt. Die

Zusammensetzung wurde als $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ bestimmt. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Strukturlösung und –verfeinerung, sowie die kristallographischen Daten und alle geometrischen Parameter finden sich im Meßprotokoll im Kapitel 10.

Struktur von $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ und $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$

$[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$

Das komplexe halogenhaltige Tetrathiomolybdat $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Tab. 4.1). Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: 0.0980(97)). Die Struktur ist aus drei kristallographisch unabhängigen $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen, vier isolierten $[Br]^-$ -Anionen und einem tetraedrischen $[MoS_4]^{2-}$ -Anion aufgebaut. Zusätzlich liegen zwei isolierte Ethylendiaminmoleküle vor. Die Nickelatome in den komplexen $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen sind verzerrt oktaedrisch von jeweils drei chelatisierenden Ethylendiaminmolekülen umgeben.

Kristallographische Daten			
RG	$P2_12_12_1$	a [Å]	15.286(1)
Z	4	b [Å]	15.535(1)
V [Å ³]	5271.5(5)	c [Å]	22.189(1)

Tab. 4.1: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$

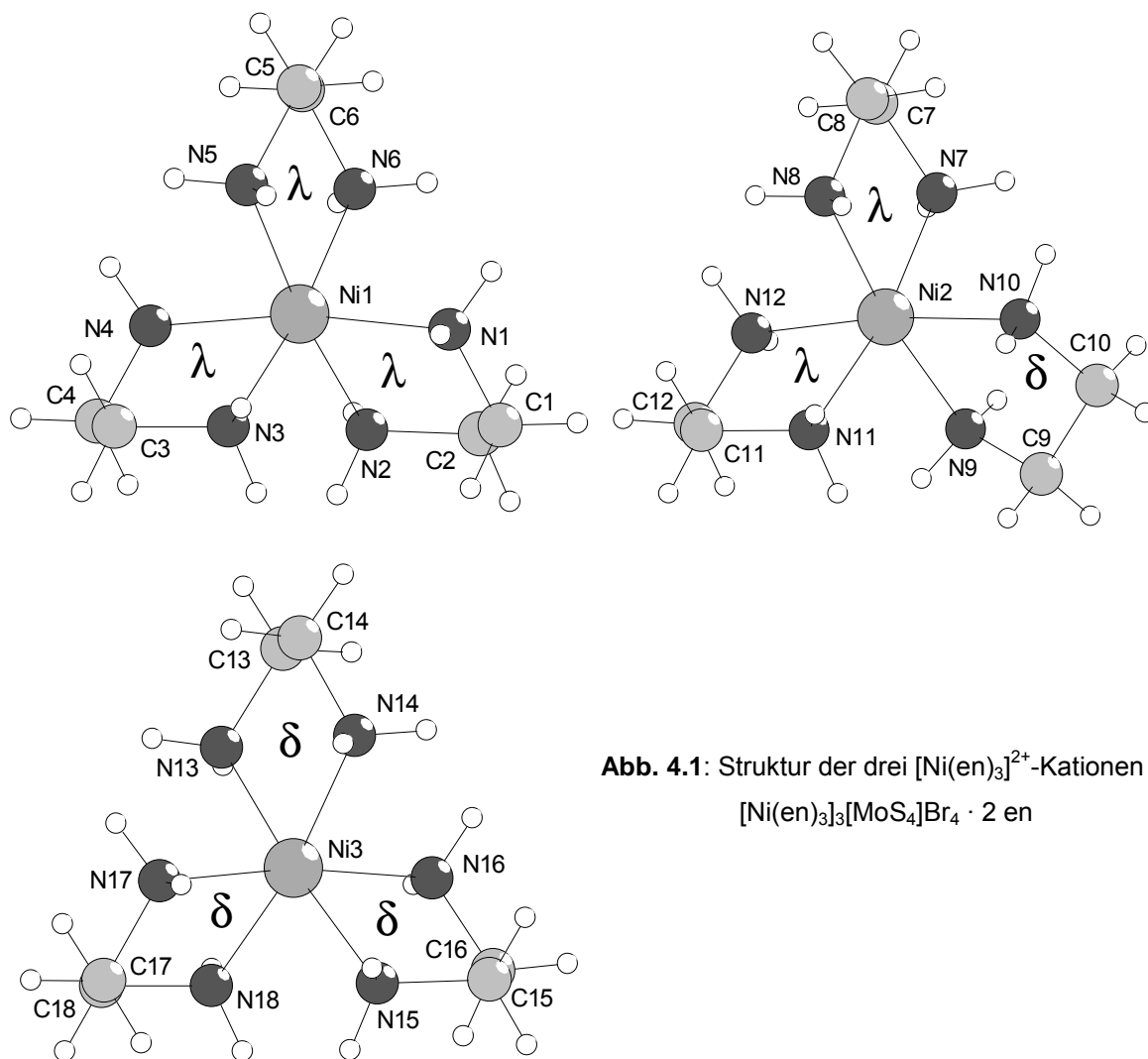


Abb. 4.1: Struktur der drei $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen in $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{MoS}_4]\text{Br}_4 \cdot 2 \text{ en}$

Aus der Abbildung 4.1 wird deutlich, daß die drei $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen in verschiedenen Konformeren auftreten. Die Chelatringe um die Nickelatome Ni1 und Ni3 sind in der lel^3 -Konformation, d.h. die C-C-Bindung in den Ethylen-diaminmolekülen ist parallel zu der (Pseudo)- C_3 -Achse der Moleküle ausgerichtet. Die Komplexe um die beiden Nickelatome Ni1 und Ni3 sind allerdings unterschiedliche Enantiomere. Das $[\text{Ni1}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation liegt in der $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ -Konformation vor und das $[\text{Ni3}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation in der dazu spiegelbildlichen $\Lambda(\delta\delta\delta)$ -Konformation. Der Strukturvergleich zwischen den beiden lel^3 -Kationen liefert die mit 0.0595 Å erwartete, geringe strukturelle Abweichung.

Im Unterschied zu der parallelen Ausrichtung aller drei C-C-Bindungen in den Chelatringen um Ni1 und Ni3, liegt das $[\text{Ni2}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation in der lel^2ob -Konformation vor. In der Abbildung 4.1 ist deutlich die unterschiedliche Anordnung des Ethylen-diaminmoleküls um das Nickelatom Ni2 zu erkennen. Die exakte

Konformation des $[Ni_2(en)_3]^{2+}$ -Kations kann als $1el^2ob-\Delta(\lambda\lambda\delta)$ angegeben werden. Die unterschiedliche Konformation um das Nickelatom Ni2 wird auch durch einen Strukturvergleich mit den beiden $1el^3$ -Konformeren offensichtlich: der Vergleich mit dem $[Ni_1(en)_3]^{2+}$ -Kation liefert eine Abweichung von 0.2771 Å und mit dem $[Ni_3(en)_3]^{2+}$ -Kation eine Abweichung von 0.2906 Å. Ein Vergleich mit dem ebenfalls in der $1el^2ob$ -Konformation auftretenden Kation in $Ni(en)_3MoS_4$ führt zu einer wesentlich besseren Übereinstimmung mit einer Abweichung von nur 0.0973 Å.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Ni(1)-N(1)	2.130(5)	Ni(1)-N(2)	2.119(5)
Ni(1)-N(3)	2.138(5)	Ni(1)-N(4)	2.127(5)
Ni(1)-N(5)	2.134(5)	Ni(1)-N(6)	2.132(5)
Ni(2)-N(7)	2.138(5)	Ni(2)-N(8)	2.124(5)
Ni(2)-N(9)	2.117(5)	Ni(2)-N(10)	2.123(5)
Ni(2)-N(11)	2.152(5)	Ni(2)-N(12)	2.128(6)
Ni(3)-N(13)	2.120(5)	Ni(3)-N(14)	2.126(5)
Ni(3)-N(15)	2.129(5)	Ni(3)-N(16)	2.145(6)
Ni(3)-N(17)	2.131(6)	Ni(3)-N(18)	2.127(6)

Tab. 4.2: Bindungsabstände in den $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen

Die Bindungsabstände und -winkel in den $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen sind in den Tabellen 4.2 und 4.3 aufgelistet. Die Ni-N-Abstände reichen von 2.119(5) bis 2.138(5) Å im ersten Kation, von 2.117(5) bis 2.152(5) Å im zweiten und von 2.120(5) bis 2.145(6) Å im dritten $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kation. Damit sind die Ni-N-Abstände in der gleichen Größenordnung wie in den komplexen Kationen der Verbindungen $Ni(en)_3MoS_4$ und $Ni(en)_3WS_4$.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N(2)-Ni(1)-N(1)	81.6(2)	N(1)-Ni(1)-N(3)	91.9(2)	N(4)-Ni(1)-N(1)	170.6(2)
N(1)-Ni(1)-N(5)	95.3(2)	N(1)-Ni(1)-N(6)	92.7(2)	N(2)-Ni(1)-N(3)	94.4(2)
N(2)-Ni(1)-N(4)	91.6(2)	N(2)-Ni(1)-N(5)	173.3(2)	N(2)-Ni(1)-N(6)	91.7(2)
N(4)-Ni(1)-N(3)	82.0(2)	N(5)-Ni(1)-N(3)	91.6(2)	N(6)-Ni(1)-N(3)	172.9(2)
N(4)-Ni(1)-N(6)	94.1(2)	N(4)-Ni(1)-N(5)	92.0(2)	N(6)-Ni(1)-N(5)	82.5(2)
N(8)-Ni(2)-N(7)	82.2(2)	N(9)-Ni(2)-N(7)	94.6(2)	N(10)-Ni(2)-N(7)	93.4(2)
N(7)-Ni(2)-N(11)	170.3(2)	N(12)-Ni(2)-N(7)	91.7(2)	N(9)-Ni(2)-N(8)	172.2(2)
N(10)-Ni(2)-N(8)	91.3(2)	N(8)-Ni(2)-N(11)	92.0(2)	N(8)-Ni(2)-N(12)	93.7(2)
N(9)-Ni(2)-N(10)	81.8(2)	N(9)-Ni(2)-N(11)	92.1(2)	N(9)-Ni(2)-N(12)	93.4(3)
N(10)-Ni(2)-N(11)	94.5(2)	N(10)-Ni(2)-N(12)	173.3(2)	N(12)-Ni(2)-N(11)	80.9(2)
N(13)-Ni(3)-N(14)	82.1(2)	N(13)-Ni(3)-N(15)	175.3(2)	N(13)-Ni(3)-N(16)	94.6(2)
N(13)-Ni(3)-N(17)	92.7(2)	N(13)-Ni(3)-N(18)	90.1(2)	N(14)-Ni(3)-N(15)	95.1(2)
N(14)-Ni(3)-N(16)	91.6(2)	N(14)-Ni(3)-N(17)	92.9(2)	N(14)-Ni(3)-N(18)	171.1(3)
N(15)-Ni(3)-N(16)	81.7(2)	N(15)-Ni(3)-N(17)	91.2(2)	N(18)-Ni(3)-N(15)	93.0(2)
N(17)-Ni(3)-N(16)	171.9(2)	N(18)-Ni(3)-N(16)	93.3(3)	N(18)-Ni(3)-N(17)	83.1(3)

Tab. 4.3: Bindungswinkel in den $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen

Die Abweichungen vom idealen Oktaeder werden durch die *trans*-N-Ni-N-Winkel deutlich. Sie betragen zwischen 170.6(2) und 173.3(2)° für das erste Kation, zwischen 170.3(2) und 173.3(2)° für das zweite und variieren für das dritte Kation von 171.1(3) bis 175.3(2)°.

Das $[MoS_4]^{2-}$ -Anion ist nur geringfügig verzerrt, wie die S-Mo-S-Winkel zwischen 108.04(6) und 110.60(7)° beweisen. Die Mo-S-Abstände liegen mit Werten zwischen 2.178(2) und 2.198(2) Å in der gleichen Größenordnung wie bei den anderen Tetrathiomolybdaten.

Die vier kristallographisch unabhängigen Bromid-Anionen sind nicht direkt an Mo- oder Ni-Atome gebunden, sondern an Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur beteiligt. Eine Liste der kurzen Kontakte (sortiert nach Akzeptoratom A) findet sich in der Tabelle 4.4.

Insgesamt wurden 19 kurze Kontakte zwischen den Bromatomen und den Wasserstoffatomen der chelatisierenden Ethylendiaminmoleküle gefunden. Die Abstände liegen zwischen 2.494 und 2.836 Å, die dazugehörigen Winkel variieren von 146.80 bis 166.43° und sind Indikatoren für Wasserstoffbrückenbindungen [132]. Die isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} der isolierten Bromid-Anionen sind mit Werten von 33 bis 67 Å²·10³ nur leicht erhöht, was ebenfalls ein Indiz für Wasserstoffbrückenbindungen ist.

Auch die Schwefelatome der $[MoS_4]^{2-}$ -Anionen sind an möglichen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, welche die Orientierung der Anionen stabilisieren. Die S-Atome S1, S3 und S4 weisen mehrere kurze intermolekulare Kontakte auf, lediglich das Atom S2 ist nur an einem schwachen Kontakt beteiligt. Diese außerordentlich große Anzahl von H-Brücken führt zu einem komplizierten dreidimensionalen Netzwerk.

In der Verbindung sind zwei Solvensmoleküle eingebaut. Ein 1,2-Ethylendiaminmolekül ist fehlgeordnet mit einer Besetzung von 60% für die Atome C21, C22, N21 und N22 und einer Besetzung von 40% für die Splitlagen C21', C22', N21' und N22'.

D-H	d(H...A)	<DH...A	d(D...A)	A
N7-H7A	2.719	156.17	3.580	Br1 [x, y+1, z]
N10-H10A	2.722	146.80	3.528	Br1 [x, y+1, z]
N13-H13B	2.660	168.28	3.566	Br1
N17-H17B	2.585	161.47	3.470	Br1
N15-H15B	2.777	160.74	3.659	Br2 [x-1/2, -y+1/2, -z+1]
N18-H18B	2.591	167.58	3.495	Br2 [x-1/2, -y+1/2, -z+1]
N2-H2A	2.578	166.00	3.478	Br3
N3-H3A	2.563	155.39	3.421	Br3
N13-H13A	2.494	163.22	3.386	Br3
N15-H15A	2.604	162.42	3.492	Br3 [x-1/2, -y+1/2, -z+1]
N16-H16A	2.836	150.91	3.668	Br3
N17-H17A	2.667	161.57	3.552	Br3 [x-1/2, -y+1/2, -z+1]
N18-H18A	2.837	153.48	3.683	Br3
N1-H1A	2.659	166.43	3.560	Br4 [-x+1/2, -y+1, z+1/2]
N6-H6A	2.667	160.57	3.548	Br4 [-x+1/2, -y+1, z+1/2]
N8-H8A	2.635	162.24	3.522	Br4
N12-H12A	2.768	152.56	3.610	Br4
N14-H14B	2.616	163.93	3.509	Br4
N16-H16B	2.700	158.87	3.573	Br4
N4-H4B	2.625	152.41	3.466	S1
N5-H5B	2.672	149.42	3.496	S1 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N1-H1B	2.884	134.54	3.590	S1 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N8-H8B	2.994	153.68	3.841	S2 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N1-H1B	2.785	146.87	3.591	S3 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N3-H3B	2.820	132.93	3.512	S3 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N11-H11B	2.709	149.18	3.531	S3 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N2-H2B	2.738	145.20	3.533	S4
N3-H3B	2.744	147.38	3.554	S4 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N6-H6B	2.667	140.58	3.428	S4
N10-H10B	2.761	159.37	3.637	S4 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N11-H11B	2.803	130.65	3.473	S4 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]

Tab. 4.4: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

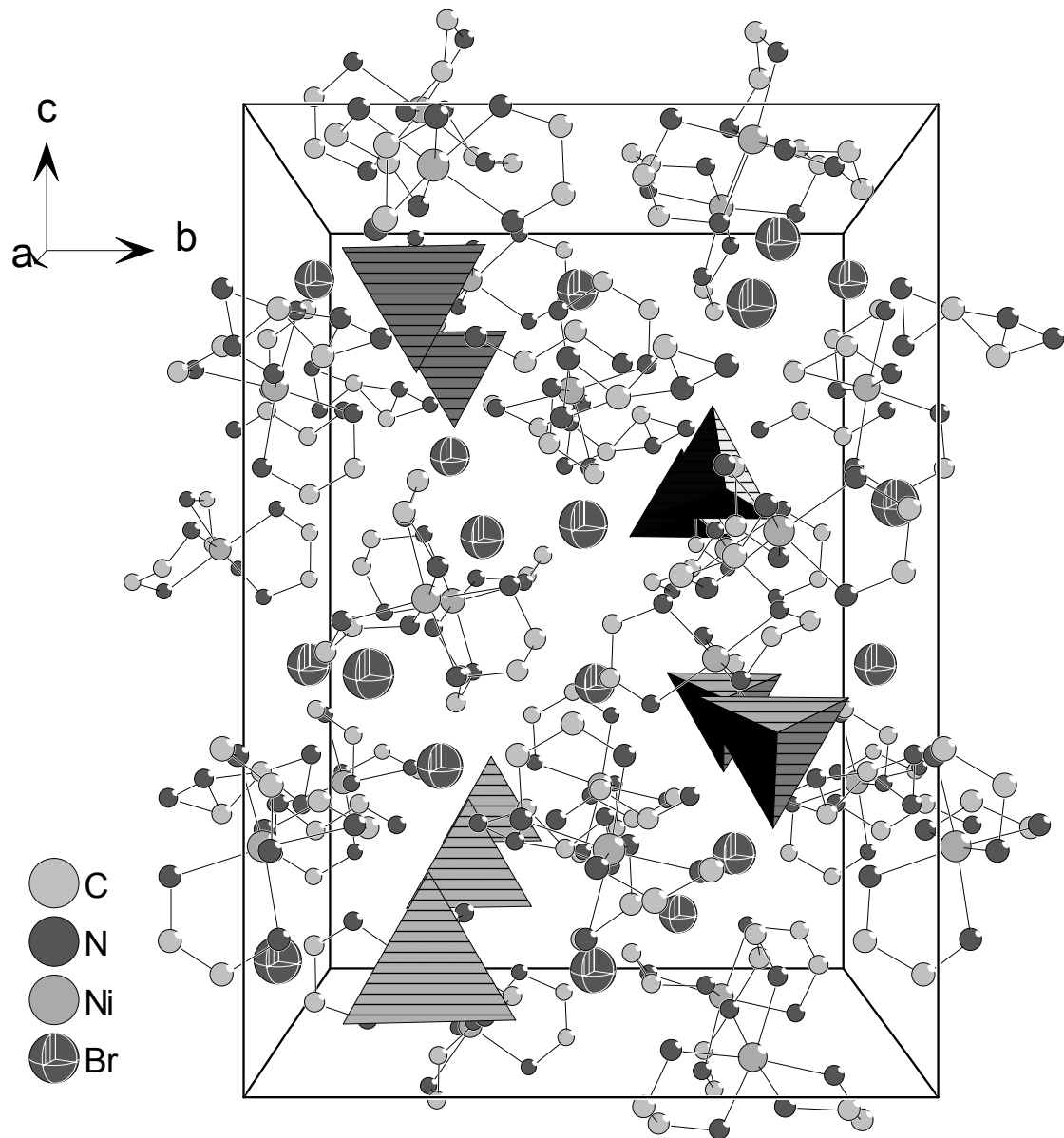


Abb. 4.2: Kristallstruktur von $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ mit Blick entlang der a -Achse

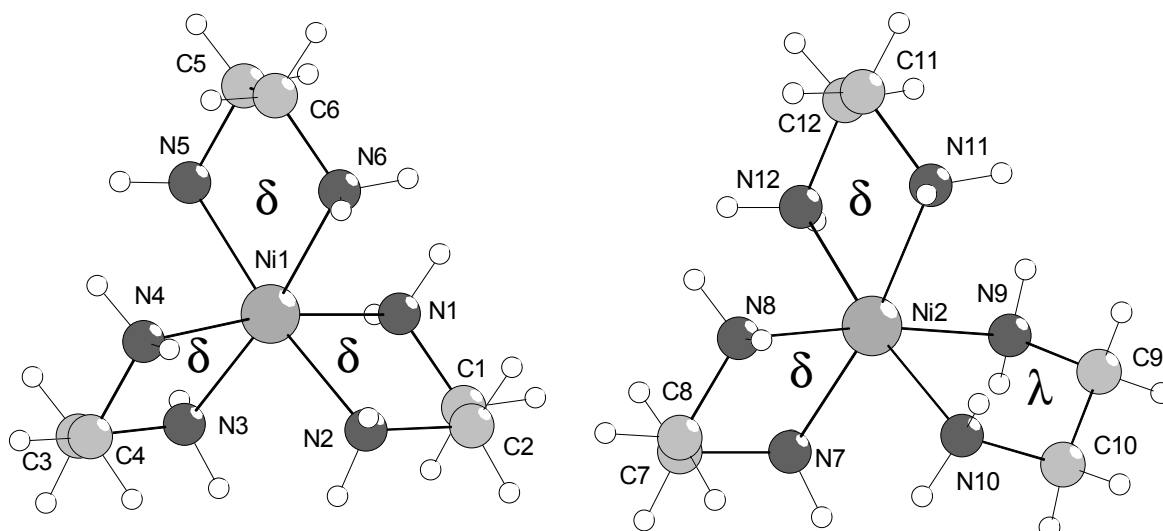
Die Kristallstruktur von $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ ist in der Abbildung 4.2 dargestellt. Die tetraedrischen $[MoS_4]^{2-}$ -Anionen sind in „Ketten“ entlang der kristallographischen a -Achse angeordnet. Zwischen zwei „Ketten“ ist die 2_1 -Schraubenachse zu erkennen. Die isolierten Bromid-Anionen sind von den $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen umgeben und beteiligen sich an einer Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen. Die $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen sind ebenfalls in „Ketten“ entlang der a -Achse angeordnet, was aber durch die Schraubenachsen und die große Anzahl der Kationen nicht einfach zu erkennen ist.

$[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$

Die Wolframverbindung $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$ kristallisiert wie die analoge Molybdänverbindung in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Tab. 4.5). Die beiden Verbindungen sind isostrukturell. Wie bei der Molybdänverbindung besteht auch die Wolframverbindung aus drei kristallographisch unabhängigen $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen, vier isolierten Bromid-Anionen und einem tetraedrisch gebauten Thiometallatanion. In der Struktur wird ein isoliertes Ethylendiaminmolekül gefunden. Ein weiteres en-Molekül ist so stark fehlgeordnet, daß eine sinnvolle Verfeinerung nicht gelungen ist. Die absolute Struktur der Verbindung wurde bestimmt und stimmt mit der gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: -0.0214(73)). Eine Verfeinerung der inversen Struktur führte zu signifikant schlechteren Gütekriterien.

Kristallographische Daten			
RG	$P2_12_12_1$	a [Å]	15.317(3)
Z	4	b [Å]	15.567(3)
V [Å ³]	5318(2)	c [Å]	22.301(4)

Tab. 4.5: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$



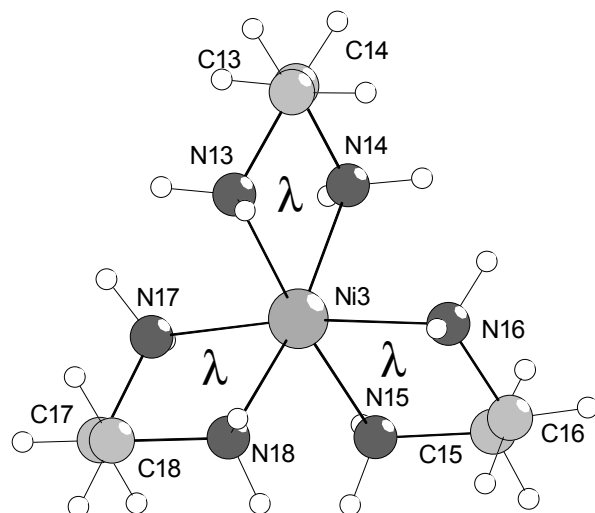


Abb. 4.3: Struktur der drei $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen in $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$

Die Nickelatome in den $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen (s. Abb. 4.3) sind verzerrt oktaedrisch von den drei Ethylendiaminmolekülen umgeben. Wie in der isostrukturellen Verbindung $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$ kommen die komplexen Kationen in verschiedenen Konformeren vor. Die $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Konformere in der Wolframverbindung sind enantiomorph zu den analogen Konformeren in der Molybdänverbindung, d.h. die Kationen um Ni1 in $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ und in $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$ bilden ein Enantiomerenpaar. Die Chelatringe um die Nickelatome Ni1 und Ni3 bilden eine lel^3 -Konformation. Das $[Ni1(en)_3]^{2+}$ -Kation liegt in der $\Lambda(\delta\delta\delta)$ -Konformation und das $[Ni3(en)_3]^{2+}$ -Kation in der dazu spiegelbildlichen $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ -Konformation vor (also andersherum wie in $[Ni(en)_3]_3[MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$). Die Anordnung der Chelatringe um Ni2 zeigt zu den beiden anderen einen deutlich Unterschied (Abb. 4.3). Nicht alle Ethylendiaminmoleküle liegen in der parallelen Anordnung vor, sondern nur zwei und das dritte (mit den Kohlenstoffatomen C9 und C10) in der „obliquen“ Anordnung, die Bezeichnung ist also lel^2ob . Die Konformation ist dann $lel^2ob-\Lambda(\delta\delta\lambda)$, welche zusammen mit der $lel^2ob-\Delta(\lambda\lambda\delta)$ -Konformation um das Ni2-Atom in der Molybdänverbindung wieder ein Enantiomerenpaar bildet.

Ein Strukturvergleich zwischen den $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen der Molybdän- und der Wolframverbindung ergibt eine gute Übereinstimmung. Die Abweichungen betragen für Ni1 0.0163 Å, Ni2 0.0228 Å und Ni3 0.0173 Å.

Die geometrischen Parameter für die $[Ni(en)_3]^{2+}$ -Kationen in $[Ni(en)_3]_3[WS_4]Br_4 \cdot 2 en$ sind in den Tabellen 4.6 und 4.7 zu zusammengefasst. Die Ni-N-Abstände sind für das $[Ni1(en)_3]^{2+}$ -Kation zwischen 2.121(6) und 2.148(6), für das zweite zwischen

2.110(5) und 2.151(6) und liegen für das dritte $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation im Bereich von 2.119(5) und 2.130(6) Å.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Ni(1)-N(1)	2.130(5)	Ni(1)-N(2)	2.121(6)
Ni(1)-N(3)	2.125(5)	Ni(1)-N(4)	2.131(5)
Ni(1)-N(5)	2.148(6)	Ni(1)-N(6)	2.136(5)
Ni(2)-N(7)	2.129(5)	Ni(2)-N(8)	2.117(5)
Ni(2)-N(9)	2.110(5)	Ni(2)-N(10)	2.134(6)
Ni(2)-N(11)	2.151(6)	Ni(2)-N(12)	2.126(7)
Ni(3)-N(13)	2.119(5)	Ni(3)-N(14)	2.130(6)
Ni(3)-N(15)	2.119(6)	Ni(3)-N(16)	2.126(6)
Ni(3)-N(17)	2.122(7)	Ni(3)-N(18)	2.122(6)

Tab. 4.6: Bindungsabstände in den $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen

Die Verzerrung der oktaedrischen Koordination um die Nickelatome wird bei der Analyse der N-Ni-N-Winkel deutlich. Die *trans*-N-Ni-N-Winkel liegen alle zwischen 170.6(2) und 175.0(3)° (idealer Wert: 180°). Die *cis*-N-Ni-N-Winkel zwischen N-Atomen benachbarter en-Moleküle sind alle etwas größer als 90° (zwischen 91.4(2) und 95.4(2)°), wohingegen die *cis*-N-Ni-N-Winkel zwischen N-Atomen des selben en-Moleküls aus geometrischen Gründen kleiner als 90° sind (im Bereich von 81.4(2) bis 83.3(3)°).

Die geometrischen Parameter des $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anions sind mit W-S-Abständen von 2.182(2) bis 2.204(2) und S-W-S-Winkeln von 108.14(6) bis 110.41(7) normal.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N(2)-Ni(1)-N(1)	81.7(2)	N(3)-Ni(1)-N(1)	92.0(2)	N(1)-Ni(1)-N(4)	170.6(2)
N(1)-Ni(1)-N(5)	95.4(2)	N(1)-Ni(1)-N(6)	92.5(2)	N(2)-Ni(1)-N(3)	94.7(2)
N(2)-Ni(1)-N(4)	91.7(2)	N(2)-Ni(1)-N(5)	172.8(2)	N(2)-Ni(1)-N(6)	91.7(2)
N(3)-Ni(1)-N(4)	81.9(2)	N(3)-Ni(1)-N(5)	92.0(2)	N(3)-Ni(1)-N(6)	172.7(2)
N(4)-Ni(1)-N(5)	91.9(2)	N(4)-Ni(1)-N(6)	94.4(2)	N(6)-Ni(1)-N(5)	81.8(2)
N(8)-Ni(2)-N(7)	82.0(2)	N(9)-Ni(2)-N(7)	94.4(2)	N(7)-Ni(2)-N(10)	93.0(2)
N(7)-Ni(2)-N(11)	170.8(3)	N(12)-Ni(2)-N(7)	91.9(3)	N(9)-Ni(2)-N(8)	172.2(3)
N(8)-Ni(2)-N(10)	91.4(2)	N(8)-Ni(2)-N(11)	92.2(2)	N(8)-Ni(2)-N(12)	94.5(3)
N(9)-Ni(2)-N(10)	81.8(2)	N(9)-Ni(2)-N(11)	92.2(3)	N(9)-Ni(2)-N(12)	92.6(3)
N(10)-Ni(2)-N(11)	94.3(2)	N(12)-Ni(2)-N(10)	172.8(2)	N(12)-Ni(2)-N(11)	81.4(3)
N(13)-Ni(3)-N(14)	82.4(2)	N(13)-Ni(3)-N(15)	175.0(3)	N(13)-Ni(3)-N(16)	94.0(2)
N(13)-Ni(3)-N(17)	92.8(2)	N(13)-Ni(3)-N(18)	90.3(2)	N(15)-Ni(3)-N(14)	95.2(2)
N(16)-Ni(3)-N(14)	92.2(2)	N(17)-Ni(3)-N(14)	92.6(3)	N(18)-Ni(3)-N(14)	171.5(3)
N(15)-Ni(3)-N(16)	81.6(2)	N(15)-Ni(3)-N(17)	91.7(2)	N(15)-Ni(3)-N(18)	92.4(2)
N(17)-Ni(3)-N(16)	172.1(3)	N(18)-Ni(3)-N(16)	92.8(3)	N(18)-Ni(3)-N(17)	83.3(3)

Tab. 4.7: Bindungswinkel in den $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen

Die isolierten Bromid-Anionen sind über Wasserstoffbrückenbindungen an die H-Atome der komplexen $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen gebunden (s. Tabelle 4.8). Dabei ist das Muster der kurzen intermolekularen Kontakte ähnlich wie bei der isostrukturellen Molybdänverbindung. Insgesamt sind die Bromid-Anionen an neunzehn kurzen Kontakten zu H-Atomen beteiligt, davon entfallen vier auf Br1, zwei auf Br2, sieben auf Br3 und sechs auf Br4. Die $\text{Br}\cdots\text{H}$ -Abstände variieren von 2.493 bis 2.844 Å. Die korrespondierenden Winkel betragen 147.63 bis 167.14° und sind damit ebenfalls ein Indiz für Wasserstoffbrückenbindungen. Die Vielzahl der kurzen intermolekularen Kontakte führt bei den isolierten Bromid-Anionen nur zu leicht erhöhten isotropen Auslenkungsparametern U_{eq} (38 bis 79 Å²·10³), welche sonst bei ungebundenen Atomen wesentlich größere Werte annehmen.

Zwischen den Schwefelatomen des $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anions und den H-Atomen der Ethylendiaminmoleküle werden kurze Kontakte beobachtet. Die Atome S1 und S3 sind an drei Kontakten beteiligt, das Atom S4 an fünf und S2 hat nur einen kurzen $\text{S}\cdots\text{H}$ -Abstand. Die $\text{S}\cdots\text{H}$ -Abstände liegen zwischen 2.642 und 2.945 Å mit dazugehörigen Winkeln von 131.38 bis 158.26°. Die Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einem dreidimensionalen Netzwerk, welches auch die Bromidionen einschließt.

D-H	d(H...A)	<DH...A	d(D...A)	A
N7-H7B	2.713	156.94	3.578	Br1 [x, y-1, z]
N10-H10B	2.710	147.63	3.522	Br1 [x, y-1, z]
N13-H13A	2.685	167.14	3.588	Br1
N17-H17A	2.587	163.35	3.478	Br1
N15-H15A	2.781	161.37	3.665	Br2 [x+1/2, -y+3/2, -z+1]
N18-H18A	2.587	168.25	3.493	Br2 [x+1/2, -y+3/2, -z+1]
N2-H2B	2.605	165.12	3.502	Br3
N3-H3B	2.588	154.73	3.443	Br3
N13-H13B	2.493	164.29	3.388	Br3
N15-H15B	2.634	162.63	3.523	Br3 [x+1/2, -y+3/2, -z+1]
N16-H16B	2.833	151.73	3.669	Br3
N17-H17B	2.677	161.61	3.562	Br3 [x+1/2, -y+3/2, -z+1]
N18-H18B	2.844	153.97	3.693	Br3
N1-H1B	2.674	166.79	3.576	Br4 [-x+3/2, -y+1, z-1/2]
N6-H6B	2.664	161.95	3.550	Br4 [-x+3/2, -y+1, z-1/2]
N8-H8B	2.639	163.46	3.531	Br4
N12-H12B	2.833	150.02	3.659	Br4
N14-H14A	2.633	163.08	3.523	Br4
N16-H16A	2.730	158.07	3.600	Br4
N1-H1A	2.901	135.26	3.613	S1 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N4-H4A	2.642	151.90	3.481	S1
N5-H5A	2.693	149.05	3.514	S1 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N10-H10A	2.945	124.04	3.544	S2 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N1-H1A	2.804	146.57	3.607	S3 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N3-H3A	2.838	132.94	3.529	S3 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N11-H11A	2.732	148.45	3.548	S3 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N2-H2A	2.732	145.51	3.529	S4
N3-H3A	2.769	147.57	3.580	S4 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N6-H6A	2.669	141.52	3.438	S4
N10-H10A	2.780	158.26	3.651	S4 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N11-H11A	2.801	131.38	3.479	S4 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]

Tab. 4.8: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

Die Anordnung der Anionen und Kationen ist identisch mit der isostrukturellen Molybdänverbindung $[Ni(en)_3][MoS_4]Br_4 \cdot 2 en$ (s. Abb. 4.4).

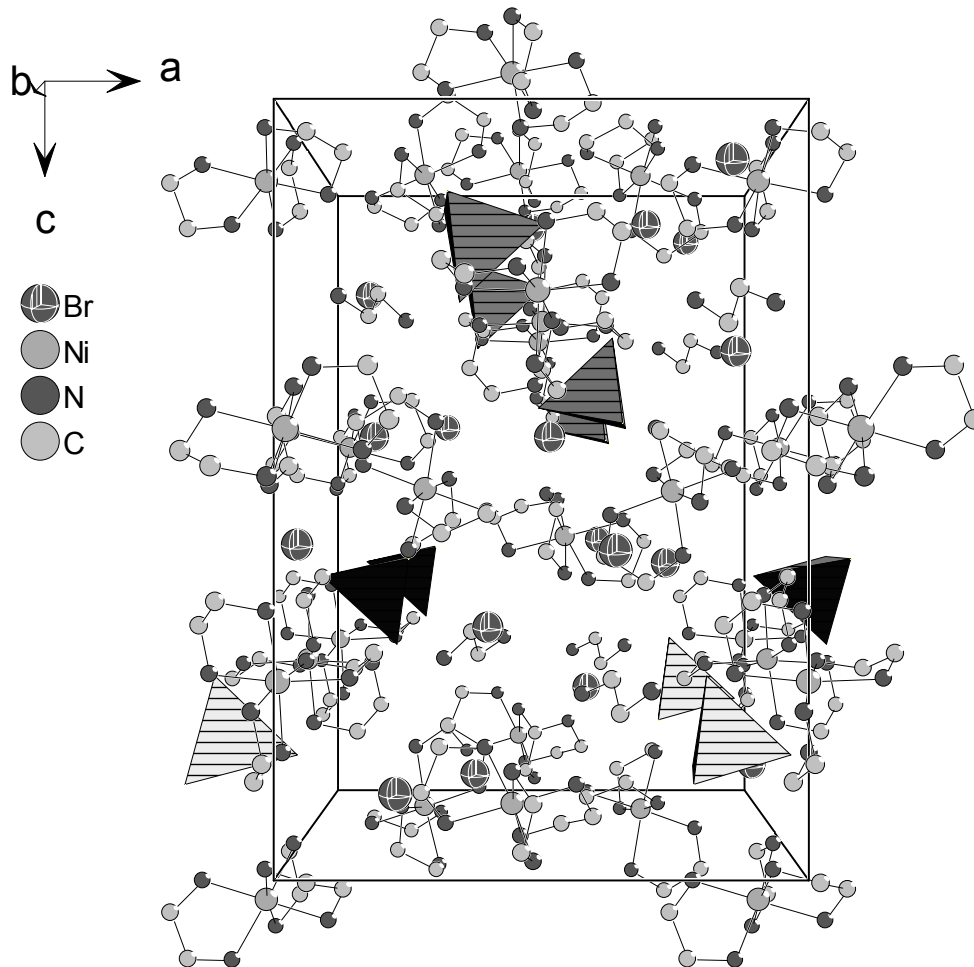


Abb. 4.4: Kristallstruktur von $[Ni(en)_3][WS_4]Br_4 \cdot 2 en$ mit Blick entlang der b-Achse

5. Verbindungen mit $[M(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen

Diethylentriamin kann im Unterschied zum zweizähligen 1,2-Ethylendiamin als dreizähliger Ligand fungieren. Während die $[M(\text{en})_3]^{n+}$ -Komplexe aufgrund der helikalen Chiralität in vier verschiedenen Enantiomerenpaaren auftreten können (s. S.27), treten die $[M(\text{dien})_2]^{n+}$ -Komplexe in drei isomeren Formen auf. Die drei Isomere sind: *u-fac* (unsymmetrisch facial), *s-fac* (symmetrisch facial) und *mer* (meridional) [133].

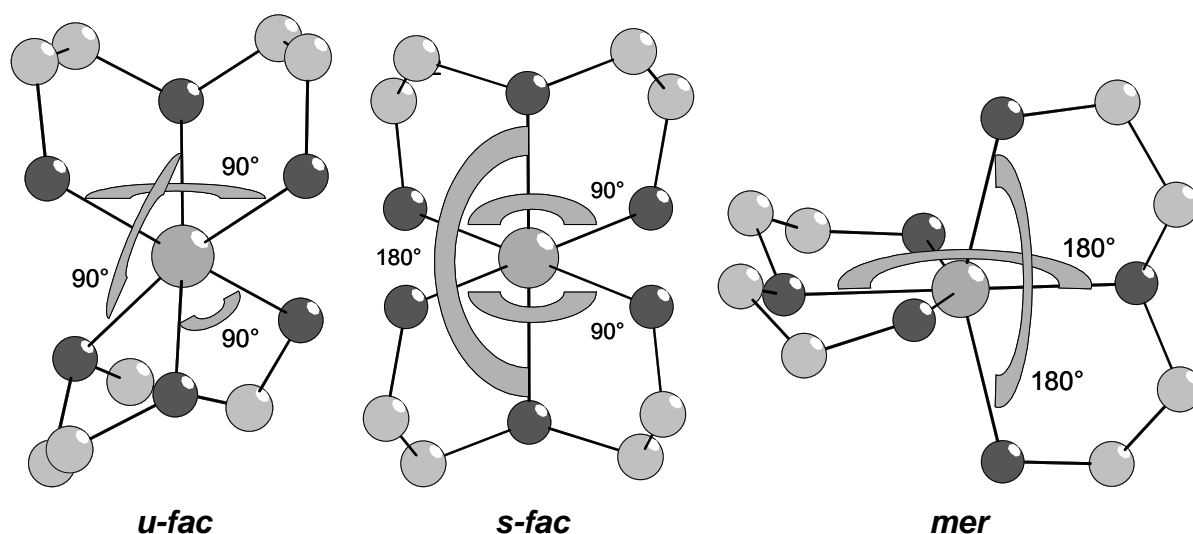


Abb. 5.1: schematische Abbildung der drei Isomeren Formen der $[M(\text{dien})_2]^{n+}$ -Komplexe

Die drei möglichen isomeren Formen sind in der Abbildung 5.1 dargestellt. Das *u-fac* Isomer hat idealer Weise 90° Winkel zwischen den beiden sekundären N-Atomen der beiden Diethylentriaminmoleküle und ebenfalls Winkel von 90° zwischen den terminalen N-Atomen jeweils eines dien-Moleküls. In der symmetrisch facalen Form ist der Winkel zwischen den terminalen N-Atomen ebenfalls 90° , allerdings beträgt der Winkel zwischen den sekundären Stickstoffatomen 180° . Im Unterschied dazu sind in der meridionalen Form alle Winkel zwischen den N-Atomen 180° .

Bis-dien-Komplexe sind wegen ihres Auftretens in den drei möglich isomeren Formen gründlich untersucht worden. $[\text{M}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Komplexe sind für zahlreiche Übergangsmetalle in der Literatur beschrieben, z.B. für Cobalt(III) [134, 135], Chrom(III) [136, 137], Rhodium(III) [138], Iridium(III) [138], Nickel(II) [139, 140], Kupfer(II) [141, 142] und Zink(II) [143]. In der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ konnte der erste Eisen(II) bis-dien Komplex strukturell charakterisiert werden [144]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die ersten $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Komplexe mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden [145].

Synthese und Struktur von $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ [146]

Die Umsetzung von 0.5 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 1 mmol $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 4 mmol Schwefel in einem Gemisch von 1 ml Diethylentriamin und 4 ml einer 0.2 M wässrigen Ammoniaklösung lieferte nach sieben Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 130°C orange Kristalle als einzige Phase. Die Kristalle sind an Luft über lange Zeit stabil. Die Zusammensetzung wurde durch Einkristallstrukturanalyse als $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ bestimmt. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Strukturlösung und –verfeinerung sind im Meßprotokoll in Kapitel 10 zu finden.

Erwähnenswert ist, daß die gleiche Verbindung beim Einsatz vom Ammoniumtetrathiomolybdat als Ausgangsstoff erhalten wurde. Die Reaktion von 0.5 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 1 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und 2.5 mmol Schwefel lieferte unter identischen Reaktionsbedingungen ebenfalls die Verbindung $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ als einzige Phase. Die Verbindung wird auch bei einer Absenkung der Reaktionstemperatur auf 100°C erhalten.

$\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Tab. 5.1). Die Struktur besteht aus den komplexen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und isolierten $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen.

Kristallographische Daten			
RG	P2 ₁ /c	a [Å]	8.726(2)
Z	4	b [Å]	18.111(4)
V [Å ³]	2231.5(8)	c [Å]	14.419(3)
		β [°]	101.686(3)

Tab. 5.1: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur Ni(dien)₂[Mo₂O₂S₆]

Die beiden Diethylentriaminmoleküle agieren als dreizählige Chelatliganden um das zentrale Nickelatom, was zu einer verzerrt oktaedrischen Anordnung führt. Das $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation ist in der Abbildung 5.2 abgebildet, Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 aufgeführt.

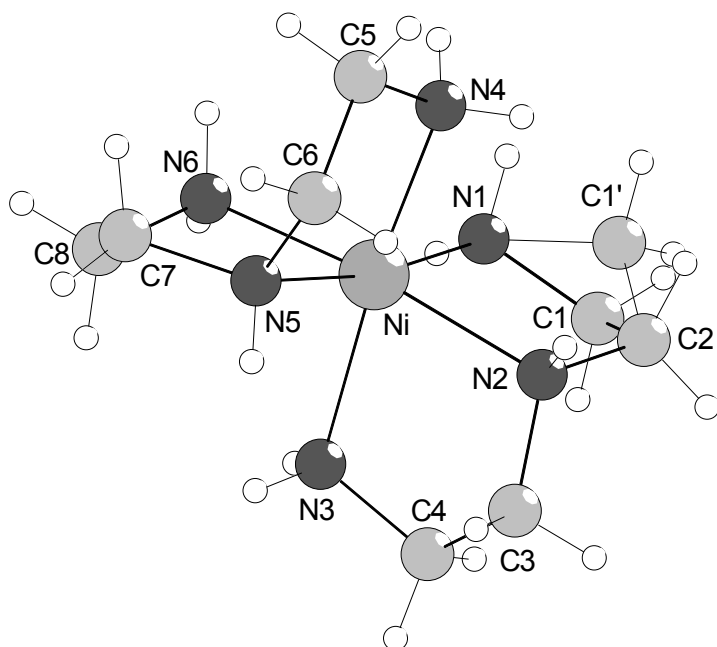


Abb. 5.2: Struktur des $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kations
C1' (25%) ist Splitposition von C1 (75%)

Die Ni-N-Abstände reichen von 2.094(4) bis 2.155(4) Å und sind typisch für Ni-N-Bindungen in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen [139, 140, 147, 148]. Die terminalen Aminogruppen der dien-Moleküle befinden sich in *cis*-Position mit Winkeln von: N(1)-Ni-N(3) 95.04(16)° und N(6)-Ni-N(4) 98.00(16)°. Dies gilt auch für die sekundären N-Atome der dien-Moleküle (N(2)-Ni-N(5) 104.10(14)°). Daher liegt das $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation in der

Verbindung Ni(dien)₂[Mo₂O₂S₆] als *u-fac* Isomer vor.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Ni-N(1)	2.094(4)	Ni-N(2)	2.142(4)
Ni-N(3)	2.155(4)	Ni-N(4)	2.151(4)
Ni-N(5)	2.147(4)	Ni-N(6)	2.112(4)

Tab. 5.2: Bindungsabstände in dem $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N(1)-Ni-N(2)	81.50(14)	N(1)-Ni-N(3)	95.04(16)	N(1)-Ni-N(4)	92.38(16)
N(1)-Ni-N(5)	171.19(16)	N(1)-Ni-N(6)	94.48(15)	N(2)-Ni-N(3)	80.46(15)
N(2)-Ni-N(4)	90.72(15)	N(2)-Ni-N(5)	104.10(14)	N(6)-Ni-N(2)	170.56(16)
N(4)-Ni-N(3)	167.49(15)	N(5)-Ni-N(3)	92.62(15)	N(6)-Ni-N(3)	91.45(16)
N(5)-Ni-N(4)	80.86(16)	N(6)-Ni-N(4)	98.00(16)	N(6)-Ni-N(5)	80.97(15)

Tab. 5.3: Bindungswinkel in dem $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation

Die Verzerrung der oktaedrischen Koordination wird durch die *cis*-Winkel (idealerweise 90°) und durch die *trans*-N-Ni-N-Winkel, die im Bereich von $167.49(15)$ bis $171.19(16)^\circ$ liegen, deutlich.

Die isolierten Oxothiomolybdatanionen, $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$, bestehen aus einem $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ -Gerüst, welches oft in Oxothiomolybdaten gefunden wird, und durch zwei $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ Gruppen komplettiert wird. Jedes Molybdänatom in dem Anion ist an ein Sauerstoffatom, eine $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Gruppe und an die zentralen $\mu_2\text{-S}$ -Atome gebunden (s. Abb. 5.3). Der mittlere S-S-Abstand in den Disulfidgruppen beträgt $2.071(3)$ Å und ist typisch für eine S-S-Einfachbindung. Der mittlere Mo=O-Abstand beträgt $1.693(5)$ Å und ist vergleichbar mit dem Abstand der in anderen Verbindungen mit dem $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anion gefunden wird [149, 150, 151].

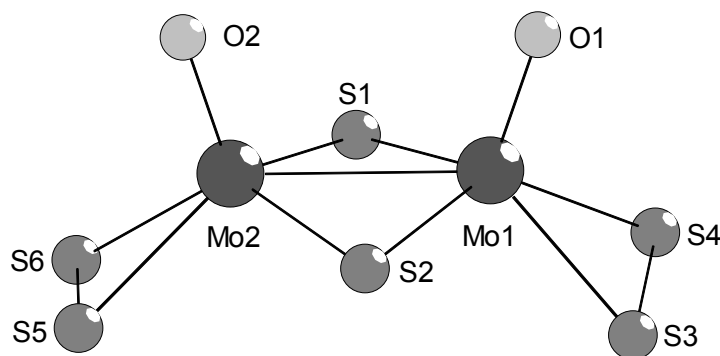


Abb. 5.3: Struktur des $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions

Unterschiede werden bei den zwei Arten von Mo-S-Abständen beobachtet (s. Tab. 5.4). Der mittlere Mo- $\mu_2\text{-S}$ -Abstand ist mit $2.32(1)$ Å deutlich kürzer als der Mo-S-Abstand zu den terminalen $\eta^2\text{-S}_2$ -Atomen ($2.39(1)$ Å). Diese Unterschiede werden aber auch in anderen Thio- und Oxothiomolybdaten beobachtet [67, 69]. Der Molybdän-Molybdän-Abstand beträgt $2.817(1)$ Å und ist im Bereich des Abstandes in anderen Oxothiomolybdaten.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Mo(1)-O(1)	1.691(3)	Mo(2)-O(2)	1.694(3)
Mo(1)-S(1)	2.317(2)	Mo(1)-S(2)	2.322(2)
Mo(1)-S(3)	2.367(2)	Mo(1)-S(4)	2.417(2)
Mo(2)-S(1)	2.336(2)	Mo(2)-S(2)	2.313(2)
Mo(2)-S(5)	2.392(2)	Mo(2)-S(6)	2.387(2)
S(3)-S(4)	2.070(3)	S(5)-S(6)	2.071(2)
Mo(1)-Mo(2)	2.817(1)		

Tab. 5.4: Bindungsabstände in dem $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anion

Die Anordnung der Anionen und Kationen ist in der Abbildung 5.4 dargestellt. Die Kationen bilden einen gewellten „Strang“ entlang der kristallographischen b-Achse. Die Anionen sind in der Darstellung als Polyeder gezeichnet, die ober- und unterhalb der „Kationenstränge“ angeordnet sind.

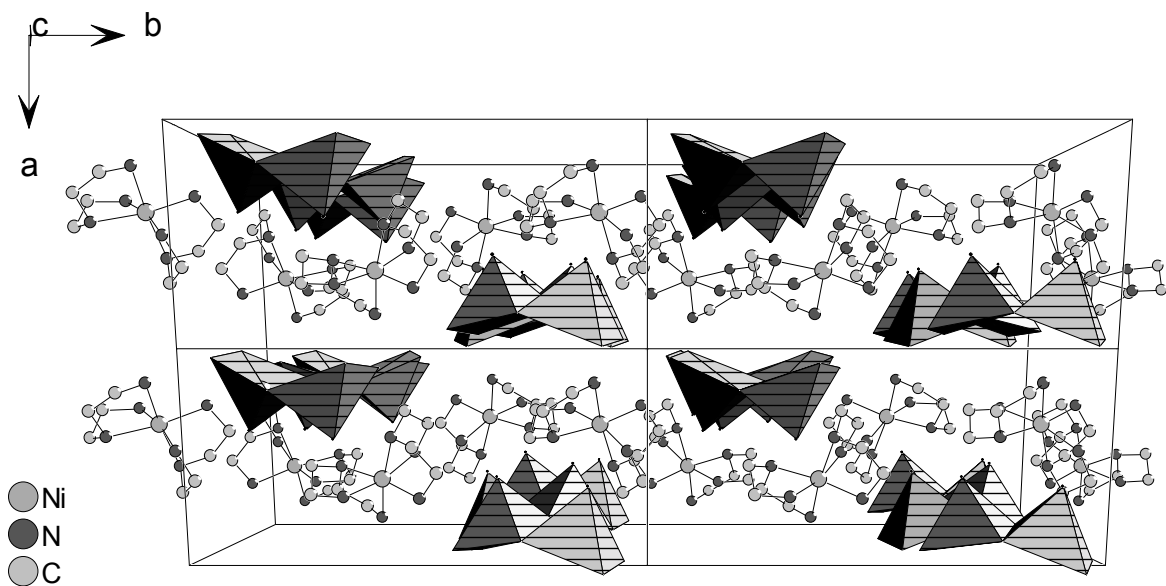


Abb. 5.4: Kristallstruktur von $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ mit Blick entlang der c-Achse.

Anionen sind als Polyeder dargestellt und die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

D-H	d(H...A)	<DH...A	d(D...A)	A
N1-H1A	2.767	136.76	3.478	S4 [x+1, -y+1/2, z+1/2]
N1-H1B	2.622	164.46	3.497	S6 [-x+1, -y+1, -z+1]
N3-H3A	2.421	141.09	3.172	O2 [-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H4A	2.879	153.71	3.707	S4 [x+1, -y+1/2, z+1/2]
N4-H4A	2.892	160.57	3.753	S3 [x+1, -y+1/2, z+1/2]
N4-H4B	2.462	164.30	3.338	O1 [x, -y+1/2, z+1/2]
N5-H5	2.690	169.53	3.588	S2
N6-H6A	2.666	169.27	3.555	S5 [-x+1, -y+1, -z+1]
N6-H6B	2.785	160.03	3.644	S1 [x+1, -y+1/2, z+1/2]

Tab. 5.5: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

Zwischen den Sauerstoff- und den Schwefelatomen der Anionen, sowie den H-Atomen der chelatisierenden Diethylentriaminmoleküle werden einige kurze intermolekulare Kontakte gefunden (s. Tab. 5.5). Alle sechs Schwefel- und beide Sauerstoffatome des Anions sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die O...H-Abstände (2.421, 2.462 Å) sind deutlich kürzer als die S...H-Abstände (2.622 bis 2.892 Å). Auch die A...H-N-Winkel (A = Akzeptor) mit Werten zwischen 136.76 und 169.53° sind ein Indiz für starke H-Brücken.

Die Art und das Muster der gefundenen Wasserstoffbrückenbindungen könnte für die Bildung des $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kations als *u-fac* Isomer verantwortlich sein, da sich die drei isomeren Formen nur wenig im Energiegehalt unterscheiden.

Synthese von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ und $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ [145]

Bei der Verwendung von Mangan anstatt Nickel als Übergangsmetall, konnten erstmals bis-dien-Komplexe von Mangan(II) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden: $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ und $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$.

Bei der Synthese des Tetrathiomolybdates $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ wurde ein Gemisch von 0.5 mmol MnMoO_4 und 3 mmol Schwefel in 5 ml Diethylentriamin bei einer Temperatur von 120°C sechs Tage zur Reaktion gebracht. Es wurden dunkelrote Kristalle mit einer Ausbeute von 75% (bezogen auf Mo) erhalten. Die Verbindung wurde einphasig erhalten und konnte auf dem Vierkreisdiffraktometer untersucht werden.

Das Oxothiomolybdat $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ wurde ebenfalls aus 0.5 mmol MnMoO_4 und 3 mmol Schwefel synthetisiert. Im Unterschied zu der oben beschriebenen Synthese wurden allerdings 5 ml einer 20%-igen wässrigen Diethylentriaminlösung als Lösungsmittel verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde wieder sechs Tage bei 120°C erhitzt und es wurden orange-rote Kristalle von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ mit einer Ausbeute von 50% (bezogen auf Mo) als einzige Phase erhalten.

Beide Manganverbindungen sind an der Luft über lange Zeit stabil und in Wasser und Aceton unlöslich. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, sowie zur Strukturverfeinerung und -lösung finden sich in den Meßprotokollen in Kapitel 10.

Struktur von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ und $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Das Tetrathiomolybdat $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $I\bar{4}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und das Oxothiomolybdat $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Tab. 5.6). Die Verbindung $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ ist damit isostrukturell zu der bereits diskutierten Nickelverbindung $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ [146]. Die absolute Struktur von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ wurde bestimmt und stimmt mit der hier gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: 0.003(40)). Die Manganatome in beiden Verbindungen sind in einer verzerrt oktaedrischen Koordination von den sechs Stickstoffatomen der Diethylentriaminmoleküle. Die Strukturen bestehen aus den $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und den tetraedrischen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ - bzw. den isolierten $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen.

Kristallographische Daten			
$\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$			
RG	$I\bar{4}$	a [Å]	10.219(2)
Z	2	b [Å]	10.219(2)
V [Å ³]	966.9(3)	c [Å]	9.259(2)
$\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$			
RG	$P2_1/c$	a [Å]	8.703(2)
Z	4	b [Å]	18.390(4)
V [Å ³]	2275.6(8)	c [Å]	14.603(3)
		β [°]	103.182(3)

Tab. 5.6: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ und $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Die Kohlenstoffatome der Diethylentriaminmoleküle in der Verbindung

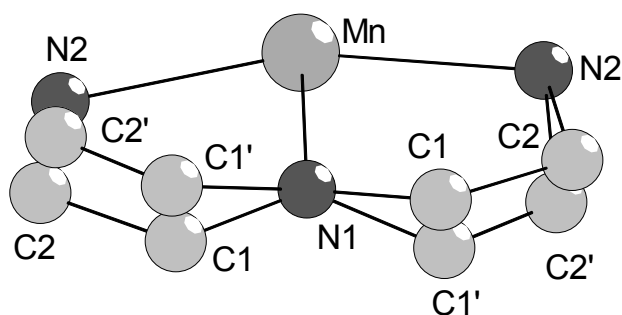


Abb. 5.5: Ausschnitt des $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kations in $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$

$\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ sind aufgrund der hohen Symmetrie stark fehlgeordnet. Die Splitpositionen C1 und C1' sowie C2 und C2' sind jeweils zu 50% besetzt. Ein Teil des $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kations ist in der Abbildung 5.5 dargestellt. Die abwechselnde Anordnung der fehlgeordneten C-Atome, um die durch die durch die

Atome N1, N2 und Mn aufgespannte Ebene, ist zu erkennen.

Die Bindungswinkel und –abstände der $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen sind in den Tabellen 5.7 und 5.8 aufgelistet. Die Kationen sind in den Abbildungen 5.6 und 5.7 abgebildet. In der Abbildung 5.6 ist auch die Fehlordnung des Wasserstoffatoms an N1 zu sehen (Besetzungswahrscheinlichkeit 50%).

Die Mn-N-Abstände reichen von 2.233(5) bis 2.298(3) Å für das Tetrathiomolybdat und variieren von 2.237(2) und 2.326(2) Å für das Oxothiomolybdat. Sie sind damit typisch für Mn-N-Abstände [107, 108].

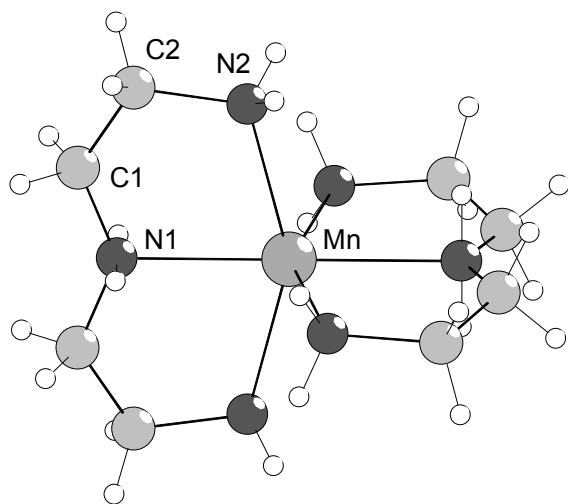


Abb. 5.6: $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ in $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$

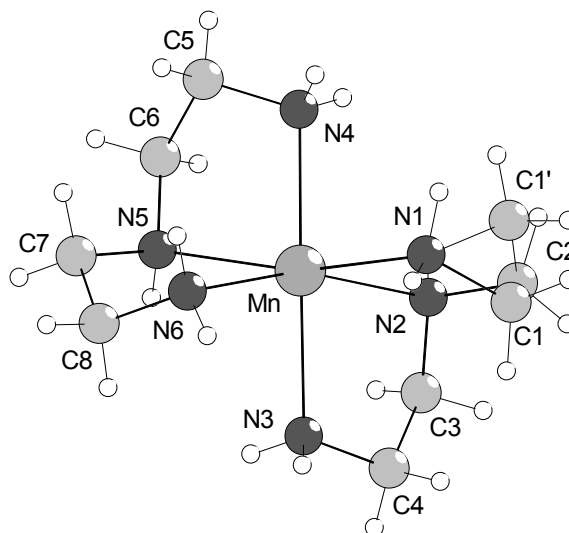


Abb. 5.7: $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ in $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$
C1' (35%) ist Splitposition von C1 (65%)

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Mn(dien)₂[MoS₄]			
Mn-N(1)	2.233(5) (x2)	Mn-N(2)	2.298(3) (x4)
Mn(dien)₂[Mo₂O₂S₆]			
Mn-N(1)	2.237(2)	Mn-N(2)	2.311(2)
Mn-N(3)	2.326(2)	Mn-N(4)	2.302(2)
Mn-N(5)	2.319(2)	Mn-N(6)	2.258(2)

Tab. 5.7: Bindungsabstände in den $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen

Der Winkel zwischen den sekundären N-Atomen und dem Zentralatom beträgt im $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ aus Symmetriegründen 180° , wohingegen der Winkel zwischen den terminalen N-Atomen N2-Mn-N2 $152.6(2)^\circ$ beträgt (s. Tab. 5.8) und die starke Verzerrung der oktaedrischen Koordination belegt. Aus diesen N-Mn-N-Winkeln ergibt sich, daß dies $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation als *meridionales* Isomer vorliegt. Anders ist die Situation im $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$. Hier beträgt der Winkel zwischen den sekundären N-Atomen N(2)-Mn-N(5) $112.52(7)^\circ$ und die Winkel zwischen den terminalen N-Atomen betragen $99.36(9)$ und $106.40(9)^\circ$.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
Mn(dien)₂[MoS₄]					
N(1)-Mn-N(2)	103.68(7) (x4)	N(1)-Mn-N(2)	76.32(7) (x4)		
N(2)-Mn-N(2)	93.21(3) (x4)	N(2)-Mn-N(2)	152.6(2) (x2)		
Mn(dien)₂[Mo₂O₂S₆]					
N(1)-Mn-N(2)	77.19(8)	N(1)-Mn-N(3)	99.36(9)	N(1)-Mn-N(4)	92.76(9)
N(1)-Mn-N(5)	165.04(8)	N(1)-Mn-N(6)	97.44(9)	N(2)-Mn-N(3)	75.03(8)
N(4)-Mn-N(2)	91.43(8)	N(2)-Mn-N(5)	112.52(7)	N(6)-Mn-N(2)	161.70(9)
N(4)-Mn-N(3)	159.19(9)	N(5)-Mn-N(3)	94.30(8)	N(6)-Mn-N(3)	88.83(9)
N(4)-Mn-N(5)	76.10(8)	N(6)-Mn-N(4)	106.40(9)	N(6)-Mn-N(5)	76.66(8)

Tab. 5.8: Bindungswinkel in den $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen

Also liegt dies $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation als *u-fac* Isomer vor. Allerdings weichen die Winkel zwischen den terminalen und sekundären N-Atomen und dem Mn(II)-Atom deutlicher von 90° ab als bei der isostrukturellen Nickelverbindung für das Ni(II)-Atom. Ein Strukturvergleich zwischen den beiden Kationen in $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ und $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ ergibt eine Abweichung von 0.2164 Å. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen M-N-Abstände kann das als gute Übereinstimmung angegeben werden.

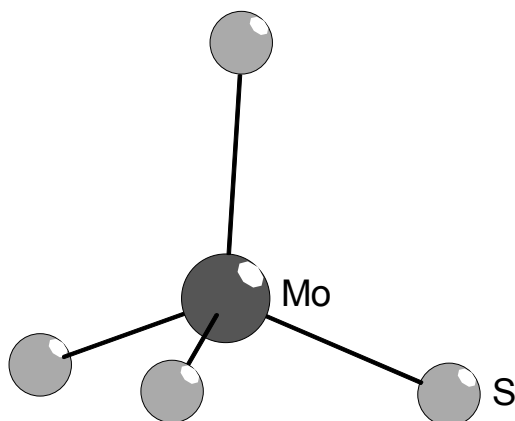


Abb. 5.8: $[\text{MoS}_4]^{2-}$ in $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$

Der Mo-S-Abstand in dem tetraedrischen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anion (s. Abb. 5.8) beträgt 2.177(1) Å und die S-Mo-S-Winkel betragen $109.41(7)$ und $109.50(3)^\circ$. Diese Werte sind typisch für $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen.

Die geometrischen Parameter des $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions (s. Abb. 5.9) in der Verbindung $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ sind denen des Anions der isostrukturellen Nickelverbindung sehr ähnlich. Die

Molybdän-Sauerstoff-Abstände betragen 1.694(2) und 1.690(2) Å, der Mo-Mo-Abstand 2.818(1) Å. Die S-S-Abstände in den terminalen η^2 -S₂-Einheiten sind 2.071(2) und 2.076(2) Å. Bei den Molybdän-Schwefel-Abständen wird wieder ein Unterschied zu den terminalen und zu den zentralen S-Atomen beobachtet. Der mittlere Mo- μ_2 -S-Abstand ist 2.325(3) Å und die Abstände zu den terminalen S-Atomen variieren zwischen 2.373(1) und 2.415(1) Å. Ein Vergleich der beiden Anionen in der Nickel- und der isostrukturellen Manganverbindung führt zu der erwarteten geringen Abweichung von 0.0177 Å.

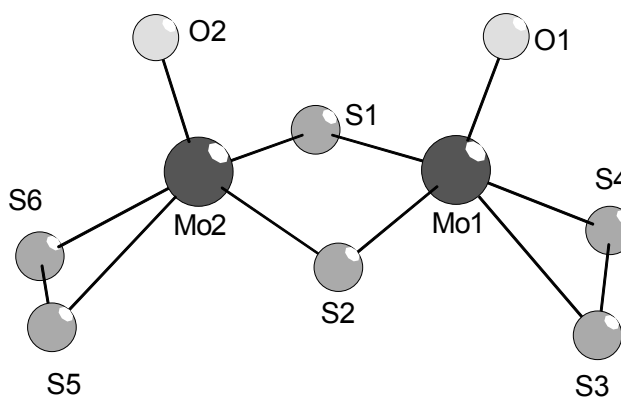


Abb. 5.9: Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anion

Eine schematische Anordnung der Anionen und Kationen in $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ ist in der Abbildung 5.10 gezeigt, die Kationen sind als Kugeln und die Anionen als Tetraeder dargestellt. Es wird deutlich, daß sowohl die Kationen als auch die Anionen jeweils eine innenzentrierte Zelle ausbilden, wobei die beiden Zellen interpenetrieren.

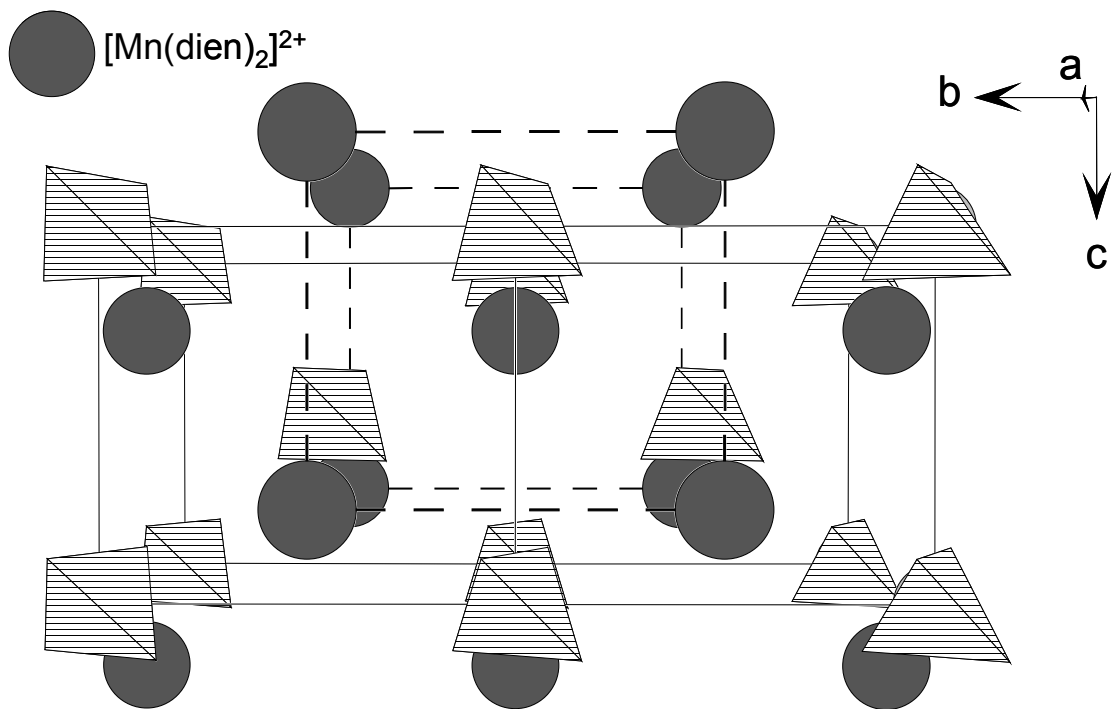


Abb. 5.10: Schematische Kristallstruktur von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ mit Blick entlang der a-Achse, Anionen sind als Polyeder dargestellt, Kationen als Kugeln

In der Abbildung 5.11 wird deutlich, daß sich die Anionen an den Ecken und in der Mitte der tetragonalen Zelle befinden. Die $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen befinden sich auf der a- und b-Achse zwischen den Anionen, wobei ein sekundäres Stickstoffatom auf der Achsenmitte positioniert ist. Die Manganatome sind um $\frac{1}{4}$ bzw. $-\frac{1}{4}$ in Richtung der c-Achse verschoben.

Zwischen den H-Atomen der primären Aminogruppen und den Schwefelatomen der Anionen werden kurze intermolekulare Kontakte beobachtet, welche auf Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten (s. Tab. 5.9).

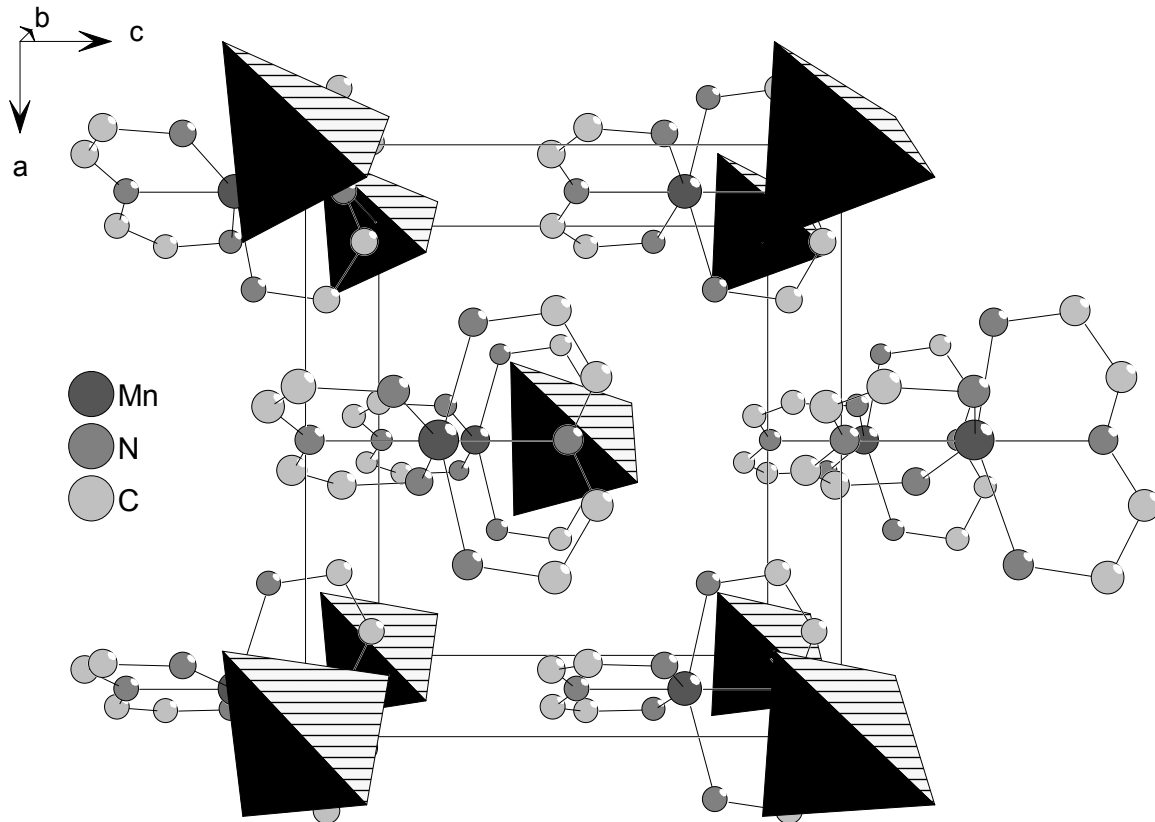


Abb. 5.11: Kristallstruktur von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ mit Blick entlang der b-Achse, H-Atome und Splittlagen sind aus Gründen der Übersicht weggelassen

Die Anordnung der Anionen und Kationen in der Manganverbindung $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ ist identisch mit der in der Nickelverbindung $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$. Zwischen den $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und den $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen werden Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet. Die $\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstände (2.362, 2.584 und 2.587 Å) sind signifikant kürzer als die $\text{S}\cdots\text{H}$ -Abstände, die im Bereich von 2.631 bis 2.926 liegen. Die $\text{N-H}\cdots\text{A}$ -Winkel (A = Akzeptor) variieren von 113.87 bis 176.93° und sind ebenfalls ein Indiz für Wasserstoffbrückenbindungen. Alle sechs Schwefelatome und die beiden Sauerstoffatome des Anions sind an den kurzen intermolekularen Kontakten beteiligt, was zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks führt. Das Muster der H-Brücken ähnelt dabei stark dem Muster, welches in der isostrukturellen Nickelverbindung gefunden wird (s. Tab. 5.5 und 5.9).

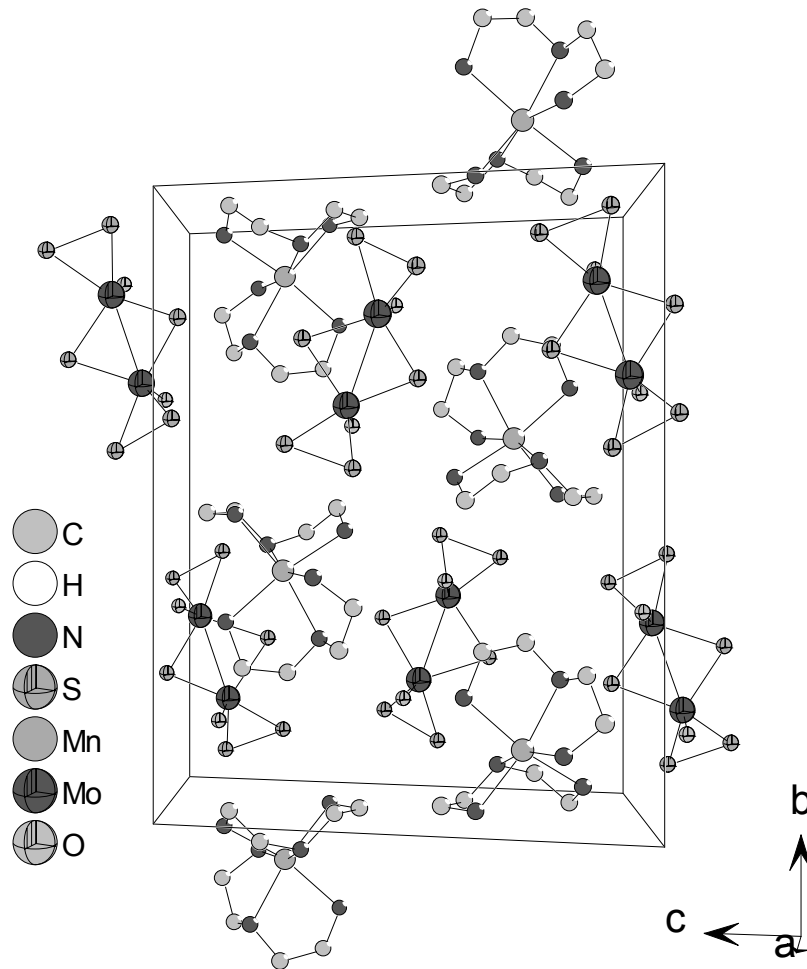


Abb. 5.12: Kristallstruktur von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ mit Blick entlang der a-Achse

D-H	d(H...A)	$\angle \text{DH}\cdots\text{A}$	d(D...A)	A
$\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$				
N2-H2A	2.704	172.25	3.598	S [y-1, -x+1, -z+1]
N2-H2B	2.902	134.58	3.591	S [-x+1/2, -y+3/2, z+1/2]
$\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$				
N1-H1A	2.882	113.87	3.348	S4 [x+1, -y+1/2, z+1/2]
N1-H1B	2.645	168.53	3.531	S6 [-x+1, -y+1, -z+1]
N2-H2	2.916	148.12	3.720	S1 [x, -y+1/2, z+1/2]
N3-H3A	2.587	136.85	3.302	O2 [-x+1, -y+1, -z+1]
N3-H3B	2.584	160.71	3.447	O2
N4-H4A	2.840	176.93	3.739	S3 [x+1, -y+1/2, z+1/2]
N4-H4B	2.362	169.85	3.252	O1 [x, -y+1/2, z+1/2]
N5-H5	2.797	160.00	3.666	S2
N6-H6A	2.631	176.22	3.530	S5 [-x+1, -y+1, -z+1]
N6-H6B	2.926	158.60	3.778	S1 [x+1, -y+1/2, z+1/2]

Tab. 5.9: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

Optische Eigenschaften von $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$, $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ und $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Das FIR/MIR- und das Ramanspektrum der Verbindung $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ sind in der Abbildung 5.13 dargestellt. Die wichtigsten Schwingungen sind in der Tabelle 5.10 aufgeführt.

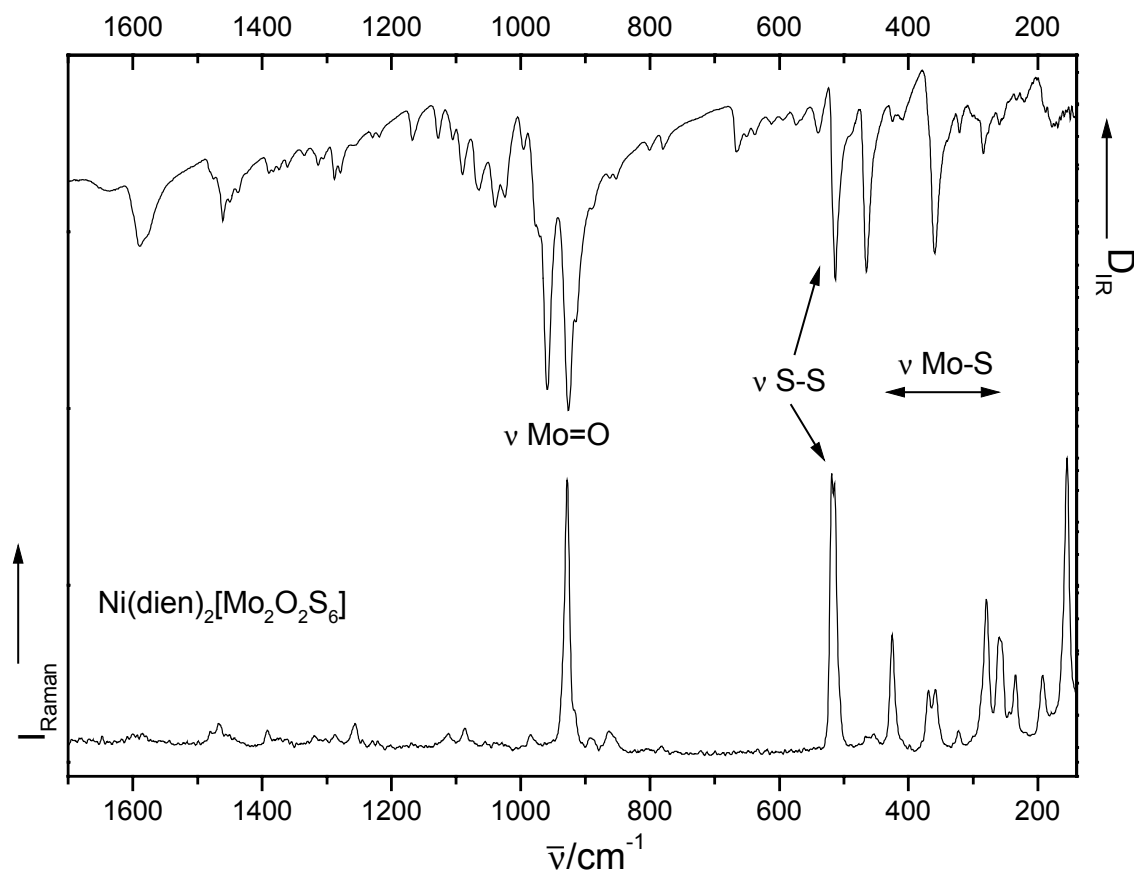


Abb. 5.13: IR- und Ramanspektrum von $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Die Schwingungen des $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anions sind von Fedin et. al. aufgrund von Isotopenshiftexperimenten mit ^{32}S und ^{34}S bzw. ^{92}Mo und ^{100}Mo gründlich charakterisiert worden [152]. Die $\text{Mo}=\text{O}$ -Schwingung der Anionen befindet sich bei ca. 927 cm^{-1} und in dem Bereich $< 200 \text{ cm}^{-1}$ sind im Ramanspektrum die Mo-Mo -Banden zu sehen. Die Frequenz der homonuklearen S-S -Schwingung der terminalen $\eta^2\text{-S}_2$ -Einheit ist bei 513 cm^{-1} (IR) und 519 cm^{-1} (R) lokalisiert. Die unterschiedlichen Arten der Mo-S -Koordination lassen sich auch in den Schwingungsspektren unterscheiden. Die Mo-S_{br} -Schwingungen (S_{br} : verbrückende S-Atome) befinden sich im Bereich von 359 bis 465 cm^{-1} und sind damit bei höheren Wellenzahlen als die

Frequenzen der Mo-S_t-Banden (S_t: terminale S-Atome), welche zwischen 260 und 285 cm⁻¹ auftreten. Die Schwingungen der Kationen sind nur schwach verglichen mit den Banden der Anionen. Trotzdem lassen sich im IR-Spektrum die δ(NH₂)- (1590 cm⁻¹) und δ(CH₂)-Schwingungen (~1450 cm⁻¹) erkennen.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität	Schwingungstyp
929 (R)	ss	Mo=O-Schwingung
926 (IR)	ss	
519 (R)	ss	S-S-Schwingung
513 (IR)	ss	
465 (IR)	ss	Mo-S _{br} -Schwingung
369 (R)	m	
359 (R, IR)	m, s	
285 (IR)	w	Mo-S _t -Schwingung
280 (R)	s	
260 (R)	m	
155 (R)	ss	
		Mo-Mo-Schwingung

Tab. 5.10: Schwingungen im $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, s: stark, ss: sehr stark, m: mittelstark, w: weniger stark)

In den Abbildungen 5.14 und 5.15 sind die Schwingungsspektren von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ und $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ zu sehen. Die Spektren der $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Komplexe zeigen im Bereich $>1200 \text{ cm}^{-1}$ weitestgehend gute Übereinstimmungen. So sind bei beiden Verbindungen die δ(NH₂)- (~1575 cm⁻¹) und die δ(CH₂)-Schwingungen (~1450 cm⁻¹) im IR-Spektrum zu erkennen. Im Bereich $<1000 \text{ cm}^{-1}$ sind die Banden der Anionen lokalisiert und die Unterschiede in den Spektren der beiden Manganverbindungen treten deutlich hervor. In den Spektren von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ sind die typischen Banden des tetraedrischen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anions zu sehen [112]. Die Frequenz der symmetrischen Mo-S-Valenzschwingung befindet sich im Ramanspektrum bei 453 cm⁻¹, während die asymmetrische Mo-S-Valenzschwingung bei höheren Wellenzahlen auftritt (IR: 458 cm⁻¹, Raman: 466 cm⁻¹). Die Deformationsschwingungen des $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anions befinden sich im Bereich von 171 bis 210 cm⁻¹.

