

Solvothermalsynthese von Selenoantimonaten und Polychalkogeniden

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

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Frank Wendland

Kiel, März 2002

Referent/in:

Korreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung

Die Bedeutung der Chalkogenidchemie	1
-------------------------------------	---

Kapitel 1 Synthesen und Strukturen von Selenoantimonaten und Polychalkogeniden

1.1	Synthesemethoden für Chalkogenide in der Festkörperchemie	3
	a Synthesen im hohen Temperaturbereich	3
	b Die "reactive flux"-Methode	3
	c Die Solvothermalsynthese	4
1.2	Solvothermalsynthese und „self assembly“	6
1.3	Übersicht zu Selenoantimonaten, Polyseleniden und Polytelluriden	9
	a Selenoantimonate(V)	9
	b Selenoantimonate(III)	13
	c Unverzweigte Polyselenide, Polytelluride und Telluroselenide	15
1.4	Versuchsdurchführung	20
1.5	Untersuchung der Produkte	21
1.6	Zielsetzung	23

Kapitel 2 Ergebnisse und Diskussion

2.1	(enH) ₃ SbSe ₄ •en	24
	Darstellung von (enH) ₃ SbSe ₄ •en	24
	Kristallstruktur von (enH) ₃ SbSe ₄ •en	24
	Untersuchungen zum Reaktionspfad	29
2.2	[Cr(en) ₃]SbSe ₄	42
	Darstellung von [Cr(en) ₃]SbSe ₄	42
	Kristallstruktur von [Cr(en) ₃]SbSe ₄	42

2.3	[Mn _{0.21} Fe _{0.79} (en) ₃]SbSe ₄ ·enH	45
	Darstellung von [Mn _{0.21} Fe _{0.79} (en) ₃]SbSe ₄ ·enH	45
	Kristallstruktur von [Mn _{0.21} Fe _{0.79} (en) ₃]SbSe ₄ ·enH	45
2.4	[Ce(H ₂ O)(en) ₃ (SbSe ₄)]	49
	Darstellung von [Ce(H ₂ O)(en) ₃ (SbSe ₄)]	49
	Kristallstruktur von [Ce(H ₂ O)(en) ₃ (SbSe ₄)]	50
2.5	[Mn(en) ₃] ₂ Sb ₂ Se ₅	54
	Darstellung von [Mn(en) ₃] ₂ Sb ₂ Se ₅	54
	Kristallstruktur von [Mn(en) ₃] ₂ Sb ₂ Se ₅	54
2.6	[Mn(en) ₃]Se ₃	59
	Darstellung von [Mn(en) ₃]Se ₃	59
	Kristallstruktur von [Mn(en) ₃]Se ₃	60
	Thermoanalytik	65
2.7	[Mn(en) ₃]TeSe ₂	67
	Darstellung von [Mn(en) ₃]TeSe ₂	67
	Kristallstruktur von [Mn(en) ₃]TeSe ₂	69
	Thermoanalytik	73
2.8	[Mn(en) ₃]Te ₄	80
	Darstellung von [Mn(en) ₃]Te ₄	80
	Kristallstruktur von [Mn(en) ₃]Te ₄	80
	Thermoanalytik	85
2.9	[Mn(chxn) ₃]Se ₆	88
	Darstellung von [Mn(chxn) ₃]Se ₆	88
	Kristallstruktur von [Mn(chxn) ₃]Se ₆	89
2.10	[Mn(chxn) ₃] ₂ (TeSe ₂) ₂ Se·H ₂ chxn	94
	Darstellung von [Mn(chxn) ₃] ₂ (TeSe ₂) ₂ Se·H ₂ chxn	94
	Kristallstruktur von [Mn(chxn) ₃] ₂ (TeSe ₂) ₂ Se·H ₂ chxn	94
	Thermoanalytik	99
2.11	Einfluß der Kationengröße auf die Dimensionalität der Anionenstruktur	108
Kapitel 3	Zusammenfassung	111

Kapitel 4	Ausblick	114
------------------	-----------------	-----

Kapitel 5 **Anhang**

5.1	Meßprotokoll zu $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4 \cdot \text{en}$	115
5.2	Meßprotokoll zu $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$	119
5.3	Meßprotokoll zu $[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$	123
5.4	Meßprotokoll zu $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3(\text{SbSe}_4)]$	127
5.5	Meßprotokoll zu $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$	130
5.6	Meßprotokoll zu $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$	135
5.7	Meßprotokoll zu $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$	138
5.8	Meßprotokoll zu $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$	141
5.9	Meßprotokoll zu $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$	145
5.10	Meßprotokoll zu $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se} \cdot \text{H}_2\text{chxn}$	149
5.11	2 θ - und d-Werte nicht identifizierter Phasen in Pulverdiffraktogrammen der DTA-Rückstände von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se} \cdot \text{H}_2\text{chxn}$	156
5.12	Verwendete Chemikalien	158

Kapitel 6	Literatur	159
------------------	------------------	-----

Kapitel 7	Danksagung	165
------------------	-------------------	-----

Liste der verwendeten Abkürzungen

A	Alkalimetall
chxn	<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiamin
2,2,2-crypt	4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
EA	Ethanamin (Ethylamin)
en	1,2-Ethandiamin (Ethylendiamin)
M	Metall (mit Wertigkeit in römischen Zahlen als Exponent)
Me	Methyl
Ph	Phenyl
Pn	Pnictogen
Q	Chalkogen
TMA ⁺	Tetramethylammoniumion
tn	Propan-1,3-diamin
ur	Carbamid (Harnstoff)

Erläuterungen zu den abgebildeten Pulverdiffraktogrammen

Die systematischen JCPDS-Nummern der in den Pulverdiffraktogrammen identifizierten Phasen sind diesen in eckigen Klammern nachgestellt, z. B. Te [36-1452]. Die vertikalen Linien markieren die Reflexlagen der verschiedenen Phasen im gemessenen Diffraktogramm, wie sie in der JCPDS-Datenbank angegeben sind.

Erläuterungen zu den abgebildeten DTA-TG-Experimenten

In den Abbildungen der DTA-TG-Experimente sind die gemessenen Massenverluste mit dem relativen Zahlenwert Δm versehen. An den Signalen thermischer Ereignisse sind die charakteristischen Punkte T_{onset} für die extrapolierte Anfangstemperatur der Reaktion sowie das Peakmaximum T_{max} (maximaler Umsatz) vermerkt.

Geschätzte Standardabweichungen von Bindungslängen und -winkeln sind in runden Klammern angegeben, z. B. Sb–Se 247.3(1) pm.

Die Bedeutung der Chalkogenidchemie

Die moderne Technologie basiert zu einem beachtlichen Teil auf Ergebnissen und Produkten der Festkörperchemie ^[1], Festkörper sind die Grundlage der gesamten Elektroindustrie. Einen nicht zu vernachlässigenden Anteil haben Chalkogenidverbindungen, die sich aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften für viele technische Anwendungen eignen. Die wichtigen praktischen Anwendungen sowie ihre große strukturelle Vielfalt machen sie zu einem reizvollen und wichtigen Forschungsgebiet der Festkörperchemie.

In Form von IV-VI-Halbleitern sind Chalkogene in optoelektronischen Bauelementen in Strahlungsempfängern und -emittern für den Infrarotbereich zu finden ^[2], V₂-VI₃-Halbleiter werden unter anderem im amorphen Zustand als Chalkogenidgläser als Bildspeicher und in der Übertragungstechnik verwendet ^[3], die kristalline Form läßt sich für thermoelektrische Kühlelemente in der Medizintechnik sowie zur Raumklimatisierung einsetzen ^[4]. Weiterhin kommen Chalkogenide in neuartigen Hochleistungsbatterien und bei der Hydrodesulfurierung von Erdöl zum Einsatz.

Neben diesen bereits etablierten Anwendungen ist die Entwicklung so wichtiger Technologien wie der nichtlinearen Optik ^[5 a-b] oder Supraleitfähigkeit bei hohen Temperaturen in höchstem Maße abhängig von der Synthese neuer Materialien mit neuen oder verbesserten Eigenschaften. Interessante Materialien für nichtlineare optische Anwendungen sind zum Beispiel die I-III-VI₂-Halbleiter AgGaS₂ und AgGaSe₂. Vielversprechend ist auch die Verwendung von Festkörpern mit offenen Gerüststrukturen als Katalysator, Ionentauscher, Molekularsieb oder Adsorbensmaterialien. Die Synthese nanoporöser Materialien, in denen die Aluminium- und Siliciumatome in den Zeolithstrukturen durch andere Haupt- oder Nebengruppenelemente und die Sauerstoffatome durch die schwereren Homologen Schwefel, Selen und Tellur substituiert sind, befindet sich im Aufbau. Die Kombination der Ionenaustausch- und Katalysatoreigenschaften der Zeolithe mit den interessanten optoelektronischen und halbleitenden Eigenschaften der Chalkogenide zu den sogenannten zeotypen Materialien könnte zu völlig neuartigen Wirt-Gast-Systemen mit neuen, multifunktionalen Eigenschaften führen.

Neben einem bereits beachtlichen Anwendungspotential der Chalkogenide besteht die Notwendigkeit einer umfassenden Grundlagenforschung. Die Kenntnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist die Grundlage der gezielten Entwicklung von Materialien für mögliche technische Anwendungen.

Ein für den Chemiker interessanter Aspekt ist darüber hinaus die enorme strukturelle Vielfalt der Chalkogenide. Die Fähigkeit der Chalkogene, neben monomeren Anionen auch anionische Ketten auszubilden, welche anschließend in verschiedenster Weise an Metallzentren koordinieren können, führt zu immer neuen Strukturmotiven. So bildet Tellur außer den gradkettigen Polyanionen auch verzweigte Polytelluride^[6].

Die aus der Motivation der Synthese und des Verständnisses von Chalkogeniden entsprungene intensive Beschäftigung vor allem mit Selen- und Tellurverbindungen in den vergangenen zwei Jahrzehnten hat entsprechend viele neue unerwartete und faszinierende Verbindungen zutage gefördert^[7 a-d].

1.1 Synthesemethoden für Chalkogenide in der Festkörperchemie

Für die Synthese binärer und multinärer Metallchalkogenide stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die den weiten Temperaturbereich von Raumtemperatur (oder darunter) bis etwa 1600 K umspannen. Eine gezielte Synthese ist in der Festkörperchemie nur in Ausnahmefällen möglich, da die ablaufenden Reaktionsmechanismen praktisch unbekannt sind. Die Ausnutzung des gesamten Temperaturbereichs ermöglicht im Gegensatz zu organischen Synthesen die Realisierung vieler Struktur motive. Kohlenstoff als gerüstbildendes Element ist durch die drei Hybridisierungszustände (sp , sp^2 , sp^3) in der Ausbildung von Bindungen stark eingeschränkt. Dagegen weisen vor allem die Pnictogene aufgrund der möglichen Oxidationsstufen ein großes Repertoire an Bindungs- und Koordinierungs-möglichkeiten auf, die zu der bekannten Strukturvielfalt führt.

a Synthesen im hohen Temperaturbereich

Die Reaktanden werden in elementarer Form oder auch in Form binärer Präkursoren eingesetzt und unter Sauerstoffausschluß bei Temperaturen von mehr als 1000 K zur Reaktion gebracht. Die hohen Reaktionstemperaturen werden benötigt, um hinreichend hohe Diffusionsraten zwischen den Ausgangsverbindungen, Intermediaten und kristallinen Produkten zu erreichen. Die hohe Temperatur führt dazu, daß zumeist die thermodynamisch stabilen, dichten Phasen erhalten werden. Da bei Temperaturen oberhalb 870 K die Stabilität von Polychalkogenidanionen stark abnimmt, finden sich die Chalkogenide in den Produkten oft in Form der monomeren Q^{2-} -Anionen wieder.

b Die "reactive flux"-Methode

Der "mittlere" Temperaturbereich für Festkörpersynthesen von ca. 520 K bis 870 K wird durch die "reactive flux"-Synthese abgedeckt, die 1987 von J.A. Ibers in die Literatur eingeführt wurde ^[8]. Es handelt sich hierbei um die Umsetzung von Metallen in Alkalipolychalkogenidschmelzen. Während die Umkristallisation binärer und ternärer Metallchalkogenide aus Alkalipolychalkogenidschmelzen bereits seit langem bekannt ist, fungiert die Schmelze bei der "reactive flux"-Methode sowohl als Reaktionsmedium als auch als Reaktand. Eine Reihe von Eigenschaften machen die "reactive flux"-

Methode zu einer sehr interessanten und vielversprechenden Synthesemethode. Einerseits sorgen die relativ niedrigen Temperaturen dafür, daß in der Schmelze vorhandene größere Polychalkogenidfragmente erhalten bleiben und in die Produkte integriert werden können. Weiterhin sind viele Produkte metastabile, kinetisch kontrollierte Phasen, die "thermodynamische Falle" der binären Chalkogenide wird umgangen.

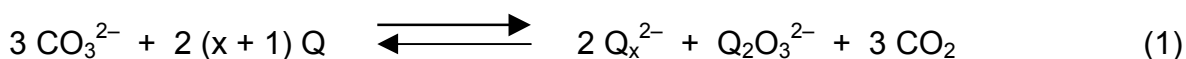
Eng verwandt mit der "reactive flux"-Methode ist die Umsetzung von elementarem Chalkogen und Metall in einer Alkalimetallcarbonatschmelze. Auf diese Weise wurden im Arbeitskreis W. Bronger zahlreiche neue Verbindungen dargestellt ^[9a-d]. Einer der Nachteile dieses Synthesepinzips gegenüber der Reaktion in einer Alkalimetallchalkogenidschmelze ist, daß sie üblicherweise bei Temperaturen um 970 K stattfindet. Längere Polychalkogenidketten als Bausteine sind bei dieser hohen Temperatur nicht mehr beständig, stattdessen werden in den meisten Verbindungen nur Q^{2-} -Anionen gefunden. Weiterhin ist aufgrund des eingesetzten Carbonats Sauerstoff in den Schmelzen zugegen. Bei Einsatz oxophiler Metalle, zum Beispiel der Gruppen 4 und 5, sind daher Oxide oder Oxychalkogenide als Produkte zu erwarten.

c Die Solvothermalsynthese

Neben diesen beiden klassischen Methoden gibt es noch weitere Darstellungsmethoden, die in einen "mittleren" Temperaturbereich von 370 K bis 870 K fallen. Hierzu zählt vor allem die Solvothermalsynthese, mit deren Hilfe die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen synthetisiert wurden und die wegen ihrer enormen Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten zur Synthese und Kristallzüchtung unterschiedlichster Verbindungen einen bedeutenden Platz eingenommen hat ^[10 a-d].

Die Solvothermalsynthese wird bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels in Ampullen oder Autoklaven durchgeführt. Die Viskosität von Wasser zum Beispiel nimmt mit steigender Temperatur stark ab ^[11 a-b], wodurch die Beweglichkeit von Ionen und Molekülen in der Lösung beträchtlich erhöht wird. Der autogene Druck als Reaktionsvariable spielt im Vergleich zu der Viskosität eine untergeordnete Rolle, die Synthesen der hier vorgestellten Verbindungen erfolgten unter "milden" Reaktionsbedingungen mit Temperaturen von 423 K - 443 K. Die Solvothermalsynthese kann als Spezialfall einer Transportreaktion betrachtet werden,

deren Gesetzmäßigkeiten Gültigkeit haben. Gängige Reaktionsmedien sind neben Wasser auch polare organische Lösungsmittel wie Alkohole, Amine oder Dimethylformamid. Als Reaktanden kommen sowohl Metalle als auch Metallsalze, die elementaren Chalkogene als auch Chalkogenide in Frage. Die milden Reaktionsbedingungen der Solvothermaltechnik erlauben den Einsatz von Präkursoren, deren bereits vorhandene Struktur motive zu größeren Ionen oder Molekülen verknüpft werden können. Die bei Raumtemperatur in dem jeweiligen Lösungsmittel eventuell schwerlöslichen Ausgangskomponenten werden unter den solvothermalen Bedingungen oder durch den Zusatz von Mineralisatoren in genügender Menge in Lösung gebracht (für solvothermale Reaktionen ist eine Löslichkeit der Reaktanden von ca. 2-5 % nötig). Mineralisatoren sind komplex-bildende Ionen wie OH^- , Cl^- , S_x^{2-} oder NH_4^+ [12], die den Transport der Reaktanden durch die Lösung zu den Stellen der Produktbildung ermöglichen. Weiterhin eignen sich Alkalimetallcarbonate A_2CO_3 besonders gut zum Auflösen von Sulfiden und Seleniden, in geringerem Maße auch von Telluriden der Elemente der Gruppen 14 und 15 [13 a-c]. Hierbei tritt eine Disproportionierung des Chalkogens Q unter Bildung von Oxoanionen und Polychalkogenidanionen Q_x^{2-} ein (Gl. 1):



Das Redoxgleichgewicht wird durch das Entweichen von Kohlendioxid auf die Seite der Polychalkogenidionen Q_x^{2-} verschoben. Solche Lösungen sind somit eine geeignete Quelle für Polychalkogenidspezies. Durch Variation des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer, des pH-Wertes der Lösung, der Form der Ausgangsstoffe und des Templats (strukturdirigierender Baustein) kann Einfluß auf die Produktbildung genommen werden. Als Template werden Phosphonium- oder Ammoniumverbindungen, Amine oder Alkaliionen verwendet. Das Templat bestimmt die Geometrie und Größe der Kanäle und Hohlräume, in denen es sich meist als Gegenion zur anionischen Gerüststruktur einlagert.

1.2 Solvothermalsynthese und "self assembly"

Die relativ milden Temperaturen der Solvothermalsynthese sind einerseits bereits ausreichend, die Viskosität des Lösungsmittels stark zu erniedrigen und somit eine ausreichende Diffusion der Reaktanden zu gewährleisten, andererseits sind sie niedrig genug, um den Aufbau und Erhalt ein-, zwei- oder auch dreidimensionaler Strukturen mit höhermolekularen Baueinheiten wie Ketten oder Ringen zu erlauben. Aus klassischen Reihenversuchen mit Variation einzelner Reaktionsparameter lassen sich keine verlässlichen Schlüsse zum Reaktionsmechanismus, geschweige denn Voraussagen zur Produktbildung treffen. Wegen der Komplexität der Systeme hat die Änderung eines Parameters auch immer eine geringe Änderung anderer Parameter zur Folge. Unterschiedliche Reaktionspfade können bereits beim Auflösungs- und Mobilisierungsprozess eingeschlagen werden. Bei metallischen Reaktanden wird die Bildung intermediärer Polysulfidkomplexe als wahrscheinlich angenommen. Die Geschwindigkeit des Auflösungsprozesses, die durch unterschiedliche Korngrößen des Metalls sowie der Durchmischung des Ansatzes beeinflusst wird, ist in einigen Fällen entscheidend für die Produktbildung. Im Produkt finden sich die eingesetzten Reaktandenverhältnisse nicht unbedingt wieder. Die Speziation im Verlauf der Reaktion ist in der Regel unbekannt, ebenso wie Nukleations- und Kondensationsmechanismen. Zusätzlich muß sich die Speziation in Lösung nicht notwendigerweise in der Festkörperstruktur des Produktes widerspiegeln.

Die Mechanismen bei der Entstehung des Festkörpers aus den primären Bausteinen sind kaum verstanden ^[14]. Bei der Synthese findet sicherlich eine Kontrolle durch die verschiedenen, energetisch nahe beieinanderliegenden, metastabilen Produkte über die Art und Größe des Templatkations, den Einbau von Solvensmolekülen sowie die Reaktionsbedingungen statt. Thermodynamisch betrachtet sind die Unterschiede zwischen dichten und offenen Gerüststrukturen kaum bedeutend ^[15]. Die kinetische Kontrolle führt bei den Zeolithsynthesen oft zu einer zeitlichen Abfolge des Auftretens der thermodynamisch nur wenig verschieden stabilen Produkte. Bei Chalkogenidometallaten wird oft ein Produktgemisch erhalten. Von einer Gelform, wie sie als Vorläufer zum Beispiel bei den Aluminiumphosphaten gefunden wurde, die sich in einer Festkörperreaktion zum Kristallisat umwandelt, kann bei den

Chalkogenidnetzwerken nicht ausgegangen werden. Aber auch beim Wachstum der Kristalle aus Lösung ist ungeklärt, ob sich die Teilchen beim Nukleationsprozeß gleich in der endgültigen Anordnung zusammenfinden. Insbesondere bei den Phasen mit Alkylammoniumionen wird von einer Präorganisation der Thiometallationen um das Kation ausgegangen, welches somit einen strukturdirigierenden oder Templateffekt besitzen soll. Dieser setzt sich aus den Bindungs- und Ladungswechselwirkungen zwischen Kation und Anion zusammen. Die mitwirkenden Parameter sind neben der Größe und Ladung möglicherweise auch andere schwache Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen. Über einen Einfluß der Größe des Gegenions bei polymeren Polychalkogeniden wurde berichtet ^[16]. Das häufig beobachtete Auftreten mehrerer Phasen nach einer Reaktion zeigt aber, daß die strukturdirigierende Wirkung schwach ist.

Der Nachweis eines Templateffekt im strikten Sinne, daß ein Kation genau eine Netzwerkstruktur erzeugt, gelang in der Synthese eines Zeoliths.