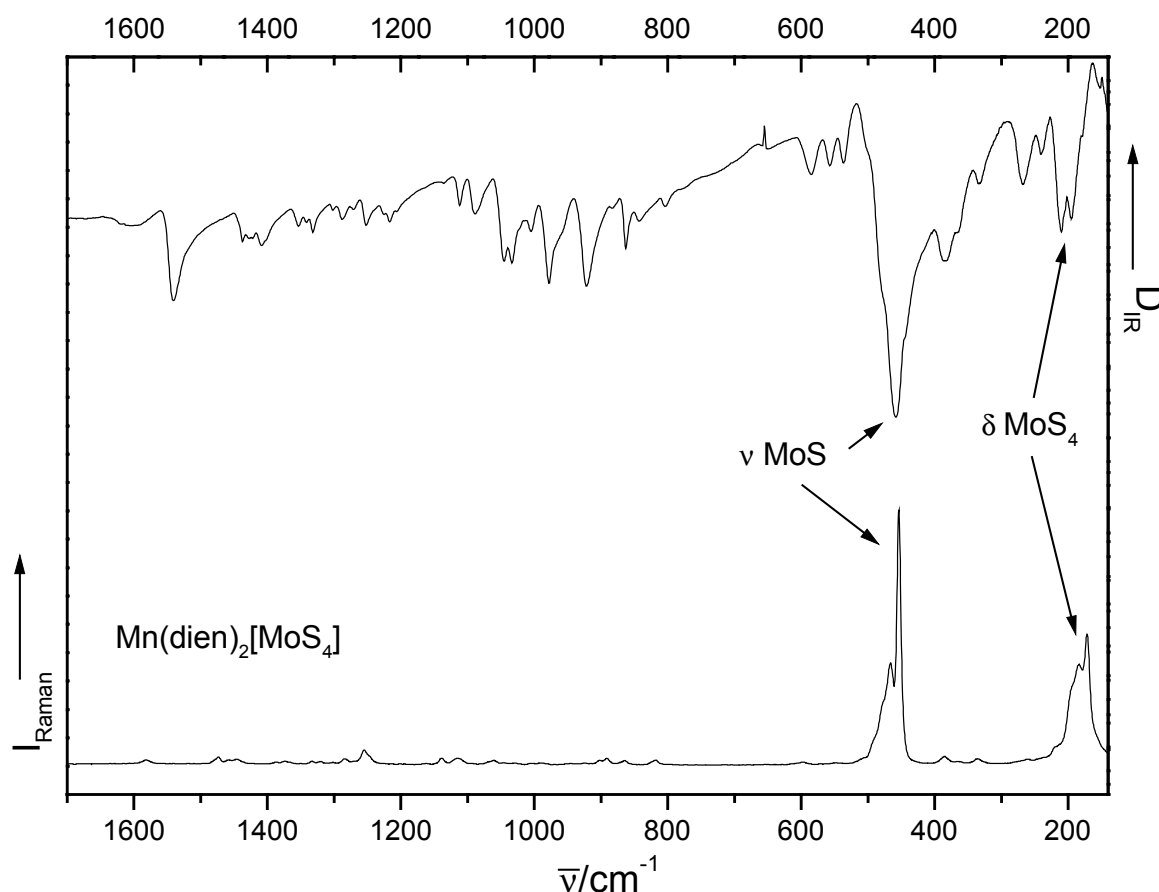


Abb. 5.14: IR- und Ramanspektrum von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
466 (R)	m	asymmetrische Mo-S-Valenzschwingung
458 (IR)	ss	
453 (R)	ss	symmetrische Mo-S-Valenzschwingung
210 (IR)	m	MoS ₄ -Deformationsschwingung
196 (IR)	m	
183 (R)	sh	
171 (R)	s	

Tab. 5.11: Schwingungen im $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, s: stark, ss: sehr stark, m: mittelstark, sh: Schulter)

Die Banden des Anions in $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ weisen eine gute Übereinstimmung mit denen der isostrukturellen Nickelverbindung $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ auf. Deutlich sind die Mo=O-Schwingungen im Bereich von 925 cm^{-1} zu erkennen. Die S-S-Banden der terminalen Disulfidgruppe befinden sich im IR-Spektrum bei 512 cm^{-1} und im Ramanspektrum bei 518 cm^{-1} . Eine Bande mit hoher Intensität ist die Mo-Mo-Bande,

die im Ramanspektrum bei 156 cm^{-1} zu finden ist. Bei den Molybdän-Schwefel-Schwingungen kann wieder zwischen den terminalen und den verbrückenden Schwefelatomen unterschieden werden. Die Frequenzen der Mo-S_{br} -Banden befinden sich im Bereich von 359 bis 464 cm^{-1} und treten damit bei höheren Wellenzahlen als die Mo-S_{t} -Schwingungen (zwischen 259 und 283 cm^{-1}) auf.

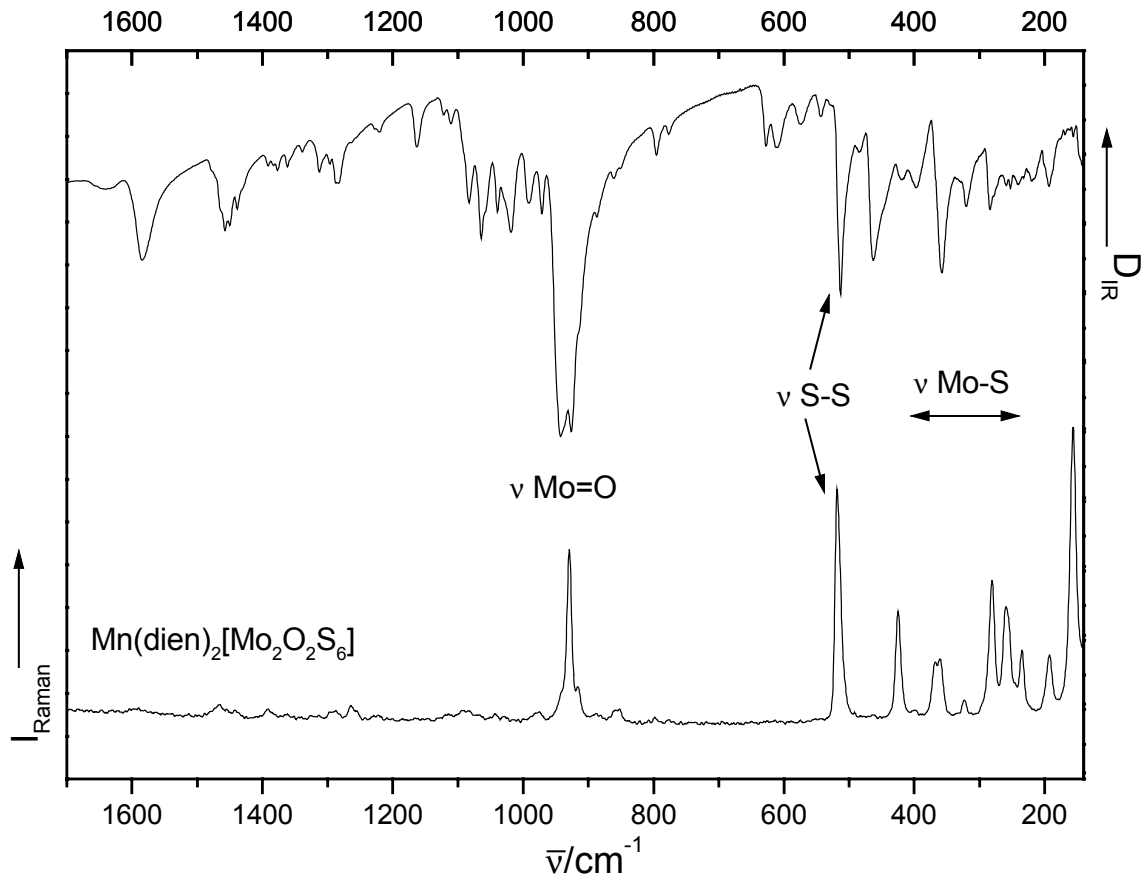


Abb. 5.15: IR- und Ramanspektrum von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
929 (R)	ss	Mo=O-Schwingung
927 (IR)	ss	
518 (R)	ss	S-S-Schwingung
512 (IR)	ss	
465 (IR)	s	Mo-S _{br} -Schwingung
368 (R)	m	
359 (R, IR)	m, s	
283 (IR)	w	Mo-S _t -Schwingung
280 (R)	s	
259 (R)	s	
156 (R)	ss	Mo-Mo-Schwingung

Tab. 5.12: Schwingungen im $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, s: stark, ss: sehr stark, m: mittelstark, w: weniger stark)

Thermische Eigenschaften von $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$, $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ und $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Das thermische Verhalten der drei Verbindungen wurde mit DTA-/TG-Experimenten unter Argonatmosphäre untersucht. Die Einwaagen betragen ca. 50 mg (Durchflußgeschwindigkeit: 75 ml/min, Heizrate: 3°C/min).

Ni(dien)₂[Mo₂O₂S₆]

Die DTA- und die TG-Kurve zeigen den Beginn der Zersetzung bei ca. 250°C (s. Abb. 5.16). Das Signal in der DTA weist auf der linken Seite eine Schulter auf, aber auch bei niedrigeren Heizraten wurde keine bessere Auflösung des Signals erreicht. Das intensive endotherme Signal in der DTA-Kurve hat bei 278°C ein Maximum. Zwischen 250 und 285°C wird ein großer Massenverlust gefunden der ca. 20% beträgt. Oberhalb von 285°C erfolgt eine Art schleicher Zersetzung bis 500°C. Dann wird Gewichtskonstanz erreicht. Bei höheren Temperaturen beginnt bereits die Sublimation des gebildeten MoS₂ [153].

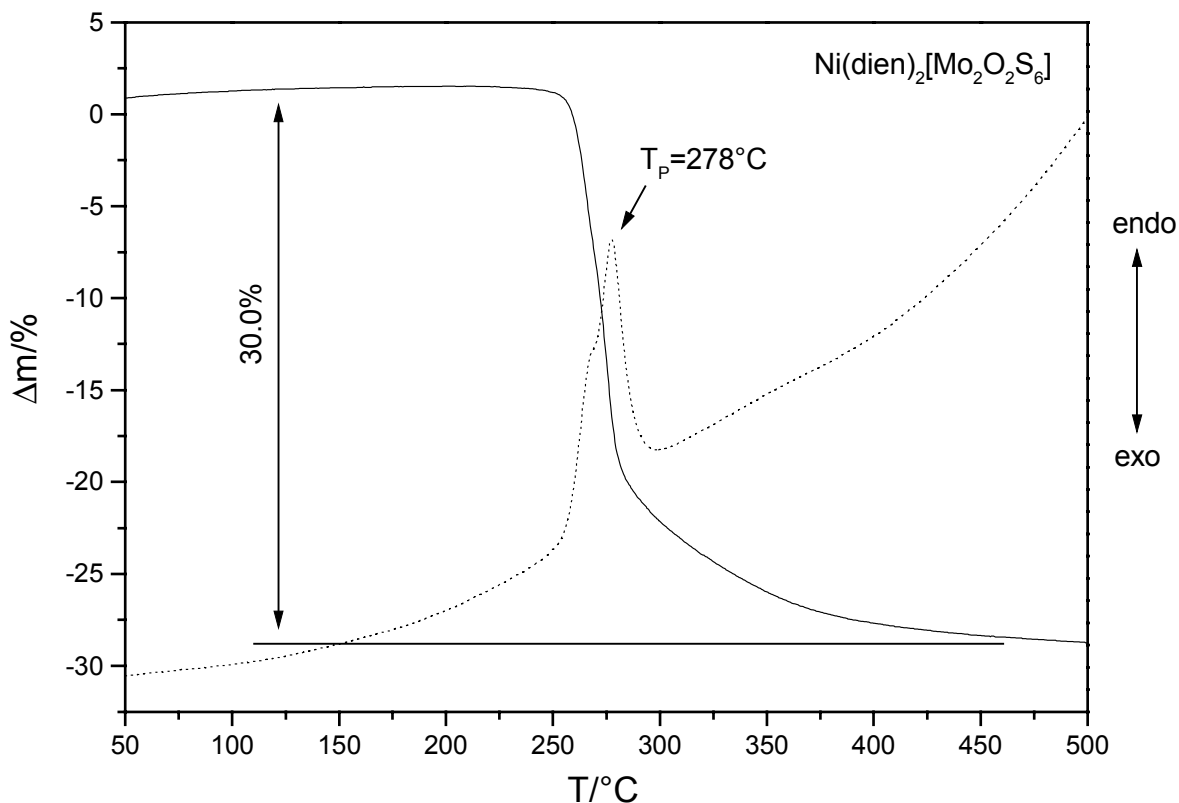


Abb. 5.16: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Der gesamte Gewichtsverlust für die Zersetzung von $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ unter Argonatmosphäre beträgt bis 500°C 30.0%. Das von dem schwarzen Rückstand aufgenommene Pulverdiffraktogramm ist in der Abbildung 5.17 gezeigt. Auffällig ist der hohe Untergrund, der auf einen hohen amorphen Anteil in der Probe hindeutet. Ein sehr breiter Reflex bei ca. 39° kann MoS_2 zugeordnet werden (101- und 012-Reflex). Die Reflexe von Ni_3S_2 (Heazlewoodite) sind wesentlich schmäler und von geringer Intensität. Der theoretische Gewichtsverlust für die Zersetzung zu MoS_2 und Ni_3S_2 beträgt 41.2% und ist damit wesentlich größer als der im Experiment ermittelte. Der Unterschied kann z.T. mit der Anwesenheit von Kohlenstoff und Stickstoff in dem Zersetzungsprodukt erklärt werden. Bei der CHN-Analyse wurden etwa 4% Stickstoff und 10% Kohlenstoff in dem Rückstand bestimmt. Ein weiterer Grund könnte auch die Bildung eines etwas schwefelreicheren Molybdänsulfids der Form MoS_{2+x} sein.

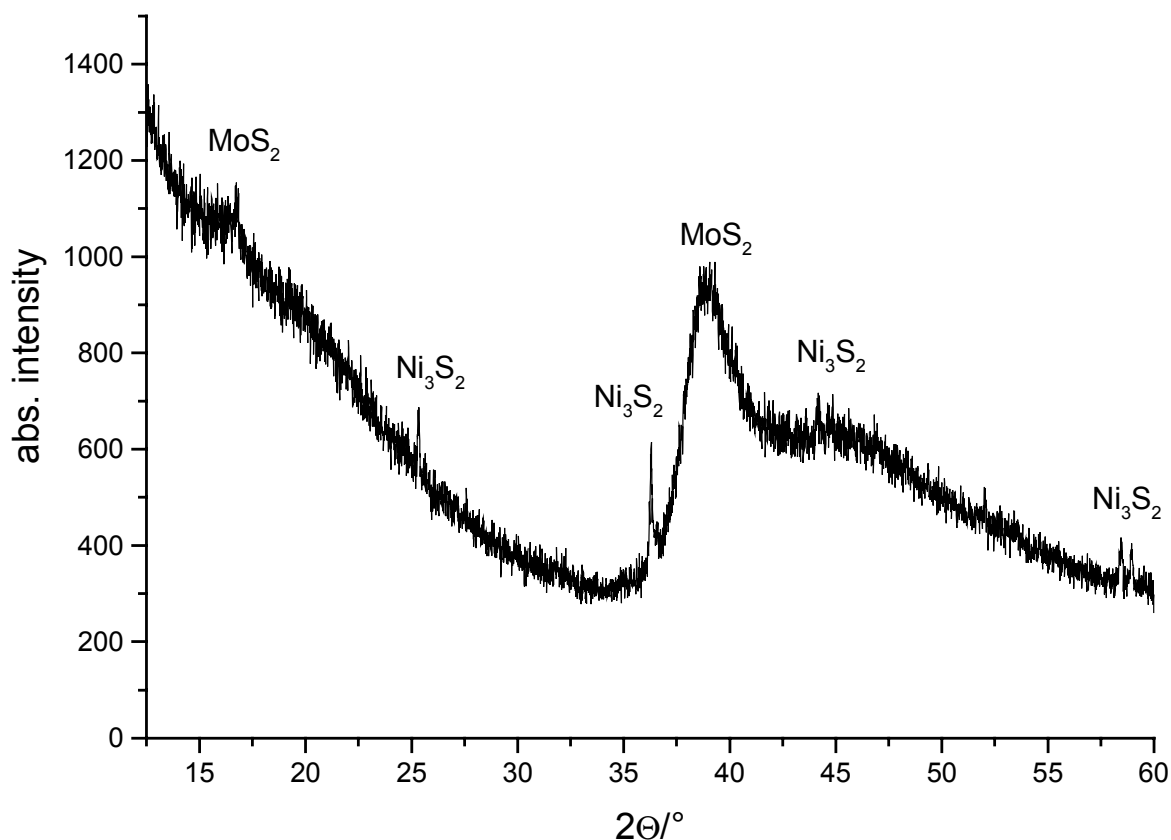


Abb. 5.17: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

$\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$

Die DTA- und TG-Kurven von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Manganverbindung ist unter Argonatmosphäre bis ca. 230°C stabil und zersetzt sich in einem stark endothermen Prozeß, der bei 252°C ein Maximum hat. Der Gewichtsverlust beträgt 41% bis 450°C. In dem Pulverdiffraktogramm des Rückstandes sind Reflexe von MnS zu erkennen (s. Abb. 5.19), das ebenfalls gebildete Molybdänsulfid liegt als amorphe Phase vor. Der theoretische Massenverlust der Zersetzung von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ zu MnS und MoS₂ beträgt 49.1% und ist damit deutlich größer als der experimentell ermittelte Massenverlust. In dem Zersetzungsprodukt der Manganverbindung konnten signifikante Mengen an Kohlenstoff (8%) und Stickstoff (3%) nachgewiesen werden, die z.T. für die Diskrepanz verantwortlich sind. Die exakte Stöchiometrie des gebildeten amorphen Molybdänsulfids ist nicht bekannt, wäre aber für eine Berechnung des erwarteten Massenverlustes notwendig.

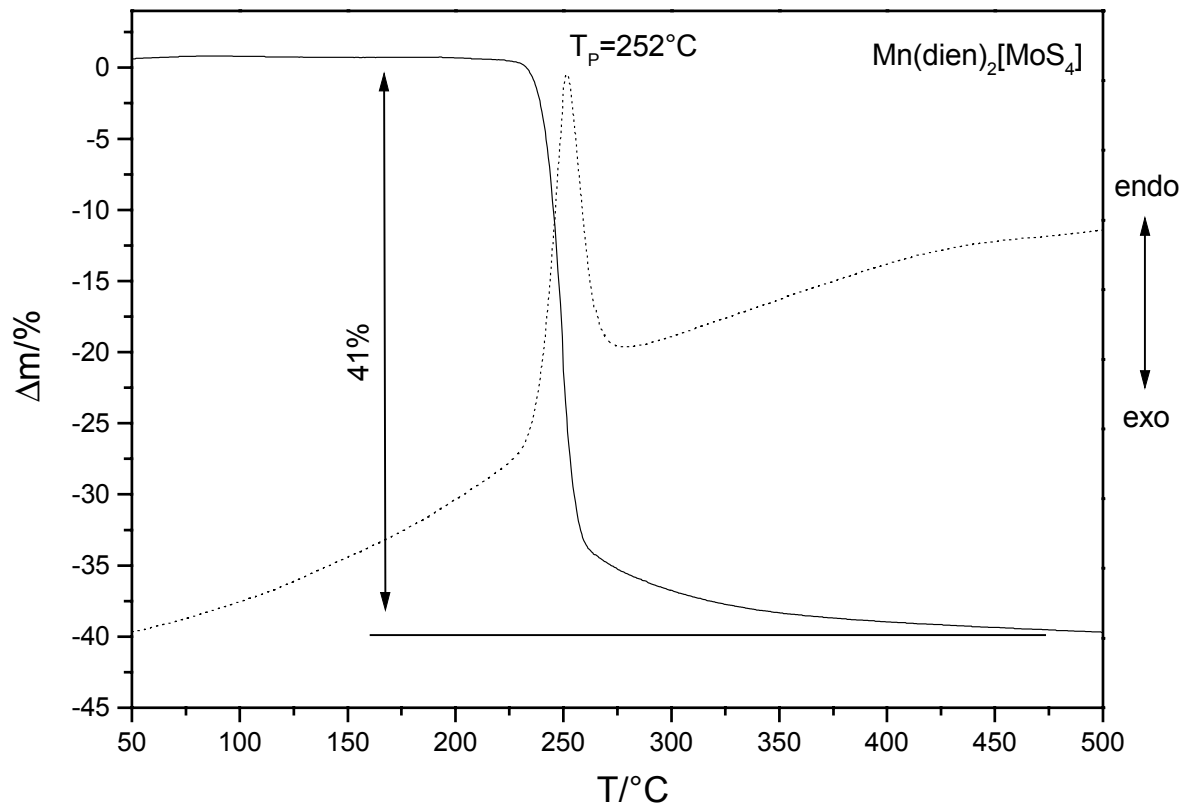


Abb. 5.18: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$

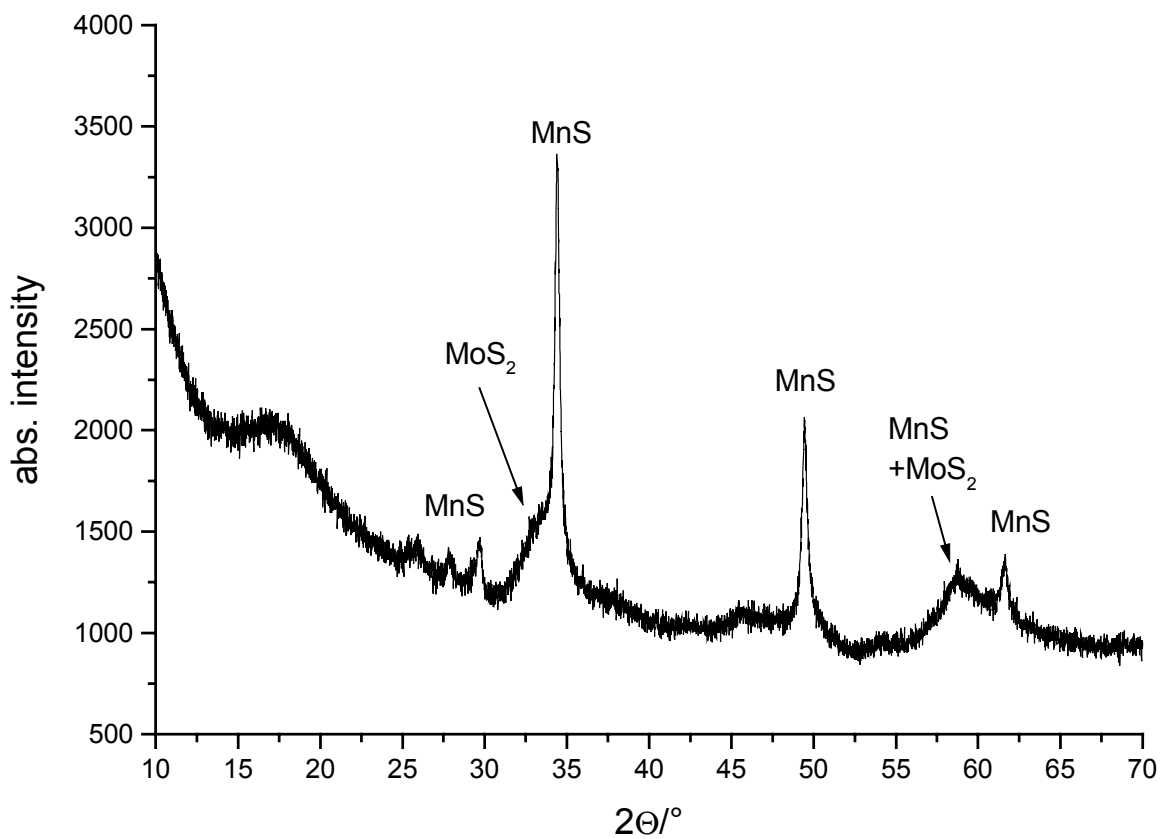


Abb. 5.19: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$

$Mn(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Die Verbindung $Mn(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ ist bis ca. 225°C stabil bevor die einstufige Zersetzung beginnt (s. Abb. 5.20). Das Maximum des intensiven endothermen Signals befindet sich bei 242°C . Der Großteil des Massenverlustes ist bei dem endothermen Signal zu finden. Aber im Unterschied zu dem großen Massenverlust der verwandten Verbindung $Mn(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ verläuft der weitere Massenabbau bis zum Ende des Experimentes bei 500°C langsam.

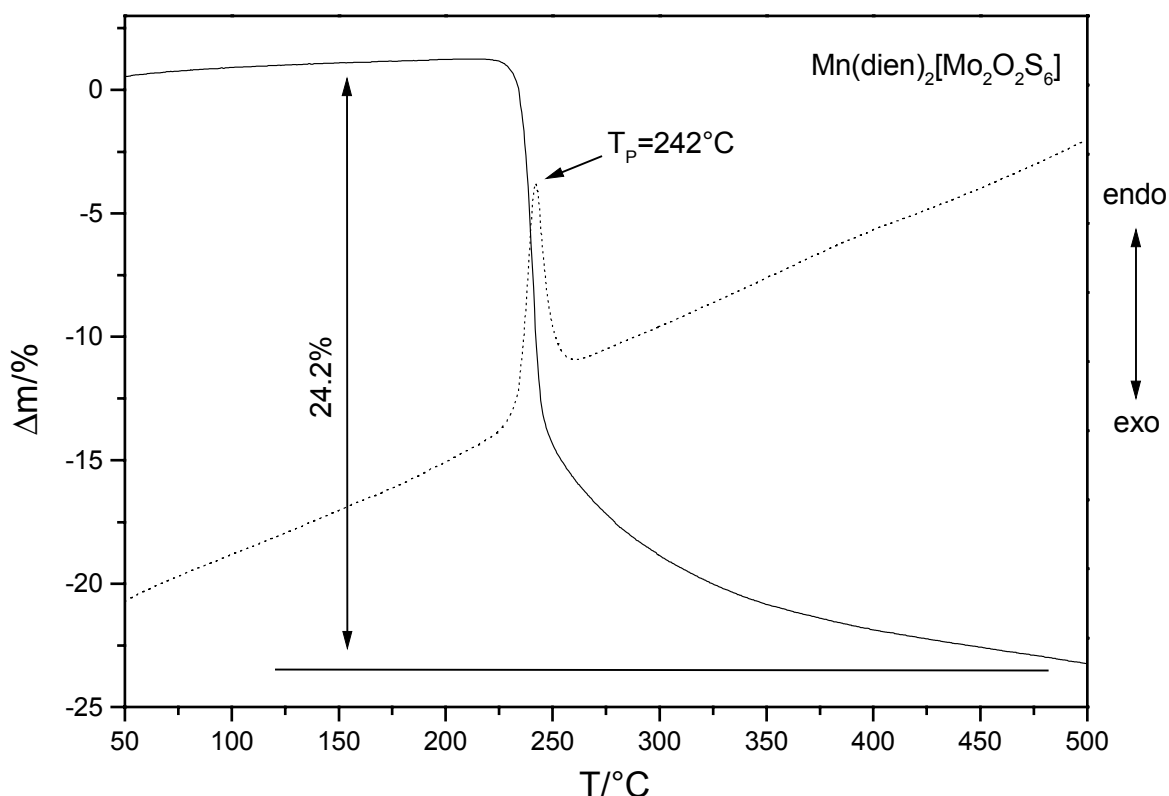


Abb. 5.20: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $Mn(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Als Zersetzungsprodukt kann in dem Diffraktogramm des Rückstandes nur MnS identifiziert werden (s. Abb. 5.21). Der hohe und stark modulierte Untergrund deutet auf amorphes MoS_2 hin. Auffällig ist die große Ähnlichkeit mit dem Pulverdiffraktogramm des Rückstandes von $Mn(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$. Obwohl sich die beiden Verbindungen deutlich unterscheiden, werden bei der thermischen Zersetzung offensichtlich die gleichen Produkte gebildet. Auch bei der Verbindung $Mn(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ ist der experimentell ermittelte Massenverlust von 24,2% deutlich geringer als der für die Bildung von MnS und MoS_2 berechnete Verlust (39,9%). Bei der thermischen Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ wird auch ein Oxysulfid

MoOS_2 als Zwischenprodukt postuliert [28]. Die Entstehung einer solchen intermediären Phase kann hier nicht ausgeschlossen werden, wird aber auch nicht durch ein zusätzliches DTA-Signal belegt. Ein Grund für den relativ geringen experimentellen Massenverlust liegt in dem Vorhandensein von Kohlenstoff (12.3%) und Stickstoff (3.2%) in dem Rückstand. Ein weiterer Grund ist die unklare Stöchiometrie des gebildeten Molybdänsulfides, welches nicht exakt die Zusammensetzung MoS_2 besitzen muß. So werden auch bei der Zersetzung der Thiomolybdate $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ schwefelreiche Molybdänsulfide der Zusammensetzung „ $\text{MoS}_{4.5}$ “ bzw. „ MoS_4 “ beobachtet [123].

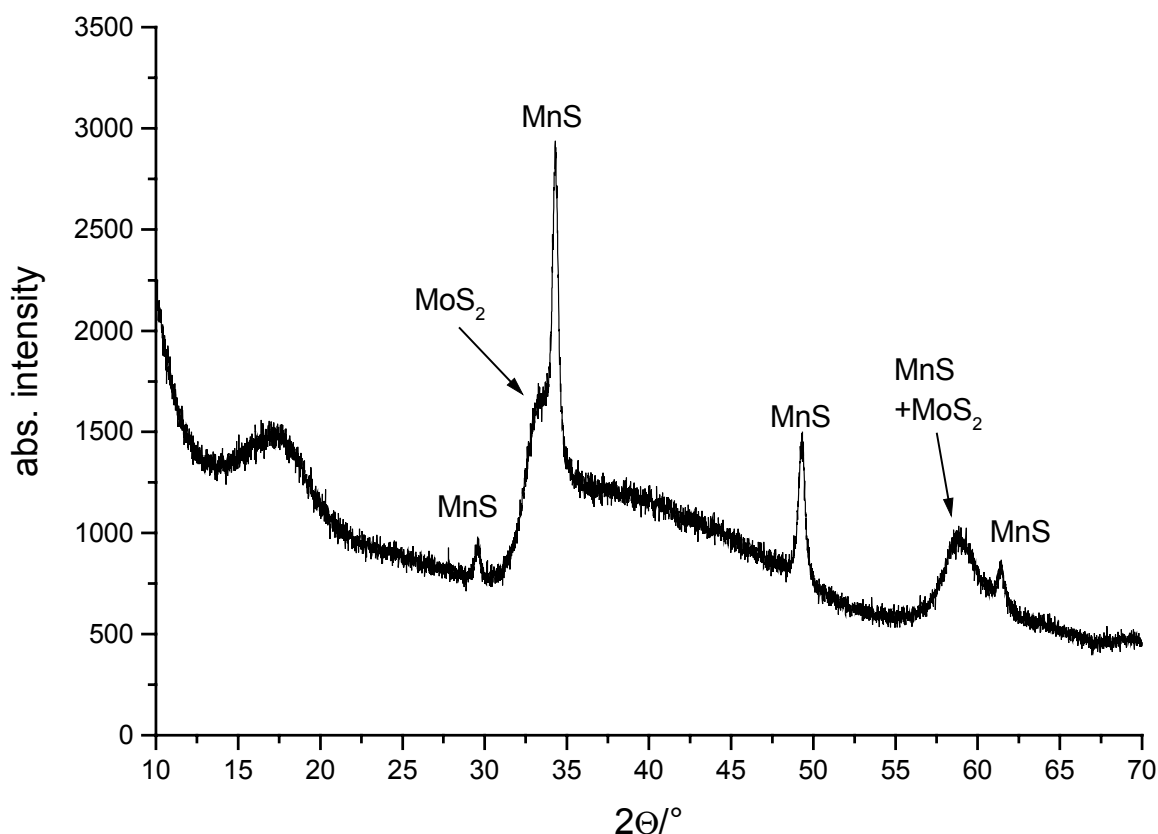


Abb. 5.21: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$

Erwähnenswert ist noch, daß bei den hier untersuchten bis-dien-Verbindungen keine Phasenumwandlungen beobachtet werden. Bei diversen bis-dien-Nickelverbindungen konnten im Bereich von 150 bis 250°C konformationelle Änderungen beobachtet werden, die sich durch Signale in den DTA-Kurven feststellen ließen [139, 154, 155].

6. Halogenhaltige Verbindungen mit $[M(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen

Bei Verwendung von wasserfreiem Übergangsmetall(II)bromid als Metallquelle in den Synthesen erfolgte der Einbau von Bromid-Anionen in die Struktur. Dies führte bei Verwendung von Diethylentriamin als Reaktionsmedium zu den neuen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ und $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$.

Synthese von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ und $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$

Die beiden bromhaltigen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ und $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ wurden unter ähnlichen Bedingungen synthetisiert. Ein Reaktionsgemisch von 0.5 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, 1 mmol NiBr_2 und 5 mmol Schwefel in 3 ml Diethylentriamin wurde in drei Stunden auf 130°C erhitzt. Diese Temperatur wurde fünf Tage gehalten und der Autoklav anschließend mit 3°C pro Minute auf Raumtemperatur abgekühlt. $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ wurde aus 0.5 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, 1 mmol MnBr_2 und 1.5 mmol Schwefel in 3 ml Diethylentriamin mit dem beschriebenen Temperaturprogramm dargestellt.

Die Verbindungen haben eine leuchtend rote Farbe und werden einphasig erhalten. In der Laborluft sind sie über mehrere Wochen stabil. Die Ausbeute beträgt ca. 50% bezogen auf Molybdän.

Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Strukturlösung und –verfeinerung, sowie die kristallographischen Daten und alle geometrischen Parameter der beiden Verbindungen finden sich in den Meßprotokollen im Kapitel 10.

Struktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ und $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$

Die beiden bromhaltigen Thiomolybdate sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 6.1).

Kristallographische Daten			
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$			
RG	C2/c	a [Å]	14.419(2)
Z	4	b [Å]	8.870(1)
V [Å ³]	3429(1)	c [Å]	27.374(2)
		β [°]	101.64(1)
$[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$			
RG	C2/c	a [Å]	14.297(3)
Z	4	b [Å]	9.191(2)
V [Å ³]	3537(1)	c [Å]	27.441(6)
		β [°]	101.22(3)

Tab. 6.1: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ und $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$

Die Kristallstruktur ist aus $[M(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen, tetraedrischen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen und isolierten $[\text{Br}]^-$ -Anionen aufgebaut. Die Übergangsmetallatome in den Kationen sind in einer verzerrt oktaedrischen Koordination von den Stickstoffatomen der sie umgebenden Chelatliganden. Die M-N-Bindungslängen und ausgewählte Winkel der $[M(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen sind in den Tabellen 6.2 und 6.3 aufgelistet.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$			
Ni-N(1)	2.162(5)	Ni-N(2)	2.070(8)
Ni-N(3)	2.136(6)	Ni-N(4)	2.171(7)
Ni-N(5)	2.074(7)	Ni-N(6)	2.162(7)
$[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$			
Mn-N(1)	2.318(6)	Mn-N(2)	2.241(6)
Mn-N(3)	2.279(6)	Mn-N(4)	2.317(6)
Mn-N(5)	2.246(7)	Mn-N(6)	2.293(6)

Tab. 6.2: Bindungsabstände in den $[M(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen

Die Ni-N-Abstände in den $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen (s. Abb. 6.1) reichen von 2.070(8) bis 2.171(7) Å, damit liegen sie im selben Bereich wie in der Verbindung $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ und in den bereits beschriebenen $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen. Im $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation reichen die Mn-N-Abstände von 2.241(6) bis 2.318(6) Å und liegen in der gleichen Größenordnung wie in den Kationen von $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{MoS}_4]$ und $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ (s. Kapitel 5). Auffällig ist, daß die kürzesten Metall-Stickstoff-Abstände aus geometrischen Gründen in beiden Verbindungen von dem Zentralatom zu den sekundären N-Atomen der Liganden beobachtet werden.

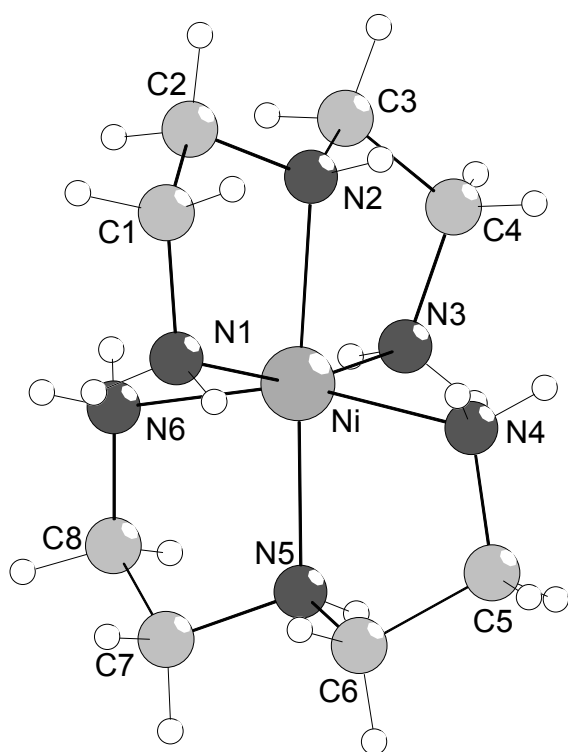


Abb. 6.1: $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$

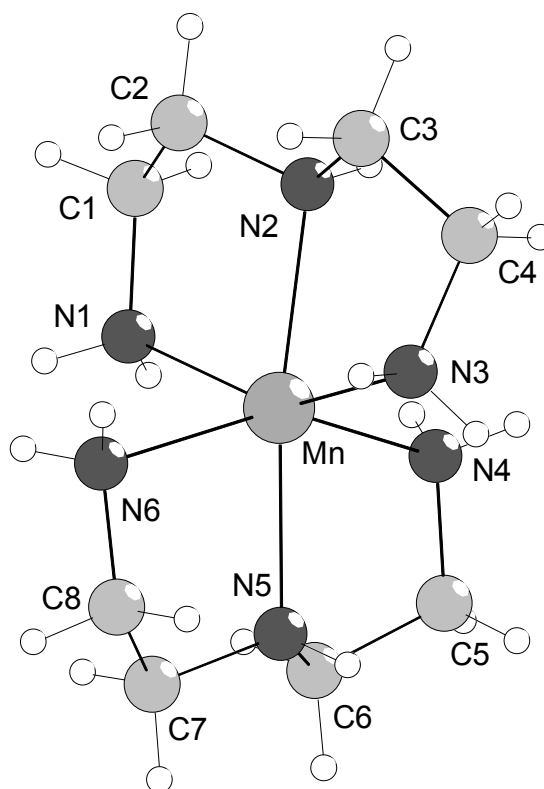


Abb. 6.2: $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ in $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$

Der N-M-N-Winkel zwischen den beiden sekundären Stickstoffatomen beträgt in der Nickelverbindung $175.7(3)^\circ$ und in der Manganverbindung $171.5(2)^\circ$. Die Winkel zwischen den terminalen N-Atomen betragen für das $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation $161.5(3)$ und $162.7(3)^\circ$, beim $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation liegen diese Winkel bei $151.9(2)$ und $152.4(2)^\circ$ (s. Tab. 6.3). Das komplexe Nickel- wie auch das Mangankation kristallisieren also als mer-Isomere. Auch bei diesen Verbindungen ist, wie bei den halogenfreien, die Abweichung von den idealen Winkeln (hier 180°) in dem $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation deutlich größer als bei der Nickelverbindung.

Der Vergleich der beiden bis-dien-Kationen in den Verbindungen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ und $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ ergibt unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Zentralatom-Stickstoff-Abstände mit 0.2099 Å eine gute Übereinstimmung.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$					
N(2)-Ni-N(1)	81.0(2)	N(3)-Ni-N(1)	162.7(3)	N(1)-Ni-N(4)	89.9(2)
N(5)-Ni-N(1)	100.8(2)	N(1)-Ni-N(6)	87.9(2)	N(2)-Ni-N(3)	82.6(3)
N(2)-Ni-N(4)	95.7(3)	N(2)-Ni-N(5)	175.7(3)	N(2)-Ni-N(6)	102.0(3)
N(3)-Ni-N(4)	97.1(3)	N(5)-Ni-N(3)	96.0(3)	N(3)-Ni-N(6)	90.2(3)
N(5)-Ni-N(4)	80.4(3)	N(6)-Ni-N(4)	161.5(3)	N(5)-Ni-N(6)	82.0(3)
$[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$					
N(2)-Mn-N(1)	76.3(2)	N(3)-Mn-N(1)	151.9(2)	N(4)-Mn-N(1)	90.1(2)
N(5)-Mn-N(1)	106.0(2)	N(6)-Mn-N(1)	88.9(2)	N(2)-Mn-N(3)	77.6(2)
N(2)-Mn-N(4)	96.3(2)	N(2)-Mn-N(5)	171.5(2)	N(2)-Mn-N(6)	110.2(2)
N(3)-Mn-N(4)	102.8(2)	N(5)-Mn-N(3)	101.4(2)	N(3)-Mn-N(6)	90.7(2)
N(5)-Mn-N(4)	75.7(2)	N(6)-Mn-N(4)	152.4(2)	N(5)-Mn-N(6)	78.1(2)

Tab. 6.3: Bindungswinkel in den $[M(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen

Die Mo-S-Abstände und die S-Mo-S-Winkel in den $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen liegen mit Werten von 2.175(2) bis 2.192(2) Å bzw. von 108.5(2) bis 111.6(2)° (s. Tab. 6.4 und 6.5) in der selben Größenordnung, wie bei den anderen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$			
Mo-S(1)	2.175(2) (x2)	Mo-S(2)	2.192(2) (x2)
$[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$			
Mo-S(1)	2.177(2) (x2)	Mo-S(2)	2.192(2) (x2)

Tab. 6.4: Bindungsabstände in den $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$			
S(1)-Mo-S(1)	108.5(2)	S(1)-Mo-S(2)	109.54(8) (x2)
S(2)-Mo-S(2)	111.6(2)	S(1)-Mo-S(2)	108.83(8) (x2)
$[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$			
S(1)-Mo-S(1)	108.6(2)	S(1)-Mo-S(2)	109.21(8) (x2)
S(2)-Mo-S(2)	110.1(2)	S(1)-Mo-S(2)	109.82(7) (x2)

Tab. 6.5: Bindungswinkel in den $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen

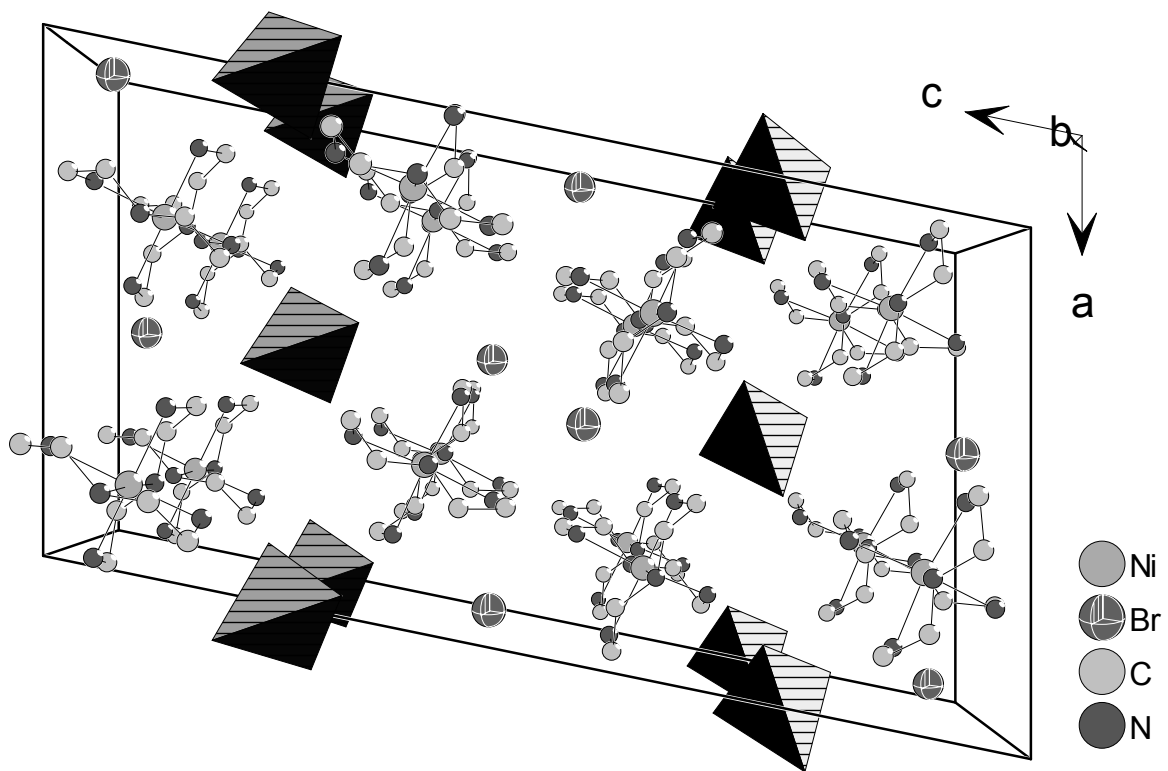


Abb. 6.3: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ mit Blick entlang der b-Achse

Die Anordnung der Kationen und Anionen in den beiden isostrukturellen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ und $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ ist in den Abbildungen 6.3 und 6.4 gezeigt.

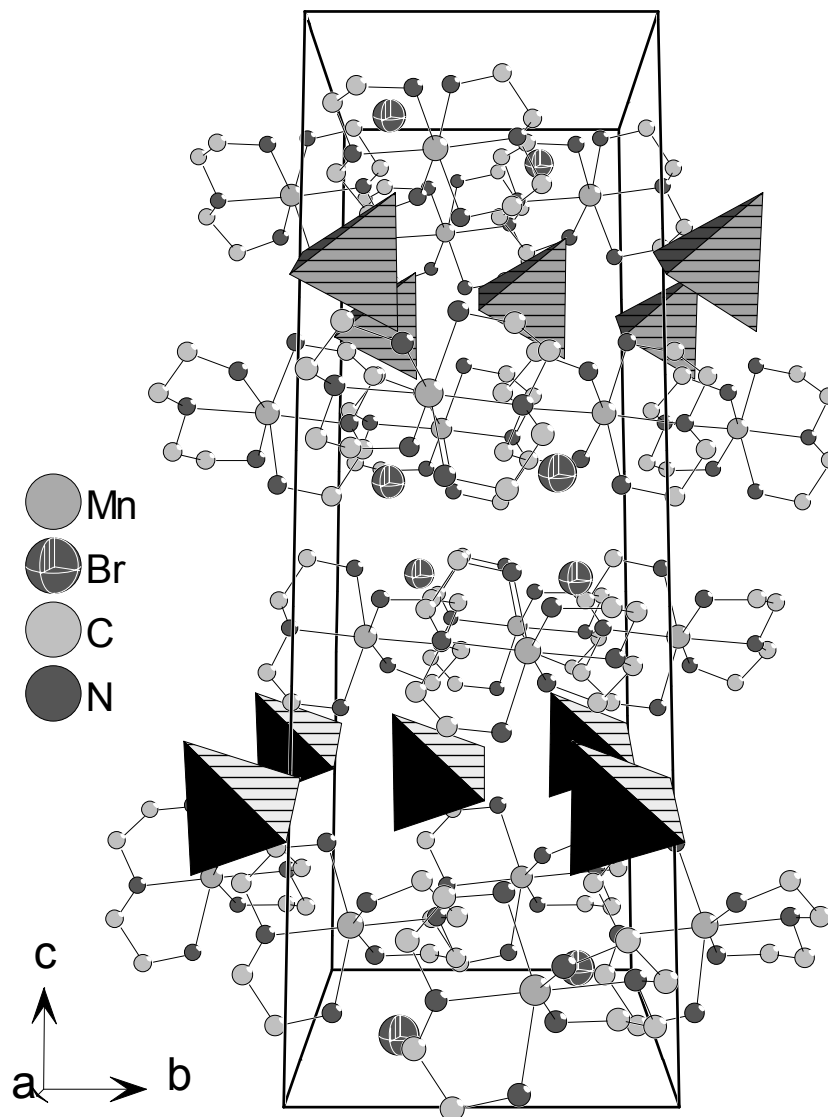


Abb. 6.4: Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{MoS}_4]\text{Br}_2$ mit Blick entlang der a -Achse

Deutlich ist die Ausbildung einer schichtartigen Anordnung der tetraedrischen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen in der (001) -Ebene zu erkennen. Die $[\text{M}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen sind ebenfalls in „Schichten“ in der (001) -Ebene angeordnet, wobei auf eine kationische Schicht abwechselnd Bromid-Anionen und eine Schicht aus $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen folgt. Die Stapelfolge der Anionen- (A, $[\text{MoS}_4]^{2-}$) und Kationenschichten (K, $[\text{M}(\text{dien})_2]^{2+}$) entlang der c -Achse ist KAK KAK. Die beiden aufeinander folgenden Kationenschichten sind dann durch die Bromidionen voneinander separiert.

D-H	d(H...A)	<DH...A	d(D...A)	A
[Ni(dien)₂]₂[MoS₄]Br₂				
N1-H1A	2.644	178.55	3.543	Br [-x+1/2, -y+1/2, -z+1]
N1-H1B	2.572	164.00	3.446	Br
N2-H2	2.566	169.56	3.465	Br [-x, -y+1, -z+1]
N3-H3A	2.623	153.24	3.451	S1 [x-1/2, y-1/2, z]
N3-H3B	2.859	156.31	3.700	S2 [-x+1, y, -z+3/2]
N4-H4B	2.813	143.04	3.573	Br
N5-H5	2.599	166.47	3.490	S2 [x-1/2, y-1/2, z]
N6-H6A	2.830	147.26	3.620	Br [-x+1/2, -y+1/2, -z+1]
N6-H6B	2.735	153.15	3.562	S2 [-x+1, y, -z+3/2]
[Mn(dien)₂]₂[MoS₄]Br₂				
N1-H1A	2.642	162.89	3.512	Br [-x+1/2, -y+1/2, -z+1]
N1-H1B	2.616	160.74	3.478	Br
N2-H2	2.495	168.49	3.391	Br [-x, -y+1, -z+1]
N3-H3A	2.665	148.92	3.467	S1 [x-1/2, y-1/2, z]
N3-H3B	2.723	166.16	3.603	S2 [-x+1, y, -z+3/2]
N4-H4B	2.705	147.26	3.496	Br
N5-H5	2.551	162.15	3.429	S2 [x-1/2, y-1/2, z]
N6-H6A	2.741	154.61	3.575	Br [-x+1/2, -y+1/2, -z+1]
N6-H6B	2.705	158.06	3.556	S2 [-x+1, y, -z+3/2]

Tab. 6.6: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

Bei beiden Verbindungen gibt es fünf kurze intermolekulare Kontakte zwischen den Bromid-Anionen und den Wasserstoffatomen der Liganden, die Br...H-Abstände reichen bei der Nickelverbindung von 2.566 bis 2.830 Å und bei der Manganverbindung von 2.495 bis 2.741 Å, die dazugehörigen Br...H-N-Winkel variieren von 143.04 bis 178.55° bzw. von 147.26 bis 168.49° (Tab. 6.6). Die Lagen der Bromidionen werden durch diese vielen H-Brücken stabilisiert, was auch zu den für isolierte Atome relativ geringen Auslenkungsparametern führt ($U_{\text{eq}} = 40$ bzw. $41 \text{ \AA}^2 \cdot 10^3$). Die S-Atome der $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen haben ebenfalls kurze intermolekulare Kontakte zu H-Atomen. Das S1-Atom hat nur einen Kontakt, während das S2-Atom in beiden Thiomolybdaten drei kurze S...H-Kontakte aufweist. Die geometrischen Parameter (s. Tab. 6.6) der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zu den S-Atomen variieren bei der Nickelverbindung von 2.599 bis 2.859 Å (S...H-N-Winkel von 153.15 bis 166.47°) und bei der Manganverbindung von 2.551 bis 2.723 Å (S...H-N-Winkel von 148.92 bis 166.16°). Beide Verbindungen zeigen ein ähnliches Muster der Wasserstoffbrückenbindungen, was zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes unter Einbeziehung der Bromid-Anionen in den Strukturen führt.

7. Verbindungen mit Tris(2-aminoethyl)amin

Die bisher beschriebenen Versuche mit den Lösungsmitteln 1,2-Ethylendiamin und Diethylentriamin lieferten eine Reihe von neuen Thiomolybdaten mit molekularen Baueinheiten. Um komplexere Verbindungen zu erhalten wurde das Amin Tris(2-aminoethyl)amin (= tren) als Reaktionsmedium eingesetzt. Durch die drei terminalen und das zentrale tertiäre Stickstoffatom kann das Amin maximal als vierzähliger Ligand in Übergangsmetallkomplexen auftreten. Die Geometrie des Aminmoleküls ermöglicht aber auch andere Zähigkeiten, die am Beispiel der gut untersuchten Nickelkomplexe diskutiert werden sollen.

Die Nickelatome sind in den Komplexen bevorzugt oktaedrisch von den Stickstoffatomen der sie umgebenden Liganden koordiniert. Das führt bei einer

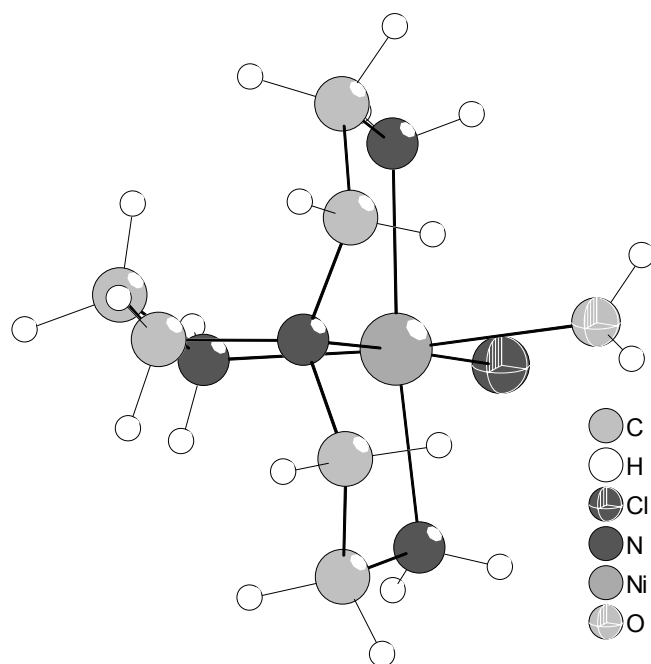


Abb. 7.1: $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ -Kation

tetradentaten Koordination eines tren-Moleküls zu zwei freien *cis*-Positionen, an die andere Liganden gebunden werden können. Wenn die anderen Liganden monodentat an das Nickelatom gebunden sind, werden molekulare Kationen, wie in den Verbindungen $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [156] (s. Abb. 7.1) und $[\text{Ni}(\text{tren})\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2]$ [157] erhalten.

Die beiden freien *cis*-Positionen können aber auch durch andere

mehrzählige Liganden besetzt werden. Bei dem 1,2-Ethylendiaminmolekül [158] führt dies zu der Bildung von isolierten $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Komplexen, die später noch diskutiert werden. Anders ist die Situation bei Verwendung des Oxalations, $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$, welches als vierzähliger Ligand zwei $\text{Ni}(\text{tren})$ -Einheiten miteinander verbrücken kann [159, 160]. Solch eine Verbrückung kann auch durch zwei zweizählige Liganden, wie dem Cyanatanion, NCO^- , erfolgen [161]. Die Struktur eines zweikernigen $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{ox})]^{2+}$ -Kations ist in der Abbildung 7.2 gezeigt.

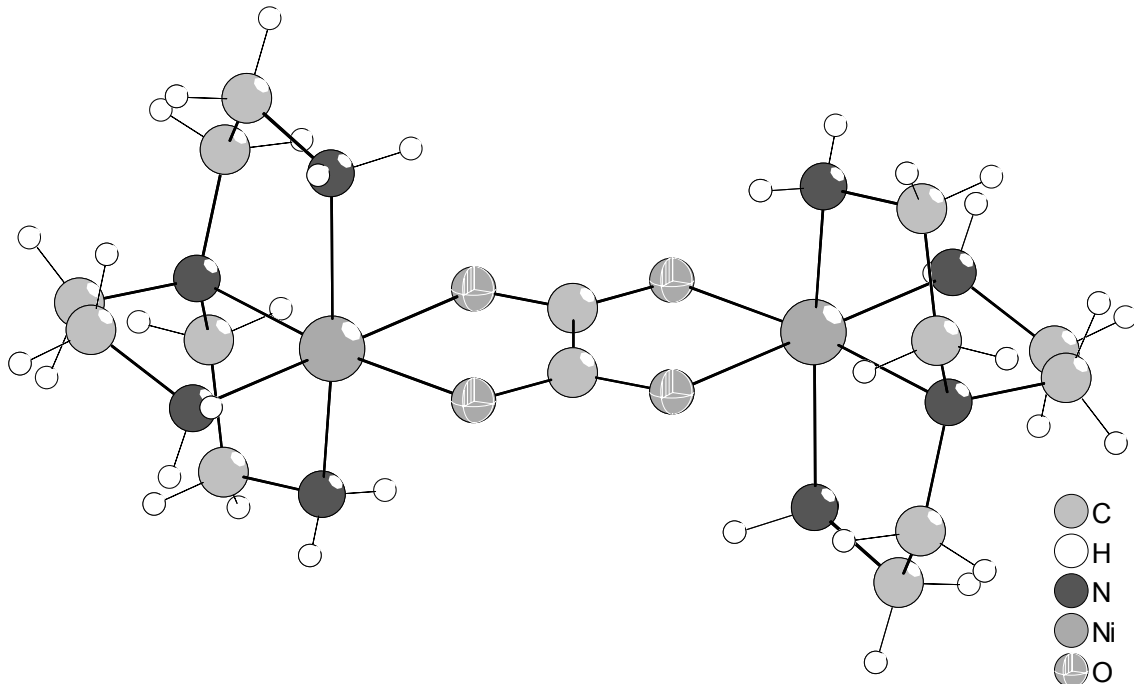


Abb. 7.2: Struktur des $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{ox})]^{2+}$ -Kations

Ein weiterer zweikerniger Nickelkomplex liegt in der Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{trien})][\text{ClO}_4]_4$ vor (trien = Triethylentetramin) [162]. Die beiden Verbindungen Tris(2-aminoethyl)amin und Triethylentetramin sind Konstitutionsisomere und das tren kann in trien-Lösungen als Verunreinigung vorkommen und umgekehrt. Bei der Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{trien})][\text{ClO}_4]_4$ sind zwei $\text{Ni}(\text{tren})$ -Gruppen über den ebenfalls vierzähligen, aber linear aufgebauten, Liganden trien zu dem zweikernigen Komplex verbunden.

Eine weitere Koordinationsmöglichkeit der tren-Liganden führt zu den Verbindungen, die größere Komplexeinheiten enthalten. In dem $[\text{Ni}_3(\text{tren})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ -Kation (s. Abb. 7.3) ist das mittlere Nickelatom tridentat an zwei tren Moleküle gebunden und die verbleibende primäre Aminogruppe der beiden tren-Liganden ist an zwei weitere Nickelatome monodentat koordiniert. An die beiden terminalen Nickelatome ist noch ein ganzes tren-Molekül vierfach über alle Stickstoffatome gebunden und die oktaedrische Koordination der Nickelatome wird durch jeweils ein Wassermolekül komplettiert. Dies führt dann zu dem dreikernigen $[\text{Ni}_3(\text{tren})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ -Kation [163].

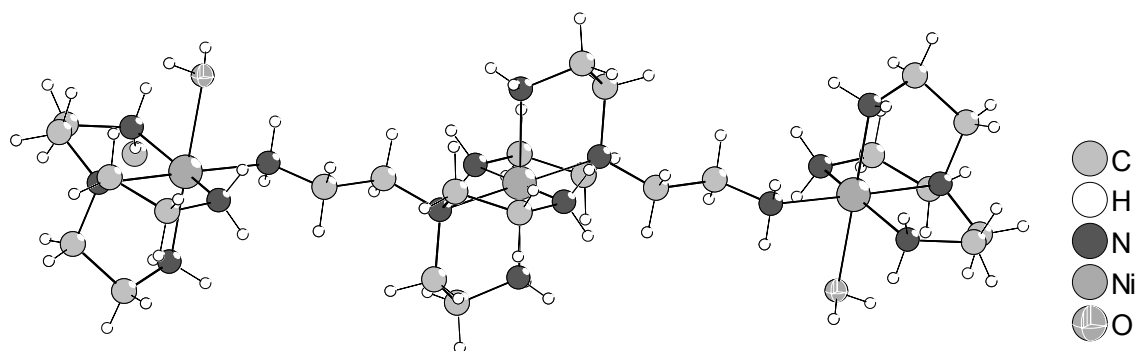


Abb. 7.3: Struktur des $[\text{Ni}_3(\text{tren})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ -Kations

Die oktaedrische Koordination der Nickelatome muß nicht zwangsläufig durch Wassermoleküle vervollständigt werden. Die Anlagerung eines weiteren monodentat gebundenen tren-Moleküls an die terminalen Nickelatome in dem $[\text{Ni}_3(\text{tren})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ -Kation führt zu der Ausbildung von polymeren $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kationen (s. Abb. 7.4). Diese Kationen werden in der Verbindung $\text{Ni}_2(\text{tren})_3[\text{ClO}_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [163] und in dem im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Oxothiomolybdat $\text{Ni}_2(\text{tren})_3[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]_2 \cdot 2.75 \text{H}_2\text{O}$ [164] gefunden. Dabei weisen die Nickelatome unterschiedliche Umgebungen auf. Ein Nickelatom ist tridentat von zwei tren-Molekülen koordiniert und das andere Nickelatom ist einfach an die verbleibenden Aminogruppen der beiden tren-Moleküle und tetradentat von einem vollständigen tren-Molekül koordiniert.

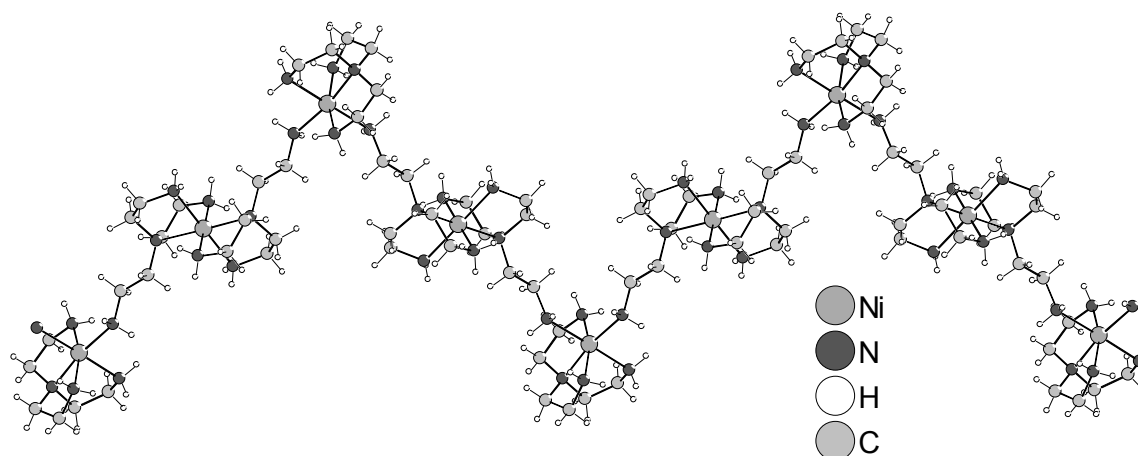


Abb. 7.4: Struktur des polymeren $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kations

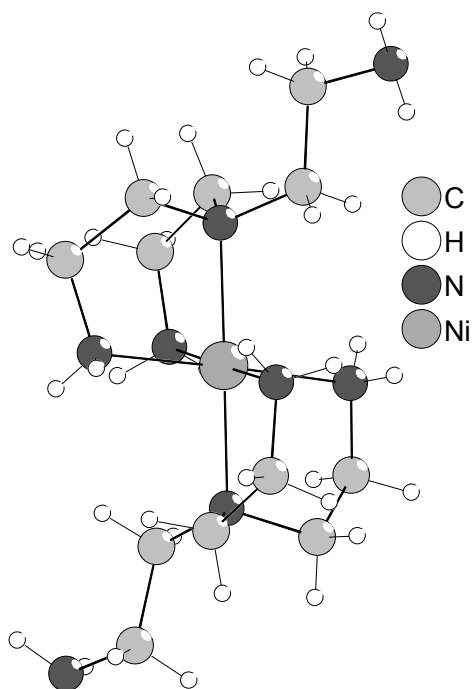


Abb. 7.5: Struktur des $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kations

Eine weitere Gruppe von Verbindungen enthält die tren-Moleküle nur als tridentate Liganden. In diesen Verbindungen ist das zentrale Nickelatom verzerrt oktaedrisch von den sechs N-Atomen zweier tren-Moleküle koordiniert und jeweils eine primäre Aminogruppe ist nicht an das Übergangsmetall gebunden. Diese $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kationen (s. Abb. 7.5) wurden zuerst von Colpas et. al. in der Verbindung $\text{Ni}(\text{tren})_2[\text{BF}_4]_2$ beschrieben [165].

Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$

Bei Versuchen mit Lösungsmittelgemischen mit dem Ziel über komplexere Kationen eventuell andere Übergangsmetall zu Molybdän Verhältnisse in den Verbindungen zu erreichen, wurde die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$ synthetisiert. Die Synthese erfolgte aus 0.5 mmol NiMoO_4 und 5 mmol Schwefel in einem Lösungsmittelgemisch von 0.2 ml 1,2-Ethylendiamin (= en), 1 ml Tris(2-aminoethyl)amin (= tren) und 4 ml Ethanol. Der Autoklav wurde sechs Tage bei 100°C im Ofen geheizt und anschließend an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$ wurde als luftstabile, dunkelrote Verbindung erhalten (Ausbeute ca. 20% bezogen auf Mo). Der verbleibende Teil der Übergangsmetalle blieb gelöst in dem Reaktionsgemisch zurück.

Eine andere Synthese verzichtet auf den Einsatz von Ethanol als Lösungsmittel. Die Reaktion von 0.5 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0.5 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und 4 mmol Schwefel lieferte in einem Gemisch von 1 ml 1,2-Ethylendiamin und 2 ml Tris(2-aminoethyl)amin nach sieben Tagen bei 130°C ebenfalls Kristalle der Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$, allerdings in besseren Ausbeuten (60% bezogen auf Mo).

Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, sowie zur Strukturverfeinerung und -lösung finden sich in dem Meßprotokoll in Kapitel 10.

Kristallographische Daten			
RG	Pnma	a [Å]	14.491(3)
Z	4	b [Å]	8.571(2)
V [Å ³]	1918.6(7)	c [Å]	15.448(3)

Tab. 7.1: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur [Ni(tren)(en)]MoS₄

Die Verbindung [Ni(tren)(en)]MoS₄ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Tab. 7.1). Die Struktur besteht aus komplexen [Ni(tren)(en)]²⁺-Kationen und den tetraedrischen [MoS₄]²⁻-Anionen. Ein dem [Ni(tren)(en)]²⁺-Kation verwandtes [Co(tren)(en)]³⁺-Kation liegt in der Verbindung [Co(tren)(en)]Cl₃ · 2 H₂O vor [158].

Das komplexe [Ni(tren)(en)]²⁺-Kation ist in der Abbildung 7.6 dargestellt. Das tren-Molekül ist tetradentat über alle N-Atome an das Nickelatom gebunden. An die beiden freien *cis*-Positionen ist das en-Molekül als zweizähniger Ligand koordiniert. Die Stickstoffatome der beiden Aminmoleküle sind in einer verzerrt oktaedrischen Koordination um das zentrale Nickelatom angeordnet. Eine Spiegelebene, die durch das Kation verläuft, sorgt für eine Orientierungsfehlordnung in dem Kation. Die Spiegelebene verläuft durch das Ethylendiaminmolekül sowie durch die mittlere en-Einheit des Tris(2-aminoethyl)amins. Durch die Spiegelebene wird eine Orientierungsfehlordnung bei den Kohlenstoffatomen C1 und C6 verursacht, die auch die H-Atome der benachbarten C- und N-Atome einschließt.

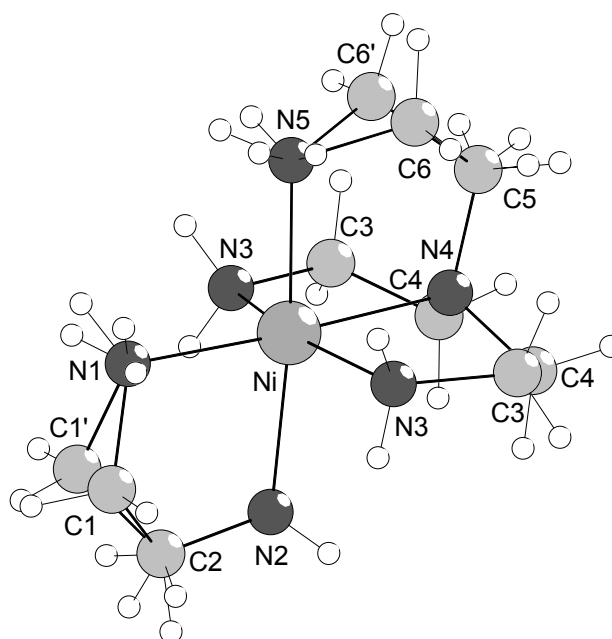


Abb. 7.6: Struktur des [Ni(tren)(en)]²⁺-Kations

Die Ni-N-Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel in dem [Ni(tren)(en)]²⁺-Kation sind in den Tabellen 7.2 und 7.3 aufgeführt.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Ni-N(1)	2.095(4)	Ni-N(2)	2.158(4)
Ni-N(3)	2.140(3) (x2)	Ni-N(4)	2.098(3)
Ni-N(5)	2.093(4)		

Tab. 7.2: Bindungsabstände in dem $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kation

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N(1)-Ni-N(2)	81.17(15)	N(1)-Ni-N(3)	98.00(8) (x2)	N(1)-Ni-N(4)	176.88(14)
N(5)-Ni-N(1)	93.13(16)	N(3)-Ni-N(2)	88.76(9) (x2)	N(4)-Ni-N(2)	101.95(14)
N(5)-Ni-N(2)	174.30(16)	N(3)-Ni-N(3)	163.23(17)	N(4)-Ni-N(3)	82.15(8) (x2)
N(5)-Ni-N(3)	92.06(9) (x2)	N(5)-Ni-N(4)	83.75(16)		

Tab. 7.3: Bindungswinkel in dem $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kation

Die Ni-N-Abstände variieren von 2.093(4) bis 2.158(4) Å und sind in dem Bereich wie in den in dieser Arbeit beschriebenen $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ - und $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen. Die *trans*-N-Ni-N-Winkel reichen von 162.23(17) bis 176.88(14)° und belegen die Verzerrung der oktaedrischen Koordination. Dabei weicht der Winkel zwischen den symmetriäquivalenten primären N3-Atomen des tren-Moleküls und dem Ni-Atom mit 162.23(17)° aus geometrischen Gründen deutlich stärker vom Idealwert (180°) ab, als die beiden anderen. Auch der *cis*-Winkel zwischen den N-Atomen des en-Liganden weicht mit einem Wert von 81.17(15)° deutlich vom idealen Wert ab, liegt aber in der Größenordnung wie in den reinen $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen.

Die Mo-S-Abstände reichen von 2.1730(14) bis 2.1886(9) Å und sind typisch für die tetraedrischen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen. Die S-Mo-S-Winkel weichen mit Werten von 108.93(6) bis 109.96(4)° nur wenig von den Werten eines idealen Tetraeders ab.

Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$ ist in den Abbildungen 7.7 und 7.8 dargestellt. Die Anionen und Kationen bilden Pseudo-Schichten in der (100)-Ebene aus. Parallel zur a-Achse sind die $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kationen und die $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen kettenartig entlang einer 2_1 -Schraubenachse angeordnet. In der Elementarzelle verlaufen jeweils zwei Anionen- und zwei Kationen-„Ketten“. Bei Betrachtung der tetraedrischen Anionen mit dem Atom S1 als Tetraederspitze fällt auf, daß eine Kette in Richtung der a-Achse und die andere entgegengesetzt in Richtung $-a$ verläuft. Der kürzeste Abstand zwischen zwei S-Atomen benachbarter Anionen in den „Ketten“ beträgt $4.953(2)$ Å.

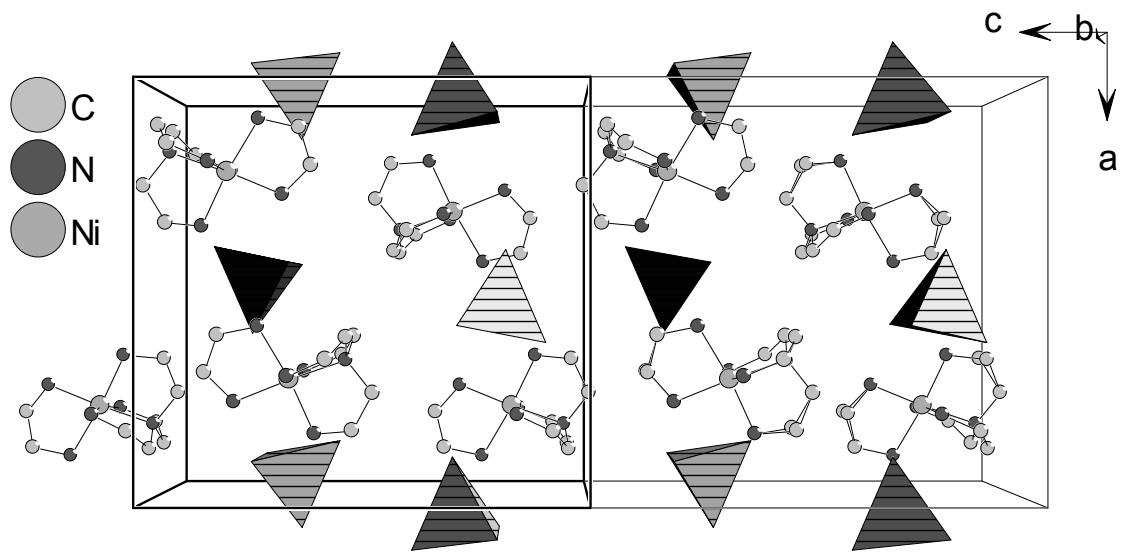


Abb. 7.7: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$ mit Blick entlang der b-Achse, H-Atome und Splitlagen sind aus Gründen der Übersicht weggelassen

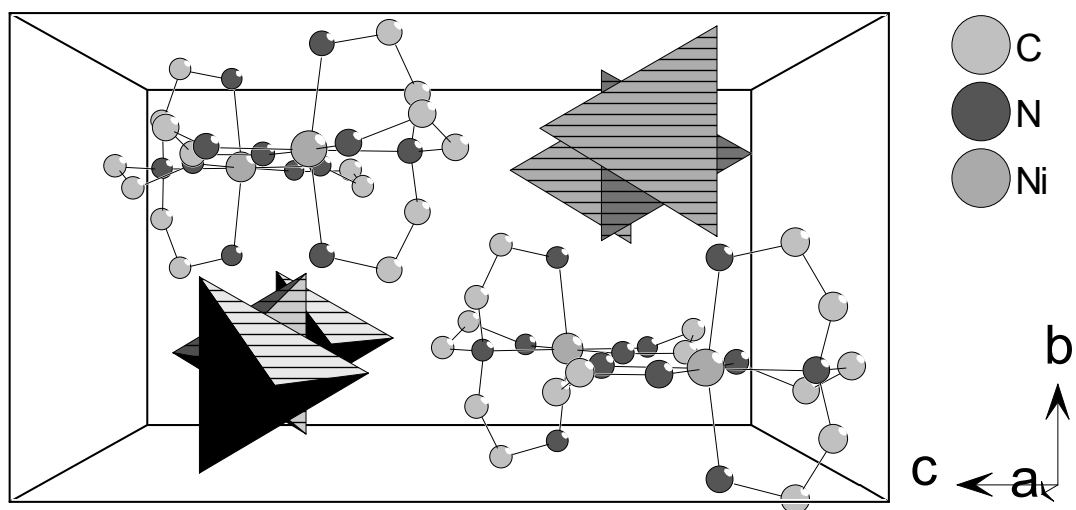


Abb. 7.8: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$ mit Blick entlang der a-Achse

Zwischen den Anionen und Kationen werden kurze intermolekulare Kontakte zwischen den S-Atomen und den Wasserstoffatomen der Chelatliganden beobachtet (s. Tab. 7.4). An diesen kurzen Kontakten ist das Atom S2 dreimal beteiligt und die beiden anderen Schwefelatome S1 und S3 jeweils einmal. Die N-H-Abstände wurden bei der Strukturverfeinerung auf den Wert 0.90 Å fixiert. Die S...H-Abstände variieren zwischen 2.532 und 2.804 Å, die korrespondierenden S...H-N-Winkel liegen zwischen 140.95 und 167.81°. Die Abstände und Winkel sind Indikatoren für starke Wasserstoffbrückenbindungen, die eine dreidimensionale Verknüpfung der Anionen und Kationen bewirken.

D-H	d(H...A)	<DH...A	d(D...A)	A
N1-H1A	2.532	165.24	3.410	S2 [x-1/2, y, -z+1/2]
N1-H1B	2.664	140.95	3.410	S2 [x-1/2, -y+1/2, -z+1/2]
N2-H2A	2.585	167.81	3.470	S2
N3-H3A	2.577	153.68	3.407	S1
N3-H3B	2.804	147.31	3.595	S3 [x-1/2, y, -z+1/2]

Tab. 7.4: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

Optische Eigenschaften von [Ni(tren)(en)]MoS₄

Das FIR/MIR- und das Ramanspektrum der Verbindung [Ni(tren)(en)]MoS₄ sind in der Abbildung 7.9 dargestellt. Die wichtigsten Schwingungen sind in der Tabelle 7.5 aufgeführt.

Die Schwingungen der tetraedrischen [MoS₄]²⁻-Anionen sind in den Spektren gut zu erkennen und das gesamte Schwingungsspektrum weist viele erwartete Gemeinsamkeiten zu den Spektren der Verbindungen Mn(en)₃MoS₄ und Mn(dien)₂[MoS₄] auf. Der Grund dafür ist, daß die anionischen Banden in den Spektren der Thiomolybdate sehr dominant sind. Die asymmetrische Mo-S-Valenzschwingung [112] ist im IR- und Ramanspektrum bei 477 cm⁻¹ zu erkennen. Im Unterschied dazu ist die Resonanz der symmetrischen Valenzschwingung nur im Ramanspektrum deutlich zu erkennen (455 cm⁻¹), während sie im IR-Spektrum nur als schwache Schulter der asymmetrischen Schwingung zu sehen ist. Die

Deformationsschwingungen der Anionen werden im Ramanspektrum bei 175 und 200 cm^{-1} beobachtet.

Im Bereich um 1000 cm^{-1} sind im IR-Spektrum die C-C- und C-N-Valenzschwingungen der kationischen $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Komplexe zu erkennen. Die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen bei 1450 und 1600 cm^{-1} [113].

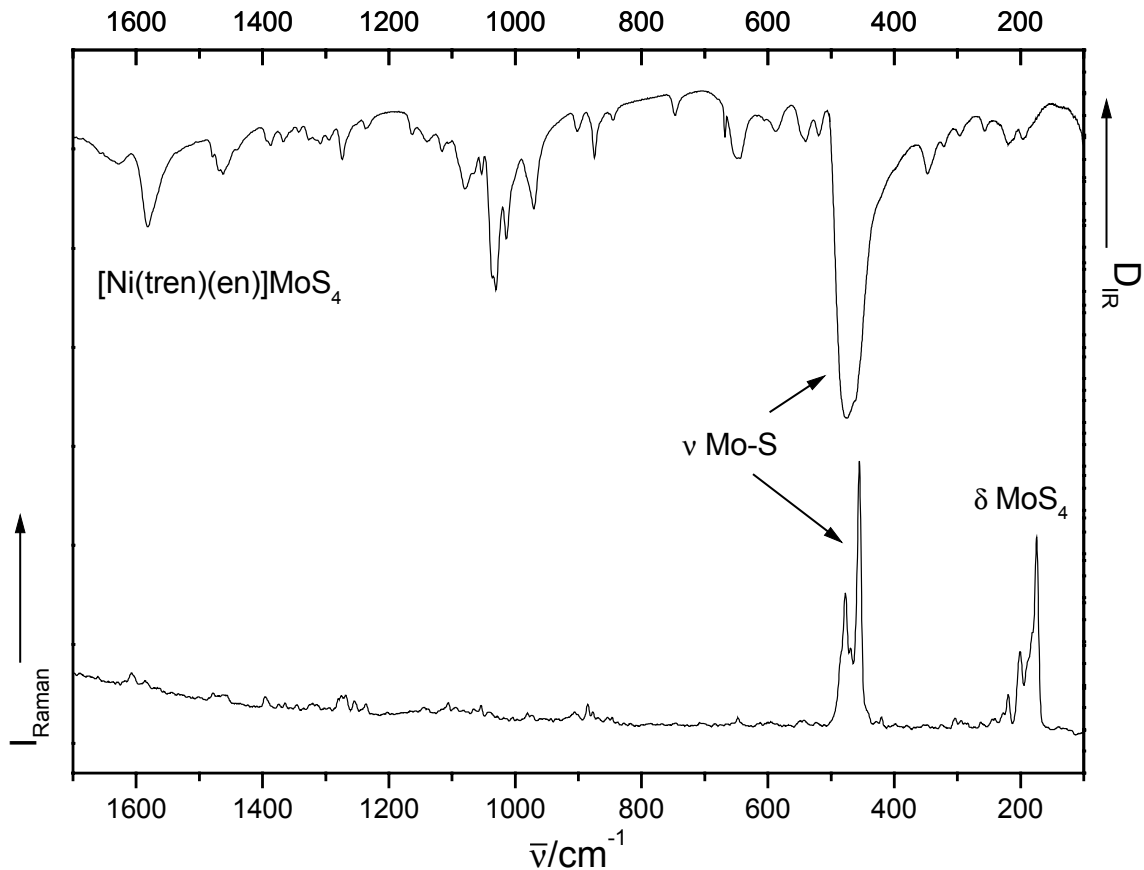


Abb. 7.9: IR- und Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
478 (IR)	ss	asymmetrische Mo-S-Valenzschwingung
477 (R)	s	
459 (IR)	sh	symmetrische Mo-S-Valenzschwingung
455 (R)	ss	
200 (R)	s	MoS ₄ -Deformationsschwingung
175 (R)	ss	

Tab. 7.5: Schwingungen im $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, s: stark, ss: sehr stark, sh: Schulter)

Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$

Die DTA- und die TG-Kurve von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$ sind in der Abbildung 7.10 zu sehen (Meßbedingungen: Argonatmosphäre, Durchflußgeschwindigkeit: 75 ml/min, Heizrate: $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

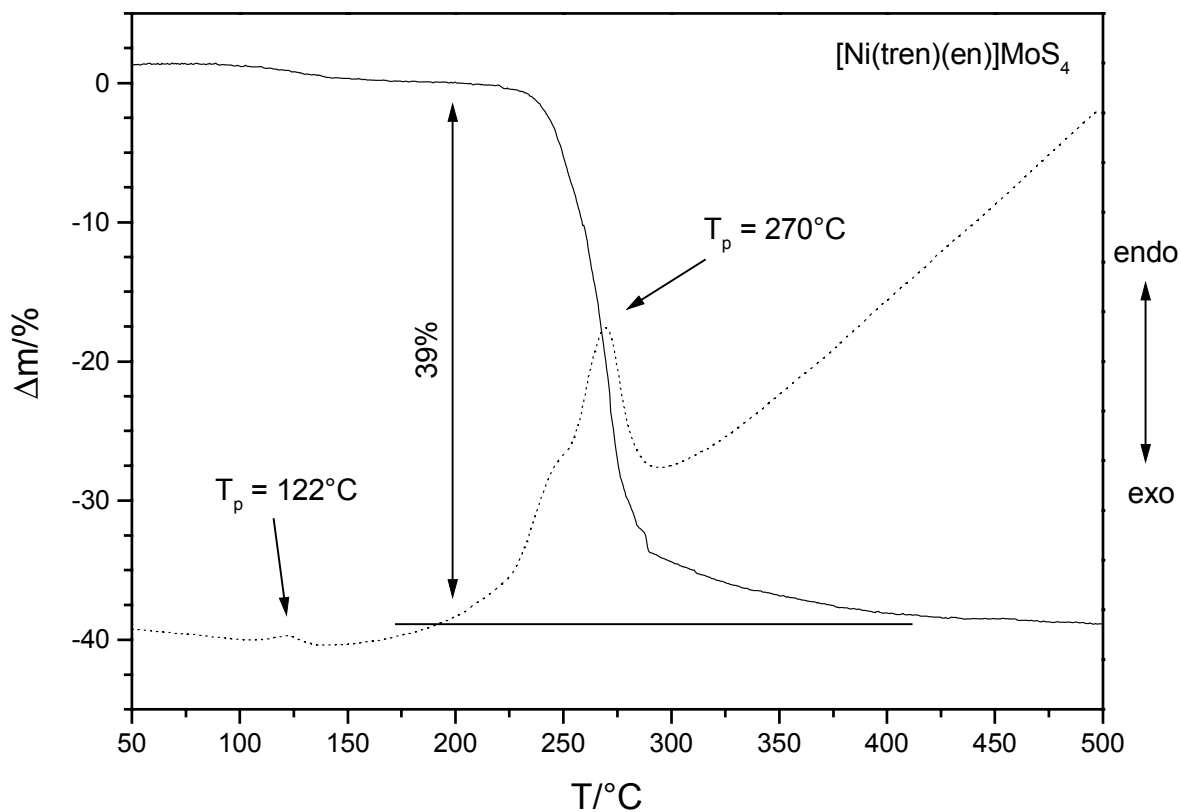


Abb. 7.10: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$

In der TG-Kurve ist im Bereich von 100 bis 150°C ein geringer Massenverlust zu erkennen (1.5%), welcher in der DTA-Kurve von einem schwachen endothermen Signal bei 122°C begleitet wird. Diese beiden Beobachtungen deuten auf eventuell vorhandenes Kristallwasser oder eingeschlossenes Lösungsmittel hin, welche allerdings in der Kristallstrukturanalyse nicht gefunden wurden. Allerdings wurde zur Präparation der Verbindung für die thermischen Untersuchungen die Synthese geändert (s. S. 116). Das Pulverdiffraktogramm stimmt jedoch mit dem aus Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm eindeutig überein.

Der Großteil des experimentellen Massenverlustes (33.5%) findet in dem Bereich von 210 bis 290°C statt, anschließend wird bis ca. 420°C noch ein langsamerer Verlust von ca. 5.5% beobachtet. Das stark endotherme Signal mit einem Peakmaximum

von 270°C weist auf der linken Seite eine Schulter auf, die jedoch auch bei niedrigeren Heizraten nicht in zwei Signale aufgespaltet werden konnte.

Im Pulverdiffraktogramm des schwarzen Rückstands konnten die Phasen MoS_2 und Ni_3S_2 identifiziert werden. Der Untergrund des Diffraktogramms war allerdings sehr hoch und die Reflexe nicht sehr ausgeprägt, was auf einen hohen amorphen Anteil in dem Rückstand hindeutet. Der theoretische Massenverlust für die Zersetzung von $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{MoS}_4$ zu den binären Sulfiden beträgt 50.9% und ist damit deutlich größer als der im Experiment ermittelte (39%). Der Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß nicht der gesamte organische Anteil aus der Verbindung entweicht, sondern sich noch Kohlenstoff und Stickstoff in dem Rückstand befinden. Bei der CHN-Analyse wurden in dem Rückstand ca. 10% Kohlenstoff, ca. 4% Stickstoff und 0.5% Wasserstoff gefunden. Außerdem kann auch die Bildung von schwefelreicheren Phasen wie Ni_7S_6 und MoS_{2+x} , welche auch zu einem zu niedrigen experimentellen Massenverlust führen, nicht ganz ausgeschlossen werden.

Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$ [166]

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$ wurde aus 0.5 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 1 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 4 mmol Schwefel in 3 ml 95%-igen Tris(2-aminoethyl)amin (= tren) synthetisiert. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Tage bei 120°C erhitzt und anschließend an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Die Ausbeute des phasenreinen Produktes war 50% bezogen auf Wolfram. Die Verbindung wurde in Form dunkelgelber Kristalle erhalten, die an Luft stabil sind. Die Einkristallstrukturanalyse ergab die Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Strukturlösung und -verfeinerung, sowie alle geometrischen Parameter der Verbindung sind im Meßprotokoll in Kapitel 10 zu finden.

Kristallographische Daten			
RG	$P2_1/c$	a [Å]	10.147(2)
Z	4	b [Å]	11.852(3)
V [Å ³]	2227.1(8)	c [Å]	19.122(4)
		β [°]	104.4(3)

Tab. 7.6: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$

$[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (s. Tab. 7.6). Die Struktur ist aus den tetraedrischen $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anionen und den isolierten $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kationen aufgebaut. Das Nickelatom in den komplexen Kationen ist tridentat von zwei tren-Molekülen oktaedrisch umgeben, d.h. je eine primäre Aminogruppe pro tren-Molekül ist nicht an das Übergangsmetall gebunden. Alternativ läßt sich das $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kation (s. Abb. 7.11) von dem bereits beschriebenen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation ableiten, in dem an dem sekundären N-Atom ein weiterer 2-Aminoethylrest sitzt.

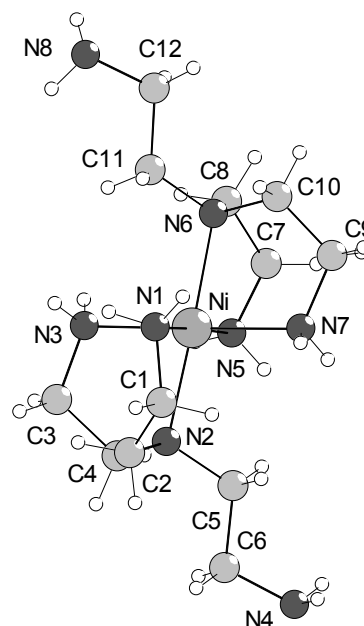


Abb. 7.11: Struktur des $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kations

Die Ni-N-Abstände in dem $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kation liegen im Bereich von 2.131(2) bis 2.152(2) Å (s. Tab. 7.7) und liegen in der gleichen Größenordnung wie die Ni-N-Abstände in den Verbindungen $[\text{Ni}(\text{tren})_2](\text{BF}_4)_2$ [165] und $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{Cl}_2$ [166].

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Ni-N(1)	2.131(2)	Ni-N(2)	2.146(2)
Ni-N(3)	2.138(2)	Ni-N(5)	2.138(2)
Ni-N(6)	2.152(2)	Ni-N(7)	2.147(2)

Tab. 7.7: Bindungsabstände in dem $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kation

Die N-Ni-N-Winkel zwischen den an das Ni-Atom gebundenen primären Aminogruppen betragen 92.94(10) und 90.57(10)°. Der N2-Ni-N6-Winkel zwischen den tertiären N-Atomen ist mit 177.07(9)° nahe beim Idealwert von 180° (s. Tab. 7.8). Das $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kation liegt (ohne Berücksichtigung des ungebundenen 2-Aminoethylrestes) als *s-fac*-Isomer vor. Die *cis*-N-Ni-N-Winkel in den Ethylendiamingruppen (zwischen den primären und den tertiären N-Atomen eines tren-Moleküls) sind aus geometrischen Gründen kleiner als 90°. Die Winkel zwischen den benachbarten primären Aminogruppen reichen von 87.86(10) bis 92.94(10)°. Deutlich größer als 90° sind die Winkel zwischen den primären N-Atomen eines tren-Moleküls und dem tertiären N-Atom des anderen tren-Moleküls (von 95.57(9) bis 100.15(10)°). Die *trans*-N-Ni-N-Winkel weichen mit Werten von 177.07(9) bis 178.71(9)° nur wenig vom idealen Oktaederwinkel von 180° ab.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N(1)-Ni-N(2)	82.67(9)	N(1)-Ni-N(3)	92.94(10)	N(1)-Ni-N(5)	177.40(10)
N(1)-Ni-N(6)	98.80(9)	N(1)-Ni-N(7)	87.86(10)	N(3)-Ni-N(2)	80.96(9)
N(5)-Ni-N(2)	95.57(9)	N(2)-Ni-N(6)	177.07(9)	N(2)-Ni-N(7)	100.15(10)
N(5)-Ni-N(3)	88.67(10)	N(3)-Ni-N(6)	96.40(9)	N(3)-Ni-N(7)	178.71(9)
N(5)-Ni-N(6)	83.04(9)	N(5)-Ni-N(7)	90.57(10)	N(7)-Ni-N(6)	82.47(9)

Tab. 7.8: Bindungswinkel in dem $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kation

Der WS_4 -Tetraeder in den Anionen ist nur leicht verzerrt wie die S-W-S-Winkel von 108.39(4) bis 110.77(4)° zeigen. Die W-S-Abstände variieren von 2.1577(10) bis 2.2121(9) Å. Auffällig ist der mit 2.2121(9) Å ziemlich lange W-S3-Abstand. Der mittlere W-S-Abstand wird bei den von Müller untersuchten $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anionen mit

2.177 Å angegeben [33]. Ein Grund für die verlängerte W-S-Bindung könnte die Beteiligung des S3-Atoms an drei kurzen intermolekularen Kontakten zu H-Atomen des Kations sein, während die anderen drei S-Atome jeweils nur einen solchen Kontakt aufweisen (s. Tab. 7.9). Zwischen dem an das N1-Atom gebundene H-Atom und dem Stickstoffatom N8 wird ebenfalls ein kurzer intermolekularer Kontakt beobachtet. Die H...A-Abstände (A= Akzeptor) reichen von 2.526 bis 2.876 Å, die korrespondierenden N-H...A-Winkel von 143.49 bis 173.38°. Diese Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen die Anionen und Kationen, sowie die Kationen untereinander zu einem dreidimensionalem Netz.

D-H	d(H...A)	<DH...A	d(D...A)	A
N1-H1A	2.526	154.68	3.361	N8 [-x+1, -y, -z+1]
N1-H1B	2.668	173.38	3.564	S3 [-x+1, -y, -z+1]
N3-H3A	2.865	167.40	3.748	S3 [-x+1, -y, -z+1]
N5-H5A	2.876	143.49	3.639	S2 [-x+1, -y+1, -z+1]
N5-H5B	2.697	160.75	3.559	S3 [x, -y+1/2, z-1/2]
N7-H7A	2.711	158.16	3.562	S1 [x+1, y, z]
N7-H7B	2.692	154.41	3.525	S4 [-x+1, -y+1, -z+1]

Tab. 7.9: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

Die Anordnung der Anionen und Kationen in der Struktur ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß die Anionen und die Kationen „Ketten“ entlang der kristallographischen c-Achse ausbilden, wobei die Ionen alternierende Lagen in diesen Ketten einnehmen. Entlang der a-Achse sind die Anionen und Kationen ebenfalls angeordnet: Symmetrie bedingt liegen die Ionen in diesem Fall in gleicher Lage vor.

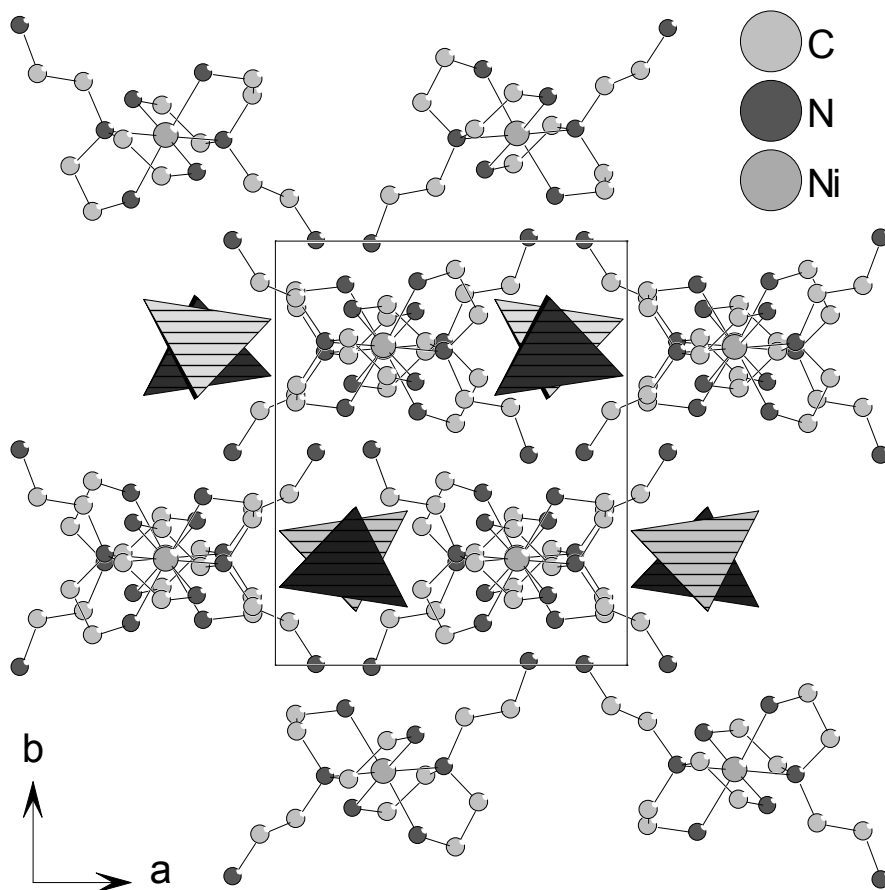


Abb. 7.12: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$ mit Blick entlang der c-Achse

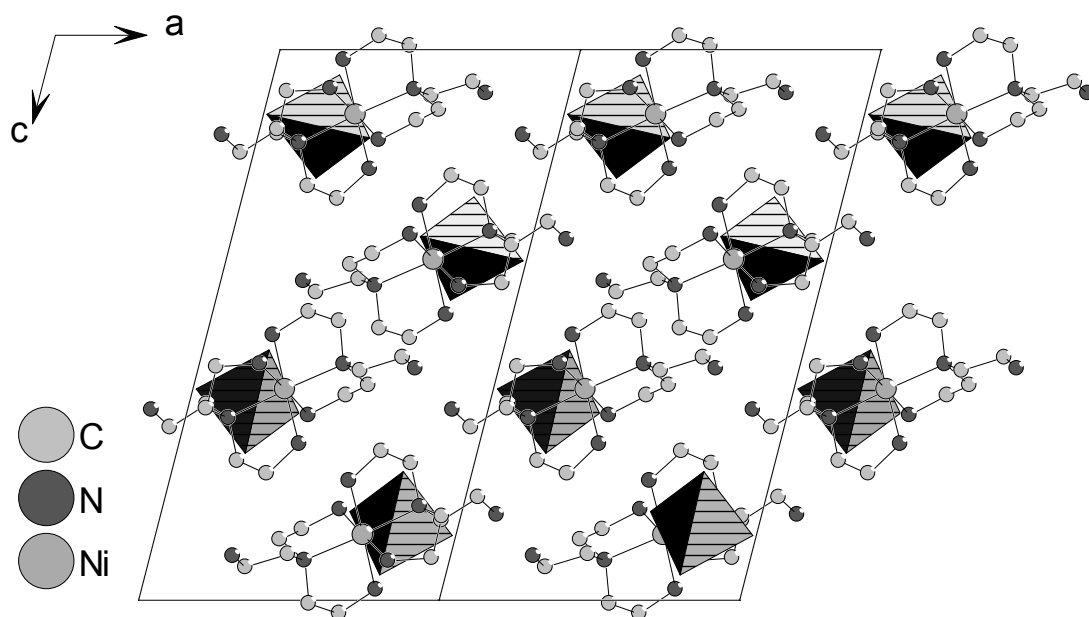


Abb. 7.13: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$ mit Blick entlang der b-Achse

Optische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$

Das IR- und Ramanspektrum des Tetrathio wolframates ist in der Abbildung 7.14 gezeigt. Besonders im Ramanspektrum sind die anionischen Banden deutlich intensiver als die Resonanzen der Kationen. Die Banden der symmetrischen W-S-Valenzschwingung, die bei höheren Wellenzahlen als die asymmetrische liegt, sind bei 478 cm^{-1} (Raman) und 458 cm^{-1} (IR) (s. Tab. 7.10). Die Resonanzen der symmetrischen W-S-Valenzschwingung befinden sich bei 466 und 440 cm^{-1} (Raman) bzw. bei 438 cm^{-1} im IR-Spektrum. Auffällig ist, daß die Banden der W-S-Valenzschwingungen alle bei ca. 10 bis 20 cm^{-1} niedrigeren Wellenzahlen auftreten als bei den von Müller untersuchten Alkalitetrathio wolframaten [112]. Die δ - WS_4 -Deformationsschwingung ist im Ramanspektrum sehr intensiv (178 cm^{-1}), im IR-Spektrum ist diese in ein Dublett aufgespalten und nicht sehr ausgeprägt (199 und 177 cm^{-1}).

Die C-C- und C-N-Valenzschwingungen der $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Komplexe sind im IR-Spektrum im Bereich um 1000 cm^{-1} lokalisiert, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden bei 1430 und ca. 1600 cm^{-1} [113].

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
478 (R)	ss	symmetrische W-S-Valenzschwingung
458 (IR)	ss	
466 (R)	s	asymmetrische W-S-Valenzschwingung
440 (R)	m	
438 (IR)	ss	
199 (IR)	w	WS_4 -Deformationsschwingung
178 (R)	ss	
177 (IR)	w	

Tab. 7.10: Schwingungen im $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, s: stark, ss: sehr stark, m: mittelstark, w: weniger stark)

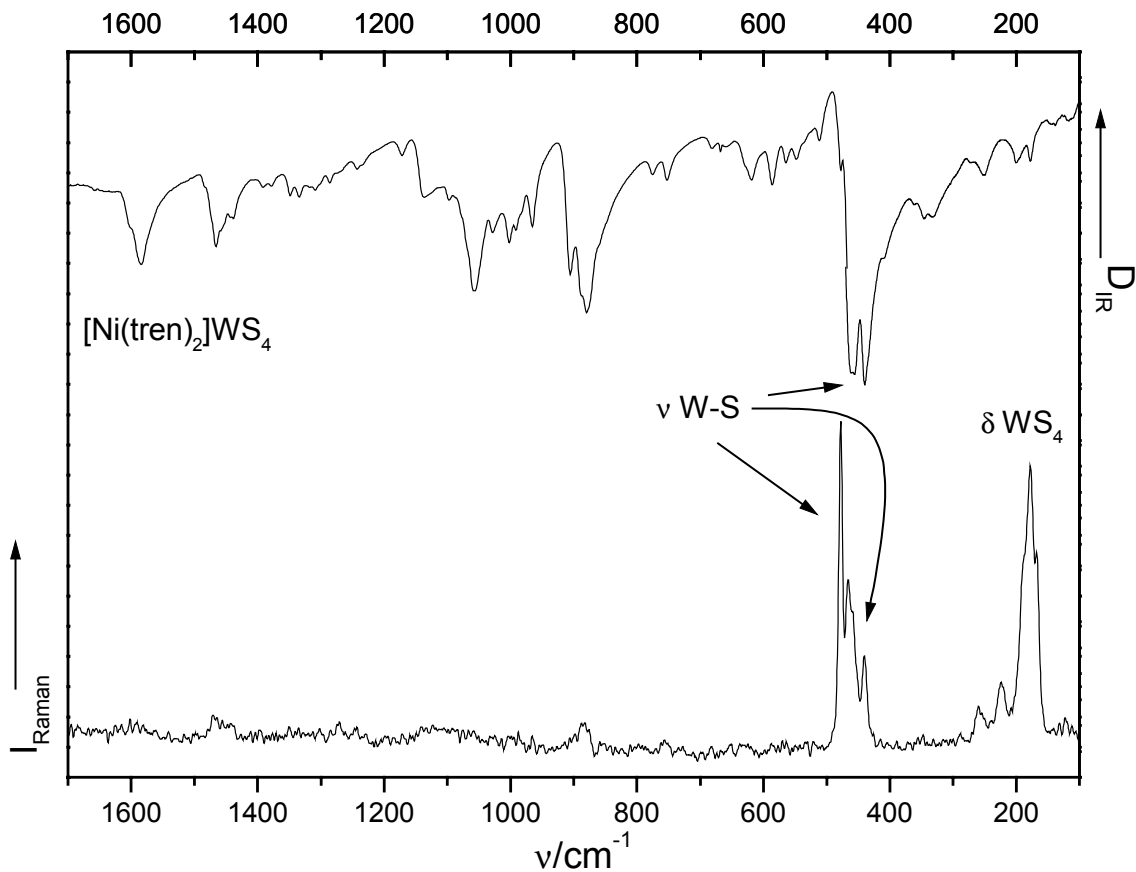


Abb. 7.14: IR- und Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$

Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$

Das thermische Verhalten von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$ wurde unter Argonatmosphäre mit DTA- und TG-Experimenten untersucht (Meßbedingungen: Durchflußgeschwindigkeit: 75 ml/min, Heizrate: 3°C/min). Die DTA- und die TG-Kurve sind in der Abbildung 7.15 gezeigt.

$[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$ ist unter Argonatmosphäre bis zu einer Temperatur von ca. 230°C stabil. Anschließend erfolgt die Zersetzung mit einem endothermen Signal in der DTA-Kurve (Peakmaximum: 276°C) und einem Massenverlust von 36.2% bis 320°C. Dem ersten großen Zersetzungsschritt folgt noch ein langsamerer und deutlich geringerer Massenverlust von 2.4% bis zum Ende des Experimentes bei 500°C. Die thermische Stabilität ähnelt der von $\text{Ni}(\text{en})_3\text{WS}_4$ (s. S. 58). Das von dem schwarzen Rückstand aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigt einen hohen Untergrund und drei breite Reflexe von WS_2 . Daneben lassen sich die binären Nickelsulfide Ni_3S_2 und $\text{NiS}_{1.03}$ identifizieren. Allerdings sind in dem Pulverdiffraktogramm auch drei Reflexe,

die sich nicht eindeutig zuordnen lassen. Da die Zusammensetzung des Rückstands nicht genau bekannt ist, kann kein theoretisch zu erwartender Massenverlust für die Zersetzung angegeben werden. Als Anhaltspunkt kann der für die Zersetzung zu WS_2 und Ni_3S_2 (50.5%) bzw. zu WS_2 und $\text{NiS}_{1.03}$ (48.7%) berechnete Massenverlust dienen. Diese theoretischen Werte sind signifikant höher als der im Experiment gefundene Massenverlust, was sich mit der Anwesenheit von Kohlenstoff und Stickstoff in dem Rückstand erklären lässt. Die durchgeführte CHN-Analyse ergab 3% Stickstoff, 9.5% Kohlenstoff und 0.4% Wasserstoff.

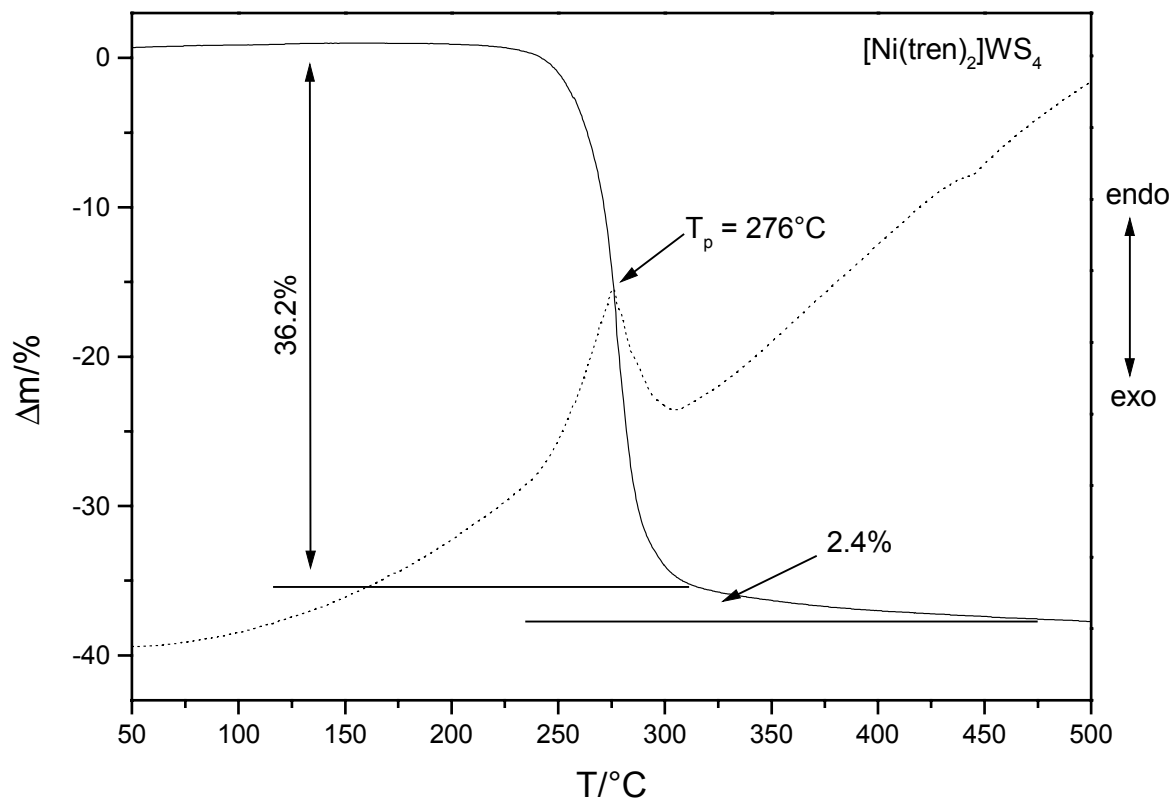


Abb. 7.15: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$

Synthese und Struktur von $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$ [164]

Bei der solvothermalen Reaktion von 0.5 mmol CoMoO_4 und 2 mmol Schwefel in 3 ml 95%-igen Tris(2-aminoethyl)amin (= tren) wurden bei einer Reaktionstemperatur von 100°C nach fünf Tagen dunkelrote Kristalle erhalten. Das phasenreine Produkt wurde in einer Ausbeute von 20% (bezogen auf Mo) erhalten und ist an der Luft stabil. Die Zusammensetzung wurde durch eine durchgeführte Einkristallstrukturanalyse als $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$ bestimmt. Die Details Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung sind im Meßprotokoll in Kapitel 10 zu finden. Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der hier gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: -0.01(2)).

$[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$ kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe Fdd2 mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Tab. 7.11). Die Struktur setzt sich aus dimeren $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kationen und isolierten tetraedrischen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen zusammen.

Kristallographische Daten			
RG	Fdd2	a [Å]	27.805(6)
Z	8	b [Å]	33.958(7)
V [Å ³]	7607(3)	c [Å]	8.057(2)

Tab. 7.11: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$

Das $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kation ist in der Abbildung 7.16 zu sehen. Ein tren-Molekül ist tetradentat an ein Cobaltatom gebunden, was zu einer $\text{Co}(\text{tren})$ -Einheit führt. Zwei dieser $\text{Co}(\text{tren})$ -Einheiten sind dann über ein weiteres Aminmolekül zu dem dimeren $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kation verbunden. Dabei ist eine 2-Aminoethylgruppe des verbrückenden tren-Moleküls nicht an das Übergangsmetall koordiniert. Durch das zentrale tertiäre Stickstoffatom N6 des Kations geht eine Spiegelebene, die zu einer Orientierungsfehlordnung führt. Die Lagen der entsprechenden Atome C9, C10 und N7 sind in zwei Positionen zu jeweils 50% besetzt.

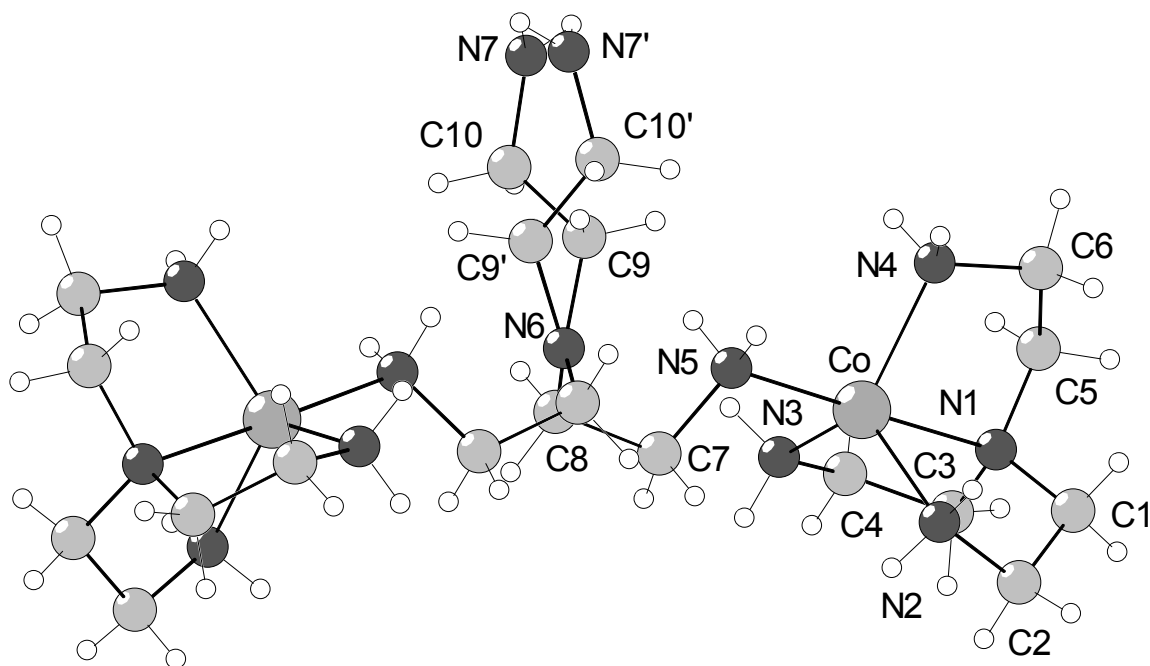


Abb. 7.16: Struktur des $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kations

Die Atompositionen N7, N7', C9, C9', C10 und C10' sind jeweils zu 50% besetzt

Die meisten in der Literatur beschriebenen $\text{Co}(\text{tren})$ -Komplexe sind Verbindungen des dreiwertigen Cobalts, in denen das $\text{Co}(\text{III})$ -Atom in einer oktaedrischen Umgebung vorliegt [167, 168]. Oft sind auch zwei $\text{Co}(\text{tren})$ -Einheiten über weitere Liganden zu dimeren Cobalt(III)-Komplexen verbrückt [169, 170], allerdings nicht wie in der Verbindung $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$ über ein weiteres tren-Molekül. Die Co-N -Abstände sind in Verbindungen des dreiwertigen Cobalts natürlich deutlich kürzer als in Verbindungen mit $\text{Co}(\text{II})$ und deshalb schwer zu vergleichen.

Das $\text{Co}(\text{II})$ -Atom in $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$ ist in einer leicht verzerrten trigonalen bipyramidalen Koordination von den Stickstoffatomen der tren-Moleküle. Die Co-N -Abstände liegen zwischen 2.076(4) und 2.222(3) Å, der längere Abstand tritt zwischen dem Co -Atom und dem tertiären N-Atom auf (s. Tab. 7.12).

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Co-N(1)	2.222(3)	Co-N(2)	2.081(4)
Co-N(3)	2.080(4)	Co-N(4)	2.076(4)
Co-N(5)	2.099(3)		

Tab. 7.12: Bindungsabstände in dem $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kation

Die Co-N-Bindungslängen sind mit denen in den Neutralverbindungen $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ und $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ vergleichbar [171]. In diesen Verbindungen ist das Cobaltatom ebenfalls zweiwertig und in einer trigonalen bipyramidalen Umgebung. Auffällig ist, daß in diesen beiden Thioantimonaten der Abstand zwischen dem tertiären N-Atom und dem zentralen Co-Atom ebenfalls deutlich verlängert ist gegenüber den $\text{Co-N}_{\text{prim}}$ -Abständen (prim = primär).

Die N-Co-N-Winkel sind in der Tabelle 7.13 aufgeführt. Die Winkel in der trigonalen Fläche variieren zwischen $115.62(16)$ und $119.85(19)^\circ$ und liegen damit recht nahe bei dem Idealwert von 120° . Auch der *trans*-N-Co-N-Winkel ist mit einem Wert von $176.70(15)^\circ$ in dem Bereich für eine unverzerrte Bipyramide. Aus geometrischen Gründen weichen allerdings die *cis*-N-Co-N-Winkel zwischen den äquatorialen und den axialen N-Atomen signifikant von 90° ab (s. Abb. 7.17). So sind die Winkel

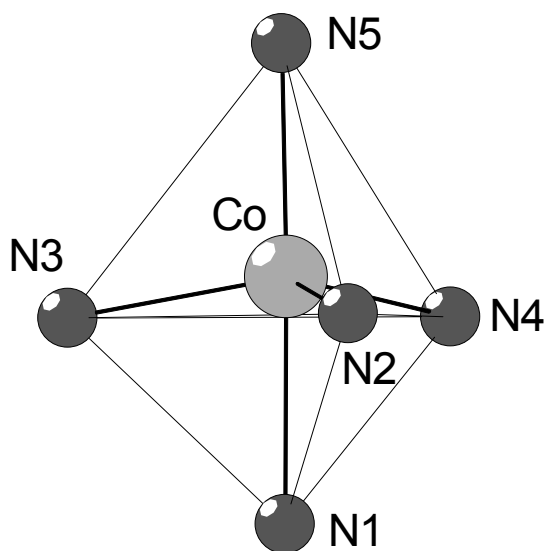


Abb. 7.17: Co-N-Koordination im $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kation

zwischen den N-Atomen des tetradentat gebundenen tren-Moleküls aus geometrischen Gründen mit Werten von $79.56(14)$ bis $80.61(14)^\circ$ kleiner als 90° , während die Winkel zwischen den äquatorialen N-Atomen und dem N-Atom des verbrückenden tren-Moleküls deutlich größer sind (von $98.14(15)$ bis $102.86(16)^\circ$). Dies führt dazu, daß das Cobaltatom 0.3547 \AA über der von den äquatorialen N-Atomen aufgespannten Ebene liegt und damit der Co-N1-Abstand deutlich verlängert gegenüber den anderen Co-N-Abständen ist.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N(2)-Co-N(1)	80.38(14)	N(3)-Co-N(1)	79.56(14)	N(4)-Co-N(1)	80.61(14)
N(5)-Co-N(1)	176.70(15)	N(3)-Co-N(2)	119.85(19)	N(4)-Co-N(2)	115.62(16)
N(2)-Co-N(5)	102.86(16)	N(4)-Co-N(3)	115.98(17)	N(3)-Co-N(5)	98.14(15)
N(4)-Co-N(5)	98.39(15)				

Tab. 7.13: Bindungswinkel in dem $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kation

Die geometrischen Parameter des $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anions liegen mit Mo-S-Abständen von 2.163(2) bis 2.190(2) Å und den korrespondierenden Winkeln von 109.17(5) bis 109.85(5)° in der Größenordnung der anderen tetraedrischen $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anionen, die in dieser Arbeit beschrieben wurden.

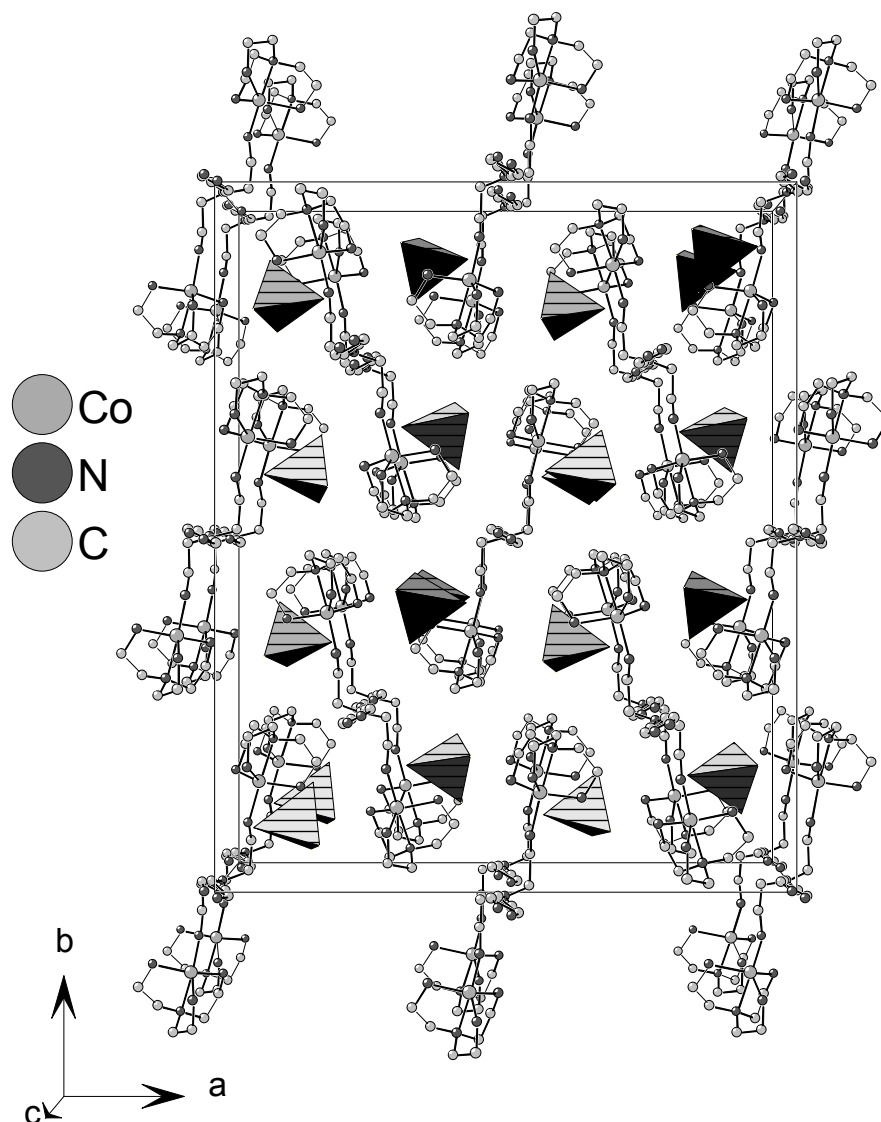


Abb. 7.18: Kristallstruktur von $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$ mit Blick entlang der c-Achse

Die Anordnung der Anionen und Kationen ist in der Abbildung 7.18 dargestellt. Die im Verhältnis zu den Anionen relativ großen komplexen Kationen sind leicht geneigt in der (100)-Ebene angeordnet. Der Neigungswinkel alterniert dabei in Richtung der Achse, was dazu führt, daß die Kationen eine dem Reisverschluß ähnliche Anordnung haben. Die verhältnismäßig kleinen Anionen befinden sich in den verbleibenden Lücken und bilden Pseudo-Ketten entlang der c-Achse aus. In der

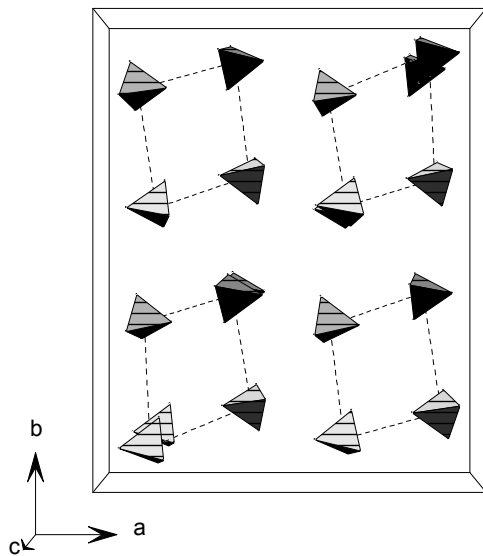


Abb. 7.19: Anordnung der Anionen in der Kristallstruktur von $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$

Elementarzelle liegen sechzehn solcher Ketten vor. Dabei nehmen die Anionen vier verschiedene Orientierungen bezüglich der kristallographischen Achsen ein. Dies führt zu einem Muster von 4x4 „Ketten“ in der Struktur (Abb. 7.19). D.h. daß jeweils vier dieser anionischen Ketten die gleiche Orientierung bezüglich der Achsen haben.

Zwischen den H-Atomen der Aminmoleküle und den Schwefelatomen der Anionen werden kurze intermolekulare Kontakte beobachtet. Dabei ist jedes S-Atom an mindestens zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die S...H-Abstände reichen von 2.542 bis 2.846 Å mit dazugehörigen S...H-N-Winkeln von 128.67 bis 155.84°. Die H-Brücken verknüpfen die Anionen und Kationen zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

D-H	d(H...A)	<DH...A	d(D...A)	A
N2-H2A	2.726	155.21	3.563	S2 [x, y, z+1]
N2-H2B	2.846	138.62	3.571	S1 [x+1/4, -y+1/4, z+1/4]
N3-H3A	2.542	147.53	3.337	S4 [x+1/4, -y+1/4, z+1/4]
N3-H3B	2.820	155.84	3.660	S2 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]
N4-H4A	2.786	146.40	3.570	S3 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]
N4-H4A	2.824	128.67	3.459	S1 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]
N4-H4B	2.635	151.41	3.452	S4 [x, y, z+1]
N5-H5A	2.740	155.35	3.578	S3 [x, y, z+1]
N5-H5B	2.846	147.46	3.637	S2 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]

Tab. 7.14: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

Optische Eigenschaften von $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$

Das FIR/MIR- und das Ramanspektrum des komplexen Thiomolybdat- $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$ sind in der Abbildung 7.20 dargestellt. Die wichtigsten Schwingungen sind in der Tabelle 7.15 aufgeführt.

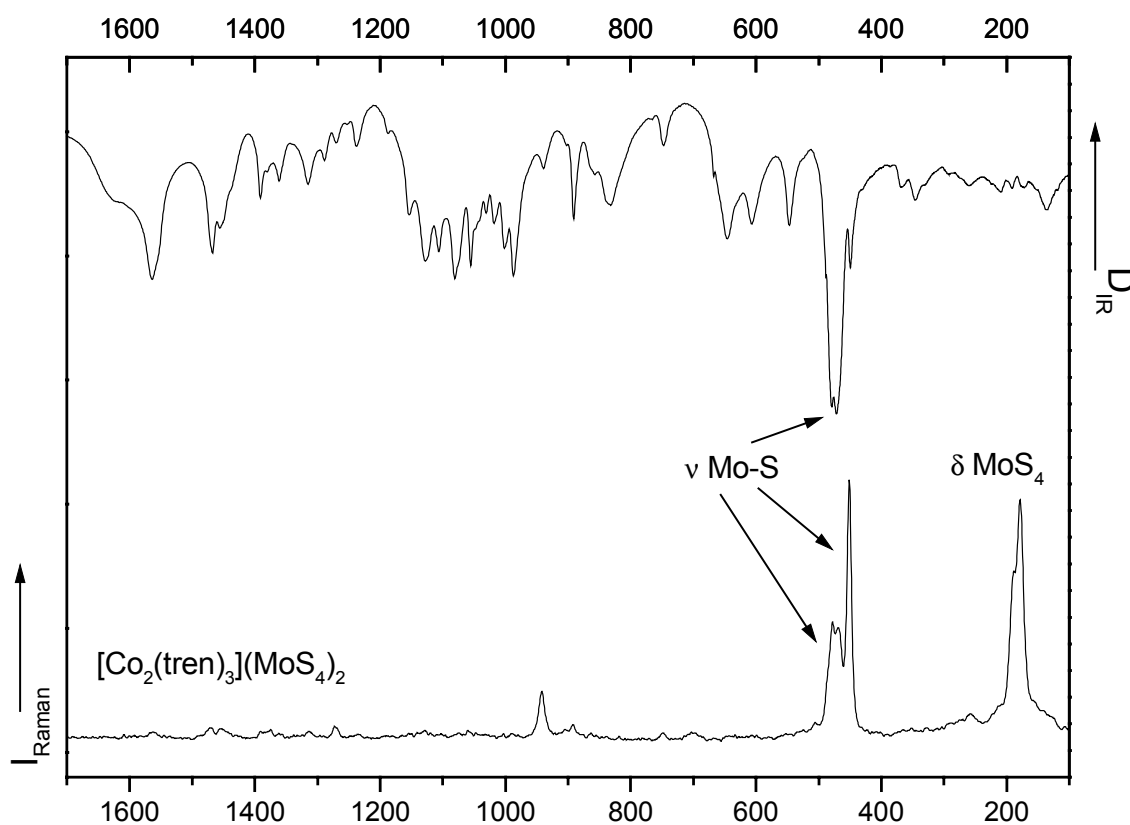


Abb. 7.20: IR- und Ramanspektrum von $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$

Die Spektren von $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$ weisen im Bereich $<500 \text{ cm}^{-1}$ die typischen Banden der tetraedrischen Thiomolybdatanionen auf. Die Resonanzen der asymmetrischen Mo-S-Valenzschwingung befinden sich im Bereich von 469 bis 479 cm^{-1} , während die symmetrische Valenzschwingung bei 451 cm^{-1} (Raman) bzw. 450 cm^{-1} (IR) zu sehen ist. Die Banden der MoS_4 -Deformationsschwingung sind im IR-Spektrum nicht zu erkennen, werden aber im Ramanspektrum bei 178 und 187 cm^{-1} beobachtet. Im Ramanspektrum fällt ein Signal bei ca. 940 cm^{-1} auf, welches keiner Schwingung exakt zuzuordnen ist. Eine eventuelle Verunreinigung durch Sauerstoff sollte durch eine verkürzte Mo-S-Bindungslänge im Anion zu erkennen sein. Auch bei den Auslenkungsparametern der Schwefelatome werden keine ungewöhnlichen

Werte beobachtet. Die Resonanz der Mo-O-Valenzschwingung tritt in $[\text{MoOS}_3]^{2-}$ -Anionen bei ca. 860 cm^{-1} auf [112].

Für die komplexen $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kationen werden verschiedene Banden in dem IR-Spektrum beobachtet, im Ramanspektrum konnten keine kationischen Banden erkannt werden. Im Bereich von 800 bis 1150 cm^{-1} befinden sich die C-C- und C-N-Streckschwingungen, während die CH_2 - und NH_2 -Deformationsschwingungen im Bereich von 1450 bis 1575 cm^{-1} liegen [172].

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
479 (IR)	ss	asymmetrische Mo-S-Valenzschwingung
478 (R)	m	
471 (IR)	ss	
469 (R)	m	
451 (R)	ss	symmetrische Mo-S-Valenzschwingung
450 (IR)	m	
187 (R)	sh	MoS ₄ -Deformationsschwingung
178 (R)	ss	

Tab. 7.15: Schwingungen im $[\text{MoS}_4]^{2-}$ -Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, m: mittelstark, ss: sehr stark, sh: Schulter)

Thermische Eigenschaften von $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$

Die thermische Stabilität von $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$ wurde mit DTA- und TG-Messungen (s. Abb. 7.21) unter Argonatmosphäre untersucht (Meßbedingungen: Durchflußgeschwindigkeit: 75 ml/min , Heizrate: 3°C/min , Einwaage: $\sim 50\text{ mg}$). Die Zersetzung der Verbindung beginnt bereits ab 130°C mit einem Massenverlust von 3% bis zu einer Temperatur von 200°C , wobei auch in der DTA-Kurve ein breites Signal in diesem Bereich auftritt. Der Bereich in dem der Großteil des Massenabbaus beobachtet wird (200 bis 300°C), wird von einem intensiven endothermen Signal begleitet (Peakmaximum: 226°C). Der gesamte Massenverlust beträgt bis 350°C ca. 34% . Anschließend wird bis zum Ende des Experimentes keine signifikante Massenänderung beobachtet. Das von dem Rückstand aufgenommene Pulverdiffraktogramm lies keine eindeutige Identifizierung der gebildeten Phasen zu. Einige Reflexe können binären Cobaltsulfiden zugeordnet werden, aber aufgrund der

ähnlichen Zellparameter der Verbindungen Co_4S_3 , Co_6S_5 und Co_9S_8 konnte keine Phase eindeutig identifiziert werden.

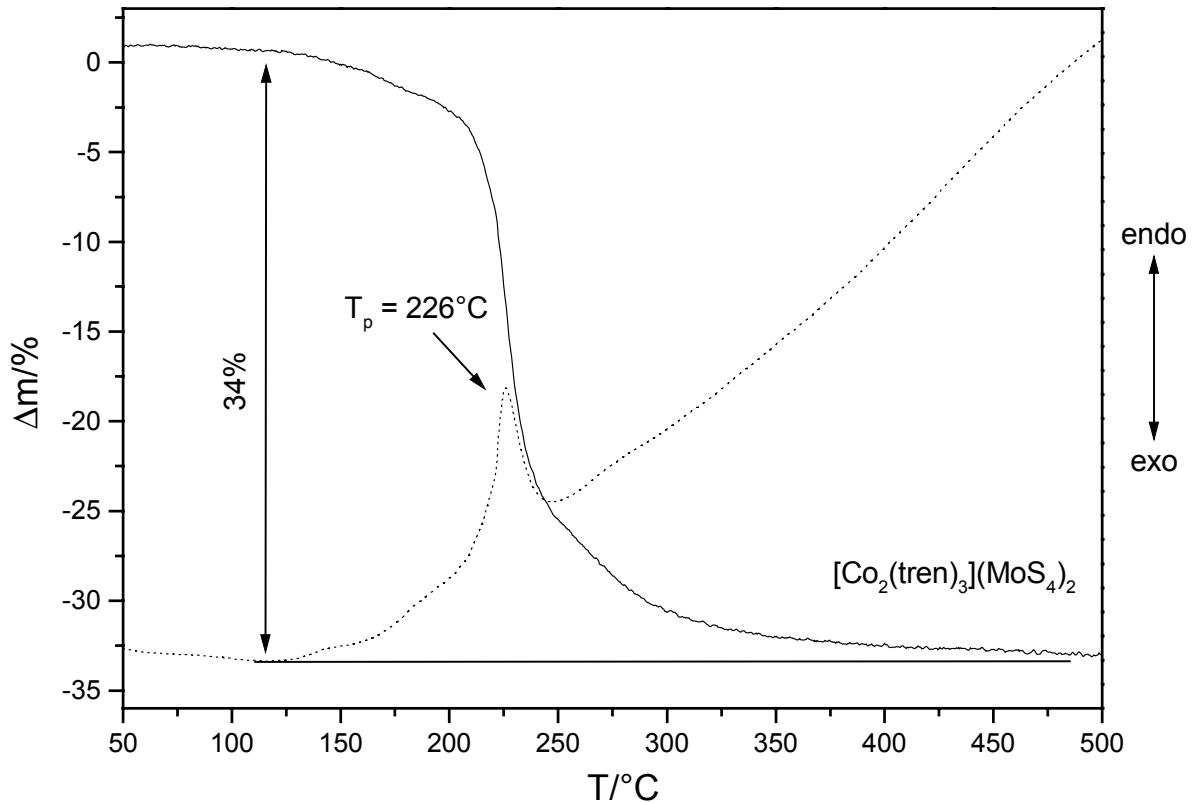


Abb. 7.21: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve von $[\text{Co}_2(\text{tren})_3](\text{MoS}_4)_2$

Der berechnete Massenverlust für die Bildung von MoS_2 und Co_9S_8 beträgt 50.1% und für die Bildung von MoS_2 und Co_4S_3 51.6%. Damit liegen beide Werte deutlich über den im Experiment ermittelten Werten. Wie schon bei den anderen diskutierten Ergebnissen können verschiedene Ursachen in Betracht gezogen werden. Zum einen ist die Stöchiometrie der gebildeten Phasen nicht bekannt, da auch nicht alle Reflexe im Pulverdiffraktogramm zugeordnet werden konnten. Zum anderen ist noch ein erheblicher Anteil von Kohlenstoff und Stickstoff in dem erhaltenen Rückstand vorhanden (CHN-Analyse: Kohlenstoff: 11.9 %, Stickstoff: 4.9%, Wasserstoff: 0.8%). Eine Bildung von Verbindungen des Typs MoS_xC_y wird auch bei der thermischen Zersetzung von Tetraalkylammoniumtetrathiomolybdaten beobachtet [124]. Für eine genauere Auswertung der thermischen Untersuchungen ist eine exakte Kenntnis der gebildeten Phasen unerlässlich.

Synthese und Struktur von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ [164]

Die erstmalige Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ gelang aus einem Gemisch von 0.5 mmol NiMoO_4 und 2 mmol Schwefel in einem Lösungsmittelgemisch von 1 ml 95%-igen Tris(2-aminoethyl)amin (= tren) und 4 ml einer 0.2 M wässrigen Ammoniaklösung. Das Reaktionsgemisch wurde neun Tage bei 100°C geheizt und anschließend an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Verbindung wurde phasenrein in Form brauner Platten erhalten (Ausbeute 20% bezogen auf Mo) und ist an der Luft über einen langen Zeitraum stabil.

Bei einer ähnlichen Synthese wurde die Verbindung in besseren Ausbeuten erhalten. Die Reaktion von 0.5 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, 1 mmol $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und 3 mmol Schwefel in 3 ml einer 20%-igen wässrigen tren-Lösung lieferte nach sechs Tagen bei 120°C ebenfalls die gewünschte Verbindung. Die Farbe der dünnen Plättchen variiert je nach Synthesebedingungen und erhaltener Plättchendicke zwischen orange und braun. Die Ausbeute beträgt 80% bezogen auf Molybdän.

Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse als $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ bestimmt. Die Details zur Einkristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung, sowie die kristallographischen Daten sind in dem Meßprotokoll in Kapitel 10 zu finden. Von den vier in der Struktur vorkommenden Wassermolekülen wurden eines mit einer Besetzung von 100%, eines mit 75% und zwei mit einer Bestzung von 50% verfeinert.

Kristallographische Daten			
RG	$P2_1/c$	a [Å]	8.894(2)
Z	4	b [Å]	20.872(4)
V [Å ³]	4746.7(7)	c [Å]	25.581(5)
		β [°]	91.62(3)

Tab. 7.16: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$

Die Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (s. Tab. 7.16). Die Struktur besteht aus den isolierten zweikernigen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen und den polymeren eindimensionalen $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Kationen. Ein Ausschnitt aus der kationischen Kette ist in der Abbildung 7.22 dargestellt.

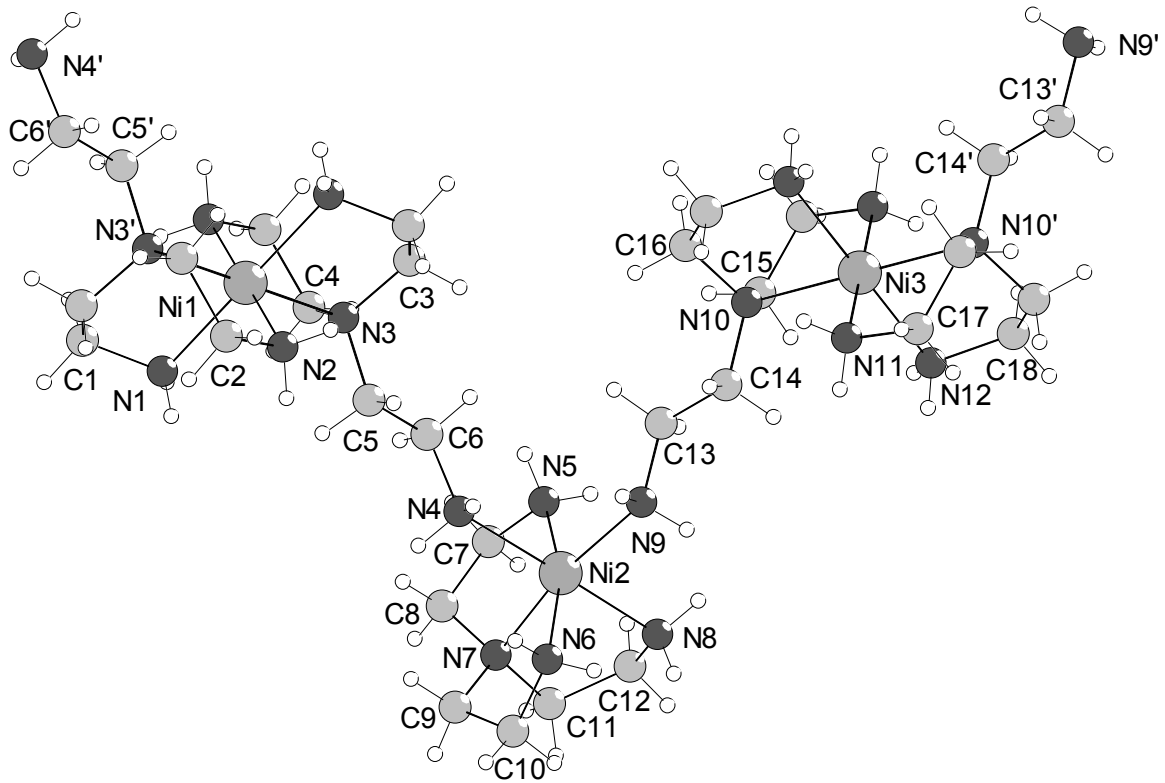


Abb. 7.22: Struktur der $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]$ -Einheit

In der Abbildung 7.23 sind zur Verdeutlichung noch einmal die Umgebungen der drei Ni-Atome zu sehen.

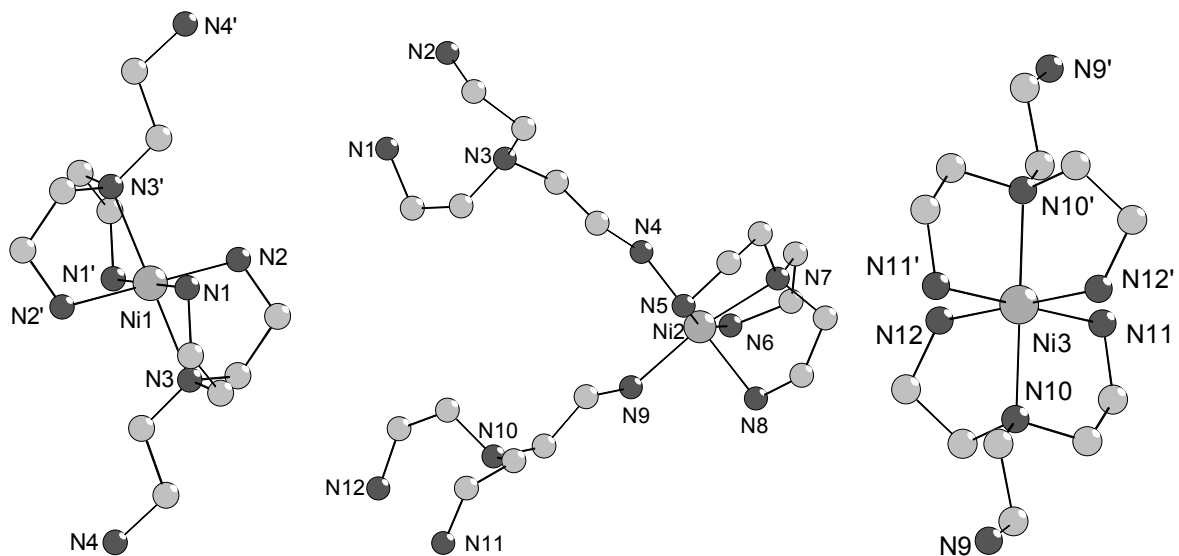


Abb. 7.23: Umgebung der Ni-Atome in $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{H}_2\text{O}$
H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Die drei Nickelatome in der asymmetrischen Einheit weisen unterschiedliche Koordinationen durch die tren-Moleküle auf. Die Ni-Atome Ni1 und Ni3 sind von zwei tren-Molekülen jeweils tridentat koordiniert. Diese Ni-tren-Koordination findet sich auch in dem bereits diskutierten $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kation der Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$. Anders ist die Situation beim Ni2-Atom, an welches ein tren-Molekül tetradentat gebunden ist. Im Unterschied zu den isolierten $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kationen im $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$ sind die beiden primären Aminogruppen der tridentat gebundenen tren-Moleküle in dem polymeren $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Kation nicht ungebunden, sondern an das Ni2-Atom koordiniert. Dies führt dann zu der Ausbildung von den kationischen Ketten, da die Ni-Atome nun durch die tren-Moleküle miteinander verbrückt sind. Im Unterschied zu den trigonal bipyramidal koordinierten Co-Atomen in dem dimeren $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kation sind die Ni-Atome verzerrt oktaedrisch von den N-Atomen der Liganden umgeben. Eine Ursache hierfür ist, daß die Ni(II)-Atome in der d^8 -Konfiguration aus energetischen Gründen die oktaedrische Umgebung bevorzugen. Dagegen ist bei den in der d^7 -Konfiguration vorliegenden Co(II)-Atomen die oktaedrische und die trigonal bipyramidale Koordination energetisch vergleichbar, so daß hier geometrische Gründe den Ausschlag für die Bildung der dimeren Kationen geben. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei den polymeren Verbindungen $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ und $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$, die sich in ihrer Struktur stark unterscheiden, beobachtet [173].

Die Ni-N-Bindungsabstände und N-Ni-N-Winkel in dem polymeren $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Kation sind in den Tabellen 7.17 und 7.18 aufgeführt.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Ni(1)-N(1)	2.128(4) (x2)	Ni(1)-N(2)	2.108(3) (x2)
Ni(1)-N(3)	2.203(3) (x2)	Ni(2)-N(4)	2.251(3)
Ni(2)-N(5)	2.128(3)	Ni(2)-N(6)	2.119(4)
Ni(2)-N(7)	2.114(3)	Ni(2)-N(8)	2.132(4)
Ni(2)-N(9)	2.105(3)	Ni(3)-N(10)	2.172(3) (x2)
Ni(3)-N(11)	2.127(3) (x2)	Ni(3)-N(12)	2.150(3) (x2)

Tab. 7.17: Bindungsabstände in dem $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Kation

Die Abstände zwischen den Nickelatomen und den N-Atomen der Liganden liegen zwischen 2.105(3) und 2.251(3) Å. Dabei ist der Ni1-N3-Abstand mit 2.203(3) Å und

der Ni2-N4-Abstand mit 2.251(3) Å deutlich größer als die anderen Ni-N-Abstände, die im Bereich von 2.105(3) und 2.172(3) Å liegen. Auch in dem polymeren Kation der Verbindung $\text{Ni}_2(\text{tren})_3[\text{ClO}_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [163] variieren die Ni-N-Abstände zwischen 2.08(2) und 2.22(3) Å. Dies ist wahrscheinlich aus sterischen Gründen notwendig, um die Liganden an die oktaedrische Geometrie um die zentralen Nickelatome anzupassen.

Die *trans*-N-Ni-N-Winkel um die Ni-Atome Ni1 und Ni3 betragen aus Gründen der Symmetrie 180°, um das Ni2-Atom variieren diese Winkel zwischen 163.45(15) und 178.06(14)°, wobei der mit 163.45(15)° kleinste Winkel innerhalb des tetradentat koordinierten tren-Moleküls zu beobachten ist. Die *cis*-N-Ni-N-Winkel zwischen den primären N-Atomen und dem tertiären N-Atom eines tren-Moleküls sind mit Werten zwischen 81.02(12) und 83.63(15)° aus geometrischen Gründen deutlich kleiner als 90°. Ähnliches wurde auch bei den verwandten $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen beobachtet, wo die Winkel zwischen zwei N-Atomen eines Ethylendiaminmoleküls auch deutlich unter 90° liegen. Anders ist die Situation bei den Winkeln zwischen den primären N-Atomen eines tren-Moleküls und den tertiären N-Atomen eines benachbarten tren-Moleküls, die alle mit Werten zwischen 97.44(12) und 98.98(12)° größer als 90° sind.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N(2)-Ni(1)-N(1)	92.86(14) (x2)	N(2)-Ni(1)-N(1)	87.14(15) (x2)	N(1)-Ni(1)-N(3)	98.88(13) (x2)
N(1)-Ni(1)-N(3)	81.12(13) (x2)	N(2)-Ni(1)-N(3)	97.44(12) (x2)	N(2)-Ni(1)-N(3)	82.56(12) (x2)
N(5)-Ni(2)-N(4)	90.05(13)	N(6)-Ni(2)-N(4)	84.94(14)	N(7)-Ni(2)-N(4)	98.56(13)
N(8)-Ni(2)-N(4)	178.06(14)	N(9)-Ni(2)-N(4)	90.55(14)	N(6)-Ni(2)-N(5)	163.45(15)
N(7)-Ni(2)-N(5)	81.54(14)	N(5)-Ni(2)-N(8)	91.89(14)	N(9)-Ni(2)-N(5)	100.24(13)
N(7)-Ni(2)-N(6)	83.63(15)	N(6)-Ni(2)-N(8)	93.17(15)	N(9)-Ni(2)-N(6)	95.58(14)
N(7)-Ni(2)-N(8)	81.67(14)	N(9)-Ni(2)-N(7)	170.74(14)	N(9)-Ni(2)-N(8)	89.17(14)
N(11)-Ni(3)-N(10)	97.74(12) (x2)	N(11)-Ni(3)-N(10)	82.26(12) (x2)	N(12)-Ni(3)-N(10)	98.98(12) (x2)
N(12)-Ni(3)-N(10)	81.02(12) (x2)	N(11)-Ni(3)-N(12)	92.57(14) (x2)	N(11)-Ni(3)-N(12)	87.43(14) (x2)

Tab. 7.18: Bindungswinkel in dem $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Kation

Als Gegenionen zu den eindimensionalen $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Kationen liegen in der Verbindung die dinuklearen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen vor. Die beiden in der asymmetrischen Einheit vorhandenen Anionen sind in der Abbildung 7.24 zu sehen.

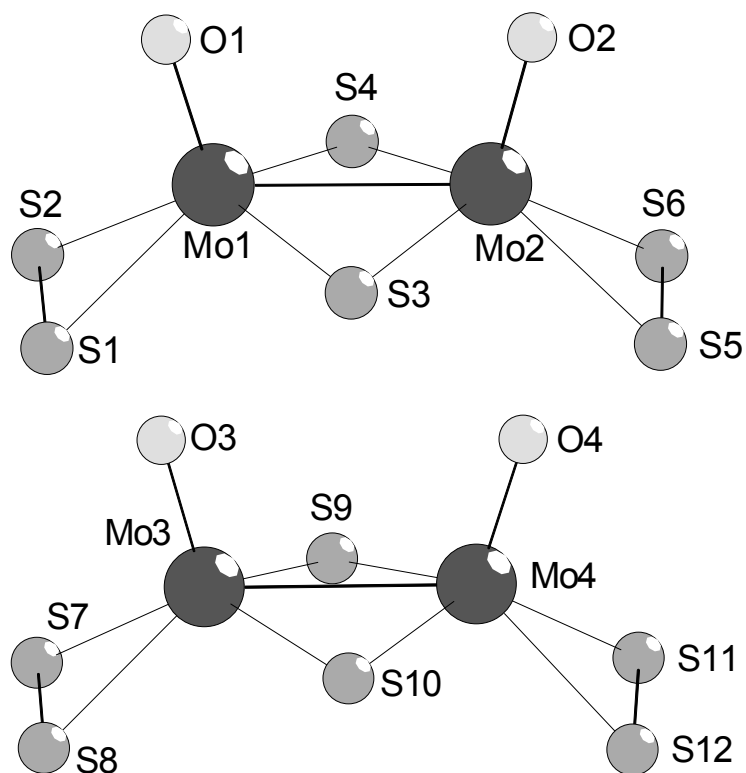


Abb. 7.24: Struktur der $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen

Die beiden Anionen sind weitestgehend identisch mit den Anionen der Verbindungen $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ und $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ und die Struktur wurde bereits dort diskutiert (s. S. 83).

Die S-S-Abstände in den terminalen $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Gruppen variieren mit Werten von 2.073(2) bis 2.079(2) Å nur wenig (Tab. 7.19). Die durchschnittliche Mo=O-Bindungslänge liegt bei 1.69(2) Å und ist vergleichbar mit den Abständen, die in

anderen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen gefunden werden [146, 150, 151].

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Mo(1)-O(1)	1.689(3)	Mo(2)-O(2)	1.675(3)
Mo(3)-O(3)	1.700(4)	Mo(4)-O(4)	1.686(4)
Mo(1)-S(1)	2.384(2)	Mo(1)-S(2)	2.412(1)
Mo(1)-S(3)	2.320(2)	Mo(1)-S(4)	2.321(1)
Mo(2)-S(3)	2.323(1)	Mo(2)-S(4)	2.329(1)
Mo(2)-S(5)	2.392(2)	Mo(2)-S(6)	2.389(2)
Mo(3)-S(7)	2.390(2)	Mo(3)-S(8)	2.394(2)
Mo(3)-S(9)	2.305(1)	Mo(3)-S(10)	2.331(2)
Mo(4)-S(9)	2.309(2)	Mo(4)-S(10)	2.322(2)
Mo(4)-S(11)	2.409(2)	Mo(4)-S(12)	2.378(2)
Mo(1)-Mo(2)	2.814(1)	Mo(3)-Mo(4)	2.825(1)
S(1)-S(2)	2.079(2)	S(5)-S(6)	2.079(2)
S(7)-S(8)	2.073(2)	S(11)-S(12)	2.078(2)

Tab. 7.19: Bindungsabstände in den $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen

Der Abstand der beiden Mo-Atome in den Anionen beträgt 2.814(1) bzw. 2.825(1) Å. Verbrückt sind die beiden Mo-Atome über zwei zentrale μ_2 -S-Atome. Dabei ist die durchschnittliche Mo-S_t-Bindungslänge (t = terminal) mit 2.39(2) Å signifikant länger als der Abstand zu den verbrückenden S-Atomen, welcher zwischen 2.309(2) und 2.331(2) Å liegt. Die geometrischen Unterschiede zwischen den beiden Anionen sind sehr gering und ein Strukturvergleich ergibt eine Abweichung von lediglich 0.066 Å. Die polymeren $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten sind zick-zack förmig in der (100)-Ebene angeordnet (s. Abb. 7.25). Die Richtung der Ketten wechselt immer durch die monodentat an das Ni₂-Atom gebundenen primären Aminogruppen, da die daran beteiligten N-Atome N4-Ni-N9 einen Winkel von 90.55(14)° aufweisen. Durch die Elementarzelle verlaufen insgesamt drei kationische Stränge.

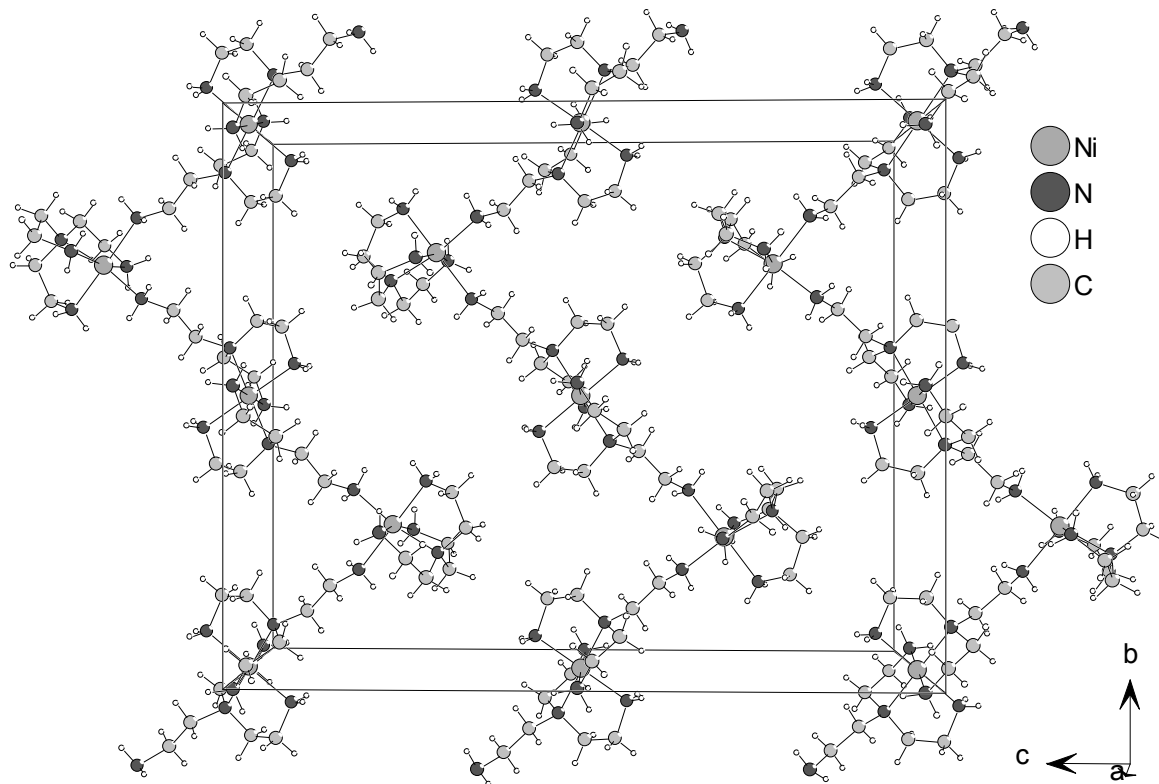


Abb. 7.25: Anordnung der $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten in der Struktur

Die Anordnung der Ketten führt zu der Bildung von fast rechteckigen „Löchern“ in der Struktur. Die $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen sind ober- und unterhalb dieser „Poren“ angeordnet (s. Abb. 7.26).

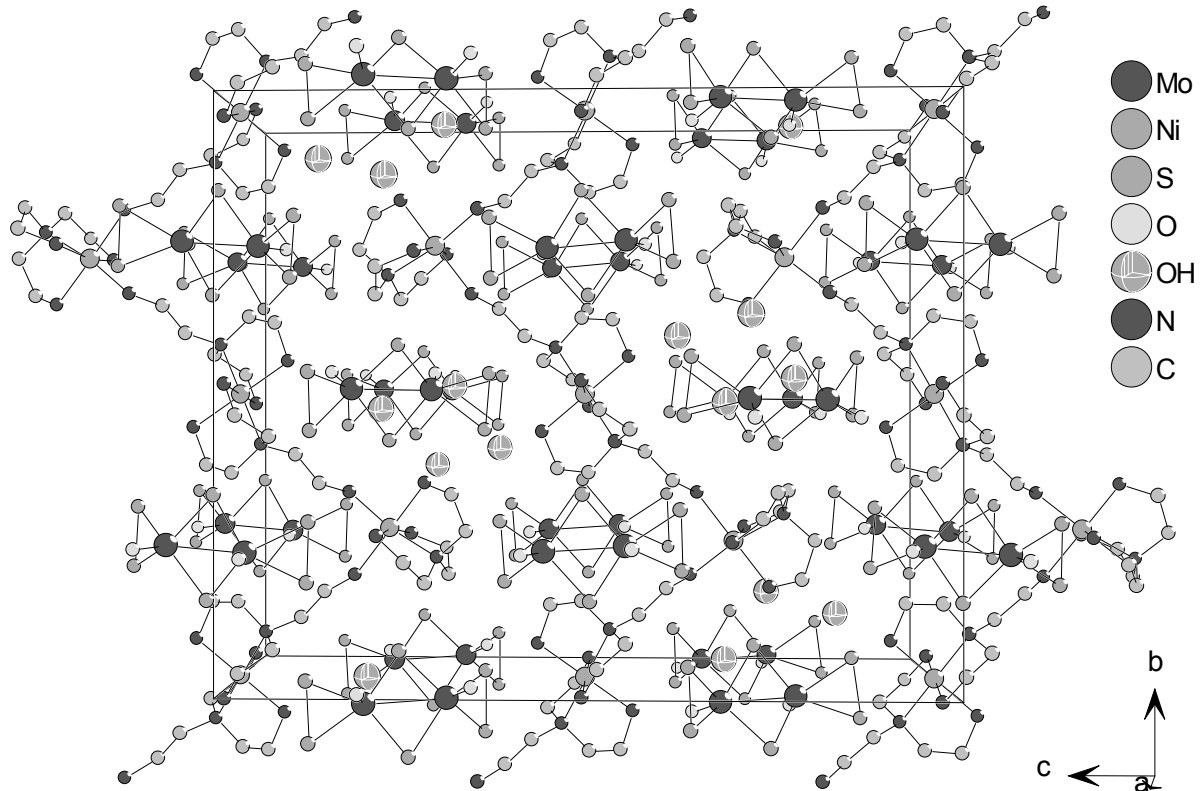


Abb. 7.26: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{H}_2\text{O}$ mit Blick entlang der a-Achse

Zwischen den H-Atomen der tren-Moleküle und den Sauerstoff- und Schwefelatomen der $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen werden eine Vielzahl von kurzen intermolekularen Kontakten gefunden. An den Wasserstoffbrückenbindungen sind drei O-Atome und acht S-Atome beteiligt. Dabei sind die $\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstände mit Werten von 2.358 bis 2.505 Å wie zu erwarten deutlich kürzer als die $\text{S}\cdots\text{H}$ -Abstände, die im Bereich von 2.601 bis 2.878 Å liegen (s. Tab. 7.20). Die entsprechenden $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Winkel variieren von 132.50 bis 171.05° und die $\text{S}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Winkel von 136.88 bis 177.53°. Die interatomaren Winkel und Abstände sind Indikatoren für starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen und den kationischen Ketten. Da die polymeren Ketten in der (100)-Ebene liegen und die Anionen ober- und unterhalb dieser Ketten lokalisiert sind, verknüpfen die Wasserstoffbrückenbindungen die Anionen und die kationischen Ketten zu einem dreidimensionalen Netz. Die Wassermoleküle sind zwischen den kationischen Ketten positioniert und mit diesen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Die $\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstände reichen dabei von 2.096 bis 2.449 Å, die korrespondierenden $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Winkel von 142.15 bis 153.99° (Tab. 7.20).

D-H	d(H...A)	<DH...A	d(D...A)	A
N1-H1B	2.601	173.00	3.496	S8 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N2-H2A	2.680	164.95	3.557	S7 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N2-H2B	2.781	139.66	3.516	S4
N4-H4A	2.358	160.25	3.220	O3 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N4-H4B	2.505	132.50	3.183	O1
N5-H5B	2.846	169.64	3.734	S10
N6-H6B	2.866	149.86	3.673	S2
N9-H9A	2.378	137.67	3.103	O1
N11-H11A	2.818	136.88	3.529	S3
N11-H11B	2.875	164.52	3.750	S12 [x-1, y, z]
N11-H11B	2.878	146.79	3.664	S11 [x-1, y, z]
N12-H12A	2.655	177.53	3.554	S11 [x-1, y, z]
N12-H12B	2.368	171.05	3.260	O4
N1-H1A	2.205	148.91	3.012	O2H
N6-H6A	2.096	146.58	2.890	O3H
N8-H8A	2.449	142.15	3.207	O1H
N8-H8B	2.311	153.99	3.145	O3H

Tab. 7.20: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

Synthese und Struktur von $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$ [174]

Der Austausch des Übergangsmetalls Nickel bei der Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ durch Mangan führte zu der Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$, die ebenfalls aus polymeren kationischen Ketten aufgebaut ist. Bei der solvothermalen Reaktion von 0.5 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, 1 mmol $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und 3 mmol Schwefel in 3 ml einer 10%-igen wässrigen tren-Lösung (tren = Tris(2-aminoethyl)amin) wurden nach fünf Tagen bei 100°C rot-braune Kristalle erhalten. Die luftstabilen Kristalle wurden mit wenig Wasser und Aceton gewaschen und auf dem STOE Image Plate Diffraction System (IPDS) vermessen. Die Details zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –verfeinerung, sowie die kristallographischen Daten sind in dem Meßprotokoll in Kapitel 10 zu finden. Die Reinheit der erhaltenen Probe wurde durch Vergleich des Pulverdiffraktogrammes mit dem aus den Einkristalldaten berechneten geprüft. Die Ausbeute der phasenrein erhaltenen Verbindung betrug 60% (bezogen auf Mn).

Kristallographische Daten			
RG	P2 ₁ /c	a [Å]	36.553(7)
Z	8	b [Å]	10.248(2)
V [Å ³]	9180(3)	c [Å]	26.224(5)
		β [°]	110.85(3)

Tab. 7.21: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$

Das komplexe Oxothiomolybdat $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$ ist aus eindimensionalen $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten und den isolierten zweikernigen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen aufgebaut. Im Unterschied zu der analogen Nickelverbindung $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ ist die Elementarzelle der Manganverbindung annähernd doppelt so groß (s. Tab. 7.21) und in der asymmetrischen Einheit befinden sich vier Manganatome, sechs tren-Moleküle und vier $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen. Desweiteren befinden sich in der asymmetrischen Einheit drei Wassermoleküle von denen zwei mit einer Besetzung von 100% und eines mit einer Besetzung von 60% verfeinert wurden. Ausschnitte aus den beiden kationischen Ketten sind in der Abbildung 7.27 zu sehen.

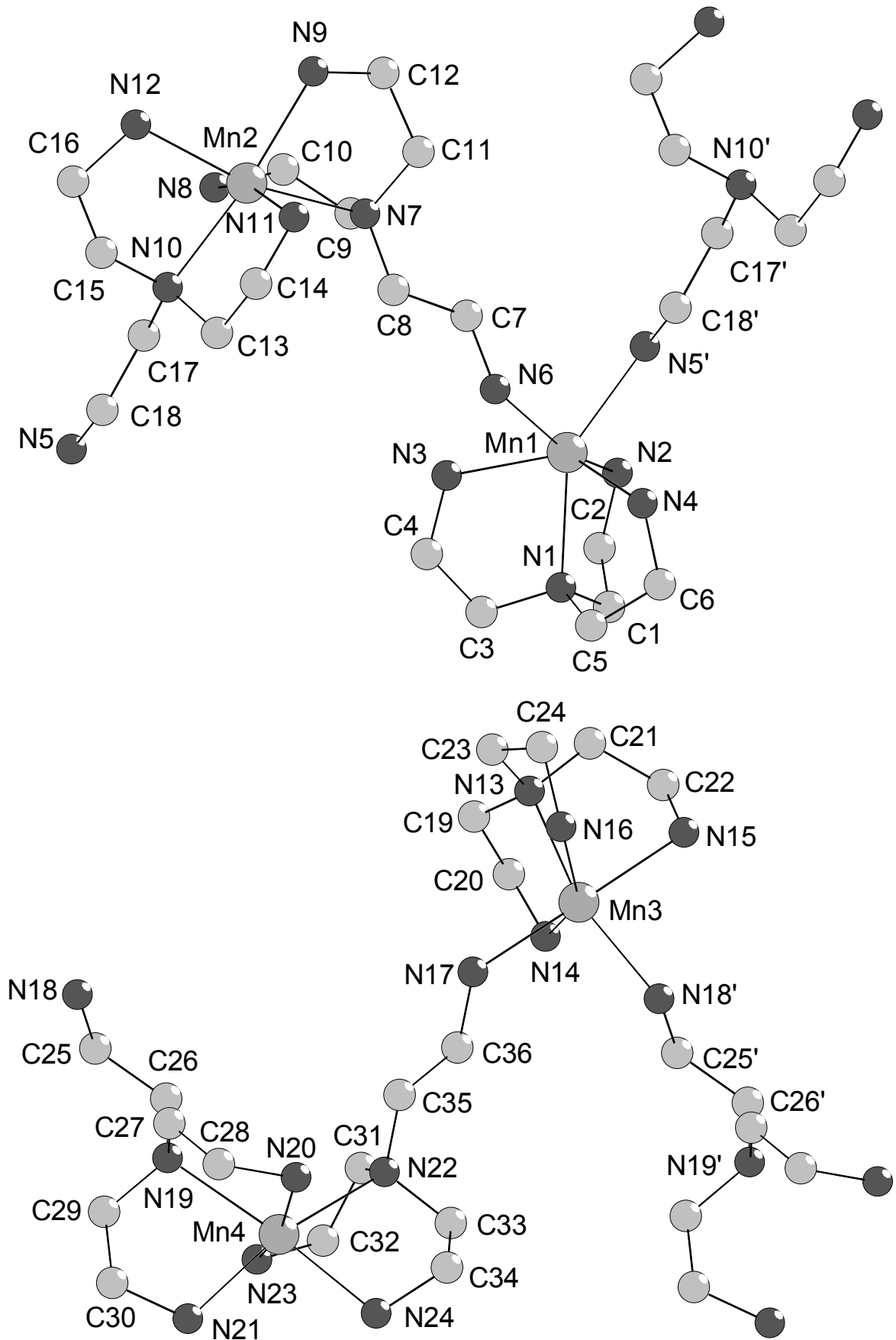


Abb. 7.27: Struktur der beiden [Mn₂(tren)₃]-Einheiten ohne H-Atome

In der Literatur sind nur wenige Mangankomplexe mit tripodalen Liganden beschrieben [175, 176]. Diese Komplexe zeigen interessante physikalische und strukturelle Eigenschaften und die meisten der tripodalen Liganden lassen sich vom Tris(2-aminoethyl)amin herleiten [177]. Die beiden in der Literatur beschriebenen Manganverbindungen mit tren als Liganden besitzen eine dimere Struktur: $[\text{Mn}_2(\text{tren})_2(\text{NCX})_2](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) [178] und der über O-Atome verbrückte Komplex $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tren})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ [179].