Mangels Sonden für die Nah- und Mittelbereichsordnung unter Reaktionsbedingungen ist die auf Fernordnungen sensitive in-situ-Diffraktometrie eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Erkundung des Reaktionspfades geworden. Für die solvothermale Herstellung der Verbindung $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus den Elementen Schwefel und Zinn sowie Tetramethylammoniumhydroxid konnte mit ihrer Hilfe ein Modell mit drei Bildungsschritten entwickelt werden ^[17] (Abb. 1): 1. Mobilisierung der Elemente durch lösliche Polysulfidokomplexe als Präkursoren, hauptsächlich $\text{Sn}_2\text{S}_6^{2-}$; 2. schnelle Bildung einer lamellaren Phase, die bereits den im Produkt gefundenen Schichtabstand besitzt, deren Schichtstapel aber noch ungeordnet sind; 3. langsame Umstrukturierung zum Produkt. Möglicherweise sind die Schichten selbst im zweiten Schritt ebenfalls noch ungeordnet.

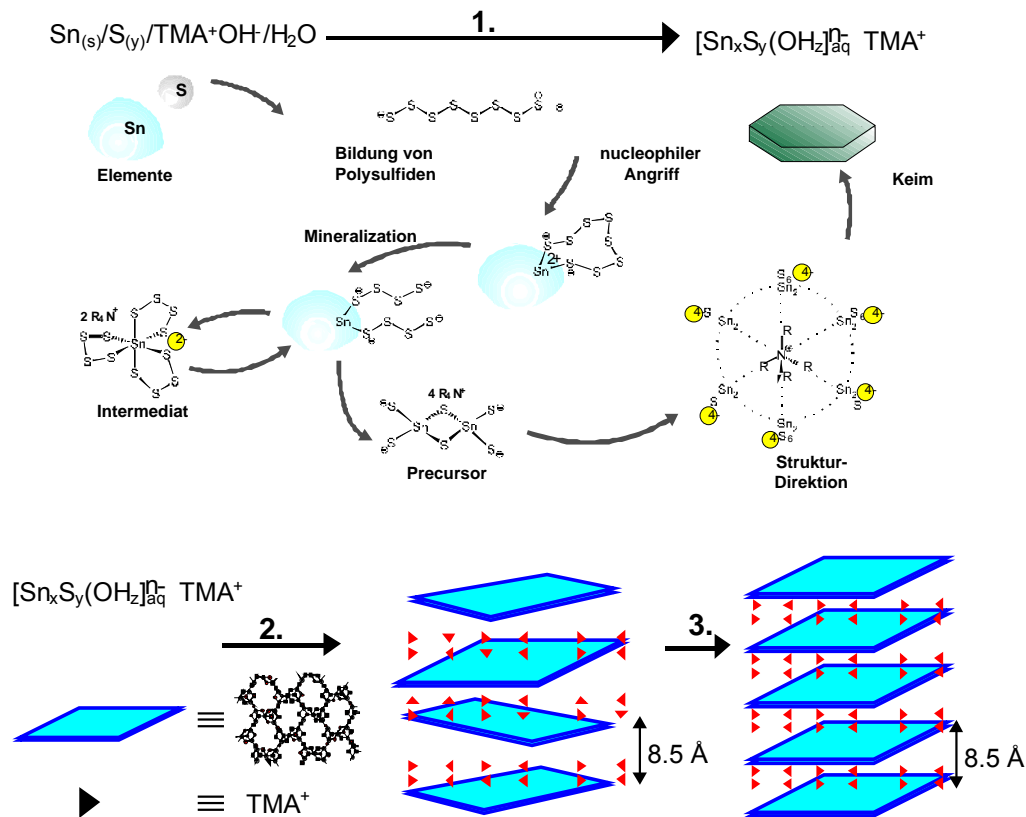


Abb. 1 Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung des $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{S}_7$: 1. Komplexierung der Reaktanden, 2. Präorganisation eines Schichtverbundes und 3. Reorganisation der Schichten^[17]

Die wirksamen Kräfte bei der Kristallisation und Präorganisation sind vermutlich schwach. Aus Kristallisationsversuchen unter Mikrogravitation während eines Space Shuttle-Fluges wurden Kristalle mit einer geringeren Defektdichte als unter gleichen Reaktionsbedingungen bei Erdgravitation erhalten^[18]. Diese geringere Defektdichte wird auf die Eliminierung thermischer Konvektionsströme und Sedimentationseffekte zurückgeführt.

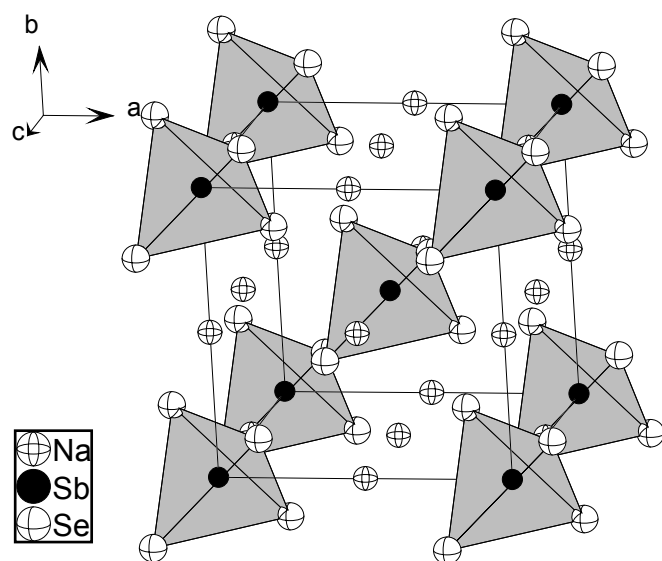
1.3 Übersicht zu Selenoantimonaten, Polyseleniden und Polytelluriden

a Selenoantimonate(V)

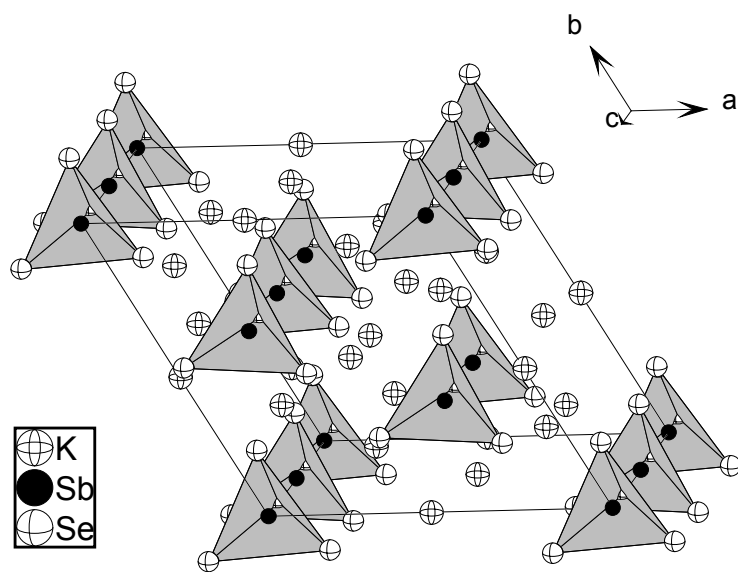
Die Selenoantimonate(V) $M^I_3SbSe_4$ sind nicht stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit, die Zersetzung erfolgt innerhalb weniger Sekunden wie bei $(enH)_3SbSe_4 \cdot en$ (Kap. 2.1) oder innerhalb einiger Tage $[Fe(en)_3]SbSe_4 \cdot enH$ [19]. Die freie Säure H_3SbSe_4 ist nicht bekannt, jedoch sind eine Reihe ihrer Salze dargestellt und charakterisiert worden. Diese werden aus isolierten tetraedrischen $SbSe_4^{3-}$ -Anionen und dem jeweiligen (komplexierten) Kation sowie einem protonierten Aminmolekül aufgebaut, sofern dies aus Gründen der Ladungsneutralität erforderlich ist. Im Gegensatz hierzu bilden die Selenoantimonate(III) häufig ein-, zwei- oder auch dreidimensionale Netzwerke aus [20-22].

Bereits 1858 berichtete Hofacker über die Darstellung von $Na_3SbSe_4 \cdot 9H_2O$, das isomorph zum Schlipfesalz $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ im kubischen Kristallsystem kristallisiert [23]. 1939 stellten G. Spacu *et. al.* weitere Tetraselenoantimonate(V) dar [24]. Neben den gemischten Chrom(III)komplexen $[Cr(NH_3)_5Cl]_3(SbSe_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $[Cr_4(OH)_6(en)_6](SbSe_4)_2 \cdot 7H_2O$ und $[Cr(ur)_6]SbSe_4 \cdot 5H_2O$ wurden von ihnen auch die Komplexe $[M^{III}(en)_3]SbSe_4 \cdot 2H_2O$ ($M = Cr, Co$) beschrieben. Alle Verbindungen wurden unter atmosphärischen Bedingungen mit Wasserstoff als Schutzgas durch Zugabe des Hofackersalzes zu dem Chlorid des jeweiligen Metallkomplexes in entgastem Wasser hergestellt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die so erhaltenen Produkte wurden als luft- und lichtempfindlich beschrieben.

Es existieren weiterhin die wasserfreien Selenoantimonate der Alkalimetalle A_3SbSe_4 mit $A = Na, K, Rb$ oder Cs , die nach unterschiedlichen Methoden synthetisiert und deren Strukturen bestimmt wurden. Die Verbindung Na_3SbSe_4 wurde bei 970 K aus den Elementen erhalten [25], K_3SbSe_4 wurde ebenfalls aus den Elementen in getrocknetem Ethandiamin unter Rückfluß dargestellt [25]. Rb_3SbSe_4 und Cs_3SbSe_4 wurden methanolothermal aus dem jeweiligen Alkalicarbonat, Antimon-selenid und Selen synthetisiert [26]. Für die Sb–Se-Bindungslängen werden in den $SbSe_4^{3-}$ -Tetraedern Werte zwischen 244 pm und 250 pm beobachtet, in den geometrisch idealen Bausteinen der Verbindung Na_3SbSe_4 betragen diese 245.9 pm.

Abb. 2 Kristallstruktur von Na_3SbSe_4

Die Verbindung Na_3SbSe_4 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (Int. Tables Nr. 217) in der $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Struktur ^[27]. Die Antimonatome besetzen in diesem Strukturtyp die Ecken und das Zentrum eines Würfels und binden jeweils vier auf den Raumdiagonalen gelegene Selenatome, womit ideale Tetraeder ausgebildet werden (Abb. 2). Die Natriumionen finden sich auf den Kanten- und Flächenmitten und werden von vier Selenatomen in einem Abstand von 307.6(2) pm und vier weiteren in einem Abstand von 358.9(2) pm koordiniert. Die Struktur von K_3SbSe_4 ist leicht rhomboedrisch verzerrt, sie kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R3c$ (Int. Tables Nr. 161). Die Antimonatome befinden sich auf den Ecken und in der Mitte der c -Achse sowie symmetriebedingt in allgemeiner Lage innerhalb der Elementarzelle (Abb. 3). Die SbSe_4^{3-} -Tetraeder sind nicht mehr ideal längs der Raumdiagonalen angeordnet wie in Na_3SbSe_4 , sondern leicht gegeneinander verdreht. Auch die Umgebung der Kaliumionen ist verzerrt, es finden sich sieben Selenatome mit jeweils unterschiedlichen Se–Se-

Abb. 3 Kristallstruktur von K_3SbSe_4

Auch die Umgebung der Kaliumionen ist verzerrt, es finden sich sieben Selenatome mit jeweils unterschiedlichen Se–Se-

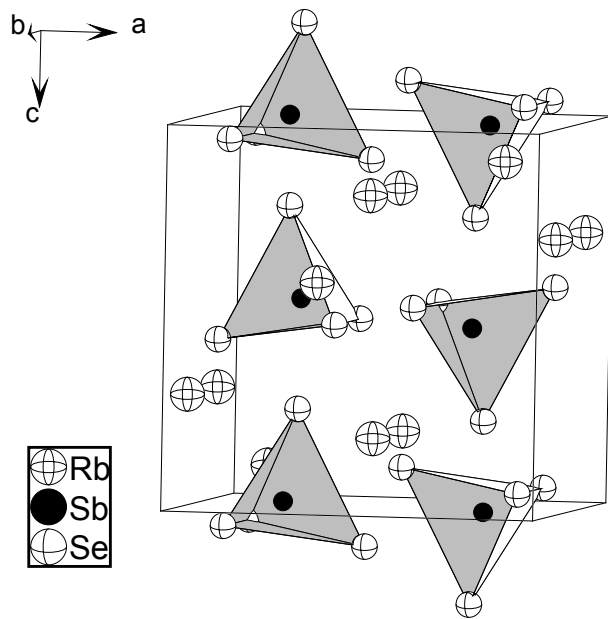


Abb. 4 Der $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Strukturtyp am Beispiel des Rb_3SbSe_4

Abständen. Die Alkaliselenoantimonate Rb_3SbSe_4 und Cs_3SbSe_4 kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Int. Tables Nr. 62) im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Strukturtyp (Abb. 4). Die SbSe_4^{3-} -Tetraeder sind leicht verzerrt. Das Antimonatom sowie zwei Selenatome liegen auf einer Spiegelebene. Die zwei kristallographisch unabhängigen Alkalimetallionen sind jeweils siebenfach von Selenatomen koordiniert. Ein Kaliumion ist unregelmäßig koordiniert, das zweite Kaliumion ist trigonal

bipyramidal von fünf Selenanionen umgeben.

Um die anionischen SbSe_4^{3-} -Tetraeder sind im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Strukturtyp acht einwertige Kationen angeordnet, im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Strukturtyp dagegen lediglich sechs. Diese größere Anzahl von Kationen im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Strukturtyp ist verantwortlich für die im Durchschnitt längeren Sb–Se-Abstände. Die Ausbildung des jeweiligen Strukturtyps ist offensichtlich abhängig vom Größenverhältnis Kation/Anion.

Die Ultraschallbehandlung von „ GeSbSe_4 “ mit Ethandiamin führte zur Bildung von



GeSbSe_4 ist ein mikrokristallines Gemisch aus Sb_2Se_3 , GeSe_2 und Se und wird durch Zusammenschmelzen der Elemente erhalten.

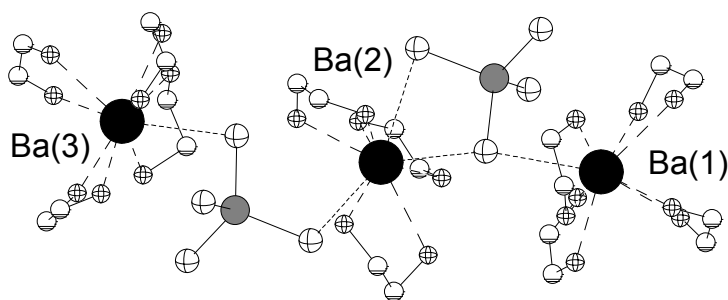


Abb. 5 Ansicht einer $[\text{Ba}(\text{en})_4]^{2+} - \text{SbSe}_4^{3-} - [\text{Ba}(\text{en})_3]^{2+} - [\text{Ba}(\text{en})_4]^{2+}$ -Einheit in $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$

[Ge(en)₃]SbSe₄·enH kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ (Int. Tables Nr. 2). Die ebenfalls in siedendem Ethandiamin hergestellte Verbindung [Ba(en)₄]₂[Ba(en)₃](SbSe₄)₂^[25] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁ (Int. Tables Nr. 4). Die SbSe₄³⁻-Tetraeder weisen starke Verzerrungen auf. Ein interessantes Strukturmerkmal sind relativ kurze Abstände zwischen den Bariumionen und Selenatomen benachbarter SbSe₄³⁻-Anionen. Das mittlere Ba(2)-Ion wird außer von den drei en-Molekülen von drei Selenatomen zweier SbSe₄³⁻-Anionen im Abstand von 346 pm bis 356 pm koordiniert. Die "äquatoriale" Anordnung der drei chelatisierenden Aminmoleküle erlaubt hierbei einen optimalen Ba-Se-Kontakt. Die beiden endständigen Bariumionen zeigen jeweils einen kurzen Ba-Se-Abstand von 348 pm bzw. 353 pm. Dadurch werden kettenartige Baueinheiten mit der Abfolge [Ba(en)₄]²⁺ – SbSe₄³⁻ – [Ba(en)₃]²⁺ – SbSe₄³⁻ – [Ba(en)₄]²⁺ gebildet. Die Abstände einer solchen elektrisch neutralen Untereinheit zur nächsten ist mit 537 pm sehr groß, so daß hier von einer Quasi-Molekülstruktur gesprochen werden kann (Abb. 5).

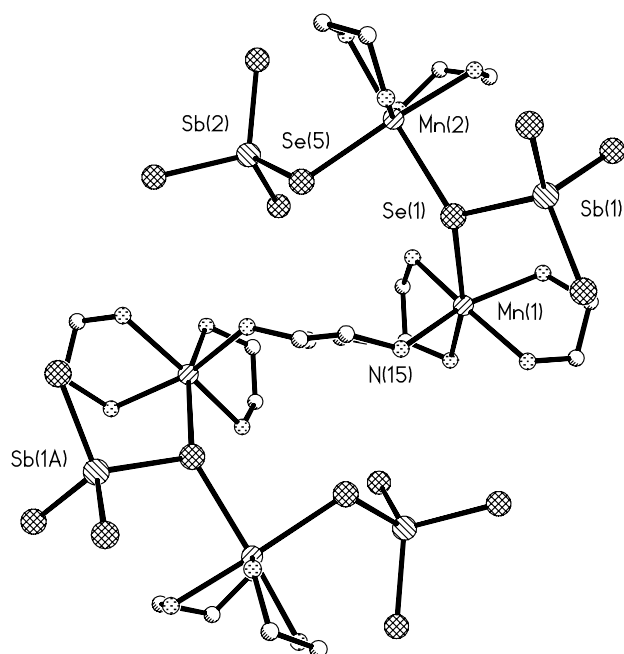


Abb. 6 Verknüpfungsmuster des Anions
in [Mn(en)₃]₂[Mn₄(en)₉(SbSe₄)₄]·2H₂O

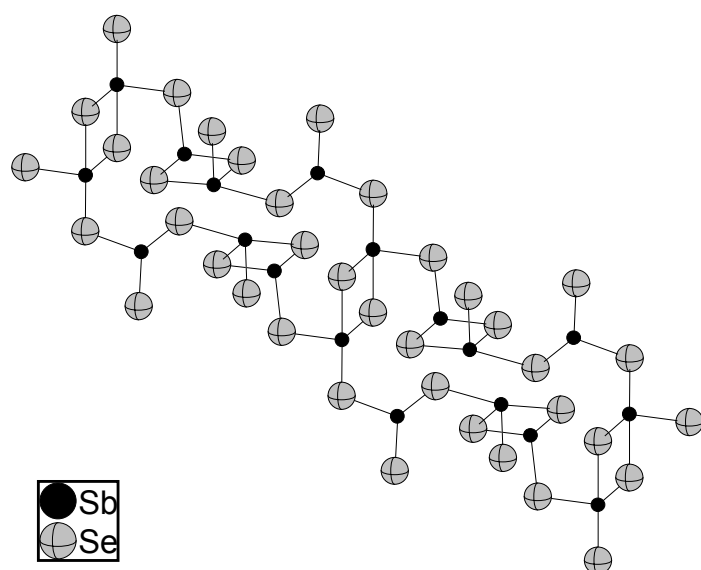
In der monoklinen Struktur der Verbindung [Mn(en)₃]₂[Mn₄(en)₉(SbSe₄)₄]·2H₂O (P2/n, Int. Tables Nr. 13)^[29] finden sich ebenfalls isolierte Ionen. Das bemerkenswerte an dieser Verbindung ist jedoch die erstmalig beobachtete Funktion der SbSe₄-Einheit sowohl als terminaler als auch als überbrückender Ligand am Mn²⁺-Kation (Abb. 6). Das Anion wird aus zwei SbSe₄ – Mn(en)₂ – SbSe₄ – Mn(en)₂ – Untereinheiten aufgebaut, welche über ein auf einem Inversionszentrum gelegenes en-

Molekül verknüpft sind. Zwischen den zwei kristallographisch unabhängigen, verzerrt oktaedrisch koordinierten Mn^{2+} -Ionen dient ein Selenatom einer SbSe_4 -Einheit als verknüpfendes Element. Die zweite SbSe_4 -Gruppe sitzt terminal an dem Mn^{2+} -Kation $\text{Mn}(2)$, für das eine *cis*-Konfiguration resultiert.