In der asymmetrischen Einheit der Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$ kommen zwei kationische $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten vor, d.h. in jedem Strang sind zwei Manganatome, die eine unterschiedliche Koordination durch die tren-Moleküle aufweisen. An die Manganatome Mn2 und Mn4 sind jeweils zwei tren-Moleküle tridentat koordiniert (analog dem Bindungsmodus in dem $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kation). Anders ist die Situation bei dem Mn1- und dem Mn3-Atom, welche an ein tren-Molekül tetradentat gebunden sind. Die sechsfache Umgebung dieser beiden Mn-Atome wird dann durch die verbleibenden primären Aminogruppen der tridentat an Mn2 und Mn4 gebundenen tren-Moleküle erreicht. Dieser Bindungsmodus führt dann zu der Ausbildung der eindimensionalen $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten, da die Mn-Atome nun über die tren-Liganden miteinander verbunden sind.

Die Mn-N-Abstände und die N-Mn-N-Winkel in den polymeren Kationen sind in den Tabellen 7.22 und 7.23 aufgelistet.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Mn(1)-N(1)	2.380(5)	Mn(1)-N(2)	2.308(5)
Mn(1)-N(3)	2.277(5)	Mn(1)-N(4)	2.266(5)
Mn(1)-N(5)	2.300(4)	Mn(1)-N(6)	2.342(5)
Mn(2)-N(7)	2.387(4)	Mn(2)-N(8)	2.259(5)
Mn(2)-N(9)	2.272(4)	Mn(2)-N(10)	2.367(4)
Mn(2)-N(11)	2.247(4)	Mn(2)-N(12)	2.262(4)
Mn(3)-N(13)	2.324(4)	Mn(3)-N(14)	2.284(5)
Mn(3)-N(15)	2.294(5)	Mn(3)-N(16)	2.266(4)
Mn(3)-N(17)	2.370(4)	Mn(3)-N(18)	2.261(4)
Mn(4)-N(19)	2.369(4)	Mn(4)-N(20)	2.248(4)
Mn(4)-N(21)	2.274(5)	Mn(4)-N(22)	2.399(4)
Mn(4)-N(23)	2.208(4)	Mn(4)-N(24)	2.237(4)

Tab. 7.22: Bindungsabstände in den $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Kationen

Die Abstände zwischen den Mn-Atomen und den N-Atomen der Liganden variieren zwischen 2.208(4) und 2.399(4) Å. Dabei fällt auf, daß die Mn-N_{tert}-Abstände mit Werten von 2.324(4) bis 2.399(4) Å signifikant länger sind als die meisten der Mn-N_{prim}-Abstände, die zwischen 2.208(4) und 2.308(5) Å liegen (tert: tertiär, prim: primär). Zwei Mn-N_{prim}-Abstände sind auffallend verlängert gegenüber den anderen: Mn1-N6: 2.342(5) und Mn3-N17: 2.370(4) Å. Dies sind beides Bindungen zwischen den Mn-Atomen, die tetradentat an ein tren-Molekül koordiniert sind und den monodentat gebundenen N-Atomen der tren-Moleküle, die tridentat an Mn2 bzw. Mn4 gebunden sind. Allerdings sind die beiden anderen Mn-N-Abstände zwischen Mn1 und Mn3 und den einfach gebundenen tren-Molekülen mit Werten von 2.300(5) (Mn1-N5) und 2.261(4) Å (Mn3-N18) nicht deutlich verlängert.

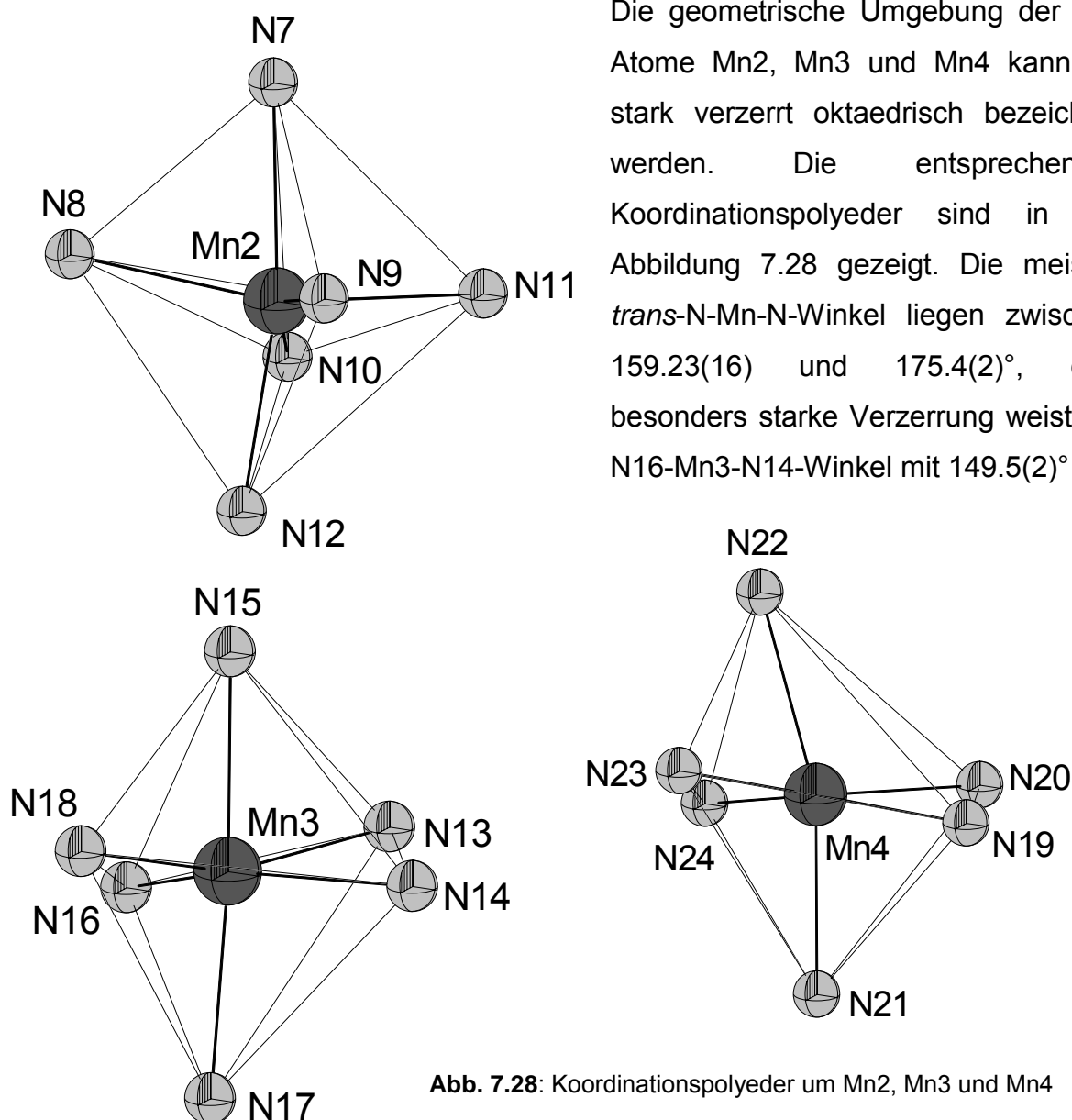


Abb. 7.28: Koordinationspolyeder um Mn2, Mn3 und Mn4

Anders ist die Situation bei dem Koordinationspolyeder um das Mn1-Atom, dessen Umgebung am besten als trigonal prismatisch beschrieben wird. Die Dreiecksflächen werden dabei durch die Atome N1, N2 und N3 bzw. N4, N5 und N6 gebildet. Die N-N-N-Winkel in den trigonalen Flächen liegen zwischen 54.52(1) und 70.83(1)° für N1, N2 und N3. Die zweite Fläche weist mit Winkeln zwischen 59.96(1) und 60.02(1)° nur eine geringe Abweichung vom Idealwert auf.

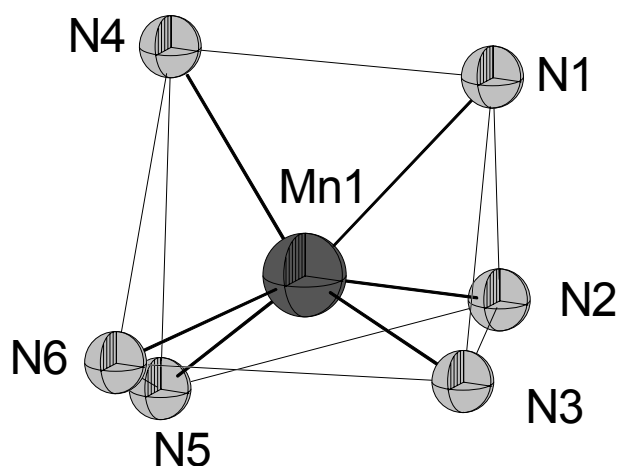


Abb. 7.29: Koordinationspolyeder um Mn1

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
N(2)-Mn(1)-N(1)	73.87(18)	N(3)-Mn(1)-N(1)	74.58(18)	N(4)-Mn(1)-N(1)	75.79(18)
N(5)-Mn(1)-N(1)	144.13(17)	N(6)-Mn(1)-N(1)	123.54(16)	N(3)-Mn(1)-N(2)	90.9(2)
N(4)-Mn(1)-N(2)	111.7(2)	N(5)-Mn(1)-N(2)	80.95(19)	N(2)-Mn(1)-N(6)	156.2(2)
N(4)-Mn(1)-N(3)	135.4(2)	N(3)-Mn(1)-N(5)	131.71(19)	N(3)-Mn(1)-N(6)	79.97(19)
N(4)-Mn(1)-N(5)	90.7(2)	N(4)-Mn(1)-N(6)	89.6(2)	N(5)-Mn(1)-N(6)	88.76(17)
N(8)-Mn(2)-N(7)	76.77(16)	N(9)-Mn(2)-N(7)	77.24(15)	N(10)-Mn(2)-N(7)	117.09(15)
N(11)-Mn(2)-N(7)	91.31(15)	N(12)-Mn(2)-N(7)	162.88(17)	N(8)-Mn(2)-N(9)	102.77(18)
N(8)-Mn(2)-N(10)	95.49(16)	N(11)-Mn(2)-N(8)	161.06(19)	N(8)-Mn(2)-N(12)	93.21(19)
N(9)-Mn(2)-N(10)	159.23(16)	N(11)-Mn(2)-N(9)	88.59(17)	N(12)-Mn(2)-N(9)	91.80(17)
N(11)-Mn(2)-N(10)	76.67(15)	N(12)-Mn(2)-N(10)	77.23(16)	N(11)-Mn(2)-N(12)	101.64(19)
N(14)-Mn(3)-N(13)	76.01(18)	N(15)-Mn(3)-N(13)	75.21(19)	N(16)-Mn(3)-N(13)	76.85(16)
N(13)-Mn(3)-N(17)	105.98(16)	N(18)-Mn(3)-N(13)	162.40(17)	N(14)-Mn(3)-N(15)	95.6(2)
N(16)-Mn(3)-N(14)	149.5(2)	N(14)-Mn(3)-N(17)	89.0(2)	N(18)-Mn(3)-N(14)	100.70(19)
N(16)-Mn(3)-N(15)	90.8(2)	N(15)-Mn(3)-N(17)	175.4(2)	N(18)-Mn(3)-N(15)	88.1(2)
N(16)-Mn(3)-N(17)	85.20(17)	N(18)-Mn(3)-N(16)	109.36(18)	N(18)-Mn(3)-N(17)	91.13(18)
N(20)-Mn(4)-N(19)	78.03(15)	N(21)-Mn(4)-N(19)	76.66(16)	N(19)-Mn(4)-N(22)	114.13(14)
N(23)-Mn(4)-N(19)	92.31(15)	N(24)-Mn(4)-N(19)	163.91(16)	N(20)-Mn(4)-N(21)	97.03(19)
N(20)-Mn(4)-N(22)	95.24(16)	N(23)-Mn(4)-N(20)	164.99(19)	N(24)-Mn(4)-N(20)	90.20(18)
N(21)-Mn(4)-N(22)	165.19(16)	N(23)-Mn(4)-N(21)	91.77(19)	N(24)-Mn(4)-N(21)	94.20(18)
N(23)-Mn(4)-N(22)	78.10(15)	N(24)-Mn(4)-N(22)	77.49(16)	N(23)-Mn(4)-N(24)	101.29(18)

Tab. 7.23: Bindungswinkel in den $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Kationen

Die Gegenionen zu den eindimensionalen Kationen sind, wie bei der Nickelverbindung $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$, die Oxothiomolybdatanionen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$. Diesmal sind in der asymmetrischen Einheit allerdings vier Anionen vorhanden und nicht wie bei der Nickelverbindung nur zwei. Die vier $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen mit Atombezeichnungen sind in der Abbildung 7.30 dargestellt.

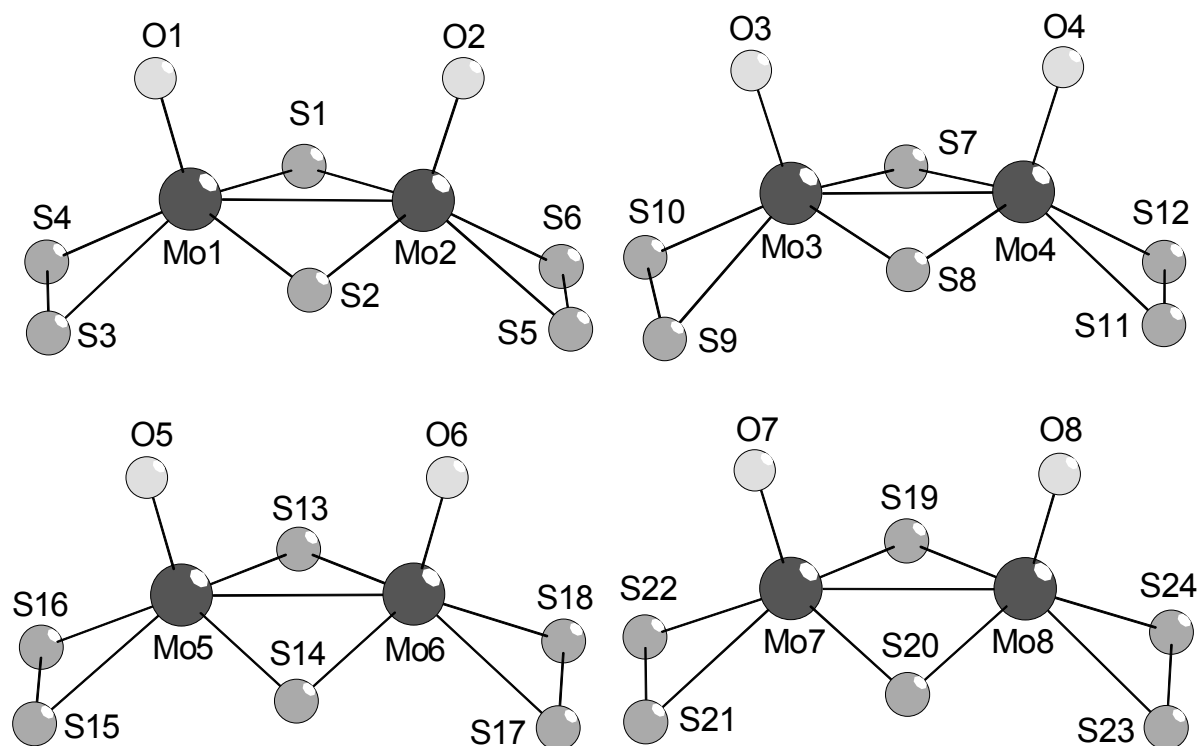


Abb. 7.30: Strukturen der vier unabhängigen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen mit Atombezeichnung

Die geometrischen Parameter der vier $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen im $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$ sind denen der anderen in dieser Arbeit beschriebenen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen sehr ähnlich. Die Mo=O-Abstände liegen in dem Bereich von 1.669(4) Å bis 1.691(4) Å und variieren damit nur wenig (s. Tab. 7.24). Die Mo-Mo-Abstände in den zweikernigen Anionen liegen zwischen 2.8071(9) und 2.8267(9) Å, die S-S-Abstände in den terminalen $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Gruppen variieren zwischen 2.060(2) und 2.090(2) Å. Auch in den $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen der Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$ wird wieder ein Unterschied zwischen den Mo-S_t- und den Mo-S_{br}-Abständen beobachtet (t = terminal, br = verbrückend). So liegen die Mo-S_{br}-Abstände im Bereich von 2.3116(13) bis 2.3314(14) Å, während die Mo-S_t-Abstände mit Werten zwischen 2.3733(17) und 2.4061(15) Å deutlich länger sind. Die Unterschiede zwischen den vier kristallographisch unabhängigen Anionen sind nur

sehr gering. Ein Strukturvergleich der vier Anionen untereinander ergab Abweichungen von 0.0473 bis 0.1476 Å.

Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]		Bindungsabstand [Å]	
Mo(1)-O(1)	1.669(4)	Mo(2)-O(2)	1.677(4)	Mo(3)-O(3)	1.679(4)
Mo(4)-O(4)	1.682(4)	Mo(5)-O(5)	1.685(5)	Mo(6)-O(6)	1.679(4)
Mo(7)-O(7)	1.691(4)	Mo(8)-O(8)	1.673(4)		
Mo(1)-S(1)	2.3267(15)	Mo(1)-S(2)	2.3238(15)	Mo(1)-S(3)	2.3950(17)
Mo(1)-S(4)	2.3876(17)	Mo(2)-S(1)	2.3222(16)	Mo(2)-S(2)	2.3151(13)
Mo(2)-S(5)	2.4006(19)	Mo(2)-S(6)	2.3912(16)	Mo(3)-S(7)	2.3136(14)
Mo(3)-S(8)	2.3199(13)	Mo(3)-S(9)	2.3733(17)	Mo(3)-S(10)	2.4061(15)
Mo(4)-S(7)	2.3289(13)	Mo(4)-S(8)	2.3181(14)	Mo(4)-S(11)	2.4021(15)
Mo(4)-S(12)	2.3907(16)	Mo(5)-S(13)	2.3214(15)	Mo(5)-S(14)	2.3152(16)
Mo(5)-S(15)	2.3782(18)	Mo(5)-S(16)	2.3803(17)	Mo(6)-S(13)	2.3260(15)
Mo(6)-S(14)	2.3165(14)	Mo(6)-S(17)	2.399(2)	Mo(6)-S(18)	2.3949(16)
Mo(7)-S(19)	2.3198(13)	Mo(7)-S(20)	2.3116(13)	Mo(7)-S(21)	2.3913(17)
Mo(7)-S(22)	2.3864(14)	Mo(8)-S(19)	2.3314(14)	Mo(8)-S(20)	2.3266(14)
Mo(8)-S(23)	2.387(2)	Mo(8)-S(24)	2.4039(18)		
Mo(1)-Mo(2)	2.8071(9)	Mo(3)-Mo(4)	2.8267(8)	Mo(5)-Mo(6)	2.8153(9)
Mo(7)-Mo(8)	2.8227(8)				
S(3)-S(4)	2.072(3)	S(5)-S(6)	2.076(3)	S(9)-S(10)	2.082(2)
S(11)-S(12)	2.090(2)	S(15)-S(16)	2.060(2)	S(17)-S(18)	2.072(3)
S(21)-S(22)	2.077(2)	S(23)-S(24)	2.073(3)		

Tab. 7.24: Bindungsabstände in den $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen

Die beiden kristallographisch unabhängigen eindimensionalen $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten sind in der Abbildung 7.31 zu sehen. Die Ketten verlaufen zick-zack-förmig in der (100)-Ebene. Ein Unterschied zu den $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten der Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ besteht darin, daß bei der Nickelverbindung der Richtungswechsel bei jedem zweiten Nickelatom erfolgt, wohingegen bei den $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten bei allen Manganatomen ein Wechsel der Laufrichtung eintritt (s. Abb. 7.31). Dies wird durch die Winkel deutlich. Bei der Ni-Kette beträgt der Winkel zwischen den tertiären N-Atomen um Ni1 und Ni3 aus Symmetriegründen 180° und der Richtungswechsel erfolgt an Ni2 durch die monodentat gebundenen primären N-Atome mit einem Winkel von $90.55(14)^\circ$. Bei den Mn-Ketten erfolgt bei den monodentat gebundenen N-Atomen an Mn1 und Mn3 auch ein Wechsel der

Kettenrichtung, die dazugehörigen Winkel betragen: N5-Mn1-N6: $88.76(17)^\circ$ und N17-Mn3-N18: $91.13(18)^\circ$. Da die an Mn2 und Mn4 gebundenen tertiären Stickstoffatome einen Winkel aufweisen der deutlich von 180° abweicht, erfolgt hier ebenfalls ein Richtungswechsel (N7-Mn2-N10: $117.09(15)$ und N19-Mn4-N22: $114.13(14)^\circ$).

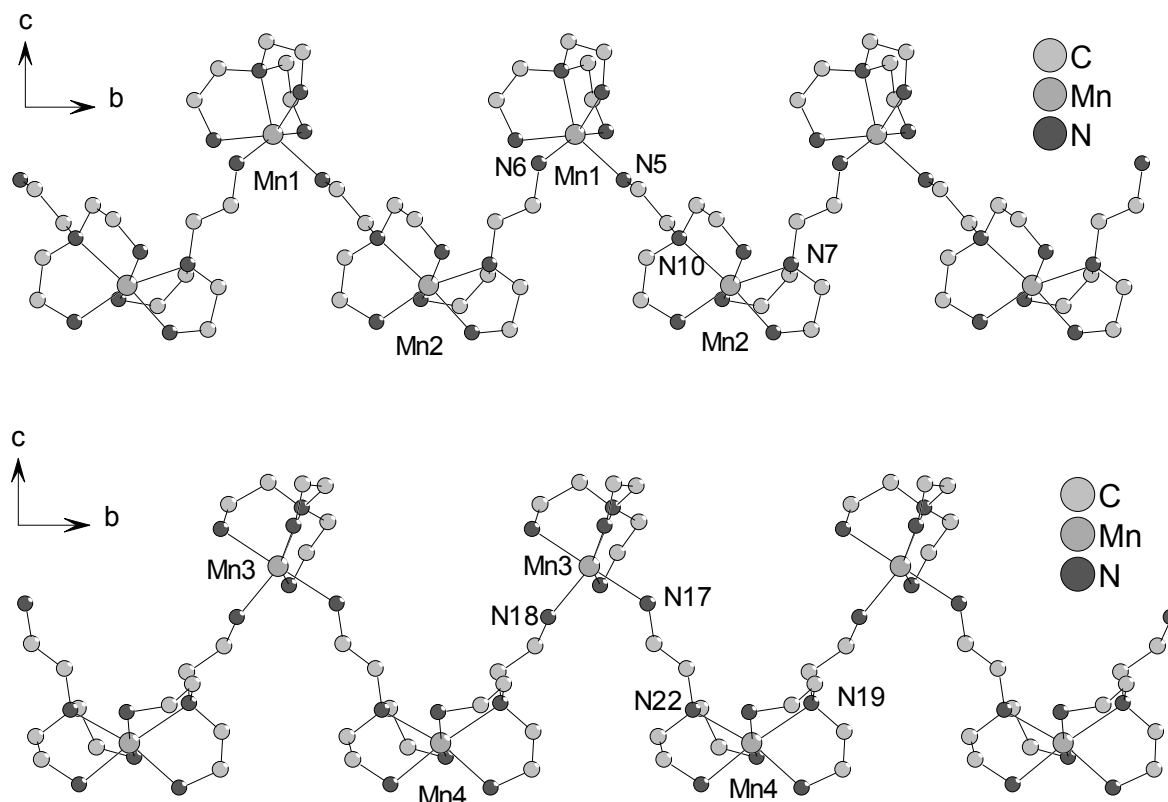


Abb. 7.31: Ausschnitt aus den beiden $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten
(H-Atome sind nicht abgebildet)

Aus der Abbildung 7.32 wird die Lage der acht kationischen Ketten in der (100)-Ebene ersichtlich. Deutlich ist auch die Laufrichtung der Ketten parallel zu der kristallographischen b-Achse zu erkennen. Die Anionen bilden Pseudo-Schichten in der (100)-Ebene (s. Abb. 7.33). Dabei alterniert die Lage der Sauerstoffatome der Anionen innerhalb der Schichten. Die Anionen liegen jeweils zwischen zwei kationischen Strängen und sind mit diesen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. In der Struktur werden kurze intermolekulare Kontakte zwischen den H-Atomen der kationischen Ketten und den Sauerstoff- und Schwefelatomen der Anionen beobachtet. Dabei sind die $\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstände mit Werten von 2.289 bis 2.650 Å erwartungsgemäß deutlich kürzer als die $\text{S}\cdots\text{H}$ -Abstände, welche im Bereich von 2.578 bis 2.900 Å liegen (s. Tab. 7.25). Zusammen mit den $\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Winkeln sind

diese Abstände ein Indiz für starke Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur, an denen alle vier kristallographisch unabhängigen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen beteiligt sind.

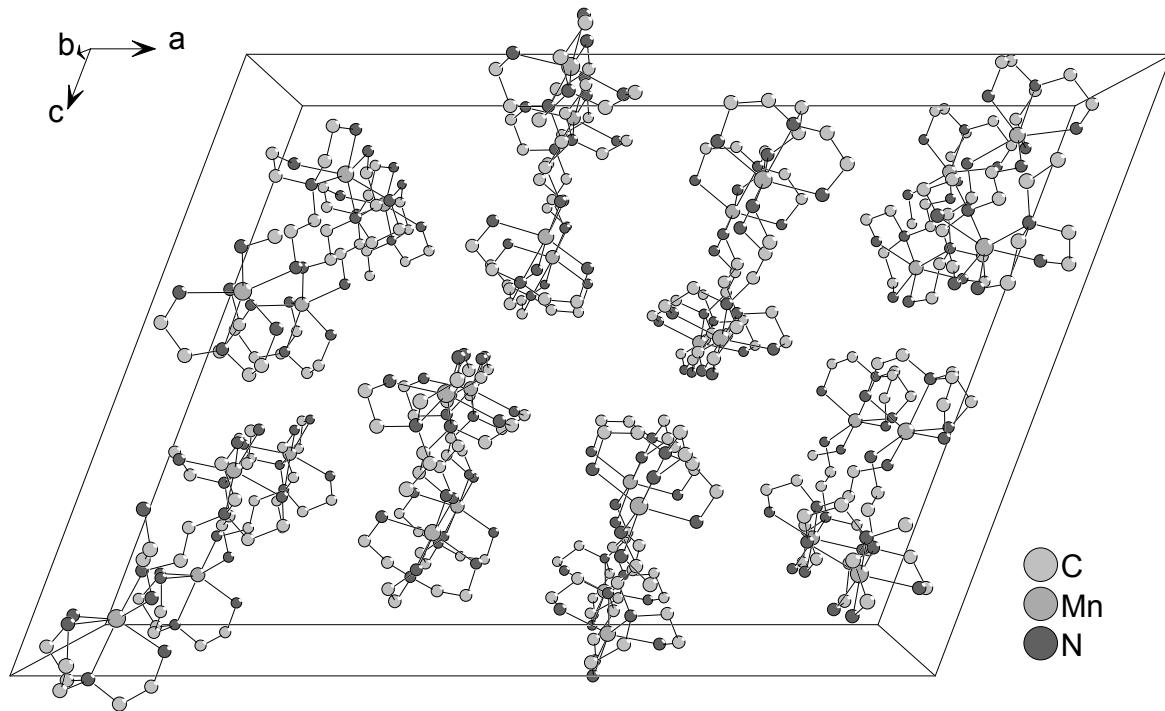


Abb. 7.32: Verlauf der kationischen Ketten in der Kristallstruktur von $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{H}_2\text{O}$ mit Blick entlang der b-Achse (Anionen und H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

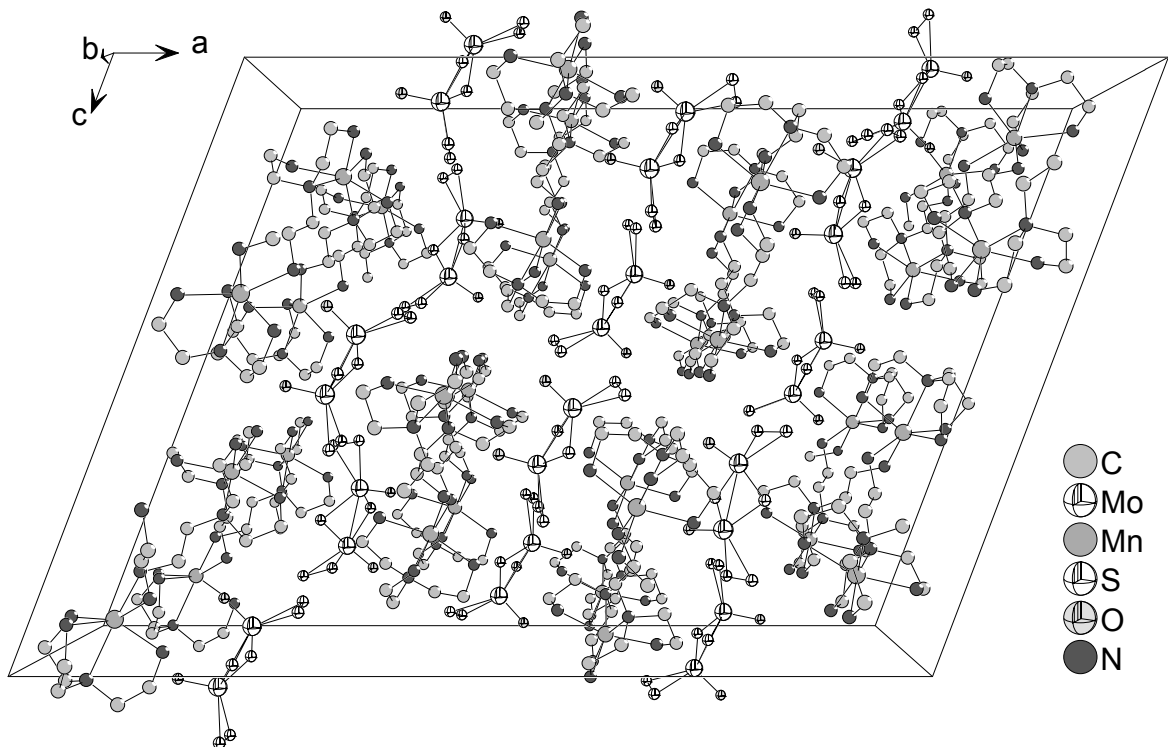


Abb. 7.33: Kristallstruktur von $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{H}_2\text{O}$ mit Blick entlang der b-Achse

Die Wassermoleküle befinden sich in den „Poren“ der zick-zack-Ketten. Dabei sind sie mit den Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Die O···H-Abstände variieren von 2.276 bis 2.597 Å und die O···H-N-Winkel von 131.65 bis 150.32° (s. Tab. 7.25).

D-H	d(H···A)	<DH···A	d(D···A)	A
N2-H2A	2.900	133.43	3.579	S2 [-x, -y+1, -z+1]
N2-H2B	2.817	150.80	3.629	S5 [x, -y+1/2, z-1/2]
N3-H3A	2.781	142.47	3.537	S6 [-x, -y, -z+1]
N5-H5A	2.433	152.06	3.255	O2 [x, -y+1/2, z-1/2]
N6-H6A	2.673	166.57	3.555	S17
N6-H6B	2.393	167.49	3.277	O3 [x, y-1, z]
N8-H8A	2.719	139.62	3.455	S4 [-x, y+1/2, -z+1/2]
N8-H8B	2.835	141.68	3.584	S6 [x, -y+1/2, z-1/2]
N9-H9B	2.650	119.71	3.194	O4 [x, -y+3/2, z-1/2]
N9-H9B	2.717	147.96	3.513	S3 [-x, y+1/2, -z+1/2]
N11-H11A	2.578	169.28	3.466	S11 [x, -y+3/2, z-1/2]
N11-H11A	2.856	144.59	3.627	S12 [x, -y+3/2, z-1/2]
N11-H11B	2.759	152.86	3.584	S14 [x, y+1, z]
N12-H12B	2.606	120.18	3.156	O4 [x, -y+3/2, z-1/2]
N12-H12B	2.835	158.29	3.686	S12 [x, -y+3/2, z-1/2]
N16-H16B	2.844	149.54	3.648	S19 [x, -y+3/2, z+1/2]
N17-H17A	2.900	163.94	3.773	S22 [-x+1, -y+1, -z+1]
N18-H18B	2.289	171.17	3.181	O7 [-x+1, -y+1, -z+1]
N21-H21A	2.563	118.08	3.090	O6
N21-H21A	2.685	145.60	3.465	S10 [x, y-1, z]
N21-H21B	2.824	161.66	3.689	S23
N23-H23A	2.609	155.16	3.447	S17
N23-H23B	2.789	128.41	3.422	S7 [x, y-1, z]
N24-H24A	2.815	152.32	3.636	S24
N24-H24B	2.695	176.43	3.594	S18
N3-H3B	2.276	145.09	3.057	O2H
N5-H5B	2.597	131.65	3.265	O1H
N15-H15B	2.295	150.32	3.109	O3H [x, -y+3/2, z+1/2]

Tab. 7.25: Geometrische Parameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen

Optische Eigenschaften von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$

Die IR- und Ramanspektren der beiden Oxothiomylybdate sind in den Abbildungen 7.34 für die Nickelverbindung und 7.35 für die Manganverbindung zu sehen.

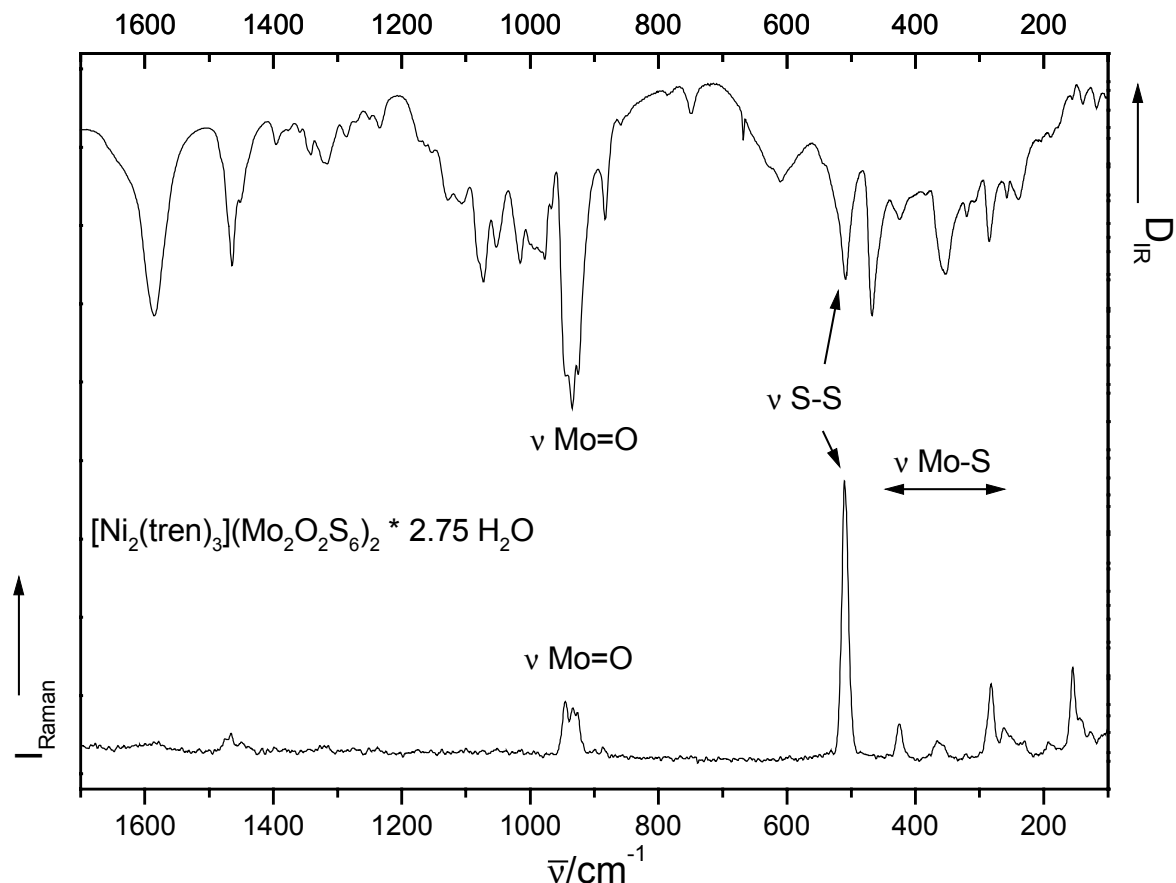


Abb. 7.34: IR- und Ramanspektrum von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$

Die Banden der Mo=O-Schwingungen sind in den Spektren im Bereich von 924 bis 944 cm^{-1} zu sehen (s. Tab. 7.26). Auffällig ist, daß die Signale der Mo=O-Resonanzen im Ramanspektrum wesentlich weniger ausgeprägt sind als in den Spektren des Oxothiomylybdats $\text{Ni}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ (s. S. 96). Dort wird auch keine Aufspaltung des Signals, wie im Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ beobachtet (933 und 945 cm^{-1}). Die S-S-Schwingung ist im Raman- und IR-Spektrum als gut ausgeprägtes Signal zu erkennen (IR: 509 cm^{-1} , Raman: 510 cm^{-1}). Die Resonanzen der Mo-S-Schwingungen liegen im Bereich von 258 bis 467 cm^{-1} . Die Signale der Mo-S-Schwingungen können in die Mo-S_{br}- und Mo-S_t-Schwingungen

unterschieden werden (br: verbrückende, t: terminale S-Atome). Die Banden der Mo-S_{br}-Schwingungen werden bei höheren Wellenzahlen beobachtet (353 – 467 cm⁻¹), während die Resonanzen der Mo-S_t-Schwingungen im Bereich von 258 bis 283 cm⁻¹ beobachtet werden. Im Vergleich zu dem Spektrum von Ni(dien)₂[Mo₂O₂S₆] sind auch die Mo-S-Banden im Ramanspektrum der tren-Verbindung weniger intensiv. Die Bande der Mo-Mo-Schwingung ist im Ramanspektrum bei 155 cm⁻¹ zu sehen. Kationische Banden werden im Ramanspektrum nicht beobachtet, allerdings sind im IR-Spektrum im Bereich um 1000 cm⁻¹ die C-C- und C-N-Valenzschwingungen der eindimensionalen kationischen [Ni₂(tren)₃]⁴⁺-Komplexe zu sehen. Die δ(CH₂)- und δ(NH₂)-Banden der Kationen werden bei 1460 und 1580 cm⁻¹ beobachtet.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität	Schwingungstyp
945 (R)	w	Mo=O-Schwingung
934 (IR)	ss	
933 (R)	w	
924 (IR)	ss	
510 (R)	ss	S-S-Schwingung
509 (IR)	s	
467 (IR)	s	Mo-S _{br} -Schwingung
426 (R)	w	
423 (IR)	w	
368 (R)	w	
353 (IR)	m	
284 (IR)	m	Mo-S _t -Schwingung
283 (R)	m	
261 (R)	w	
258 (IR)	w	
155 (R)	s	Mo-Mo-Schwingung

Tab. 7.26: Schwingungen im [Mo₂O₂S₆]²⁻-Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, s: stark, ss: sehr stark, m: mittelstark, w: weniger stark)

Das IR- und Ramanspektrum von [Mn₂(tren)₃](Mo₂O₂S₆)₂ · 1.30 H₂O ist in der Abbildung 7.35 dargestellt.

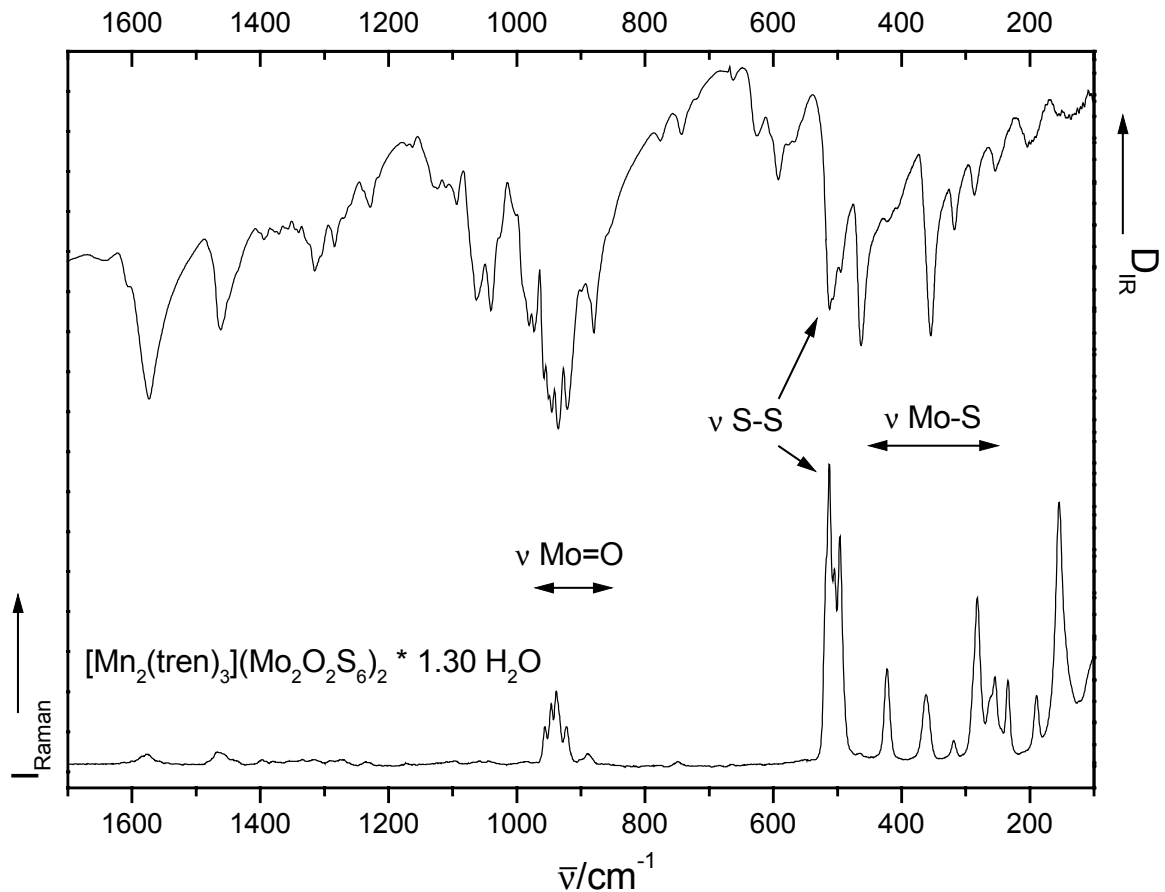


Abb. 7.35: IR- und Ramanspektrum von $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$

In dem Spektrum von $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$ zeigen sowohl die Raman- als auch die IR-Banden der Mo=O- und der S-S-Schwingungen eine stärkere Aufspaltung gegenüber den Spektren der Verbindung $\text{Mn}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ (s. S. 96). Dies kann eventuell auf die Anzahl der $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen in der asymmetrischen Einheit zurückgeführt werden. Die Mo=O-Schwingung ist sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum mindestens vierfach aufgespalten. Die Frequenzen der Mo=O-Schwingungen liegen im Bereich von 920 bis 960 cm^{-1} . Die Banden der reinen S-S-Schwingung zeigen ebenfalls eine erhöhte Aufspaltung gegenüber den Spektren der Verbindungen $\text{M}(\text{dien})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$). Im IR- und auch im Ramanspektrum ist die Aufspaltung zu einem Triplett zu erkennen. Die Frequenzen der S-S-Schwingungen liegen im Bereich von 495 bis 515 cm^{-1} (s. Tab. 7.27). Die Banden der Mo-S-Schwingungen und der Mo-Mo-Schwingung zeigen im Unterschied zu den eben diskutierten Banden keine erhöhte Aufspaltung, sondern eine gute Übereinstimmung mit den Schwingungen in den anderen Verbindungen mit $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen. Die Mo-S_{br}-Schwingungen werden auch hier wieder bei

höheren Wellenzahlen beobachtet (von 353 bis 462 cm^{-1}) als die Mo-S_t-Schwingungen, die im Bereich von 253 bis 284 cm^{-1} liegen (br: verbrückende, t: terminale S-Atome). Die Mo-Mo-Schwingung wird auch bei diesem Oxothiomolybdat im Ramanspektrum bei 154 cm^{-1} gefunden.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungstyp
958 (IR)	m	Mo=O-Schwingung
956 (R)	w	
946 (IR, R)	m	
938 (R)	m	
935 (IR)	s	
921 (IR, R)	m, w	
513 (IR, R)	ss	S-S-Schwingung
505 (IR, R)	sh, s	
496 (R)	ss	
493 (IR)	s	
462 (IR)	ss	Mo-S _{br} -Schwingung
422 (IR)	w	
362 (R)	w	
353 (IR)	ss	
284 (IR)	m	Mo-S _t -Schwingung
281 (R)	m	
254 (R)	m	
253 (IR)	m	
154 (R)	ss	Mo-Mo-Schwingung

Tab. 7.27: Schwingungen im $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anion
(R: Raman, IR: Infrarot, s: stark, ss: sehr stark, sh: Schulter, m: mittelstark, w: weniger stark)

Die Mo-S- und die Mo-Mo-Schwingungen der $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den anionischen Schwingungen der Verbindung $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]$ (Bu = Butyl), die von Fedin et al. mit Isotopenshiftexperimenten untersucht wurde [152]. So werden in den Ramanspektren aller Verbindungen Banden bei 189, 234, 319 und 423 cm^{-1} beobachtet die keiner Schwingung exakt zugeordnet werden können.

Die kationischen C-C- und C-N-Valenzschwingungen werden im IR-Spektrum wieder im Bereich von 1000 cm^{-1} beobachtet und die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden der Kationen bei 1460 und 1575 cm^{-1} .

Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$

Die thermischen Eigenschaften der beiden Oxothiomoalybdate $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$ wurden mit DTA- und TG-Experimenten unter Argonatmosphäre untersucht (Meßbedingungen: Durchflußgeschwindigkeit: 75 ml/min, Heizrate: 3°C/min, Einwaage: ~50 mg). Die TG- und DTA-Kurven sind in den Abbildungen 7.36 (Ni) und 7.37 (Mn) dargestellt.

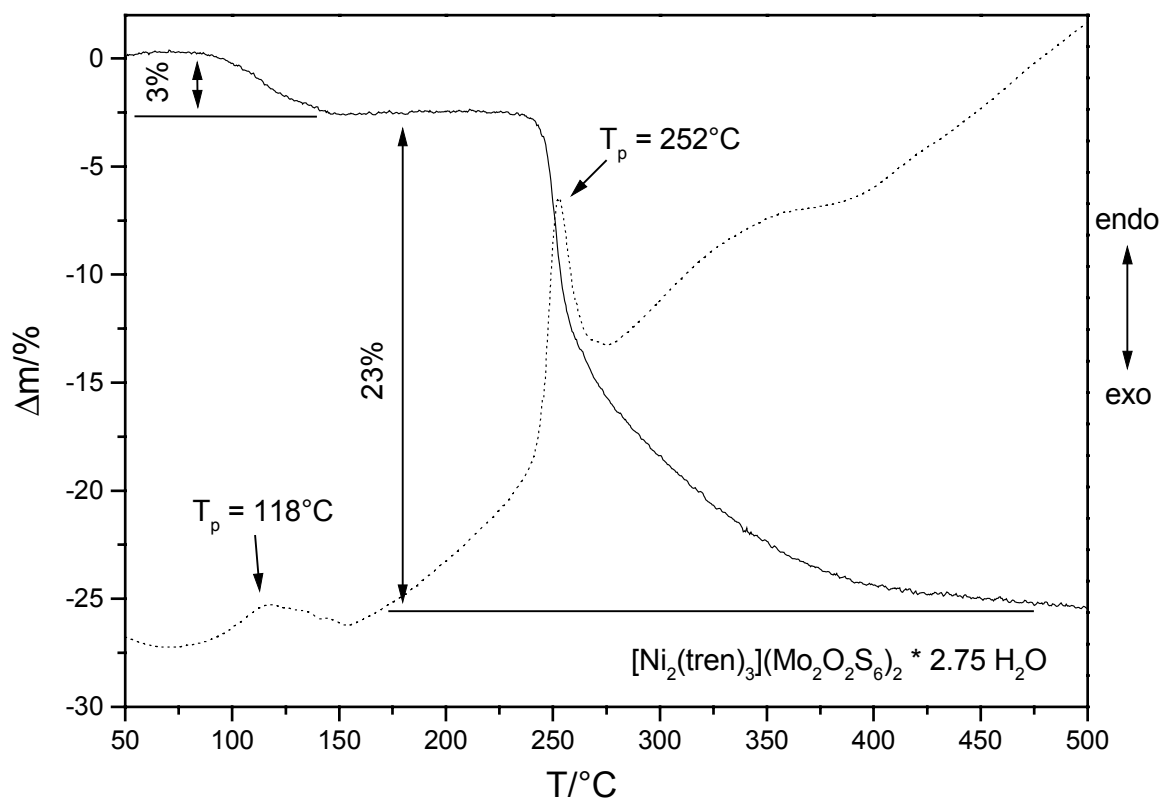


Abb. 7.36: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve von $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$

Die Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ verliert ihr Kristallwasser im Bereich von 100 bis 150°C, das dazugehörige schwach endotherme Signal in der DTA-Kurve hat ein Peakmaximum bei 118°C. Der experimentell ermittelte Massenverlust für das Kristallwasser beträgt ca. 3% und stimmt gut mit dem berechneten Wert von 3.4% überein. Die wasserfreie Verbindung ist dann bis zu einer Temperatur von ca. 240°C stabil. Ab dieser Temperatur erfolgt die Zersetzung der Verbindung, wobei in der DTA-Kurve ein starkes endothermes Signal zu beobachten ist (Peakmaximum: 252°C). Der Massenabbau der Verbindung erfolgt

kontinuierlich bis zum Ende des Experimentes bei 500°C und beträgt bis zu dieser Temperatur ca. 23%. Im Bereich von 300 bis 400°C wird in der DTA-Kurve ein breites, wenig intensives Signal beobachtet. Dieses Signal könnte von der Zersetzung von intermediär gebildetem MoOS₂ oder anderen schwefelreichen binären Molybdänsulfiden zu MoS₂ stammen [123]. Das nach den thermischen Experimenten aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigt nur zwei breite Reflexe, die MoS₂ zugeordnet werden können. Der Rückstand enthält nach der Zersetzung, wie auch bei den anderen untersuchten Thiomolybdaten, einen erheblichen Anteil an Kohlenstoff und Stickstoff. Bei der CHN-Analyse des Rückstands wurden 15% Kohlenstoff und 6% Stickstoff gefunden.

Die Verbindung [Ni₂(tren)₃](Mo₂O₂S₆)₂ · 2.75 H₂O zersetzt sich ca. 20°C früher als das verwandte Oxothiomolybdat Ni(dien)₂[Mo₂O₂S₆], beide Verbindungen zeigen aber einen langsam bis zum Ende des Experimentes auslaufenden Massenabbau.

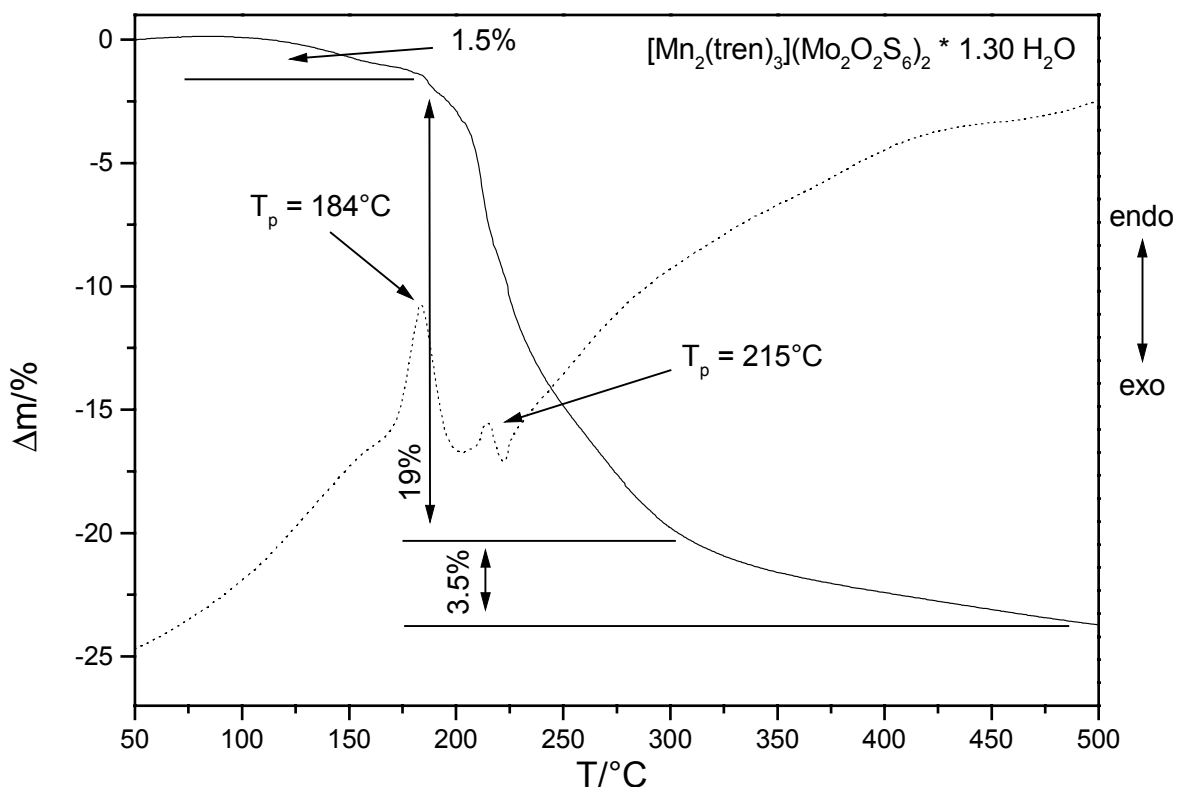


Abb. 7.37: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve von [Mn₂(tren)₃](Mo₂O₂S₆)₂ · 1.30 H₂O

Die komplexe Manganverbindung verliert ihr Kristallwasser im Bereich von 100 bis 170°C. Dabei wird experimentell ein Massenverlust von 1.5% gefunden, der gut mit dem theoretischen Wert von 1.7% übereinstimmt. Nach dem Verlust des Kristallwassers beginnt direkt der thermische Abbau der Verbindung. Die DTA-Kurve weist ein intensives endothermes Signal mit einem Peakmaximum bei 184°C auf. Anschließend folgt ein weniger intensives endothermes Signal ($T_p = 215^\circ\text{C}$). In der TG-Kurve ist allerdings kein zweistufiger Abbau zu erkennen, sondern der Massenverlust verläuft kontinuierlich bis zum Ende des Experimentes bei 500°C. Im Bereich von 180 bis 300°C beträgt der Massenverlust 19% und ab ca. 300°C verlangsamt sich die Zersetzung deutlich und es werden weitere 3.5% an Masse bis 500°C emittiert. In dem Pulverdiffraktogramm des Rückstandes sind, wie bei der thermischen Zersetzung von $\text{Mn(en)}_3\text{MoS}_4$, die Reflexe von zwei MnS-Phasen erkennen (JCPDS-Nr.: 6-518 und 40-1289). Der hohe und modulierte Untergrund deutet auf amorphes oder nanokristallines Molybdänsulfid hin. Der für die Zersetzung zu den binären Verbindungen MnS und MoS_2 berechnete Massenverlust ist mit 40.3% wieder deutlich größer als der im Experiment gefundene ($\Sigma\Delta m = 22.5\%$). Dies kann wie bei den vorherigen thermischen Untersuchungen wieder mit einem hohen Anteil von Kohlenstoff (ca. 15%) und Stickstoff (ca. 4%) in dem Zersetzungsprodukt erklärt werden.

Im Unterschied zu den anderen untersuchten Verbindungen sind bei der thermischen Zersetzung von $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$ in der DTA-Kurve deutlich zwei aufeinander folgende Signale zu erkennen, während sonst nur ein intensiver Zersetzungspeak (eventuell von einer Schulter begleitet) in den DTA-Kurven auftritt. Allen Zersetzungsprodukten gemein ist ein hoher Anteil von Kohlenstoff und Stickstoff, der bei den beiden Verbindungen mit polymeren Kationen ($\Sigma_{\text{CHN}} = \text{ca. } 20\%$) noch deutlich größer ist als bei den Verbindungen mit isolierten Kationen ($\Sigma_{\text{CHN}} = 7 - 15\%$).

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, neue Thiomolybdate und -wolframate mit Übergangsmetallen auf solvothermalen Wege darzustellen und zu charakterisieren. Dabei wurde den sulfidischen Molybdän- und Wolframverbindungen mit Nickel oder Cobalt besondere Bedeutung zuteil, welche eine entscheidene Rolle bei dem industriell sehr bedeutsamen Prozeß der Hydrodesulfurierung spielen. In diesem Prozeß werden die sulfidischen NiMo-, NiW- oder CoMo-Phasen als Katalysator bei der Entschwefelung und Hydrierung (HDS) von petrochemischen Produkten verwendet. Sie werden ebenfalls als Katalysatoren bei dem verwandten Prozeß der Hydrodenitrierung (HDN) eingesetzt. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuche zur Darstellung neuer Verbindungen wurden auch auf andere Übergangsmetalle wie zum Beispiel Mangan ausgeweitet. Bei den Synthesen wurden verschiedene Parameter wie die Art der Edukte, das Eduktverhältnis, die Aufheizrate, die Reaktionstemperatur, das Reaktionsmedium und die Menge und Konzentration des Lösungsmittels variiert. Dabei führte besonders die Variation des Reaktionsmediums, d.h. der Einsatz verschiedener Amine, zur Bildung neuer Verbindungen mit verschiedenen Übergangsmetall zu Molybdän Verhältnissen. Ein großer Vorteil der solvothermalen Synthese ist, daß sich durch die Variation der Synthesebedingungen die Verbindungen oftmals phasenrein und in guter Kristallinität erhalten lassen. Während bei der klassischen Synthese der HDS-Katalysatoren mehrere aufwendige Syntheseschritte notwendig sind, gelingt es mittels solvothermalen Methoden in einem Syntheseschritt Verbindungen zu erhalten, welche die erforderlichen Elemente enthalten.

Insgesamt konnten 16 neue Verbindungen mit der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Davon waren fünf NiMo-Phasen, vier NiW-, eine CoMo-, fünf MnMo- und eine MnW-Phase.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten neuen Verbindungen wurden mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse, einer EDX-Analyse und mit Pulverdiffraktogrammen untersucht. Die thermischen und optischen Eigenschaften der Verbindungen, die in großen Ausbeuten zugänglich waren, wurden mit DTA/TG-Experimenten und mit Hilfe von Raman- und IR-Messungen untersucht.

Die neuen Verbindungen

Bei Versuchen mit dem Lösungsmittel 1,2-Ethylendiamin (= en) wurden die neuen Verbindungen **Mn(en)₃MoS₄**, **Ni(en)₃WS₄** und **Mn(en)₃WS₄** synthetisiert. Die Verbindungen bestehen aus verzerrt oktaedrischen $[M(en)_3]^{2+}$ -Kationen und tetraedrischen $[MoS_4]^{2-}$ - bzw. $[WS_4]^{2-}$ -Anionen. Die Nickelverbindung kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pna2_1$ und ist isostrukturell zu der bereits publizierten analogen Molybdänverbindung $Ni(en)_3MoS_4$. Im Unterschied dazu kristallisieren die beiden Manganverbindungen in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pbca$ und sind isostrukturell zu der Cobaltverbindung $Co(en)_3MoS_4$. Die Übergangsmetallatome in den $[M(en)_3]^{2+}$ -Kationen sind verzerrt oktaedrisch von drei 1,2-Ethylendiamin-Molekülen umgeben (Abb. 8.1). Die in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisierenden Verbindungen unterscheiden sich

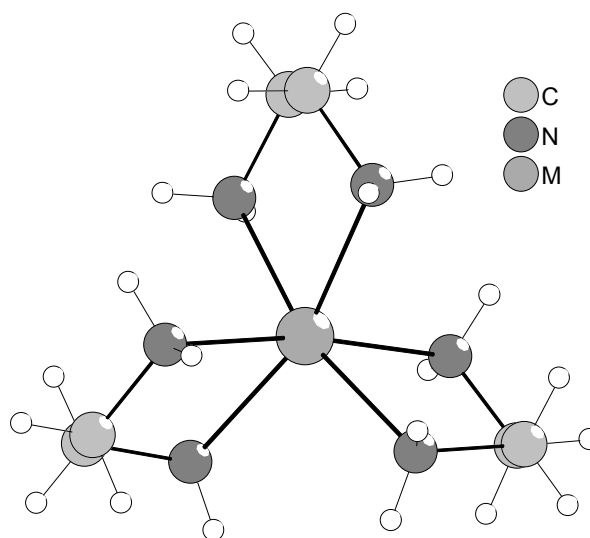


Abb. 8.1: Das $[M(en)_3]^{2+}$ -Kation

auch bezüglich der Konformation ihrer $[M(en)_3]^{2+}$ -Kationen. So liegen die Kationen in der Nickelverbindung, welche in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, in der $le^2ob-\Lambda(\lambda\delta\delta)$ -Konformation vor (ohne Berücksichtigung der Splitlagen). Die Kationen in den beiden Manganverbindungen liegen jeweils in den Konformationen $le^3-\Lambda(\delta\delta\delta)$ und $le^3-\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ vor, welche ein Enantiomerenpaar bilden. Die thermischen Eigenschaften der en-Verbindungen wurden mit DTA- und TG-Experimenten gründlich untersucht und die Zersetzungsprodukte mit ESEM/EDX-Analysen und Pulverdiffraktogrammen charakterisiert. Dabei waren bei den Zersetzungsprodukten von $Ni(en)_3MoS_4$ Unterschiede in Abhängigkeit von der Reaktionsatmosphäre zu erkennen. Unter Argonatmosphäre bilden sich als Hauptphasen Ni_3S_2 und MoS_2 . Dabei wird kein homogenes Gemisch gebildet, sondern die zwei Phasen sind deutlich voneinander separiert wie die ESEM-Untersuchungen beweisen. In einer evakuierten Quarzampulle bildet sich hingegen ein homogenes Gemisch von $NiS_{1.03}$ und amorphem oder nanokristallinem MoS_2 . In

den Zersetzungsprodukten der Verbindungen $\text{Co(en)}_3\text{MoS}_4$ und $\text{Mn(en)}_3\text{MoS}_4$ wird keine Anhäufung eines Elementes beobachtet. D.h. es liegt ein homogenes Gemisch vor. Auffällig ist, daß bei den unter Argonatmosphäre zersetzten Verbindungen immer schwefelärmere Phasen als in einer evakuierten Quarzampulle gebildet werden. Eine Ausnahme bildet die Manganverbindung $\text{Mn(en)}_3\text{MoS}_4$, bei der in beiden Atmosphären MnS-Phasen gebildet werden, da keine schwefelärmere MnS-Verbindung unter den Bedingungen existent ist.

Bei Versuchen, die Synthese der Verbindung $\text{Ni(en)}_3\text{WS}_4$ zu optimieren, wurde aus $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ ohne weiteren Schwefelzusatz in 1,2-Ethylendiamin das Oxothiomolybdat $\text{Ni(en)}_3\text{WOS}_3$ erhalten. $\text{Ni(en)}_3\text{WOS}_3$ kristallisiert im Unterschied zu den reinen Thiomolybdaten und -wolframaten in einer monoklinen Raumgruppe ($\text{P2}_1/\text{n}$).

Die Verwendung von wasserfreiem Nickelbromid statt des sonst bei der Synthese der Verbindungen $\text{Ni(en)}_3\text{MoS}_4$ und $\text{Ni(en)}_3\text{WS}_4$ verwendeten wasserhaltigen $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ führte zu dem Einbau von Bromid-Anionen in die Struktur. Die Verbindungen $[\text{Ni(en)}_3]_3[\text{MoS}_4]\text{Br}_2 \cdot 2 \text{en}$ und $[\text{Ni(en)}_3]_3[\text{WS}_4]\text{Br}_2 \cdot 2 \text{en}$ sind isostrukturell und

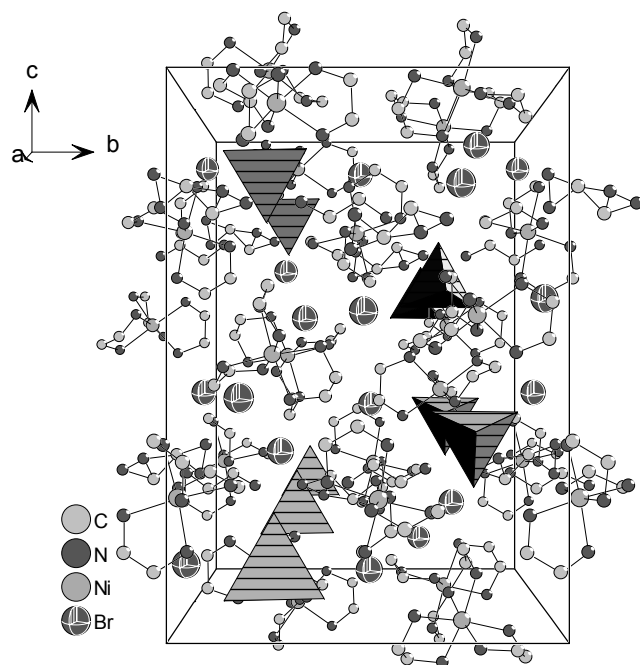


Abb. 8.2: Kristallstruktur von $[\text{Ni(en)}_3]_3[\text{MoS}_4]\text{Br}_2 \cdot 2 \text{en}$ mit Blick entlang der a-Achse

kristallisieren in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe $\text{P2}_12_12_1$. Es liegen verzerrt oktaedrische $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$ -Kationen, tetraedrische $[\text{MoS}_4]^{2-}$ - bzw. $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anionen und isolierte Bromid-Anionen sowie zwei Solvensmoleküle vor (Abb. 8.2). Die $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$ -Kationen in den beiden Verbindungen bilden jeweils Enantiomerenpaare. So liegt z.B. das Kation um Ni1 in der Mo-Verbindung in der $1e1^3-\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ -Konformation vor und in der Wolframverbindung in der dazu spiegelbildlichen $1e1^3-\Lambda(\delta\delta\delta)$ -

Konformation. Die isolierten Bromid-Anionen sind ebenso wie die Thiometallatanionen über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Kationen verknüpft.

Bei Verwendung des dreizähligen Liganden Diethylentriamin (= dien) als Reaktionsmedium wurden die Verbindungen **Ni(dien)₂[Mo₂O₂S₆]**, **Mn(dien)₂[MoS₄]** und **Mn(dien)₂[Mo₂O₂S₆]** synthetisiert. Die beiden Oxothiomolybdate Ni(dien)₂[Mo₂O₂S₆] und Mn(dien)₂[Mo₂O₂S₆] sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Die Verbindung Mn(dien)₂[MoS₄] kristallisiert hingegen in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe I $\bar{4}$. Bei den beiden Oxothiomolybdaten wurde auch ein anderes Übergangsmetall- zu Molybdän-Verhältnis erreicht als in den Tetrathiometallaten. Die Übergangsmetallatome in den isolierten [M(dien)₂]²⁺-

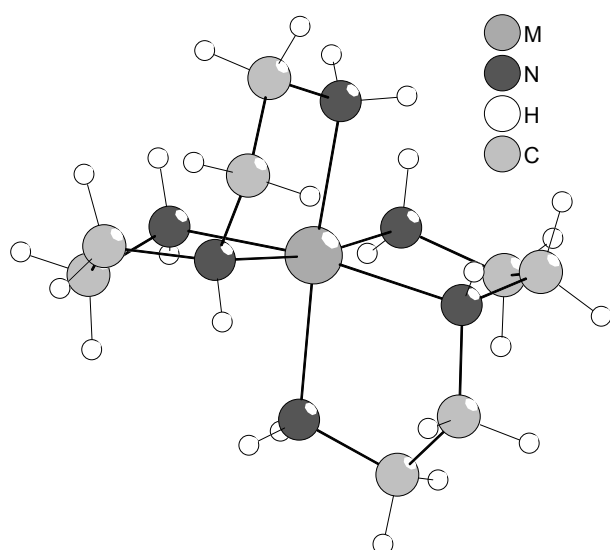


Abb. 8.3: Struktur des [M(dien)₂]²⁺-Kations

eine η^2 -S₂²⁻-Gruppe und an die zentralen μ_2 -S-Atome gebunden (s. Abb. 8.4). Die [Mn(dien)₂]²⁺-Kationen sind die beiden ersten strukturell charakterisierten bis-dien-Mangankomplexe.

Kationen (M = Ni, Mn) sind verzerrt oktaedrisch von zwei dien-Molekülen umgeben. In den Oxothiomolybdaten liegen die [M(dien)₂]²⁺-Kationen als *u-fac*-Isomer vor (Abb. 8.3) und in der Verbindung Mn(dien)₂[MoS₄] ist das Kation ein *meridionales* Isomer. Die [Mo₂O₂S₆]²⁻-Anionen bestehen aus einem [Mo₂O₂S₂]²⁺-Gerüst, welches durch zwei terminale η^2 -S₂²⁻ Gruppen komplettiert wird. Jedes Molybdän-Atom ist also an ein Sauerstoffatom,

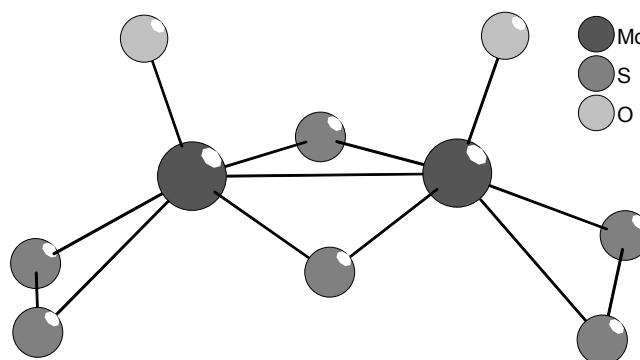


Abb. 8.4: Das [Mo₂O₂S₆]²⁻-Anion

Der Einsatz von wasserfreiem Übergangs(II)metallbromid und Diethylentriamin als Lösungsmittel führte zur Kristallisation der bromhaltigen Verbindungen **[Ni(dien)₂]₂[MoS₄]Br₂** und **[Mn(dien)₂]₂[MoS₄]Br₂**. Beide Verbindungen sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Abb. 8.5). Die

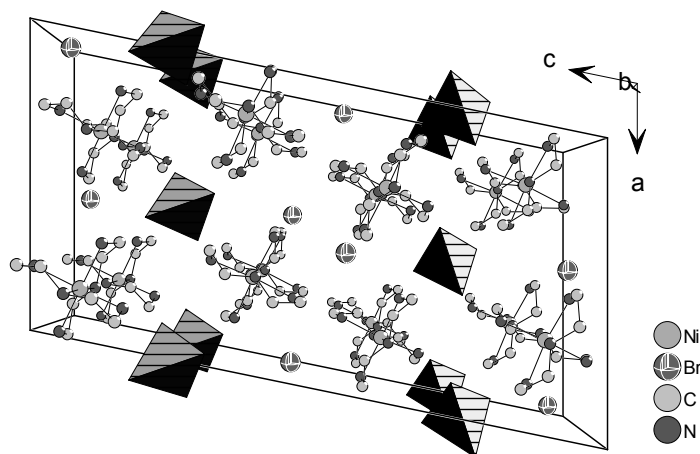


Abb. 8.5: Kristallstruktur von **[Ni(dien)₂]₂[MoS₄]Br₂** mit Blick entlang der b-Achse

Struktur der Verbindungen ist aus verzerrt oktaedrischen **[M(dien)₂]²⁺**-Kationen (M = Ni, Mn), den tetraedrischen **[MoS₄]²⁻**-Anionen und isolierten Bromid-Anionen aufgebaut. Die beiden Kationen liegen als *mer*-Isomere vor. Wie auch bei den bromhaltigen Verbindungen mit 1,2-Ethylendiamin sind die Bromid- und die **[MoS₄]²⁻**-Anionen über Wasserstoff-

brückenbindungen mit den Kationen verbunden, wobei ein dreidimensionales Netz ausgebildet wird.

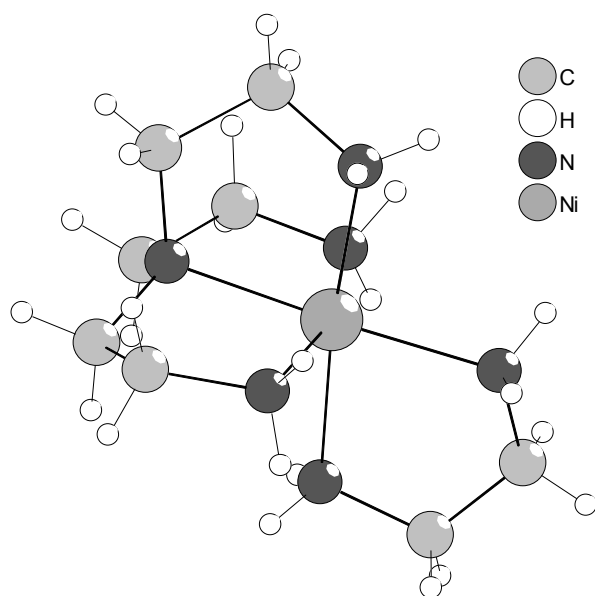


Abb. 8.6: Struktur des **[Ni(tren)(en)]²⁺**-Kations

Alle Versuche, mit Lösungsmittelgemischen eine Verknüpfung der isolierten Kationen zu erreichen, führten nicht zum Erfolg. Statt dessen wurde die Verbindung **[Ni(tren)(en)]MoS₄** erhalten (tren = Tris(2-aminoethyl)amin). Die Struktur besteht aus isolierten **[Ni(tren)(en)]²⁺**-Kationen und den tetraedrischen **[MoS₄]²⁻**-Anionen. Das Nickelatom ist in einer verzerrt oktaedrischen Koordination von einem bidentaten en-

Molekül sowie von einem tetradentaten tren-Molekül (Abb. 8.6).

Der Ligand Tris(2-aminoethyl)amin ist durch seine variable Koordinationsfähigkeit ein interessantes Reaktionsmedium für solvothermale Synthesen. In dem Tetrathiowolfram **[Ni(tren)₂]WS₄** liegt das Nickelatom in einer verzerrt oktaedrischen Koordination von zwei tren-Molekülen, welche tridentat an das Übergangsmetall gebunden sind, vor. Dabei ist eine primäre Aminogruppe pro tren-Molekül nicht an das Ni-Atom gebunden. Eine alternative Beschreibung des **[Ni(tren)₂]²⁺**-Kations (s. Abb. 8.7) geht von dem bereits beschriebenen **[Ni(dien)₂]²⁺**-Kation aus, an welches an dem sekundären N-Atom ein weiterer 2-Aminoethylrest gebunden ist.

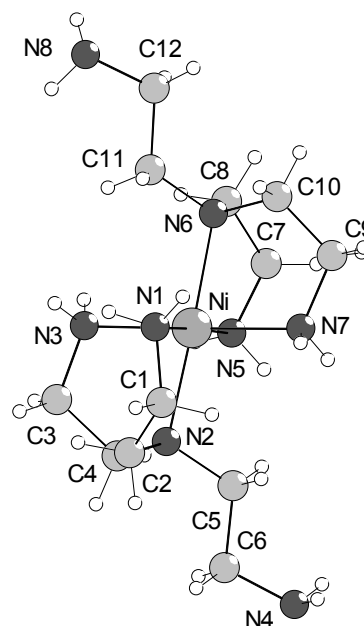


Abb. 8.7: Struktur des **[Ni(tren)₂]²⁺**-Kations

Eine andere Bindungsart der tren-Moleküle liegt in der Verbindung **[Co₂(tren)₃](MoS₄)₂** vor. Die Co-Atome sind an ein tren-Molekül tetradentat gebunden, was zur Ausbildung von Co(tren)-Einheiten führt. Zwei dieser Co(tren)-Einheiten sind über ein weiteres tren-Molekül zu dem dimeren **[Co₂(tren)₃]⁴⁺**-Kation miteinander verbunden (Abb. 8.8). Die Co-Atome in der Verbindung sind in einer trigonal bipyramidalen Koordination von den N-Atomen der Liganden. Dabei sind drei N-Atome des tetradentat gebundenen tren-Moleküls in der äquatorialen Position und das tertiäre N-Atom sowie das primäre N-Atom des verbrückenden tren-Moleküls befinden sich in der axialen Stellung.

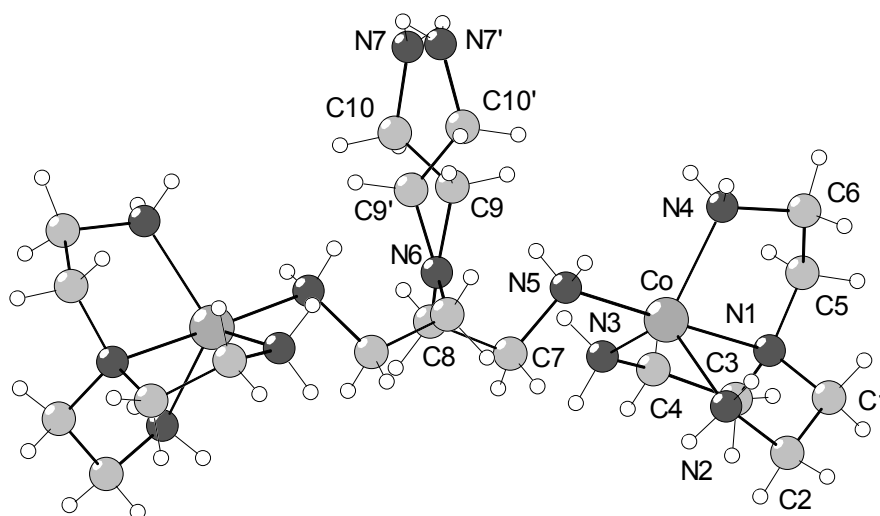


Abb. 8.8: Struktur des **[Co₂(tren)₃]⁴⁺**-Kations

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen isolierten Kationen liegen in den beiden Oxothiomolybdaten $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 2.75 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3](\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6)_2 \cdot 1.30 \text{ H}_2\text{O}$ polymere kationische $[\text{M}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kationen (M= Ni, Mn) vor. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, sind aber nicht isostrukturell. Die Gegenionen in den Verbindungen sind die bereits beschriebenen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen. Die Ni-Atome in den $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kationen weisen unterschiedliche Koordinationen durch die tren-Moleküle auf. Die Atome Ni1 und Ni3 sind von zwei tren-Molekülen tridentat koordiniert (analog zum Bindungsmodus im $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kation). An das Ni2-Atom ist ein tren-Molekül tetradentat gebunden und die beiden ungebundenen primären Aminogruppen der tridentat an Ni1 und Ni3 gebundenen tren-Moleküle vervollständigen die oktaedrische Koordination (Abb. 8.9).

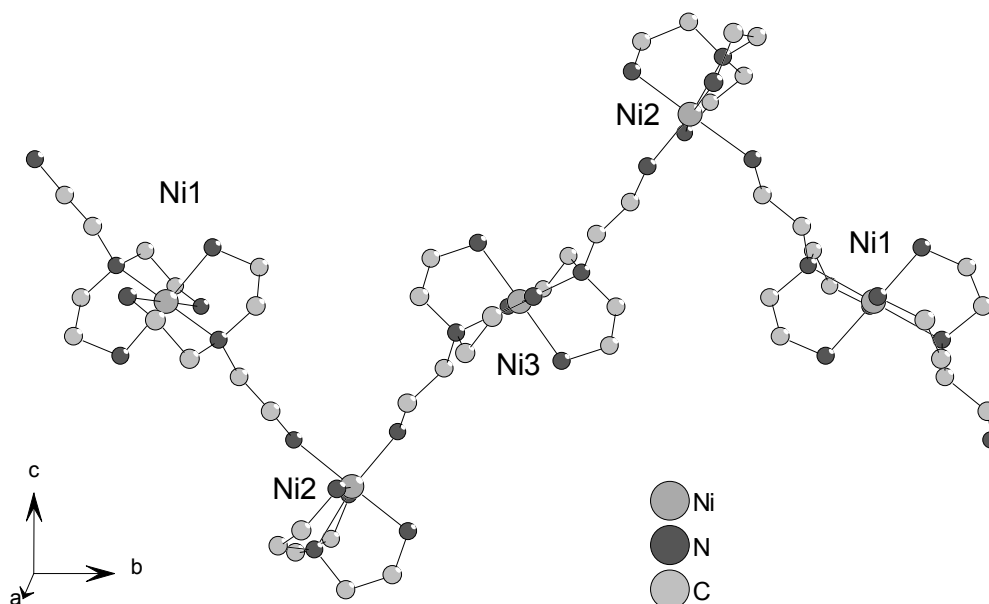


Abb. 8.8: Ausschnitt aus der $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kette

In der asymmetrischen Einheit der Manganverbindung befinden sich zwei kationische Ketten, wobei die Koordination der Mn-Atome ähnlich ist wie bei der Nickelverbindung. Zwei Mn-Atome sind tridentat von jeweils zwei tren-Molekülen koordiniert und an die beiden anderen Mn-Atome ist je ein Aminmolekül tetradentat gebunden und die sechsfache Koordination wird durch verbleibenden primären Aminogruppen der tridentat gebundenen tren-Moleküle erreicht. Ungewöhnlich ist die trigonal prismatische Koordination um das Mn1-Atom durch die N-Atome, während die anderen Mn-Atome sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordination befinden.

Die Unterschiede zwischen der Nickel- und der Manganverbindung werden bei dem Verlauf der Ketten deutlich. Die $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ - und die $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten verlaufen zwar beide zick-zack-förmig in der (100)-Ebene. Bei der Ni-Kette wechselt der Richtungsverlauf aber an jedem zweiten Ni-Atom, wohingegen die Mn-Kette aus geometrischen Gründen an jedem Mn-Atom die Richtung ändert (s. Abb. 8.8 und 8.9).