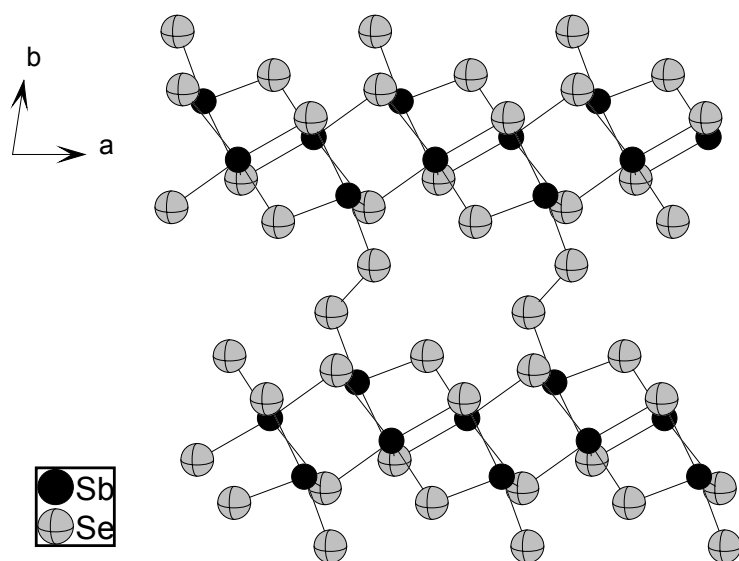
Neben diesen ausführlich vorgestellten Tetraselenoantimonaten wurde über das Selenoantimonat(V)-ion $\text{Sb}_2\text{Se}_6^{2-}$ in $[\text{2,2,2-crypt-K}]_2\text{Sb}_2\text{Se}_6$ berichtet ^[30], welches aus isolierten Ionen aufgebaut wird. Das $\text{Sb}_2\text{Se}_6^{2-}$ -Anion ist aus zwei SbSe_3 -Pyramiden zusammengesetzt, die zu einem Sb_2Se_4 -Sechsring in der Sesselkonformation verknüpft sind. Das jeweils dritte Selenatom befindet sich in äquatorialer Position.

b Selenoantimonate(III)

Die Selenoantimonate(III) weisen ein deutlich breiteres Spektrum anionischer Sb–Se-Teilstrukturen als die Selenoantimonate(V) auf. Die Koordinationsumgebung des Sb(III)-Atoms wird durch das Auftreten eines stereochemisch aktiven lone-pairs (LP) geprägt. Diese nicht-bindenden Elektronen befinden sich formal im $5s^2$ -Niveau und beanspruchen etwa den Platz eines O^{2-} - oder F^- -Liganden. Das LP wird oft zur Verdeutlichung der Koordinationsumgebung bei strukturellen Betrachtungen mit ψ bezeichnet. Die Geometrie der Koordinationspolyeder folgt den VSEPR-Regeln. So bilden die drei kovalent gebundenen Selenatome in isolierten, pyramidal gebauten SbSe_3^{2-} -Anionen unter Berücksichtigung des LP ψ - SbSe_3^{2-} -Tetraeder. Bei Erhöhung der Koordinationszahl des Sb(III)-Atoms mit Selenatomen resultieren entsprechend ψ - SbSe_4 -trigonale Bipyramiden oder ψ - SbSe_5 -Oktaeder. Erwartungsgemäß sind die Sb–Se-Abständen mit 254-276 pm länger als in den Selenoantimonaten(V). Eine umfassende Analyse der Bindungswinkel und geometrischen Verhältnisse in Thio- und Selenoantimonaten(III) haben Liebau und Wang vorgenommen ^[31]. Die Selenoantimonate(III) zeigen ähnlich den Thioantimonaten(III) variationsreiche Bauprinzipien ihrer kondensierten anionischen Teilstrukturen, die sich auf diese drei Grundelemente ψ - SbSe_3 -Tetraeder, ψ - SbSe_4 -trigonale Bipyramide und ψ - SbSe_5 -Oktaeder zurückführen lassen. Besonders häufig treten $\infty[\text{SbSe}_2]$ -Ketten als sekundäre Baueinheiten aus der Verknüpfung dieser Polyeder über Ecken und Kanten auf. Diese Ketten wiederum können zu Schichten verbrücken. Die Dimensionalität des Anions sollte aufgrund einfacher Packungsüberlegungen mit der

Abb. 7 $^1[\text{SbSe}_2]_n$ -Anionenverband in BaSb_2Se_4

Größe des Gegenions abnehmen. Als Beispiele, für die diese Überlegung zutrifft, seien nachfolgend drei Verbindungen mit unterschiedlich großen Kationen vorgestellt, die mit dem Anion $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$ kristallisieren. Ein isoliertes $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$ -Anion wird in $[\text{2,2,2-crypt-K}]_2\text{Sb}_2\text{Se}_4$ beobachtet ^[32]. Es besteht aus zwei kantenverknüpften pyramidalen SbSe_3 -Einheiten. Die terminalen Selenatome an dem Sb_2Se_2 -Ring nehmen eine *cis*-Stellung ein. In der Verbindung $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$ ^[33] wird außer der *cis*- auch die *trans*-Form sowie verzerrte trigonale SbSe_3^{2-} -Pyramiden und Se^{2-} -Ionen gefunden. Ein kettenförmiger, entlang $[101]$ verlaufender $^1[\text{SbSe}_2]_n$ -Anionenverband wird in der Verbindung BaSb_2Se_4 ^[20] gebildet (Abb. 7). Das Strukturmotiv dieser aus kanten- und eckenverknüpften $\psi\text{-SbSe}_3^{2-}$ -Tetraeder und $\psi\text{-SbSe}_4^{2-}$ -trigonalen Bipyramiden aufgebauten Kette ist dem im $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ analog ^[34]. In der Verbindung CsSb_2Se_4 ^[21] sind die aus kanten- und eckenverknüpften $\psi\text{-SbSe}_3^{2-}$ -Tetraedern und $\psi\text{-SbSe}_4^{2-}$ -trigonalen Bipyramiden hervorgegangenen Ketten über direkte Se-Se-Bindungen zu Schichten verknüpft (Abb. 8).

Abb. 8 Anionenschichtstruktur in CsSb_2Se_4

c Unverzweigte Polyselenide, Polytelluride und Telluroselenide

Polyselenide und vor allem Polytelluride finden im Gegensatz zu den Polysulfiden erst seit relativ kurzer Zeit Interesse. Erstmals sicher bewiesen wurde die Existenz von Polyseleniden im Jahr 1931 von Zintl *et. al.* [35]. Die Reaktion von Natrium mit Selen in flüssigem Ammoniak – eine auch heute bevorzugte Methode zur Darstellung von Alkalipolychalkogeniden – ergab die Verbindungen der Reihe Na_2Se_x mit $x = 1 - 6$, welche durch potentiometrische Titration nachgewiesen werden konnten. Zur Synthese der reinen Polychalkogenide wird von den Elementen ausgegangen oder es wird als Selen- bzw. Tellurquelle ein Polychalkogenid als Präkursor und das jeweilige elementare Chalkogen eingesetzt, woraus in der Regel eine Kettenverlängerung resultiert. Die Reaktion des Polychalkogenids mit dem jeweils anderen Chalkogen kann sowohl zu einer Kettenverlängerung unter Einbau des elementaren Reaktanden als auch zu einer Substitution innerhalb der Chalkogenidkette führen. Bekannt sind Polyselenide Se_x^{2-} mit einer Kettenlänge $x = 2$ bis zu $x = 9$ [36-59].

Neben den Alkalipolyseleniden, die in vielen Synthesen bevorzugt als Präkursoren eingesetzt werden, sind überwiegend Verbindungen mit organischen Kationen wie dem Tetraalkylammonium- oder Tetraphenylion bekannt. Auffällig ist das bevorzugte Auftreten von Polyseleniden Se_x^{2-} mit $x = 5$, was auf eine besondere Stabilität der Pentaselenide schließen läßt. Abbildung 11 zeigt die Häufigkeit der Polyselenide und -telluride nach der Kettenlänge. Die Polyselenide bilden helicale Ketten aus, deren terminale Se–Se-Bindungslängen im allgemeinen mit 227–232 pm um 3–5 pm kürzer sind als die inneren Se–Se-Abstände (234–240 pm) und die eine cis-trans-Isomerie aufweisen. Allgemein sind für eine Polychalkogenidkette $\text{Q}_x^{2-} 2^{(n-3)}$ Isomere möglich.

Die Alkalitriselenide K_2Se_3 [37], Rb_2Se_3 , Cs_2Se_3 [38] kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ (Int. Tables Nr. 36) im K_2S_3 -Typ (Abb. 9).

Berichtet wurden Se–Se-Abstände von 238.3(2) pm und ein Se–Se–Se-Bindungswinkel von 102.5(1)° für K_2Se_3 , 238.3(7) pm und 103.1(3)° für Rb_2Se_3 , schließlich 235.8(1) pm und 103.6(5)° für Cs_2Se_3 , welche denen des trigonalen Selen mit Se–Se 237.3(5) pm und 103.1(2)° entsprechen [60].

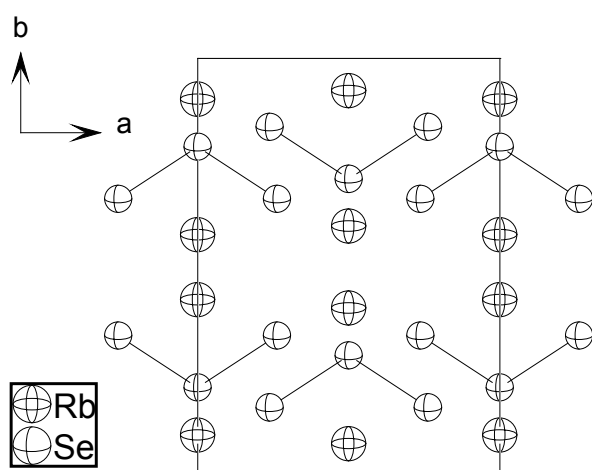


Abb. 9 Rb_2Se_3 als Beispiel des K_2S_3 -Strukturtyps

Die endständigen Atome der Se_3 -Einheiten ordnen sich zu verzerrten trigonalen Prismen an, die untereinander dreidimensional-unendlich flächenverknüpft sind. Am Aufbau eines solchen trigonalen Prismas können vier oder fünf Se_3^{2-} -Anionen beteiligt sein, demzufolge existieren zwei unterschiedlich große Prismen (Abb. 10), in deren Inneren sich die Alkaliionen befinden. Diese werden jeweils von sieben Chalkogenatomen mit Abständen

A–Q bis zu 350 pm koordiniert. Die Umgebung der Alkaliionen lässt sich als Koordinationszahl 1+6 beschreiben: sechs Bindungen weisen in die Ecken des verzerrten trigonalen Prismas und eine deutlich kürzere weist zu einem Chalkogenatom über einer Fläche des Prismas. Die endständigen Chalkogenatome sind sandwichartig von zwei zueinander parallel angeordneten schiefwinkligen Dreiecken aus Alkaliionen sechsfach koordiniert, während die zentralen Selenatome nur zwei kurze Abstände zu Alkaliionen aufweisen.

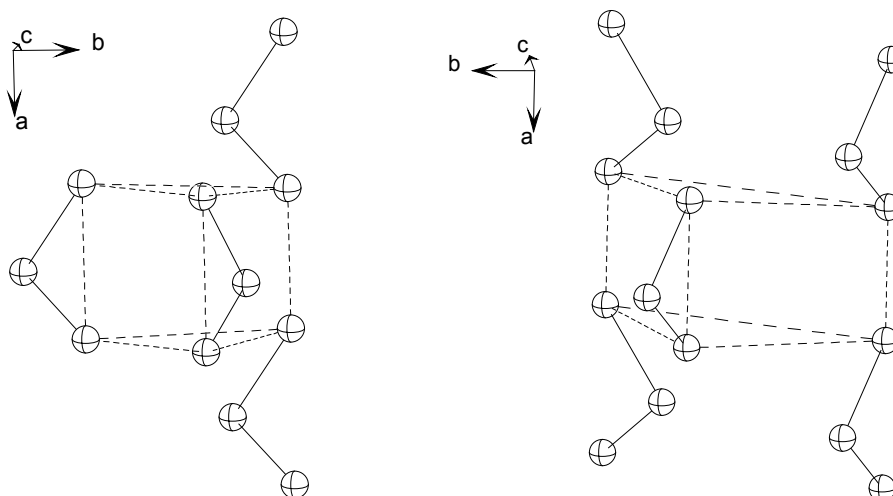


Abb. 10 Trigonale Prismen im K_2S_3 -Typ, aufgebaut aus vier (links) und fünf (rechts) Anionen

Die Verbindungen K_2Se_5 ^[46], Rb_2Se_5 ^[47] und Cs_2Se_5 ^[48] kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ (Int. Tables Nr. 19) im K_2S_5 -Typ ^[61]. Die unterschiedliche Koordinationszahl der Selenatome nach dem ECON-Prinzip ^[62] bedingt die oben bereits erwähnten unterschiedlichen Se–Se-Abstände: die terminalen Selenatome weisen eine höhere Koordinationszahl auf als die internen, die daraus resultierende stärkere Polarisierung ermöglicht einen geringeren Abstand zum Nachbaratom. So werden in Cs_2Se_5 beispielsweise die beiden terminalen Selenatome von fünf bzw. sechs Cäsiumionen koordiniert, abnehmend über drei bzw. vier koordinierende Alkaliionen für die Selenatome Se(2) und Se(4) in der Kette, während sich für das zentrale Se-Atom nur ein nächstes Cäsiumion in der Umgebung findet.

Während das leichtere Homologe Schwefel aufgrund seiner strikten kovalenten Zweibindigkeit ausschließlich zur Bildung geschraubter S_x^{2-} -Ketten fähig ist und Selen sich in der Regel analog dem Schwefel verhält, spiegelt sich in den Telluriden die Fähigkeit wider, mehr als nur zwei Bindungen eingehen zu können. Dies führt zu einer erstaunlichen Strukturvielfalt, die von unendlichen gradlinigen – abgeleitet von der helicalen Struktur der thermodynamisch stabilen trigonalen Elementmodifikation ^[63 a-b] – oder verzweigten Tellurketten über zweidimensionale Anionenverbände bis hin zu dreidimensionalen Tellurgerüsten reicht ^[64].

Über die Umsetzung von Tellur in Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak zu Polytelluriden berichteten erstmals Kraus und Chiu 1922 ^[65]. Die erhaltenen Tri- und Tetratelluride wurden von Zintl *et. al.* potentiometrisch bestätigt ^[35]. Aufgrund magnetischer Messungen postulierten Klemm *et. al.* im Jahre 1939 ebenfalls die Existenz von Polytelluriden ^[66].

Wie in den Polyseleniden sind auch in den Polytelluriden die terminalen Te–Te-Bindungen um durchschnittlich 4–5 pm kürzer als innerhalb der Kette, wo sie in der Regel 271 pm bis 280 pm betragen. Die Bindungslänge in elementarem Tellur ist mit 283 pm für eine Te–Te-Einfachbindung geringfügig länger ^[63a].

Die Alkalitritelluride K_2Te_3 ^[67] und Rb_2Te_3 ^[68] kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma (Int. Tables Nr. 62) im K_2Te_3 -Strukturtyp, während Cs_2Te_3 ^[68] dem Triselenid entsprechend im K_2S_3 -Typ kristallisiert (Cmc2_1).

Auffällig bei den Polytelluriden ist, daß nur Kettenlängen Te_x^{2-} mit $x = 2, 3, 4, 5, 12$ und 13 gefunden wurden, am häufigsten vertreten sind hierbei die Tri- und Tetratelluride ^[53, 67-80] (Abb. 11).

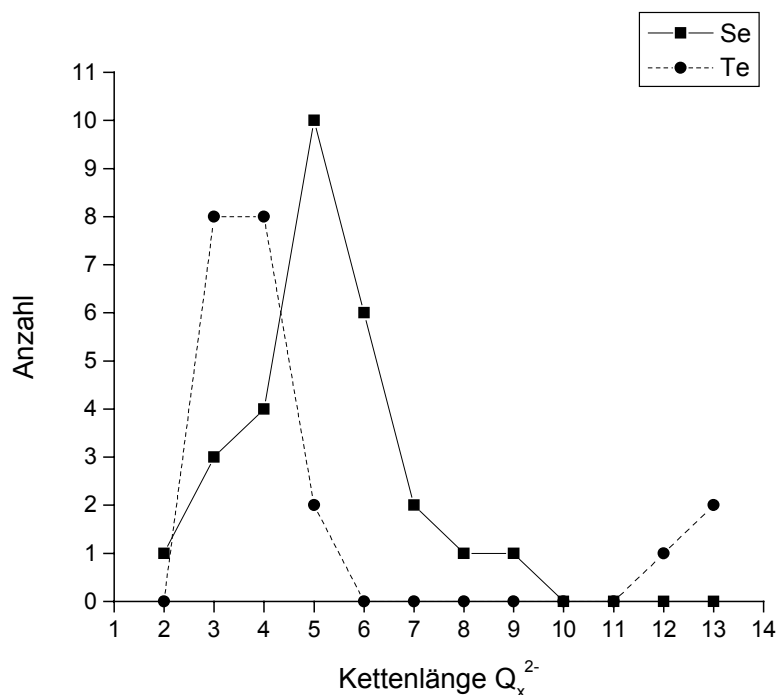


Abb. 11
Verteilung der Polyselenide und -telluride nach der Kettenlänge

Das isolierte, kettenförmige Selen-Tellur-Heteropolychalkogenidanion TeSe_2^{2-} stellt eine rare Spezies dar. Die einzige in der Literatur strukturell charakterisierte Verbindung war $[\text{2,2,2-crypt-K}]_2\text{TeSe}_2$ ^[41], alle anderen gemischten Tellur-Selen-Anionen bilden z. B. hetrocyclische Anionen mit einem Tellurzentrum ^[48, 81, 82] oder pyramidale Strukturen ^[41] aus. In dieser Arbeit konnten mit dem $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ (Kap. 2.7) und dem $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ (Kap 2.10) nun zwei neue Vertreter synthetisiert werden.

Ein Vergleich der Polysulfide mit den Polyseleniden und Polytelluriden erlaubt die Aussage, daß die Polysulfidanionen streng isoliert vorliegen und somit als salzartige Verbindungen bezeichnet werden können. In den Polyseleniden zeigt sich bereits der Trend zu kurzen intermolekularen Se-Se-Abständen, die kürzer sind als die Summe der Van der Waals-Radien ($\Sigma = 380 \text{ pm}$), woraus schwache Wechselwirkungen zwischen den Anionen resultieren. Solche Wechselwirkungen wurden zum Beispiel in den Verbindungen Rb_2Se_5 ^[47] und Cs_2Se_5 ^[48] gefunden, mit

einem geringsten Abstand von 369 pm zwischen zwei Anionenketten. Diese intermolekularen Wechselwirkungen sind weit stärker ausgeprägt in den Polytelluriden, und als Folge bilden sich eindimensional unendliche Telluranionen, welche denen des aus der Struktur des elementaren Tellurs bekannten Musters ähneln. Ein Indiz für diese Verknüpfungen der Anionen ist auch die Farbe der Verbindungen: während Polysulfide kräftig gelb bis orange gefärbt sind, besitzen die Polyselenide und -telluride eine graue bis schwarze Farbe mit metallischem Glanz. Mit der Farbe geht auch die Halbleitereigenschaft der Polyselenide und -telluride einher, in Analogie zu den Eigenschaften der Elemente Selen und Tellur.

1.4 Versuchsdurchführung

Die solvothermale Synthese in stark alkalischen Medien mit Polychalkogenidionen bei erhöhten Temperaturen erfordert inerte und druckstabile Behälter. Hierzu eignen sich zum Beispiel Ampullen aus Quarz- oder Duranglas, die den Vorteil der visuellen Kontrolle der Reaktion erlauben. Mit dieser Methode wurde der überwiegende Anteil der Synthesen in den Arbeitsgruppen W. S. Sheldrick und H. Schäfer durchgeführt. Für die Synthesen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen kamen verschließbare Teflonbecher zum Einsatz, die in einen Stahlautoklaven eingeführt wurden (Abb. 12). Damit war die maximale Synthesetemperatur auf 450 K limitiert, da ab dieser Temperatur die Tefloneinsätze merkliche Verformungen erfahren und durchlässig werden. Der größte Nachteil beim Gebrauch von Teflonbechern allerdings ist die nicht zu unterschätzende Speicherkapazität des Materials.

Das innere Volumen der Teflonbehälter beträgt 30 cm^3 , der maximal zulässige Druck 50 bar. Beheizt wurden die Autoklaven in Wärmeschränken mit einer laut Hersteller räumlichen und zeitlichen Temperaturkonstanz von 0.1–3 K. In dieser Anordnung konnte das Reaktionsgemisch nicht gerührt werden, was die Entstehung von Konzentrationsgradienten mit sich brachte.

Die Autoklaven wurden in die vorgeheizten Wärmeschränke gebracht, in denen sie in ca. 1.5 Stunden die Reaktionstemperatur erreichten. Die Solvensmenge betrug $2\text{--}3\text{ cm}^3$ bei einer Einwaage von 100–300 mg an Reaktanden. Standardmäßig wurde eine Reaktionszeit von 7 Tagen gewählt, nach dieser Zeit wurden die Autoklaven innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt

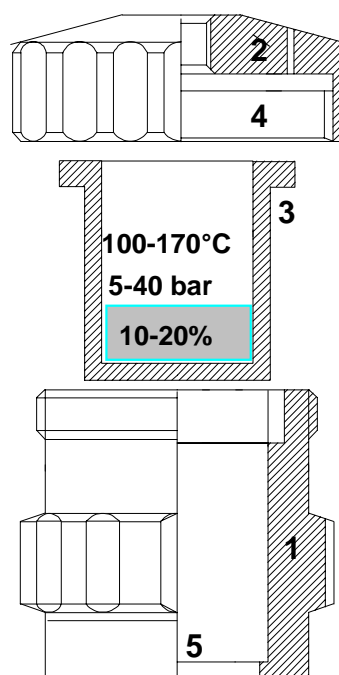


Abb. 12 Autoklav für statische Synthesen:
 1 Dosenkörper
 2 Deckel mit Bohrung
 3 Teflonbehälter
 4 Druckplatte
 5 Bohrung für Sprengplatte

und der Inhalt durch Glasfiltertiegel der Porösität 2 abfiltriert und mit entgastem Ethanol gewaschen und getrocknet. Die Anteile bei Produktgemischen wurden in der Regel visuell unter dem Binokular geschätzt, in einigen, im folgenden Diskussionsteil stets explizit erwähnten Fällen auch aus den Pulverdiffraktogrammen berechnet.

1.5 Untersuchung der Produkte

Die erhaltenen Produkte wurden mit unterschiedlichen röntgenographischen, spektroskopischen und thermischen Methoden charakterisiert, soweit es ihre Stabilität zuließ.

Zur Einkristallstrukturanalyse standen ein Enraf-Nonius CAD4- und Philips PW1100-Vierkreisdiffraktometer sowie ein STOE IPDS mit monochromatisierter MoK α -Strahlung zur Verfügung. Das CAD4 und IPDS erlaubten die Messung der Kristalle in einem Stickstoffstrom zur definierten Abkühlung und als Schutzgasatmosphäre. Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXS94 ^[83] benutzt, die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL97 ^[84]. Pulverdiffraktogramme zur Überprüfung der Phasenreinheit oder zur halbquantitativen Bestimmung der Zusammensetzung von Substanzgemischen wurden an einem Siemens D5000 Diffraktometer in Bragg-Brentano-Reflektionsgeometrie und einem STOE Stadi-P in Transmissionsgeometrie mit monochromatisierter CuK α -Strahlung aufgenommen. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte mit dem Programmpaket STOE WinXPOW 1.06 ^[85]. Qualitative und halbquantitative Analysen wurden mit energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse an einem Philips ESEM XL 30 mit integriertem EDAX 4.00.5000 EDX-System durchgeführt.

Der Nachweis organischer Bestandteile erfolgte mit Hilfe der M-IR Spektroskopie an einem Mattson ATI Genesis, für Aufnahmen im F-IR Bereich wurde ein Bruker IFS66 benutzt, für UV-VIS-Spektren war ein Varian Cary 5 vorhanden, mit diesen drei Geräten wird der spektrale Bereich von 60-50000 cm⁻¹ erfasst.

Der quantitative Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff in den vorgestellten Verbindungen sowie deren thermischen Abbauprodukten wurde mit einem Hereaus CHN-O-Rapid bestimmt (Referenzsubstanz Acetanilid).

Für AAS-Untersuchungen stand ein AAnalyst 300 Flammenspektrometer der Firma Perkin Elmer, ausgestattet mit einem Acetylen/Druckluft-Brenner, einem Zerstäuber mit Mischkugeln und einem Autosampler AS90 sowie Hohlkathodenlampen der Firma LOT Oriel, zur Verfügung.

Die thermische DTA-TG-Analytik erfolgte an einem Netzsch STA429 mit Pt-Pt/Rh-Thermoelement (Genauigkeit 1.5 K). Soweit nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen wegen der Luftempfindlichkeit der Substanzen unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon (Durchflußrate ca. 50 cm³/min) mit einer Heizrate von 3 K/min, die eingesetzten Stoffmengen betragen 25–30 mg.

1.6 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollten mehrdimensional verknüpfte Chalkogenopnictate, vorzugsweise Selenoantimonate, solvothermal dargestellt werden. Da der Einsatz der Elemente erfahrungsgemäß stets zu isoliert vorliegenden Selenoantimonat(V)-ionen führt, wurden Versuche mit Antimon-selenid Sb_2Se_3 und Antimontellurid Sb_2Te_3 als Präkursoren gemacht. Eine Überlegung war, die in den Präkursoren vorhandenen Einheiten durch Zugabe von elementarem Selen oder Tellur miteinander zu verknüpfen. Es wurden weiterhin Anstrengungen unternommen, analog den Thio- und Selenoantimonaten auch die Verbindungen des schwereren Homologen Tellur zu synthetisieren, da zu dieser Verbindungsklasse bisher praktisch keine Arbeiten vorliegen. Außer der Verwendung von Präkursoren musste auch das Lösungsmittel variiert werden, um zu einer vernetzten Struktur gelangen zu können. Mit dem starken Komplexbildner Ethandiamin als Medium erfolgt unweigerlich eine Komplexierung der Kationen und damit ist in der Regel eine nulldimensionale Struktur vorbestimmt.

Ein weiteres Arbeitsgebiet war die Synthese von Polyseleniden und -telluriden sowie deren gemischte Anionen. Ein Aspekt war die Untersuchung des Einflusses der Kationengröße auf die Länge der Polychalkogenidketten bzw. deren Verknüpfung zu eindimensional unendlichen Ketten oder zwei- und dreidimensionalen Netzen. Über einen solchen (systematischen) Einfluß wird in der Literatur kontrovers berichtet.

Durch Variation der Syntheseparameter Temperatur, Reaktionsdauer etc. sowie den Einsatz verschiedener Reaktanden in den Synthesen sollte der Einfluß auf die Produktbildung untersucht werden.

Neben der Strukturbestimmung an geeigneten Einkristallen wurden die Produkte thermisch charakterisiert. Zum Reaktionspfad der Verbindung $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4 \cdot \text{en}$ wurden umfangreiche Untersuchungen unternommen, um weitere Erkenntnisse über die nur unvollständig bekannten und verstandenen Prozesse in Solvothermalsynthesen zu gewinnen.

2.1 Tris(ethanaminammonium)-tetraselenoantimonat(V)-Ethanamin, (enH)₃SbSe₄·en

Darstellung

Orangefarbene, nadelförmige Kristalle der Verbindung (enH)₃SbSe₄·en wurden aus 38.9 mg (0.75 mmol) Cr, 91 mg (0.75 mmol) Sb und 236.6 mg (3 mmol) Se in 4 cm³ einer 50%igen methanolischen wasserfreien en-Lösung erhalten. Die Reaktionsdauer betrug fünfundvierzig Tage bei einer Temperatur von 425 K. An der Luft erfolgt innerhalb weniger Sekunden Zersetzung zu Sb₂Se₃, Se, H₂Se und en.

Kristallstruktur

(enH)₃SbSe₄·en kristallisiert mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca (Int. Tables Nr. 61). Die Gitterparameter der Verbindung finden sich in Tabelle 1, die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Listen der Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang.

Tabelle 1 Kristallographische Daten von (enH)₃SbSe₄·en (T = 200 K)

a = 906.3 (1) pm	Pbca
b = 1555.7 (1) pm	Z = 8
c = 3069.2 (2) pm	ρ _{röntg.} = 2.091 g/cm ³
V = 4327.4 (6) · 10 ⁶ pm ³	

Die Methylen-Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C–H} (methylen) = 99 pm), und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methylen}})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die N–H-Wasserstoffatome wurden einer Differenz-Fouriersynthese entnommen und mit freien Lageparametern sowie individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{CN})$] verfeinert.

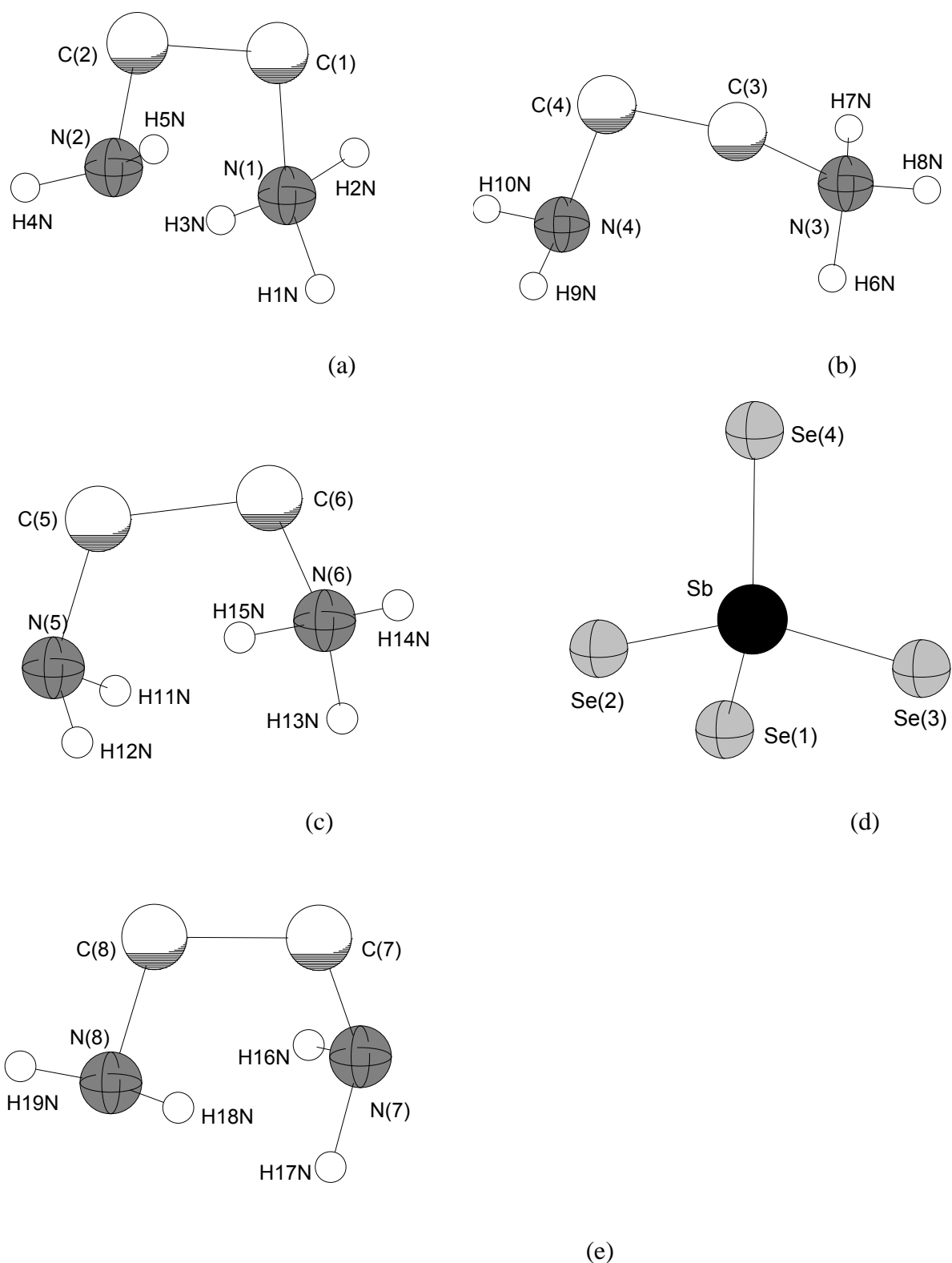


Abb. 13 enH^+ -Kationen (a-c), SbSe_4^{3-} -Anion (d) und neutrales en-Molekül (e) in $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4\cdot\text{enH}$

Tabelle 2 Bindungslängen und -winkel in $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4\cdot\text{en}$ [pm, °]

N(1) - C(1)	149.8 (8)	C(1) - C(2)	150.3 (8)
C(2) - N(2)	144.6 (7)	N(3) - C(3)	148.1 (6)
C(3) - C(4)	149.7 (6)	C(4) - N(4)	145.5 (6)
N(5) - C(5)	144.1 (7)	C(5) - C(6)	152.2 (7)
C(6) - N(6)	148.2 (6)		
N(7) - C(7)	145.9 (7)	C(7) - C(8)	150.4 (8)
C(8) - N(8)	145.7 (6)		
Sb - Se(1)	245.4 (6)	Sb - Se(4)	245.9 (6)
Sb - Se(2)	246.5 (6)	Sb - Se(3)	247.6 (6)
N(1) - C(1) - C(2)	109.9 (5)	N(2) - C(2) - C(1)	112.0 (4)
N(3) - C(3) - C(4)	111.6 (4)	N(4) - C(4) - C(3)	111.8 (4)
N(5) - C(5) - C(6)	115.7 (4)	N(6) - C(6) - C(5)	110.0 (4)
N(7) - C(7) - C(8)	116.2 (4)	N(8) - C(8) - C(7)	111.9 (4)
Se(1) - Sb - Se(4)	108.0 (3)	Se(1) - Sb - Se(2)	107.7 (3)
Se(4) - Sb - Se(2)	109.0 (3)	Se(1) - Sb - Se(3)	111.2 (3)
Se(4) - Sb - Se(3)	111.2 (3)	Se(2) - Sb - Se(3)	109.8 (3)

Die Struktur wird aus diskreten monoprotinierten en-Molekülen, verzerrt tetraedrischen SbSe_4^{3-} -Ionen sowie neutralen Aminmolekülen aufgebaut (Abb. 13 a-e). $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4\cdot\text{en}$ ist pseudopolymorph zu der Verbindung $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4$ [86]. Die beobachteten Geometrieparameter des Anions liegen mit Sb–Se-Abständen von 245.4(6)-247.6(6) pm und Se–Sb–Se-Winkeln zwischen $107.7(3)^\circ$ und $111.2(3)^\circ$ im üblichen Bereich [19, 25, 26, 28, 29, 86, 87].

Zwischen den Aminkationen werden zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen (Tab. 3) gefunden, wodurch unter Einbeziehung der neutralen en-Moleküle ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut wird.

Tabelle 3 Geometrieparameter der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminmolekülen

N(2) --- H6N	206(7) pm	N(2) --- H6N – N(3)	163 (5)°
N(4) --- H1N	173(7) pm	N(4) --- H1N – N(1)	156 (6)°
N(5) --- H7N	203(7) pm	N(5) --- H7N – N(3)	170 (6)°
N(8) --- H13N	190(8) pm	N(8) --- H13N – N(6)	157 (5)°
N(7) --- H15N	174(6) pm	N(7) --- H15N – N(6)	166 (5)°

Als zentrale Baueinheit verläuft ein zick-zack-förmiger Strang entlang [100], der abwechselnd aus neutralen und protonierten en-Molekülen aufgebaut ist. Das Grundmotiv der Kette stellen zwei symmetrieäquivalente en-Moleküle dar, die über zwei Wasserstoffatome der Ammoniumgruppe eines enH^+ -Moleküls verbrückt werden (Abb. 14a). Zwei weitere symmetrieunabhängige enH^+ -Kationen bilden über Wasserstoffbrückenbindungen einen zehngliedrigen Ring (Abb. 14b), der über eine $\text{H}\cdots\text{N}\text{--}\text{H}$ -Bindung mit dem enH^+ -Molekül der Kette verknüpft ist (Abb. 14c). Die Anwesenheit des neutralen en-Moleküls führt zur Ausbildung eines Netzwerks, das sich von dem in der Struktur der Verbindung $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4$ gefundenen unterscheidet. In der Struktur der solvatmolekülfreien Verbindung werden vier kristallographisch unabhängige, lineare enH^+ -Ketten beobachtet, von denen zwei parallel [100] und zwei parallel [010] verlaufen. Dem neutralen en-Molekül fehlt die zum Aufbau einer linearen Kette nötige Ammoniumgruppe, weshalb ein komplexeres Netzwerk resultiert.

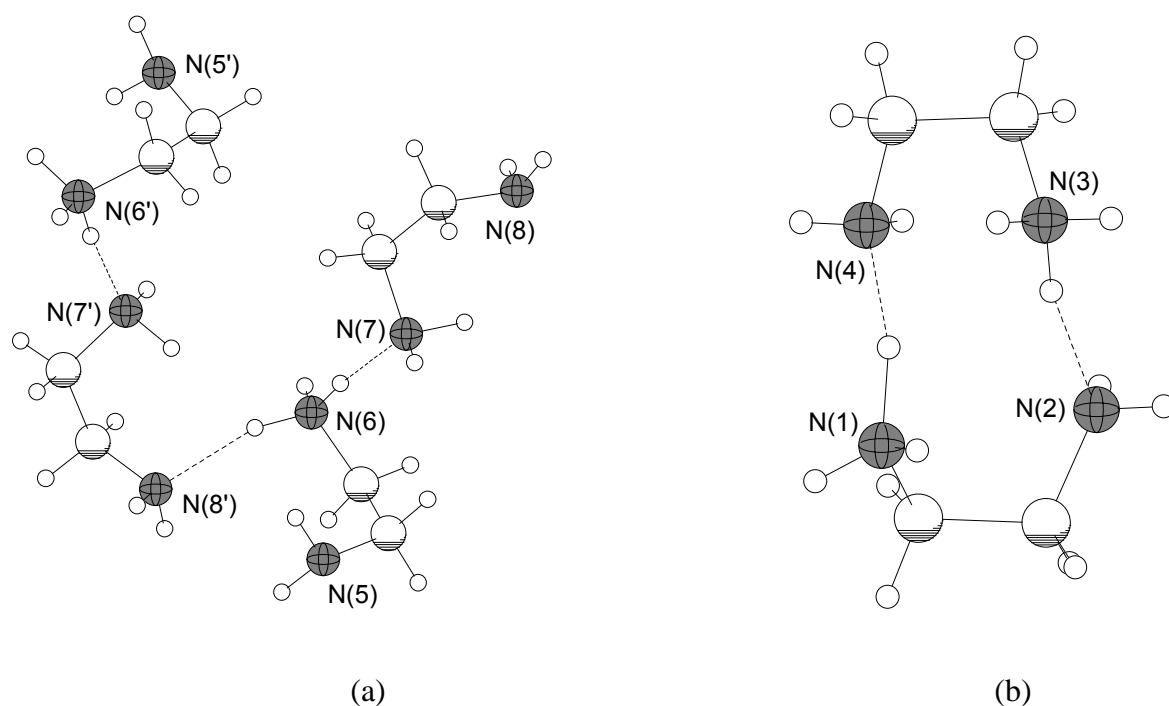


Abb. 14a, b Wasserstoffbrücken zwischen den protonierten und neutralen Aminmolekülen führen zur Bildung von Ketten (a) und zehngliedrigen Ringe (b)

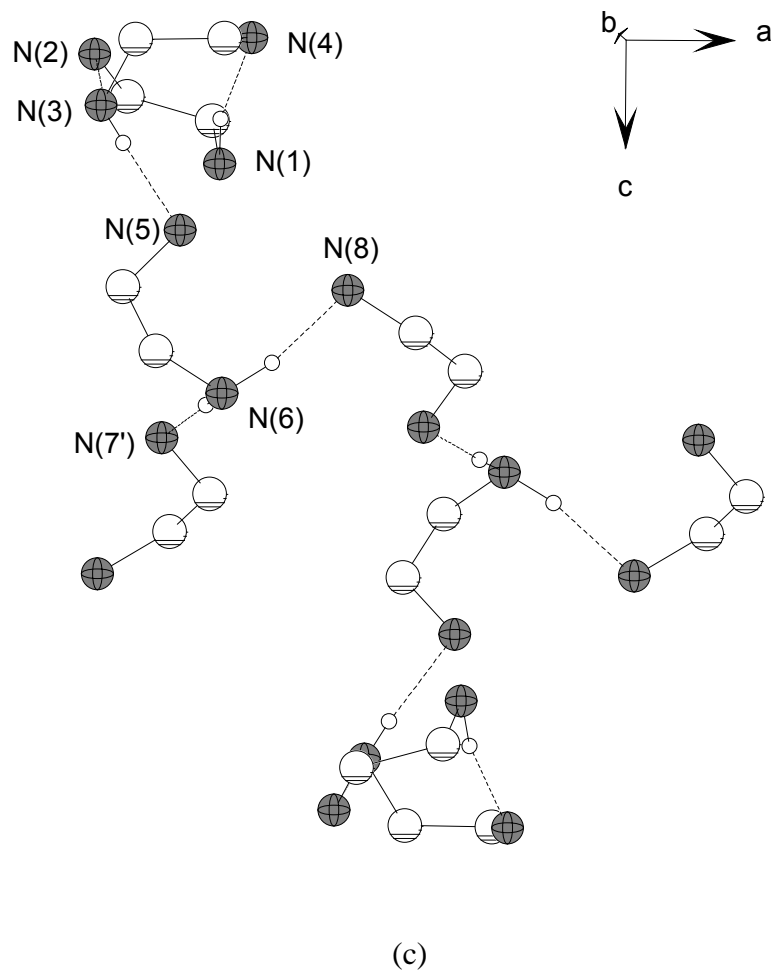


Abb. 14c Verknüpfung der Aminmoleküle zu unendlichen Strängen entlang [100] mit zehngliedrigen Ringen in der Seitenkette, gebunden über H-Atome an die Zentralkette. Nur H-Atome, welche an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, sind gezeigt.

Zwischen den Selen- und Wasserstoffatomen der Aminogruppen sowohl der protonierten als auch der neutralen Aminmoleküle finden sich mit Werten von 251(7)-318(8) pm recht kurze Se---H-Abstände, die Se---H-N-Winkel reichen von 154(7)° bis 171(6)° (Tab. 4). Die kurzen Abstände unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von 330 pm mit Winkeln nahe 180° deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin, wie in anderen Selenoantimonaten ebenfalls beobachtet ^[29, 86, 87]. Neben solchen Geometrieparametern sind kleine anisotrope

Auslenkungsparameter der Selenatome ein Kriterium für Wasserstoffbrückenbindungen, die auf eine "Fixierung" der Atome schließen lassen.