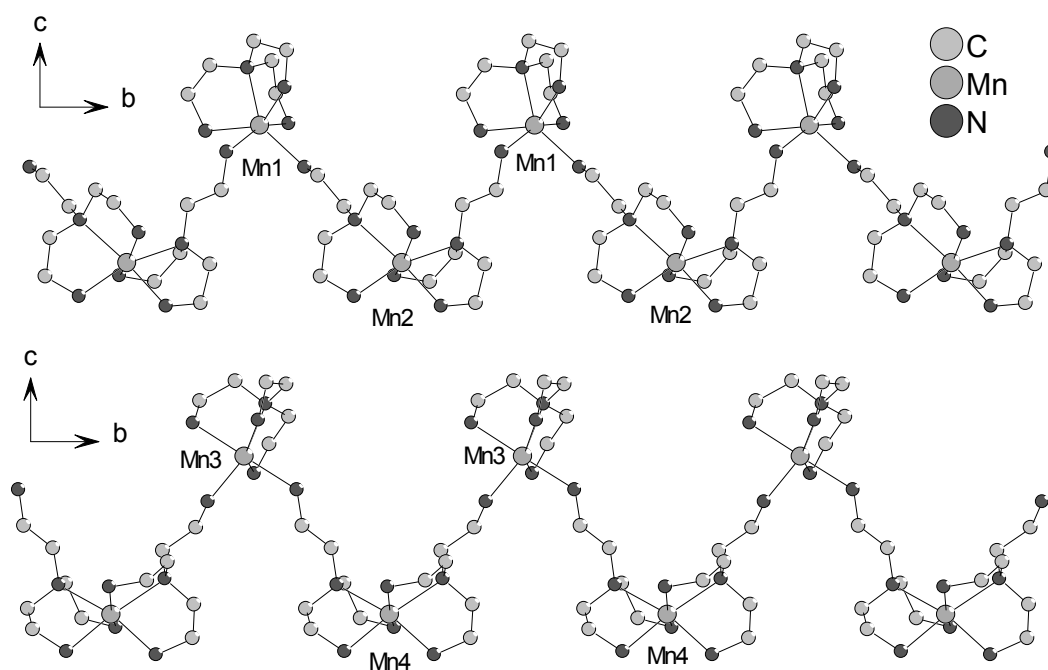


Abb. 8.9: Ausschnitte aus den beiden $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3]_n^{4+}$ -Ketten

Bei den thermischen Abbaureaktionen der untersuchten Verbindungen wird meistens nanokristallines MoS_x bzw. WS_x erhalten. Im Unterschied dazu sind die M_xS_y -Phasen ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) oft gut kristallin. Dies ist insoweit bemerkenswert da das Übergangsmetall in den Ausgangsverbindungen nicht direkt an Schwefel gebunden ist. Erstaunlich ist auch, daß die thermische Zersetzung zu Produkten führt, welche in erheblichen Ausmaß mit C-, H-, N-Resten der Amine kontaminiert sind. Der durch die DTA- und TG-Kurven scheinbar simple Zersetzungsmechanismus ist in Wirklichkeit wesentlich komplexer und ohne komplementäre Untersuchungen nicht leicht zu verstehen. In den IR- und Ramanspektren werden die erwarteten Banden der $[\text{MoS}_4]^{2-}$ - bzw. der $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen beobachtet. Lediglich die Spektren der beiden Verbindungen mit polymeren Kationen zeigen ein unerwartet breites Signal bei der $\text{Mo}=\text{O}$ -Schwingung. Auch die Resonanzen der kationischen C-C- und C-N-Valenzschwingungen und die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden sind in den Spektren deutlich zu erkennen.

Anregungen für die Zukunft

Nachdem eine Vielzahl von Übergangsmetallthiomolybdaten und –wolframten dargestellt werden konnte ist es an der Zeit, diese in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen auf ihre katalytischen Eigenschaften bezüglich der möglichen Verwendung als HDS-Katalysatoren zu untersuchen. Dabei sollten auch die thermischen Abbauprodukte bei den Untersuchungen berücksichtigt werden. Die solvothermale Synthese ermöglicht die Darstellung von Verbindungen mit den gewünschten Elementen mit relativ einfachen Mitteln. Bei positiven Ergebnissen der Untersuchungen zu den katalytischen Eigenschaften sind Versuche nötig, die Verbindungen mit eventuellen Trägermaterialien zusammen zu synthetisieren. Weitere thermische Untersuchungen sind notwendig, um die Bildung der Übergangsmetallsulfide in unterschiedlichen Reaktionsatmosphären besser zu verstehen.

Die stark ausgeprägte Tendenz des Molybdäns zur Bildung isolierter Anionen wird anhand der vorgestellten Verbindungen deutlich. Alle Versuche mit unterschiedlichen Übergangsmetallen führten nicht zu der Verknüpfung der anionischen und kationischen Teilstrukturen. Der Einsatz von komplexeren Aminen führte aber schon zu der Bildung polymerer kationischer Strukturen. Der Einsatz anderer Amine und Übergangsmetalle sollte den Zugang zu weiteren Verbindungen mit interessanten Strukturen ermöglichen. Dabei sollte der Schwerpunkt auf mehrzählige Aminmoleküle, welche ähnlich dem Tris(2-aminoethyl)amin aufgebaut sind, gelegt werden. Die Verwendung zwei- und dreizähliger Liganden führt bei der Verwendung von Metallen, die die oktaedrische Koordination bevorzugen, meistens zur Bildung der sehr stabilen isolierten $[M(en)_3]^{2+}$ - und $[M(dien)_2]^{2+}$ -Kationen. Dahingegen kann die Synthese mit vier- oder mehrzähligen Liganden zur Bildung möglicher netzwerkartiger Strukturen führen.

9. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich den Menschen danken, die mir bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit hilfreich zur Seite standen.

Ein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas sowie für die vielen motivierenden Diskussionen.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft bei der Beseitigung temporärer Probleme sowie für die immer gute Arbeitsatmosphäre. Besonders hervorheben möchte ich die Laborkollegen aus den Räumen 110 und 306, Frank Wendland, Dragan Pitzschke, Dr. Herme Rijnberk und Lars Engelke, für ihre Hilfsbereitschaft bei allen praktischen und theoretischen Dingen im Labor.

Ein besonderer Dank gebührt Ralph Stähler für seine immerwährende Unterstützung inner- und außerhalb der Universität.

Bei Dr. Christian Näther möchte ich mich für die große Hilfe bei allen Fragen zur Einkristallstrukturanalyse bedanken.

Für die Hilfe bei der Charakterisierung der Proben geht der Dank an Inke Jeß (Einkristallstrukturanalyse), Oliver Riemenschneider (ESEM) und Uschi Cornelissen (Spektroskopie und CHN-Analysen).

Großer Dank gilt ebenfalls den Damen aus dem Sekretariat und den Mitarbeitern der Werkstatt sowie allen anderen Institutsangehörigen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Ich danke auch meinen Eltern für deren große Unterstützung während der Jahre des Studiums und der Promotion.

10. Anhang

Meßprotokoll von $\text{Mn(en)}_3\text{MoS}_4$

Tab. 1

Verbindung:	$\text{Mn(en)}_3\text{MoS}_4$
Formel:	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3\text{MoS}_4$
Kristall-Farbe, -Habitus:	Rote Polyeder
Kristallformat:	0.2 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	459.43 g/mol
Raumgruppe:	orthorhombisch Pbc _a IT.-Nr.: 61
Berechnete Dichte:	1.708 g/cm ³
F(000):	1864
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 143 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $25^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
	a = 15.006 (3) Å
	b = 14.433 (3) Å
	c = 16.496 (3) Å
	V = 3572.7 (12) Å ³
	Z = 8
	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$

Datensammlung

Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	36 Reflexe im Bereich von $22^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $0 \leq h \leq 19$ $-20 \leq k \leq 0$ $-4 \leq l \leq 23$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 4.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	6190 gemessene Reflexe 1 systematisch ausgelöschter Reflex 5148 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 5148 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3465 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	15.7
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0258$
Absorptionskorrektur:	keine, $\mu = 1.87 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 Mo-, 1 Mn-, 4 S-, 6 N, 6 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	24 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	163 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	31.6	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} = 0.97 Å) (d _{N-H} 0.90 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{ISO} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0505 \cdot P)^2 + 0.4363 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.75 / Min.: -0.97 e/Å ³	
R1 für 3465 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	= 0.0338
R1 für alle 5148 Reflexe		= 0.0762
wR2 für 3465 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0836
wR2 für alle 5148 Reflexe		= 0.0935
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.012
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.012
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 11 gefundenen Reflexen im Bereich von 9° ≤ 2θ ≤ 24°. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 11 Reflexprofilen im Bereich von 10° ≤ 2θ ≤ 25° kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mo	6775 (1)	4556 (1)	3923 (1)	30 (1)
S(1)	7965 (1)	3684 (1)	3899 (1)	70 (1)
S(2)	5608 (1)	3670 (1)	4009 (1)	46 (1)
S(3)	6661 (1)	5354 (1)	2795 (1)	49 (1)
S(4)	6800 (1)	5453 (1)	4983 (1)	65 (1)
Mn	6540 (1)	2592 (1)	6447 (1)	30 (1)
N(1)	7701 (2)	1651 (2)	6795 (2)	36 (1)
C(1)	8517 (2)	2217 (2)	6820 (2)	40 (1)
C(2)	8555 (2)	2844 (2)	6085 (2)	43 (1)
N(2)	7753 (2)	3434 (2)	6052 (1)	36 (1)
N(3)	6381 (2)	1946 (2)	5204 (1)	41 (1)
C(3)	5599 (3)	1333 (3)	5205 (2)	70 (1)
C(4)	5543 (3)	807 (3)	5981 (2)	69 (1)
N(4)	5503 (2)	1444 (2)	6673 (2)	47 (1)
N(5)	6481 (2)	3154 (2)	7741 (1)	37 (1)
C(5)	5795 (2)	3888 (2)	7778 (2)	48 (1)
C(6)	5797 (2)	4451 (2)	6999 (2)	45 (1)
N(6)	5628 (2)	3853 (2)	6296 (2)	43 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

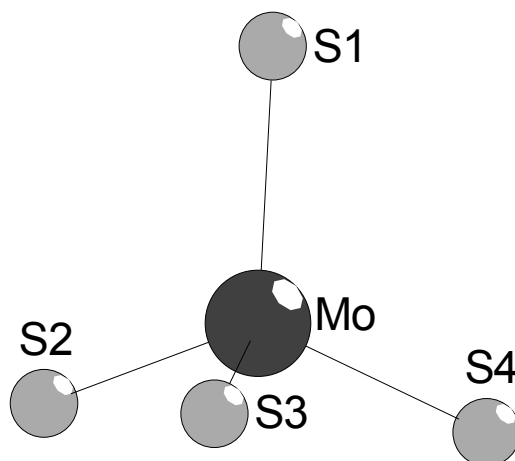
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo	33 (1)	34 (1)	22 (1)	-1 (1)	-1 (1)	-4 (1)
S(1)	54 (1)	114 (1)	41 (1)	6 (1)	1 (1)	38 (1)
S(2)	48 (1)	39 (1)	50 (1)	12 (1)	-12 (1)	-15 (1)
S(3)	56 (1)	54 (1)	39 (1)	20 (1)	1 (1)	-8 (1)
S(4)	97 (1)	55 (1)	44 (1)	-22 (1)	1 (1)	-22 (1)
Mn	34 (1)	27 (1)	28 (1)	-2 (1)	0 (1)	1 (1)
N(1)	46 (1)	33 (1)	30 (1)	1 (1)	2 (1)	7 (1)
C(1)	34 (1)	49 (2)	38 (2)	1 (1)	-3 (1)	6 (1)
C(2)	39 (2)	52 (2)	38 (2)	-1 (1)	9 (1)	-3 (1)
N(2)	43 (1)	36 (1)	29 (1)	3 (1)	-1 (1)	-5 (1)
N(3)	58 (2)	38 (1)	28 (1)	2 (1)	-5 (1)	3 (1)
C(3)	90 (3)	76 (3)	44 (2)	-3 (2)	-22 (2)	-29 (2)
C(4)	98 (3)	49 (2)	58 (2)	-5 (2)	-7 (2)	-34 (2)
N(4)	46 (2)	49 (2)	45 (2)	3 (1)	-1 (1)	-12 (1)
N(5)	49 (1)	33 (1)	29 (1)	2 (1)	4 (1)	0 (1)
C(5)	54 (2)	52 (2)	37 (2)	-7 (2)	15 (1)	10 (2)
C(6)	44 (2)	31 (1)	59 (2)	1 (1)	5 (2)	10 (1)
N(6)	44 (1)	40 (1)	43 (1)	5 (1)	2 (1)	8 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1A)	7600	1393	7283	44
H(1B)	7761	1194	6428	44
H(1C)	9036	1816	6828	48
H(2C)	8523	2589	7310	48
H(3C)	9083	3231	6113	52
H(4C)	8593	2472	5596	52
H(2A)	7672	3644	5544	43
H(2B)	7822	3925	6382	43
H(3A)	6311	2393	4829	50
H(3B)	6873	1619	5078	50
H(5C)	5641	902	4755	84
H(6C)	5063	1699	5135	84
H(7C)	5015	418	5976	82
H(8C)	6060	408	6034	82
H(4A)	5628	1140	7136	56
H(4B)	4954	1690	6716	56
H(5A)	6343	2695	8088	44
H(5B)	7015	3387	7883	44
H(9C)	5913	4292	8235	57
H(10C)	5213	3609	7855	57
H(11C)	5342	4927	7029	54
H(12C)	6370	4754	6936	54
H(6A)	5754	4155	5833	51
H(6B)	5052	3677	6284	51



Tab. 5 Geometrieparameter $[\text{MoS}_4]^{2-}$

Bindungsabstände [Å]

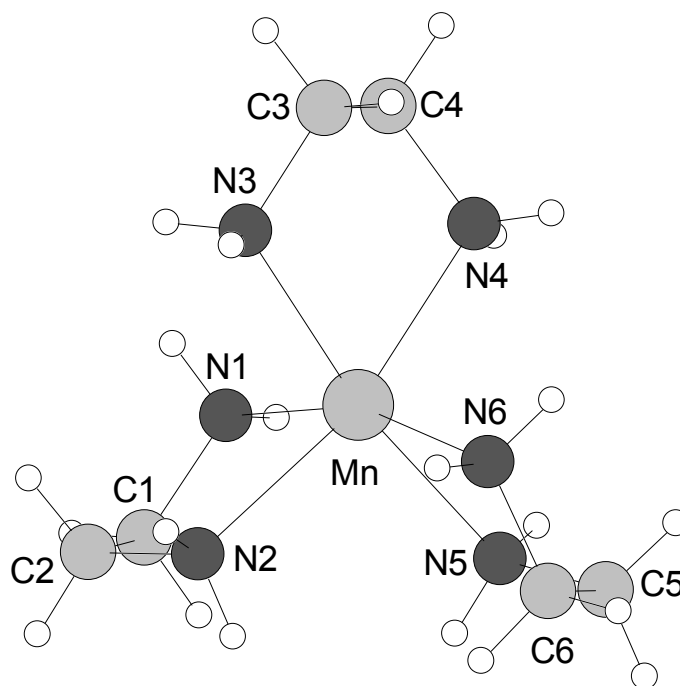
Mo - S(2)	2.1738 (9)	Mo - S(4)	2.1754 (9)
Mo - S(1)	2.1848 (10)	Mo - S(3)	2.1938 (9)

Bindungswinkel [°]

S(2) - Mo - S(4)	108.15 (4)	S(2) - Mo - S(1)	108.72 (5)
S(4) - Mo - S(1)	110.04 (5)	S(2) - Mo - S(3)	107.55 (3)
S(4) - Mo - S(3)	111.74 (4)	S(1) - Mo - S(3)	110.54 (4)

Tab. 6 intermolekulare S...H Kontakte

<i>D-H</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	$\angle DHA$	<i>d(D...A)</i>	<i>A</i>
N1-H1A	0.900	2.723	149.26	3.527	S1 [x, -y+1/2, z+1/2]
N1-H1A	0.900	3.011	132.53	3.679	S3 [x, -y+1/2, z+1/2]
N1-H1B	0.900	2.694	155.57	3.534	S4 [-x+3/2, y-1/2, z]
N2-H2A	0.900	2.750	154.84	3.585	S1
N2-H2B	0.900	2.668	150.37	3.479	S3 [-x+3/2, -y+1, z+1/2]
N3-H3A	0.900	2.518	160.60	3.381	S2
N3-H3B	0.900	2.612	167.58	3.496	S4 [-x+3/2, y-1/2, z]
N4-H4A	0.900	2.869	143.18	3.630	S3 [x, -y+1/2, z+1/2]
N5-H5A	0.900	2.721	168.97	3.609	S2 [x, -y+1/2, z+1/2]
N5-H5B	0.900	2.696	153.39	3.524	S3 [-x+3/2, -y+1, z+1/2]
N6-H6A	0.900	2.818	149.53	3.622	S4

Tab. 7 Geometrieparameter [Mn(en)₃]²⁺

Bindungsabstände [Å]

Mn - N(3)	2.264 (2)	Mn - N(1)	2.282 (2)
Mn - N(2)	2.283 (2)	Mn - N(5)	2.286 (2)
Mn - N(6)	2.292 (2)	Mn - N(4)	2.304 (3)
N(1) - C(1)	1.473 (4)	C(1) - C(2)	1.514 (4)
C(2) - N(2)	1.476 (4)	N(3) - C(3)	1.470 (5)
C(3) - C(4)	1.490 (5)	C(4) - N(4)	1.468 (4)
N(5) - C(5)	1.478 (4)	C(5) - C(6)	1.519 (4)
C(6) - N(6)	1.467 (4)		

Bindungswinkel [°]

N(3) - Mn - N(1)	93.60 (9)	N(3) - Mn - N(2)	92.58 (9)
N(1) - Mn - N(2)	77.28 (9)	N(3) - Mn - N(5)	170.98 (10)
N(1) - Mn - N(5)	90.34 (9)	N(2) - Mn - N(5)	96.21 (9)
N(3) - Mn - N(6)	99.57 (9)	N(1) - Mn - N(6)	162.96 (9)
N(2) - Mn - N(6)	91.29 (10)	N(5) - Mn - N(6)	78.24 (9)
N(3) - Mn - N(4)	77.26 (10)	N(1) - Mn - N(4)	92.68 (10)
N(2) - Mn - N(4)	165.36 (9)	N(5) - Mn - N(4)	94.46 (9)
N(6) - Mn - N(4)	100.69 (10)	C(1) - N(1) - Mn	108.17 (17)
N(1) - C(1) - C(2)	109.9 (2)	N(2) - C(2) - C(1)	110.1 (2)
C(2) - N(2) - Mn	109.47 (18)	C(3) - N(3) - Mn	109.3 (2)
N(3) - C(3) - C(4)	110.7 (3)	N(4) - C(4) - C(3)	110.6 (3)
C(4) - N(4) - Mn	107.3 (2)	C(5) - N(5) - Mn	108.62 (19)
N(5) - C(5) - C(6)	110.3 (2)	N(6) - C(6) - C(5)	110.7 (2)
C(6) - N(6) - Mn	106.10 (18)		

Meßprotokoll von Ni(en)₃WS₄**Tab. 1**

Verbindung:	Ni(en) ₃ WS ₄		
Formel:	Ni(H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₃ WS ₄		
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe-orange Quader		
Kristallformat:	0.12 mm · 0.02 mm · 0.05 mm		
Molekulargewicht:	551.11 g/mol		
Raumgruppe:	orthorhombisch	Pna2 ₁	IT.-Nr.: 33
Berechnete Dichte:	2.082 g/cm ³		
F(000):	1072		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 128 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 20° ≤ 2θ ≤ 33°		
	a = 16.159 (3)	Å	α = β = γ = 90.0°
	b = 7.6697(12)	Å	
	c = 14.185 (2)	Å	
	V = 1758.0 (6)	Å ³	
	Z = 4		

Datensammlung

Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	40 Reflexe im Bereich von 23° ≤ 2θ ≤ 29°
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 52° 0 ≤ h ≤ 21 -10 ≤ k ≤ 2 -18 ≤ l ≤ 3
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 1.0 s / max.: 6.0 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.20 + 0.35 · tan θ)°, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	3503 gemessene Reflexe
	1 systematisch ausgelöschter Reflex
	2711 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	2711 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	2059 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)

Durchschnittliches I/σ(I) 22.77

R_{int}: Σ |F_o² - (F_o²)_{mean}| / [Σ F_o²] = 0.0194

Absorptionskorrektur: Psiscan mit X-Red / X-Shape; T_{min}: 0.2820, T_{max}: 0.3905; μ = 8.08 mm⁻¹

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 W-, 1 Ni-, 4 S-, 6 N, 6 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	24 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	167 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	16.2	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} = 0.97 Å) (d _{N-H} 0.90 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{ISO} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0310 \cdot P)^2 + 6.1613 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.72 / Min.: -1.09 e/Å ³	
R1 für 2059 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0296
R1 für alle 2711 Reflexe		= 0.0573
wR2 für 2059 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0683
wR2 für alle 2711 Reflexe		= 0.0756
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.041
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.041
Restraints		1

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond V2.1; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 10 gefundenen Reflexen im Bereich von 13° ≤ 2θ ≤ 23°. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 10 Reflexprofilen im Bereich von 11° ≤ 2θ ≤ 25° kontrolliert.

Ein Kohlenstoffatom eines Chelat-Liganden ist in einer Positionen ungeordnet und wurde mit einem Splitmodell verfeinert. Das Kohlenstoffatom C1 wurde mit anisotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 70% verfeinert, das Kohlenstoffatom C1' wurde isotrop mit einer Besetzung von 30% verfeinert.

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der hier gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: 0.004 (14)).

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
W	8771 (1)	6345 (1)	4207 (1)	37 (1)
S(1)	9923 (2)	7778 (4)	4199 (5)	73 (1)
S(2)	8912 (2)	3980 (4)	3369 (2)	57 (1)
S(3)	7778 (2)	7930 (5)	3596 (2)	56 (1)
S(4)	8452 (2)	5554 (4)	5645 (2)	53 (1)
Ni	6231 (1)	2215 (2)	5185 (1)	34 (1)
N(1)	6068 (5)	958 (12)	3866 (7)	47 (2)
C(1)	6439 (14)	1990 (40)	3136 (16)	62 (6)
C(1')	5870 (40)	2440 (80)	3200 (40)	79 (16)
C(2)	6350 (12)	3840 (20)	3309 (10)	86 (5)
N(2)	6516 (5)	4329 (11)	4291 (10)	49 (2)
N(3)	6365 (6)	3793 (12)	6406 (7)	51 (2)
C(3)	5595 (7)	4807 (18)	6560 (9)	64 (4)
C(4)	4878 (7)	3665 (17)	6317 (9)	57 (3)
N(4)	4978 (5)	2978 (13)	5334 (6)	43 (2)
N(5)	6008 (5)	-127 (11)	5957 (7)	45 (2)
C(5)	6791 (7)	-1145 (13)	5975 (10)	49 (3)
C(6)	7526 (7)	98 (15)	6061 (9)	51 (3)
N(6)	7492 (5)	1358 (12)	5281 (7)	49 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

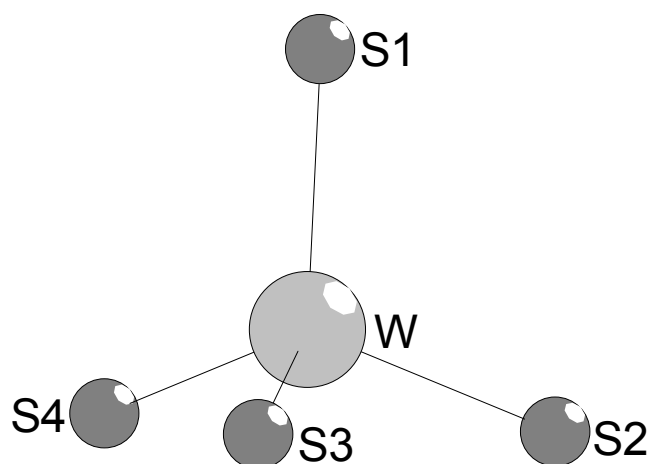
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W	40 (1)	39 (1)	33 (1)	-1 (1)	0 (1)	3 (1)
S(1)	53 (1)	57 (2)	109 (3)	2 (4)	-9 (3)	-17 (1)
S(2)	66 (2)	57 (2)	47 (2)	-19 (1)	-12 (1)	12 (1)
S(3)	56 (2)	68 (2)	44 (2)	9 (2)	6 (2)	21 (2)
S(4)	68 (2)	56 (2)	34 (1)	3 (1)	3 (1)	7 (1)
Ni	31 (1)	40 (1)	29 (1)	1 (1)	-1 (1)	-2 (1)
N(1)	42 (4)	63 (5)	37 (4)	0 (4)	0 (4)	0 (4)
C(1)	77 (14)	75 (14)	34 (9)	1 (11)	12 (10)	6 (12)
C(2)	127 (14)	86 (11)	43 (7)	29 (8)	6 (9)	12 (11)
N(2)	42 (4)	53 (4)	52 (7)	15 (6)	-3 (5)	-1 (3)
N(3)	55 (5)	61 (5)	37 (4)	-13 (5)	-10 (4)	9 (5)
C(3)	56 (6)	83 (9)	55 (7)	-38 (7)	-2 (6)	15 (7)
C(4)	48 (6)	74 (8)	50 (7)	-13 (7)	16 (5)	2 (6)
N(4)	35 (4)	48 (5)	45 (5)	1 (5)	3 (4)	-5 (4)
N(5)	43 (4)	53 (5)	40 (5)	4 (5)	6 (4)	3 (4)
C(5)	57 (6)	38 (5)	53 (6)	4 (5)	0 (6)	7 (5)
C(6)	48 (6)	54 (6)	52 (6)	-6 (6)	-11 (5)	14 (5)
N(6)	37 (4)	52 (5)	57 (6)	-1 (5)	0 (4)	3 (4)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1A)	6305	-104	3881	57
H(1B)	5525	821	3748	57
H(1C)	6182	1697	2538	74
H(2C)	7022	1699	3092	74
H(1'C)	5917	2028	2554	95
H(2'C)	5294	2788	3294	95
H(3C)	5791	4189	3146	103
H(4C)	6727	4467	2900	103
H(2A)	6207	5259	4449	59
H(2B)	7053	4620	4356	59
H(3A)	6466	3115	6911	61
H(3B)	6795	4524	6332	61
H(5C)	5593	5838	6164	77
H(6C)	5558	5174	7213	77
H(7C)	4368	4326	6363	69
H(8C)	4848	2701	6758	69
H(4A)	4851	3810	4910	51
H(4B)	4641	2060	5240	51
H(5A)	5847	128	6548	55
H(5B)	5605	-751	5677	55
H(9C)	6841	-1825	5402	59
H(10C)	6786	-1942	6506	59
H(11C)	7504	707	6660	61
H(12C)	8040	-553	6034	61
H(6A)	7650	851	4738	58
H(6B)	7828	2268	5397	58



Tab. 5 Geometrieparameter $[\text{WS}_4]^{2-}$

Bindungsabstände [Å]

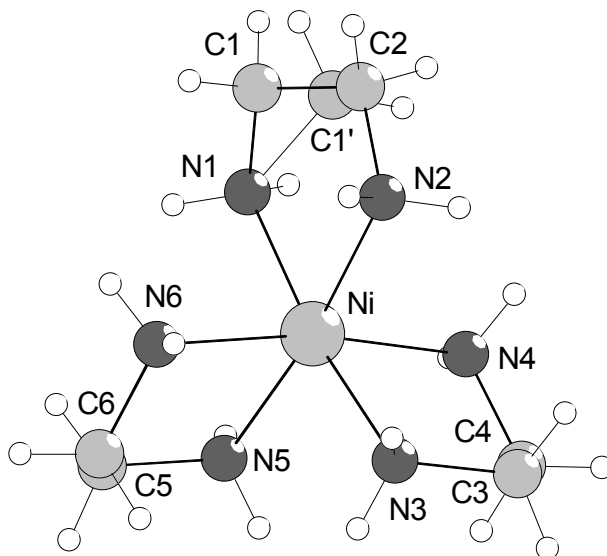
W	-	S(1)	2.162 (3)	W	-	S(2)	2.181 (3)
W	-	S(3)	2.190 (3)	W	-	S(4)	2.190 (3)

Bindungswinkel [°]

S(1)	-	W	-	S(2)	109.30 (16)	S(1)	-	W	-	S(3)	110.26 (14)
S(2)	-	W	-	S(3)	108.83 (13)	S(1)	-	W	-	S(4)	110.3 (2)
S(2)	-	W	-	S(4)	107.56 (13)	S(3)	-	W	-	S(4)	110.47 (12)

Tab. 6 intermolekulare $\text{S}\cdots\text{H}$ Kontakte

<i>D-H</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H..A)</i>	$\angle\text{DHA}$	<i>d(D..A)</i>	<i>A</i>	
N1-H1A	0.900	2.847	146.21	3.630	S3	[x, y-1, z]
N1-H1B	0.900	2.666	169.95	3.556	S2	[x-1/2, -y+1/2, z]
N1-H1B	0.900	2.996	112.65	3.444	S1	[x-1/2, -y+1/2, z]
N2-H2A	0.900	2.587	150.80	3.402	S1	[x-1/2, -y+3/2, z]
N2-H2B	0.900	2.995	148.21	3.789	S4	
N2-H2B	0.900	2.997	123.34	3.572	S3	
N3-H3A	0.900	2.688	145.18	3.465	S3	[-x+3/2, y-1/2, z+1/2]
N3-H3B	0.900	2.956	154.83	3.790	S4	
N4-H4A	0.900	2.807	153.05	3.632	S1	[x-1/2, -y+3/2, z]
N4-H4B	0.900	2.836	158.92	3.690	S4	[x-1/2, -y+1/2, z]
N4-H4B	0.900	3.011	125.04	3.604	S2	[x-1/2, -y+1/2, z]
N5-H5A	0.900	2.756	139.71	3.492	S2	[-x+3/2, y-1/2, z+1/2]
N5-H5B	0.900	2.834	154.05	3.664	S1	[x-1/2, -y+1/2, z]
N6-H6A	0.900	2.773	150.52	3.584	S3	[x, y-1, z]
N6-H6B	0.900	2.737	163.71	3.610	S4	

Tab. 7 Geometrieparameter [Ni(en)₃]²⁺**Bindungsabstände [Å]**

Ni - N(2)	2.109	(11)	Ni - N(4)	2.119	(8)
Ni - N(1)	2.122	(9)	Ni - N(3)	2.123	(9)
Ni - N(5)	2.134	(9)	Ni - N(6)	2.144	(8)
N(1) - C(1)	1.43	(3)	N(1) - C(1')	1.52	(6)
C(1) - C(2)	1.45	(3)	C(1') - C(2)	1.34	(6)
C(2) - N(2)	1.47	(2)	N(3) - C(3)	1.484	(13)
C(3) - C(4)	1.492	(17)	C(4) - N(4)	1.500	(15)
N(5) - C(5)	1.487	(13)	C(5) - C(6)	1.528	(15)
C(6) - N(6)	1.470	(15)			

Bindungswinkel [°]

N(2) - Ni - N(4)	93.2	(3)	N(2) - Ni - N(1)	81.1	(4)
N(4) - Ni - N(1)	95.4	(3)	N(2) - Ni - N(3)	91.7	(5)
N(4) - Ni - N(3)	81.9	(3)	N(1) - Ni - N(3)	172.2	(4)
N(2) - Ni - N(5)	172.8	(4)	N(4) - Ni - N(5)	91.2	(3)
N(1) - Ni - N(5)	92.8	(4)	N(3) - Ni - N(5)	94.5	(4)
N(2) - Ni - N(6)	93.8	(3)	N(4) - Ni - N(6)	170.5	(4)
N(1) - Ni - N(6)	92.0	(3)	N(3) - Ni - N(6)	91.5	(4)
N(5) - Ni - N(6)	82.5	(3)			
C(1) - N(1) - Ni	109.6	(11)	C(1') - N(1) - Ni	104	(2)
N(1) - C(1) - C(2)	112.1	(17)	C(2) - C(1) - N(1)	114	(4)
C(1') - C(2) - C(1)	42	(3)	C(1') - C(2) - N(2)	115	(3)
C(1) - C(2) - N(2)	113.2	(14)	C(2) - N(2) - Ni	109.5	(8)
C(3) - N(3) - Ni	109.5	(7)	N(3) - C(3) - C(4)	108.0	(10)
C(3) - C(4) - N(4)	109.7	(9)	C(4) - N(4) - Ni	107.0	(7)
C(5) - N(5) - Ni	107.9	(6)	N(5) - C(5) - C(6)	109.6	(8)
N(6) - C(6) - C(5)	108.7	(9)	C(6) - N(6) - Ni	106.6	(6)

Meßprotokoll von Mn(en)₃WS₄**Tab. 1**

Verbindung:	Mn(en) ₃ WS ₄
Formel:	Mn(H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₃ WS ₄
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Quader
Kristallformat:	0.12 mm · 0.04 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	547.34 g/mol
Raumgruppe:	orthorhombisch Pbc _a IT.-Nr.: 61
Berechnete Dichte:	2.305 g/cm ³
F(000):	2120
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 126 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 11° ≤ 2θ ≤ 34° a = 15.067 (3) Å b = 14.4239(12) Å c = 16.443 (3) Å V = 3573.6 (9) Å ³ Z = 8 α = β = γ = 90.0°

Datensammlung

Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	28 Reflexe im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 30°
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 52° 0 ≤ h ≤ 18 -17 ≤ k ≤ 0 -20 ≤ l ≤ 1
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 4.0 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	4202 gemessene Reflexe 1 systematisch ausgelöschter Reflex 3496 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3496 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 2255 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	13.9
R _{int} :	Σ [F _o ² - (F _o ²) _{mean}] / [Σ F _o ²] = 0.0296
Absorptionskorrektur:	Psiscan mit X-Red / X-Shape; T _{min} : 0.1368, T _{max} : 0.4482; μ = 7.60 mm ⁻¹

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 W-, 1 Mn-, 4 S-, 6 N, 6 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	24 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	163 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	21.4	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} = 0.97 Å) (d _{N-H} 0.90 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{ISO} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0323 \cdot P)^2 + 7.72 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.67 / Min.: -0.96 e/Å ³	
R1 für 2255 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	= 0.0318
R1 für alle 3496 Reflexe		= 0.0834
wR2 für 2255 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0698
wR2 für alle 3496 Reflexe		= 0.0799
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.018
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.018
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond V2.1; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 20 gefundenen Reflexen im Bereich von 15° ≤ 2θ ≤ 25°. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 20 Reflexprofilen im Bereich von 15° ≤ 2θ ≤ 24° kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
W	6785 (1)	4559 (1)	3913 (1)	34 (1)
S(1)	7988 (2)	3713 (2)	3890 (2)	80 (1)
S(2)	5633 (2)	3664 (1)	3996 (1)	54 (1)
S(3)	6659 (2)	5359 (2)	2787 (1)	57 (1)
S(4)	6794 (2)	5453 (2)	4977 (1)	77 (1)
Mn	6555 (1)	2587 (1)	6439 (1)	33 (1)
N(1)	7714 (4)	1647 (4)	6788 (4)	40 (2)
C(1)	8529 (5)	2208 (5)	6814 (5)	45 (2)
C(2)	8566 (5)	2835 (5)	6082 (5)	46 (2)
N(2)	7764 (4)	3431 (4)	6049 (4)	40 (1)
N(3)	6383 (5)	1947 (4)	5202 (4)	47 (2)
C(3)	5608 (8)	1351 (7)	5201 (5)	77 (3)
C(4)	5553 (8)	812 (6)	5978 (6)	73 (3)
N(4)	5519 (5)	1441 (4)	6670 (4)	53 (2)
N(5)	6486 (5)	3158 (4)	7732 (3)	43 (2)
C(5)	5800 (6)	3883 (6)	7768 (5)	54 (2)
C(6)	5797 (6)	4436 (5)	6993 (5)	50 (2)
N(6)	5625 (5)	3847 (4)	6296 (4)	47 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

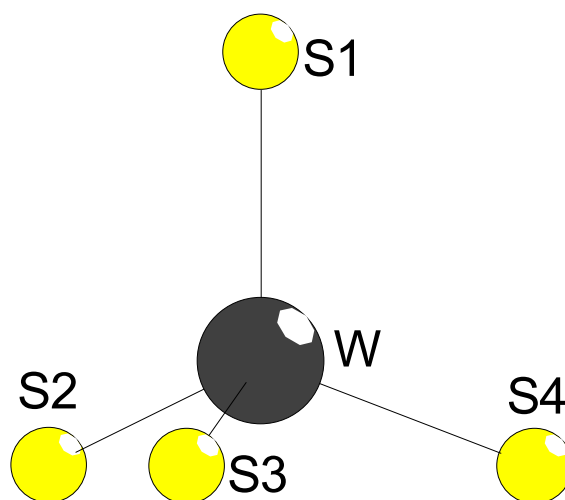
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W	37 (1)	40 (1)	26 (1)	0 (1)	-1 (1)	-4 (1)
S(1)	62 (2)	132 (2)	47 (1)	11 (2)	3 (1)	39 (2)
S(2)	60 (1)	46 (1)	55 (1)	12 (1)	-14 (1)	-16 (1)
S(3)	63 (2)	63 (1)	44 (1)	21 (1)	0 (1)	-9 (1)
S(4)	119 (2)	64 (1)	47 (1)	-24 (1)	2 (1)	-27 (2)
Mn	37 (1)	32 (1)	30 (1)	-1 (1)	0 (1)	0 (1)
N(1)	47 (4)	40 (3)	34 (3)	-1 (3)	0 (3)	9 (3)
C(1)	33 (4)	58 (5)	44 (4)	5 (4)	4 (4)	10 (4)
C(2)	41 (4)	57 (4)	41 (4)	-6 (4)	10 (4)	-5 (4)
N(2)	47 (4)	40 (3)	32 (3)	3 (3)	-4 (3)	-7 (3)
N(3)	60 (5)	42 (3)	39 (4)	2 (3)	-8 (3)	2 (3)
C(3)	102 (9)	82 (7)	46 (5)	-7 (5)	-28 (6)	-30 (6)
C(4)	89 (8)	62 (5)	68 (6)	-5 (5)	1 (6)	-34 (6)
N(4)	51 (4)	62 (4)	46 (4)	4 (3)	-3 (4)	-7 (4)
N(5)	60 (5)	35 (3)	33 (3)	-5 (3)	6 (3)	-1 (3)
C(5)	64 (6)	52 (5)	47 (5)	-9 (4)	22 (4)	3 (4)
C(6)	59 (5)	38 (4)	52 (5)	-1 (4)	13 (4)	8 (4)
N(6)	48 (4)	44 (4)	50 (4)	5 (3)	-6 (3)	8 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1A)	7613	1389	7277	48
H(1B)	7772	1190	6419	48
H(1C)	9044	1804	6819	54
H(2C)	8538	2577	7308	54
H(3C)	9092	3221	6110	55
H(4C)	8602	2464	5591	55
H(2A)	7685	3645	5540	48
H(2B)	7832	3921	6382	48
H(3A)	6316	2396	4826	56
H(3B)	6868	1615	5073	56
H(5C)	5642	925	4745	92
H(6C)	5077	1724	5137	92
H(7C)	5025	426	5973	88
H(8C)	6066	410	6027	88
H(4A)	5646	1135	7132	64
H(4B)	4973	1689	6717	64
H(5A)	6352	2699	8082	51
H(5B)	7015	3397	7874	51
H(9C)	5915	4290	8225	65
H(10C)	5223	3599	7847	65
H(11C)	5345	4913	7025	60
H(12C)	6368	4738	6926	60
H(6A)	5742	4151	5831	57
H(6B)	5054	3664	6290	57

Tab. 5 Geometrieparameter $[WS_4]^{2-}$ **Bindungsabstände [Å]**

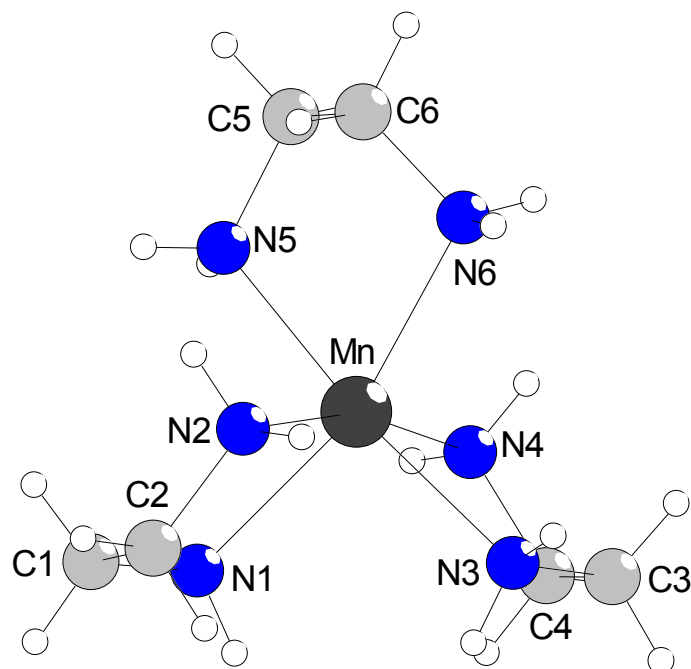
W	-	S(2)	2.168	(2)	W	-	S(4)	2.173	(2)
W	-	S(1)	2.185	(2)	W	-	S(3)	2.189	(2)

Bindungswinkel [°]

S(2)	-	W	-	S(4)	107.93	(10)	S(2)	-	W	-	S(1)	109.41	(11)
S(4)	-	W	-	S(1)	109.82	(12)	S(2)	-	W	-	S(3)	107.36	(9)
S(4)	-	W	-	S(3)	111.65	(9)	S(1)	-	W	-	S(3)	110.58	(10)

Tab. 6 intermolekulare S...H Kontakte

<i>D-H</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	$\angle DHA$	<i>d(D...A)</i>	<i>A</i>
N1-H1A	0.900	2.716	149.44	3.521	S1 [x, -y+1/2, z+1/2]
N1-H1A	0.900	3.020	132.38	3.687	S3 [x, -y+1/2, z+1/2]
N1-H1B	0.900	2.680	155.51	3.519	S4 [-x+3/2, y-1/2, z]
N2-H2A	0.900	2.752	155.18	3.588	S1
N2-H2B	0.900	2.646	150.82	3.460	S3 [-x+3/2, -y+1, z+1/2]
N3-H3A	0.900	2.503	160.91	3.366	S2
N3-H3B	0.900	2.626	168.01	3.511	S4 [-x+3/2, y-1/2, z]
N4-H4A	0.900	2.851	143.52	3.614	S3 [x, -y+1/2, z+1/2]
N5-H5A	0.900	2.701	168.75	3.588	S2 [x, -y+1/2, z+1/2]
N5-H5B	0.900	2.689	154.18	3.521	S3 [-x+3/2, -y+1, z+1/2]
N6-H6A	0.900	2.830	148.83	3.630	S4

Tab. 7 Geometrieparameter [Mn(en)₃]²⁺

Bindungsabstände [Å]

Mn - N(3)	2.249 (6)	Mn - N(5)	2.283 (5)
Mn - N(2)	2.283 (6)	Mn - N(1)	2.284 (6)
Mn - N(4)	2.305 (7)	Mn - N(6)	2.306 (6)
N(1) - C(1)	1.471 (9)	C(1) - C(2)	1.508 (10)
C(2) - N(2)	1.484 (9)	N(3) - C(3)	1.450 (11)
C(3) - C(4)	1.497 (12)	C(4) - N(4)	1.456 (10)
N(5) - C(5)	1.471 (10)	C(5) - C(6)	1.503 (10)
C(6) - N(6)	1.450 (9)		

Bindungswinkel [°]

N(3) - Mn - N(5)	170.2 (2)	N(3) - Mn - N(2)	93.2 (2)
N(5) - Mn - N(2)	96.1 (2)	N(3) - Mn - N(1)	94.1 (2)
N(5) - Mn - N(1)	90.9 (2)	N(2) - Mn - N(1)	77.1 (2)
N(3) - Mn - N(4)	77.1 (2)	N(5) - Mn - N(4)	94.3 (2)
N(2) - Mn - N(4)	165.7 (2)	N(1) - Mn - N(4)	92.9 (2)
N(3) - Mn - N(6)	99.3 (2)	N(5) - Mn - N(6)	77.5 (2)
N(2) - Mn - N(6)	92.1 (2)	N(1) - Mn - N(6)	163.3 (2)
N(4) - Mn - N(6)	99.8 (3)	C(1) - N(1) - Mn	108.7 (4)
N(1) - C(1) - C(2)	109.6 (6)	N(2) - C(2) - C(1)	110.3 (6)
C(2) - N(2) - Mn	109.3 (4)	C(3) - N(3) - Mn	109.7 (5)
N(3) - C(3) - C(4)	110.6 (8)	N(4) - C(4) - C(3)	110.2 (7)
C(4) - N(4) - Mn	107.1 (5)	C(5) - N(5) - Mn	109.0 (5)
N(5) - C(5) - C(6)	110.2 (6)	N(6) - C(6) - C(5)	111.1 (6)
C(6) - N(6) - Mn	105.8 (5)		

Meßprotokoll von Ni(en)₃WOS₃**Tab. 1**

Verbindung:	Ni(en) ₃ WOS ₃		
Formel:	Ni(H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₃ WOS ₃		
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe-orange Quader		
Kristallformat:	0.1 mm · 0.06 mm · 0.04 mm		
Molekulargewicht:	535.05 g/mol		
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /n IT.-Nr.: 14		
Berechnete Dichte:	2.126 g/cm ³		
F(000):	1040		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 4° ≤ 2θ ≤ 21°		
	a = 8.672 (2)	Å	
	b = 13.935 (3)	Å	β = 91.94 (3)°
	c = 13.840 (3)	Å	
	V = 1671.4 (6)	Å ³	
	Z = 4		

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	4° ≤ 2θ ≤ 52° -10 ≤ h ≤ 10 0 ≤ k ≤ 17 0 ≤ l ≤ 16
Messbereich in Phi:	0-300° (500 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	4 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	70 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit mit Fo > 6σ(Fo)

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	2522 gemessene Reflexe
	0 systematisch ausgelöschte Reflexe
	2444 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	2444 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	2074 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	37.39
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0595
Absorptionskorrektur:	Über Equivalente mit X-Red / X-Shape; T _{min} : 0.2302, T _{max} : 0.3877; μ = 8.38 mm ⁻¹

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 W-, 1 Ni-, 3 S-, 1 O, 6 N, 6 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	24 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	163 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	16.2	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} = 0.97 Å) (d _{N-H} 0.90 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{ISO} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0584 · P) ² + 6.2503 · P]; P = (Max (F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.20 (0.70 Å von W) / Min.: -2.13 (0.79 Å von W) e/Å ³	
R1 für 2074 Fo > 4σ(Fo)	R1 = Σ Fo - Fc / Σ Fo	= 0.0379
R1 für alle 2444 Reflexe		= 0.0454
wR2 für 2074 Fo > 4σ(Fo)	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]] ^{1/2}	= 0.0958
wR2 für alle 2444 Reflexe		= 0.0983
Goodness of fit (Alle R.)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	= 1.038
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.038
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond V2.1; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Der gemessene Kristall war verzwilligt und der erhaltene Datensatz wurde mit Hilfe der STOE-Software in zwei Datensätze mit in etwa gleicher Anzahl gemessener Reflexe aufgespalten.

Die Verfeinerung des zweiten Datensatzes führte zu etwas schlechteren Gütekriterien:

R1 = 0.0387 für 2052 Fo > 4sig(Fo) und 0.0472 für alle 2448 Reflexe

wR2 = 0.1017, GooF = S = 1.040, Restrained GooF = 1.040 für alle Reflexe.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
W	1649 (1)	5341 (1)	3005 (1)	38 (1)
Ni	6182 (1)	2555 (1)	4356 (1)	26 (1)
S(1)	-37 (3)	6245 (2)	3701 (2)	56 (1)
S(2)	3316 (3)	6235 (2)	2276 (2)	62 (1)
S(3)	396 (4)	4418 (3)	1948 (3)	84 (1)
O	2527 (10)	4579 (5)	4030 (5)	68 (3)
N(1)	7641 (8)	2010 (5)	5480 (5)	38 (2)
C(1)	8801 (12)	1365 (8)	5068 (8)	58 (3)
C(2)	8086 (13)	817 (7)	4253 (8)	58 (3)
N(2)	7347 (9)	1488 (5)	3545 (6)	40 (2)
N(3)	4368 (8)	1595 (5)	4704 (5)	38 (2)
C(3)	3164 (10)	2143 (7)	5173 (7)	44 (2)
C(4)	3896 (11)	2865 (7)	5839 (6)	41 (2)
N(4)	4976 (8)	3455 (5)	5300 (5)	38 (2)
N(5)	4945 (8)	3064 (5)	3113 (5)	35 (2)
C(5)	5928 (12)	3757 (7)	2621 (6)	46 (2)
C(6)	6816 (11)	4344 (6)	3354 (7)	46 (2)
N(6)	7706 (9)	3704 (5)	3999 (6)	41 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

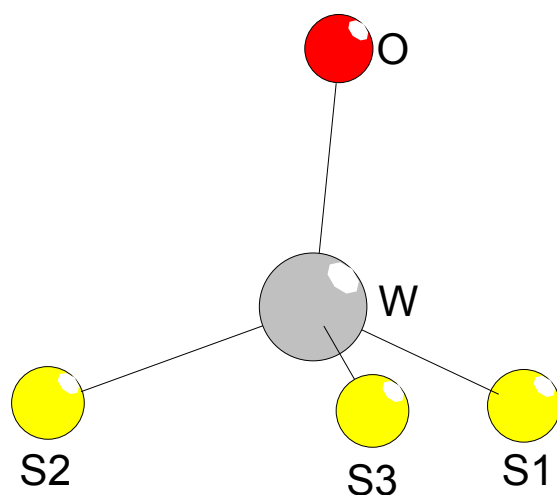
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W	47 (1)	35 (1)	33 (1)	-4 (1)	6 (1)	2 (1)
Ni	28 (1)	30 (1)	23 (1)	0 (1)	1 (1)	-3 (1)
S(1)	46 (1)	57 (1)	65 (2)	-28 (1)	9 (1)	-3 (1)
S(2)	45 (1)	93 (2)	49 (2)	16 (1)	0 (1)	-11 (1)
S(3)	95 (2)	83 (2)	77 (2)	-55 (2)	23 (2)	-25 (2)
O	108 (6)	60 (4)	33 (4)	-8 (3)	-36 (4)	67 (4)
N(1)	38 (4)	41 (4)	35 (4)	-4 (3)	-4 (3)	-3 (3)
C(1)	45 (6)	73 (7)	55 (7)	-6 (5)	-15 (5)	22 (5)
C(2)	64 (7)	54 (6)	57 (7)	-8 (5)	6 (5)	25 (5)
N(2)	31 (4)	51 (4)	38 (4)	-4 (3)	3 (3)	2 (3)
N(3)	40 (4)	43 (4)	30 (4)	2 (3)	3 (3)	-11 (3)
C(3)	33 (5)	61 (6)	39 (5)	6 (4)	6 (4)	-11 (4)
C(4)	39 (5)	58 (5)	25 (4)	1 (4)	9 (4)	6 (4)
N(4)	39 (4)	42 (4)	34 (4)	-10 (3)	2 (3)	-1 (3)
N(5)	37 (4)	36 (3)	33 (4)	-4 (3)	-3 (3)	2 (3)
C(5)	63 (6)	50 (5)	25 (4)	9 (4)	6 (4)	-3 (4)
C(6)	51 (5)	35 (4)	52 (6)	5 (4)	5 (4)	-10 (4)
N(6)	36 (4)	47 (4)	40 (4)	-1 (3)	7 (3)	-10 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1A)	8118	2498	5795	46
H(1B)	7078	1686	5906	46
H(1C)	9191	925	5562	70
H(2C)	9661	1739	4843	70
H(3C)	7319	379	4493	70
H(4C)	8868	443	3939	70
H(2A)	6670	1171	3154	48
H(2B)	8064	1762	3180	48
H(3A)	3978	1315	4162	45
H(3B)	4732	1132	5103	45
H(5C)	2519	1713	5535	53
H(6C)	2518	2466	4688	53
H(7C)	3108	3270	6109	49
H(8C)	4443	2542	6368	49
H(4A)	5646	3749	5713	46
H(4B)	4456	3907	4959	46
H(5A)	4702	2572	2714	42
H(5B)	4064	3349	3285	42
H(9C)	5293	4174	2211	55
H(10C)	6637	3418	2214	55
H(11C)	7506	4777	3031	55
H(12C)	6111	4725	3725	55
H(6A)	8028	4018	4536	49
H(6B)	8536	3475	3701	49

Tab. 5 Geometrieparameter $[\text{WOS}_3]^{2-}$ Bindungsabstände [\AA]

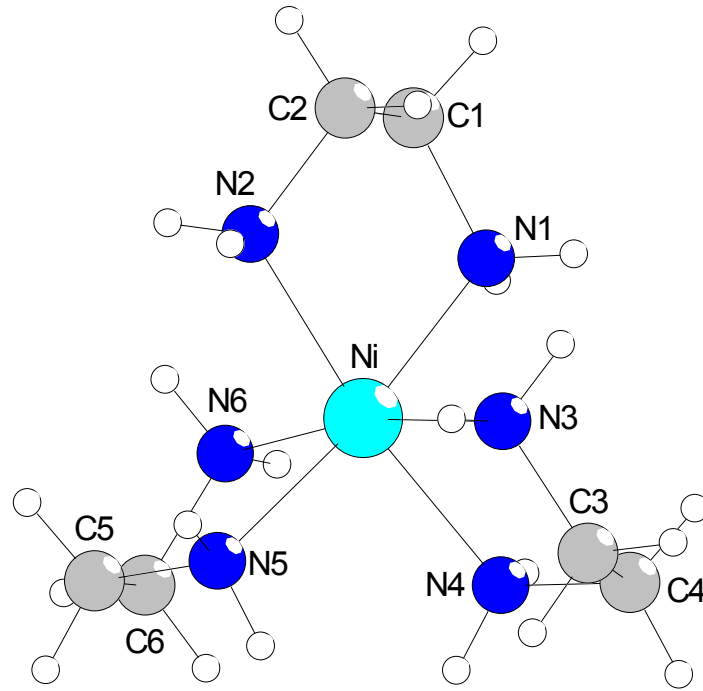
W	-	O	1.910 (5)	W	-	S(1)	2.179 (2)
W	-	S(2)	2.181 (3)	W	-	S(3)	2.206 (3)

Bindungswinkel [$^\circ$]

O	-	W	-	S(1)	104.4 (2)	O	-	W	-	S(2)	114.1 (3)
S(1)	-	W	-	S(2)	109.9 (2)	O	-	W	-	S(3)	110.1 (3)
S(1)	-	W	-	S(3)	107.9 (1)	S(2)	-	W	-	S(3)	110.2 (2)

Tab. 6 intermolekulare $\text{S}\cdots\text{H}$ Kontakte

<i>D-H</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H..A)</i>	$\angle\text{DHA}$	<i>d(D..A)</i>	<i>A</i>
N1-H1A	0.900	2.500	162.73	3.370	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N1-H1B	0.900	2.591	172.23	3.485	S3 [x+1/2, -y+1/2, z+1/2]
N2-H2A	0.900	2.891	143.76	3.656	S1 [-x+1/2, y-1/2, -z+1/2]
N3-H3A	0.900	2.768	148.91	3.569	S2 [-x+1/2, y-1/2, -z+1/2]
N3-H3B	0.900	2.709	147.22	3.499	S3 [x+1/2, -y+1/2, z+1/2]
N4-H4A	0.900	2.897	141.86	3.648	S2 [-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H4B	0.900	2.276	158.50	3.131	O
N5-H5A	0.900	2.717	158.71	3.570	S1 [-x+1/2, y-1/2, -z+1/2]
N5-H5B	0.900	2.423	155.34	3.263	O
N6-H6A	0.900	2.972	140.87	3.714	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]

Tab. 7 Geometrieparameter [Ni(en)₃]²⁺**Bindungsabstände [Å]**

Ni - N(4)	2.113 (7)	Ni - N(1)	2.113 (7)
Ni - N(5)	2.119 (7)	Ni - N(3)	2.133 (7)
Ni - N(2)	2.137 (7)	Ni - N(6)	2.144 (7)
N(1) - C(1)	1.478 (12)	C(1) - C(2)	1.481 (14)
C(2) - N(2)	1.483 (12)	N(3) - C(3)	1.464 (12)
C(3) - C(4)	1.492 (12)	C(4) - N(4)	1.469 (11)
N(5) - C(5)	1.470 (11)	C(5) - C(6)	1.496 (13)
C(6) - N(6)	1.463 (12)		

Bindungswinkel [°]

N(4) - Ni - N(1)	93.1 (3)	N(4) - Ni - N(5)	93.2 (3)
N(1) - Ni - N(5)	172.9 (3)	N(4) - Ni - N(3)	81.3 (3)
N(1) - Ni - N(3)	92.1 (3)	N(5) - Ni - N(3)	92.1 (3)
N(4) - Ni - N(2)	171.9 (3)	N(1) - Ni - N(2)	81.6 (3)
N(5) - Ni - N(2)	92.4 (3)	N(3) - Ni - N(2)	92.7 (3)
N(4) - Ni - N(6)	91.2 (3)	N(1) - Ni - N(6)	94.6 (3)
N(5) - Ni - N(6)	82.1 (3)	N(3) - Ni - N(6)	170.2 (3)
N(2) - Ni - N(6)	95.3 (3)		
C(1) - N(1) - Ni	109.4 (6)	N(1) - C(1) - C(2)	109.6 (8)
C(1) - C(2) - N(2)	109.8 (9)	C(2) - N(2) - Ni	107.1 (6)
C(3) - N(3) - Ni	108.4 (5)	N(3) - C(3) - C(4)	109.4 (6)
N(4) - C(4) - C(3)	109.2 (6)	C(4) - N(4) - Ni	108.7 (5)
C(5) - N(5) - Ni	108.1 (5)	N(5) - C(5) - C(6)	109.7 (7)
N(6) - C(6) - C(5)	109.2 (7)		

Meßprotokoll von $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{MoS}_4]\text{Br}_4 \cdot 2 \text{ en}$

Tab. 1

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{MoS}_4]\text{Br}_4 \cdot 2 \text{ en}$
Formel:	$[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_3]_3[\text{MoS}_4]\text{Br}_4 \cdot 2 \text{ en}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	Orange, luftempfindliche Quader
Kristallformat:	0.1 mm · 0.18 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	1381.09 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch $P2_12_12_1$ IT.-Nr.: 19
Berechnete Dichte:	1.741 g/cm ³
F(000):	2816
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 15.2862(10) Å
	b = 15.5353 (7) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$
	c = 22.1892(11) Å
	V = 5271.5(5) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 20$ $-29 \leq l \leq 28$
Messbereich in Phi:	0-180° (257 Bilder a 0.7°)
Belichtungszeit/Bild	2 ½ min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	7997 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	43200 gemessene Reflexe 0 systematisch ausgelöschte Reflexe 12509 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 12509 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 11686 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	30.18
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0314$
Absorptionskorrektur	Numerisch mit X-Red und X-Shape; $\mu = 2.84 \text{ mm}^{-1}$; min./max. trans.: 0.4686, 0.5671

Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Mo-, 4 S-, 3 Ni-, 4 Br-, 18 N-, 18 C-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 88 H-, 4 C-, 4 N-Atome isotrope Auslenkungsparameter 482 Parameter full matrix verfeinert	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} = 0.97 Å) (d _{N-H} 0.90 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{ISO} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome der isolierten 1,2-Etylendiamminmoleküle wurden ebenfalls geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} = 0.99 Å) (d _{N-H} = 0.92 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{ISO} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Reflexe pro Parameter:	25.9	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	F* = F _c (k[1 + 0.001 · x · F _c ² · λ ³ / sin (2θ)] ^{-0.25}) x = 0.00350 (35)	
Gewichtung:	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.1061 · P) ² + 17.56 · P]; P = (Max (F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Höchster Peak 2.73 [0.03 Å von Mo1], Tiefster Peak -1.85 [0.42 Å von Br3]	
R1 für 11686 Fo > 4σ(Fo)	R1 = Σ Fo - Fc / Σ Fo	= 0.0514
R1 für alle 12509 Reflexe		= 0.0552
wR2 für 11686 Fo > 4σ(Fo)	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]] ^{1/2}	= 0.1492
wR2 für alle 12509 Reflexe		= 0.1538
Goodness of fit (Alle R.)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	= 1.064
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.064
Restraints		9

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: Diamond Version 2.1; Erstellung von Tabellen: STOE IPDS-Programmpaket

Zwei Kohlenstoffatome und zwei Stickstoffatome eines 1,2-Etylendiamminmoleküls sind in zwei Positionen ungeordnet und wurden mit einem Splitmodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome C21, C22, N21, N22, C21', C22', N21', N22' wurden mit isotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 60% (C21, C22, N21, N22) bzw. 40% (C21', C22', N21', N22') verfeinert. Die Kohlenstoffatome C19 und C20, sowie die Stickstoffatome N19 und N20 wurden ebenfalls isotrop verfeinert.

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der hier gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: 0.0980(97)).

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mo	6357 (1)	2236 (1)	8544 (1)	14 (1)
S(1)	6629 (1)	2213 (1)	7577 (1)	23 (1)
S(2)	6992 (1)	3336 (1)	8967 (1)	25 (1)
S(3)	6809 (1)	1040 (1)	8955 (1)	19 (1)
S(4)	4934 (1)	2319 (1)	8669 (1)	17 (1)
Br(1)	3586 (1)	88 (1)	4199 (1)	52 (1)
Br(2)	6056 (1)	2573 (1)	3095 (1)	67 (1)
Br(3)	4799 (1)	3208 (1)	5753 (1)	33 (1)
Br(4)	2285 (1)	5159 (1)	3924 (1)	43 (1)
Ni(1)	4944 (1)	4721 (1)	7488 (1)	13 (1)
N(1)	3567 (3)	4910 (3)	7432 (2)	18 (1)
C(1)	3189 (4)	4137 (5)	7159 (3)	24 (1)
C(2)	3640 (4)	3343 (4)	7406 (3)	23 (1)
N(2)	4574 (3)	3433 (3)	7304 (2)	17 (1)
N(3)	5119 (3)	5056 (3)	6562 (2)	20 (1)
C(3)	6061 (4)	5105 (4)	6450 (3)	27 (1)
C(4)	6506 (4)	4360 (4)	6770 (3)	27 (1)
N(4)	6295 (3)	4407 (3)	7415 (2)	20 (1)
N(5)	5233 (4)	6004 (3)	7769 (3)	23 (1)
C(5)	5032 (5)	6045 (5)	8436 (3)	32 (2)
C(6)	5307 (5)	5252 (5)	8736 (3)	32 (2)
N(6)	4897 (4)	4500 (4)	8436 (2)	21 (1)
Ni(2)	4439 (1)	7217 (1)	4291 (1)	15 (1)
N(7)	3881 (3)	7976 (4)	3586 (2)	21 (1)
C(7)	2942 (4)	7755 (5)	3559 (3)	25 (1)
C(8)	2577 (4)	7701 (5)	4192 (3)	26 (1)
N(8)	3105 (3)	7084 (3)	4543 (2)	17 (1)
N(9)	5748 (3)	7528 (4)	4069 (3)	29 (1)
C(9)	6120 (5)	8007 (6)	4577 (4)	40 (2)
C(10)	5452 (5)	8708 (5)	4756 (4)	35 (2)
N(10)	4594 (3)	8288 (4)	4876 (2)	20 (1)
N(11)	4850 (4)	6287 (4)	4951 (3)	25 (1)
C(11)	4634 (6)	5428 (5)	4713 (3)	35 (2)
C(12)	4870 (6)	5388 (5)	4072 (4)	38 (2)
N(12)	4430 (4)	6096 (4)	3741 (3)	28 (1)
Ni(3)	2324 (1)	2556 (1)	4984 (1)	16 (1)
N(13)	3593 (3)	2292 (4)	4645 (2)	22 (1)
C(13)	3691 (5)	2786 (5)	4076 (3)	31 (1)
C(14)	2873 (5)	2645 (6)	3707 (3)	32 (2)
N(14)	2098 (4)	2917 (4)	4073 (2)	24 (1)
N(15)	1060 (3)	2923 (4)	5293 (3)	24 (1)
C(15)	1037 (4)	3875 (5)	5318 (4)	28 (1)
C(16)	1890 (5)	4194 (5)	5586 (3)	30 (2)
N(16)	2620 (4)	3858 (4)	5232 (3)	24 (1)
N(17)	1894 (4)	1268 (4)	4834 (3)	27 (1)
C(17)	1875 (6)	848 (6)	5439 (5)	44 (2)
C(18)	2672 (5)	1106 (6)	5773 (4)	44 (2)
N(18)	2696 (4)	2058 (5)	5839 (3)	34 (2)
N(19)	7932 (7)	5519 (6)	7555 (5)	61 (2)
C(19)	8468 (10)	4800 (10)	7856 (7)	78 (4)
C(20)	8560 (9)	4022 (9)	7517 (6)	70 (3)
N(20)	9143 (13)	3314 (12)	7732 (9)	126 (6)
N(21)	4054 (13)	3097 (12)	2278 (9)	73 (5)
C(21)	4190 (20)	3949 (14)	2473 (12)	88 (7)
C(22)	4170 (30)	4610 (20)	1982 (15)	118 (11)
N(22)	3970 (40)	5310 (30)	2350 (30)	270 (30)

N(21')	3840 (20)	3730 (20)	2043 (14)	76 (8)
C(21')	3920 (40)	4380 (30)	2470 (20)	130 (20)
C(22')	4680 (30)	4960 (40)	2300 (20)	130 (19)
N(22')	4340 (30)	5410 (30)	1795 (18)	112 (13)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

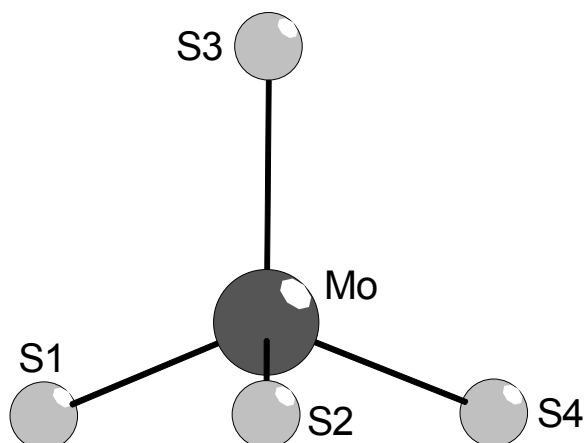
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo	15 (1)	14 (1)	14 (1)	0 (1)	1 (1)	0 (1)
S(1)	30 (1)	23 (1)	15 (1)	1 (1)	6 (1)	2 (1)
S(2)	23 (1)	21 (1)	30 (1)	-7 (1)	1 (1)	-5 (1)
S(3)	19 (1)	17 (1)	21 (1)	3 (1)	-5 (1)	3 (1)
S(4)	14 (1)	19 (1)	20 (1)	2 (1)	0 (1)	2 (1)
Br(1)	49 (1)	33 (1)	74 (1)	1 (1)	-5 (1)	12 (1)
Br(2)	72 (1)	78 (1)	51 (1)	15 (1)	-4 (1)	-24 (1)
Br(3)	31 (1)	37 (1)	31 (1)	-5 (1)	-2 (1)	-1 (1)
Br(4)	49 (1)	33 (1)	46 (1)	5 (1)	-19 (1)	-8 (1)
Ni(1)	13 (1)	10 (1)	16 (1)	-3 (1)	0 (1)	-1 (1)
N(1)	16 (2)	20 (2)	17 (2)	1 (2)	0 (2)	0 (2)
C(1)	19 (3)	27 (3)	27 (3)	1 (2)	-9 (2)	-6 (2)
C(2)	23 (3)	19 (3)	26 (3)	2 (2)	-6 (2)	-9 (2)
N(2)	22 (2)	16 (2)	13 (2)	-1 (2)	-1 (2)	-3 (2)
N(3)	19 (2)	12 (2)	28 (3)	-2 (2)	4 (2)	1 (2)
C(3)	24 (3)	23 (3)	34 (3)	1 (3)	15 (3)	-2 (2)
C(4)	22 (3)	22 (3)	37 (4)	-2 (3)	11 (3)	2 (2)
N(4)	13 (2)	16 (2)	32 (3)	-2 (2)	3 (2)	4 (2)
N(5)	24 (2)	12 (2)	34 (3)	-9 (2)	-3 (2)	-3 (2)
C(5)	36 (4)	30 (4)	31 (4)	-14 (3)	2 (3)	-5 (3)
C(6)	31 (3)	39 (4)	25 (3)	-13 (3)	-2 (3)	-4 (3)
N(6)	25 (3)	23 (3)	17 (2)	-4 (2)	-3 (2)	4 (2)
Ni(2)	11 (1)	19 (1)	15 (1)	2 (1)	0 (1)	2 (1)
N(7)	22 (2)	22 (3)	19 (2)	6 (2)	-2 (2)	-1 (2)
C(7)	16 (3)	34 (3)	24 (3)	6 (3)	-7 (2)	0 (2)
C(8)	12 (2)	37 (4)	28 (3)	7 (3)	-2 (2)	2 (2)
N(8)	14 (2)	18 (3)	20 (2)	2 (2)	1 (2)	-1 (2)
N(9)	13 (2)	43 (4)	31 (3)	7 (2)	5 (2)	3 (2)
C(9)	17 (3)	56 (5)	46 (4)	17 (4)	-4 (3)	-8 (3)
C(10)	23 (3)	36 (4)	46 (4)	0 (3)	0 (3)	-17 (3)
N(10)	18 (2)	22 (3)	20 (2)	2 (2)	-3 (2)	-7 (2)
N(11)	26 (3)	25 (3)	25 (3)	12 (2)	0 (2)	10 (2)
C(11)	42 (4)	29 (4)	33 (4)	8 (3)	7 (3)	8 (3)
C(12)	48 (4)	28 (4)	37 (4)	-5 (3)	1 (3)	9 (3)
N(12)	34 (3)	28 (3)	21 (3)	-4 (2)	1 (2)	6 (2)
Ni(3)	12 (1)	15 (1)	20 (1)	3 (1)	-5 (1)	-1 (1)
N(13)	18 (2)	23 (3)	24 (2)	-2 (2)	-2 (2)	-2 (2)
C(13)	28 (3)	40 (4)	25 (3)	4 (3)	-2 (2)	-9 (3)
C(14)	34 (3)	49 (5)	14 (3)	-6 (3)	-4 (2)	-1 (3)
N(14)	26 (3)	17 (3)	27 (3)	1 (2)	-14 (2)	-3 (2)
N(15)	19 (2)	26 (3)	26 (3)	-2 (2)	-4 (2)	0 (2)
C(15)	21 (3)	22 (3)	41 (4)	-9 (3)	-9 (3)	6 (2)
C(16)	26 (3)	29 (4)	37 (4)	-13 (3)	-6 (3)	-4 (3)
N(16)	21 (2)	25 (3)	25 (3)	-4 (2)	-11 (2)	-4 (2)
N(17)	16 (2)	20 (3)	45 (3)	5 (2)	-1 (2)	3 (2)
C(17)	44 (4)	28 (4)	60 (5)	21 (4)	10 (4)	4 (3)
C(18)	33 (4)	48 (5)	51 (5)	37 (4)	12 (4)	18 (3)
N(18)	22 (3)	54 (4)	25 (3)	17 (3)	-4 (2)	3 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^*^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	3336	4995	7810	21
H(1B)	3444	5385	7200	21
H(1C)	3263	4160	6716	29
H(2C)	2555	4110	7248	29
H(3C)	3520	3286	7842	27
H(4C)	3418	2822	7200	27
H(2A)	4706	3298	6911	21
H(2B)	4877	3063	7552	21
H(3A)	4869	4645	6318	23
H(3B)	4859	5577	6482	23
H(5C)	6294	5658	6603	32
H(6C)	6178	5073	6012	32
H(7C)	6298	3806	6602	32
H(8C)	7147	4393	6712	32
H(4A)	6630	4823	7599	24
H(4B)	6405	3887	7598	24
H(5A)	5813	6130	7701	28
H(5B)	4894	6392	7561	28
H(9C)	5340	6542	8618	39
H(10C)	4396	6130	8495	39
H(11C)	5130	5268	9165	38
H(12C)	5951	5199	8718	38
H(6A)	4327	4439	8560	26
H(6B)	5197	4004	8531	26
H(7A)	3952	8553	3667	26
H(7B)	4149	7854	3224	26
H(13C)	2866	7195	3352	30
H(14C)	2622	8199	3327	30
H(15C)	2596	8275	4385	31
H(16C)	1960	7507	4179	31
H(8A)	2919	6531	4468	21
H(8B)	3042	7192	4948	21
H(9A)	6065	7034	4002	35
H(9B)	5764	7859	3725	35
H(17C)	6682	8275	4459	47
H(18C)	6227	7616	4921	47
H(19C)	5656	9015	5120	42
H(20C)	5392	9132	4425	42
H(10A)	4148	8676	4813	24
H(10B)	4570	8108	5270	24
H(11A)	5442	6331	5018	30
H(11B)	4564	6379	5310	30
H(21C)	4959	4982	4940	42
H(22C)	4000	5316	4762	42
H(23C)	4689	4826	3903	45
H(24C)	5512	5441	4027	45
H(12A)	3863	5942	3652	33
H(12B)	4719	6203	3385	33
H(13A)	4012	2460	4920	26
H(13B)	3657	1712	4574	26
H(25C)	4211	2583	3851	37
H(26C)	3766	3406	4164	37
H(27C)	2902	2987	3331	39
H(28C)	2820	2030	3597	39
H(14A)	1600	2654	3931	28
H(14B)	2024	3504	4047	28
H(15A)	637	2722	5034	28

H(15B)	957	2695	5669	28
H(29C)	539	4067	5570	34
H(30C)	960	4113	4908	34
H(31C)	1901	4831	5582	36
H(32C)	1942	3998	6009	36
H(16A)	3127	3875	5455	28
H(16B)	2699	4188	4892	28
H(17A)	1346	1265	4663	33
H(17B)	2274	984	4581	33
H(33C)	1347	1031	5663	53
H(34C)	1858	215	5393	53
H(35C)	3198	909	5552	53
H(36C)	2673	833	6176	53
H(18A)	3249	2239	5940	40
H(18B)	2311	2235	6132	40
H(19A)	7649	5263	7248	73
H(19B)	7549	5747	7818	73
H(37C)	9060	5027	7943	94
H(38C)	8190	4658	8246	94
H(39C)	8763	4185	7109	84
H(40C)	7967	3774	7470	84
H(20A)	9691	3519	7768	151
H(20B)	8948	3141	8095	151
H(21A)	3959	2986	1885	88
H(21B)	4061	2663	2546	88
H(41C)	4768	3980	2676	105
H(42C)	3740	4095	2775	105
H(43C)	4741	4671	1777	142
H(44C)	3705	4490	1682	142
H(22A)	3910	5248	2754	324
H(22B)	3911	5839	2187	324
H(23A)	4225	3706	1734	92
H(23B)	3427	3322	2079	92
H(45C)	4035	4122	2876	154
H(46C)	3376	4715	2495	154
H(47C)	4833	5362	2630	157
H(48C)	5206	4623	2188	157
H(24A)	3798	5287	1660	134
H(24B)	4665	5809	1607	134



Tab. 5 Geometrieparameter $[\text{MoS}_4]^{2-}$

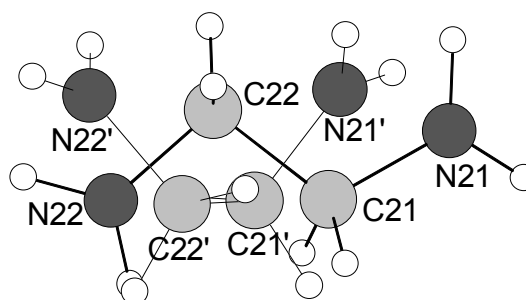
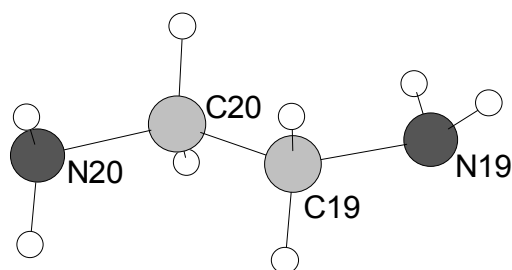
Bindungsabstände [Å]

Mo - S(2)	2.1770 (16)	Mo - S(3)	2.1823 (15)
Mo - S(1)	2.1874 (14)	Mo - S(4)	2.1975 (14)

Bindungswinkel [°]

S(2) - Mo - S(3)	110.31 (7)	S(2) - Mo - S(1)	110.60 (7)
S(3) - Mo - S(1)	109.66 (6)	S(2) - Mo - S(4)	109.92 (6)
S(3) - Mo - S(4)	108.04 (6)	S(1) - Mo - S(4)	108.25 (6)

Tab. 6 isolierte Ethylendiaminmoleküle

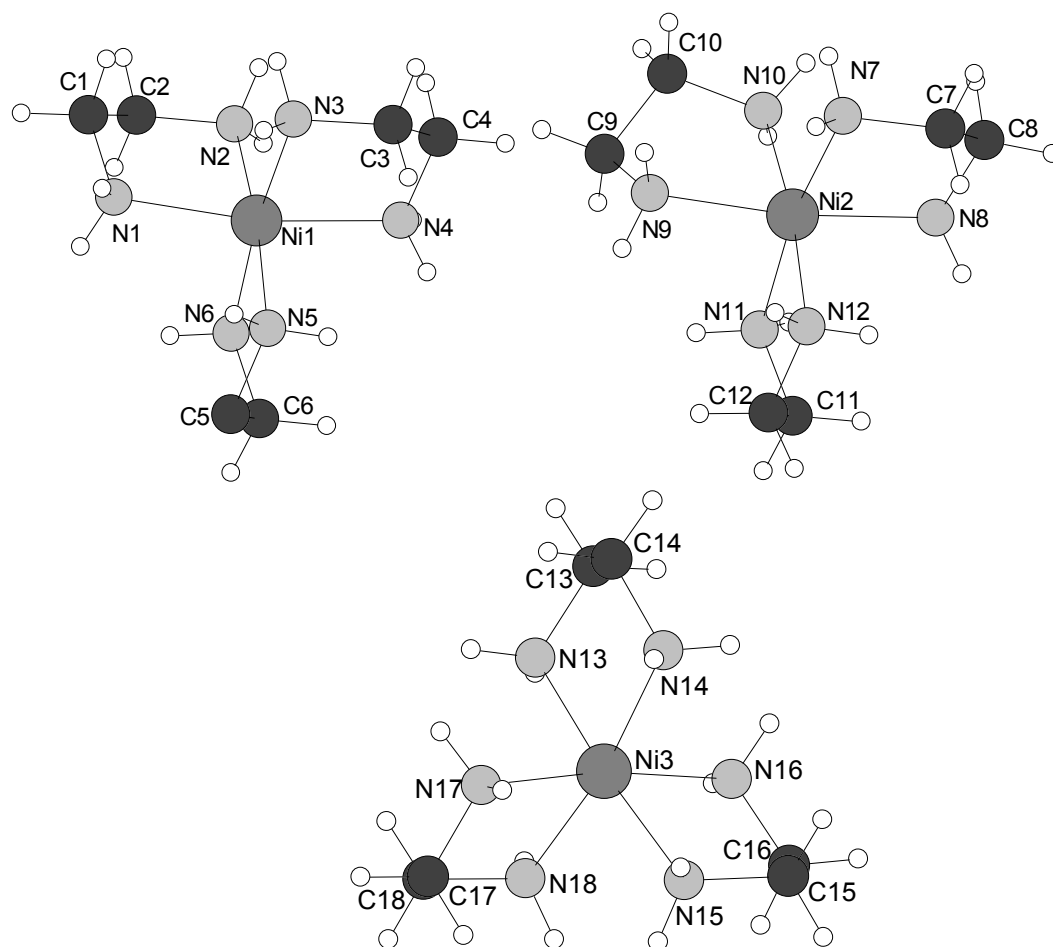


Bindungsabstände [Å]

N(19) - C(19)	1.537 (15)	C(19) - C(20)	1.43 (2)
C(20) - N(20)	1.493 (17)	N(21) - C(21)	1.409 (13)
C(21) - C(22)	1.495 (19)	C(22) - N(22)	1.407 (14)
N(21') - C(21')	1.40 (2)	C(21') - C(22')	1.52 (2)
C(22') - N(22')	1.42 (2)		

Bindungswinkel [°]

C(19) - C(20) - N(20)	120.9 (14)	N(21) - C(21) - C(22)	114 (2)
N(22) - C(22) - C(21)	96 (4)	N(21') - C(21') - C(22')	109 (4)
N(22') - C(22') - C(21')	102 (5)		

Tab. 7 Geometrieparameter [Ni(en)₃]²⁺

Bindungsabstände [Å]

Ni(1) - N(2)	2.119	(5)	Ni(1) - N(4)	2.127	(5)
Ni(1) - N(1)	2.130	(5)	Ni(1) - N(6)	2.132	(5)
Ni(1) - N(5)	2.134	(5)	Ni(1) - N(3)	2.138	(5)
Ni(2) - N(9)	2.117	(5)	Ni(2) - N(10)	2.123	(5)
Ni(2) - N(8)	2.124	(5)	Ni(2) - N(12)	2.128	(6)
Ni(2) - N(7)	2.138	(5)	Ni(2) - N(11)	2.152	(5)
Ni(3) - N(13)	2.120	(5)	Ni(3) - N(14)	2.126	(5)
Ni(3) - N(18)	2.127	(6)	Ni(3) - N(15)	2.129	(5)
Ni(3) - N(17)	2.131	(6)	Ni(3) - N(16)	2.145	(6)
N(1) - C(1)	1.464	(8)	C(1) - C(2)	1.516	(9)
C(2) - N(2)	1.453	(8)	N(3) - C(3)	1.464	(8)
C(3) - C(4)	1.519	(10)	C(4) - N(4)	1.469	(9)
N(5) - C(5)	1.513	(9)	C(5) - C(6)	1.463	(12)
C(6) - N(6)	1.483	(9)	N(7) - C(7)	1.477	(8)
C(7) - C(8)	1.515	(9)	C(8) - N(8)	1.475	(8)
N(9) - C(9)	1.466	(11)	C(9) - C(10)	1.544	(12)
C(10) - N(10)	1.490	(8)	N(11) - C(11)	1.472	(10)
C(11) - C(12)	1.469	(11)	C(12) - N(12)	1.484	(10)
N(13) - C(13)	1.487	(8)	C(13) - C(14)	1.511	(9)
C(14) - N(14)	1.498	(9)	N(15) - C(15)	1.481	(9)
C(15) - C(16)	1.516	(9)	C(16) - N(16)	1.462	(9)
N(17) - C(17)	1.493	(10)	C(17) - C(18)	1.480	(14)
C(18) - N(18)	1.486	(12)	C(18) - N(18)	1.486	(12)

Bindungswinkel [°]

N(2) - Ni(1) - N(4)	91.6 (2)	N(2) - Ni(1) - N(1)	81.6 (2)
N(4) - Ni(1) - N(1)	170.6 (2)	N(2) - Ni(1) - N(6)	91.7 (2)
N(4) - Ni(1) - N(6)	94.1 (2)	N(1) - Ni(1) - N(6)	92.7 (2)
N(2) - Ni(1) - N(5)	173.3 (2)	N(4) - Ni(1) - N(5)	92.0 (2)
N(1) - Ni(1) - N(5)	95.3 (2)	N(6) - Ni(1) - N(5)	82.5 (2)
N(2) - Ni(1) - N(3)	94.42 (19)	N(4) - Ni(1) - N(3)	82.0 (2)
N(1) - Ni(1) - N(3)	91.9 (2)	N(6) - Ni(1) - N(3)	172.9 (2)
N(5) - Ni(1) - N(3)	91.6 (2)	N(9) - Ni(2) - N(10)	81.8 (2)
N(9) - Ni(2) - N(8)	172.2 (2)	N(10) - Ni(2) - N(8)	91.3 (2)
N(9) - Ni(2) - N(12)	93.4 (3)	N(10) - Ni(2) - N(12)	173.3 (2)
N(8) - Ni(2) - N(12)	93.7 (2)	N(9) - Ni(2) - N(7)	94.6 (2)
N(10) - Ni(2) - N(7)	93.4 (2)	N(8) - Ni(2) - N(7)	82.2 (2)
N(12) - Ni(2) - N(7)	91.7 (2)	N(9) - Ni(2) - N(11)	92.1 (2)
N(10) - Ni(2) - N(11)	94.5 (2)	N(8) - Ni(2) - N(11)	92.0 (2)
N(12) - Ni(2) - N(11)	80.9 (2)	N(7) - Ni(2) - N(11)	170.3 (2)
N(13) - Ni(3) - N(14)	82.1 (2)	N(13) - Ni(3) - N(18)	90.1 (2)
N(14) - Ni(3) - N(18)	171.1 (3)	N(13) - Ni(3) - N(15)	175.3 (2)
N(14) - Ni(3) - N(15)	95.1 (2)	N(18) - Ni(3) - N(15)	93.0 (2)
N(13) - Ni(3) - N(17)	92.7 (2)	N(14) - Ni(3) - N(17)	92.9 (2)
N(18) - Ni(3) - N(17)	83.1 (3)	N(15) - Ni(3) - N(17)	91.2 (2)
N(13) - Ni(3) - N(16)	94.6 (2)	N(14) - Ni(3) - N(16)	91.6 (2)
N(18) - Ni(3) - N(16)	93.3 (3)	N(15) - Ni(3) - N(16)	81.7 (2)
N(17) - Ni(3) - N(16)	171.9 (2)	C(1) - N(1) - Ni(1)	107.5 (4)
N(1) - C(1) - C(2)	109.8 (5)	N(2) - C(2) - C(1)	108.2 (5)
C(2) - N(2) - Ni(1)	108.9 (4)	C(3) - N(3) - Ni(1)	107.4 (4)
N(3) - C(3) - C(4)	108.7 (5)	N(4) - C(4) - C(3)	108.6 (5)
C(4) - N(4) - Ni(1)	107.4 (4)	C(5) - N(5) - Ni(1)	106.5 (4)
C(6) - C(5) - N(5)	110.5 (6)	C(5) - C(6) - N(6)	109.8 (6)
C(6) - N(6) - Ni(1)	107.6 (4)	C(13) - N(13) - Ni(3)	107.1 (4)
C(7) - N(7) - Ni(2)	106.8 (4)	N(7) - C(7) - C(8)	109.5 (5)
N(8) - C(8) - C(7)	108.9 (5)	C(8) - N(8) - Ni(2)	108.9 (4)
C(9) - N(9) - Ni(2)	107.6 (4)	N(9) - C(9) - C(10)	107.4 (6)
N(10) - C(10) - C(9)	108.6 (6)	C(10) - N(10) - Ni(2)	109.4 (4)
C(11) - N(11) - Ni(2)	107.4 (4)	C(12) - C(11) - N(11)	109.3 (6)
C(11) - C(12) - N(12)	109.7 (6)	C(12) - N(12) - Ni(2)	108.6 (4)
N(13) - C(13) - C(14)	107.6 (6)	N(14) - C(14) - C(13)	108.6 (5)
C(14) - N(14) - Ni(3)	108.2 (4)	C(15) - N(15) - Ni(3)	107.5 (4)
N(15) - C(15) - C(16)	108.8 (6)	N(16) - C(16) - C(15)	109.2 (5)
C(16) - N(16) - Ni(3)	108.3 (4)	C(17) - N(17) - Ni(3)	106.0 (5)
C(18) - C(17) - N(17)	108.4 (7)	C(17) - C(18) - N(18)	109.8 (6)
C(18) - N(18) - Ni(3)	105.5 (5)		

Tab. 8 intermolekulare Kontakte

D-H	(D-H)	(H···A)	DHA	(D..A)	A
N1-H1A	0.920	2.659	166.43	3.560	Br4 [-x+1/2, -y+1, z+1/2]
N1-H1B	0.920	2.785	146.87	3.591	S3 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N1-H1B	0.920	2.884	134.54	3.590	S1 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N2-H2A	0.920	2.578	166.00	3.478	Br3
N2-H2B	0.920	2.738	145.20	3.533	S4
N2-H2B	0.920	2.987	137.56	3.718	S1
N3-H3A	0.920	2.563	155.39	3.421	Br3
N3-H3B	0.920	2.744	147.38	3.554	S4 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N3-H3B	0.920	2.820	132.93	3.512	S3 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N4-H4B	0.920	2.625	152.41	3.466	S1
N5-H5B	0.920	2.672	149.42	3.496	S1 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N6-H6A	0.920	2.667	160.57	3.548	Br4 [-x+1/2, -y+1, z+1/2]
N6-H6B	0.920	2.667	140.58	3.428	S4
N7-H7A	0.920	2.719	156.17	3.580	Br1 [x, y+1, z]
N7-H7B	0.920	2.979	147.28	3.785	Br2 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N8-H8A	0.920	2.635	162.24	3.522	Br4
N8-H8B	0.920	2.994	153.68	3.841	S2 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N8-H8B	0.920	3.030	132.08	3.710	S3 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N9-H9A	0.920	3.027	132.80	3.714	S2 [-x+3/2, -y+1, z-1/2]
N10-H10A	0.920	2.722	146.80	3.528	Br1 [x, y+1, z]
N10-H10B	0.920	2.761	159.37	3.637	S4 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N10-H10B	0.920	2.948	122.85	3.533	S2 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N11-H11B	0.920	2.709	149.18	3.531	S3 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N11-H11B	0.920	2.803	130.65	3.473	S4 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N12-H12A	0.920	2.768	152.56	3.610	Br4
N13-H13A	0.920	2.494	163.22	3.386	Br3
N13-H13B	0.920	2.660	168.28	3.566	Br1
N14-H14B	0.920	2.616	163.93	3.509	Br4
N15-H15A	0.920	2.604	162.42	3.492	Br3 [x-1/2, -y+1/2, -z+1]
N15-H15B	0.920	2.777	160.74	3.659	Br2 [x-1/2, -y+1/2, -z+1]
N16-H16A	0.920	2.836	150.91	3.668	Br3
N16-H16B	0.920	2.700	158.87	3.573	Br4
N17-H17A	0.920	2.667	161.57	3.552	Br3 [x-1/2, -y+1/2, -z+1]
N17-H17B	0.920	2.585	161.47	3.470	Br1
N18-H18A	0.920	2.837	153.48	3.683	Br3
N18-H18B	0.920	2.591	167.58	3.495	Br2 [x-1/2, -y+1/2, -z+1]

Meßprotokoll von $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{WS}_4]\text{Br}_4 \cdot 2 \text{ en}$ **Tab. 1**

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{WS}_4]\text{Br}_4 \cdot 2 \text{ en}$
Formel:	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]_3[\text{WS}_4]\text{Br}_4 \cdot 2 \text{ en}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelb-orange, luftempfindliche Quader
Kristallformat:	0.08 mm · 0.2 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	1468.9 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch $P2_12_12_1$ IT.-Nr.: 19
Berechnete Dichte:	1.760 g/cm ³
F(000):	2808
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7994 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 15.317 (3) Å
	b = 15.5673 (3) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$
	c = 22.301 (5) Å
	V = 5317.7 (19) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	160 K
Messbereich:	$6^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -20 $\leq h \leq$ 20 -18 $\leq k \leq$ 18 -29 $\leq l \leq$ 29
Messbereich in Phi:	0-180° (257 Bilder a 0.7°)
Belichtungszeit/Bild	8 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	7994 Reflexe
Mosaikbreite:	0.008
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	46130 gemessene Reflexe 0 systematisch ausgelöschte Reflexe 12099 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 12099 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 11435 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	29.69
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0427$
Absorptionskorrektur	Numerisch mit X-Red und X-Shape; $\mu = 6.40 \text{ mm}^{-1}$; min./max. trans.: 0.3621, 0.4390

Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 W-, 4 S-, 3 Ni-, 4 Br-, 20 N-, 20 C-Atome 80 H-Atome 470 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	25.7	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} = 0.99 Å) (d _{N-H} = 0.92 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{iso} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	F* = F _c (k[1 + 0.001 · x · F _c ² · λ ³ / sin(2θ)] ^{-0.25}) x = 0.00188 (21)	
Gewichtung:	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0935 · P) ² + 6.13 · P]; P = (Max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Höchster Peak 2.84 [0.02 Å von W], Tiefster Peak -1.85 [0.61 Å von Br2]	
R1 für 11435 Fo > 4σ(Fo)	R1 = Σ Fo - Fc / Σ Fo	= 0.0405
R1 für alle 12099 Reflexe		= 0.0434
wR2 für 11435 Fo > 4σ(Fo)	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]] ^{1/2}	= 0.1179
wR2 für alle 12099 Reflexe		= 0.1213
Goodness of fit (Alle R.)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	= 1.034
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.034
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: Diamond Version 2.1; Erstellung von Tabellen: STOE IPDS-Programmpaket

Neben dem verfeinerten 1,2-Ethylendiaminmolekül existiert noch ein weiteres en-Molekül in der Elementarzelle, welches nicht sinnvoll verfeinert werden kann und wahrscheinlich unterbesetzt ist. Die Summenformel ist also nur bedingt als richtig anzusehen.

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der hier gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: -0.0214(73)).

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
W	3638 (1)	7757 (1)	1458 (1)	22 (1)
S(1)	3366 (1)	7778 (1)	2420 (1)	33 (1)
S(2)	3002 (1)	6656 (1)	1038 (1)	36 (1)
S(3)	3188 (1)	8955 (1)	1047 (1)	29 (1)
S(4)	5062 (1)	7669 (1)	1333 (1)	27 (1)
Br(1)	6420 (1)	9912 (1)	5799 (1)	63 (1)
Br(2)	3937 (1)	7434 (1)	6905 (1)	79 (1)
Br(3)	5200 (1)	6793 (1)	4247 (1)	38 (1)
Br(4)	7723 (1)	4841 (1)	6075 (1)	53 (1)
Ni(1)	5052 (1)	5274 (1)	2515 (1)	20 (1)
N(1)	6428 (3)	5090 (4)	2568 (2)	25 (1)
C(1)	6809 (4)	5855 (5)	2841 (3)	34 (1)
C(2)	6343 (5)	6659 (5)	2596 (3)	33 (1)
N(2)	5417 (4)	6563 (4)	2692 (2)	27 (1)
N(3)	4882 (4)	4942 (4)	3431 (2)	26 (1)
C(3)	3946 (4)	4893 (5)	3558 (4)	34 (1)
C(4)	3497 (4)	5637 (5)	3220 (3)	33 (1)
N(4)	3701 (3)	5580 (4)	2590 (3)	28 (1)
N(5)	4766 (4)	3987 (4)	2228 (3)	32 (1)
C(5)	4967 (6)	3939 (6)	1584 (4)	47 (2)
C(6)	4687 (6)	4751 (6)	1274 (3)	41 (2)
N(6)	5099 (4)	5487 (4)	1569 (2)	30 (1)
Ni(2)	5568 (1)	2780 (1)	5704 (1)	23 (1)
N(7)	6131 (4)	2024 (4)	6399 (3)	31 (1)
C(7)	7054 (4)	2242 (6)	6426 (3)	40 (2)
C(8)	7414 (4)	2294 (6)	5795 (3)	36 (2)
N(8)	6893 (3)	2921 (4)	5454 (2)	27 (1)
N(9)	4271 (3)	2458 (5)	5930 (3)	39 (2)
C(9)	3913 (5)	1956 (7)	5421 (5)	51 (2)
C(10)	4552 (5)	1290 (6)	5240 (4)	47 (2)
N(10)	5418 (3)	1702 (4)	5122 (2)	27 (1)
N(11)	5146 (4)	3699 (4)	5044 (3)	34 (1)
C(11)	5363 (6)	4579 (6)	5280 (4)	47 (2)
C(12)	5138 (7)	4603 (6)	5912 (4)	53 (2)
N(12)	5553 (5)	3894 (5)	6255 (3)	39 (1)
Ni(3)	7678 (1)	7442 (1)	5015 (1)	24 (1)
N(13)	6410 (3)	7698 (4)	5351 (2)	30 (1)
C(13)	6316 (5)	7211 (6)	5926 (3)	39 (2)
C(14)	7144 (5)	7351 (7)	6286 (3)	44 (2)
N(14)	7913 (4)	7086 (4)	5923 (3)	36 (1)
N(15)	8929 (3)	7072 (4)	4701 (3)	32 (1)
C(15)	8966 (5)	6125 (5)	4676 (4)	39 (2)
C(16)	8103 (5)	5809 (5)	4415 (4)	40 (2)
N(16)	7378 (4)	6156 (4)	4768 (3)	34 (1)
N(17)	8103 (4)	8722 (4)	5163 (3)	38 (1)
C(17)	8150 (7)	9150 (7)	4559 (6)	60 (3)
C(18)	7324 (6)	8879 (6)	4224 (4)	49 (2)
N(18)	7312 (4)	7931 (6)	4164 (3)	45 (2)
N(19)	2053 (8)	4488 (10)	2448 (6)	108 (6)
C(19)	1502 (13)	5214 (13)	2104 (8)	102 (5)
C(20)	1387 (10)	5994 (11)	2486 (7)	87 (4)
N(20)	829 (11)	6654 (12)	2251 (7)	121 (6)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

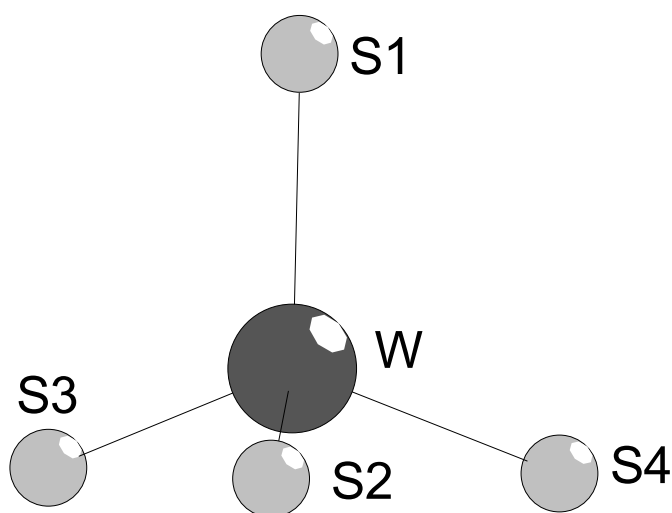
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
W	21 (1)	23 (1)	22 (1)	0 (1)	1 (1)	0 (1)
S(1)	40 (1)	34 (1)	24 (1)	2 (1)	8 (1)	1 (1)
S(2)	34 (1)	32 (1)	42 (1)	-9 (1)	2 (1)	-8 (1)
S(3)	27 (1)	27 (1)	32 (1)	4 (1)	-5 (1)	3 (1)
S(4)	21 (1)	30 (1)	29 (1)	2 (1)	1 (1)	3 (1)
Br(1)	60 (1)	43 (1)	85 (1)	0 (1)	-9 (1)	14 (1)
Br(2)	82 (1)	91 (1)	65 (1)	17 (1)	-6 (1)	-25 (1)
Br(3)	34 (1)	45 (1)	35 (1)	-6 (1)	-2 (1)	-1 (1)
Br(4)	58 (1)	43 (1)	57 (1)	7 (1)	-23 (1)	-10 (1)
Ni(1)	19 (1)	19 (1)	24 (1)	-3 (1)	0 (1)	-1 (1)
N(1)	22 (2)	25 (3)	29 (2)	2 (2)	1 (2)	-2 (2)
C(1)	27 (3)	31 (4)	44 (4)	-1 (3)	-10 (3)	-5 (3)
C(2)	30 (3)	28 (4)	42 (3)	-2 (3)	-3 (3)	-8 (3)
N(2)	30 (3)	28 (3)	24 (2)	0 (2)	-2 (2)	0 (2)
N(3)	31 (3)	17 (3)	31 (3)	1 (2)	5 (2)	2 (2)
C(3)	28 (3)	32 (4)	41 (3)	2 (3)	8 (3)	0 (2)
C(4)	22 (3)	30 (4)	47 (4)	-1 (3)	11 (3)	2 (2)
N(4)	20 (2)	22 (3)	41 (3)	-4 (2)	1 (2)	0 (2)
N(5)	32 (3)	21 (3)	42 (3)	-9 (2)	-3 (2)	-7 (2)
C(5)	54 (5)	42 (5)	46 (4)	-16 (3)	-1 (3)	-9 (4)
C(6)	44 (4)	50 (5)	29 (3)	-13 (3)	-7 (3)	-7 (3)
N(6)	36 (3)	30 (3)	24 (3)	-4 (2)	0 (2)	7 (2)
Ni(2)	18 (1)	28 (1)	24 (1)	2 (1)	0 (1)	2 (1)
N(7)	29 (3)	34 (3)	30 (3)	8 (2)	-2 (2)	4 (2)
C(7)	27 (3)	58 (5)	34 (3)	11 (4)	-8 (2)	3 (3)
C(8)	19 (2)	46 (4)	44 (4)	11 (3)	0 (2)	-1 (3)
N(8)	19 (2)	34 (3)	28 (2)	3 (2)	3 (2)	-1 (2)
N(9)	17 (2)	58 (5)	41 (3)	7 (3)	8 (2)	0 (2)
C(9)	23 (3)	61 (6)	69 (6)	8 (4)	-7 (3)	-13 (3)
C(10)	33 (4)	47 (5)	61 (5)	-2 (4)	-3 (3)	-15 (3)
N(10)	24 (2)	28 (3)	30 (3)	2 (2)	-2 (2)	-7 (2)
N(11)	34 (3)	33 (3)	34 (3)	7 (2)	-2 (2)	9 (2)
C(11)	57 (5)	46 (5)	40 (4)	0 (3)	2 (4)	8 (4)
C(12)	72 (6)	39 (5)	48 (5)	-1 (3)	4 (4)	27 (4)
N(12)	50 (4)	34 (4)	33 (3)	-2 (2)	0 (3)	13 (3)
Ni(3)	18 (1)	24 (1)	30 (1)	3 (1)	-7 (1)	-2 (1)
N(13)	21 (2)	32 (3)	36 (3)	-2 (2)	-7 (2)	3 (2)
C(13)	35 (3)	47 (4)	35 (3)	2 (3)	-4 (3)	-5 (4)
C(14)	48 (4)	59 (6)	26 (3)	-3 (3)	-7 (3)	-4 (4)
N(14)	36 (3)	28 (3)	43 (3)	-2 (2)	-18 (2)	0 (2)
N(15)	21 (2)	32 (4)	43 (3)	-6 (2)	-7 (2)	-1 (2)
C(15)	26 (3)	33 (4)	58 (5)	-11 (3)	-11 (3)	6 (3)
C(16)	35 (3)	32 (4)	54 (4)	-16 (3)	-10 (3)	2 (3)
N(16)	30 (3)	32 (3)	39 (3)	-5 (2)	-13 (2)	-3 (2)
N(17)	27 (3)	25 (3)	61 (4)	5 (3)	-3 (3)	2 (2)
C(17)	53 (5)	31 (5)	96 (8)	30 (5)	14 (5)	5 (4)
C(18)	45 (4)	53 (6)	48 (4)	30 (4)	6 (3)	15 (4)
N(18)	28 (3)	75 (6)	31 (3)	16 (3)	-6 (2)	5 (3)
N(19)	95 (8)	114 (11)	115 (10)	55 (8)	-68 (8)	-64 (8)
C(19)	105 (12)	107 (14)	95 (11)	-26 (10)	-34 (9)	11 (10)
C(20)	65 (7)	106 (12)	89 (9)	20 (8)	-23 (7)	-13 (7)
N(20)	137 (13)	136 (15)	92 (10)	23 (9)	-52 (10)	2 (11)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	6552	4614	2797	30
H(1B)	6656	5007	2191	30
H(1C)	7440	5884	2746	41
H(2C)	6744	5828	3282	41
H(3C)	6558	7178	2805	40
H(4C)	6464	6723	2162	40
H(2A)	5116	6929	2443	33
H(2B)	5281	6702	3082	33
H(3A)	5142	4421	3509	32
H(3B)	5138	5351	3672	32
H(5C)	3841	4946	3994	40
H(6C)	3709	4335	3420	40
H(7C)	2857	5604	3278	40
H(8C)	3703	6194	3381	40
H(4A)	3586	6095	2404	33
H(4B)	3368	5160	2412	33
H(5A)	5100	3599	2438	38
H(5B)	4186	3862	2294	38
H(9C)	4660	3442	1404	57
H(10C)	5602	3854	1528	57
H(11C)	4862	4732	846	49
H(12C)	4044	4808	1293	49
H(6A)	4807	5984	1473	36
H(6B)	5669	5540	1444	36
H(7A)	5866	2143	6760	37
H(7B)	6062	1449	6317	37
H(13C)	7374	1799	6656	48
H(14C)	7131	2801	6632	48
H(15C)	8033	2477	5806	43
H(16C)	7383	1724	5601	43
H(8A)	6956	2825	5049	32
H(8B)	7080	3470	5536	32
H(9A)	4259	2136	6276	46
H(9B)	3945	2947	5990	46
H(17C)	3357	1681	5540	61
H(18C)	3794	2344	5078	61
H(19C)	4345	995	4873	56
H(20C)	4611	858	5563	56
H(10A)	5449	1878	4728	33
H(10B)	5859	1312	5189	33
H(11A)	5428	3604	4686	40
H(11B)	4554	3650	4981	40
H(21C)	5993	4697	5227	57
H(22C)	5028	5020	5059	57
H(23C)	4496	4563	5955	63
H(24C)	5325	5160	6083	63
H(12A)	5242	3788	6600	47
H(12B)	6114	4043	6360	47
H(13A)	6342	8278	5417	35
H(13B)	5995	7523	5079	35
H(25C)	6233	6591	5843	47
H(26C)	5803	7422	6152	47
H(27C)	7196	7965	6396	53
H(28C)	7120	7009	6660	53
H(14A)	7994	6502	5951	43
H(14B)	8408	7355	6063	43
H(15A)	9025	7298	4326	38

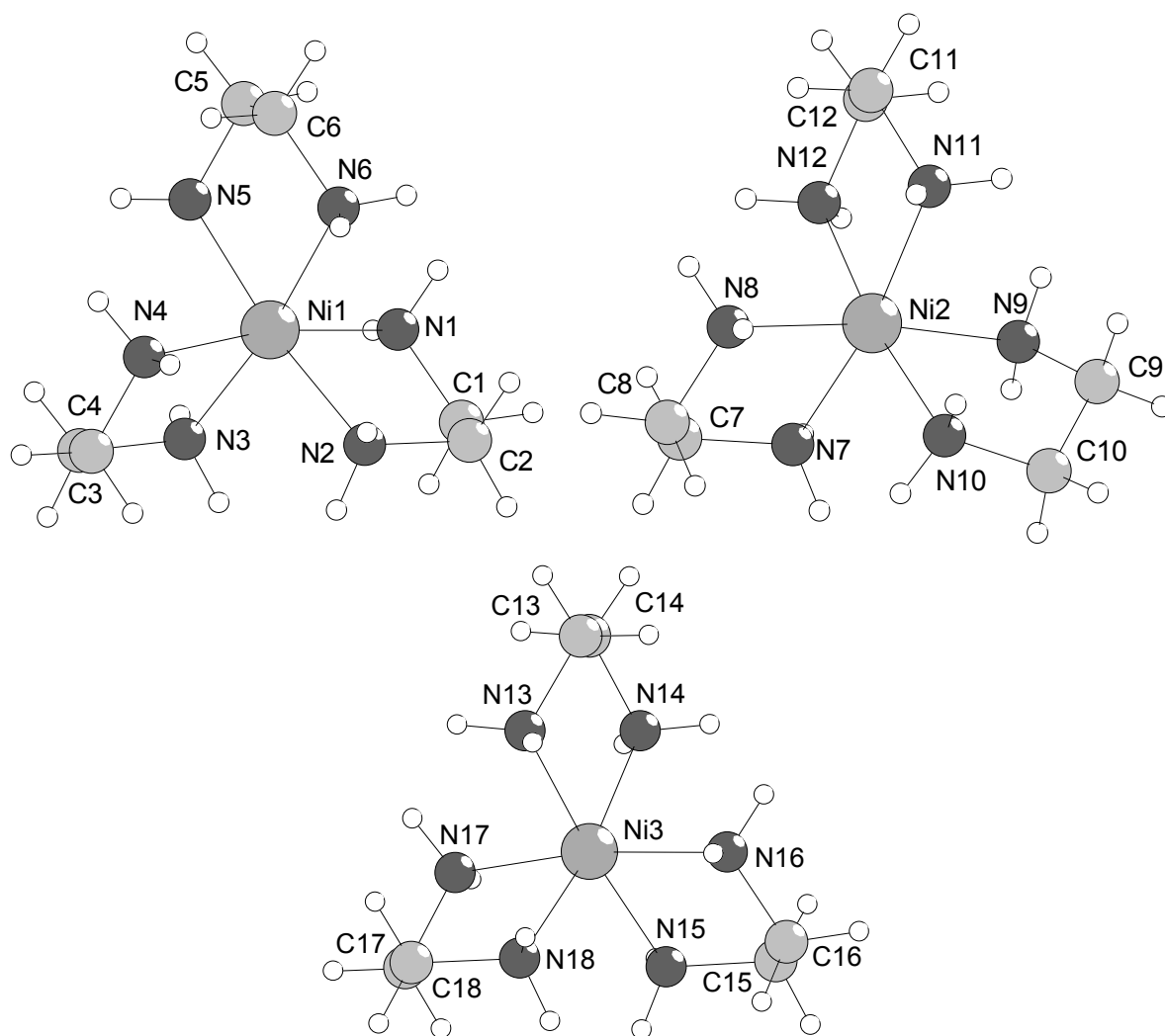
H(15B)	9353	7276	4956	38
H(29C)	9054	5885	5083	47
H(30C)	9458	5938	4419	47
H(31C)	8049	5998	3993	48
H(32C)	8086	5173	4423	48
H(16A)	7294	5828	5107	40
H(16B)	6872	6144	4546	40
H(17A)	7716	9007	5407	45
H(17B)	8643	8724	5343	45
H(33C)	8677	8961	4339	72
H(34C)	8170	9783	4605	72
H(35C)	6801	9073	4447	59
H(36C)	7314	9148	3821	59
H(18A)	7700	7755	3874	54
H(18B)	6762	7742	4061	54
H(19A)	2072	4001	2231	162
H(19B)	2596	4698	2492	162
H(37C)	1808	5374	1729	123
H(38C)	922	4981	1995	123
H(39C)	1151	5810	2878	104
H(40C)	1970	6247	2559	104
H(20A)	845	7121	2488	182
H(20B)	283	6441	2243	182

Tab. 5 Geometrieparameter [WS₄]²⁻**Bindungsabstände [Å]**

W - S(2)	2.1821 (18)	W - S(1)	2.1856 (15)
W - S(3)	2.1896 (17)	W - S(4)	2.2037 (15)

Bindungswinkel [°]

S(2) - W - S(1)	110.35 (7)	S(2) - W - S(3)	110.41 (7)
S(1) - W - S(3)	109.76 (7)	S(2) - W - S(4)	109.82 (7)
S(1) - W - S(4)	108.32 (6)	S(3) - W - S(4)	108.14 (6)



Tab. 6 Geometrieparameter $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

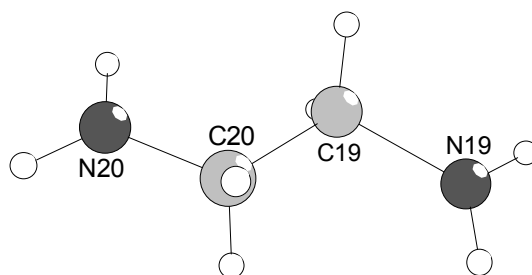
Bindungsabstände [Å]

Ni(1) - N(2)	2.121	(6)	Ni(1) - N(3)	2.125	(5)
Ni(1) - N(1)	2.130	(5)	Ni(1) - N(4)	2.131	(5)
Ni(1) - N(6)	2.136	(5)	Ni(1) - N(5)	2.148	(6)
N(1) - C(1)	1.459	(9)	C(1) - C(2)	1.541	(10)
C(2) - N(2)	1.442	(9)	N(3) - C(3)	1.463	(8)
C(3) - C(4)	1.543	(10)	C(4) - N(4)	1.441	(9)
N(5) - C(5)	1.472	(10)	C(5) - C(6)	1.503	(14)
C(6) - N(6)	1.465	(10)	Ni(2) - N(9)	2.110	(5)
Ni(2) - N(8)	2.117	(5)	Ni(2) - N(12)	2.126	(7)
Ni(2) - N(7)	2.129	(5)	Ni(2) - N(10)	2.134	(6)
Ni(2) - N(11)	2.151	(6)	N(7) - C(7)	1.455	(9)
C(7) - C(8)	1.513	(10)	C(8) - N(8)	1.473	(9)
N(9) - C(9)	1.483	(12)	C(9) - C(10)	1.482	(14)
C(10) - N(10)	1.497	(9)	N(11) - C(11)	1.505	(12)
C(11) - C(12)	1.452	(12)	C(12) - N(12)	1.486	(10)
Ni(3) - N(13)	2.119	(5)	Ni(3) - N(15)	2.119	(6)
Ni(3) - N(18)	2.122	(6)	Ni(3) - N(17)	2.122	(7)
Ni(3) - N(16)	2.126	(6)	Ni(3) - N(14)	2.130	(6)
N(13) - C(13)	1.498	(9)	C(13) - C(14)	1.517	(10)
C(14) - N(14)	1.488	(10)	N(15) - C(15)	1.476	(10)
C(15) - C(16)	1.526	(10)	C(16) - N(16)	1.466	(10)
N(17) - C(17)	1.504	(12)	C(17) - C(18)	1.530	(15)

Bindungswinkel [°]

N(2) - Ni(1) - N(3)	94.7 (2)	N(2) - Ni(1) - N(1)	81.7 (2)
N(3) - Ni(1) - N(1)	92.0 (2)	N(2) - Ni(1) - N(4)	91.7 (2)
N(3) - Ni(1) - N(4)	81.9 (2)	N(1) - Ni(1) - N(4)	170.6 (2)
N(2) - Ni(1) - N(6)	91.7 (2)	N(3) - Ni(1) - N(6)	172.7 (2)
N(1) - Ni(1) - N(6)	92.5 (2)	N(4) - Ni(1) - N(6)	94.4 (2)
N(2) - Ni(1) - N(5)	172.8 (2)	N(3) - Ni(1) - N(5)	92.0 (2)
N(1) - Ni(1) - N(5)	95.4 (2)	N(4) - Ni(1) - N(5)	91.9 (2)
N(6) - Ni(1) - N(5)	81.8 (2)		
N(1) - C(1) - C(2)	109.2 (5)	N(2) - C(2) - C(1)	108.6 (6)
C(2) - N(2) - Ni(1)	109.2 (4)	C(3) - N(3) - Ni(1)	108.6 (4)
N(3) - C(3) - C(4)	107.6 (5)	N(4) - C(4) - C(3)	109.4 (6)
C(4) - N(4) - Ni(1)	107.5 (4)	C(5) - N(5) - Ni(1)	107.1 (5)
N(5) - C(5) - C(6)	110.3 (7)	N(6) - C(6) - C(5)	109.1 (6)
C(6) - N(6) - Ni(1)	107.9 (5)	C(1) - N(1) - Ni(1)	108.0 (4)
N(9) - Ni(2) - N(8)	172.2 (3)	N(10) - Ni(2) - N(11)	94.3 (2)
N(9) - Ni(2) - N(12)	92.6 (3)	N(8) - Ni(2) - N(12)	94.5 (3)
N(9) - Ni(2) - N(7)	94.4 (2)	N(8) - Ni(2) - N(7)	82.0 (2)
N(12) - Ni(2) - N(7)	91.9 (3)	N(9) - Ni(2) - N(10)	81.8 (2)
N(8) - Ni(2) - N(10)	91.4 (2)	N(12) - Ni(2) - N(10)	172.8 (2)
N(7) - Ni(2) - N(10)	93.0 (2)	N(9) - Ni(2) - N(11)	92.2 (3)
N(8) - Ni(2) - N(11)	92.2 (2)	N(12) - Ni(2) - N(11)	81.4 (3)
N(7) - Ni(2) - N(11)	170.8 (3)		
C(7) - N(7) - Ni(2)	107.2 (4)	N(7) - C(7) - C(8)	109.1 (5)
N(8) - C(8) - C(7)	108.6 (6)	C(8) - N(8) - Ni(2)	108.3 (4)
C(9) - N(9) - Ni(2)	106.8 (5)	C(10) - C(9) - N(9)	109.5 (7)
C(9) - C(10) - N(10)	109.5 (7)	C(10) - N(10) - Ni(2)	108.9 (5)
C(11) - N(11) - Ni(2)	107.4 (5)	C(12) - C(11) - N(11)	108.2 (8)
C(11) - C(12) - N(12)	112.2 (7)	C(12) - N(12) - Ni(2)	108.3 (5)
N(13) - Ni(3) - N(15)	175.0 (3)	N(13) - Ni(3) - N(18)	90.3 (2)
N(15) - Ni(3) - N(18)	92.4 (2)	N(13) - Ni(3) - N(17)	92.8 (2)
N(15) - Ni(3) - N(17)	91.7 (2)	N(18) - Ni(3) - N(17)	83.3 (3)
N(13) - Ni(3) - N(16)	94.0 (2)	N(15) - Ni(3) - N(16)	81.6 (2)
N(18) - Ni(3) - N(16)	92.8 (3)	N(17) - Ni(3) - N(16)	172.1 (3)
N(13) - Ni(3) - N(14)	82.4 (2)	N(15) - Ni(3) - N(14)	95.2 (2)
N(18) - Ni(3) - N(14)	171.5 (3)	N(17) - Ni(3) - N(14)	92.6 (3)
N(16) - Ni(3) - N(14)	92.2 (2)		
N(13) - C(13) - C(14)	107.4 (6)	N(14) - C(14) - C(13)	109.6 (6)
C(14) - N(14) - Ni(3)	108.1 (4)	C(15) - N(15) - Ni(3)	108.7 (4)
N(15) - C(15) - C(16)	107.6 (6)	N(16) - C(16) - C(15)	109.5 (6)
C(16) - N(16) - Ni(3)	108.8 (5)	C(17) - N(17) - Ni(3)	107.0 (6)
N(17) - C(17) - C(18)	106.0 (7)	N(18) - C(18) - C(17)	109.2 (7)
C(18) - N(18) - Ni(3)	105.9 (5)	C(13) - N(13) - Ni(3)	107.2 (4)

Tab. 7 Ethylendiamin



Bindungsabstände [Å]

C(18) - N(18)	1.482	(14)	N(19) - C(19)	1.61	(2)
C(19) - C(20)	1.49	(2)	C(20) - N(20)	1.43	(2)

Bindungswinkel [°]

C(20) - C(19) - N(19)	111.2	(12)	N(20) - C(20) - C(19)	116.4	(13)
-----------------------	-------	------	-----------------------	-------	------

Tab. 8 intermolekulare Kontakte

D-H	(D-H)	(H···A)	DHA	(D..A)	A
N1-H1A	0.920	2.804	146.57	3.607	S3 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N1-H1A	0.920	2.901	135.26	3.613	S1 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N1-H1B	0.920	2.674	166.79	3.576	Br4 [-x+3/2, -y+1, z-1/2]
N2-H2A	0.920	2.732	145.51	3.529	S4
N2-H2A	0.920	2.989	137.18	3.717	S1
N2-H2B	0.920	2.605	165.12	3.502	Br3
N3-H3A	0.920	2.769	147.57	3.580	S4 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N3-H3A	0.920	2.838	132.94	3.529	S3 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N3-H3B	0.920	2.588	154.73	3.443	Br3
N4-H4A	0.920	2.642	151.90	3.481	S1
N5-H5A	0.920	2.693	149.05	3.514	S1 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N6-H6A	0.920	2.669	141.52	3.438	S4
N6-H6B	0.920	2.664	161.95	3.550	Br4 [-x+3/2, -y+1, z-1/2]
N7-H7B	0.920	2.713	156.94	3.578	Br1 [x, y-1, z]
N8-H8A	0.920	3.019	133.75	3.715	S3 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N8-H8B	0.920	2.639	163.46	3.531	Br4
N10-H10A	0.920	2.780	158.26	3.651	S4 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N10-H10A	0.920	2.945	124.04	3.544	S2 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N10-H10B	0.920	2.710	147.63	3.522	Br1 [x, y-1, z]
N11-H11A	0.920	2.732	148.45	3.548	S3 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N11-H11A	0.920	2.801	131.38	3.479	S4 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N12-H12B	0.920	2.833	150.02	3.659	Br4
N13-H13A	0.920	2.685	167.14	3.588	Br1
N13-H13B	0.920	2.493	164.29	3.388	Br3
N14-H14A	0.920	2.633	163.08	3.523	Br4
N15-H15A	0.920	2.781	161.37	3.665	Br2 [x+1/2, -y+3/2, -z+1]
N15-H15B	0.920	2.634	162.63	3.523	Br3 [x+1/2, -y+3/2, -z+1]
N16-H16A	0.920	2.730	158.07	3.600	Br4
N16-H16B	0.920	2.833	151.73	3.669	Br3
N17-H17A	0.920	2.587	163.35	3.478	Br1
N17-H17B	0.920	2.677	161.61	3.562	Br3 [x+1/2, -y+3/2, -z+1]
N18-H18A	0.920	2.587	168.25	3.493	Br2 [x+1/2, -y+3/2, -z+1]
N18-H18B	0.920	2.844	153.97	3.693	Br3

Meßprotokoll von Ni(dien)₂Mo₂O₂S₆**Tab. 1**

Verbindung:	Ni(dien) ₂ Mo ₂ O ₂ S ₆		
Formel:	Ni(H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₂ Mo ₂ O ₂ S ₆		
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Quader		
Kristallformat:	0.12 mm · 0.02 mm · 0.05 mm		
Molekulargewicht:	681.30 g/mol		
Raumgruppe:	monoklin	P2 ₁ /c	IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	2.028 g/cm ³		
F(000):	1360		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 116 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 5° ≤ 2θ ≤ 38°		
	a =	8.726 (2) Å	
	b =	18.111 (4) Å	β = 101.69(3)°
	c =	14.419 (3) Å	
	V =	2231.5 (8) Å ³	
	Z =	4	

Datensammlung

Gerät:	Philips PW1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	40 Reflexe im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 30°
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 54° 0 ≤ h ≤ 11 -23 ≤ k ≤ 4 -18 ≤ l ≤ 18
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 1.0 s / max.: 6.0 s (1 ≤ I / σ(I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.16°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	6404 gemessene Reflexe 1 systematisch ausgelöschter Reflex 4882 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 4882 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3412 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	17.07
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0270
Absorptionskorrektur:	keine

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	2 Mo-, 1 Ni-, 6 S-, 2 O-, 6 N, 8 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	26 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	230 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	21.2	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{N-H2} = 0.91 \text{ \AA}$) ($d_{N-H} = 0.90 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{ISO} = 1.2 \times U_{eq}(C_{C-H}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0519 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.69 / Min.: -1.08 e/Å ³	
R1 für 3412 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0353
R1 für alle 4882 Reflexe		= 0.0774
wR2 für 3142 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0812
wR2 für alle 4882 Reflexe		= 0.0910
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.020
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.020
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond V2.1; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 20 gefundenen Reflexen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 20 Reflexprofilen im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$ kontrolliert.

Ein Kohlenstoffatom eines Chelat-Liganden ist in einer Position ungeordnet und wurde mit einem Splitmodell verfeinert. Das Kohlenstoffatom C1 wurde mit anisotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 75% verfeinert, das Kohlenstoffatom C1' wurde isotrop mit einer Besetzung von 25% verfeinert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Mo(1)	2228 (1)	1994 (1)	4550 (1)	34 (1)
Mo(2)	2006 (1)	3455 (1)	3868 (1)	35 (1)
Ni	6345 (1)	3945 (1)	7435 (1)	30 (1)
S(1)	1538 (1)	2368 (1)	2984 (1)	40 (1)
S(2)	1874 (2)	3061 (1)	5375 (1)	49 (1)
S(3)	650 (2)	1363 (1)	5449 (1)	73 (1)
S(4)	871 (2)	831 (1)	4213 (1)	65 (1)
S(5)	421 (2)	4497 (1)	4069 (1)	57 (1)
S(6)	119 (2)	4083 (1)	2705 (1)	53 (1)
O(1)	4150 (4)	1774 (2)	4829 (3)	51 (1)
O(2)	3846 (4)	3757 (2)	3874 (3)	65 (1)
N(1)	7190 (4)	4876 (2)	8241 (3)	44 (1)
N(2)	4255 (4)	4233 (2)	7915 (3)	36 (1)
N(3)	5160 (5)	4565 (2)	6225 (3)	42 (1)
N(4)	7037 (5)	3216 (2)	8624 (3)	46 (1)
N(5)	5794 (4)	2907 (2)	6727 (3)	39 (1)
N(6)	8354 (4)	3828 (2)	6841 (3)	45 (1)
C(1)	5915 (8)	5300 (4)	8508 (6)	50 (2)
C(1')	6250 (30)	4940 (16)	8995 (18)	63 (6)
C(2)	4669 (6)	4789 (3)	8665 (4)	58 (2)
C(3)	3050 (5)	4461 (3)	7110 (3)	46 (1)
C(4)	3715 (6)	4914 (3)	6406 (4)	50 (1)
C(5)	6983 (7)	2439 (3)	8299 (4)	54 (1)
C(6)	5679 (6)	2342 (3)	7455 (4)	52 (1)
C(7)	7051 (7)	2714 (3)	6197 (4)	59 (2)
C(8)	7917 (7)	3378 (4)	5986 (4)	67 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	23 (1)	37 (1)	42 (1)	2 (1)	5 (1)	2 (1)
Mo(2)	28 (1)	32 (1)	47 (1)	-4 (1)	14 (1)	-3 (1)
Ni	25 (1)	28 (1)	38 (1)	-1 (1)	5 (1)	-2 (1)
S(1)	47 (1)	37 (1)	38 (1)	-5 (1)	11 (1)	-2 (1)
S(2)	51 (1)	57 (1)	37 (1)	-5 (1)	7 (1)	15 (1)
S(3)	56 (1)	83 (1)	88 (1)	45 (1)	31 (1)	16 (1)
S(4)	39 (1)	46 (1)	102 (1)	15 (1)	-2 (1)	-10 (1)
S(5)	66 (1)	49 (1)	61 (1)	-1 (1)	20 (1)	22 (1)
S(6)	59 (1)	47 (1)	52 (1)	7 (1)	12 (1)	7 (1)
O(1)	27 (2)	47 (2)	74 (2)	-2 (2)	2 (2)	4 (2)
O(2)	38 (2)	46 (2)	118 (3)	-16 (2)	32 (2)	-15 (2)
N(1)	38 (2)	43 (2)	53 (2)	-7 (2)	11 (2)	-9 (2)
N(2)	30 (2)	34 (2)	44 (2)	-4 (2)	11 (2)	-3 (2)
N(3)	42 (2)	41 (2)	42 (2)	3 (2)	7 (2)	0 (2)
N(4)	36 (2)	49 (2)	50 (2)	7 (2)	3 (2)	2 (2)
N(5)	26 (2)	40 (2)	51 (2)	-8 (2)	7 (2)	-2 (2)
N(6)	28 (2)	46 (2)	61 (3)	-2 (2)	11 (2)	-3 (2)
C(1)	43 (4)	34 (3)	72 (5)	-21 (3)	9 (3)	-6 (3)
C(2)	49 (3)	68 (4)	62 (3)	-27 (3)	20 (3)	-2 (3)
C(3)	31 (2)	50 (3)	57 (3)	-5 (2)	9 (2)	4 (2)
C(4)	50 (3)	41 (3)	57 (3)	7 (2)	3 (2)	11 (2)
C(5)	62 (3)	37 (3)	62 (3)	12 (2)	16 (3)	12 (2)
C(6)	54 (3)	32 (2)	75 (4)	-5 (2)	25 (3)	-9 (2)
C(7)	59 (3)	61 (4)	63 (3)	-24 (3)	27 (3)	-12 (3)
C(8)	48 (3)	90 (5)	72 (4)	-13 (4)	34 (3)	-3 (3)

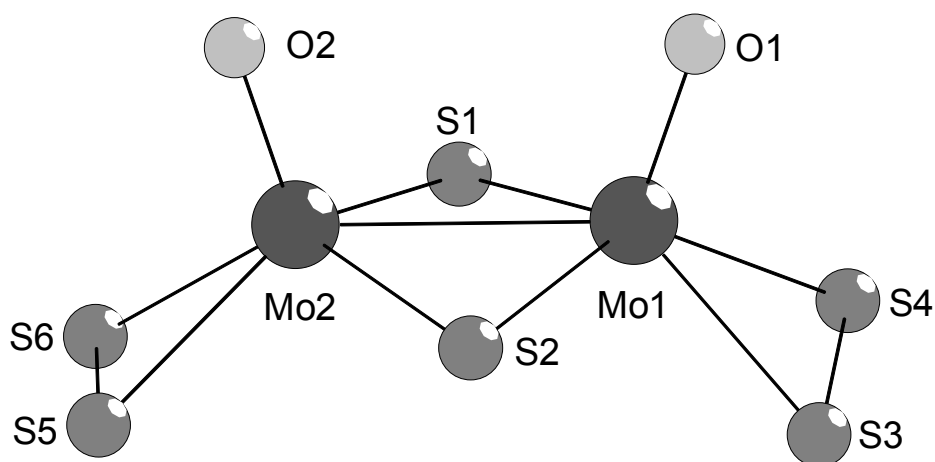
Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1A)	7863	4731	8768	53
H(1B)	7715	5165	7905	53
H(2)	3906	3823	8173	43
H(3A)	5805	4916	6084	51
H(3B)	4915	4261	5722	51
H(4A)	8015	3328	8929	55
H(4B)	6391	3275	9032	55
H(5)	4860	2944	6313	47
H(6A)	8695	4274	6696	54
H(6B)	9126	3607	7257	54
H(1C)	5493	5647	8008	60
H(2C)	6309	5578	9082	60
H(1C')	6661	4601	9505	76
H(2C')	6355	5437	9252	76
H(3C)	5013	4540	9266	70
H(4C)	3742	5073	8705	70
H(5C)	2264	4750	7337	55
H(6C)	2542	4026	6796	55
H(7C)	2950	4952	5818	60
H(8C)	3949	5409	6652	60
H(9C)	6818	2115	8806	64
H(10C)	7971	2308	8133	64
H(11C)	5735	1853	7190	62
H(12C)	4680	2388	7647	62
H(13C)	7778	2371	6572	71
H(14C)	6582	2471	5609	71
H(15C)	8850	3229	5765	80
H(16C)	7265	3664	5489	80

Tab. 5 intermolekulare O \cdots H und S \cdots H Kontakte

D-H	d(D-H)	d(H..A)	$\angle DHA$	d(D..A)	A	
N1-H1A	0.900	2.767	136.76	3.478	S4	[x+1, -y+1/2, z+1/2]
N1-H1B	0.900	2.622	164.46	3.497	S6	[-x+1, -y+1, -z+1]
N2-H2	0.910	2.591	138.28	3.325	O1	[x, -y+1/2, z+1/2]
N2-H2	0.910	2.962	147.27	3.760	S1	[x, -y+1/2, z+1/2]
N3-H3A	0.900	2.421	141.09	3.172	O2	[-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H4A	0.900	2.879	153.71	3.707	S4	[x+1, -y+1/2, z+1/2]
N4-H4A	0.900	2.892	160.57	3.753	S3	[x+1, -y+1/2, z+1/2]
N4-H4B	0.900	2.462	164.30	3.338	O1	[x, -y+1/2, z+1/2]
N5-H5	0.910	2.690	169.53	3.588	S2	
N6-H6A	0.900	2.666	169.27	3.555	S5	[-x+1, -y+1, -z+1]
N6-H6B	0.900	2.785	160.03	3.644	S1	[x+1, -y+1/2, z+1/2]



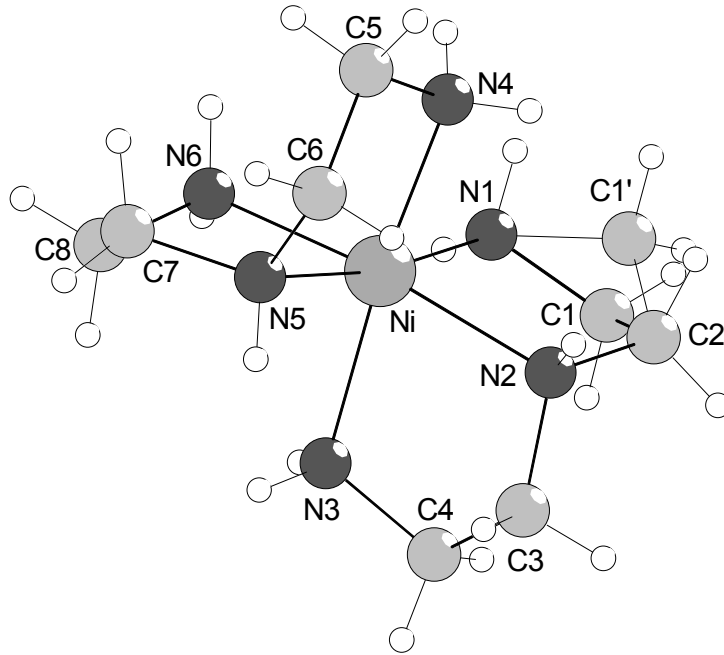
Tab. 6 Geometrieparameter $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{2-}$

Bindungsabstände [Å]

Mo(1) - O(1)	1.691 (3)	Mo(2) - O(2)	1.694 (3)
Mo(1) - S(1)	2.3172 (13)	Mo(1) - S(2)	2.3218 (14)
Mo(1) - S(3)	2.3667 (16)	Mo(1) - S(4)	2.4173 (15)
Mo(2) - S(2)	2.3132 (14)	Mo(2) - S(1)	2.3356 (13)
Mo(2) - S(5)	2.3917 (14)	Mo(2) - S(6)	2.3870 (16)
S(3) - S(4)	2.070 (3)	S(5) - S(6)	2.071 (2)
Mo(1) - Mo(2)	2.8165 (7)		

Bindungswinkel [°]

O(1) - Mo(1) - S(1)	110.45 (14)	O(1) - Mo(1) - S(2)	107.61 (13)
S(1) - Mo(1) - S(2)	102.75 (5)	O(1) - Mo(1) - S(3)	114.53 (14)
S(1) - Mo(1) - S(3)	127.57 (6)	S(2) - Mo(1) - S(3)	88.22 (6)
O(1) - Mo(1) - S(4)	105.32 (13)	S(1) - Mo(1) - S(4)	92.22 (6)
S(2) - Mo(1) - S(4)	135.88 (6)	S(3) - Mo(1) - S(4)	51.25 (7)
O(1) - Mo(1) - Mo(2)	107.38 (13)	S(1) - Mo(1) - Mo(2)	53.05 (3)
S(2) - Mo(1) - Mo(2)	52.44 (4)	S(3) - Mo(1) - Mo(2)	129.69 (4)
S(4) - Mo(1) - Mo(2)	138.80 (4)	O(2) - Mo(2) - S(2)	108.77 (16)
O(2) - Mo(2) - S(1)	109.61 (13)	S(2) - Mo(2) - S(1)	102.45 (5)
O(2) - Mo(2) - S(6)	111.65 (16)	S(2) - Mo(2) - S(6)	130.43 (5)
S(1) - Mo(2) - S(6)	89.95 (5)	O(2) - Mo(2) - S(5)	108.42 (13)
S(2) - Mo(2) - S(5)	89.39 (5)	S(1) - Mo(2) - S(5)	133.60 (5)
S(6) - Mo(2) - S(5)	51.37 (5)	O(2) - Mo(2) - Mo(1)	107.63 (14)
S(2) - Mo(2) - Mo(1)	52.72 (4)	S(1) - Mo(2) - Mo(1)	52.45 (3)
S(6) - Mo(2) - Mo(1)	132.99 (4)	S(5) - Mo(2) - Mo(1)	134.36 (4)
Mo(1) - S(1) - Mo(2)	74.50 (4)	Mo(2) - S(2) - Mo(1)	74.84 (4)
S(4) - S(3) - Mo(1)	65.64 (6)	S(3) - S(4) - Mo(1)	63.11 (6)
S(6) - S(5) - Mo(2)	64.20 (6)	S(5) - S(6) - Mo(2)	64.43 (6)

Tab. 7 Geometrieparameter [Ni(dien)₂]²⁺**Bindungsabstände [Å]**

Ni - N(1)	2.094	(4)	Ni - N(2)	2.142	(4)
Ni - N(3)	2.155	(4)	Ni - N(4)	2.151	(4)
Ni - N(5)	2.147	(4)	Ni - N(6)	2.112	(4)
N(1) - C(1)	1.484	(9)	N(2) - C(2)	1.471	(9)
N(1) - C(1)	1.467	(7)	N(6) - C(8)	1.464	(7)
N(1) - C(1')	1.49	(2)	N(2) - C(3)	1.458	(6)
N(2) - C(2)	1.468	(6)	N(3) - C(4)	1.480	(6)
N(4) - C(5)	1.481	(7)	N(5) - C(6)	1.485	(6)
N(5) - C(7)	1.499	(6)			
C(1) - C(2)	1.480	(8)	C(1') - C(2)	1.39	(2)
C(3) - C(4)	1.510	(7)	C(5) - C(6)	1.499	(7)
C(7) - C(8)	1.484	(8)			

Bindungswinkel [°]

N(1) - Ni - N(6)	94.48	(15)	N(1) - Ni - N(2)	81.50	(14)
N(6) - Ni - N(2)	170.56	(16)	N(1) - Ni - N(5)	171.19	(16)
N(6) - Ni - N(5)	80.97	(15)	N(2) - Ni - N(5)	104.10	(14)
N(1) - Ni - N(4)	92.38	(16)	N(6) - Ni - N(4)	98.00	(16)
N(2) - Ni - N(4)	90.72	(15)	N(5) - Ni - N(4)	80.86	(16)
N(1) - Ni - N(3)	95.04	(16)	N(6) - Ni - N(3)	91.45	(16)
N(2) - Ni - N(3)	80.46	(15)	N(5) - Ni - N(3)	92.62	(15)
N(4) - Ni - N(3)	167.49	(15)			
C(1) - N(1) - Ni	111.5	(3)	C(3) - N(2) - C(2)	115.0	(4)
C(3) - N(2) - Ni	109.6	(3)	C(2) - N(2) - Ni	107.8	(3)
C(4) - N(3) - Ni	111.4	(3)	C(5) - N(4) - Ni	110.2	(3)
C(6) - N(5) - C(7)	111.1	(4)	C(6) - N(5) - Ni	107.9	(3)
C(7) - N(5) - Ni	109.3	(3)	C(8) - N(6) - Ni	107.6	(3)
N(1) - C(1) - C(2)	109.4	(5)	C(2) - C(1') - N(1)	112.9	(17)
N(2) - C(2) - C(1)	113.2	(5)	N(2) - C(3) - C(4)	112.1	(4)
N(3) - C(4) - C(3)	110.1	(4)	N(4) - C(5) - C(6)	109.8	(4)
N(5) - C(6) - C(5)	110.2	(4)	C(8) - C(7) - N(5)	111.8	(5)
N(6) - C(8) - C(7)	109.5	(5)			

Meßprotokoll von $\text{Mn}(\text{dien})_2\text{MoS}_4$

Tab. 1

Verbindung:	$\text{Mn}(\text{dien})_2\text{MoS}_4$	
Formel:	$\text{Mn}((\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2)\text{MoS}_4$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Kristalle	
Kristallformat:	0.12 mm · 0.02 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	485.47 g/mol	
Raumgruppe:	tetragonal I-4 IT.-Nr.: 82	
Berechnete Dichte:	1.667 g/cm ³	
F(000):	494	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 73 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $22^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$	
	a = 10.219 (14) Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	b = 10.219 (14) Å	
	c = 9.2593 (19) Å	
	V = 966.9 (3) Å ³	
	Z = 2	

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	28 Reflexe im Bereich von $25^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $0 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 5$ $-12 \leq l \leq 12$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 3.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	2251 gemessene Reflexe
	0 systematisch ausgelöschte Reflexe
	1404 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	1404 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	1312 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 28.55

$R_{\text{int.}}$: $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0152$

Absorptionskorrektur: Psiscan mit X-Red / X-Shape; $T_{\text{min.}}$: 0.7429, $T_{\text{max.}}$: 0.7856; $\mu = 1.73 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 Mo-, 1 Mn-, 1 S-, 2 N, 2 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	7 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	61 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	23.0	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{N-H} = 0.97 Å), (d _{N-H2} = 0.90 Å) und (d _{N-H} = 0.91 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{ISO} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0226 · P) ² + 0.53 · P]; P = (Max (F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.37 / Min.: -0.36 e/Å ³	
R1 für 1312 Fo>4σ(Fo)	R1 = Σ Fo - Fc / Σ Fo	= 0.0234
R1 für alle 1404 Reflexe		= 0.0306
wR2 für 1312 Fo>4σ(Fo)	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]] ^{1/2}	= 0.0527
wR2 für alle 1404 Reflexe		= 0.0545
Goodness of fit (Alle R.)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	= 1.050
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.050
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond V2.1d; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 22 gefundenen Reflexen im Bereich von 10° ≤ 2θ ≤ 24°. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 23 Reflexprofilen im Bereich von 11° ≤ 2θ ≤ 24° kontrolliert.

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der hier gewählten Aufstellung überein (Flack x-Parameter: 0.003(41).

Die Kohlenstoffatome des Chelat-Liganden sind in zwei Positionen ungeordnet und wurden mit einem Splitmodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome C1 und C2, sowie C1' und C2' wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 50% verfeinert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mo	0	10000	0	35 (1)
Mn	0	5000	7500	45 (1)
S	799 (1)	8456 (1)	1358 (1)	75 (1)
N(1)	0	5000	5089 (5)	102 (2)
N(2)	760 (3)	7049 (2)	6913 (3)	60 (1)
C(1)	544 (13)	6085 (12)	4542 (13)	73 (3)
C(2)	830 (8)	7258 (9)	5320 (10)	70 (3)
C(1')	10 (8)	6283 (9)	4608 (10)	69 (3)
C(2')	276 (10)	7277 (10)	5440 (13)	70 (3)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo	35 (1)	35 (1)	34 (1)	0	0	0
Mn	52 (1)	52 (1)	33 (1)	0	0	0
S	73 (1)	68 (1)	83 (1)	38 (1)	-31 (1)	-16 (1)
N(1)	222 (6)	49 (2)	35 (2)	0	0	-10 (3)
N(2)	61 (2)	47 (1)	71 (2)	-9 (1)	5 (1)	0 (1)
C(1)	109 (8)	64 (5)	46 (4)	8 (3)	25 (6)	0 (5)
C(2)	77 (6)	55 (5)	79 (7)	17 (4)	8 (5)	-13 (5)
C(1')	95 (7)	66 (6)	46 (5)	27 (4)	-19 (5)	-17 (5)
C(2')	80 (6)	43 (4)	88 (6)	23 (3)	20 (5)	13 (5)

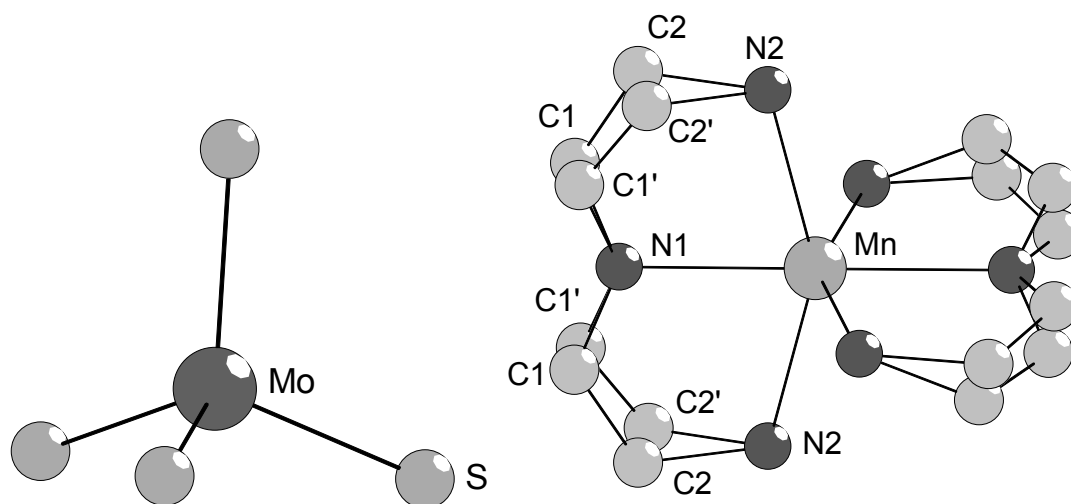
Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1)	-796	5399	5089	123
H(2A)	228	7655	7303	72
H(2B)	1562	7158	7296	72
H(1C)	-14	6347	3745	87
H(2C)	1365	5809	4115	87
H(3C)	212	7933	5045	85
H(4C)	1701	7558	5065	85
H(1C')	628	6318	3813	83
H(2C')	-847	6448	4197	83
H(3C')	-514	7799	5517	84
H(4C')	921	7810	4945	84

Tab. 5 intermolekulare S \cdots H Kontakte

<i>D-H</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H..A)</i>	$\angle DHA$	<i>d(D..A)</i>	<i>A</i>
N2-H2A	0.900	2.704	172.25	3.598	S [y-1, -x+1, -z+1]
N2-H2B	0.900	2.902	134.58	3.591	S [-x+1/2, -y+3/2, z+1/2]

Tab. 6 Geometrieparameter [MoS₄]²⁻

Bindungsabstände [Å]

Mo - S 2.1765 (8) (x4)

Bindungswinkel [°]

S - Mo - S 109.50 (3) (x4)
S - Mo - S 109.41 (7) (x2)

Tab. 7 Geometrieparameter [Mn(dien)₂]²⁺

Bindungsabstände [Å]

Mn - N(1) 2.233 (5) (x2)
Mn - N(2) 2.298 (3) (x4)

N(1) - C(1) 1.339 (12) (x2)
N(1) - C(1') 1.385 (9) (x2)
N(2) - C(2) 1.460 (5)
N(2) - C(2') 1.470 (12)
N(2) - C(2) 1.492 (10)
C(1) - C(2) 1.43 (2)
C(1') - C(2') 1.30 (2)

Bindungswinkel [°]

N(1) - Mn - N(2)	103.68 (7)	(x4)	N(1) - Mn - N(2)	76.32 (7)	(x4)
N(2) - Mn - N(2)	93.21 (3)	(x4)	N(2) - Mn - N(2)	152.64 (14)	(x2)
C(1) - N(1) - C(1)	135.6 (11)		C(1) - N(1) - Mn	112.2 (6)	(x2)
C(1') - N(1) - Mn	108.7 (5)	(x2)	C(2') - N(2) - Mn	104.5 (4)	
C(2) - N(2) - Mn	112.4 (4)		N(1) - C(1) - C(2)	126.1 (11)	
C(1) - C(2) - N(2)	111.6 (9)		C(2') - C(1') - N(1)	123.3 (11)	
C(1') - C(2') - N(2)	119.7 (10)				

Meßprotokoll von $\text{Mn}(\text{dien})_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6$

Tab. 1

Verbindung:	$\text{Mn}(\text{dien})_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6$		
Formel:	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Quader		
Kristallformat:	0.08 mm · 0.06 mm · 0.02 mm		
Molekulargewicht:	677.53 g/mol		
Raumgruppe:	monoklin	P ₂ /c IT.-Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	1.978 g/cm ³		
F(000):	1348		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 126 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 23° ≤ 2θ ≤ 30°		
	a =	8.703 (2) Å	
	b =	18.389 (4) Å	β = 103.18 (3)°
	c =	14.603 (3) Å	
	V =	2275.6 (8) Å ³	
	Z =	4	

Datensammlung

Gerät:	Philips PW1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	22 Reflexe im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 38°
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 56° 0 ≤ h ≤ 11 -24 ≤ k ≤ 3 -19 ≤ l ≤ 18
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 4.0 s (1 ≤ I / σ(I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	7092 gemessene Reflexe 6 systematisch ausgelöschte Reflexe 5487 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 5487 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 4282 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	19.81
R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0164$
Absorptionskorrektur:	Psiscan mit X-Red / X-Shape; T _{min} : 0.7120, T _{max} : 0.7366; μ = 2.20 mm ⁻¹

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	2 Mo-, 1 Mn-, 6 S-, 2 O-, 6 N, 8 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	26 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	235 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	23.4	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} = 0.97 Å), (d _{N-H2} = 0.90 Å) und (d _{N-H} = 0.91 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{ISO} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0251 · P) ² + 0.59 · P]; P = (Max (F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.53 / Min.: -0.53 e/Å ³	
R1 für 4282 Fo>4σ(Fo)	R1 = Σ Fo - Fc / Σ Fo	= 0.0238
R1 für alle 5487 Reflexe		= 0.0447
wR2 für 4282 Fo>4σ(Fo)	wR2 = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / Σ[w(F _o ²) ²]] ^{1/2}	= 0.0530
wR2 für alle 5487 Reflexe		= 0.0566
Goodness of fit (Alle R.)	S = [Σ[w(F _o ² - F _c ²) ²] / (n-p)] ^{1/2}	= 1.005
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.005
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond V2.1d; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Ein Kohlenstoffatom eines Chelat-Liganden ist in einer Position ungeordnet und wurde mit einem Splitmodell verfeinert. Das Kohlenstoffatom C1 wurde mit anisotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 65% verfeinert, das Kohlenstoffatom C1' wurde ebenfalls anisotrop mit einer Besetzung von 35% verfeinert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mo(1)	2346 (1)	1982 (1)	4559 (1)	33 (1)
Mo(2)	2214 (1)	3430 (1)	3912 (1)	35 (1)
Mn	6414 (1)	3905 (1)	7464 (1)	34 (1)
S(1)	1796 (1)	2368 (1)	3006 (1)	41 (1)
S(2)	1974 (1)	3026 (1)	5376 (1)	45 (1)
S(3)	640 (1)	1353 (1)	5343 (1)	63 (1)
S(4)	945 (1)	855 (1)	4125 (1)	63 (1)
S(5)	585 (1)	4449 (1)	4067 (1)	62 (1)
S(6)	379 (1)	4065 (1)	2708 (1)	58 (1)
O(1)	4278 (2)	1755 (1)	4912 (2)	49 (1)
O(2)	4088 (2)	3716 (1)	4005 (2)	61 (1)
N(1)	7311 (3)	4828 (1)	8443 (2)	52 (1)
N(2)	4164 (2)	4300 (1)	7900 (2)	37 (1)
N(3)	5016 (3)	4553 (1)	6174 (2)	47 (1)
N(4)	6919 (3)	3069 (1)	8670 (2)	45 (1)
N(5)	6060 (2)	2790 (1)	6701 (2)	40 (1)
N(6)	8469 (3)	3845 (1)	6761 (2)	50 (1)
C(1)	6203 (11)	4856 (5)	9123 (6)	54 (2)
C(1')	5975 (5)	5303 (3)	8526 (4)	60 (1)
C(2)	4618 (4)	4880 (2)	8609 (2)	63 (1)
C(3)	2950 (3)	4511 (2)	7073 (2)	50 (1)
C(4)	3634 (4)	4931 (2)	6371 (2)	54 (1)
C(5)	7097 (4)	2332 (2)	8303 (2)	54 (1)
C(6)	5911 (4)	2219 (2)	7382 (2)	54 (1)
C(7)	7407 (4)	2660 (2)	6250 (2)	52 (1)
C(8)	8003 (4)	3359 (2)	5942 (2)	58 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo(1)	24 (1)	36 (1)	37 (1)	2 (1)	5 (1)	2 (1)
Mo(2)	33 (1)	33 (1)	41 (1)	-3 (1)	13 (1)	-4 (1)
Mn	36 (1)	31 (1)	34 (1)	-1 (1)	9 (1)	1 (1)
S(1)	48 (1)	39 (1)	35 (1)	-4 (1)	10 (1)	-3 (1)
S(2)	51 (1)	51 (1)	35 (1)	-3 (1)	11 (1)	11 (1)
S(3)	51 (1)	69 (1)	75 (1)	32 (1)	26 (1)	7 (1)
S(4)	49 (1)	48 (1)	86 (1)	3 (1)	7 (1)	-14 (1)
S(5)	78 (1)	49 (1)	60 (1)	6 (1)	21 (1)	25 (1)
S(6)	73 (1)	47 (1)	52 (1)	10 (1)	10 (1)	6 (1)
O(1)	29 (1)	51 (1)	63 (1)	1 (1)	3 (1)	5 (1)
O(2)	43 (1)	57 (1)	89 (2)	-13 (1)	27 (1)	-17 (1)
N(1)	34 (1)	51 (1)	69 (2)	-17 (1)	7 (1)	-3 (1)
N(2)	34 (1)	35 (1)	45 (1)	-3 (1)	11 (1)	-5 (1)
N(3)	51 (1)	49 (1)	39 (1)	6 (1)	8 (1)	2 (1)
N(4)	47 (1)	49 (1)	40 (1)	4 (1)	10 (1)	5 (1)
N(5)	30 (1)	44 (1)	43 (1)	-10 (1)	4 (1)	-2 (1)
N(6)	34 (1)	57 (2)	61 (2)	3 (1)	13 (1)	-9 (1)
C(1)	68 (6)	56 (5)	37 (4)	-19 (4)	7 (4)	3 (5)
C(1')	41 (2)	52 (3)	84 (4)	-38 (3)	7 (2)	-3 (2)
C(2)	52 (2)	74 (2)	67 (2)	-35 (2)	23 (2)	-6 (2)
C(3)	33 (1)	57 (2)	58 (2)	-4 (2)	4 (1)	1 (1)
C(4)	56 (2)	53 (2)	49 (2)	9 (1)	3 (1)	13 (2)
C(5)	61 (2)	43 (2)	62 (2)	13 (1)	18 (2)	11 (1)
C(6)	47 (2)	39 (2)	79 (2)	-5 (2)	18 (2)	-7 (1)
C(7)	45 (2)	63 (2)	51 (2)	-22 (2)	15 (1)	7 (1)
C(8)	48 (2)	85 (2)	47 (2)	-1 (2)	24 (1)	7 (2)

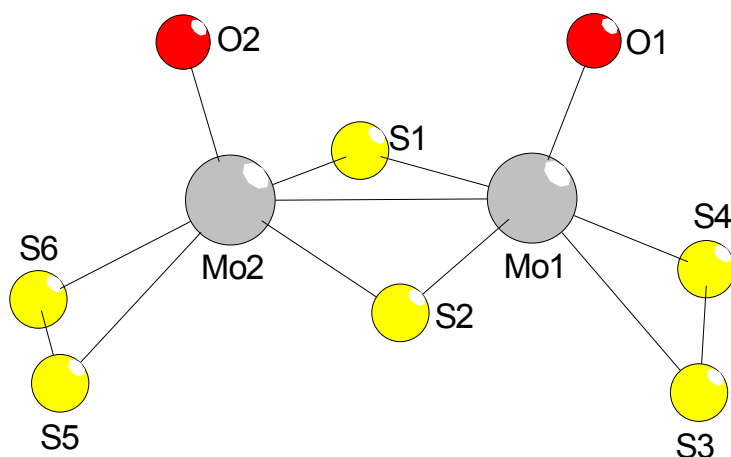
Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	8312	4746	8757	63
H(1B)	7275	5249	8123	63
H(2)	3780	3921	8181	45
H(3A)	5661	4882	6002	56
H(3B)	4692	4245	5689	56
H(4A)	7808	3194	9089	54
H(4B)	6120	3071	8968	54
H(5)	5153	2806	6245	48
H(6A)	8698	4290	6575	60
H(6B)	9327	3668	7164	60
H(1C)	6366	4429	9525	65
H(2C)	6435	5283	9520	65
H(1'C)	6294	5613	9074	72
H(2'C)	5696	5613	7976	72
H(3C)	4431	5347	8295	75
H(4C)	3936	4851	9049	75
H(5C)	2162	4807	7271	60
H(6C)	2431	4077	6774	60
H(7C)	2837	4987	5791	65
H(8C)	3943	5412	6618	65
H(9C)	6935	1971	8756	65
H(10C)	8158	2273	8209	65
H(11C)	6081	1747	7126	65
H(12C)	4853	2227	7491	65
H(13C)	7070	2344	5710	63
H(14C)	8253	2418	6693	63
H(15C)	8902	3266	5670	69
H(16C)	7184	3588	5466	69

Tab. 5 intermolekulare O \cdots H und S \cdots H Kontakte

<i>D-H</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H..A)</i>	$\angle DHA$	<i>d(D..A)</i>	<i>A</i>
N1-H1A	0.900	2.490	157.01	3.337	S4 [x+1, -y+1/2, z+1/2]
N1-H1B	0.900	2.892	130.40	3.542	S6 [-x+1, -y+1, -z+1]
N2-H2	0.910	2.910	148.87	3.719	S1 [x, -y+1/2, z+1/2]
N3-H3A	0.900	2.586	136.87	3.301	O2 [-x+1, -y+1, -z+1]
N3-H3B	0.900	2.586	160.81	3.448	O2
N4-H4A	0.900	2.840	176.92	3.739	S3 [x+1, -y+1/2, z+1/2]
N4-H4B	0.900	2.362	169.70	3.252	O1 [x, -y+1/2, z+1/2]
N5-H5	0.910	2.797	160.06	3.666	S2
N6-H6A	0.900	2.630	176.17	3.528	S5 [-x+1, -y+1, -z+1]
N6-H6B	0.900	2.925	158.60	3.777	S1 [x+1, -y+1/2, z+1/2]
N6-H6B	0.900	3.019	130.82	3.671	S4 [x+1, -y+1/2, z+1/2]

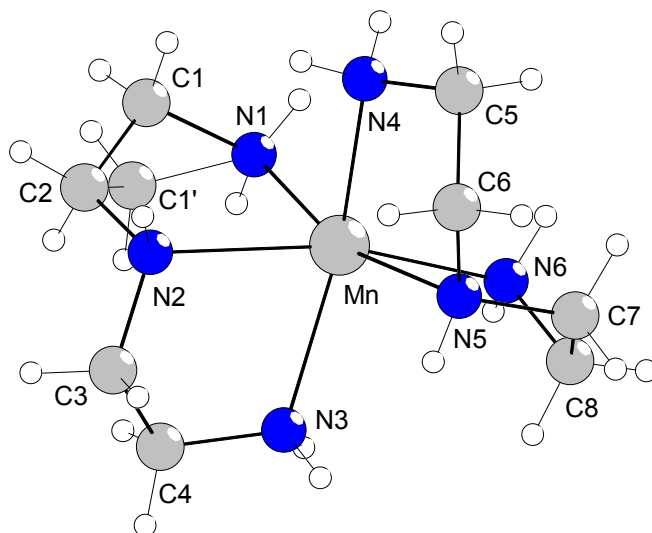
Tab. 6 Geometrieparameter [Mo₂O₂S₆]²⁻

Bindungsabstände [Å]

Mo(1) - O(1)	1.6948 (18)	Mo(2) - O(2)	1.691 (2)
Mo(1) - S(1)	2.3194 (8)	Mo(1) - S(2)	2.3227 (8)
Mo(1) - S(3)	2.3730 (9)	Mo(1) - S(4)	2.4143 (9)
Mo(2) - S(2)	2.3165 (8)	Mo(2) - S(1)	2.3395 (8)
Mo(2) - S(5)	2.3913 (9)	Mo(2) - S(6)	2.3935 (11)
S(3) - S(4)	2.0712 (15)	S(5) - S(6)	2.0759 (13)
Mo(1) - Mo(2)	2.8183 (6)		

Bindungswinkel [°]

O(1) - Mo(1) - S(1)	110.02 (8)	O(1) - Mo(1) - S(2)	106.97 (8)
S(1) - Mo(1) - S(2)	103.13 (3)	O(1) - Mo(1) - S(3)	114.82 (8)
S(1) - Mo(1) - S(3)	127.51 (4)	S(2) - Mo(1) - S(3)	88.79 (4)
O(1) - Mo(1) - S(4)	105.98 (8)	S(1) - Mo(1) - S(4)	91.56 (4)
S(2) - Mo(1) - S(4)	136.33 (3)	S(3) - Mo(1) - S(4)	51.26 (4)
O(1) - Mo(1) - Mo(2)	107.25 (7)	S(1) - Mo(1) - Mo(2)	53.101 (18)
S(2) - Mo(1) - Mo(2)	52.49 (2)	S(3) - Mo(1) - Mo(2)	129.77 (2)
S(4) - Mo(1) - Mo(2)	138.01 (3)	O(2) - Mo(2) - S(2)	108.32 (9)
O(2) - Mo(2) - S(1)	109.14 (8)	S(2) - Mo(2) - S(1)	102.70 (3)
O(2) - Mo(2) - S(5)	109.30 (9)	S(2) - Mo(2) - S(5)	89.06 (3)
S(1) - Mo(2) - S(5)	133.49 (4)	O(2) - Mo(2) - S(6)	112.11 (9)
S(2) - Mo(2) - S(6)	130.50 (3)	S(1) - Mo(2) - S(6)	90.00 (3)
S(5) - Mo(2) - S(6)	51.42 (3)	O(2) - Mo(2) - Mo(1)	107.62 (9)
S(2) - Mo(2) - Mo(1)	52.692 (19)	S(1) - Mo(2) - Mo(1)	52.45 (2)
S(5) - Mo(2) - Mo(1)	133.50 (3)	S(6) - Mo(2) - Mo(1)	132.61 (2)
Mo(1) - S(1) - Mo(2)	74.45 (2)	Mo(2) - S(2) - Mo(1)	74.82 (2)
S(4) - S(3) - Mo(1)	65.40 (4)	S(3) - S(4) - Mo(1)	63.34 (4)
S(6) - S(5) - Mo(2)	64.34 (4)	S(5) - S(6) - Mo(2)	64.23 (4)


Tab. 7 Geometrieparameter [Mn(dien)₂]²⁺
Bindungsabstände [Å]

Mn - N(1)	2.242 (2)	Mn - N(6)	2.258 (2)
Mn - N(4)	2.303 (2)	Mn - N(2)	2.311 (2)
Mn - N(5)	2.320 (2)	Mn - N(3)	2.324 (2)
N(1) - C(1')	1.481 (5)	N(1)- C(1)	1.535 (9)
N(2) - C(3)	1.463 (3)	N(2)- C(2)	1.476 (4)
N(3) - C(4)	1.473 (4)	N(4)- C(5)	1.478 (4)
N(5) - C(6)	1.473 (4)	N(5)- C(7)	1.489 (3)
N(6) - C(8)	1.474 (4)		
C(1) - C(2)	1.412 (9)	C(1')- C(2)	1.443 (6)
C(3) - C(4)	1.511 (4)	C(5)- C(6)	1.512 (5)
C(7) - C(8)	1.493 (5)		

Bindungswinkel [°]

N(1) - Mn - N(6)	97.49 (9)	N(1) - Mn - N(4)	92.27 (10)
N(6) - Mn - N(4)	106.40 (9)	N(1) - Mn - N(2)	77.27 (8)
N(6) - Mn - N(2)	161.70 (9)	N(4) - Mn - N(2)	91.43 (8)
N(1) - Mn - N(5)	164.61 (9)	N(6) - Mn - N(5)	76.72 (8)
N(4) - Mn - N(5)	76.07 (8)	N(2) - Mn - N(5)	112.49 (8)
N(1) - Mn - N(3)	99.80 (10)	N(6) - Mn - N(3)	88.81 (9)
N(4) - Mn - N(3)	159.25 (9)	N(2) - Mn - N(3)	75.05 (8)
N(5) - Mn - N(3)	94.37 (9)		
C(1') - N(1) - C(1)	46.1 (4)	C(1') - N(1) - Mn	109.5 (2)
C(1) - N(1) - Mn	105.0 (4)	C(3) - N(2) - C(2)	114.6 (2)
C(3) - N(2) - Mn	110.70 (17)	C(2) - N(2) - Mn	108.20 (16)
C(4) - N(3) - Mn	112.57 (17)	C(5) - N(4) - Mn	110.61 (17)
C(6) - N(5) - C(7)	112.6 (2)	C(6) - N(5) - Mn	109.15 (16)
C(7) - N(5) - Mn	108.84 (17)	C(8) - N(6) - Mn	107.39 (17)
C(2) - C(1) - N(1)	109.8 (6)	C(2) - C(1') - N(1)	111.2 (4)
C(1) - C(2) - C(1')	48.9 (4)	C(1) - C(2) - N(2)	115.0 (4)
C(1') - C(2) - N(2)	115.1 (3)	N(2) - C(3) - C(4)	111.9 (2)
N(3) - C(4) - C(3)	110.9 (2)	N(4) - C(5) - C(6)	110.0 (2)
N(5) - C(6) - C(5)	110.8 (2)	N(5) - C(7) - C(8)	110.9 (2)
N(6) - C(8) - C(7)	109.1 (2)		

Meßprotokoll von [Ni(dien)₂]₂[MoS₄]Br₂**Tab. 1**

Verbindung:	[Ni(dien) ₂] ₂ [MoS ₄]Br ₂
Formel:	[Ni(NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₂] ₂ [MoS ₄]Br ₂
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange-rote Kristalle, luftstabil
Kristallformat:	0.08 mm · 0.2 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	914.12 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15
Berechnete Dichte:	1.770 g/cm ³
F(000):	1856
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 5° ≤ 2θ ≤ 56°
	a = 14.419 (3) Å
	b = 8.8701 (6) Å β = 101.639(11)°
	c = 27.374 (3) Å
	V = 3429.0(7) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	170 K
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 52° -17 ≤ h ≤ 17 -10 ≤ k ≤ 10 -33 ≤ l ≤ 33
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1.0°)
Belichtungszeit/Bild	3 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	70 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.013
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit mit Fo > 6σ(Fo)

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	13294 gemessene Reflexe 0 systematisch ausgelöschte Reflexe 3153 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3153 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 2808 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	30.18
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0362
Absorptionskorrektur	Numerisch mit X-Red und X-Shape; μ = 4.05 mm ⁻¹ ; min./max. trans.: 0.3544, 0.6145

Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 Mo-, 2 S-, 1 Ni-, 1 Br-, 6 N-, 8 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	26 H-,	isotrope Auslenkungsparameter
	165 Parameter full matrix verfeinert	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{N-H2} = 0.91 \text{ \AA}$) ($d_{N-H} = 0.90 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{ISO} = 1.2 \times U_{eq}(C_{C-H}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Reflexe pro Parameter:	19.1	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1424 \cdot P)^2 + 137.06 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Höchster Peak 3.04 [0.01 \AA von Mo1], Tiefster Peak -3.87 [0.48 \AA von Br3]	
R1 für 2808 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0710
R1 für alle 3153 Reflexe		= 0.0778
wR2 für 2808 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.2180
wR2 für alle 3153 Reflexe		= 0.2292
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.053
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.053
Restraints		9

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: Diamond Version 2.1; Erstellung von Tabellen: STOE IPDS-Programmpaket