Tabelle 4 Geometrieparameter der Se---H-Wasserstoffbrückenbindungen

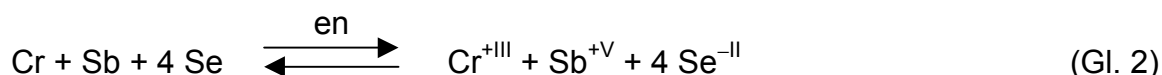
Se(1) --- H5N	284.5(6.3) pm	Se(1) --- H5N – N(2)	166.1 (5.6)°
Se(2) --- H12N	317.9(6.8) pm	Se(2) --- H12N – N(5)	166.9 (5.7)°
Se(3) --- H3N	286.7(6.9) pm	Se(3) --- H3N – N(1)	171.9 (7.1)°
Se(3) --- H16N	292.8(6.4) pm	Se(3) --- H16N – N(7)	155.7 (5.6)°
Se(4) --- H8N	250.7(6.2) pm	Se(4) --- H8N – N(3)	171.3 (5.5)°
Se(4) --- H18N	281.6(5.8) pm	Se(4) --- H18N – N(8)	166.7 (4.8)°

Untersuchungen zum Reaktionspfad

Die Verbindungen $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4 \cdot \text{en}$ und $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4$ wurden mit identischen Einwaagen unter solvothormalen Bedingungen bei 425 K, jedoch unterschiedlicher Reaktionsdauer synthetisiert. Da elementares Chrom, Nickel oder Titan in stöchiometrischer Menge als Reaktand unverzichtbar waren, diese jedoch nicht als Komplexkation im kristallinen Produkt gefunden wurden, wurden am Beispiel des Chroms zusätzliche Untersuchungen zum Reaktionspfad durchgeführt. Die Tatsache, daß ohne die Zugabe bestimmter Elemente oder Verbindungen in stöchiometrischer Menge zu einem Reaktionsgemisch eine Produktbildung nicht stattfindet, ist häufig beobachtet worden. Ausführliche Untersuchungen wurden an dem System K/Nb/S vorgenommen ^[88]. In diesem Beispiel ist Antimon essentiell für die Bildung der ternären Phasen $\text{K}_6\text{Nb}_4\text{S}_{26}$ und $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{14}$, in denen S_4^{2-} - und S_5^{2-} -Einheiten gefunden werden. Demgegenüber verläuft die Synthese von $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{11}$, in der lediglich S_2^{2-} -Fragmente auftreten, ohne Antimon. Es ist bekannt, daß Antimon unter hydrothermalen Bedingungen und in Lösung verschiedene Polychalkogenide bildet ^[89, 90]. Eine katalytische Wirkung von Antimon bei der Bildung von Polychalkogenidspezies oder eine Überträgerfunktion konnte durch eine Reihe von Experimenten ausgeschlossen werden. Ohne weitere erklärende Untersuchungen blieben die Rolle von AgI bei der Synthese von Rb_2MoS_4 ^[91] oder der Einfluß von Ge auf die Bildung von RbTe_6 ^[92].

Eine Isolierung der Chromspezies durch Fällung als Perchlorat oder Iodid, "Aussalzen" durch Zugabe von Ethanol oder unpolaren Lösungsmitteln oder Ausfrieren blieb ohne Erfolg. Daher wurden spektroskopische Methoden eingesetzt, die zur Untersuchung der Lösung geeignet erschienen.

Unter der Voraussetzung, daß das organische Solvens an den ablaufenden Redoxprozessen unbeteiligt ist, läßt sich formal die Gleichung



aufstellen. Im $^1\text{H-NMR}$ des Amins nach der Reaktion waren intensive Signale im Bereich $\delta=6.2-8.0$ ppm (relativ zu Tetramethylsilan) zu beobachten. Solch eine Verschiebung ist typisch für Protonen, die an Aromaten gebundenen sind. Diesem Ergebnis wurde nicht weiter nachgegangen, da es nicht im Rahmen der Aufgabenstellung dieser Arbeit lag.

Aus der Gleichung (2) folgt, daß stöchiometrische Mengen des Metalls notwendig sind. Entsprechende Versuche mit weniger Chrom bzw. katalytischen Mengen im Reaktionsgemisch führten stets zur Bildung der dichten Phase Sb_2Se_3 . Um die Annahme zu überprüfen, daß Chrom in die Oxidationsstufe +III übergeht, wurden an der Mutterlauge, in der Chrom in gelöster Form vorliegt, ESR-Messungen durchgeführt. Ein Signal konnte allerdings nicht beobachtet werden. Eine Erklärung könnte sein, daß durch Dimerisierung der Chromspezies eine Spinpaarung erfolgt und daher kein magnetisches Moment vorhanden ist. Wahrscheinlicher ist, daß das stark polare Lösungsmittel die Ursache für das Ausbleiben eines Signals ist. Die Vergleichsmessung einer Lösung von $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ in 1,2-Ethandiamin ergab ebenfalls kein Signal, während dieses in einem Festkörper-ESR auftrat.

Ein Hinweis auf das Vorhandensein von Chrom in der dreiwertigen Oxidationsstufe liefert das UV-VIS-Spektrum, das von der Mutterlauge angefertigt wurde. In dem Spektrum sind die zwei typischen Absorptionsbanden für einen $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex zu erkennen (Abb. 15). Für die beiden Banden wurden die Werte 356 nm und 430 nm gemessen, die Literaturwerte betragen 350 nm und 458 nm (gemessen an $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer HCl-KCl-Lösung ^[93]).

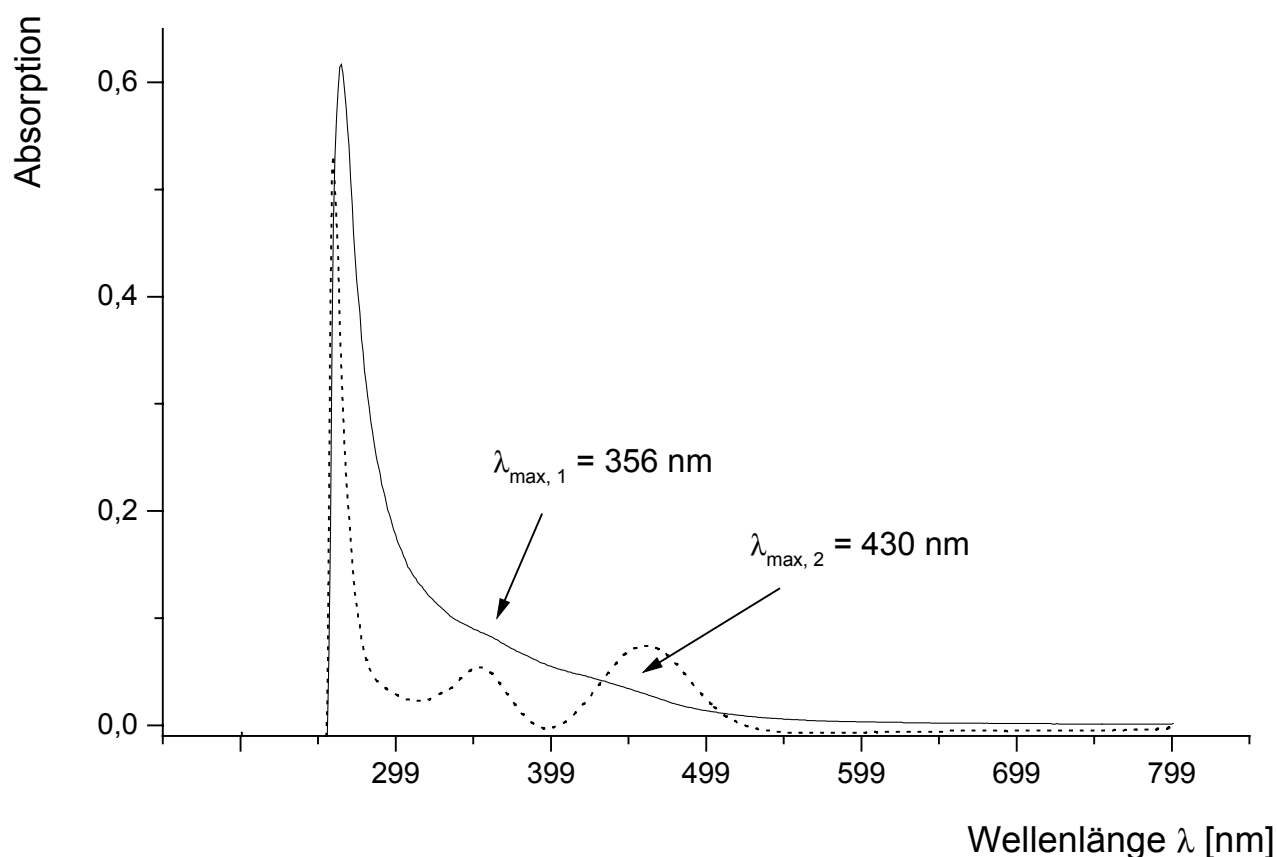
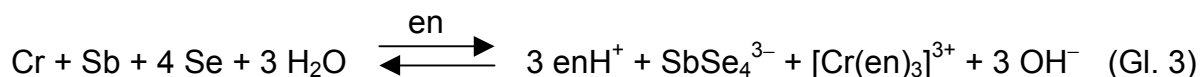


Abb. 15 UV-VIS-Spektrum der Mutterlauge (durchgezogene Linie) und Vergleichsspektrum von $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (gestrichelte Linie)

Die Protonierung der Aminmoleküle erfolgt vermutlich durch Wasser, das an der Oberfläche der Teflonbehälter adsorbiert ist. Beim Ausheizen der verwendeten Behälter konnte festgestellt werden, daß ca. 60 mg (> 3 mmol) Wasser an der Gefäßoberfläche adsorbiert bzw. in den Poren vorhanden ist. Die Berücksichtigung dieser Tatsache sowie die Ergebnisse der NMR- und UV-VIS-Messungen erlauben die Erweiterung von Gl. (2) zu



Schließlich wurde das Verhalten der eingesetzten Elemente alleine oder in Kombination miteinander unter den Reaktionsbedingungen untersucht. Die Experimente wurden sowohl unter atmosphärischen Bedingungen in einer wasserfreien Luft- oder Stickstoffatmosphäre in einer Glasapparatur als auch unter

solvothermalen Bedingungen in den üblichen Teflonbehältern durchgeführt. Bei allen Experimenten wurden die Proben drei Tage lang in siedendem en (Sdp. 389.5 K) erhitzt, die solvothermalen Synthesen dauerten ebenfalls drei Tage bei $T = 425$ K. Das 1,2-Ethandiamin wurde nach Vorschrift getrocknet und destilliert (siehe Anhang), der Restgehalt an Wasser wurde mit Karl-Fischer-Titration bestimmt und war kleiner als 0.2 %. Der Anteil an nichtgelöstem Feststoff wurde durch Rückwaage bestimmt. Die Produkte wurden mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Untersuchungen unter Rückfluß in einer N_2 -Atmosphäre in siedendem en

Von Chrom- oder Antimonproben konnten 97 % des jeweiligen Elements unverändert aus einer schwach orangefarbenen Lösung zurückgewonnen werden. Die Differenzen zur Einwaage lassen sich auf präparative Verluste zurückführen. Unter gleichen Bedingungen löste sich Selen zu 25 % in dem Amin und kristallisierte innerhalb von acht Wochen in Form gut ausgebildeter feiner Nadeln aus der hellgelben Mutterlauge aus.

Aus einem Gemisch von Chrom und Selen im molaren Verhältnis 2:3 wurde Chrom unverändert erhalten. Selen löste sich vollständig auf und rekristallisierte aus der farblosen Lösung innerhalb einiger Wochen. Aus einem Ansatz von Antimon und Selen im molaren Verhältnis 2:3 konnten 95 % der eingesetzten Menge von einer orangefarbenen Lösung abgetrennt werden. Unter dem Lichtmikroskop waren graue, amorphe Partikel zu erkennen, deren Oberfläche teilweise mit schwarzen, mikrokristallinen Nadeln bedeckt war. Ein Pulverdiffraktogramm der Probe ließ Antimon neben einer unidentifizierten Phase erkennen (Abb. 16). Die 2θ - und d -Werte der Reflexe der unbekanntenen Phase sind in Tabelle 5 aufgeführt. Aus dem Ethanol schied sich innerhalb einiger Wochen ein feines braunes Pulver ab, das allerdings aufgrund der geringen Partikelgröße nicht isoliert werden konnte.

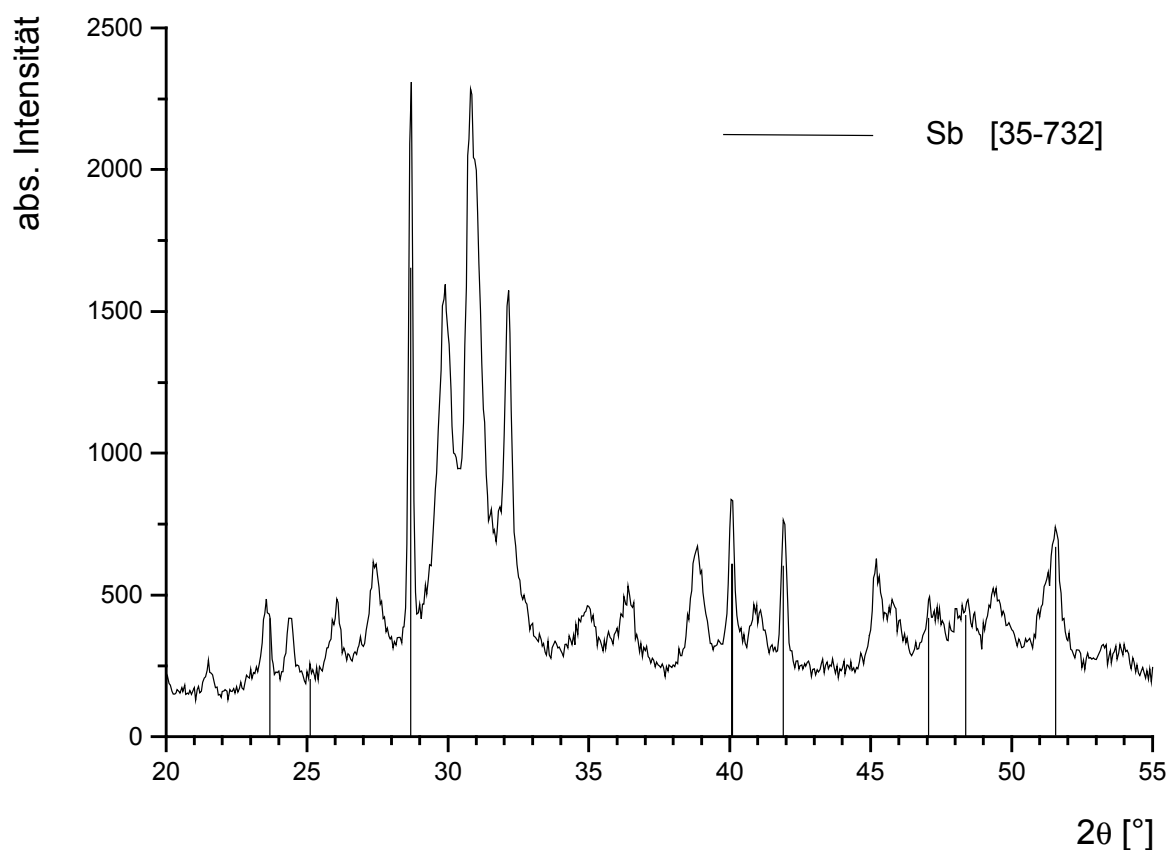


Abb. 16 Pulverdiffraktogramm des Produktgemisches aus einem Ansatz von Antimon und Selen (2:3) erhitzt in einer Stickstoffatmosphäre. Erkennbar sind die Reflexe von Sb neben einer unbekannt Phase

Tabelle 5 2θ - und d -Werte [$^{\circ}$, pm] der Reflexe der nicht identifizierten Phase aus einem Ansatz von Sb und Se (2:3) erhitzt in einer N_2 -Atmosphäre

21.52	413	29.85	299	34.74	258	46.05	197
23.18	383	30.06	297	35.03	256	47.42	192
23.49	378	30.32	295	36.19	248	48.06	189
24.41	364	30.62	292	36.47	246	48.45	188
25.88	344	30.81	290	38.0	237	49.34	185
26.09	341	31.03	288	38.72	232	49.76	183
26.91	331	31.25	286	39.52	228	51.1	179
27.27	327	31.54	283	40.47	223	51.52	177
27.45	325	31.84	281	40.85	221	53.23	172
27.67	322	32.13	278	41.16	219	53.92	170
29.36	304	32.39	276	45.19	200		
29.62	301	32.7	274	45.71	198		

Wurden Chrom, Antimon und Selen im molaren Verhältnis 1:1:4 eingesetzt, konnte neben elementarem Chrom und Selen ein graues Pulver als dritte Phase aus einer tieforangenen Lösung erhalten werden. Das Pulverdiffraktogramm zeigte Reflexe von Chrom als alleiniger Phase, röntgenamorphe Selenpartikel konnten mit einer EDX-Analyse identifiziert werden. In dem grauen Pulver wurde mit EDX Chrom neben einer Spur Selen nachgewiesen. Während des Abfiltrierens fiel ein roter Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung nach den EDX-Analysendaten 90 At.% Selen und 10 At.% Antimon beträgt. Bei hoher Vergrößerung waren in dem Elektronenmikroskop feine Nadeln von 1.5-2.5 μm Länge mit einem Sb:Se-Verhältnis von 18:82 [At.%] in einer amorphen Matrix erkennbar. Auf dem extrem hohen modulierten Untergrund des Pulverdiffraktogramms (Abb. 17) sind einige scharfe Reflexe einer unbekannt Phase mit den 2θ -Werten (d-Werten [pm]) 13.75° (643), 27.67° (322), 29.66° (301), 29.81° (299), 32.07° (279), 35.01° (256), 36.74° (244), 43.63° (207), 43.84° (206), 45.96° (197), 54.48° (168), 68.74° (136), 76.21° (125) zu erkennen. Die Versuche, eine Elementarzelle anhand dieser Reflexe zu bestimmen, führten zu keinem befriedigendem Ergebnis. Mit dem Werner-Algorithmus wurden zwei Vorschläge im hexagonalen System erhalten: $a = 1288.7 \text{ pm}$, $c = 1023.0 \text{ pm}$ und $a = 1288.6 \text{ pm}$, $c = 1024.8 \text{ pm}$. Allerdings ließen sich weniger als die Hälfte der beobachteten Reflexe mit diesen Zellparametern indizieren. Eine Indizierung mit dem Louer-Algorithmus ergab sechs mögliche orthorhombische Zellen, die schlechten Gütefaktoren lassen die Ergebnisse jedoch zweifelhaft erscheinen. Eine Elementarzelle erlaubte die eindeutige Indizierung aller Reflexe: $a = 1497.9 \text{ pm}$, $b = 644.6 \text{ pm}$, $c = 300.7 \text{ pm}$, $V = 290.34 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, Louer-Gütefaktoren $\text{FOM } 1 = 32.8$, $\text{FOM } 2 = 12.2$ ($\text{FOM} = \text{figure of merit}$). Eine Faustregel besagt, daß ein Nicht-H-Atom ca. $20 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ Platz benötigt. Bei einem Volumen von $290.34 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ergibt das maximal 15 Atome. Die drei breiten Maxima in dem Diffraktogramm werden von nanokristallinem Sb_2Se_3 verursacht.

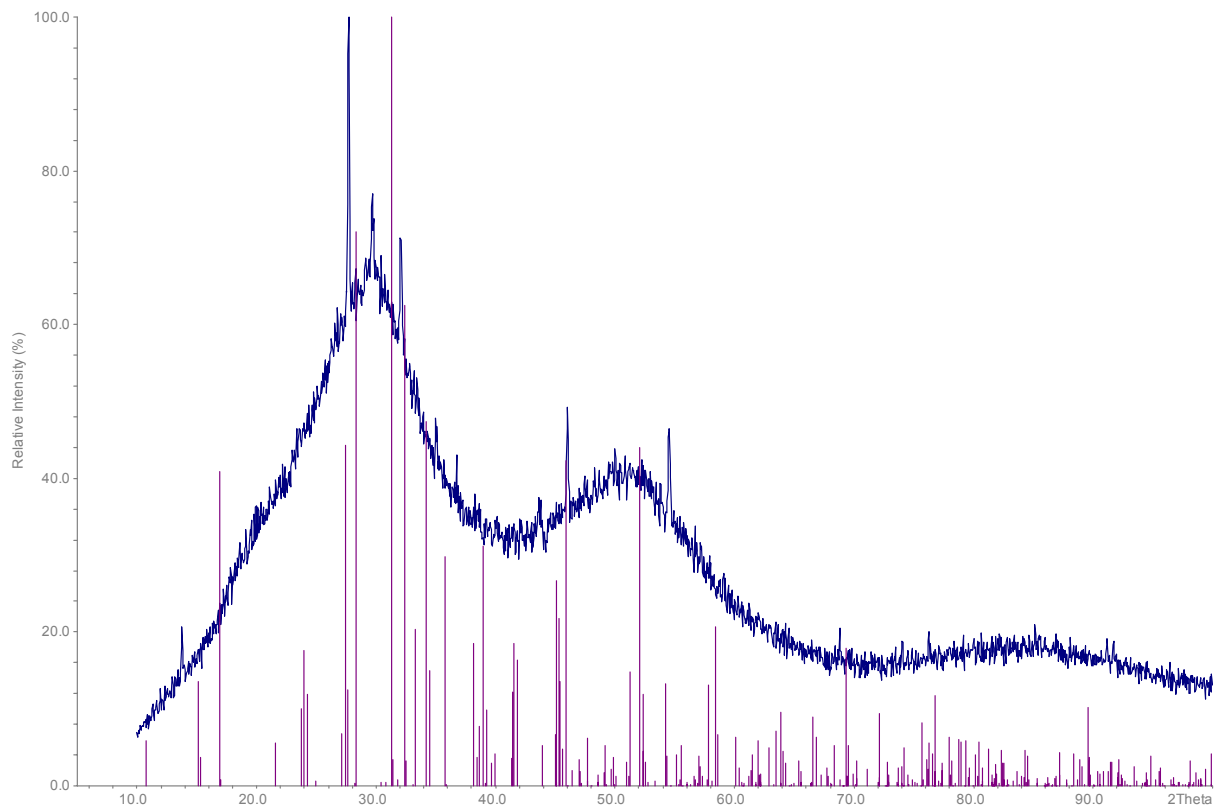
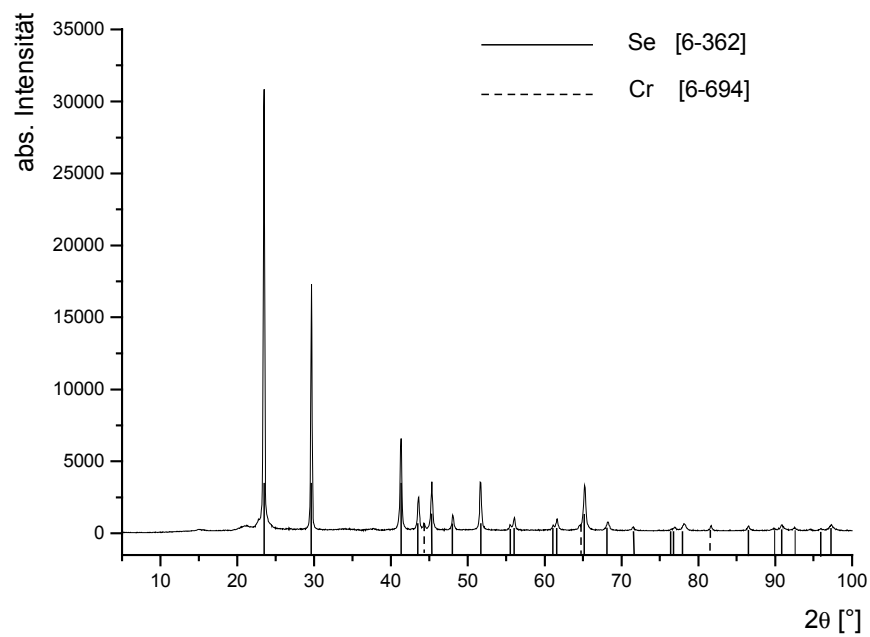


Abb. 17 Pulverdiffraktogramm des roten Niederschlags aus einem Ansatz von Cr, Sb und Se (1:1:4) erhitzt in en in einer N₂-Atmosphäre. Erkennbar sind scharfe Reflexe einer unbekannt Phase neben nanokristallinem Sb₂Se₃ (vertikale Linien)

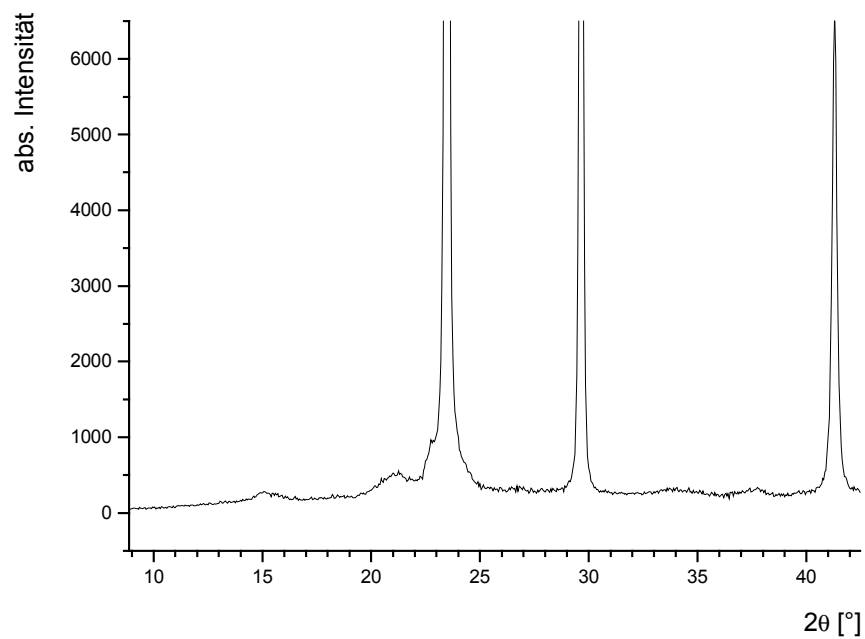
Untersuchungen unter Rückfluß in einer Luftatmosphäre in siedendem en

Für die einzelnen Elemente ergaben sich nahezu identische Ergebnisse wie bei den Experimenten in einer N₂-Atmosphäre.

Wurden Chrom und Selen im molaren Verhältnis 2:3 in en erhitzt, konnten 82 % der eingesetzten Menge aus einer farblosen Mutterlauge isoliert werden. Im Pulverdiffraktogramm sind neben den Reflexen von Cr und Se eine Reihe weiterer, sehr schwacher und breiter Reflexe einer unbekannt Phase mit den 2 θ - bzw. d-Werten [pm] 15.12° (586), 21.12° (420), 34.03° (263) und 37.7° (238) erkennbar (Abb. 18 a, b). Weiteres Selen rekristallisierte in Form feiner schwarzer Nadeln innerhalb von acht Wochen.



(a)



(b)

Abb. 18 a) Pulverdiffraktogramm des Produktgemisches eines Ansatzes von Cr und Se (2:3) erhitzt in en an Luft; b) vergrößerter Ausschnitt von 9°-42° 2θ mit vier schwachen Reflexen bei 15.12°, 21.12°, 34.03° und 37.7° 2θ. Die drei intensiven Reflexe werden von Selen verursacht

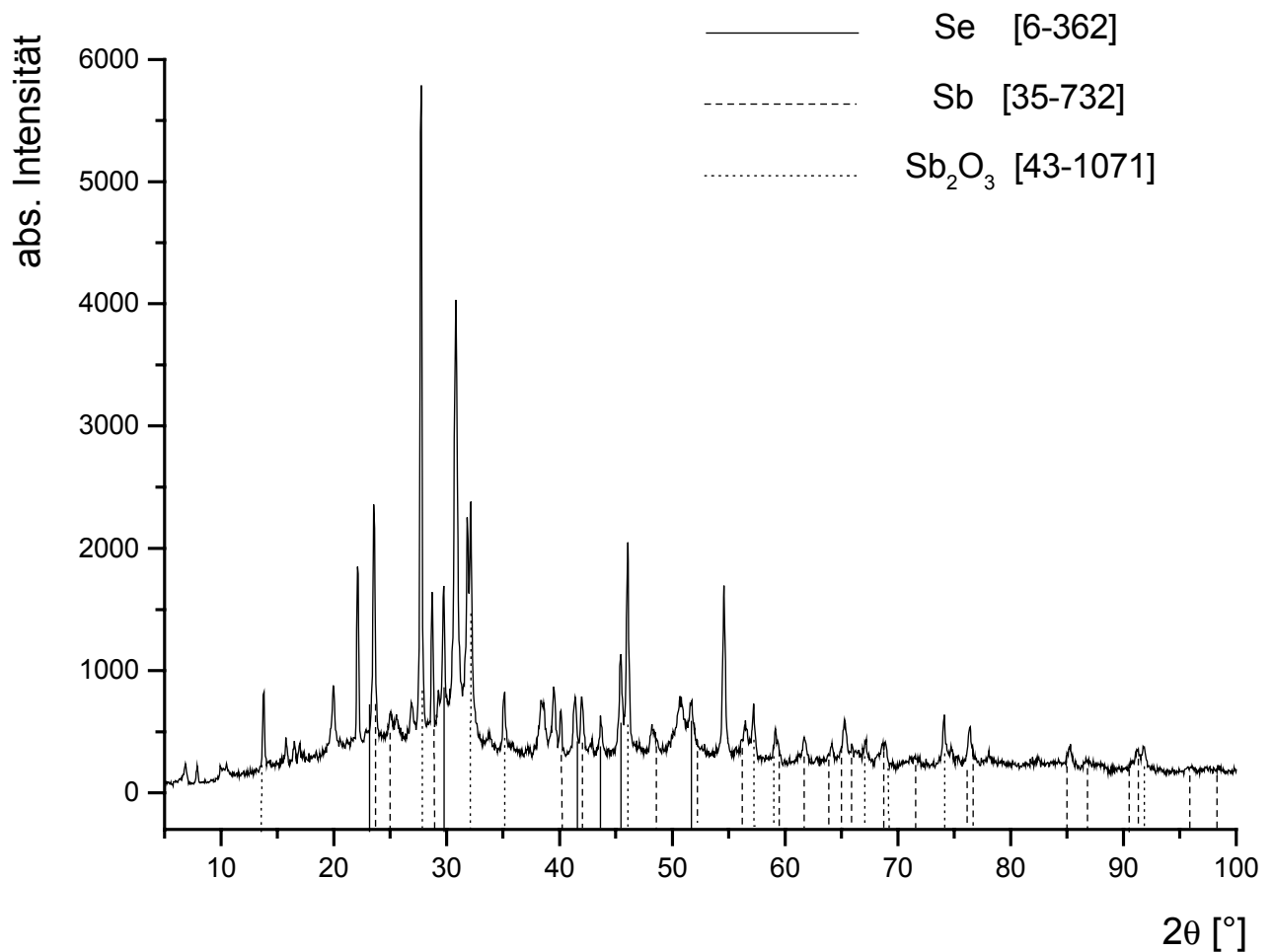


Abb. 19 Pulverdiffraktogramm des Produktgemisches eines Ansatzes aus Sb und Se (2:3) erhitzt in en an Luft

Im Pulverdiffraktogramm, das aus dem Produktgemisch eines Ansatzes von Antimon und Selen (2:3) nach der Behandlung in en aufgenommen wurde, sind neben den Reflexen der Phasen Sb, Se und Sb₂O₃ zahlreiche Reflexe vorhanden, die aufgrund der unterschiedlichen Halbwertsbreiten zwei weiteren Phasen zugeordnet werden müssen (Abb. 19).

Wurden alle drei Elemente im molaren Verhältnis 1:1:4 miteinander in en umgesetzt, wurde ein graues, amorphes Pulver aus einer tieforangenen Lösung erhalten. In dem reflexreichen Pulverdiffraktogramm ließen sich keine Phasen identifizieren (Abb. 20). Weder unter dem Lichtmikroskop noch im REM war es möglich, einzelne Phasen aufgrund unterschiedlicher Kristallhabiti zu unterscheiden.

Ebenso ergaben EDX-Analysen verschiedener Partikel keine Hinweise auf unterschiedliche Phasen.

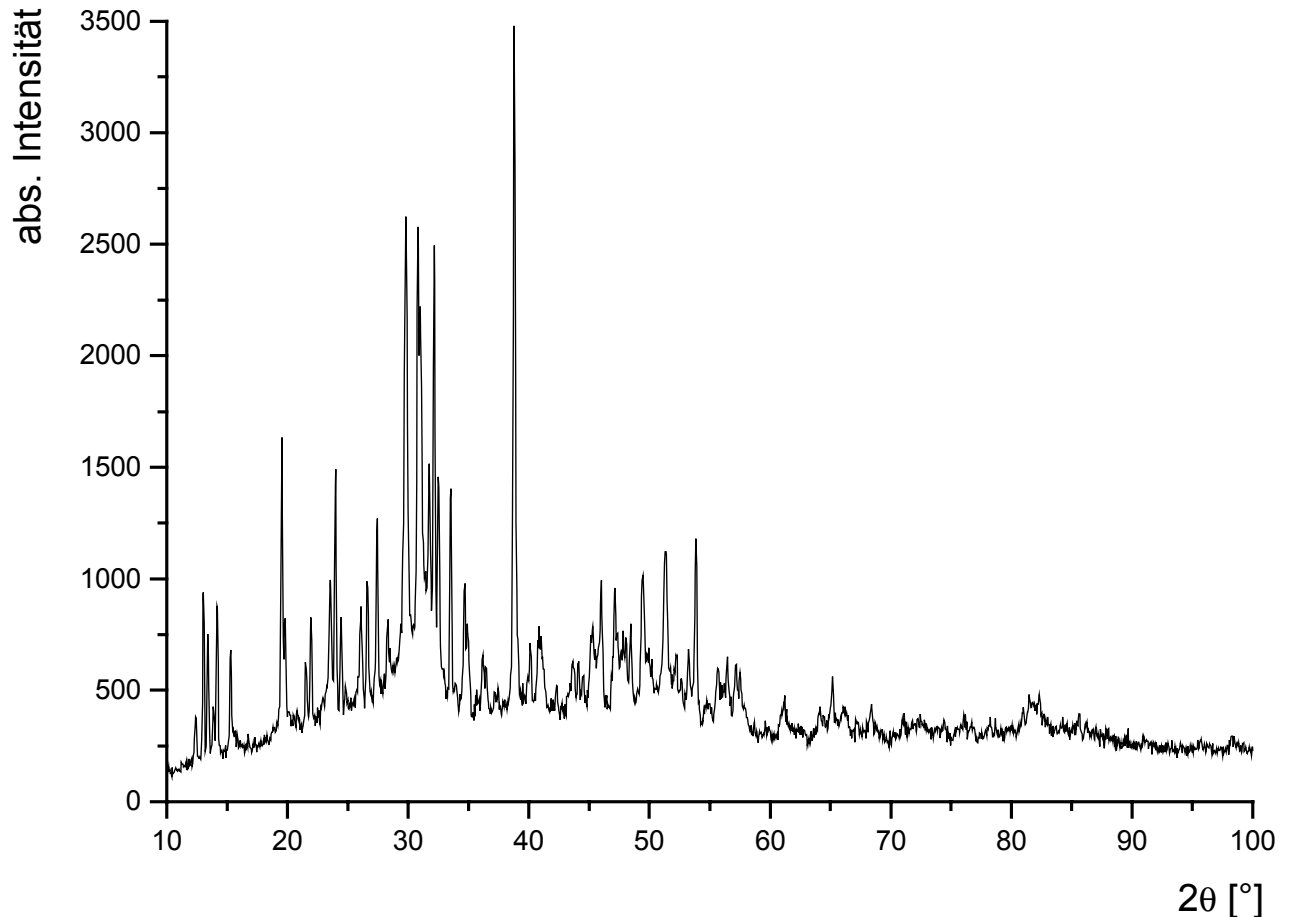


Abb. 20 Pulverdiffraktogramm des Produktgemisches eines Ansatzes aus Cr, Sb und Se (1:1:4) erhitzt in en an Luft

Die Färbung des Amins nach dem Erhitzen, das in vielen Fällen beobachtet wurde, kann nicht gedeutet werden. Wurde das Amin alleine erhitzt, trat keine Farbänderung auf. Dies war auch der Fall, wenn Chrom(III)- oder Antimon(III)-oxid in en erhitzt wurden. Daher konnte die Möglichkeit, daß eine an der Metalloberfläche haftende Oxidschicht gelöst wurde und für die Färbung verantwortlich zeichnete, ausgeschlossen werden: Cr_2O_3 wurde nahezu vollständig aus einer farblosen Lösung zurückerhalten. In einem Versuch mit Sb_2O_3 bildeten sich gelartige, farblose Schleier, die nicht isoliert werden konnten. Die Ausbeute an Sb_2O_3 betrug 96 %.

Untersuchungen unter Solvothermalbedingungen

Die Ergebnisse, die unter solvothermalen Reaktionsbedingungen erhalten wurden, glichen in nahezu allen Fällen den Beobachtungen, die unter atmosphärischen Bedingungen gemacht wurden. Chrom und Antimon konnten zu jeweils mehr als 98 % unverändert aus einer orangefarbenen bzw. gelben Lösung zurückgewonnen werden. Von einer Selenprobe lösten sich ca. 40 % in dem Amin, das sich im Laufe der Reaktion orange färbte, und aus dem bei Luftzutritt ein rotes, amorphes Pulver ausfiel.

Antimon und Selen (2:3) reagierten zu Sb_2Se_3 , das aus einer orangefarbenen Mutterlauge abgetrennt werden konnte. Eine neue Verbindung wurde aus einem Ansatz von Chrom und Selen im molaren Verhältnis 2:3 in Form schwarzer, stark verwachsener Kristalle neben einer geringen Menge nicht umgesetzten Chroms erhalten. Die Kristalle eigneten sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse. Das Pulverdiffraktogramm deutet auf eine trikline Symmetrie hin (Abb. 21). Eine vollständige Indizierung der Reflexe und damit eine Bestimmung der Gitterparameter war allerdings nicht möglich, da die Auflösung des Diffraktometers nicht ausreichte, um überlappende Reflexe ausreichend voneinander zu trennen. Für eine erfolgreiche Indizierung eines Pulverdiffraktogramms sind mindestens zwanzig Reflexe, deren Lage möglichst genau verfeinert wurde, notwendig. Mit dem Algorithmus von Louer konnten sukzessive trikline Zellen erhalten werden. Die mit diesen Zellen durchgeführten Gitterparameterverfeinerungen ergaben jeweils Resultate, in denen mehrere Reflexe nicht indizierbar waren. Darunter waren auch Reflexe mit erheblicher Intensität. Versuche, das Kristallsystem und die Gitterparameter mit Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop zu bestimmen, scheiterten an der thermischen Instabilität der Verbindung gegenüber dem Elektronenstrahl.

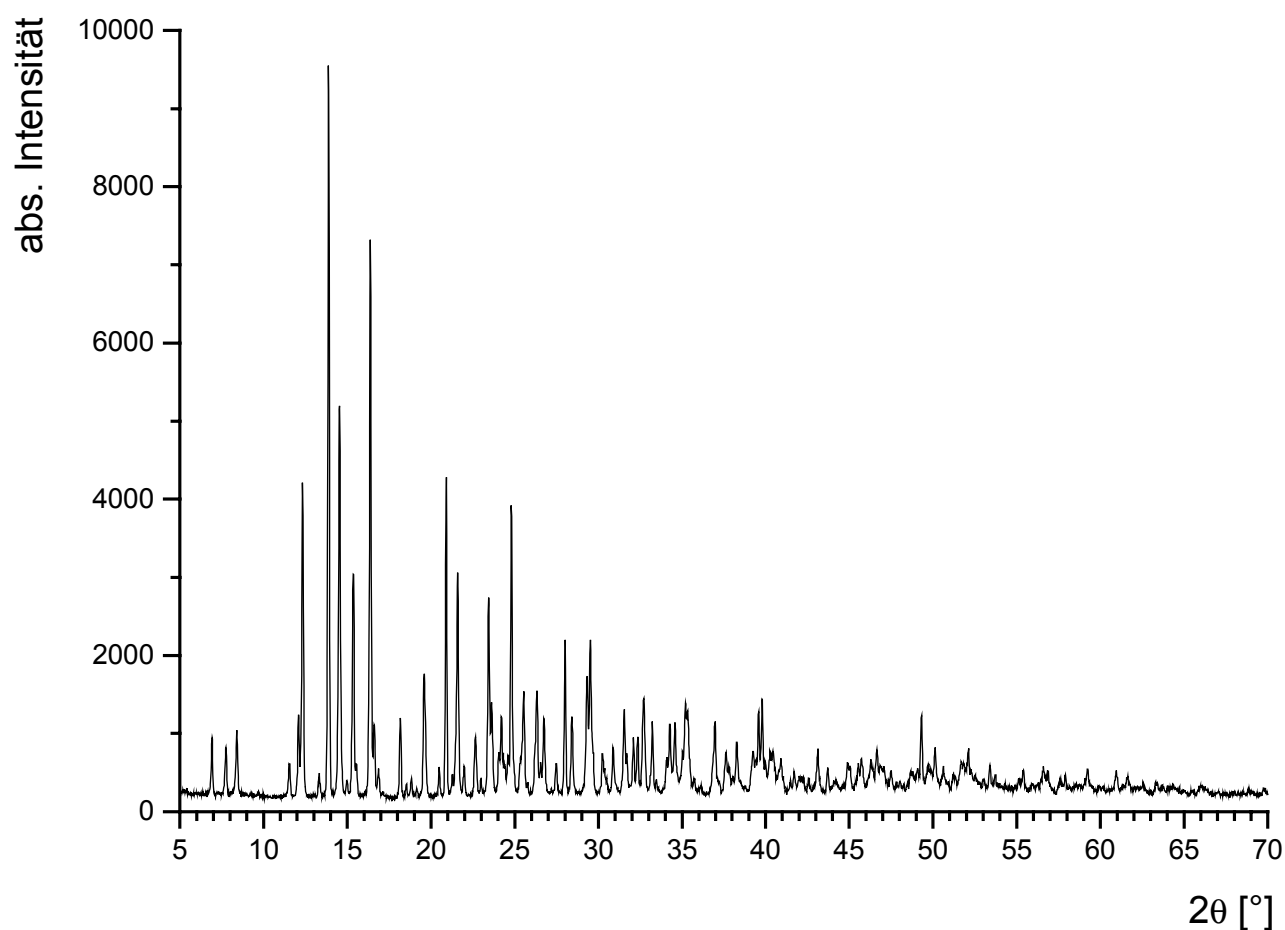


Abb. 21 Pulverdiffraktogramm von $\text{Cr(en)}_2\text{Se}_4$

Eine vollständige Analyse der luftstabilen Kristalle ergab als formale Zusammensetzung $\text{Cr(en)}_2\text{Se}_4$. Cr und Se wurden mit AAS bestimmt, der organische Anteil mit einer C,H,N-Analyse. In einem DTA-TG-Experiment unter Argon wurde ein Massenabbau von 23.8 % bis $T = 571 \text{ K}$ gefunden (Abb. 22). Der theoretische Massenverlust für die Emission von zwei en-Molekülen beträgt 24.6 %. Die endotherme Zersetzung verläuft in mehreren Schritten mit Maxima bei $T = 550 \text{ K}$ und $T = 558 \text{ K}$. Im Pulverdiffraktogramm des grauen DTA-Rückstandes, der bei $T = 675 \text{ K}$ erhalten wurde, sind breite Reflexe von Cr_2Se_3 zu erkennen (Abb. 23). Der scharfe Reflex bei $44.41^\circ 2\theta$ stammt von in der Synthese nicht umgesetztem Cr-Metall, das als Verunreinigung an den Kristallen haftete. Bei ca 600 K setzt ein "schleichender" Masseverlust ein, welcher bis zur Endtemperatur von 675 K nicht abgeschlossen ist.