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Mo	5000	6381 (1)	7500	5 (1)
Ni	1875 (1)	3745 (1)	6159 (1)	5 (1)
Br	472 (1)	2759 (2)	4496 (1)	41 (1)
S(1)	4363 (1)	7813 (3)	6878 (1)	20 (1)
S(2)	6109 (2)	4991 (3)	7285 (1)	19 (1)
C(1)	2301 (7)	5548 (10)	5309 (3)	19 (2)
C(2)	2441 (7)	6531 (11)	5767 (3)	19 (2)
C(3)	1854 (7)	6769 (11)	6560 (3)	18 (2)
C(4)	1262 (7)	5836 (11)	6850 (3)	22 (2)
C(5)	253 (6)	1662 (11)	5792 (3)	18 (2)
C(6)	1174 (6)	804 (10)	5817 (3)	15 (2)
C(7)	2832 (6)	853 (11)	6317 (3)	20 (2)
C(8)	3447 (4)	1913 (7)	6684 (2)	23 (2)
N(1)	2281 (4)	3932 (7)	5443 (2)	10 (1)
N(2)	1778 (5)	6061 (8)	6072 (3)	14 (1)
N(3)	1583 (5)	4261 (8)	6875 (2)	13 (1)
N(4)	427 (5)	3277 (9)	5786 (2)	14 (1)
N(5)	1863 (5)	1422 (8)	6243 (2)	11 (1)
N(6)	3357 (5)	3444 (9)	6489 (2)	14 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

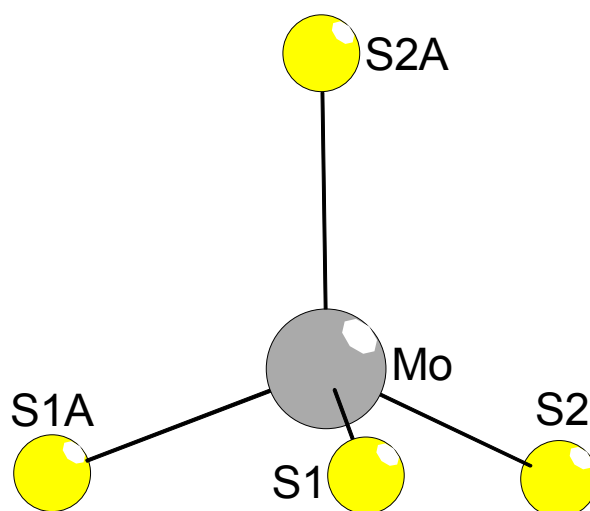
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo	3 (1)	7 (1)	5 (1)	0	1 (1)	0
Ni	6 (1)	6 (1)	5 (1)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
Br	32 (1)	56 (1)	35 (1)	-5 (1)	3 (1)	4 (1)
S(1)	10 (1)	27 (1)	22 (1)	17 (1)	2 (1)	6 (1)
S(2)	25 (1)	21 (1)	14 (1)	5 (1)	11 (1)	16 (1)
C(1)	37 (5)	11 (5)	12 (4)	6 (3)	11 (3)	1 (4)
C(2)	31 (5)	13 (5)	16 (4)	-1 (3)	10 (4)	-6 (3)
C(3)	29 (5)	12 (5)	17 (4)	-5 (3)	11 (3)	-2 (3)
C(4)	25 (5)	22 (5)	24 (4)	-8 (4)	18 (4)	-2 (4)
C(5)	7 (4)	23 (5)	22 (4)	-2 (4)	1 (3)	-7 (3)
C(6)	17 (4)	11 (4)	16 (4)	-4 (3)	0 (3)	-6 (3)
C(7)	18 (4)	16 (5)	27 (5)	7 (4)	4 (3)	9 (3)
C(8)	13 (4)	32 (6)	20 (4)	7 (4)	-6 (3)	10 (4)
N(1)	11 (3)	13 (4)	8 (3)	0 (2)	2 (2)	2 (3)
N(2)	17 (3)	14 (4)	12 (3)	-4 (3)	5 (3)	-3 (3)
N(3)	12 (3)	17 (4)	12 (3)	0 (3)	8 (2)	-3 (3)
N(4)	6 (3)	25 (4)	12 (3)	-3 (3)	1 (2)	1 (3)
N(5)	10 (3)	14 (4)	8 (3)	4 (2)	3 (2)	1 (2)
N(6)	10 (3)	21 (4)	10 (3)	-6 (3)	2 (2)	-3 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1C)	1710	5815	5088	23
H(2C)	2811	5723	5133	23
H(3C)	3085	6432	5955	23
H(4C)	2333	7579	5672	23
H(5C)	1620	7797	6523	22
H(6C)	2510	6791	6736	22
H(7C)	1324	6238	7184	27
H(8C)	600	5888	6686	27
H(9C)	-196	1375	5493	21
H(10C)	-17	1407	6078	21
H(11C)	1078	-263	5865	18
H(12C)	1403	936	5510	18
H(13C)	3045	835	6003	24
H(14C)	2865	-164	6450	24
H(15C)	3252	1879	7002	28
H(16C)	4103	1595	6735	28
H(1A)	2857	3520	5459	12
H(1B)	1863	3436	5210	12
H(2)	1187	6264	5894	17
H(3A)	1129	3648	6944	15
H(3B)	2107	4148	7114	15
H(4A)	23	3765	5942	17
H(4B)	331	3607	5469	17
H(5)	1643	1220	6525	13
H(6A)	3716	3571	6259	16
H(6B)	3542	4114	6737	16

**Tab. 5** Geometrieparameter [MoS₄]²⁻**Bindungsabstände [Å]**

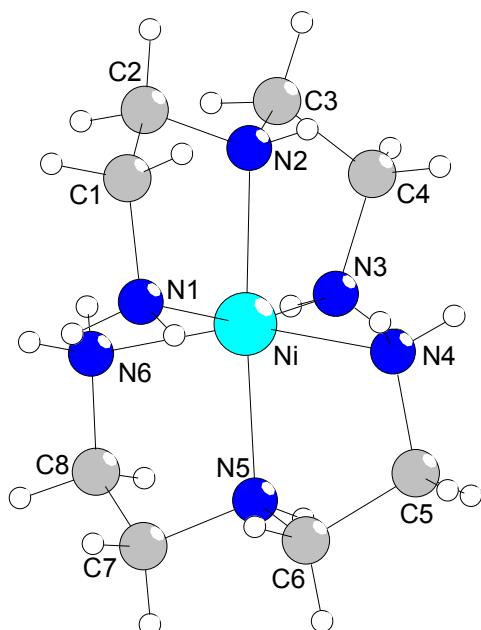
Mo - S(1)	2.175 (2)	(x2)	Mo - S(2)	2.192 (2)	(x2)
-----------	-----------	------	-----------	-----------	------

Bindungswinkel [°]

S(1) - Mo - S(1)A	108.48 (14)	S(1) - Mo - S(2)A	108.83 (8)	(x2)
S(1) - Mo - S(2)	109.54 (8)	(x2)	S(2) - Mo - S(2)A	111.56 (13)

Tab. 6 intermolekulare Kontakte

D-H	(D-H)	(H···A)	DHA	(D..A)	A
N1-H1A	0.900	2.644	178.55	3.543	Br [-x+1/2, -y+1/2, -z+1]
N1-H1B	0.900	2.572	164.00	3.446	Br
N2-H2	0.910	2.566	169.56	3.465	Br [-x, -y+1, -z+1]
N3-H3A	0.900	2.623	153.24	3.451	S1 [x-1/2, y-1/2, z]
N3-H3B	0.900	2.859	156.31	3.700	S2 [-x+1, y, -z+3/2]
N4-H4A	0.900	3.028	127.75	3.649	S1 [x-1/2, y-1/2, z]
N4-H4B	0.900	2.813	143.04	3.573	Br
N5-H5	0.910	2.599	166.47	3.490	S2 [x-1/2, y-1/2, z]
N6-H6A	0.900	2.830	147.26	3.620	Br [-x+1/2, -y+1/2, -z+1]
N6-H6B	0.900	2.735	153.15	3.562	S2 [-x+1, y, -z+3/2]



Tab. 7 Geometrieparameter $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$

Bindungsabstände [Å]

Ni - N(2)	2.070 (8)	Ni - N(5)	2.074 (7)
Ni - N(3)	2.136 (6)	Ni - N(1)	2.162 (5)
Ni - N(6)	2.162 (7)	Ni - N(4)	2.171 (7)
C(1) - N(1)	1.481 (10)	C(1) - C(2)	1.508 (12)
C(2) - N(2)	1.450 (11)	C(3) - N(2)	1.462 (10)
C(3) - C(4)	1.522 (12)	C(4) - N(3)	1.469 (13)
C(5) - N(4)	1.455 (13)	C(5) - C(6)	1.520 (12)
C(6) - N(5)	1.476 (10)	C(7) - N(5)	1.460 (10)
C(7) - C(8)	1.523 (11)	C(8) - N(6)	1.455 (10)

Bindungswinkel [°]

N(2) - Ni - N(5)	175.7 (3)	N(2) - Ni - N(3)	82.6 (3)
N(5) - Ni - N(3)	96.0 (3)	N(2) - Ni - N(1)	81.0 (2)
N(5) - Ni - N(1)	100.8 (2)	N(3) - Ni - N(1)	162.7 (3)
N(2) - Ni - N(6)	102.0 (3)	N(5) - Ni - N(6)	82.0 (3)
N(3) - Ni - N(6)	90.2 (3)	N(1) - Ni - N(6)	87.9 (2)
N(2) - Ni - N(4)	95.7 (3)	N(5) - Ni - N(4)	80.4 (3)
N(3) - Ni - N(4)	97.1 (3)	N(1) - Ni - N(4)	89.9 (2)
N(6) - Ni - N(4)	161.5 (3)		
N(2) - C(2) - C(1)	108.6 (7)	N(2) - C(3) - C(4)	107.2 (7)
N(3) - C(4) - C(3)	109.7 (7)	N(4) - C(5) - C(6)	110.0 (7)
N(5) - C(6) - C(5)	107.0 (7)	N(5) - C(7) - C(8)	107.0 (7)
N(6) - C(8) - C(7)	109.8 (5)	C(1) - N(1) - Ni	108.7 (4)
C(2) - N(2) - C(3)	117.8 (7)	C(2) - N(2) - Ni	108.3 (6)
C(3) - N(2) - Ni	109.3 (6)	C(4) - N(3) - Ni	106.2 (5)
C(5) - N(4) - Ni	109.5 (5)	C(7) - N(5) - C(6)	117.0 (7)
C(7) - N(5) - Ni	109.3 (5)	C(6) - N(5) - Ni	107.5 (5)
C(8) - N(6) - Ni	106.0 (4)	N(1) - C(1) - C(2)	111.1 (7)

Meßprotokoll von [Mn(dien)₂]₂[MoS₄]Br₂**Tab. 1**

Verbindung:	[Mn(dien) ₂] ₂ [MoS ₄]Br ₂
Formel:	[Mn(NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₂] ₂ [MoS ₄]Br ₂
Kristall-Farbe, -Habitus:	himbeerrote luftstabile Kristalle
Kristallformat:	0.08 mm · 0.12 mm · 0.12 mm
Molekulargewicht:	906.58 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15
Berechnete Dichte:	1.702 g/cm ³
F(000):	1832
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 25 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 20° ≤ 2θ ≤ 25°
	a = 14.297 (3) Å
	b = 9.1910(18) Å β = 101.22(3)°
	c = 27.441 (6) Å
	V = 3537.0(12) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Philips CAD-4 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	170 K
Orientierungsmatrix:	25 Reflexe im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 25°
Messbereich:	6° ≤ 2θ ≤ 52° -17 ≤ h ≤ 0 -1 ≤ k ≤ 11 -33 ≤ l ≤ 33
Messmodus:	ω-Scan
Messzeit:	min.: 3 s / max.: 180 s pro Reflex (1 ≤ I / σ (I) ≤ 50)
Scanbreite:	(1.1 + 0.35 · tan θ)°
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 400 Reflexe oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.16°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	4307 gemessene Reflexe 14 systematisch ausgelöschte Reflexe 3472 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3472 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 2298 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	13.02
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0438
Absorptionskorrektur:	Numerisch mit X-Red und X-Shape; μ = 3.58 mm ⁻¹ ; min./max. trans.: 0.5276, 0.6287

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 Mo-, 2 S-, 1 Mn-, 1 Br-, 6 N-, 8 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	26 H-,	isotrope Auslenkungsparameter
	168 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	20.6	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{N-H2} = 0.91 \text{ \AA}$) ($d_{N-H} = 0.90 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{ISO} = 1.2 \times U_{eq}(C_{C-H}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0831 \cdot P)^2 + 34.73 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.47 / Min.: -1.48 $e/\text{\AA}^3$	
R1 für 2298 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0499
R1 für alle 3472 Reflexe		= 0.1082
wR2 für 2298 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1343
wR2 für alle 3472 Reflexe		= 0.1536
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.024
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.024
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung: CAD4 Version 5.0; Datenreduktion: XCAD4; Graphik: Diamond V2.1; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Mo	5000	6272 (1)	7500	14 (1)
Mn	1843 (1)	3673 (1)	6174 (1)	17 (1)
Br	529 (1)	2894 (1)	4488 (1)	40 (1)
S(1)	4392 (1)	7653 (2)	6874 (1)	28 (1)
S(2)	6127 (1)	4906 (2)	7303 (1)	27 (1)
C(1)	2296 (6)	5664 (9)	5318 (3)	29 (2)
C(2)	2421 (6)	6571 (8)	5790 (3)	27 (2)
C(3)	1747 (5)	6790 (8)	6557 (3)	23 (2)
C(4)	1155 (6)	5912 (9)	6848 (3)	26 (2)
C(5)	178 (5)	1502 (9)	5733 (3)	29 (2)
C(6)	1110 (5)	707 (8)	5792 (3)	26 (2)
C(7)	2721 (6)	651 (9)	6345 (3)	31 (2)
C(8)	3340 (5)	1598 (9)	6725 (3)	31 (2)
N(1)	2349 (4)	4096 (7)	5434 (2)	23 (1)
N(2)	1700 (4)	6087 (6)	6074 (2)	21 (1)
N(3)	1552 (4)	4417 (7)	6922 (2)	24 (1)
N(4)	334 (4)	3096 (7)	5736 (2)	25 (1)
N(5)	1749 (4)	1245 (7)	6244 (2)	22 (1)
N(6)	3380 (4)	3078 (7)	6533 (2)	24 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

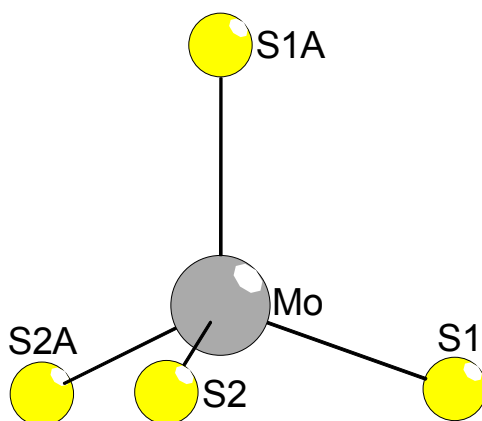
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo	13 (1)	14 (1)	14 (1)	0	3 (1)	0
Mn	19 (1)	15 (1)	18 (1)	-1 (1)	2 (1)	0 (1)
Br	32 (1)	55 (1)	32 (1)	-3 (1)	2 (1)	9 (1)
S(1)	22 (1)	32 (1)	29 (1)	14 (1)	0 (1)	4 (1)
S(2)	33 (1)	29 (1)	23 (1)	4 (1)	12 (1)	15 (1)
C(1)	38 (4)	27 (4)	23 (4)	4 (3)	7 (3)	7 (4)
C(2)	37 (4)	21 (4)	28 (4)	1 (3)	19 (3)	-7 (3)
C(3)	28 (4)	16 (3)	25 (4)	-6 (3)	8 (3)	-4 (3)
C(4)	27 (4)	33 (4)	22 (4)	-9 (3)	11 (3)	0 (3)
C(5)	22 (4)	36 (5)	26 (4)	-4 (3)	1 (3)	-12 (3)
C(6)	34 (4)	22 (4)	25 (4)	-4 (3)	10 (3)	-4 (3)
C(7)	30 (4)	20 (4)	44 (5)	7 (3)	9 (3)	8 (3)
C(8)	22 (4)	39 (5)	31 (4)	18 (4)	2 (3)	8 (3)
N(1)	18 (3)	28 (3)	21 (3)	-4 (3)	2 (2)	3 (3)
N(2)	20 (3)	21 (3)	23 (3)	-1 (2)	7 (2)	0 (3)
N(3)	26 (3)	23 (3)	22 (3)	3 (3)	8 (2)	-4 (3)
N(4)	18 (3)	32 (4)	23 (3)	-3 (3)	2 (2)	4 (3)
N(5)	22 (3)	24 (3)	20 (3)	2 (3)	5 (2)	1 (3)
N(6)	18 (3)	31 (4)	21 (3)	-7 (3)	2 (2)	-1 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1C)	1684	5883	5108	35
H(2C)	2791	5916	5135	35
H(3C)	3056	6437	5986	32
H(4C)	2334	7595	5708	32
H(5C)	1503	7775	6511	28
H(6C)	2403	6832	6735	28
H(7C)	1161	6369	7167	32
H(8C)	500	5871	6669	32
H(9C)	-230	1218	5423	34
H(10C)	-140	1238	6002	34
H(11C)	1007	-330	5821	32
H(12C)	1396	873	5504	32
H(13C)	2973	629	6041	37
H(14C)	2714	-336	6470	37
H(15C)	3084	1620	7028	37
H(16C)	3979	1194	6805	37
H(1A)	2953	3783	5459	27
H(1B)	1979	3598	5187	27
H(2)	1114	6272	5886	25
H(3A)	1132	3818	7025	28
H(3B)	2095	4420	7152	28
H(4A)	-108	3541	5877	29
H(4B)	268	3420	5422	29
H(5)	1476	1045	6509	26
H(6A)	3759	3111	6307	28
H(6B)	3608	3699	6781	28

**Tab. 5** Geometrieparameter [MoS₄]²⁻**Bindungsabstände [Å]**

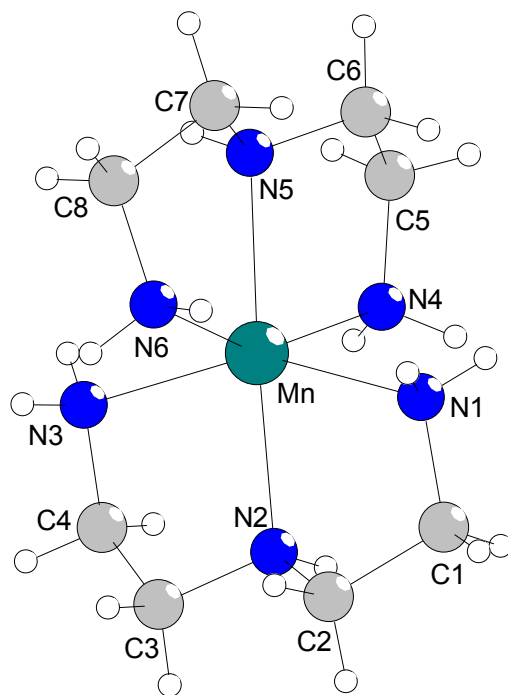
Mo - S(1)	2.1765 (19)	(x2)	Mo - S(2)	2.1918	(19)	(x2)
-----------	-------------	------	-----------	--------	------	------

Bindungswinkel [°]

S(1) - Mo - S(1)A	108.64 (12)		S(1) - Mo - S(2)A	109.21 (8)	(x2)
S(1) - Mo - S(2)	109.82 (7)	(x2)	S(2) - Mo - S(2)A	110.14 (12)	

Tab. 6 intermolekulare Kontakte

D-H	(D-H)	(H...A)	DHA	(D..A)	A
N1-H1A	0.900	2.642	162.89	3.512	Br [-x+1/2, -y+1/2, -z+1]
N1-H1B	0.900	2.616	160.74	3.478	Br
N2-H2	0.910	2.495	168.49	3.391	Br [-x, -y+1, -z+1]
N3-H3A	0.900	2.665	148.92	3.467	S1 [x-1/2, y-1/2, z]
N3-H3B	0.900	2.723	166.16	3.603	S2 [-x+1, y, -z+3/2]
N4-H4B	0.900	2.705	147.26	3.496	Br
N5-H5	0.910	2.551	162.15	3.429	S2 [x-1/2, y-1/2, z]
N6-H6A	0.900	2.741	154.61	3.575	Br [-x+1/2, -y+1/2, -z+1]
N6-H6B	0.900	2.705	158.06	3.556	S2 [-x+1, y, -z+3/2]



Tab. 7 Geometrieparameter $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$

Bindungsabstände [Å]

Mn - N(2)	2.241 (6)	Mn - N(5)	2.246 (7)
Mn - N(3)	2.279 (6)	Mn - N(6)	2.293 (6)
Mn - N(4)	2.317 (6)	Mn - N(1)	2.318 (6)
C(1) - N(1)	1.475 (10)	C(1) - C(2)	1.523 (10)
C(2) - N(2)	1.476 (9)	C(3) - N(2)	1.464 (9)
C(3) - C(4)	1.506 (10)	C(4) - N(3)	1.486 (10)
C(5) - N(4)	1.482 (10)	C(5) - C(6)	1.500 (11)
C(6) - N(5)	1.474 (9)	C(7) - N(5)	1.468 (9)
C(7) - C(8)	1.507 (12)	C(8) - N(6)	1.464 (10)

Bindungswinkel [°]

N(2) - Mn - N(5)	171.5 (2)	N(2) - Mn - N(3)	77.6 (2)
N(5) - Mn - N(3)	101.4 (2)	N(2) - Mn - N(6)	110.2 (2)
N(5) - Mn - N(6)	78.1 (2)	N(3) - Mn - N(6)	90.7 (2)
N(2) - Mn - N(4)	96.3 (2)	N(5) - Mn - N(4)	75.7 (2)
N(3) - Mn - N(4)	102.8 (2)	N(6) - Mn - N(4)	152.4 (2)
N(2) - Mn - N(1)	76.3 (2)	N(5) - Mn - N(1)	106.0 (2)
N(3) - Mn - N(1)	151.9 (2)	N(6) - Mn - N(1)	88.9 (2)
N(4) - Mn - N(1)	90.1 (2)		
N(1) - C(1) - C(2)	111.0 (6)	N(2) - C(2) - C(1)	107.9 (6)
N(2) - C(3) - C(4)	108.2 (6)	N(3) - C(4) - C(3)	109.2 (6)
N(4) - C(5) - C(6)	110.6 (6)	N(5) - C(6) - C(5)	108.7 (6)
N(5) - C(7) - C(8)	108.9 (6)	N(6) - C(8) - C(7)	110.2 (6)
C(1) - N(1) - Mn	110.0 (4)	C(3) - N(2) - C(2)	115.5 (6)
C(3) - N(2) - Mn	109.8 (4)	C(2) - N(2) - Mn	107.8 (4)
C(4) - N(3) - Mn	106.6 (4)	C(5) - N(4) - Mn	110.7 (4)
C(7) - N(5) - C(6)	116.3 (6)	C(7) - N(5) - Mn	108.4 (5)
C(6) - N(5) - Mn	107.4 (4)	C(8) - N(6) - Mn	106.0 (4)

Meßprotokoll von Ni(tren)(en)MoS₄**Tab. 1**

Verbindung:	Ni(tren)(en)MoS ₄
Formel:	Ni(N(CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₃)(H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂)MoS ₄
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Plättchen
Kristallformat:	0.1 mm · 0.1 mm · 0.04 mm
Molekulargewicht:	489.24 g/mol
Raumgruppe:	orthorhombisch Pnma IT.-Nr.: 62
Berechnete Dichte:	1.694 g/cm ³
F(000):	1000
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 180 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 5° ≤ 2θ ≤ 35°

$$\begin{aligned}
 a &= 14.491 (3) \text{ \AA} \\
 b &= 8.571 (2) \text{ \AA} \\
 c &= 15.448 (3) \text{ \AA} \\
 V &= 1918.6 (7) \text{ \AA}^3 \\
 Z &= 4
 \end{aligned}
 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Datensammlung

Gerät:	Phillips PW1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	34 Reflexe im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 30°
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 54° -18 ≤ h ≤ 0 -10 ≤ k ≤ 10 -19 ≤ l ≤ 2
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 4.0 s (1 ≤ I / σ(I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.08 + 0.35 · tan θ)°, (36 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	5167 gemessene Reflexe 7 systematisch ausgelöschte Reflexe 2234 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 2234 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1823 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	24.01
R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0188$
Absorptionskorrektur:	Über Psi-Scan mit X-Red / X-Shape; T _{min} : 0.6960, T _{max} : 0.7644; μ = 2.07 mm ⁻¹

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 Mo-, 1 Ni-, 3 S-, 5 N, 6 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	19 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	115 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	19.4	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{N-H} = 0.90 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{ISO} = 1.2 \times U_{eq}(C_{C-H}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0486 \cdot P)^2 + 1.111 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.01 (1.67 \AA von H11C) / Min.: -0.56 (0.93 \AA von S3) $e/\text{\AA}^3$	
R1 für 1823 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	= 0.0284
R1 für alle 2234 Reflexe		= 0.0427
wR2 für 1823 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0785
wR2 für alle 2234 Reflexe		= 0.0829
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.046
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.046
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond V2.1c; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mo	5429 (1)	7500	2181 (1)	38 (1)
Ni	2909 (1)	2500	3206 (1)	34 (1)
S(1)	3959 (1)	7500	1892 (1)	56 (1)
S(2)	5775 (1)	5422 (1)	2938 (1)	59 (1)
S(3)	6198 (1)	7500	974 (1)	92 (1)
N(1)	2368 (3)	2500	1948 (2)	51 (1)
N(2)	4188 (2)	2500	2490 (2)	46 (1)
N(3)	3046 (2)	4970 (3)	3362 (2)	60 (1)
N(4)	3378 (2)	2500	4491 (2)	43 (1)
N(5)	1602 (3)	2500	3781 (3)	67 (1)
C(1)	3089 (5)	3022 (8)	1334 (4)	55 (2)
C(2)	3977 (4)	2500	1567 (3)	78 (2)
C(3)	3448 (3)	5322 (4)	4222 (3)	78 (1)
C(4)	3939 (3)	3922 (4)	4585 (2)	59 (1)
C(5)	2574 (4)	2500	5093 (3)	70 (2)
C(6)	1704 (5)	3160 (12)	4677 (5)	86 (3)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

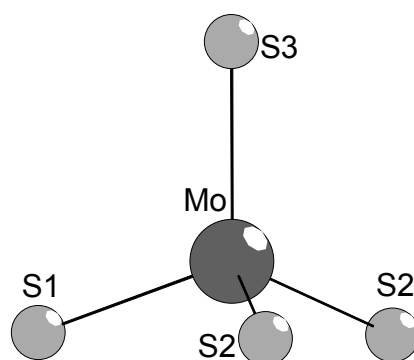
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo	35 (1)	47 (1)	33 (1)	0	3 (1)	0
Ni	34 (1)	38 (1)	30 (1)	0	1 (1)	0
S(1)	39 (1)	80 (1)	48 (1)	0	-8 (1)	0
S(2)	61 (1)	45 (1)	71 (1)	6 (1)	-8 (1)	6 (1)
S(3)	67 (1)	163 (2)	45 (1)	0	21 (1)	0
N(1)	44 (2)	71 (2)	39 (2)	0	-3 (2)	0
N(2)	40 (2)	55 (2)	43 (2)	0	2 (2)	0
N(3)	83 (2)	40 (1)	58 (2)	1 (1)	8 (2)	9 (1)
N(4)	44 (2)	53 (2)	32 (2)	0	0 (1)	0
N(5)	40 (2)	112 (4)	49 (2)	0	7 (2)	0
C(1)	69 (4)	63 (4)	32 (3)	7 (2)	1 (3)	5 (3)
C(2)	58 (3)	139 (6)	35 (2)	0	9 (2)	0
C(3)	102 (3)	50 (2)	83 (3)	-26 (2)	6 (2)	-3 (2)
C(4)	61 (2)	70 (2)	45 (2)	-17 (2)	-6 (2)	-13 (2)
C(5)	55 (3)	116 (5)	39 (2)	0	12 (2)	0
C(6)	55 (4)	153 (10)	51 (4)	22 (4)	22 (3)	30 (5)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	1880	3148	1918	61
H(1B)	2178	1534	1806	61
H(2A)	4522	3351	2626	55
H(3A)	3413	5356	2943	72
H(3B)	2489	5426	3315	72
H(5A)	1376	1522	3804	80
H(5B)	1209	3093	3471	80
H(1C)	3092	4141	1314	66
H(2C)	2943	2647	764	66
H(3C)	4050	1455	1353	93
H(4C)	4425	3139	1277	93
H(5C)	2962	5638	4616	94
H(6C)	3880	6182	4169	94
H(7C)	4522	3783	4285	70
H(8C)	4072	4096	5193	70
H(9C)	2726	3112	5594	84
H(10C)	2458	1451	5282	84
H(11C)	1175	2885	5017	104
H(12C)	1741	4277	4648	104

Tab. 5 Geometrieparameter [MoS_4]²⁻Bindungsabstände [\AA]

Mo - S(3)	2.1730 (14)	Mo - S(1)	2.1769 (13)
Mo - S(2)	2.1886 (9) (x2)		

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(3) - Mo - S(1)	109.00 (6)	S(3) - Mo - S(2)	109.96 (4) (x2)
S(1) - Mo - S(2)	109.49 (3) (x2)	S(2) - Mo - S(2)A	108.93 (6)

Tab. 6 mögliche intermolekulare S \cdots H Kontakte

D-H	$d(D-H)$	$d(H..A)$	$\angle DHA$	$d(D..A)$	A
N1-H1A	0.900	2.532	165.24	3.410	S2 [x-1/2, y, -z+1/2]
N1-H1B	0.900	2.664	140.95	3.410	S2 [x-1/2, -y+1/2, -z+1/2]
N2-H2A	0.900	2.585	167.81	3.470	S2
N3-H3A	0.900	2.577	153.68	3.407	S1
N3-H3B	0.900	2.804	147.31	3.595	S3 [x-1/2, y, -z+1/2]
N5-H5B	0.900	3.020	152.61	3.841	S2 [x-1/2, y, -z+1/2]

Meßprotokoll von Ni(tren)₂WS₄

Tab. 1

Verbindung:	Ni(tren) ₂ WS ₄		
Formel:	Ni((H ₂ N-CH ₂ -CH ₂) ₃ N) ₂ WS ₄		
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe-orange Kristalle		
Kristallformat:	0.12 mm · 0.02 mm · 0.05 mm		
Molekulargewicht:	663.29 g/mol		
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /c IT.-Nr.: 14		
Berechnete Dichte:	1.978 g/cm ³		
F(000):	1320		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 128 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 7° ≤ 2θ ≤ 40°		
	a = 10.147 (2)	Å	
	b = 11.852 (3)	Å	β = 104.4(3)°
	c = 19.122 (4)	Å	
	V = 2227.1 (8)	Å ³	
	Z = 4		

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	22 Reflexe im Bereich von 21° ≤ 2θ ≤ 31°
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 56° 0 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 2 -25 ≤ l ≤ 24
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 3.0 s (1 ≤ I / σ(I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	7038 gemessene Reflexe
	1 systematisch ausgelöschter Reflex
	5386 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	5386 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	4522 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)

Durchschnittliches I/σ(I) 23.86

R_{int.}: $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0194$

Absorptionskorrektur: Psiscan mit X-Red / X-Shape; T_{min.}: 0.3580, T_{max.}: 0.4633; μ = 6.40 mm⁻¹

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 W-, 1 Ni-, 4 S-, 8 N, 12 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	32 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	235 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	22.9	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} = 0.97 Å) (d _{N-H} 0.90 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{ISO} = 1.2 × U _{eq} (C _{C-H} , C _{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0240 \cdot P)^2 + 1.46 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.85 / Min.: -0.65 e/Å ³	
R1 für 4522 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	= 0.0218
R1 für alle 5386 Reflexe		= 0.0342
wR2 für 4522 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0511
wR2 für alle 5386 Reflexe		= 0.0535
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.025
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.025
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond V2.1d; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 16 gefundenen Reflexen im Bereich von 10° ≤ 2θ ≤ 24°. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 22 Reflexprofilen im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 30° kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
W	2088 (1)	2639 (1)	6391 (1)	26 (1)
Ni	6912 (1)	2519 (1)	3819 (1)	20 (1)
S(1)	123 (1)	1829 (1)	6170 (1)	50 (1)
S(2)	2290 (1)	3728 (1)	7334 (1)	41 (1)
S(3)	3740 (1)	1371 (1)	6607 (1)	45 (1)
S(4)	2198 (1)	3672 (1)	5455 (1)	42 (1)
N(1)	7979 (3)	1047 (2)	4290 (1)	30 (1)
N(2)	8560 (2)	2630 (2)	3304 (1)	24 (1)
N(3)	5991 (2)	1668 (2)	2832 (1)	29 (1)
N(4)	11180 (3)	5002 (3)	3450 (2)	51 (1)
N(5)	5927 (2)	4036 (2)	3359 (1)	29 (1)
N(6)	5187 (2)	2402 (2)	4281 (1)	25 (1)
N(7)	7791 (3)	3386 (2)	4811 (1)	28 (1)
N(8)	2767 (3)	-71 (3)	4203 (2)	48 (1)
C(1)	9397 (3)	1192 (3)	4239 (2)	35 (1)
C(2)	9369 (3)	1576 (3)	3478 (2)	33 (1)
C(3)	6804 (3)	1805 (3)	2294 (2)	36 (1)
C(4)	7895 (3)	2706 (3)	2522 (2)	32 (1)
C(5)	9392 (3)	3647 (3)	3555 (2)	28 (1)
C(6)	10417 (3)	4009 (3)	3134 (2)	39 (1)
C(7)	4840 (3)	4311 (3)	3715 (2)	37 (1)
C(8)	4191 (3)	3246 (3)	3903 (2)	33 (1)
C(9)	6792 (4)	3484 (4)	5245 (2)	48 (1)
C(10)	5703 (4)	2618 (3)	5068 (2)	40 (1)
C(11)	4578 (3)	1256 (3)	4166 (2)	32 (1)
C(12)	3277 (4)	1064 (3)	4406 (2)	43 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

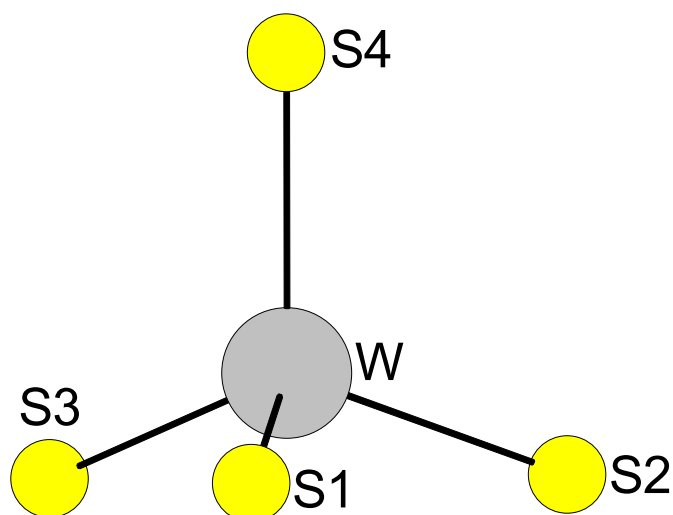
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
W	30 (1)	22 (1)	24 (1)	0 (1)	4 (1)	-1 (1)
Ni	22 (1)	19 (1)	21 (1)	-1 (1)	6 (1)	0 (1)
S(1)	45 (1)	59 (1)	45 (1)	-2 (1)	10 (1)	-15 (1)
S(2)	54 (1)	36 (1)	31 (1)	-5 (1)	6 (1)	2 (1)
S(3)	46 (1)	32 (1)	48 (1)	-5 (1)	-4 (1)	10 (1)
S(4)	61 (1)	33 (1)	34 (1)	6 (1)	18 (1)	-1 (1)
N(1)	36 (1)	21 (1)	32 (1)	2 (1)	10 (1)	2 (1)
N(2)	25 (1)	24 (1)	25 (1)	-3 (1)	9 (1)	-2 (1)
N(3)	26 (1)	31 (1)	29 (1)	-5 (1)	6 (1)	-5 (1)
N(4)	41 (2)	42 (2)	73 (2)	-8 (2)	20 (2)	-16 (1)
N(5)	31 (1)	24 (1)	31 (1)	5 (1)	9 (1)	1 (1)
N(6)	25 (1)	26 (1)	24 (1)	1 (1)	8 (1)	0 (1)
N(7)	30 (1)	29 (1)	26 (1)	-3 (1)	6 (1)	-3 (1)
N(8)	41 (2)	43 (2)	62 (2)	4 (2)	17 (2)	-11 (1)
C(1)	35 (2)	29 (2)	39 (2)	3 (1)	5 (1)	7 (1)
C(2)	31 (2)	27 (2)	45 (2)	-4 (1)	15 (1)	4 (1)
C(3)	32 (2)	49 (2)	29 (2)	-13 (1)	10 (1)	-4 (1)
C(4)	31 (2)	42 (2)	25 (1)	-4 (1)	10 (1)	-6 (1)
C(5)	26 (1)	28 (2)	31 (2)	-4 (1)	7 (1)	-5 (1)
C(6)	33 (2)	42 (2)	47 (2)	-6 (2)	16 (2)	-11 (1)
C(7)	36 (2)	29 (2)	48 (2)	6 (1)	16 (2)	10 (1)
C(8)	26 (2)	34 (2)	41 (2)	5 (1)	12 (1)	6 (1)
C(9)	50 (2)	63 (3)	35 (2)	-17 (2)	16 (2)	-15 (2)
C(10)	40 (2)	58 (2)	26 (2)	-4 (2)	14 (1)	-10 (2)
C(11)	30 (2)	28 (2)	38 (2)	3 (1)	12 (1)	-2 (1)
C(12)	40 (2)	39 (2)	54 (2)	3 (2)	21 (2)	-7 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	7947	980	4755	36
H(1B)	7608	425	4049	36
H(3A)	5911	929	2922	34
H(3B)	5150	1946	2650	34
H(4A)	11667	4844	3901	61
H(4B)	10599	5566	3475	61
H(5A)	6534	4604	3421	34
H(5B)	5572	3942	2882	34
H(7A)	8525	3004	5062	34
H(7B)	8064	4078	4714	34
H(8A)	3070	-264	3816	58
H(8B)	1856	-10	4049	58
H(1C)	9887	484	4343	42
H(2C)	9855	1751	4586	42
H(3C)	10290	1708	3438	40
H(4C)	8969	991	3136	40
H(5C)	6206	2010	1831	43
H(6C)	7233	1092	2234	43
H(7C)	8574	2616	2248	39
H(8C)	7485	3446	2414	39
H(9C)	9887	3522	4052	34
H(10C)	8776	4273	3553	34
H(11C)	11044	3394	3127	47
H(12C)	9938	4172	2638	47
H(13C)	4156	4772	3396	44
H(14C)	5215	4741	4151	44
H(15C)	3588	3438	4207	39
H(16C)	3643	2912	3463	39
H(17C)	6378	4226	5170	58
H(18C)	7260	3419	5751	58
H(19C)	4950	2859	5260	48
H(20C)	6051	1917	5306	48
H(21C)	5252	719	4418	38
H(22C)	4394	1083	3655	38
H(23C)	3456	1154	4925	51
H(24C)	2598	1616	4180	51

Tab. 5 Geometrieparameter [WS₄]²⁻

Bindungsabstände [Å]

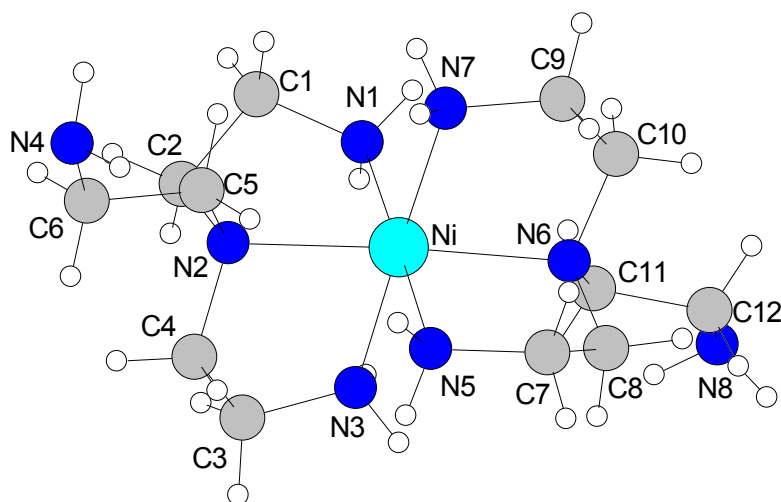
W	-	S(1)	2.1577 (10)	W	-	S(2)	2.1858 (9)
W	-	S(4)	2.1929 (9)	W	-	S(3)	2.2121 (9)

Bindungswinkel [°]

S(1)	-	W	-	S(2)	108.39 (4)	S(1)	-	W	-	S(4)	108.75 (5)
S(2)	-	W	-	S(4)	109.24 (4)	S(1)	-	W	-	S(3)	110.77 (4)
S(2)	-	W	-	S(3)	109.67 (4)	S(4)	-	W	-	S(3)	109.98 (4)

Tab. 6 intermolekulare S[⋯]H Kontakte

<i>D-H</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H..A)</i>	<i><DHA</i>	<i>d(D..A)</i>	<i>A</i>
N1-H1A	0.900	2.526	154.68	3.361	N8 [-x+1, -y, -z+1]
N1-H1B	0.900	2.668	173.38	3.564	S3 [-x+1, -y, -z+1]
N3-H3A	0.900	2.865	167.40	3.748	S3 [-x+1, -y, -z+1]
N3-H3B	0.900	2.925	140.92	3.668	S2 [x, -y+1/2, z-1/2]
N3-H3B	0.900	2.930	140.12	3.666	S3 [x, -y+1/2, z-1/2]
N5-H5A	0.900	2.876	143.49	3.639	S2 [-x+1, -y+1, -z+1]
N5-H5A	0.900	3.012	139.30	3.741	S4 [-x+1, -y+1, -z+1]
N5-H5B	0.900	2.697	160.75	3.559	S3 [x, -y+1/2, z-1/2]
N7-H7A	0.900	2.711	158.16	3.562	S1 [x+1, y, z]
N7-H7B	0.900	2.692	154.41	3.525	S4 [-x+1, -y+1, -z+1]
N8-H8B	0.900	2.905	127.18	3.523	S1 [-x, -y, -z+1]

Tab. 7 Geometrieparameter $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$

Bindungsabstände [Å]

Ni - N(1)	2.131	(2)	Ni - N(5)	2.138	(2)
Ni - N(3)	2.138	(2)	Ni - N(2)	2.146	(2)
Ni - N(7)	2.147	(2)	Ni - N(6)	2.152	(2)
N(1) - C(1)	1.477	(4)	N(2) - C(5)	1.481	(4)
N(2) - C(4)	1.483	(4)	N(2) - C(2)	1.486	(4)
N(3) - C(3)	1.480	(4)	N(4) - C(6)	1.455	(4)
N(5) - C(7)	1.471	(4)	N(6) - C(8)	1.476	(4)
N(6) - C(10)	1.486	(4)	N(6) - C(11)	1.487	(4)
N(7) - C(9)	1.466	(4)	N(8) - C(12)	1.458	(4)
C(1) - C(2)	1.518	(4)	C(3) - C(4)	1.522	(4)
C(5) - C(6)	1.527	(4)	C(7) - C(8)	1.509	(4)
C(9) - C(10)	1.484	(5)	C(11) - C(12)	1.519	(4)

Bindungswinkel [°]

N(1) - Ni - N(5)	177.40	(10)	N(1) - Ni - N(3)	92.94	(10)
N(5) - Ni - N(3)	88.67	(10)	N(1) - Ni - N(2)	82.67	(9)
N(5) - Ni - N(2)	95.57	(9)	N(3) - Ni - N(2)	80.96	(9)
N(1) - Ni - N(7)	87.86	(10)	N(5) - Ni - N(7)	90.57	(10)
N(3) - Ni - N(7)	178.71	(9)	N(2) - Ni - N(7)	100.15	(10)
N(1) - Ni - N(6)	98.80	(9)	N(5) - Ni - N(6)	83.04	(9)
N(3) - Ni - N(6)	96.40	(9)	N(2) - Ni - N(6)	177.07	(9)
N(7) - Ni - N(6)	82.47	(9)			
C(5) - N(2) - C(4)	110.9	(2)	C(5) - N(2) - C(2)	111.9	(2)
C(4) - N(2) - C(2)	111.3	(2)	C(5) - N(2) - Ni	110.39	(17)
C(4) - N(2) - Ni	104.82	(17)	C(2) - N(2) - Ni	107.22	(18)
C(3) - N(3) - Ni	111.47	(18)	C(7) - N(5) - Ni	108.87	(18)
C(1) - N(1) - Ni	106.08	(18)	C(8) - N(6) - C(11)	109.7	(2)
C(10) - N(6) - C(11)	109.6	(2)	C(8) - N(6) - Ni	106.44	(18)
C(10) - N(6) - Ni	106.73	(18)	C(11) - N(6) - Ni	110.40	(18)
C(9) - N(7) - Ni	110.1	(2)	N(1) - C(1) - C(2)	108.2	(3)
N(2) - C(2) - C(1)	110.1	(2)	N(3) - C(3) - C(4)	111.6	(2)
N(2) - C(4) - C(3)	111.2	(3)	N(2) - C(5) - C(6)	117.8	(2)
N(4) - C(6) - C(5)	111.7	(3)	N(5) - C(7) - C(8)	110.3	(3)
N(6) - C(8) - C(7)	113.4	(3)	N(7) - C(9) - C(10)	113.4	(3)
C(9) - C(10) - N(6)	113.8	(3)	N(6) - C(11) - C(12)	116.9	(3)
C(8) - N(6) - C(10)	113.9	(3)	N(8) - C(12) - C(11)	109.6	(3)

Meßprotokoll von [Co₂(tren)₃](MoS₄)₂**Tab. 1**

Verbindung:	Co₂(tren)₃[MoS₄]₂
Formel:	Co ₂ [N(CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₃] ₃ [MoS ₄] ₂
Kristall-Farbe, -Habitus:	Rote Polyeder
Kristallformat:	0.2 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	1004.96 g/mol
Raumgruppe:	orthorhombisch Fdd2 IT.-Nr.: 43
Berechnete Dichte:	1.713 g/cm ³
F(000):	4000
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 99 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 6° ≤ 2θ ≤ 35°
	a = 27.805 (6) Å
	b = 33.958 (7) Å
	c = 8.0568 (16) Å
	V = 7607 (3) Å ³
	Z = 8
	α = β = γ = 90.0°

Datensammlung

Gerät:	Phillips PW1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von 16° ≤ 2θ ≤ 26°
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 54° -35 ≤ h ≤ 30 -43 ≤ k ≤ 1 0 ≤ l ≤ 10
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 2.0 s / max.: 10.0 s (1 ≤ I / σ(I) ≤ 40)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollreflexes um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	4604 gemessene Reflexe 0 systematisch ausgelöschte Reflexe 2233 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 2233 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1769 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	16.95
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0449
Absorptionskorrektur:	keine, μ = 1.97 mm ⁻¹

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 Mo-, 1 Co-, 4 S-, 7 N, 10 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	29 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	204 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	10.9	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{N-H} = 0.90 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{ISO} = 1.2 \times U_{EQ}(C_{C-H}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome der Atome C9, C10 und N7 wurden der Fourierkarte entnommen und ebenfalls nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0176 \cdot P)^2]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.38 / Min.: -0.32 $e/\text{\AA}^3$	
R1 für 1769 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0244
R1 für alle 2233 Reflexe		= 0.0501
wR2 für 1769 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0435
wR2 für alle 2233 Reflexe		= 0.0469
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.007
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.006
Restraints		1

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond Version 2.1c; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 30 gefundenen Reflexen im Bereich von $16^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 8 Reflexprofilen im Bereich von $13^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$ kontrolliert.

Die Kohlenstoffatome C9 und C10 sowie das endständige Stickstoffatom N7 der Seitenkette weisen nur eine 50%-ige Besetzung auf.

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der hier gewählten Aufstellung überein (Flack x -Parameter: -0.006 (21)).

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Mo	1450 (1)	922 (1)	-160 (1)	30 (1)
S(1)	684 (1)	923 (1)	441 (2)	49 (1)
S(2)	1588 (1)	516 (1)	-2217 (2)	48 (1)
S(3)	1668 (1)	1516 (1)	-866 (2)	53 (1)
S(4)	1857 (1)	737 (1)	1991 (2)	51 (1)
Co	3107 (1)	1100 (1)	7909 (1)	31 (1)
N(1)	3332 (1)	492 (1)	7247 (5)	34 (1)
C(1)	2954 (2)	326 (1)	6186 (7)	47 (1)
C(2)	2751 (2)	630 (1)	5060 (7)	52 (1)
N(2)	2615 (1)	983 (1)	6025 (6)	45 (1)
C(3)	3792 (2)	522 (2)	6355 (7)	50 (1)
C(4)	4104 (2)	836 (1)	7071 (7)	48 (1)
N(3)	3827 (1)	1194 (1)	7328 (6)	44 (1)
C(5)	3383 (2)	280 (1)	8817 (7)	47 (1)
C(6)	2990 (2)	390 (1)	10020 (7)	45 (1)
N(4)	2974 (1)	822 (1)	10157 (5)	38 (1)
N(5)	2931 (2)	1677 (1)	8617 (5)	38 (1)
C(7)	2937 (2)	1985 (1)	7317 (7)	45 (1)
C(8)	2920 (2)	2401 (1)	8025 (6)	41 (1)
N(6)	2500	2500	8960 (7)	43 (1)
C(9)	2381 (3)	2432 (3)	10681 (13)	36 (3)
C(10)	2730 (4)	2600 (4)	11866 (12)	53 (3)
N(7)	2614 (4)	2548 (6)	13587 (10)	57 (4)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

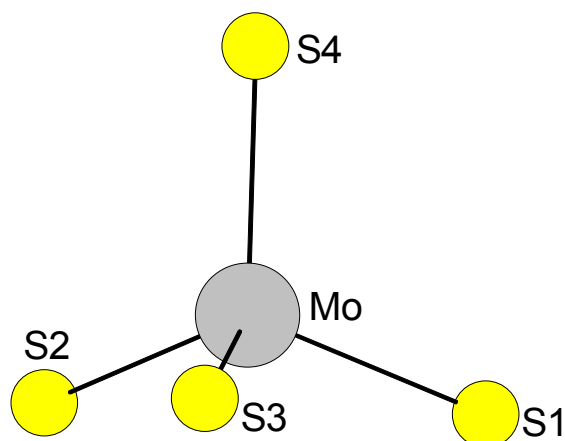
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo	34 (1)	31 (1)	26 (1)	1 (1)	-3 (1)	4 (1)
S(1)	42 (1)	58 (1)	47 (1)	4 (1)	9 (1)	2 (1)
S(2)	52 (1)	51 (1)	42 (1)	-15 (1)	-2 (1)	7 (1)
S(3)	57 (1)	40 (1)	63 (1)	12 (1)	-13 (1)	-12 (1)
S(4)	63 (1)	56 (1)	35 (1)	2 (1)	-12 (1)	20 (1)
Co	34 (1)	24 (1)	35 (1)	2 (1)	-2 (1)	0 (1)
N(1)	35 (2)	30 (2)	37 (2)	-4 (2)	-10 (2)	4 (2)
C(1)	60 (3)	33 (3)	49 (3)	-5 (2)	-29 (3)	0 (2)
C(2)	66 (3)	51 (3)	41 (3)	-6 (3)	-25 (3)	-4 (2)
N(2)	47 (2)	40 (2)	49 (3)	7 (2)	-15 (2)	1 (2)
C(3)	42 (3)	54 (3)	54 (3)	-17 (3)	2 (3)	7 (2)
C(4)	35 (2)	57 (3)	51 (4)	-8 (3)	8 (2)	2 (2)
N(3)	47 (2)	43 (2)	43 (2)	-5 (2)	5 (2)	-11 (2)
C(5)	62 (3)	30 (2)	51 (3)	4 (2)	-20 (3)	5 (2)
C(6)	57 (3)	34 (2)	45 (3)	6 (2)	-6 (3)	-9 (2)
N(4)	47 (2)	34 (2)	34 (2)	0 (2)	0 (2)	-5 (2)
N(5)	48 (2)	30 (2)	37 (2)	-1 (2)	-4 (2)	7 (2)
C(7)	58 (3)	35 (2)	43 (3)	2 (3)	-7 (3)	9 (2)
C(8)	45 (3)	31 (2)	47 (3)	10 (2)	-10 (2)	-2 (2)
N(6)	46 (4)	56 (4)	26 (3)	0	0	-12 (3)
C(9)	34 (8)	43 (7)	31 (5)	-5 (5)	0 (4)	-5 (5)
C(10)	53 (6)	69 (7)	38 (7)	0 (5)	-13 (5)	-2 (6)
N(7)	74 (14)	63 (9)	34 (4)	0 (5)	-2 (5)	-7 (8)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1C)	2699	219	6876	57
H(2C)	3086	112	5531	57
H(3C)	2988	700	4227	63
H(4C)	2470	526	4497	63
H(2A)	2322	947	6472	54
H(2B)	2599	1192	5340	54
H(5C)	3730	580	5196	60
H(6C)	3958	271	6413	60
H(7C)	4237	747	8120	57
H(8C)	4370	889	6322	57
H(3A)	3843	1341	6401	53
H(3B)	3963	1333	8155	53
H(9C)	3694	341	9304	57
H(10C)	3372	-1	8608	57
H(11C)	2683	291	9625	55
H(12C)	3054	274	11098	55
H(4A)	3194	901	10905	46
H(4B)	2683	895	10531	46
H(5A)	2635	1672	9067	46
H(5B)	3137	1750	9422	46
H(13C)	2663	1946	6589	54
H(14C)	3227	1956	6657	54
H(15C)	3198	2437	8732	49
H(16C)	2948	2585	7112	49
H(17C)	2348	2154	10873	44
H(18C)	2076	2552	10907	44
H(19C)	2765	2877	11660	64
H(20C)	3035	2478	11636	64
H(7A)	2694	2329	14061	68

Tab. 5 Geometrieparameter [MoS₄]²⁻**Bindungsabstände [Å]**

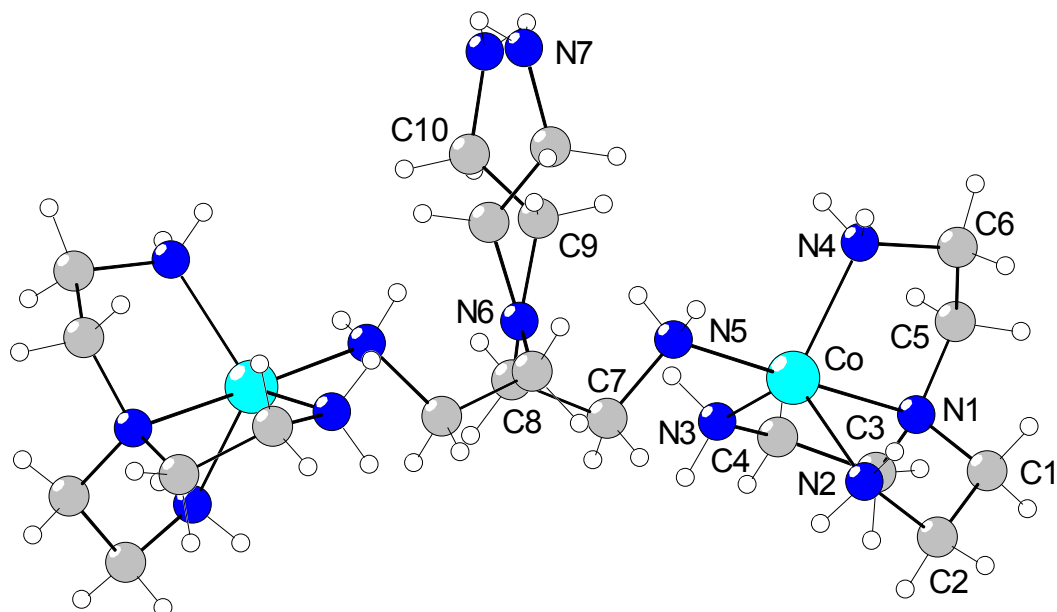
Mo - S(4)	2.1631 (13)	Mo - S(1)	2.1817 (13)
Mo - S(3)	2.1835 (14)	Mo - S(2)	2.1901 (13)

Bindungswinkel [°]

S(4) - Mo - S(1)	109.44 (6)	S(4) - Mo - S(3)	109.36 (6)
S(1) - Mo - S(3)	109.17 (5)	S(4) - Mo - S(2)	109.35 (5)
S(1) - Mo - S(2)	109.85 (5)	S(3) - Mo - S(2)	109.66 (6)

Tab. 6 intermolekulare S[⋯]H Kontakte

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H2A	0.900	2.726	155.21	3.563	S2 [x, y, z+1]
N2-H2B	0.900	2.846	138.62	3.571	S1 [x+1/4, -y+1/4, z+1/4]
N3-H3A	0.900	2.542	147.53	3.337	S4 [x+1/4, -y+1/4, z+1/4]
N3-H3B	0.900	2.820	155.84	3.660	S2 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]
N4-H4A	0.900	2.786	146.40	3.570	S3 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]
N4-H4A	0.900	2.824	128.67	3.459	S1 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]
N4-H4B	0.900	2.635	151.41	3.452	S4 [x, y, z+1]
N5-H5A	0.900	2.740	155.35	3.578	S3 [x, y, z+1]
N5-H5B	0.900	2.846	147.46	3.637	S2 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]
N5-H5B	0.900	2.898	132.67	3.570	S1 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]
N7-H7A	0.865	3.030	135.06	3.693	S1 [x+1/4, -y+1/4, z+5/4]

Tab. 7 Geometrieparameter $[\text{Co}_2(\text{tren})_3]^{4+}$

Bindungsabstände [Å]

Co - N(4)	2.076	(4)	Co - N(3)	2.080	(4)
Co - N(2)	2.081	(4)	Co - N(5)	2.099	(3)
Co - N(1)	2.222	(3)			
N(1) - C(5)	1.462	(6)	N(5) - C(7)	1.479	(6)
N(1) - C(1)	1.468	(5)	N(1) - C(3)	1.470	(6)
N(6) - C(9)	1.444	(11)	C(1) - C(2)	1.485	(6)
C(2) - N(2)	1.478	(6)	C(7) - C(8)	1.524	(6)
C(3) - C(4)	1.491	(7)	C(4) - N(3)	1.456	(6)
C(5) - C(6)	1.509	(7)	C(6) - N(4)	1.472	(5)
C(8) - N(6)	1.429	(6)	N(6) - C(9)	1.444	(11)
C(9) - C(10)	1.475	(11)	C(10) - N(7)	1.434	(13)

Bindungswinkel [°]

N(4) - Co - N(3)	115.98	(17)	N(4) - Co - N(2)	115.62	(16)
N(3) - Co - N(2)	119.85	(19)	N(4) - Co - N(5)	98.39	(15)
N(3) - Co - N(5)	98.14	(15)	N(2) - Co - N(5)	102.86	(16)
N(4) - Co - N(1)	80.61	(14)	N(3) - Co - N(1)	79.56	(14)
N(2) - Co - N(1)	80.38	(14)	N(5) - Co - N(1)	176.70	(15)
C(5) - N(1) - C(1)	112.6	(4)	C(5) - N(1) - C(3)	111.8	(4)
C(1) - N(1) - C(3)	111.4	(4)	C(5) - N(1) - Co	106.1	(3)
C(1) - N(1) - Co	107.1	(3)	C(3) - N(1) - Co	107.3	(3)
N(1) - C(1) - C(2)	111.1	(4)	N(2) - C(2) - C(1)	109.9	(4)
C(2) - N(2) - Co	111.7	(3)	N(1) - C(3) - C(4)	111.6	(4)
N(3) - C(4) - C(3)	110.1	(4)	C(4) - N(3) - Co	114.4	(3)
N(1) - C(5) - C(6)	111.3	(4)	N(4) - C(6) - C(5)	108.4	(4)
C(6) - N(4) - Co	112.5	(3)	C(7) - N(5) - Co	117.7	(3)
N(5) - C(7) - C(8)	112.9	(4)	N(6) - C(8) - C(7)	116.2	(3)
C(8) - N(6) - C(9)	130.9	(5)	N(6) - C(9) - C(10)	114.2	(6)
N(7) - C(10) - C(9)	115.5	(9)			

Meßprotokoll von [Ni₂(tren)₃](Mo₂O₂S₆)₂ · 2.75 H₂O**Tab. 1**

Verbindung:	[Ni ₂ (tren) ₃](Mo ₂ O ₂ S ₆) ₂ · 2.75 H ₂ O	
Formel:	Ni ₂ [N(CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₃] ₃ [Mo ₂ O ₂ S ₆] ₂ · 2.75 H ₂ O	
Kristall-Farbe, -Habitus:	hellbraune Platten	
Kristallformat:	0.2 mm · 0.05 mm · 0.3 mm	
Molekulargewicht:	1438.14 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /c IT.-Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	2.005 g/cm ³	
F(000):	2864	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 4° ≤ 2θ ≤ 54°	
	a =	8.8937(18) Å
	b =	20.872 (4) Å
	c =	25.5812(5) Å
	β =	91.62(3)°
	V =	4746.7(17) Å ³
	Z =	4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 54° -11 ≤ h ≤ 11 -26 ≤ k ≤ 26 -30 ≤ l ≤ 30
Messbereich in Phi:	0-220° (275 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	4 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	65 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.007
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit mit Fo > 6σ(Fo)

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	41692 gemessene Reflexe 0 systematisch ausgelöschte Reflexe 9755 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 9755 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 8594 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	36.20
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0419
Absorptionskorrektur	Numerisch mit X-Red und X-Shape; μ = 2.38 mm ⁻¹ ; min./max. trans.: 0.5553, 0.7894

Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 4 Mo-, 12 S-, 3 Ni-, 5 O-, 12 N-, 18 C-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 54 H-, 3 O-Atome isotrope Auslenkungsparameter 493 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	19.8	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{N-H} = 0.90 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{C-H}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0503 \cdot P)^2 + 15.87 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Höchster Peak 1.68 [0.87 \AA von S10], Tiefster Peak -1.70 [0.71 \AA von Mo3]	
R1 für 8694 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0369
R1 für alle 9755 Reflexe		= 0.0428
wR2 für 8594 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0972
wR2 für alle 9755 Reflexe		= 0.1006
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.069
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.069
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: Diamond Version 2.1d; Erstellung von Tabellen: STOE IPDS-Programmpaket

Von den vier Sauerstoffatomen, die isolierten Wassermolekülen zugeordnet wurden, wurde ein Sauerstoffatom anisotrop mit einer Besetzung von 1 verfeinert, die drei anderen isotrop mit Besetzungen von 50, 50 und 75%. Die zugehörigen Wasserstoffatome konnten nicht vernünftig verfeinert werden.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Mo(1)	1223 (1)	2561 (1)	4478 (1)	14 (1)
Mo(2)	760 (1)	2458 (1)	5558 (1)	14 (1)
Mo(3)	8098 (1)	-73 (1)	2118 (1)	24 (1)
Mo(4)	9137 (1)	-91 (1)	3172 (1)	24 (1)
Ni(1)	5000	5000	5000	11 (1)
Ni(2)	4548 (1)	2392 (1)	2845 (1)	13 (1)
Ni(3)	5000	0	5000	10 (1)
S(1)	71 (1)	2107 (1)	3711 (1)	31 (1)
S(2)	89 (2)	3103 (1)	3734 (1)	33 (1)
S(3)	656 (1)	1641 (1)	4942 (1)	20 (1)
S(4)	514 (1)	3372 (1)	5041 (1)	21 (1)
S(5)	-930 (1)	1884 (1)	6099 (1)	32 (1)
S(6)	-999 (2)	2877 (1)	6159 (1)	39 (1)
S(7)	9176 (2)	-344 (1)	1302 (1)	38 (1)
S(8)	8507 (2)	601 (1)	1379 (1)	44 (1)
S(9)	9695 (1)	-806 (1)	2516 (1)	28 (1)
S(10)	8239 (2)	786 (1)	2700 (1)	44 (1)
S(11)	11450(2)	-361 (1)	3633 (1)	42 (1)
S(12)	10809(2)	596 (1)	3649 (1)	36 (1)
O(1)	3105 (3)	2586 (2)	4410 (1)	26 (1)
O(2)	2491 (4)	2463 (2)	5835 (1)	31 (1)
O(3)	6311 (4)	-362 (2)	2124 (2)	44 (1)
O(4)	7708 (5)	-373 (2)	3525 (2)	51 (1)
N(1)	4837 (4)	5665 (2)	4371 (1)	22 (1)
N(2)	2693 (4)	4770 (2)	4942 (1)	20 (1)
N(3)	5845 (3)	4166 (2)	4570 (1)	15 (1)
N(4)	4279 (4)	3242 (2)	3375 (1)	18 (1)
N(5)	6926 (4)	2456 (2)	2944 (1)	20 (1)
N(6)	2276 (4)	2569 (2)	2617 (2)	27 (1)
N(7)	5010 (4)	2888 (2)	2147 (1)	18 (1)
N(8)	4721 (4)	1585 (2)	2339 (2)	26 (1)
N(9)	4054 (4)	1766 (2)	3463 (1)	18 (1)
N(10)	5752 (3)	888 (1)	4650 (1)	13 (1)
N(11)	2647 (4)	180 (2)	4942 (1)	19 (1)
N(12)	4944 (4)	-595 (2)	4314 (1)	20 (1)
C(1)	4948 (6)	6316 (2)	4598 (2)	30 (1)
C(2)	1797 (5)	5262 (3)	5198 (2)	35 (1)
C(3)	6081 (6)	3631 (2)	4949 (2)	29 (1)
C(4)	7311 (4)	4393 (2)	4375 (2)	26 (1)
C(5)	4828 (4)	3978 (2)	4128 (2)	18 (1)
C(6)	5436 (5)	3479 (2)	3747 (2)	21 (1)
C(7)	7553 (5)	2877 (2)	2534 (2)	31 (1)
C(8)	6316 (5)	3288 (2)	2282 (2)	30 (1)
C(9)	3630 (6)	3259 (2)	2016 (2)	30 (1)
C(10)	2270 (5)	2832 (3)	2082 (2)	34 (1)
C(11)	5322 (5)	2426 (2)	1715 (2)	23 (1)
C(12)	5722 (5)	1764 (2)	1914 (2)	27 (1)
C(13)	5249 (4)	1578 (2)	3837 (2)	18 (1)
C(14)	4689 (4)	1079 (2)	4223 (2)	16 (1)
C(15)	7242 (4)	730 (2)	4439 (2)	21 (1)
C(16)	5888 (6)	1391 (2)	5060 (2)	27 (1)
C(17)	1811 (4)	-362 (2)	5161 (2)	29 (1)
C(18)	5137 (5)	-1265 (2)	4493 (2)	25 (1)

O(1H)	4351 (8)	276 (3)	2980 (3)	96 (2)
O(2H)	7504(10)	5985 (4)	3720 (3)	87 (2)
O(3H)	1238(17)	1328 (7)	2250 (6)	102 (4)
O(4H)	2874(16)	-142 (6)	1943 (6)	92 (4)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	11 (1)	17 (1)	13 (1)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
Mo(2)	13 (1)	18 (1)	12 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
Mo(3)	22 (1)	26 (1)	23 (1)	-9 (1)	-8 (1)	5 (1)
Mo(4)	24 (1)	26 (1)	21 (1)	-8 (1)	-2 (1)	1 (1)
Ni(1)	10 (1)	15 (1)	9 (1)	-2 (1)	-1 (1)	-1 (1)
Ni(2)	13 (1)	19 (1)	6 (1)	2 (1)	-1 (1)	1 (1)
Ni(3)	9 (1)	13 (1)	8 (1)	2 (1)	0 (1)	1 (1)
S(1)	36 (1)	33 (1)	23 (1)	-3 (1)	-11 (1)	-1 (1)
S(2)	45 (1)	32 (1)	21 (1)	6 (1)	-6 (1)	10 (1)
S(3)	26 (1)	14 (1)	20 (1)	0 (1)	1 (1)	-2 (1)
S(4)	26 (1)	15 (1)	24 (1)	0 (1)	4 (1)	3 (1)
S(5)	36 (1)	34 (1)	26 (1)	4 (1)	11 (1)	-8 (1)
S(6)	43 (1)	36 (1)	40 (1)	-2 (1)	27 (1)	5 (1)
S(7)	44 (1)	46 (1)	25 (1)	-2 (1)	2 (1)	9 (1)
S(8)	52 (1)	35 (1)	43 (1)	6 (1)	-18 (1)	-2 (1)
S(9)	36 (1)	23 (1)	26 (1)	-5 (1)	-2 (1)	9 (1)
S(10)	61 (1)	29 (1)	41 (1)	-16 (1)	-25 (1)	22 (1)
S(11)	46 (1)	36 (1)	42 (1)	-1 (1)	-22 (1)	7 (1)
S(12)	42 (1)	30 (1)	35 (1)	-7 (1)	-13 (1)	-4 (1)
O(1)	16 (1)	35 (2)	27 (2)	-2 (1)	6 (1)	-1 (1)
O(2)	25 (2)	49 (2)	19 (2)	-2 (1)	-9 (1)	1 (1)
O(3)	32 (2)	58 (2)	43 (2)	-14 (2)	-5 (2)	-6 (2)
O(4)	46 (2)	59 (3)	50 (3)	-21 (2)	18 (2)	-14 (2)
N(1)	27 (2)	26 (2)	14 (2)	0 (1)	-1 (1)	3 (1)
N(2)	15 (2)	22 (2)	23 (2)	-6 (1)	-1 (1)	-5 (1)
N(3)	14 (1)	17 (2)	14 (2)	-3 (1)	-2 (1)	1 (1)
N(4)	21 (2)	21 (2)	12 (2)	-5 (1)	0 (1)	1 (1)
N(5)	15 (2)	31 (2)	14 (2)	-1 (1)	-1 (1)	-2 (1)
N(6)	18 (2)	47 (2)	17 (2)	-3 (2)	-2 (1)	7 (2)
N(7)	24 (2)	22 (2)	9 (2)	3 (1)	3 (1)	6 (1)
N(8)	33 (2)	22 (2)	22 (2)	-3 (1)	1 (2)	-2 (1)
N(9)	17 (2)	26 (2)	12 (2)	6 (1)	0 (1)	2 (1)
N(10)	14 (1)	15 (1)	10 (2)	3 (1)	-2 (1)	-1 (1)
N(11)	14 (2)	19 (2)	23 (2)	6 (1)	-3 (1)	2 (1)
N(12)	23 (2)	24 (2)	12 (2)	0 (1)	1 (1)	0 (1)
C(1)	41 (3)	24 (2)	24 (3)	5 (2)	-2 (2)	-4 (2)
C(2)	12 (2)	46 (3)	48 (3)	-27 (2)	-2 (2)	1 (2)
C(3)	43 (3)	22 (2)	22 (3)	-2 (2)	-6 (2)	10 (2)
C(4)	15 (2)	34 (2)	29 (3)	-17 (2)	4 (2)	-3 (2)
C(5)	17 (2)	19 (2)	16 (2)	-8 (1)	-3 (1)	0 (1)
C(6)	23 (2)	23 (2)	17 (2)	-10 (2)	-2 (2)	2 (2)
C(7)	22 (2)	45 (3)	25 (3)	3 (2)	5 (2)	-13 (2)
C(8)	40 (3)	28 (2)	23 (3)	6 (2)	9 (2)	-12 (2)
C(9)	43 (3)	35 (2)	14 (2)	7 (2)	0 (2)	24 (2)
C(10)	26 (2)	62 (3)	13 (2)	-3 (2)	-7 (2)	24 (2)
C(11)	24 (2)	33 (2)	10 (2)	0 (2)	3 (2)	9 (2)
C(12)	33 (2)	34 (2)	15 (2)	-6 (2)	2 (2)	9 (2)
C(13)	18 (2)	21 (2)	16 (2)	10 (1)	1 (1)	1 (1)

C(14)	16 (2)	18 (2)	13 (2)	7 (1)	-2 (1)	1 (1)
C(15)	13 (2)	29 (2)	21 (2)	11 (2)	2 (1)	0 (2)
C(16)	45 (3)	19 (2)	17 (2)	-2 (2)	-2 (2)	-9 (2)
C(17)	8 (2)	38 (2)	41 (3)	21 (2)	-5 (2)	-3 (2)
C(18)	33 (2)	23 (2)	20 (2)	-7 (2)	2 (2)	1 (2)
O(1H)	99 (5)	72 (4)	121 (6)	3 (4)	64 (4)	8 (3)

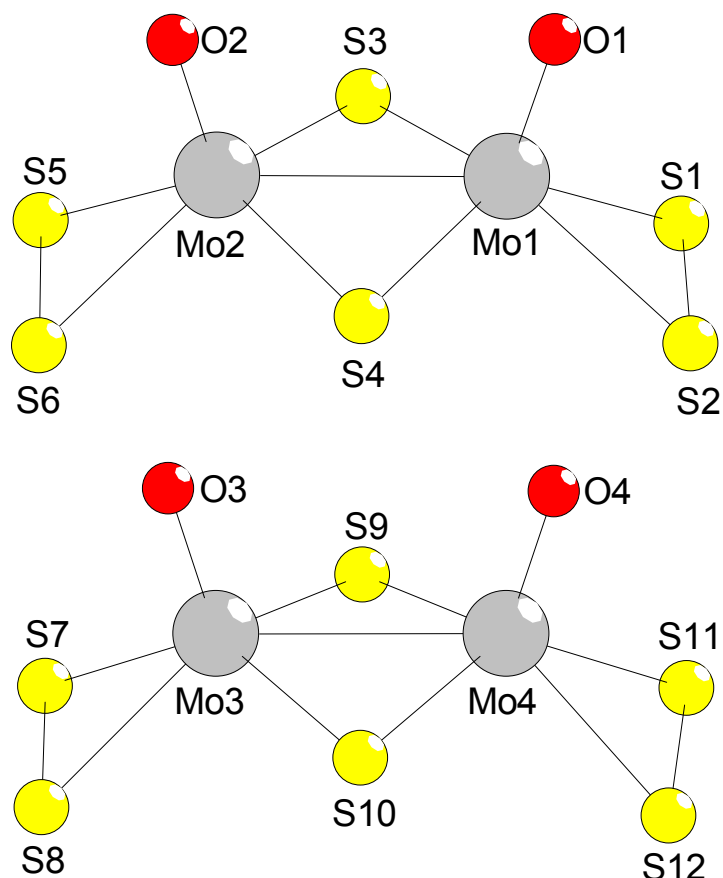
Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 intermolekulare O · H und S··H Kontakte

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N1-H1B	0.900	2.601	173.00	3.496	S8 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N2-H2A	0.900	2.680	164.95	3.557	S7 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N2-H2B	0.900	2.781	139.66	3.516	S4
N4-H4A	0.900	2.358	160.25	3.220	O3 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N4-H4B	0.900	2.505	132.50	3.183	O1
N5-H5A	0.900	2.995	113.07	3.449	S1 [x+1, y, z]
N5-H5A	0.900	3.016	131.54	3.675	S2 [x+1, y, z]
N5-H5B	0.900	2.846	169.64	3.734	S10
N6-H6B	0.900	2.866	149.86	3.673	S2
N8-H8A	0.900	2.977	132.06	3.642	S10
N9-H9A	0.900	2.378	137.67	3.103	O1
N9-H9A	0.900	2.915	144.57	3.686	S1
N11-H11A	0.900	2.818	136.88	3.529	S3
N11-H11B	0.900	2.875	164.52	3.750	S12 [x-1, y, z]
N11-H11B	0.900	2.878	146.79	3.664	S11 [x-1, y, z]
N12-H12A	0.900	2.655	177.53	3.554	S11 [x-1, y, z]
N12-H12B	0.900	2.368	171.05	3.260	O4

Tab. 5 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	5586	5600	4148	27
H(1B)	3954	5618	4195	27
H(2A)	2404	4740	4602	24
H(2B)	2535	4387	5093	24
H(4A)	4039	3575	3166	22
H(4B)	3461	3162	3564	22
H(5A)	7162	2616	3262	24
H(5B)	7334	2062	2922	24
H(6A)	1743	2202	2624	33
H(6B)	1862	2850	2837	33
H(8A)	5102	1247	2517	31
H(8B)	3806	1477	2207	31
H(9A)	3316	1947	3645	22
H(9B)	3674	1405	3320	22
H(11A)	2431	540	5117	23
H(11B)	2366	236	4604	23
H(12A)	4060	-550	4138	24
H(12B)	5690	-485	4100	24
H(1C)	4670	6632	4335	36
H(2C)	5976	6399	4716	36
H(3C)	922	5064	5347	42
H(4C)	1446	5571	4939	42
H(5C)	7117	3634	5078	35
H(6C)	5901	3226	4772	35
H(7C)	7136	4680	4082	31
H(8C)	7884	4030	4254	31
H(9C)	4566	4360	3930	21
H(10C)	3908	3811	4271	21
H(11C)	6248	3668	3555	25
H(12C)	5846	3120	3945	25
H(13C)	8015	2616	2269	37
H(14C)	8324	3152	2690	37
H(15C)	6028	3622	2523	36
H(16C)	6684	3490	1969	36
H(17C)	3659	3411	1658	36
H(18C)	3567	3628	2245	36
H(19C)	1358	3077	2017	41
H(20C)	2290	2484	1831	41
H(21C)	6145	2589	1513	27
H(22C)	4441	2397	1484	27
H(23C)	5619	1456	1631	33
H(24C)	6759	1758	2042	33
H(25C)	5602	1953	4028	22
H(26C)	6089	1404	3650	22
H(27C)	3786	1244	4379	19
H(28C)	4405	697	4027	19
H(29C)	7757	1122	4347	25
H(30C)	7108	474	4124	25
H(31C)	5643	1804	4907	32
H(32C)	6920	1408	5193	32
H(33C)	1496	-649	4880	35
H(34C)	914	-202	5324	35
H(35C)	6174	-1336	4605	30
H(36C)	4899	-1556	4207	30

Tab. 6 Geometrieparameter [Mo₂O₂S₆]²⁻

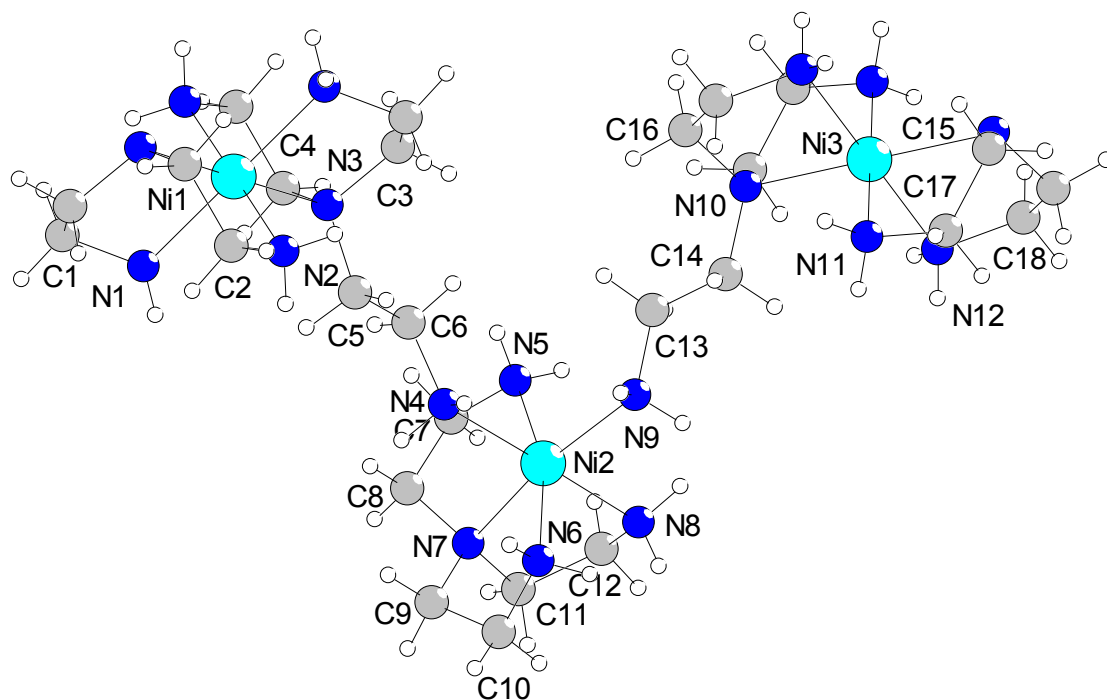
Bindungsabstände [Å]

Mo(1) - O(1)	1.689 (3)	Mo(1) - S(3)	2.3196 (11)
Mo(1) - S(4)	2.3208 (11)	Mo(1) - S(1)	2.3837 (13)
Mo(1) - S(2)	2.4116 (13)	Mo(1) - Mo(2)	2.8143 (7)
Mo(2) - O(2)	1.675 (3)	Mo(2) - S(3)	2.3231 (11)
Mo(2) - S(4)	2.3291 (11)	Mo(2) - S(6)	2.3890 (13)
Mo(2) - S(5)	2.3923 (12)	Mo(3) - O(3)	1.700 (4)
Mo(3) - S(9)	2.3049 (12)	Mo(3) - S(10)	2.3305 (13)
Mo(3) - S(7)	2.3898 (15)	Mo(3) - S(8)	2.3937 (16)
Mo(3) - Mo(4)	2.8247 (9)	Mo(4) - O(4)	1.686 (4)
Mo(4) - S(9)	2.3094 (12)	Mo(4) - S(10)	2.3221 (14)
Mo(4) - S(12)	2.3781 (13)	Mo(4) - S(11)	2.4090 (14)
S(1) - S(2)	2.0793 (18)	S(5) - S(6)	2.0791 (18)
S(7) - S(8)	2.073 (2)	S(11) - S(12)	2.0776 (18)

Bindungswinkel [°]

O(1) - Mo(1) - S(3)	108.01 (11)	O(1) - Mo(1) - S(4)	109.21 (11)
S(3) - Mo(1) - S(4)	102.69 (4)	O(1) - Mo(1) - S(1)	109.33 (12)
S(3) - Mo(1) - S(1)	89.90 (4)	S(4) - Mo(1) - S(1)	133.01 (4)
O(1) - Mo(1) - S(2)	107.29 (12)	S(3) - Mo(1) - S(2)	134.46 (4)
S(4) - Mo(1) - S(2)	91.84 (4)	S(1) - Mo(1) - S(2)	51.39 (5)
O(1) - Mo(1) - Mo(2)	106.08 (12)	S(3) - Mo(1) - Mo(2)	52.74 (3)
S(4) - Mo(1) - Mo(2)	52.89 (3)	S(1) - Mo(1) - Mo(2)	135.01 (4)
S(2) - Mo(1) - Mo(2)	137.88 (4)	O(2) - Mo(2) - S(3)	108.05 (12)
O(2) - Mo(2) - S(4)	107.82 (12)	S(3) - Mo(2) - S(4)	102.32 (4)
O(2) - Mo(2) - S(6)	109.70 (13)	S(3) - Mo(2) - S(6)	133.69 (5)

S(4) - Mo(2) - S(6)	90.74 (4)	O(2) - Mo(2) - S(5)	110.10 (13)
S(3) - Mo(2) - S(5)	90.64 (4)	S(4) - Mo(2) - S(5)	133.48 (4)
S(6) - Mo(2) - S(5)	51.55 (5)	O(2) - Mo(2) - Mo(1)	104.85 (12)
S(3) - Mo(2) - Mo(1)	52.63 (3)	S(4) - Mo(2) - Mo(1)	52.62 (3)
S(6) - Mo(2) - Mo(1)	136.04 (4)	S(5) - Mo(2) - Mo(1)	135.83 (4)
O(3) - Mo(3) - S(9)	109.00 (15)	O(3) - Mo(3) - S(10)	107.52 (14)
S(9) - Mo(3) - S(10)	101.96 (5)	O(3) - Mo(3) - S(7)	108.75 (14)
S(9) - Mo(3) - S(7)	88.36 (5)	S(10) - Mo(3) - S(7)	136.38 (6)
O(3) - Mo(3) - S(8)	112.22 (15)	S(9) - Mo(3) - S(8)	129.33 (5)
S(10) - Mo(3) - S(8)	92.56 (6)	S(7) - Mo(3) - S(8)	51.36 (5)
O(3) - Mo(3) - Mo(4)	105.55 (15)	S(9) - Mo(3) - Mo(4)	52.33 (3)
S(10) - Mo(3) - Mo(4)	52.48 (4)	S(7) - Mo(3) - Mo(4)	134.58 (4)
S(8) - Mo(3) - Mo(4)	135.11 (4)	O(4) - Mo(4) - S(9)	110.12 (14)
O(4) - Mo(4) - S(10)	107.49 (18)	S(9) - Mo(4) - S(10)	102.08 (5)
O(4) - Mo(4) - S(12)	113.94 (15)	S(9) - Mo(4) - S(12)	128.17 (5)
S(10) - Mo(4) - S(12)	89.62 (5)	O(4) - Mo(4) - S(11)	107.62 (18)
S(9) - Mo(4) - S(11)	90.32 (5)	S(10) - Mo(4) - S(11)	135.69 (6)
S(12) - Mo(4) - S(11)	51.44 (5)	O(4) - Mo(4) - Mo(3)	106.51 (16)
S(9) - Mo(4) - Mo(3)	52.18 (3)	S(10) - Mo(4) - Mo(3)	52.75 (3)
S(12) - Mo(4) - Mo(3)	131.70 (4)	S(11) - Mo(4) - Mo(3)	136.19 (5)
S(2) - S(1) - Mo(1)	65.00 (5)	S(1) - S(2) - Mo(1)	63.61 (4)
Mo(1) - S(3) - Mo(2)	74.63 (3)	Mo(1) - S(4) - Mo(2)	74.49 (3)
S(6) - S(5) - Mo(2)	64.14 (5)	S(5) - S(6) - Mo(2)	64.31 (5)
S(8) - S(7) - Mo(3)	64.42 (6)	S(7) - S(8) - Mo(3)	64.22 (5)
Mo(3) - S(9) - Mo(4)	75.49 (4)	Mo(4) - S(10) - Mo(3)	74.76 (4)
S(12) - S(11) - Mo(4)	63.51 (5)	S(11) - S(12) - Mo(4)	65.05 (5)

Tab. 7 Geometrieparameter [Ni₂(tren)₃]⁴⁺**Bindungsabstände [Å]**

Ni(1) - N(2)	2.108 (3)	(x2)	Ni(1) - N(1)	2.128 (4)	(x2)
Ni(1) - N(3)	2.203 (3)	(x2)	Ni(2) - N(9)	2.105 (3)	
Ni(2) - N(7)	2.114 (3)		Ni(2) - N(6)	2.119 (4)	
Ni(2) - N(5)	2.128 (3)		Ni(2) - N(8)	2.132 (4)	
Ni(2) - N(4)	2.251 (3)		Ni(3) - N(11)	2.127 (3)	(x2)
Ni(3) - N(12)	2.150 (3)	(x2)	Ni(3) - N(10)	2.172 (3)	(x2)
N(1) - C(1)	1.479 (6)		N(2) - C(2)	1.467 (5)	
N(3) - C(5)	1.480 (5)		N(3) - C(4)	1.485 (5)	
N(3) - C(3)	1.492 (5)		N(4) - C(6)	1.467 (5)	
N(5) - C(7)	1.489 (5)		N(6) - C(10)	1.475 (6)	
N(7) - C(8)	1.464 (6)		N(7) - C(9)	1.482 (5)	
N(7) - C(11)	1.499 (5)		N(8) - C(12)	1.473 (6)	
N(9) - C(13)	1.465 (5)		N(10) - C(14)	1.479 (5)	
N(10) - C(15)	1.482 (5)		N(10) - C(16)	1.488 (5)	
N(11) - C(17)	1.472 (5)		N(12) - C(18)	1.479 (5)	
C(3) - C(1)	1.500 (7)	(x2)	C(4) - C(2)	1.514 (6)	(x2)
C(5) - C(6)	1.535 (5)		C(7) - C(8)	1.523 (7)	
C(9) - C(10)	1.516 (8)		C(11) - C(12)	1.512 (6)	
C(13) - C(14)	1.528 (5)		C(17) - C(15)	1.516 (5)	(x2)
C(18) - C(16)	1.505 (6)	(x2)			

Bindungswinkel [°]

N(2) - Ni(1) - N(1)	87.14 (15)	(x2)	N(2) - Ni(1) - N(1)	92.86 (14)	(x2)
N(2) - Ni(1) - N(3)	97.44 (12)	(x2)	N(1) - Ni(1) - N(3)	98.88 (13)	(x2)
N(2) - Ni(1) - N(3)	82.56 (12)	(x2)	N(1) - Ni(1) - N(3)	81.12 (13)	(x2)
N(9) - Ni(2) - N(7)	170.74 (14)		N(9) - Ni(2) - N(6)	95.58 (14)	
N(7) - Ni(2) - N(6)	83.63 (15)		N(9) - Ni(2) - N(5)	100.24 (13)	
N(7) - Ni(2) - N(5)	81.54 (14)		N(6) - Ni(2) - N(5)	163.45 (15)	
N(9) - Ni(2) - N(8)	89.17 (14)		N(7) - Ni(2) - N(8)	81.67 (14)	
N(6) - Ni(2) - N(8)	93.17 (15)		N(5) - Ni(2) - N(8)	91.89 (14)	

N(9) - Ni(2) - N(4)	90.55 (14)		N(7) - Ni(2) - N(4)	98.56 (13)	
N(6) - Ni(2) - N(4)	84.94 (14)		N(5) - Ni(2) - N(4)	90.05 (13)	
N(8) - Ni(2) - N(4)	178.06 (14)				
N(11) - Ni(3) - N(12)	87.43 (14)	(x2)	N(11) - Ni(3) - N(10)	82.26 (12)	(x2)
N(11) - Ni(3) - N(10)	97.74 (12)	(x2)	N(12) - Ni(3) - N(10)	98.98 (12)	(x2)
N(12) - Ni(3) - N(10)	81.02 (12)	(x2)	N(11) - Ni(3) - N(12)	92.57 (14)	(x2)
C(1) - N(1) - Ni(1)	107.4 (3)		C(2) - N(2) - Ni(1)	110.4 (2)	
C(5) - N(3) - C(4)	110.7 (3)		C(5) - N(3) - C(3)	111.6 (3)	
C(4) - N(3) - C(3)	110.3 (3)		C(5) - N(3) - Ni(1)	112.5 (2)	
C(4) - N(3) - Ni(1)	103.3 (2)		C(3) - N(3) - Ni(1)	108.1 (2)	
C(6) - N(4) - Ni(2)	124.9 (2)		C(7) - N(5) - Ni(2)	110.2 (3)	
C(10) - N(6) - Ni(2)	107.4 (3)		C(8) - N(7) - C(9)	113.7 (4)	
C(8) - N(7) - C(11)	112.2 (3)		C(9) - N(7) - C(11)	109.8 (3)	
C(8) - N(7) - Ni(2)	104.6 (3)		C(9) - N(7) - Ni(2)	105.5 (3)	
C(11) - N(7) - Ni(2)	110.7 (2)		C(12) - N(8) - Ni(2)	107.7 (3)	
C(13) - N(9) - Ni(2)	119.6 (2)		C(14) - N(10) - C(15)	110.6 (3)	
C(14) - N(10) - C(16)	111.6 (3)		C(15) - N(10) - C(16)	111.0 (3)	
C(14) - N(10) - Ni(3)	109.7 (2)		C(15) - N(10) - Ni(3)	104.4 (2)	
C(16) - N(10) - Ni(3)	109.3 (2)		C(17) - N(11) - Ni(3)	110.2 (2)	
C(18) - N(12) - Ni(3)	107.0 (3)		N(1) - C(1) - C(3)	109.7 (4)	
N(2) - C(2) - C(4)	112.0 (4)		N(3) - C(3) - C(1)	111.7 (3)	
N(3) - C(4) - C(2)	110.9 (4)		N(3) - C(5) - C(6)	116.5 (3)	
N(4) - C(6) - C(5)	112.8 (3)		N(5) - C(7) - C(8)	110.5 (3)	
N(7) - C(8) - C(7)	109.7 (4)		N(7) - C(9) - C(10)	109.0 (4)	
N(6) - C(10) - C(9)	109.9 (4)		N(7) - C(11) - C(12)	112.7 (3)	
N(8) - C(12) - C(11)	109.8 (3)		N(9) - C(13) - C(14)	111.2 (3)	
N(10) - C(14) - C(13)	116.5 (3)		N(10) - C(15) - C(17)	110.6 (3)	
N(10) - C(16) - C(18)	112.0 (3)		N(11) - C(17) - C(15)	111.6 (3)	
N(12) - C(18) - C(16)	109.5 (3)				

Meßprotokoll von [Mn₂(tren)₃](Mo₂O₂S₆)₂ · 1.30 H₂O**Tab. 1**

Verbindung:	[Mn ₂ (tren) ₃](Mo ₂ O ₂ S ₆) ₂ · 1.30 H ₂ O	
Formel:	Mn ₂ [N(CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₃] ₃ [Mo ₂ O ₂ S ₆] ₂ · 1.30 H ₂ O	
Kristall-Farbe, -Habitus:	rotbraune Kristalle	
Kristallformat:	1 mm · 0.2 mm · 0.4 mm	
Molekulargewicht:	1404.49 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /c IT.-Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	2.029 g/cm ³	
F(000):	5587	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7997 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 4° ≤ 2θ ≤ 52°	
	a = 36.5528(16) Å	β = 110.851(5)°
	b = 10.2481 (8) Å	
	c = 26.2244(11) Å	
	V = 9180.2(12) Å ³	
	Z = 8	

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)	
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator	
Messtemperatur:	293 K	
Messbereich:	a) 4° ≤ 2θ ≤ 52° -44 ≤ h ≤ 44 -12 ≤ k ≤ 12 -32 ≤ l ≤ 32	b) 3° ≤ 2θ ≤ 45°
Messbereich in Phi:	a) 0-220.2° (367 Bilder a 0.6°)	b) 0-199.8° (333 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	a) 4 min	b) 2 min
Phi-Messmodus:	Oszillierend	
Detektor-Abstand:	a) 70 mm	b) 90 mm
Indizierung:	7997 Reflexe	
Mosaikbreite:	a) 0.010	b) 0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung	
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit mit Fo > 6σ(Fo)	

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	76497 gemessene Reflexe
	0 systematisch ausgelöschte Reflexe
	16839 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	16839 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	16003 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	38.51
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0547
Absorptionskorrektur	keine, μ = 2.185 mm ⁻¹

Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 8 Mo-, 24 S-, 4 Mn-, 11 O-, 24 N-, 36 C-Atome 108 H-Atome 966 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{N-H} = 0.90 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{ISO} = 1.2 \times U_{eq}(C_{C-H}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Reflexe pro Parameter:	17.4	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00066 (4)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0463 \cdot P)^2 + 20.32 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	max. 0.002 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Höchster Peak 1.16 , Tiefster Peak -0.73	
R1 für 16003 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	= 0.0323
R1 für alle 16839 Reflexe		= 0.0355
wR2 für 16003 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0814
wR2 für alle 16839 Reflexe		= 0.0855
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.033
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.033
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: Diamond Version 2.1d; Erstellung von Tabellen: STOE IPDS-Programmpaket

Von den drei Sauerstoffatomen, die isolierten Wassermolekülen zugeordnet wurden, wurde ein Sauerstoffatom mit einer Besetzung von 60% verfeinert. Die zugehörigen Wasserstoffatome konnten nicht vernünftig verfeinert werden.