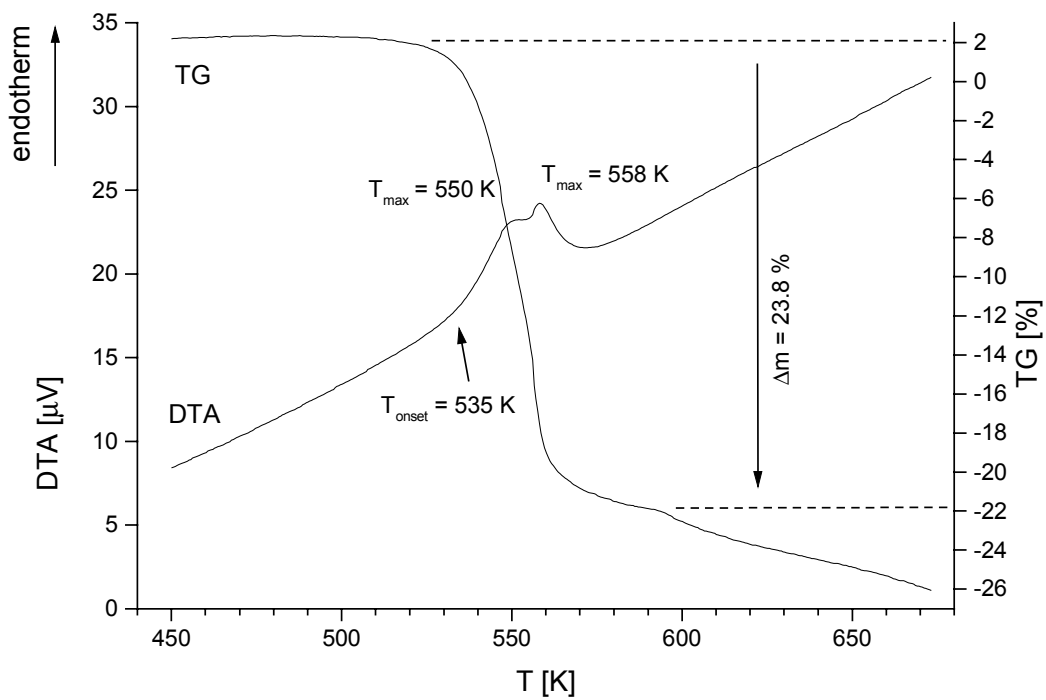


Abb. 22 DTA-TG-Kurven von $\text{Cr(en)}_2\text{Se}_4$ -Kristallen unter Argon

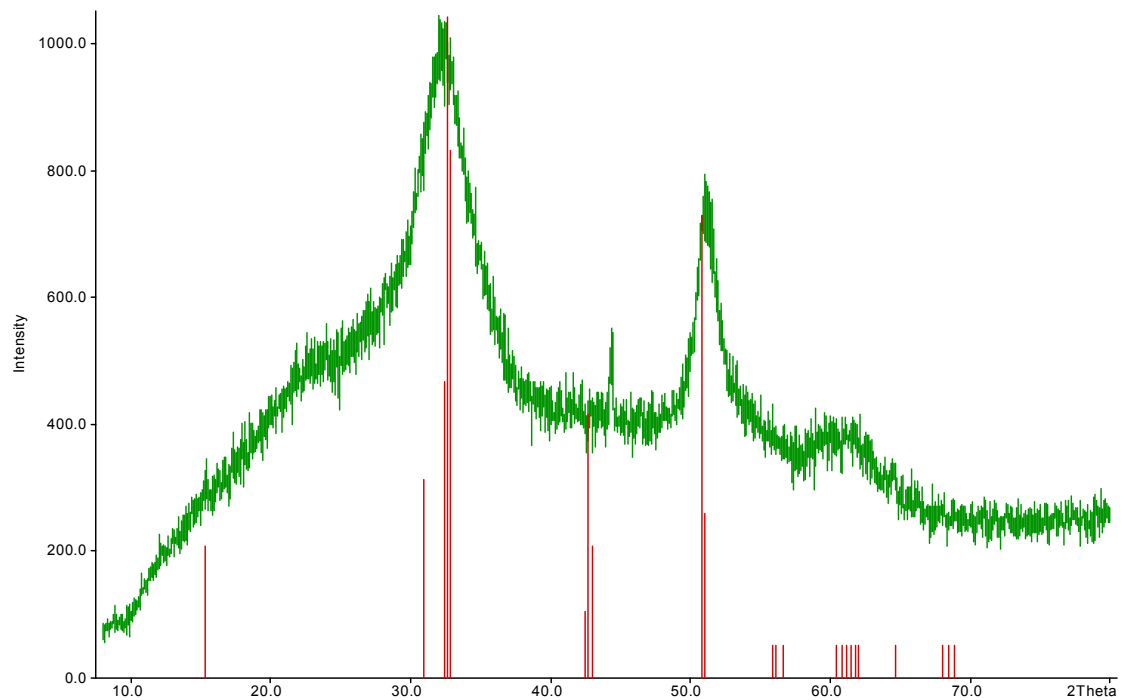


Abb. 23 Pulverdiffraktogramm des DTA-TG-Rückstands von $\text{Cr(en)}_2\text{Se}_4$ unter Argon. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Reflexlagen von Cr_2Se_3 [23-930].

2.2 Tris(1,2-ethandiamin)chrom(III)-tetraselenoantimonat(V), $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$

Darstellung

Die Verbindung wurde aus 40.5 mg $\text{Cr}(\text{en})_2\text{Se}_4$ (0.083 mmol) und 10.1 mg Sb (0.083 mmol) in 1.5 cm³ en in sieben Tagen bei 423 K synthetisiert. Es wurden orangefarbene Polyeder mit einer Ausbeute von 75 % erhalten (bezogen auf Sb), die mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Die Verbindung ist beständig an der Luft, zersetzt sich jedoch wie alle $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ -Salze langsam unter Lichteinwirkung ^[93]. Eine C,H,N-Analyse bestätigte den organischen Anteil (C berechnet 10.8%, gefunden 10.6%, N ber. 12.5%, gef. 12.5%, H ber. 3.6%, gef. 3.4%).

Von der Verbindung $\text{Cr}(\text{en})_2\text{Se}_4$, die während der zuvor beschriebenen Experimente zur Untersuchung des Reaktionspfades der Synthese von $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4 \cdot \text{en}$ isoliert werden konnte, wurde angenommen, daß es ein Zwischenprodukt dieser Synthese ist. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde es in einer weiteren Reaktion mit Sb in en umgesetzt. Als Produkt wurde nicht $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4 \cdot \text{en}$ sondern $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$ erhalten. Dies ist vermutlich auf die von der Synthese der Verbindung $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4 \cdot \text{en}$ abweichenden Reaktionsbedingungen zurückzuführen. So ist elementares Selen zur Aktivierung von Antimon durch Bildung von Antimonpolyselenid notwendig. Es ist mit dieser Synthese erstmals gelungen, wasserfreies $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$ darzustellen. Die Synthese des Dihydrats wurde 1939 in der Literatur beschrieben, kristallographische Daten zu der Verbindung liegen nicht vor ^[24].

Kristallstruktur

$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2bc$ (Int. Tables Nr. 106) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wichtige kristallographische Daten finden sich in Tabelle 6. Vollständige Listen zur Datensammlung, Strukturverfeinerung, Atomkoordinaten etc. sind im Anhang zusammengestellt.

Tabelle 6 Kristallographische Daten von $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$ (T = 180 K)

a = 1591.3 (1) pm	Z = 8
c = 1401.2 (1) pm	P4 ₂ bc
V = 3548.0 (1) · 10 ⁶ pm ³	ρ _{röntg.} = 2.51 g/cm ³

Die Struktur wird aus verzerrt oktaedrischen $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ - und verzerrt tetraedrischen SbSe_4^{3-} -Ionen aufgebaut (Abb. 24). Die Cr-N-Abstände reichen von 206.7(5) pm bis 208.2(5) pm und werden auch in anderen $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen gefunden ^[94 a-g]. In den $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kationen werden Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie mit N–Cr–N-Winkeln von 81.8(2)°-94.5(2)° bzw. 170.8(2)°-172.9(2)° beobachtet (Tab. 7). Die Sb–Se-Abstände von 245.45(7) pm - 247.42(8) pm sowie die Se–Sb–Se-Winkel zwischen 105.2(1)° und 114.4(1)° liegen im üblichen Bereich für ein SbSe_4^{3-} -Ion. Die Selenatome Se(1) und Se(4) weisen mit 251.4(1) pm bzw. 259.5(1) pm sehr kurze Abstände zu Wasserstoffatomen von Aminogruppen auf, die dazugehörigen Winkel Se(1)---H9N–N(5) und Se(4)---H3N–N(2) sind mit 172.0(1)° bzw. 165.3(1)° nahezu linear. Diese Beobachtungen deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin.

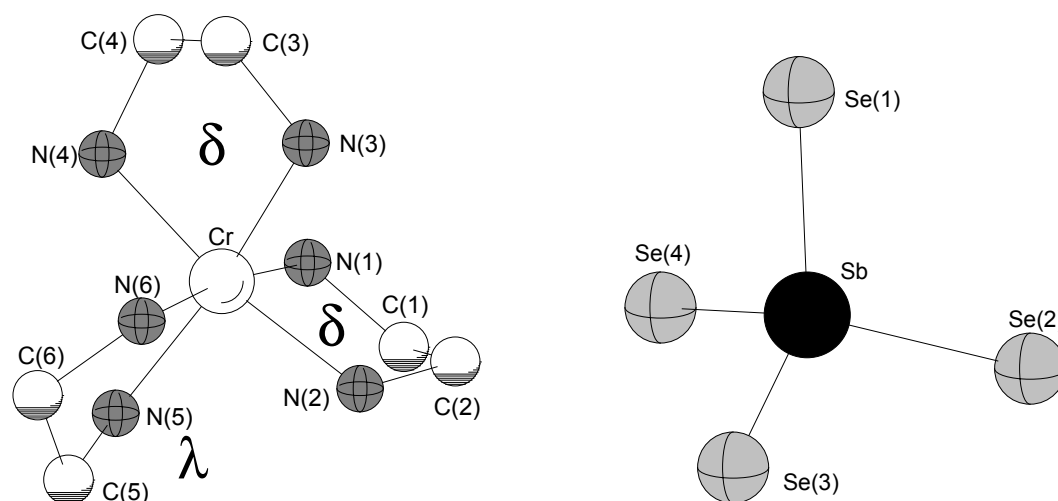


Abb. 24 $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kation mit $1e^2ob-\Lambda(\delta\delta\lambda)$ -Konformation und SbSe_4^{3-} -Anion in $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$ (ohne Wasserstoffatome)

Tabelle 7 Bindungslängen und -winkel in $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$ [pm, °]

Cr - N(2)	206.7 (5)	Cr - N(3)	206.7 (5)
Cr - N(5)	206.9 (5)	Cr - N(6)	207.6 (5)
Cr - N(1)	207.8 (5)	Cr - N(4)	208.2 (5)
N(1) - C(1)	147.8 (8)	C(1) - C(2)	150.1 (10)
C(2) - N(2)	149.4 (8)	N(3) - C(4)	149.6 (7)
C(3) - N(4)	148.6 (7)	C(3) - C(4)	150.3 (8)
N(5) - C(5)	148.2 (8)	C(5) - C(6)	150.1 (9)
C(6) - N(6)	149.5 (8)		
Sb - Se(2)	245.5 (8)	Sb - Se(3)	246.6 (8)
Sb - Se(1)	247.2 (8)	Sb - Se(4)	247.4 (9)
N(2) - Cr - N(3)	90.7 (2)	N(2) - Cr - N(5)	94.2 (2)
N(3) - Cr - N(5)	170.8 (2)	N(2) - Cr - N(6)	91.8 (2)
N(3) - Cr - N(6)	90.7 (2)	N(5) - Cr - N(6)	81.8 (2)
N(2) - Cr - N(1)	82.7 (2)	N(3) - Cr - N(1)	93.8 (2)
N(5) - Cr - N(1)	94.3 (2)	N(6) - Cr - N(1)	172.9 (2)
N(2) - Cr - N(4)	170.9 (2)	N(3) - Cr - N(4)	82.7 (2)
N(5) - Cr - N(4)	92.8 (2)	N(6) - Cr - N(4)	94.5 (2)
N(1) - Cr - N(4)	91.5 (2)	C(1) - N(1) - Cr	110.2 (4)
N(1) - C(1) - C(2)	108.2 (5)	N(2) - C(2) - C(1)	108.7 (5)
C(2) - N(2) - Cr	107.9 (4)	C(4) - N(3) - Cr	109.4 (3)
N(4) - C(3) - C(4)	108.2 (4)	N(3) - C(4) - C(3)	107.5 (4)
C(3) - N(4) - Cr	108.2 (3)	C(5) - N(5) - Cr	110.3 (4)
N(5) - C(5) - C(6)	107.9 (5)	N(6) - C(6) - C(5)	107.5 (5)
C(6) - N(6) - Cr	109.9 (4)		
Se(2) - Sb - Se(3)	112.3 (1)	Se(2) - Sb - Se(1)	111.8 (3)
Se(3) - Sb - Se(1)	105.2 (1)	Se(2) - Sb - Se(4)	106.9 (4)
Se(3) - Sb - Se(4)	114.4 (1)	Se(1) - Sb - Se(4)	106.3 (4)

2.3 Tris(1,2-ethandiamin)(mangan,eisen)-tetraselenoantimonat(V)- Ethanaminammonium, $[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$

Darstellung

Orangebraune Nadeln von $[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ wurden aus Gemischen von 27.4 mg Mn (0.5 mmol), 27.8 mg Fe (0.5 mmol), 121.8 mg Sb (1 mmol) und 315.8 mg Se (4 mmol) in 3 cm³ en bei 413 K in 7 d synthetisiert. Die phasenrein erhaltenen Kristalle (Ausb. 70 % bezogen auf Sb) wurden mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist nicht luftbeständig. Das Mn:Fe-Verhältnis wurde mit AAS bestimmt, der organische Anteil durch C,H,N-Analysen ermittelt (C berechnet 9.8%, gefunden 10.3%, N ber. 11.4%, gef. 11.2%, H ber. 3.3%, gef. 3.5%). Eine Änderung des Mn-Fe-Verhältnisses bei der Einwaage blieb ohne Einfluß auf das gebildete Produkt.

Kristallstruktur

$[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ kristallisiert mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Int. Tables Nr. 2). Tabelle 8 gibt die wichtigsten kristallographischen Daten wider. Vollständige Listen zur Datensammlung, Strukturverfeinerung, Atomkoordinaten etc. sind im Anhang zusammengestellt. Die Position des Übergangsmetalls wurde zu 21 % mit Mangan und 79 % mit Eisen besetzt. Das Kohlenstoffatom C(1) ist in zwei Positionen ungeordnet und wurde mit einem 60:40-Splitmodell verfeinert.

Tabelle 8 Kristallographische Daten von $[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ (T = 293 K)

a = 895.7 (2) pm	$\alpha = 104.9 (1)^\circ$	Z = 2
b = 969.4 (2) pm	$\beta = 92.5 (1)^\circ$	$\rho_{\text{röntg.}} = 2.17 \text{ g/cm}^3$
c = 1441.6 (3) pm	$\gamma = 110.2 (1)^\circ$	
V = 1123.0 (1) $\cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$P\bar{1}$	

Die Struktur wird aus isolierten Kationen des Mangan(II)- bzw. Eisen(II)-Aminkomplexes, Tetraselenoantimonat(V)-Anionen sowie einfach protonierten en-Molekülen aufgebaut (Abb. 25). Die M-N-Abstände von 222.0(4) pm - 225.1(3) pm in den verzerrt oktaedrischen Komplexkationen entsprechen denen anderer $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplexe, übliche Fe-N-Abstände in $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplexen sind mit 216.1 – 222.6 pm geringfügig kürzer ^[95 a-c, 9 c]. Die beobachteten N–M–N-Winkel von 77.8(2)°-97.2(2)° bzw 169.0(2)°-170.2(2)° weisen auf eine stark verzerrte oktaedrische Koordination des Zentralatoms hin (Tab. 9). Das tetraedrische SbSe_4^{3-} -Anion weist mit Sb–Se-Abständen von 247.1(8) pm - 247.9(2) pm und Winkeln von 106.4(1)°-112.1(1)° keine Auffälligkeiten auf.

Es werden zwei kurze Se-H-Abstände gefunden, die geringer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Selen und Wasserstoff sind (Se(3)–H4N 261.5(1) pm und Se(4)–H8N 281.9(1) pm). Die Winkel Se(3)---H4N–N(2) und Se(4)---H8N–N(4) sind mit 159.9(1)° bzw. 163.5(1)° nahezu linear. Diese Geometrieparameter deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin.

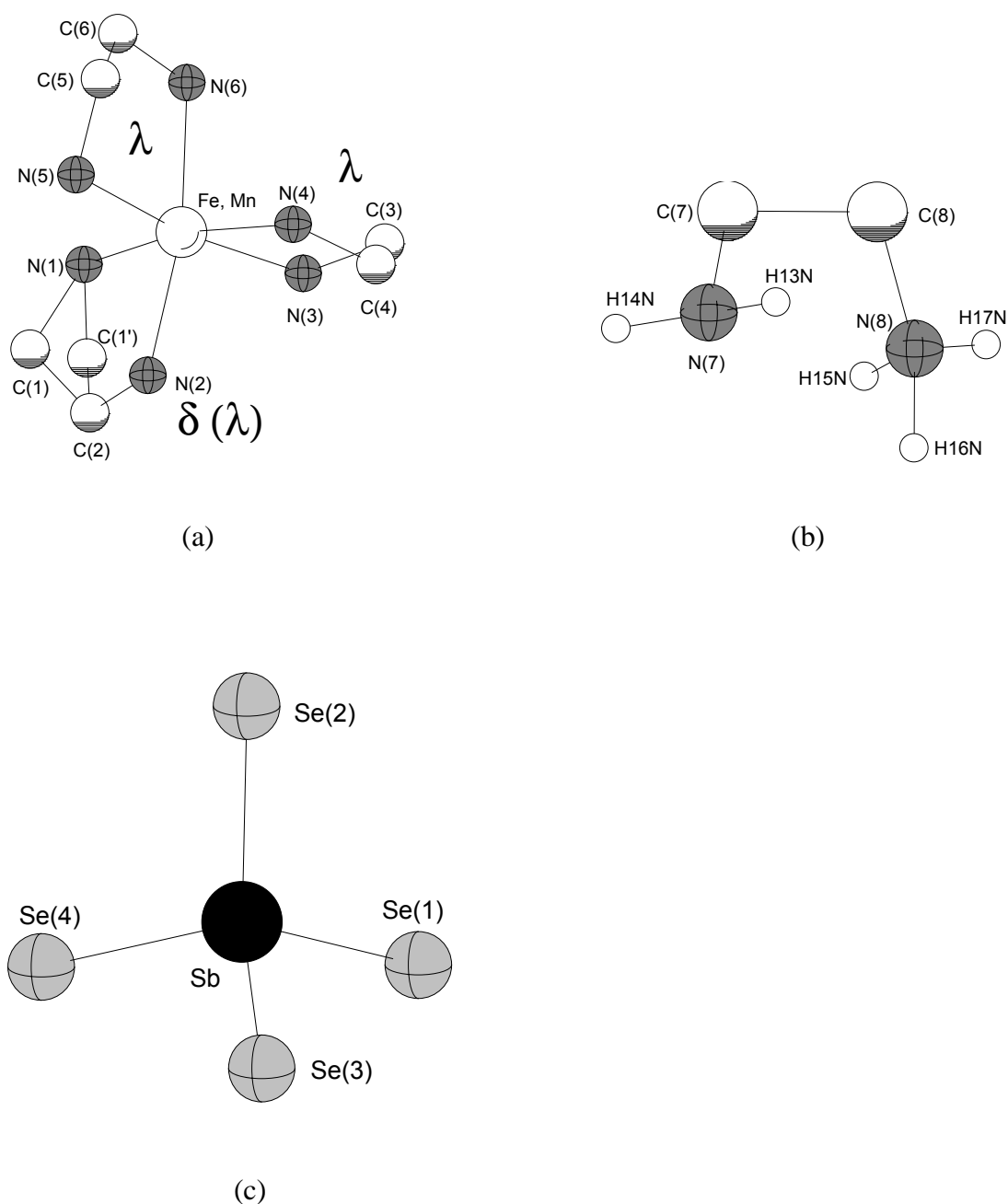


Abb. 25 $[\text{Mn,Fe(en)}_3]^{2+}$ -Kation mit Splitlage des Kohlenstoffatoms C(1) (a), monoprotoniertes en-Molekül (b) und SbSe_4^{3-} -Anion in $[\text{Mn}_{0,21}\text{Fe}_{0,79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ (ohne Wasserstoffatome). Bei Betrachtung der Kohlenstofflage C(1) resultiert eine $\text{le}^2\text{-ob-}\Delta(\delta\lambda\lambda)$ -Konformation, für die C(1')-Position eine $\text{le}^3\text{-}\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ -Konformation.