Um die Anzahl der overlapped und overloaded Reflexe möglichst zu minimieren, wurden zwei Datensätze mit unterschiedlicher Belichtungszeit und Detektorabstand aufgenommen und aufeinander skaliert. Im Meßprotokoll sind die beiden mit a) und b) gekennzeichnet.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Mo(1)	-46 (1)	2661 (1)	5679 (1)	25 (1)
Mo(2)	240 (1)	1561 (1)	6727 (1)	25 (1)
Mo(3)	2276 (1)	8282 (1)	4475 (1)	23 (1)
Mo(4)	2165 (1)	7921 (1)	5479 (1)	22 (1)
Mo(5)	2761 (1)	2180 (1)	2249 (1)	28 (1)
Mo(6)	2855 (1)	2704 (1)	3342 (1)	25 (1)
Mo(7)	5149 (1)	3108 (1)	3311 (1)	21 (1)
Mo(8)	4990 (1)	2856 (1)	4283 (1)	26 (1)
Mn(1)	1135 (1)	2407 (1)	3878 (1)	23 (1)
Mn(2)	1413 (1)	7565 (1)	1790 (1)	22 (1)
Mn(3)	3944 (1)	7631 (1)	7837 (1)	23 (1)
Mn(4)	3633 (1)	2408 (1)	5450 (1)	21 (1)
S(1)	144 (1)	507 (1)	5906 (1)	43 (1)
S(2)	-148 (1)	3402 (1)	6455 (1)	30 (1)
S(3)	-649 (1)	3632 (2)	5111 (1)	49 (1)
S(4)	-481 (1)	1967 (2)	4804 (1)	45 (1)
S(5)	15 (1)	1222 (2)	7473 (1)	53 (1)
S(6)	145 (1)	-452 (2)	7124 (1)	51 (1)
S(7)	2319 (1)	9848 (1)	5129 (1)	32 (1)
S(8)	2316 (1)	6346 (1)	4951 (1)	33 (1)
S(9)	2776 (1)	7508 (2)	4173 (1)	42 (1)
S(10)	2700 (1)	9525 (2)	4138 (1)	42 (1)
S(11)	2490 (1)	6674 (1)	6290 (1)	38 (1)
S(12)	2479 (1)	8694 (1)	6391 (1)	38 (1)
S(13)	2917 (1)	4167 (1)	2700 (1)	41 (1)
S(14)	2473 (1)	1093 (1)	2783 (1)	38 (1)
S(15)	2263 (1)	1440 (2)	1438 (1)	52 (1)
S(16)	2481 (1)	3275 (2)	1397 (1)	47 (1)
S(17)	2453 (1)	2621 (2)	3892 (1)	50 (1)
S(18)	2707 (1)	4413 (2)	3862 (1)	54 (1)
S(19)	5066 (1)	4779 (1)	3857 (1)	30 (1)
S(20)	4843 (1)	1381 (1)	3564 (1)	30 (1)
S(21)	4836 (1)	2528 (1)	2372 (1)	44 (1)
S(22)	4950 (1)	4502 (1)	2531 (1)	38 (1)
S(23)	4455 (1)	2050 (2)	4513 (1)	74 (1)
S(24)	4607 (1)	3976 (2)	4726 (1)	55 (1)
O(1)	329 (1)	3495 (5)	5619 (2)	49 (1)
O(2)	712 (1)	2002 (4)	6999 (2)	38 (1)
O(3)	1827 (1)	8325 (4)	3991 (2)	42 (1)
O(4)	1678 (1)	7893 (4)	5339 (2)	35 (1)
O(5)	3181 (1)	1422 (5)	2293 (2)	57 (1)
O(6)	3298 (1)	2098 (4)	3706 (2)	45 (1)
O(7)	5633 (1)	2812 (4)	3494 (2)	36 (1)
O(8)	5420 (1)	2419 (5)	4750 (2)	51 (1)
N(1)	1116 (1)	1953 (4)	4758 (2)	31 (1)
N(2)	585 (2)	3448 (6)	3916 (2)	51 (1)
N(3)	835 (2)	431 (5)	3800 (2)	43 (1)
N(4)	1692 (2)	3310 (7)	4462 (2)	55 (2)
N(5)	1082 (1)	4034 (4)	3252 (2)	32 (1)
N(6)	1505 (1)	1198 (4)	3478 (2)	34 (1)
N(7)	1219 (1)	9577 (4)	2077 (2)	23 (1)
N(8)	763 (1)	7295 (5)	1595 (2)	36 (1)
N(9)	1433 (1)	8984 (4)	1135 (2)	29 (1)
N(10)	1608 (1)	5864 (4)	2442 (2)	24 (1)
N(11)	2047 (1)	8003 (4)	2252 (2)	30 (1)
N(12)	1455 (2)	5827 (4)	1282 (2)	38 (1)
N(13)	3866 (1)	6869 (4)	8626 (2)	26 (1)

N(14)	3286 (1)	7278 (6)	7580 (2)	45 (1)
N(15)	3953 (2)	9469 (5)	8340 (2)	53 (2)
N(16)	4564 (1)	7133 (5)	8384 (2)	32 (1)
N(17)	3990 (1)	5751 (4)	7337 (2)	34 (1)
N(18)	3962 (1)	8948 (4)	7155 (2)	34 (1)
N(19)	3759 (1)	491 (4)	5990 (2)	22 (1)
N(20)	4287 (1)	2489 (4)	5868 (2)	32 (1)
N(21)	3619 (2)	805 (4)	4844 (2)	38 (1)
N(22)	3505 (1)	4301 (4)	5898 (2)	23 (1)
N(23)	2996 (1)	2253 (4)	5260 (2)	30 (1)
N(24)	3661 (1)	4026 (4)	4893 (2)	33 (1)
C(1)	829 (2)	2845 (7)	4863 (3)	47 (2)
C(2)	471 (2)	2993 (6)	4361 (3)	42 (1)
C(3)	990 (2)	595 (6)	4791 (3)	54 (2)
C(4)	1031 (2)	-202 (6)	4353 (3)	54 (2)
C(5)	1514 (2)	2193 (6)	5160 (2)	43 (2)
C(6)	1690 (2)	3387 (7)	5020 (2)	46 (2)
C(7)	1290 (2)	1004 (6)	2897 (2)	39 (1)
C(8)	1415 (1)	9772 (5)	2670 (2)	25 (1)
C(9)	788 (2)	9520 (6)	1936 (3)	38 (1)
C(10)	579 (2)	8584 (7)	1505 (3)	52 (2)
C(11)	1339 (2)	10594 (5)	1765 (2)	31 (1)
C(12)	1258 (2)	10247 (5)	1178 (2)	33 (1)
C(13)	1938 (2)	6439 (6)	2897 (3)	43 (2)
C(14)	2233 (2)	7102 (7)	2700 (3)	52 (2)
C(15)	1731 (2)	4781 (6)	2170 (3)	47 (2)
C(16)	1455 (2)	4607 (6)	1586 (3)	51 (2)
C(17)	1300 (1)	5467 (4)	2648 (2)	22 (1)
C(18)	1416 (2)	4513 (5)	3124 (2)	33 (1)
C(19)	3518 (2)	6033 (6)	8434 (3)	47 (2)
C(20)	3175 (2)	6727 (7)	8021 (3)	47 (2)
C(21)	3819 (2)	7950 (6)	8968 (2)	38 (1)
C(22)	3719 (2)	9224 (7)	8672 (3)	54 (2)
C(23)	4222 (2)	6119 (5)	8924 (2)	35 (1)
C(24)	4582 (2)	6838 (6)	8950 (2)	34 (1)
C(25)	3580 (2)	9371 (6)	6765 (3)	40 (1)
C(26)	3575 (2)	561 (5)	6409 (2)	34 (1)
C(27)	4188 (1)	380 (5)	6244 (2)	29 (1)
C(28)	4415 (1)	1125 (5)	5960 (2)	29 (1)
C(29)	3588 (2)	-567 (5)	5602 (2)	35 (1)
C(30)	3699 (2)	-509 (6)	5097 (2)	45 (2)
C(31)	3108 (2)	4046 (6)	5918 (2)	36 (1)
C(32)	2833 (2)	3460 (6)	5394 (2)	37 (1)
C(33)	3495 (2)	5419 (5)	5536 (2)	38 (1)
C(34)	3768 (2)	5228 (5)	5225 (3)	39 (1)
C(35)	3789 (1)	4499 (4)	6452 (2)	25 (1)
C(36)	3689 (2)	5551 (5)	6793 (2)	31 (1)
O(1H)	1258 (2)	6257 (5)	4202 (2)	65 (2)
O(2H)	922 (2)	-2108 (5)	3242 (2)	58 (1)
O(3H)	3946 (2)	3004 (9)	2680 (5)	79 (3)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo(1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	1 (1)	9 (1)	-2 (1)
Mo(2)	19 (1)	24 (1)	27 (1)	3 (1)	3 (1)	2 (1)
Mo(3)	22 (1)	23 (1)	24 (1)	3 (1)	8 (1)	1 (1)
Mo(4)	20 (1)	22 (1)	25 (1)	2 (1)	10 (1)	0 (1)
Mo(5)	30 (1)	27 (1)	24 (1)	1 (1)	7 (1)	2 (1)
Mo(6)	25 (1)	23 (1)	22 (1)	0 (1)	1 (1)	3 (1)
Mo(7)	23 (1)	16 (1)	28 (1)	3 (1)	13 (1)	2 (1)
Mo(8)	29 (1)	27 (1)	25 (1)	-1 (1)	12 (1)	-2 (1)
Mn(1)	24 (1)	24 (1)	20 (1)	1 (1)	8 (1)	1 (1)
Mn(2)	21 (1)	21 (1)	23 (1)	0 (1)	6 (1)	-1 (1)
Mn(3)	24 (1)	25 (1)	19 (1)	3 (1)	9 (1)	2 (1)
Mn(4)	19 (1)	18 (1)	22 (1)	2 (1)	5 (1)	1 (1)
S(1)	58 (1)	28 (1)	38 (1)	-6 (1)	10 (1)	13 (1)
S(2)	34 (1)	27 (1)	29 (1)	1 (1)	11 (1)	9 (1)
S(3)	47 (1)	49 (1)	38 (1)	7 (1)	-2 (1)	12 (1)
S(4)	57 (1)	45 (1)	26 (1)	-2 (1)	4 (1)	-8 (1)
S(5)	46 (1)	75 (1)	42 (1)	23 (1)	22 (1)	14 (1)
S(6)	42 (1)	41 (1)	61 (1)	22 (1)	7 (1)	-4 (1)
S(7)	42 (1)	19 (1)	41 (1)	-2 (1)	23 (1)	-3 (1)
S(8)	49 (1)	18 (1)	38 (1)	3 (1)	23 (1)	5 (1)
S(9)	43 (1)	42 (1)	53 (1)	-3 (1)	30 (1)	1 (1)
S(10)	45 (1)	40 (1)	45 (1)	8 (1)	24 (1)	-10 (1)
S(11)	43 (1)	40 (1)	30 (1)	8 (1)	13 (1)	14 (1)
S(12)	39 (1)	41 (1)	30 (1)	-5 (1)	9 (1)	-4 (1)
S(13)	54 (1)	29 (1)	34 (1)	0 (1)	6 (1)	-18 (1)
S(14)	57 (1)	27 (1)	29 (1)	-4 (1)	13 (1)	-15 (1)
S(15)	60 (1)	56 (1)	30 (1)	-1 (1)	2 (1)	-24 (1)
S(16)	67 (1)	35 (1)	32 (1)	7 (1)	7 (1)	2 (1)
S(17)	41 (1)	69 (1)	41 (1)	-10 (1)	18 (1)	0 (1)
S(18)	75 (1)	38 (1)	38 (1)	-8 (1)	6 (1)	21 (1)
S(19)	36 (1)	18 (1)	37 (1)	-5 (1)	15 (1)	-2 (1)
S(20)	45 (1)	18 (1)	34 (1)	-2 (1)	24 (1)	-6 (1)
S(21)	75 (1)	32 (1)	28 (1)	-2 (1)	21 (1)	-4 (1)
S(22)	50 (1)	27 (1)	35 (1)	11 (1)	11 (1)	0 (1)
S(23)	92 (2)	69 (1)	96 (2)	-36 (1)	78 (2)	-44 (1)
S(24)	59 (1)	60 (1)	60 (1)	-28 (1)	40 (1)	-12 (1)
O(1)	43 (2)	57 (3)	53 (3)	-1 (2)	23 (2)	-12 (2)
O(2)	25 (2)	40 (2)	42 (2)	4 (2)	4 (2)	-3 (2)
O(3)	34 (2)	50 (2)	35 (2)	6 (2)	5 (2)	1 (2)
O(4)	24 (2)	45 (2)	39 (2)	0 (2)	13 (2)	-2 (2)
O(5)	51 (3)	77 (3)	44 (3)	4 (2)	19 (2)	23 (2)
O(6)	38 (2)	56 (3)	34 (2)	5 (2)	5 (2)	16 (2)
O(7)	29 (2)	32 (2)	53 (3)	10 (2)	23 (2)	8 (1)
O(8)	48 (3)	60 (3)	37 (2)	11 (2)	3 (2)	11 (2)
N(1)	25 (2)	36 (2)	28 (2)	3 (2)	7 (2)	0 (2)
N(2)	47 (3)	56 (3)	54 (3)	20 (3)	24 (3)	23 (3)
N(3)	43 (3)	37 (2)	52 (3)	-13 (2)	20 (3)	-9 (2)
N(4)	49 (3)	86 (4)	31 (3)	-14 (3)	17 (3)	-32 (3)
N(5)	36 (2)	33 (2)	29 (2)	12 (2)	13 (2)	-2 (2)
N(6)	36 (2)	35 (2)	34 (2)	-3 (2)	16 (2)	8 (2)
N(7)	23 (2)	24 (2)	27 (2)	-1 (2)	14 (2)	3 (2)
N(8)	26 (2)	37 (2)	42 (3)	1 (2)	11 (2)	-7 (2)
N(9)	34 (2)	33 (2)	22 (2)	2 (2)	12 (2)	1 (2)
N(10)	25 (2)	23 (2)	24 (2)	3 (2)	7 (2)	1 (2)
N(11)	22 (2)	32 (2)	37 (3)	-5 (2)	11 (2)	-6 (2)
N(12)	55 (3)	38 (2)	27 (2)	-9 (2)	23 (2)	-5 (2)
N(13)	24 (2)	35 (2)	23 (2)	7 (2)	12 (2)	4 (2)

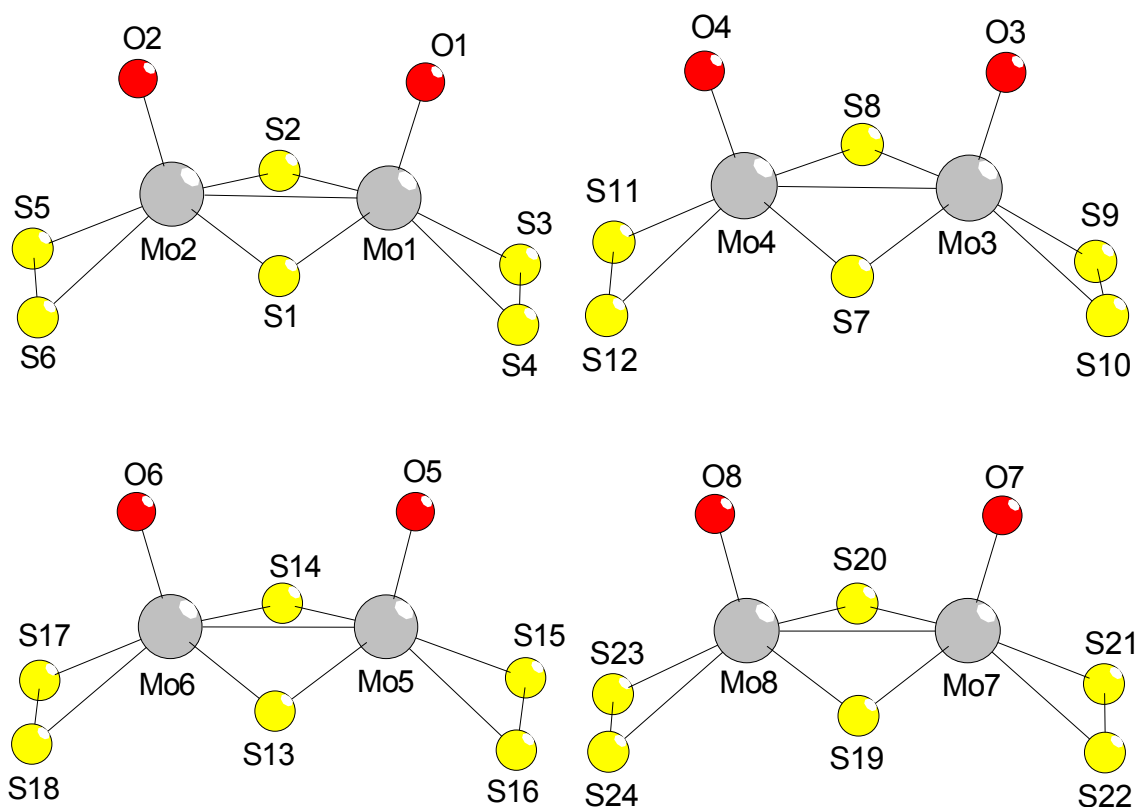
N(14)	27 (2)	69 (4)	34 (3)	-3 (2)	7 (2)	1 (2)
N(15)	81 (4)	23 (2)	54 (3)	-2 (2)	24 (3)	4 (2)
N(16)	20 (2)	42 (2)	30 (2)	-2 (2)	6 (2)	2 (2)
N(17)	42 (3)	35 (2)	25 (2)	-5 (2)	10 (2)	-1 (2)
N(18)	37 (2)	34 (2)	34 (2)	15 (2)	17 (2)	5 (2)
N(19)	22 (2)	19 (2)	26 (2)	6 (2)	10 (2)	1 (1)
N(20)	21 (2)	25 (2)	49 (3)	8 (2)	10 (2)	-1 (2)
N(21)	49 (3)	33 (2)	30 (2)	-4 (2)	11 (2)	1 (2)
N(22)	26 (2)	18 (2)	25 (2)	-1 (2)	11 (2)	1 (1)
N(23)	24 (2)	25 (2)	34 (2)	3 (2)	0 (2)	-1 (2)
N(24)	41 (2)	35 (2)	27 (2)	9 (2)	18 (2)	4 (2)
C(1)	41 (3)	60 (4)	48 (4)	-6 (3)	27 (3)	5 (3)
C(2)	30 (3)	53 (3)	45 (4)	-5 (3)	18 (3)	4 (2)
C(3)	73 (4)	43 (3)	50 (4)	16 (3)	27 (4)	-4 (3)
C(4)	75 (5)	28 (3)	72 (5)	6 (3)	41 (4)	3 (3)
C(5)	38 (3)	59 (4)	23 (3)	0 (3)	1 (3)	12 (3)
C(6)	39 (3)	68 (4)	25 (3)	-9 (3)	6 (3)	-14 (3)
C(7)	53 (3)	36 (3)	26 (3)	-2 (2)	11 (3)	15 (3)
C(8)	29 (2)	26 (2)	22 (2)	0 (2)	12 (2)	4 (2)
C(9)	22 (2)	43 (3)	51 (4)	-4 (3)	16 (3)	6 (2)
C(10)	33 (3)	60 (4)	56 (4)	-8 (3)	9 (3)	1 (3)
C(11)	45 (3)	20 (2)	33 (3)	2 (2)	21 (3)	0 (2)
C(12)	37 (3)	31 (3)	30 (3)	7 (2)	10 (2)	4 (2)
C(13)	26 (3)	52 (3)	37 (3)	17 (3)	-5 (2)	-10 (2)
C(14)	24 (3)	67 (4)	52 (4)	24 (3)	-3 (3)	-6 (3)
C(15)	67 (4)	33 (3)	54 (4)	12 (3)	39 (4)	25 (3)
C(16)	81 (5)	26 (3)	63 (4)	-14 (3)	46 (4)	-8 (3)
C(17)	23 (2)	22 (2)	22 (2)	6 (2)	8 (2)	0 (2)
C(18)	32 (3)	35 (3)	31 (3)	9 (2)	12 (2)	-4 (2)
C(19)	36 (3)	47 (3)	61 (4)	18 (3)	21 (3)	-7 (3)
C(20)	26 (3)	55 (4)	57 (4)	3 (3)	13 (3)	-9 (3)
C(21)	36 (3)	57 (4)	26 (3)	0 (2)	16 (3)	16 (3)
C(22)	70 (5)	54 (4)	37 (3)	-8 (3)	20 (3)	30 (3)
C(23)	34 (3)	39 (3)	33 (3)	19 (2)	15 (2)	14 (2)
C(24)	22 (2)	51 (3)	26 (3)	-3 (2)	4 (2)	10 (2)
C(25)	33 (3)	42 (3)	51 (4)	27 (3)	20 (3)	8 (2)
C(26)	37 (3)	37 (3)	37 (3)	20 (2)	24 (3)	15 (2)
C(27)	24 (2)	29 (2)	31 (3)	11 (2)	5 (2)	4 (2)
C(28)	19 (2)	28 (2)	38 (3)	10 (2)	10 (2)	6 (2)
C(29)	40 (3)	17 (2)	43 (3)	0 (2)	9 (3)	-5 (2)
C(30)	59 (4)	29 (3)	37 (3)	-12 (2)	8 (3)	4 (3)
C(31)	29 (3)	40 (3)	41 (3)	-10 (2)	13 (3)	1 (2)
C(32)	24 (2)	44 (3)	38 (3)	-3 (2)	5 (2)	10 (2)
C(33)	58 (4)	18 (2)	36 (3)	5 (2)	14 (3)	4 (2)
C(34)	47 (3)	28 (3)	42 (3)	9 (2)	16 (3)	-10 (2)
C(35)	27 (2)	22 (2)	25 (2)	-4 (2)	11 (2)	-3 (2)
C(36)	28 (2)	31 (2)	31 (3)	-12 (2)	8 (2)	-3 (2)
O(1H)	57 (3)	54 (3)	76 (4)	-19 (3)	16 (3)	-8 (2)
O(2H)	55 (3)	62 (3)	66 (3)	-5 (2)	33 (3)	-2 (2)
O(3H)	46 (5)	59 (5)	96 (8)	-38 (5)	-15 (5)	14 (4)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$.

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(2A)	631	4312	3954	61
H(2B)	385	3319	3599	61
H(3A)	576	527	3726	52
H(3B)	871	-49	3535	52
H(4A)	1899	2829	4462	66
H(4B)	1720	4117	4346	66
H(5A)	902	3766	2935	39
H(5B)	979	4731	3361	39
H(6A)	1730	1621	3524	41
H(6B)	1565	417	3644	41
H(8A)	661	6801	1294	43
H(8B)	721	6892	1874	43
H(9A)	1683	9105	1164	35
H(9B)	1303	8638	804	35
H(11A)	2177	7979	2019	36
H(11B)	2067	8819	2387	36
H(12A)	1250	5825	965	45
H(12B)	1676	5877	1207	45
H(14A)	3159	8039	7472	54
H(14B)	3210	6730	7294	54
H(15A)	4201	9661	8554	64
H(15B)	3855	10151	8117	64
H(16A)	4648	6436	8248	38
H(16B)	4723	7809	8392	38
H(17A)	4224	5769	7297	41
H(17B)	3988	5047	7541	41
H(18A)	4102	9664	7304	41
H(18B)	4091	8530	6968	41
H(20A)	4398	2894	5656	38
H(20B)	4351	2920	6187	38
H(21A)	3383	801	4576	46
H(21B)	3799	983	4692	46
H(23A)	2877	2078	4903	36
H(23B)	2947	1586	5450	36
H(24A)	3842	3847	4743	39
H(24B)	3428	4125	4623	39
H(1C)	949	3693	4975	56
H(2C)	756	2499	5158	56
H(3C)	338	2161	4266	50
H(4C)	293	3613	4429	50
H(5C)	1148	224	5140	65
H(6C)	719	590	4766	65
H(7C)	914	-1051	4355	65
H(8C)	1306	-330	4416	65
H(9C)	1679	1448	5168	52
H(10C)	1500	2292	5521	52
H(11C)	1541	4146	5052	55
H(12C)	1956	3488	5275	55
H(13C)	1330	1756	2699	47
H(14C)	1013	949	2836	47
H(15C)	1695	9808	2752	30
H(16C)	1362	9020	2858	30
H(17C)	735	9300	2263	45
H(18C)	681	10383	1822	45
H(19C)	311	8500	1491	62
H(20C)	572	8919	1156	62
H(21C)	1617	10755	1942	37

H(22C)	1202	11398	1778	37
H(23C)	978	10211	984	40
H(24C)	1365	10917	1011	40
H(25C)	2068	5755	3154	51
H(26C)	1836	7070	3089	51
H(27C)	2420	7576	3001	62
H(28C)	2376	6445	2580	62
H(29C)	1740	3980	2371	56
H(30C)	1993	4954	2172	56
H(31C)	1540	3881	1418	61
H(32C)	1193	4423	1579	61
H(33C)	1088	5079	2348	27
H(34C)	1197	6247	2758	27
H(35C)	1549	3775	3037	39
H(36C)	1598	4939	3444	39
H(37C)	3448	5770	8743	57
H(38C)	3578	5251	8271	57
H(39C)	2961	6117	7868	56
H(40C)	3086	7421	8200	56
H(41C)	4061	8051	9278	46
H(42C)	3614	7726	9107	46
H(43C)	3445	9222	8441	64
H(44C)	3760	9924	8935	64
H(45C)	4213	5287	8744	41
H(46C)	4230	5947	9292	41
H(47C)	4811	6312	9136	41
H(48C)	4602	7644	9152	41
H(49C)	3411	9556	6968	49
H(50C)	3466	8643	6524	49
H(51C)	3304	805	6225	41
H(52C)	3699	1274	6653	41
H(53C)	4259	-535	6255	35
H(54C)	4267	686	6617	35
H(55C)	4692	1096	6180	34
H(56C)	4380	713	5613	34
H(57C)	3305	-529	5491	42
H(58C)	3673	-1397	5783	42
H(59C)	3974	-712	5196	54
H(60C)	3550	-1156	4836	54
H(61C)	2998	4859	5988	43
H(62C)	3132	3455	6218	43
H(63C)	2583	3272	5432	45
H(64C)	2787	4084	5100	45
H(65C)	3568	6207	5753	46
H(66C)	3230	5531	5279	46
H(67C)	3750	5973	4990	47
H(68C)	4035	5163	5479	47
H(69C)	4040	4715	6424	29
H(70C)	3821	3678	6647	29
H(71C)	3648	6369	6594	37
H(72C)	3445	5319	6837	37

Tab. 5 Geometrieparameter [Mo₂O₂S₆]²⁻

Bindungsabstände [Å]

Mo(1) - O(1)	1.669 (4)	Mo(1) - S(2)	2.3238 (15)
Mo(1) - S(1)	2.3267 (15)	Mo(1) - S(4)	2.3876 (17)
Mo(1) - S(3)	2.3950 (17)	Mo(1) - Mo(2)	2.8071 (9)
Mo(2) - O(2)	1.677 (4)	Mo(2) - S(2)	2.3151 (13)
Mo(2) - S(1)	2.3222 (16)	Mo(2) - S(6)	2.3912 (16)
Mo(2) - S(5)	2.4006 (19)	Mo(3) - O(3)	1.679 (4)
Mo(3) - S(7)	2.3136 (14)	Mo(3) - S(8)	2.3199 (13)
Mo(3) - S(9)	2.3733 (17)	Mo(3) - S(10)	2.4061 (15)
Mo(3) - Mo(4)	2.8267 (8)	Mo(4) - O(4)	1.682 (4)
Mo(4) - S(8)	2.3181 (14)	Mo(4) - S(7)	2.3289 (13)
Mo(4) - S(12)	2.3907 (16)	Mo(4) - S(11)	2.4021 (15)
Mo(5) - O(5)	1.685 (5)	Mo(5) - S(14)	2.3152 (16)
Mo(5) - S(13)	2.3214 (15)	Mo(5) - S(15)	2.3782 (18)
Mo(5) - S(16)	2.3803 (17)	Mo(5) - Mo(6)	2.8153 (9)
Mo(6) - O(6)	1.679 (4)	Mo(6) - S(14)	2.3165 (14)
Mo(6) - S(13)	2.3260 (15)	Mo(6) - S(18)	2.3949 (16)
Mo(6) - S(17)	2.399 (2)	Mo(7) - O(7)	1.691 (4)
Mo(7) - S(20)	2.3116 (13)	Mo(7) - S(19)	2.3198 (13)
Mo(7) - S(22)	2.3864 (14)	Mo(7) - S(21)	2.3913 (17)
Mo(7) - Mo(8)	2.8227 (8)	Mo(8) - O(8)	1.673 (4)
Mo(8) - S(20)	2.3266 (14)	Mo(8) - S(19)	2.3314 (14)
Mo(8) - S(23)	2.387 (2)	Mo(8) - S(24)	2.4039 (18)
S(3) - S(4)	2.072 (3)	S(5) - S(6)	2.076 (3)
S(9) - S(10)	2.082 (2)	S(11) - S(12)	2.090 (2)
S(15) - S(16)	2.060 (2)	S(17) - S(18)	2.072 (3)
S(21) - S(22)	2.077 (2)	S(23) - S(24)	2.073 (3)

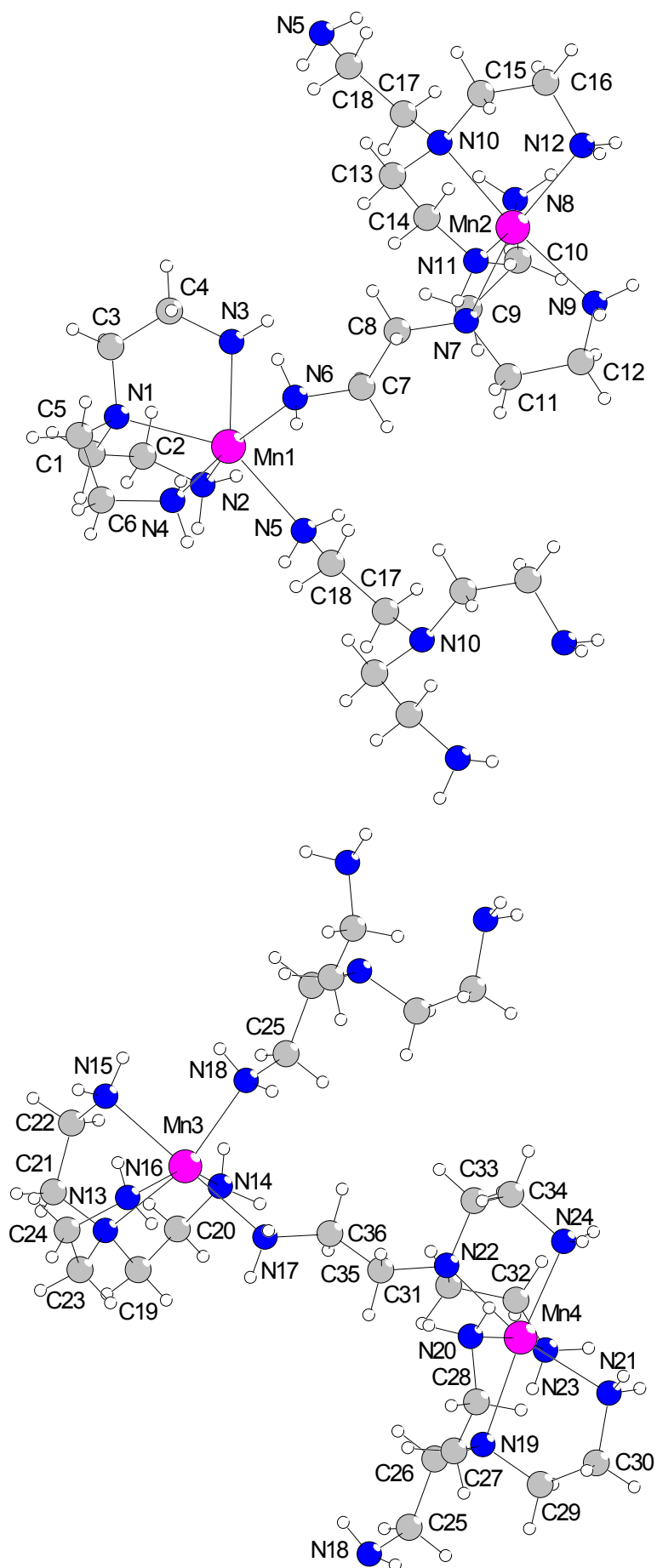
Bindungswinkel [°]

O(1) - Mo(1) - S(2)	107.97 (17)	O(1) - Mo(1) - S(1)	109.29 (18)
S(2) - Mo(1) - S(1)	102.23 (5)	O(1) - Mo(1) - S(4)	110.48 (18)
S(2) - Mo(1) - S(4)	132.79 (6)	S(1) - Mo(1) - S(4)	89.97 (6)
O(1) - Mo(1) - S(3)	109.54 (17)	S(2) - Mo(1) - S(3)	90.49 (6)
S(1) - Mo(1) - S(3)	132.66 (6)	S(4) - Mo(1) - S(3)	51.35 (6)
O(1) - Mo(1) - Mo(2)	105.45 (17)	S(2) - Mo(1) - Mo(2)	52.62 (3)
S(1) - Mo(1) - Mo(2)	52.78 (4)	S(4) - Mo(1) - Mo(2)	135.26 (5)
S(3) - Mo(1) - Mo(2)	135.62 (6)	O(2) - Mo(2) - S(2)	109.60 (14)
O(2) - Mo(2) - S(1)	108.19 (17)	S(2) - Mo(2) - S(1)	102.64 (6)
O(2) - Mo(2) - S(6)	109.58 (14)	S(2) - Mo(2) - S(6)	132.02 (6)
S(1) - Mo(2) - S(6)	90.31 (7)	O(2) - Mo(2) - S(5)	107.00 (17)
S(2) - Mo(2) - S(5)	91.13 (6)	S(1) - Mo(2) - S(5)	134.88 (7)
S(6) - Mo(2) - S(5)	51.35 (7)	O(2) - Mo(2) - Mo(1)	105.96 (15)
S(2) - Mo(2) - Mo(1)	52.91 (4)	S(1) - Mo(2) - Mo(1)	52.93 (4)
S(6) - Mo(2) - Mo(1)	135.40 (5)	S(5) - Mo(2) - Mo(1)	137.74 (5)
O(3) - Mo(3) - S(7)	109.45 (16)	O(3) - Mo(3) - S(8)	106.65 (15)
S(7) - Mo(3) - S(8)	102.71 (5)	O(3) - Mo(3) - S(9)	114.67 (17)
S(7) - Mo(3) - S(9)	128.45 (6)	S(8) - Mo(3) - S(9)	89.18 (6)
O(3) - Mo(3) - S(10)	106.98 (16)	S(7) - Mo(3) - S(10)	91.28 (6)
S(8) - Mo(3) - S(10)	136.46 (6)	S(9) - Mo(3) - S(10)	51.66 (6)
O(3) - Mo(3) - Mo(4)	106.39 (16)	S(7) - Mo(3) - Mo(4)	52.74 (4)
S(8) - Mo(3) - Mo(4)	52.42 (4)	S(9) - Mo(3) - Mo(4)	130.58 (5)
S(10) - Mo(3) - Mo(4)	137.43 (5)	O(4) - Mo(4) - S(8)	108.37 (15)
O(4) - Mo(4) - S(7)	108.29 (14)	S(8) - Mo(4) - S(7)	102.29 (5)
O(4) - Mo(4) - S(12)	108.57 (15)	S(8) - Mo(4) - S(12)	134.17 (6)
S(7) - Mo(4) - S(12)	90.89 (5)	O(4) - Mo(4) - S(11)	109.62 (15)
S(8) - Mo(4) - S(11)	90.58 (5)	S(7) - Mo(4) - S(11)	133.36 (6)
S(12) - Mo(4) - S(11)	51.70 (6)	O(4) - Mo(4) - Mo(3)	106.84 (15)
S(8) - Mo(4) - Mo(3)	52.48 (4)	S(7) - Mo(4) - Mo(3)	52.24 (4)
S(12) - Mo(4) - Mo(3)	135.36 (4)	S(11) - Mo(4) - Mo(3)	134.74 (4)
O(5) - Mo(5) - S(14)	109.55 (19)	O(5) - Mo(5) - S(13)	108.4 (2)
S(14) - Mo(5) - S(13)	101.31 (6)	O(5) - Mo(5) - S(15)	107.68 (18)
S(14) - Mo(5) - S(15)	91.06 (6)	S(13) - Mo(5) - S(15)	134.92 (6)
O(5) - Mo(5) - S(16)	111.11 (18)	S(14) - Mo(5) - S(16)	131.09 (7)
S(13) - Mo(5) - S(16)	90.56 (6)	S(15) - Mo(5) - S(16)	51.30 (6)
O(5) - Mo(5) - Mo(6)	103.86 (17)	S(14) - Mo(5) - Mo(6)	52.59 (4)
S(13) - Mo(5) - Mo(6)	52.79 (4)	S(15) - Mo(5) - Mo(6)	138.39 (6)
S(16) - Mo(5) - Mo(6)	136.11 (5)	O(6) - Mo(6) - S(14)	109.77 (17)
O(6) - Mo(6) - S(13)	109.06 (18)	S(14) - Mo(6) - S(13)	101.14 (5)
O(6) - Mo(6) - S(18)	108.26 (16)	S(14) - Mo(6) - S(18)	132.42 (7)
S(13) - Mo(6) - S(18)	92.35 (7)	O(6) - Mo(6) - S(17)	108.50 (18)
S(14) - Mo(6) - S(17)	89.79 (6)	S(13) - Mo(6) - S(17)	134.24 (7)
S(18) - Mo(6) - S(17)	51.22 (7)	O(6) - Mo(6) - Mo(5)	104.58 (17)
S(14) - Mo(6) - Mo(5)	52.55 (4)	S(13) - Mo(6) - Mo(5)	52.64 (4)
S(18) - Mo(6) - Mo(5)	138.47 (4)	S(17) - Mo(6) - Mo(5)	136.69 (5)
O(7) - Mo(7) - S(20)	110.24 (13)	O(7) - Mo(7) - S(19)	108.09 (15)
S(20) - Mo(7) - S(19)	101.87 (5)	O(7) - Mo(7) - S(22)	108.56 (15)
S(20) - Mo(7) - S(22)	132.36 (6)	S(19) - Mo(7) - S(22)	91.21 (5)
O(7) - Mo(7) - S(21)	108.44 (16)	S(20) - Mo(7) - S(21)	90.15 (5)
S(19) - Mo(7) - S(21)	134.40 (6)	S(22) - Mo(7) - S(21)	51.54 (5)
O(7) - Mo(7) - Mo(8)	105.05 (16)	S(20) - Mo(7) - Mo(8)	52.76 (4)
S(19) - Mo(7) - Mo(8)	52.82 (4)	S(22) - Mo(7) - Mo(8)	137.06 (4)
S(21) - Mo(7) - Mo(8)	136.97 (5)	O(8) - Mo(8) - S(20)	107.72 (18)
O(8) - Mo(8) - S(19)	109.53 (18)	S(20) - Mo(8) - S(19)	101.07 (5)
O(8) - Mo(8) - S(23)	111.3 (2)	S(20) - Mo(8) - S(23)	90.44 (6)
S(19) - Mo(8) - S(23)	131.50 (8)	O(8) - Mo(8) - S(24)	109.36 (19)
S(20) - Mo(8) - S(24)	134.17 (6)	S(19) - Mo(8) - S(24)	91.03 (6)
S(23) - Mo(8) - S(24)	51.27 (7)	O(8) - Mo(8) - Mo(7)	104.06 (18)
S(20) - Mo(8) - Mo(7)	52.27 (3)	S(19) - Mo(8) - Mo(7)	52.45 (3)
S(23) - Mo(8) - Mo(7)	135.24 (7)	S(24) - Mo(8) - Mo(7)	137.32 (6)

Mo(2) - S(1) - Mo(1)	74.29 (4)	Mo(2) - S(2) - Mo(1)	74.47 (4)
S(4) - S(3) - Mo(1)	64.14 (6)	S(3) - S(4) - Mo(1)	64.51 (6)
S(6) - S(5) - Mo(2)	64.09 (7)	S(5) - S(6) - Mo(2)	64.56 (7)
Mo(3) - S(7) - Mo(4)	75.02 (4)	Mo(4) - S(8) - Mo(3)	75.10 (4)
S(10) - S(9) - Mo(3)	64.98 (6)	S(9) - S(10) - Mo(3)	63.36 (6)
S(12) - S(11) - Mo(4)	63.87 (6)	S(11) - S(12) - Mo(4)	64.44 (6)
Mo(5) - S(13) - Mo(6)	74.57 (4)	Mo(5) - S(14) - Mo(6)	74.87 (5)
S(16) - S(15) - Mo(5)	64.40 (6)	S(15) - S(16) - Mo(5)	64.30 (6)
S(18) - S(17) - Mo(6)	64.30 (7)	S(17) - S(18) - Mo(6)	64.49 (7)
Mo(7) - S(19) - Mo(8)	74.73 (4)	Mo(7) - S(20) - Mo(8)	74.97 (4)
S(22) - S(21) - Mo(7)	64.11 (6)	S(21) - S(22) - Mo(7)	64.35 (6)
S(24) - S(23) - Mo(8)	64.79 (7)	S(23) - S(24) - Mo(8)	63.94 (7)

Tab. 6 intermolekulare O···H und S···H Kontakte

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H2A	0.900	2.900	133.43	3.579	S2 [-x, -y+1, -z+1]
N2-H2B	0.900	2.817	150.80	3.629	S5 [x, -y+1/2, z-1/2]
N3-H3A	0.900	2.781	142.47	3.537	S6 [-x, -y, -z+1]
N4-H4A	0.900	2.924	140.51	3.663	S17
N5-H5A	0.900	2.433	152.06	3.255	O2 [x, -y+1/2, z-1/2]
N6-H6A	0.900	2.673	166.57	3.555	S17
N6-H6B	0.900	2.393	167.49	3.277	O3 [x, y-1, z]
N8-H8A	0.900	2.719	139.62	3.455	S4 [-x, y+1/2, -z+1/2]
N8-H8A	0.900	2.972	139.79	3.705	S1 [x, -y+1/2, z-1/2]
N8-H8B	0.900	2.835	141.68	3.584	S6 [x, -y+1/2, z-1/2]
N9-H9A	0.900	2.958	156.39	3.800	S11 [x, -y+3/2, z-1/2]
N9-H9B	0.900	2.650	119.71	3.194	O4 [x, -y+3/2, z-1/2]
N9-H9B	0.900	2.717	147.96	3.513	S3 [-x, y+1/2, -z+1/2]
N11-H11A	0.900	2.578	169.28	3.466	S11 [x, -y+3/2, z-1/2]
N11-H11A	0.900	2.856	144.59	3.627	S12 [x, -y+3/2, z-1/2]
N11-H11B	0.900	2.759	152.86	3.584	S14 [x, y+1, z]
N12-H12B	0.900	2.606	120.18	3.156	O4 [x, -y+3/2, z-1/2]
N12-H12B	0.900	2.835	158.29	3.686	S12 [x, -y+3/2, z-1/2]
N14-H14B	0.900	2.988	131.51	3.647	S11
N16-H16A	0.900	3.019	136.95	3.728	S20 [x, -y+1/2, z+1/2]
N16-H16B	0.900	2.844	149.54	3.648	S19 [x, -y+3/2, z+1/2]
N16-H16B	0.900	3.006	113.11	3.460	S21 [-x+1, -y+1, -z+1]
N17-H17A	0.900	2.900	163.94	3.773	S22 [-x+1, -y+1, -z+1]
N18-H18B	0.900	2.289	171.17	3.181	O7 [-x+1, -y+1, -z+1]
N20-H20A	0.900	3.013	166.20	3.893	S24
N20-H20B	0.900	3.014	138.30	3.734	S21 [x, -y+1/2, z+1/2]
N21-H21A	0.900	2.563	118.08	3.090	O6
N21-H21A	0.900	2.685	145.60	3.465	S10 [x, y-1, z]
N21-H21B	0.900	2.824	161.66	3.689	S23
N23-H23A	0.900	2.609	155.16	3.447	S17
N23-H23B	0.900	2.789	128.41	3.422	S7 [x, y-1, z]
N24-H24A	0.900	2.815	152.32	3.636	S24
N24-H24B	0.900	2.695	176.43	3.594	S18



Tab. 7 Geometrieparameter [Mn₂(tren)₃]⁴⁺

Bindungsabstände [Å]

Mn(1) - N(4)	2.266 (5)	Mn(1) - N(3)	2.277 (5)
Mn(1) - N(5)	2.300 (4)	Mn(1) - N(2)	2.308 (5)
Mn(1) - N(6)	2.342 (5)	Mn(1) - N(1)	2.380 (5)
Mn(2) - N(11)	2.247 (4)	Mn(2) - N(8)	2.259 (5)
Mn(2) - N(12)	2.262 (4)	Mn(2) - N(9)	2.272 (4)
Mn(2) - N(10)	2.367 (4)	Mn(2) - N(7)	2.387 (4)
Mn(3) - N(18)	2.261 (4)	Mn(3) - N(16)	2.266 (4)
Mn(3) - N(14)	2.284 (5)	Mn(3) - N(15)	2.294 (5)
Mn(3) - N(13)	2.324 (4)	Mn(3) - N(17)	2.370 (4)
Mn(4) - N(23)	2.208 (4)	Mn(4) - N(24)	2.237 (4)
Mn(4) - N(20)	2.248 (4)	Mn(4) - N(21)	2.274 (5)
Mn(4) - N(19)	2.369 (4)	Mn(4) - N(22)	2.399 (4)
N(1) - C(3)	1.477 (8)	N(1) - C(5)	1.482 (7)
N(1) - C(1)	1.487 (8)	N(2) - C(2)	1.448 (9)
N(3) - C(4)	1.515 (9)	N(4) - C(6)	1.468 (8)
N(5) - C(18)	1.460 (7)	N(6) - C(7)	1.457 (7)
N(7) - C(8)	1.476 (6)	N(7) - C(11)	1.485 (6)
N(7) - C(9)	1.486 (6)	N(8) - C(10)	1.463 (8)
N(9) - C(12)	1.465 (7)	N(10) - C(17)	1.469 (6)
N(10) - C(15)	1.476 (7)	N(10) - C(13)	1.485 (7)
N(11) - C(14)	1.458 (8)	N(12) - C(16)	1.482 (8)
N(13) - C(19)	1.464 (7)	N(13) - C(21)	1.472 (7)
N(13) - C(23)	1.473 (6)	N(14) - C(20)	1.466 (9)
N(15) - C(22)	1.442 (10)	N(16) - C(24)	1.491 (7)
N(17) - C(36)	1.472 (7)	N(18) - C(25)	1.473 (7)
N(19) - C(29)	1.466 (6)	N(19) - C(27)	1.475 (6)
N(19) - C(26)	1.481 (7)	N(20) - C(28)	1.467 (6)
N(21) - C(30)	1.483 (7)	N(22) - C(35)	1.468 (6)
N(22) - C(33)	1.480 (6)	N(22) - C(31)	1.494 (7)
N(23) - C(32)	1.469 (7)	N(24) - C(34)	1.479 (7)
C(1) - C(2)	1.497 (9)	C(3) - C(4)	1.459 (10)
C(5) - C(6)	1.488 (9)	C(7) - C(8)	1.532 (7)
C(9) - C(10)	1.471 (9)	C(11) - C(12)	1.503 (8)
C(13) - C(14)	1.514 (9)	C(27) - C(28)	1.504 (7)
C(15) - C(16)	1.515 (10)	C(17) - C(18)	1.522 (7)
C(19) - C(20)	1.512 (9)	C(21) - C(22)	1.497 (9)
C(23) - C(24)	1.491 (8)	C(25) - C(26)	1.531 (7)
C(29) - C(30)	1.515 (9)	C(31) - C(32)	1.508 (8)
C(33) - C(34)	1.509 (9)	C(35) - C(36)	1.526 (7)

Bindungswinkel [°]

N(4) - Mn(1) - N(3)	135.4 (2)	N(4) - Mn(1) - N(5)	90.7 (2)
N(3) - Mn(1) - N(5)	131.71 (19)	N(4) - Mn(1) - N(2)	111.7 (2)
N(3) - Mn(1) - N(2)	90.9 (2)	N(5) - Mn(1) - N(2)	80.95 (19)
N(4) - Mn(1) - N(6)	89.6 (2)	N(3) - Mn(1) - N(6)	79.97 (19)
N(5) - Mn(1) - N(6)	88.76 (17)	N(2) - Mn(1) - N(6)	156.2 (2)
N(4) - Mn(1) - N(1)	75.79 (18)	N(3) - Mn(1) - N(1)	74.58 (18)
N(5) - Mn(1) - N(1)	144.13 (17)	N(2) - Mn(1) - N(1)	73.87 (18)
N(6) - Mn(1) - N(1)	123.54 (16)	N(11) - Mn(2) - N(8)	161.06 (19)
N(11) - Mn(2) - N(12)	101.64 (19)	N(8) - Mn(2) - N(12)	93.21 (19)
N(11) - Mn(2) - N(9)	88.59 (17)	N(8) - Mn(2) - N(9)	102.77 (18)
N(12) - Mn(2) - N(9)	91.80 (17)	N(11) - Mn(2) - N(10)	76.67 (15)
N(8) - Mn(2) - N(10)	95.49 (16)	N(12) - Mn(2) - N(10)	77.23 (16)
N(9) - Mn(2) - N(10)	159.23 (16)	N(11) - Mn(2) - N(7)	91.31 (15)
N(8) - Mn(2) - N(7)	76.77 (16)	N(12) - Mn(2) - N(7)	162.88 (17)
N(9) - Mn(2) - N(7)	77.24 (15)	N(10) - Mn(2) - N(7)	117.09 (15)
N(18) - Mn(3) - N(16)	109.36 (18)	N(18) - Mn(3) - N(14)	100.70 (19)
N(16) - Mn(3) - N(14)	149.5 (2)	N(18) - Mn(3) - N(15)	88.1 (2)
N(16) - Mn(3) - N(15)	90.8 (2)	N(14) - Mn(3) - N(15)	95.6 (2)
N(18) - Mn(3) - N(13)	162.40 (17)	N(16) - Mn(3) - N(13)	76.85 (16)
N(14) - Mn(3) - N(13)	76.01 (18)	N(15) - Mn(3) - N(13)	75.21 (19)
N(18) - Mn(3) - N(17)	91.13 (18)	N(16) - Mn(3) - N(17)	85.20 (17)
N(14) - Mn(3) - N(17)	89.0 (2)	N(15) - Mn(3) - N(17)	175.4 (2)
N(13) - Mn(3) - N(17)	105.98 (16)	N(23) - Mn(4) - N(24)	101.29 (18)
N(23) - Mn(4) - N(20)	164.99 (19)	N(24) - Mn(4) - N(20)	90.20 (18)
N(23) - Mn(4) - N(21)	91.77 (19)	N(24) - Mn(4) - N(21)	94.20 (18)
N(20) - Mn(4) - N(21)	97.03 (19)	N(23) - Mn(4) - N(19)	92.31 (15)
N(24) - Mn(4) - N(19)	163.91 (16)	N(20) - Mn(4) - N(19)	78.03 (15)
N(21) - Mn(4) - N(19)	76.66 (16)	N(23) - Mn(4) - N(22)	78.10 (15)
N(24) - Mn(4) - N(22)	77.49 (16)	N(20) - Mn(4) - N(22)	95.24 (16)
N(21) - Mn(4) - N(22)	165.19 (16)	N(19) - Mn(4) - N(22)	114.13 (14)
C(3) - N(1) - C(5)	111.2 (5)	C(3) - N(1) - C(1)	108.4 (5)
C(5) - N(1) - C(1)	110.2 (5)	C(3) - N(1) - Mn(1)	110.9 (4)
C(5) - N(1) - Mn(1)	107.2 (4)	C(1) - N(1) - Mn(1)	108.9 (4)
C(2) - N(2) - Mn(1)	112.9 (4)	C(4) - N(3) - Mn(1)	104.2 (4)
C(6) - N(4) - Mn(1)	111.8 (4)	C(18) - N(5) - Mn(1)	122.9 (3)
C(7) - N(6) - Mn(1)	111.0 (3)	C(8) - N(7) - C(11)	110.9 (4)
C(8) - N(7) - C(9)	109.9 (4)	C(11) - N(7) - C(9)	112.7 (4)
C(8) - N(7) - Mn(2)	111.2 (3)	C(11) - N(7) - Mn(2)	104.7 (3)
C(9) - N(7) - Mn(2)	107.2 (3)	C(10) - N(8) - Mn(2)	108.2 (4)
C(12) - N(9) - Mn(2)	112.0 (3)	C(17) - N(10) - C(15)	112.1 (4)
C(17) - N(10) - C(13)	108.9 (4)	C(15) - N(10) - C(13)	112.7 (5)
C(17) - N(10) - Mn(2)	113.4 (3)	C(15) - N(10) - Mn(2)	105.7 (3)
C(13) - N(10) - Mn(2)	103.8 (3)	C(14) - N(11) - Mn(2)	113.8 (3)
C(16) - N(12) - Mn(2)	109.6 (3)	C(19) - N(13) - C(21)	112.1 (5)
C(19) - N(13) - C(23)	111.8 (4)	C(21) - N(13) - C(23)	110.0 (4)
C(19) - N(13) - Mn(3)	104.9 (4)	C(21) - N(13) - Mn(3)	111.5 (3)
C(23) - N(13) - Mn(3)	106.3 (3)	C(20) - N(14) - Mn(3)	112.7 (4)
C(22) - N(15) - Mn(3)	108.3 (4)	C(24) - N(16) - Mn(3)	110.9 (3)
C(36) - N(17) - Mn(3)	118.3 (3)	C(25) - N(18) - Mn(3)	116.0 (3)
C(29) - N(19) - C(27)	112.3 (4)	C(29) - N(19) - C(26)	110.9 (4)
C(27) - N(19) - C(26)	111.1 (4)	C(29) - N(19) - Mn(4)	104.8 (3)
C(27) - N(19) - Mn(4)	106.4 (3)	C(26) - N(19) - Mn(4)	111.1 (3)
C(28) - N(20) - Mn(4)	105.5 (3)	C(30) - N(21) - Mn(4)	113.0 (3)
C(35) - N(22) - C(33)	112.0 (4)	C(35) - N(22) - C(31)	110.2 (4)
C(33) - N(22) - C(31)	110.8 (4)	C(35) - N(22) - Mn(4)	113.7 (3)
C(33) - N(22) - Mn(4)	106.0 (3)	C(31) - N(22) - Mn(4)	103.7 (3)
C(32) - N(23) - Mn(4)	111.8 (3)	C(34) - N(24) - Mn(4)	107.2 (3)
N(1) - C(1) - C(2)	110.6 (5)	N(2) - C(2) - C(1)	109.3 (5)
C(4) - C(3) - N(1)	111.2 (6)	C(3) - C(4) - N(3)	111.6 (5)

N(1) - C(5) - C(6)	111.2 (5)	N(4) - C(6) - C(5)	111.0 (5)
N(6) - C(7) - C(8)	113.2 (4)	N(7) - C(8) - C(7)	114.9 (4)
C(10) - C(9) - N(7)	115.5 (5)	N(8) - C(10) - C(9)	112.5 (5)
N(7) - C(11) - C(12)	114.1 (4)	N(9) - C(12) - C(11)	110.9 (4)
N(10) - C(13) - C(14)	112.2 (5)	N(11) - C(14) - C(13)	112.0 (5)
N(10) - C(15) - C(16)	111.6 (5)	N(12) - C(16) - C(15)	108.4 (5)
N(10) - C(17) - C(18)	117.0 (4)	N(5) - C(18) - C(17)	113.2 (4)
N(13) - C(19) - C(20)	111.5 (5)	N(14) - C(20) - C(19)	110.8 (5)
N(13) - C(21) - C(22)	113.6 (5)	N(15) - C(22) - C(21)	112.2 (5)
N(13) - C(23) - C(24)	111.5 (4)	C(23) - C(24) - N(16)	109.2 (4)
N(18) - C(25) - C(26)	117.4 (5)	N(19) - C(26) - C(25)	120.2 (5)
N(19) - C(27) - C(28)	115.0 (4)	N(20) - C(28) - C(27)	111.4 (4)
N(19) - C(29) - C(30)	113.3 (4)	N(21) - C(30) - C(29)	110.9 (5)
N(22) - C(31) - C(32)	112.3 (5)	N(23) - C(32) - C(31)	110.9 (4)
N(22) - C(33) - C(34)	112.1 (4)	N(24) - C(34) - C(33)	109.9 (4)
N(22) - C(35) - C(36)	116.4 (4)	N(17) - C(36) - C(35)	114.5 (4)

11. Literatur

- [1] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017.
- [2] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214.
- [3] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig **1997**.
- [4] K. F. E. Schafhüttl, *Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad.* **1845**, 20, 557.
- [5] H. de Sénarmont, *Ann. Chim. Phys.* **1851**, (3), 32, 129.
- [6] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie Weinheim **1962**.
- [7] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1985**.
- [8] G. W. Morey, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, 36, 215.
- [9] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, **2. Aufl.**, VCH, Weinheim **1990**.
- [10] S. D. Haman, *Phys. Chem. Earth* **1981**, 13/14, 89.
- [11] K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 1005.
- [12] E. U. Franck, *Int. Corros. Conf. Ser.* **1973**, 109.
- [13] E. U. Franck, *Pure Appl. Chem.* **1970**, 24, 13.
- [14] K. Tödheide in F. Franks (Hrsg.), *Water, a Comprehensive Treatise*, Vol. 1, Plenum, New York, **1972**, 463.
- [15] R. A. Laudise, *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, 3, 1.
- [16] H. C. Helgeson, *Phys. Chem. Earth* **1981**, 13/14, 133.
- [17] J. W. Cobble, *Rapp. Tech. Cent. Belge Etude Corros* **1982**, 142, 119.
- [18] I. L. Khodakovskiy in S. Somiya (Hrsg.), *Proc. 1st Int. Symp. Hydrotherm. React. 1982*, Gakujutsu Bunken Fukyu-kai **1983**, 76.
- [19] B. K. Miremedi, K. Colbow, S. R. Morrison, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 2636.
- [20] J. J. Auborn, Y. L. Barberio, K. J. Hanson, D. M. Schleich, M. J. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 580.
- [21] R. DeJonge, T. J. A. Popma, G. A. Wiegers, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* **1970**, 2, 188.
- [22] S. C. Schaefer, A. H. Larson, A. W. Schlechten, *Trans AIME* **1964**, 230, 594.
- [23] Y. V. Mironov, V. P. Fedin, V. E. Fedorov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, 32, 1339.

-
- [24] P. Ratnasamy, L. Rodrique, A. J. Leonard, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 2242.
- [25] E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 127.
- [26] R. A. Scott, A. J. Jacobson, R. R. Chianelli, W. H. Pan, E. I. Stiefel, K. O. Hodgson, S. P. Cramer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1461.
- [27] G. Krüss, *Liebigs Ann. Chem.* **1884**, 225, 29.
- [28] T. P. Prasad, E. Diemann, A. Müller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 1895.
- [29] K. S. Nanjundaswamy, J. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.* **1987**, 68, 188.
- [30] M. Potel, P. Gougeon, R. Chevrel, M. Sergent, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, 21, 509.
- [31] C. J. Hallada, *Top. Curr. Chem.* **1978**, 76, 65.
- [32] J. J. Berzelius, *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.* **1826**, 7, 762.
- [33] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 957.
- [34] A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 564.
- [35] A. Müller, V. Wittneben, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Lemke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 175.
- [36] W. Bensch, M. Schur, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 303.
- [37] J. Ellermeier, *Diplomarbeit*, Universität Kiel **1999**.
- [38] V. P. Fedin, B. A. Kolesov, Y. V. Mironov, V. Y. Fedorov, *Polyhedron* **1989**, 8, 2419.
- [39] D. Coucouvanis, A. Hadjikyriacou, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4319.
- [40] A. Hadjikyriacou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2400.
- [41] W.-H. Pan, M. A. Harmer, T. R. Halbert, E. I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 459.
- [42] W. Clegg, G. Christou, C. D. Garner, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1562.
- [43] M. Draganjac, E. Simhon, L. T. Chan, M. G. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3321.
- [44] W.-H. Pan, M. E. Leonowicz, E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 672.
- [45] H. Bergmann, B. Czeska, I. Haas, B. Mohsin, K.-H. Wandner in *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Mo Suppl. Vol. B7*, Springer, Berlin, **1992**.

-
- [46] A. Müller, O. Glemser, E. Diemann, H. Hofmeister, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 371, 74.
- [47] J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 431.
- [48] J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7400.
- [49] K. P. Callahan, P. A. Piliero, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2619.
- [50] A. Müller, E. Ahlborn, H.-H. Heinsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 386, 102.
- [51] R. Chevrel, M. Sergent in Ø. Fischer, M. B. Maple (Hrsg.), *Superconductivity in Ternary Compounds, Vol. 1*, Springer, Berlin, **1982**, 25.
- [52] B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper, N. E. Barz, *Science* **1972**, 175, 1465.
- [53] Ø. Fischer, A. Treyvaud, *Solid State Commun.* **1975**, 17, 721.
- [54] R. N. Shelton, R. W. McCallum, N. Adrian, *Phys. Lett.* **1976**, 56A, 213.
- [55] O. Bars, J. Guillevic, D. Grandjean, *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 48; **1973**, 6, 335.
- [56] C. Thomas, S. Picard, R. Gautier, P. Gougeon, M. Potel, *J. Alloys Compd.* **1997**, 262, 305.
- [57] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 1319.
- [58] P. Gougeon, M. Potel, J. Padiou, M. Sergent, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 1087.
- [59] P. Gougeon, M. Potel, J. Padiou, M. Sergent, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 453.
- [60] R. Brusetti, O. Laborde, A. Sulpice, R. Calemczuk, M. Potel, P. Gougeon, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 4481.
- [61] S. Picard, M. Potel, P. Gougeon, *Angew. Chem* **1999**, 111, 2148.
- [62] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23.
- [63] P. J. Aymonino, A. C. Ranade, E. Diemann, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 371, 300.
- [64] J. W. McDonald, G. D. Friesen, L. D. Rosenhein, W. E. Newton, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 72, 205.
- [65] D. Coucouvanis, S.-M. Koo, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2.
- [66] W. Clegg, N. Mohan, A. Müller, A. Neumann, W. Rittner, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2066.

-
- [67] H. Bergmann, B. Czeska, I. Haas, H. Katscher, B. Mohsin, K.-H. Wandner in *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Mo Suppl. Vol. B8*, Springer, Berlin, **1995**.
- [68] A. Müller, E. Königer-Ahlborn, E. Krickemeyer, R. Jostes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 483, 69.
- [69] D. Coucouvanis, A. Toupadakis, J. D. Lane, S. M. Koo, C. G. Kim, A. Hadjikyriakou, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5271.
- [70] A. Hadjikyriakou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2169.
- [71] D. Coucouvanis, A. Hadjikyriakou, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1.
- [72] J. Ellermeier, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4601.
- [73] F. Sécheresse, E. Cadot, A. Dolbecq, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 78.
- [74] E. Cadot, B. Salignac, J. Marrot, A. Dolbecq, F. Sécheresse, *Chem. Commun.* **2000**, 261.
- [75] A. Müller, N. Mohan, H. Bögge, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 978.
- [76] A. Müller, H. Bögge, E. Krickemeyer, G. Henkel, B. Krebs, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 1014.
- [77] F. Sécheresse, J. Lefebvre, J. C. Daran, Y. Jeannin, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 45, L45.
- [78] J. Lang, J. Li, S. Bao, X. Xin, K. Yu, *Polyhedron* **1993**, 12, 801.
- [79] Q. Huang, X. Wu, J. Lu, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7445.
- [80] Q. Huang, X. Wu, Q. Wang, T. Sheng, J. Lu, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 985.
- [81] L. Cheng, X. Wu, P. Lin, *J. Chem. Cryst.* **1999**, 29, 629.
- [82] S. Siemann, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2000**.
- [83] B. K. Burgess in T. G. Spiro (Hrsg.), *Molybdenum Enzymes*, John Wiley and Sons, New York, **1985**.
- [84] D. C. Rees, M. K. Chan, J. Kim, *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, 40, 89.
- [85] J. B. Howard, D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, 63, 235.
- [86] T. Ljones, R. H. Burris, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1978**, 80, 22.
- [87] J. W. Peters, M. H. B. Stowell, S. M. Soltis, M. G. Finnegan, M. K. Johnson, D. C. Rees, *Biochemistry* **1997**, 36, 1181.
- [88] V. K. Shah, W. J. Brill, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, 74, 3249.
- [89] R. A. Venters, M. J. Nelson, P. A. McLean, A. E. True, M. A. Levy, B. M. Hoffmann, W. H. Orme-Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3487.

-
- [90] D. Coucouvanis, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 594.
- [91] D. Sellmann, A. Fürsattel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2142.
- [92] C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 600.
- [93] K. L. C. Grönberg, C. A. Gormal, M. C. Durrant, b. E. Smith, R. A. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10613.
- [94] W. N. Lanzilotta, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **1996**, 35, 16770.
- [95] R. Hille, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2757.
- [96] H. Topsøe, F. E. Massoth, B. S. Clausen in J. R. Anderson, M. Boudart (Hrsg.), *Hydrotreating catalysis In: Catalysis-Science and Technology, Vol 11*, Springer, Berlin, **1996**.
- [97] K. F. McCarthy, G. L. Schrader, *J. Catal.* **1987**, 103, 261.
- [98] A. N. Startsev, V. A. Burmistrov, Yu I. Yermakov, *Appl. Catal.* **1988**, 45, 191.
- [99] M. R. Blake, M. Eyre, R. B. Moyes, P. B. Wells, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1981**, 90, 1293.
- [100] R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1989**, 31, 1.
- [101] G. Strübel, *Z. Dtsch. Gemmol. Ges.* **1975**, 24, 138.
- [102] J. Ellermeier, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 501.
- [103] L. H. Gade, *Koordinationschemie (1. Auflage)*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 79.
- [104] A. Werner, A. Vilmos, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1899**, 21, 145.
- [105] E. J. Corey, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2160.
- [106] Bruker AXS, *XP, Interactive Molekular Graphics*, **1998**, Version 5.1.
- [107] F. Wendland, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 871.
- [108] F. Wendland, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 456.
- [109] C. C. Raymond, P. K. Dorhout; S. M. Miller, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 775.
- [110] J. Ellermeier, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 1748.
- [111] H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6050.
- [112] A. Müller, N. Weinstock, H. Schulze, *Spectrochim. Acta* **1972**, 28A, 1075.
- [113] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1995**.
- [114] R. I. Walton, A. J. Dent, S. J. Hibble, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3737.
- [115] G. Alonso, V. Petranovskii, M. Del Valle, J. Cruz-Reyes, A. Licea-Claverie, S. Fuentes, *Appl. Catal. A* **2000**, 197, 87.

-
- [116] R. I. Walton, S. J. Hibble, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1347.
- [117] A. Leist, S. Stauf, S. Löken, E. W. Finckh, S. Lüdtke, K. K. Unger, W. Assenmacher, W. Mader, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 241.
- [118] W. Eltzner, M. Breysse, M. Lacroix, M. Vrinat, *Polyhedron* **1986**, 5, 203.
- [119] F. Pedraza, S. Fuentes, *Catal. Letters* **2000**, 65, 107.
- [120] R. Candia, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1981**, 90, 1225.
- [121] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catal. Today* **1998**, 45, 271.
- [122] L. Medici, R. Prins, *J. Catal.* **1996**, 163, 38.
- [123] S. J. Hibble, M. R. Feaviour, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2607.
- [124] G. Alonso, M. Del Valle, J. Cruz, V. Petranovskii, A. Licea-Claverie, S. Fuentes, *Catal. Today* **1998**, 43, 117.
- [125] A. Gutzmann, *Diplomarbeit*, Universität Kiel **2000**.
- [126] M. Zdrzil, *Catal. Today* **1988**, 3, 269.
- [127] W. Gonschorek, T. Hahn, A. Müller, *Z. Kristallogr.* **1973**, 138, 380.
- [128] B. Krebs, B. Buss, A. Ferwahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 142.
- [129] H. Weitzel, *Z. Kristallogr.* **1976**, 144, 238.
- [130] G. G. Sadikov, N. A. Shishakov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **1965**, 1277.
- [131] A. Müller, E. Diemann, U. Heidborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 371, 136.
- [132] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bonding*, IUCR Monographs of Crystallography 9, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [133] M. Brorson, T. Damhus, C. Schaffer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1569.
- [134] K. Okiyama, S. Sato, Y. Saito, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 2389.
- [135] D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White, J. A. Bertrand, *J. Solid State Chem.* **1996**, 125, 228.
- [136] G. H. Searle, D. A. House, *Aust. J. Chem.* **1987**, 40, 361.
- [137] D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta.* **1989**, 157, 15.
- [138] K. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2889.
- [139] A. K. Mukherjee, S. Koner, A. Ghosh, N. R. Chaudhuri, M. Mukherjee, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2367.
- [140] V. Rodríguez, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Vitoria, A. Luque, P. Román, M. Martínez-Ripoll, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 290, 57.

-
- [141] F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 883.
- [142] F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2233.
- [143] P. G. Hodgson, B. R. Penfold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1870.
- [144] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835.
- [145] J. Ellermeier, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2002**, im Druck.
- [146] J. Ellermeier, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2001**, 132, 565.
- [147] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 26.
- [148] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *Chem. Commun.* **2001**, 477.
- [149] W. Clegg, G. M. Sheldrick, C. D. Garner, G. Christou, *Acta Crystallogr.* **1980** B36, 2784.
- [150] W. Clegg, N. Mohan, A. Müller, A. Neumann, W. Rittner, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2066.
- [151] N. H. Hu, Y. S. Liu, Y. Z. Yan, J. Q. Xu, Q. Wie, *J. Struct. Chem.* **1992**, 11, 362.
- [152] V. P. Fedin, B. A. Kolesov, Y. V. Mironov, O. A. Geras'ko, V. Y. Fedorov, *Polyhedron* **1991**, 10, 997.
- [153] D. M. Schleich, M. J. Martin, *J. Solid State Chem.* **1986**, 64, 359.
- [154] S. Koner, A. Gosh, N. R. Chaudri, *Trans. Met. Chem.* **1988**, 13, 291.
- [155] S. Koner, A. Gosh, N. R. Chaudri, *Trans. Met. Chem.* **1990**, 15, 394.
- [156] A. Marzotto, D. A. Clemente, G. Valle, *Acta Crystallogr.* **1993**, C49, 1252.
- [157] F. Březina, Z. Trávníček, Z. Šindelář, R. Pastorek, J. Marek, *Transition Met. Chem.* **1999**, 24, 459.
- [158] G. A. Bottomley, L. G. Glossop, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1979**, 32, 285.
- [159] F. Březina, Z. Smékal, Z. Trávníček, Z. Šindelář, R. Pastorek, J. Marek, *Polyhedron* **1997**, 16, 1331 .
- [160] I. Castro, M. L. Calatayud, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 811.
- [161] D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2056.
- [162] R. D. Willet, *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 1494.
- [163] V. M. Masters, P. V. Bernhardt, L. R. Gahan, B. Moubaraki, K. S. Murray, K. J. Berry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2323.
- [164] J. Ellermeier, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 611.

-
- [165] G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4779.
- [166] J. Ellermeier, R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, m70.
- [167] I. Bernal, X. Xia, F. Somoza, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 252, 391.
- [168] I. Bernal, J. Cai, S. S. Massoud, S. F. Watkins, F. R. Fronczek, *J. Coord. Chem.* **1996**, 38, 165.
- [169] N. W. Alcock, I. I. Creaser, N. J. Curtis, L. Roecker, A. M. Sargeson, A. C. Willis, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 643.
- [170] U. Thewalt, M. Zehnder, S. Fallab, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 867.
- [171] R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2518.
- [172] H. H. Schmidtke, D. Garthoff, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, 2, 357.
- [173] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073.
- [174] J. Ellermeier, W. Bensch, *Trans. Met. Chem.* **2002**, im Druck.
- [175] A. Deroche, I. Morgenstern-Badarau, M. Cesario, J. Guilhem, B. Keita, L. Nadjo, C. Houée-Levin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4567.
- [176] M. Soo Lah, H. Chun, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1782.
- [177] S. Gou, X. You, K. Yu, J. Lu, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1883.
- [178] E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 457.
- [179] K. S. Hagen, W. H. Armstrong, H. Hope, *Inorg. Chem.* **1998**, 27, 969.