Tabelle 9 Bindungslängen und -winkel in $[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ [pm, °]

Mn - N(1)	222.0 (4)	Mn - N(2)	222.5 (3)
Mn - N(3)	224.6 (3)	Mn - N(6)	225.0 (3)
Mn - N(4)	225.0 (3)	Mn - N(5)	225.1 (4)
Sb - Se(3)	247.1 (1)	Sb - Se(1)	247.2 (1)
Sb - Se(4)	247.7 (1)	Sb - Se(2)	247.9 (1)
N(1) - C(1')	141.6 (2)	N(1) - C(1)	159.6 (9)
C(1) - C(2)	137.5 (1)	C(1') - C(2)	160.1 (2)
C(2) - N(2)	145.4 (6)	N(3) - C(3)	146.3 (6)
C(3) - C(4)	149.4 (7)	C(4) - N(4)	146.9 (6)
N(5) - C(5)	147.6 (5)	C(5) - C(6)	150.3 (6)
C(6) - N(6)	146.4 (5)	N(7) - C(7)	143.1 (6)
C(7) - C(8)	151.7 (7)	C(8) - N(8)	147.4 (5)
Sb - Se(3)	247.1 (8)	Sb - Se(1)	247.2 (1)
Sb - Se(4)	247.7 (2)	Sb - Se(2)	247.9 (2)
N(1) - Mn - N(2)	79.2 (2)	N(1) - Mn - N(3)	93.7 (2)
N(2) - Mn - N(3)	92.1 (2)	N(1) - Mn - N(6)	94.8 (2)
N(2) - Mn - N(6)	169.2 (2)	N(3) - Mn - N(6)	97.2 (2)
N(1) - Mn - N(4)	169.0 (2)	N(2) - Mn - N(4)	93.6 (2)
N(3) - Mn - N(4)	78.1 (2)	N(6) - Mn - N(4)	93.7 (2)
N(1) - Mn - N(5)	95.1 (2)	N(2) - Mn - N(5)	93.8 (2)
N(3) - Mn - N(5)	170.2 (2)	N(6) - Mn - N(5)	77.8 (2)
N(4) - Mn - N(5)	93.7 (2)	C(1') - N(1) - C(1)	48.0 (7)
C(1') - N(1) - Mn	110.7 (5)	C(1) - N(1) - Mn	102.9 (4)
C(2) - C(1) - N(1)	109.8 (6)	N(1) - C(1') - C(2)	107.5 (8)
C(1) - C(2) - N(2)	112.0 (5)	C(1) - C(2) - C(1')	48.4 (6)
N(2) - C(2) - C(1')	116.5 (5)	C(2) - N(2) - Mn	109.4 (3)
C(3) - N(3) - Mn	108.1 (3)	N(3) - C(3) - C(4)	109.8 (4)
N(4) - C(4) - C(3)	111.3 (3)	C(4) - N(4) - Mn	108.8 (3)
C(5) - N(5) - Mn	106.4 (2)	N(5) - C(5) - C(6)	109.5 (3)
N(6) - C(6) - C(5)	110.8 (3)	C(6) - N(6) - Mn	110.5 (2)
N(7) - C(7) - C(8)	111.6 (4)	N(8) - C(8) - C(7)	112.0 (3)
Se(3) - Sb - Se(1)	106.4 (1)	Se(3) - Sb - Se(4)	106.8 (1)
Se(1) - Sb - Se(4)	111.4 (1)	Se(3) - Sb - Se(2)	109.0 (1)
Se(1) - Sb - Se(2)	112.1 (1)	Se(4) - Sb - Se(2)	110.9 (1)

Tabelle 10 gibt einen Überblick über die Gitterparameter der drei isostrukturellen Verbindungen $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ ^[87], $[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ und $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ ^[19], die erwartungsgemäß mit den unterschiedlichen Ionenradien von Mn^{2+} und Fe^{2+} abnehmen.

Tabelle 10 Gitterparameter, Zellvolumen und berechnete Dichte der Verbindungen $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ ^[87], $[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ und $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ ^[19] (alle Daten für T = 293 K)

	$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$	$[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$	$[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$
a [pm]	898.1 (4)	895.7 (2)	891.6 (2)
b [pm]	972.0 (3)	969.4 (2)	967.9 (2)
c [pm]	1445.1 (4)	1441.6 (3)	1434.5 (4)
α [°]	104.8 (1)	104.9 (1)	104.7 (1)
β [°]	92.4 (1)	92.5 (1)	92.5 (1)
γ [°]	110.6 (1)	110.2 (1)	110.1 (1)
V [10^6 pm^3]	1129.1 (1)	1123.0 (1)	1112.4 (1)
$\rho_{\text{röntg.}}$ [g/cm^3]	2.16	2.17	2.24

2.4 Aquatris(1,2-ethandiamin)(tetraselenoantimonato)Cer(III), $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$

Darstellung

Gelbe quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ce}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$ wurden bei einer Synthese aus 109.1 mg (0.24 mmol) $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 64.3 mg (0.52 mmol) Sb und 128 mg (1.6 mmol) Se in 2 cm^3 en bei 433 K in 8 d erhalten. Die geschätzte Ausbeute lag bei 5 % neben nicht umgesetztem Cercarbonat. Das Produkt wurde mit 30 %igem wässrigen Ethanol und absolutem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung ist nicht luftstabil. Um eine Erhöhung der Ausbeute zu erreichen, wurden in 28 Versuchen die Ce-Quelle und das Lösungsmittel variiert. Dabei wurden elementares Cer oder Cer(III)-oxid bzw. verdünnte wässrige, methanolische und ethanolische en-Lösungen eingesetzt. Zusätzlich wurden die Parameter Temperatur und Reaktionsdauer in einem weiten Bereich variiert. Bei den verdünnten Aminlösungen konnte die Bildung geringer Mengen an Sb_2Se_3 neben

$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden. Aus Ansätzen mit Ce oder Ce_2O_3 konnten Ce und Sb unverändert isoliert werden, Ce_2O_3 und Se lösten sich teilweise.

Kristallstruktur

$[\text{Ce}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Int. Tables Nr. 62). Die wesentlichen kristallographischen Daten finden sich in Tabelle 11. Vollständige Listen zur Datensammlung, Strukturverfeinerung, Atomkoordinaten etc. sind im Anhang zusammengestellt. Das Kohlenstoffatom C(3) ist in zwei Positionen ungeordnet und wurde mit einem 50:50-Splitmodell verfeinert.

Tabelle 11 Kristallographische Daten von $[\text{Ce}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$ (T = 150 K)

a = 961.44 (11) pm	Pnma
b = 1365.69 (20) pm	Z = 4
c = 1503.78 (20) pm	$\rho_{\text{röntg.}} = 2.61 \text{ g/cm}^3$
V = 1974.5 (5) $\cdot 10^6 \text{ pm}^3$	

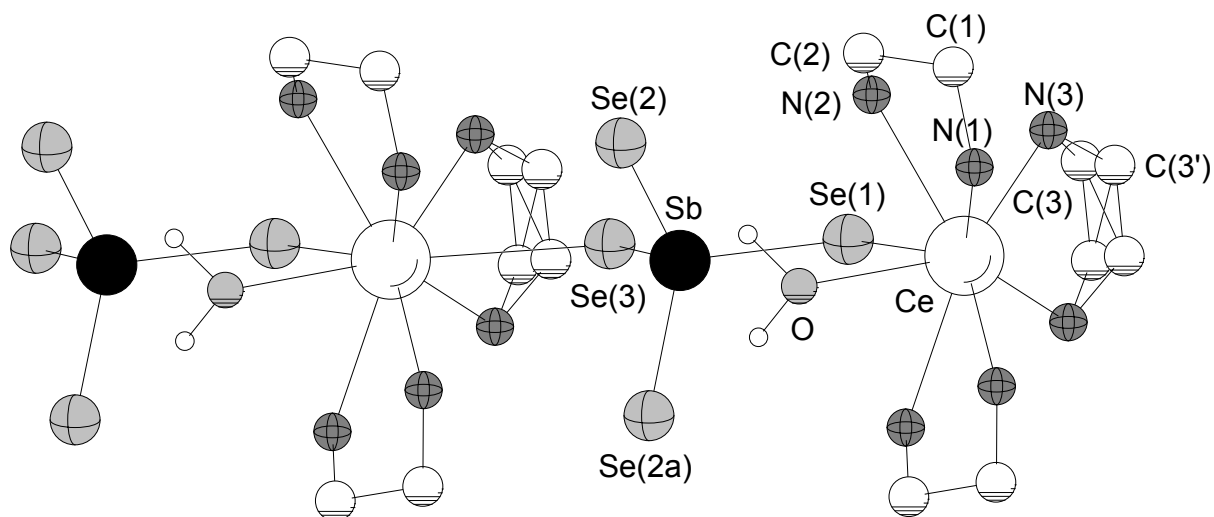


Abb. 26 Dimer von $[\text{Ce}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$ mit Splitlage des Kohlenstoffatoms C(3) (ohne Wasserstoffatome)

Tabelle 12 Bindungslängen und -winkel in $[\text{Ce}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$ [pm, °]

Ce - N(1)	266.4 (3)	Ce - N(2)	266.9 (3)
Ce - N(3)	270.3 (3)	Ce - O	269.0 (4)
Ce - Se(1)	312.5 (7)	Ce - Se(3)	318.4 (7)
Sb - Se(3)	245.3 (7)	Sb - Se(1)	245.6 (6)
Sb - Se(2)	246.7 (5)	N(1) - C(1)	147.3 (4)
C(1) - C(2)	151.1 (5)	C(2) - N(2)	147.4 (4)
N(3) - C(3)	142.4(1.1)	N(3) - C(3')	146.9 (1.1)
C(3) - C(3a)	146.0(2.0)	C(3') - C(3'a)	132.0 (2.0)
O - H(10)	110.8(9.6)		
N(1a) - Ce - N(1)	73.6 (2)	N(1) - Ce - N(2)	64.3 (1)
N(1) - Ce - N(2a)	131.0 (1)	N(2) - Ce - N(2a)	130.8 (2)
N(1) - Ce - O	74.4 (1)	N(2) - Ce - O	71.4 (1)
N(1a) - Ce - N(3)	143.5 (1)	N(1) - Ce - N(3)	100.5 (1)
N(2) - Ce - N(3)	71.1 (1)	N(2a) - Ce - N(3)	128.3 (1)
O - Ce - N(3)	140.0 (1)	N(3) - Ce - N(3a)	62.5 (2)
N(1) - Ce - Se(1)	136.9 (1)	N(2) - Ce - Se(1)	73.4 (1)
O - Ce - Se(1)	85.5 (1)	N(3) - Ce - Se(1)	71.4 (1)
N(1) - Ce - Se(3)	76.0 (1)	N(2) - Ce - Se(3)	114.6 (1)
O - Ce - Se(3)	142.8 (1)	N(3) - Ce - Se(3)	67.7 (1)
Se(1) - Ce - Se(3)	131.8 (1)	Se(3) - Sb - Se(1)	103.9 (1)
Se(3) - Sb - Se(2)	111.9 (1)	Se(1) - Sb - Se(2)	110.9 (1)
Se(2) - Sb - Se(2a)	107.4 (1)	Sb - Se(1) - Ce	111.8 (1)
Sb - Se(3) - Ce	123.9 (1)	C(1) - N(1) - Ce	113.7 (2)
N(1) - C(1) - C(2)	109.4 (3)	N(2) - C(2) - C(1)	109.6 (3)
C(2) - N(2) - Ce	116.2 (1)	C(3) - N(3) - C(3')	22.2 (4)
C(3) - N(3) - Ce	118.4 (5)	C(3') - N(3) - Ce	117.9 (5)
N(3) - C(3) - C(3a)	118.1 (4)	C(3'a) - C(3') - N(3)	120.4 (4)
H(10) - O - H(10a)	109.3 (6)		

$[\text{Ce}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$ ist eine neutrale, eindimensionale Verbindung (Abb. 26). Das Ceratom wird von drei en-Molekülen chelatisiert. Dies ist die erste Verbindung, in der Cer mit 1,2-Ethandiamin als Ligand gefunden wird. Zusätzlich ist ein Wassermolekül an das Zentralatom gebunden. Die Verknüpfung der Cerkomplexe entlang der *a*-Achse erfolgt über SbSe_4 -Einheiten als verbrückende Liganden (Abb. 27). Die Sb–Se-Abstände liegen mit 245.25(6) pm bis 246.65(4) im typischen Bereich für Sb–Se-Bindungen. Verbrückende SbSe_4 -Liganden sind bislang nur in der Verbindung $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Mn}_4(\text{en})_9(\text{SbSe}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtet worden, in der die Verknüpfung allerdings über nur ein Selenatom der SbSe_4 -Gruppe erfolgt

(Abb. 6) ^[29]. Der in Abb. 26 dargestellte Ausschnitt aus der Kette mit der Verknüpfung Chalkogen–Lanthanoid^{III}-Aminkomplex–Chalkogen–Pnictogen tritt in dieser Verbindung erstmalig auf. Die Bindungslänge Ce–Se(3) von 318.4(7) pm ist geringfügig größer als die Summe der Radien nach Shannon mit 317.6 pm. Dies kann auf einen schwachen trans-Effekt des Sauerstoffatoms zurückgeführt werden (siehe unten). Der Winkel O–Ce–Se(3) beträgt 142.8(1)°. Die neun Ligandenatome bilden ein verzerrtes, dreifach überkapptes trigonales Prisma um das Ceratom aus (Abb.28).

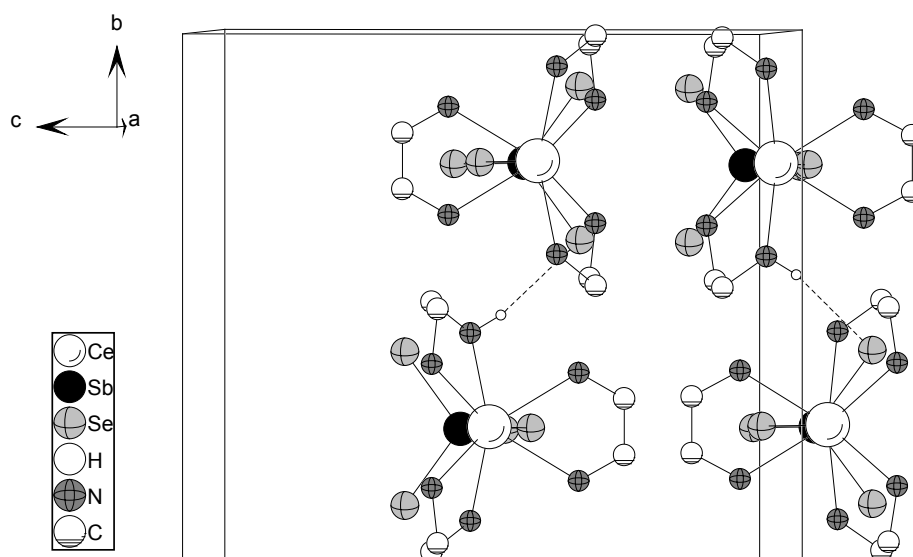


Abb. 27 Wasserstoffbrücken in Richtung der *b*-Achse zwischen den entlang [100] verlaufenden Molekülsträngen (nur an Brücken beteiligte Wasserstoffatome gezeigt)

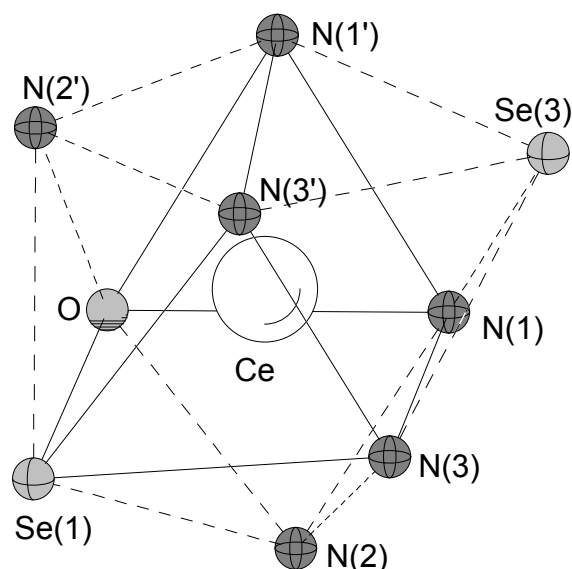


Abb. 28 dreifach überkapptes trigonales Prisma um das Ceratom in $[\text{Ce}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$

Die gefundenen Ce-N-Abstände betragen Ce-N(1) 266.4(3) pm, Ce-N(2) 266.9(3) pm und Ce-N(3) 270.3 pm. Die verlängerte Ce-N(3)-Bindung lässt sich mit den Koordinationsverhältnissen am Ceratom verstehen. Während die Winkel N(1)–Ce–O und N(2)–Ce–O 74.4° bzw. 71.4° betragen, wird für N(3)–Ce–O ein Winkel von 140° berechnet. Das Sauerstoffatom übt damit einen schwachen trans-Effekt auf die Ce–N(3)-Bindung aus, wodurch diese geschwächt wird. Mit zunehmender Linearität des Winkels wirkt sich der trans-Effekt wesentlich stärker aus, wie z. B. in $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{11}$ ^[88]. In dem $\text{Nb}_2\text{S}_{11}^{4-}$ -Anion wird zwischen zwei Schwefelatomen und dem zentralen Niobatom ein Winkel von 175.9° beobachtet. Die in trans-Stellung zu einer kurzen Nb–S-Bindung von 218.2 pm liegende Nb–S-Bindung erfährt dadurch eine starke Schwächung und verlängert sich auf 285.9 pm. Die übrigen Schwefelatome koordinieren mit Abständen von 246.2–250.4 pm an das Niobatom. Ein Vergleich der in $[\text{Ce}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$ gefundenen Ce-N-Abstände mit Literaturwerten ist nicht sinnvoll. Die Werte für Ce-N-Abstände, die in der CCDC-Datenbank ^[96] für Cer(III)-verbindungen mit Stickstoffliganden aufgeführt sind, sind nicht mit den hier erhaltenen Ce-N-Abständen vergleichbar, da das Ceratom in diesen Fällen eine höhere Koordination aufweist als in $[\text{Ce}(\text{SbSe}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3]$ und die Stickstoffatome Bestandteile komplexer Liganden sind, deren

Bindungsverhältnissen sich von denen in 1,2-Ethandiamin unterscheiden. So werden abhängig von der Koordination des Ceratoms und der Art des stickstoffhaltigen Liganden Werte zwischen 261.8-272.7 pm^[97], 276.9-285.1 pm^[98] bis hin zu 283.4-288.1 pm^[99] beobachtet.

Die Molekülstränge in [Ce(SbSe₄)(H₂O)(en)₃] verlaufen entlang der *a*-Achse. Zwischen den Ketten wird in Richtung der *b*-Achse eine Wasserstoffbrücke Se(2)---H3N 282.3(1) pm und Se(2)---H3N–N(2) 166.7(1)° ausgebildet (Abb. 27).

2.5 Bis[tris(1,2-ethandiamin)mangan]-pentaselenodiantimonat(III), [Mn(en)₃]₂Sb₂Se₅

Darstellung

Orangefarbene Kristalle der Verbindung [Mn(en)₃]₂Sb₂Se₅ wurden in einer typischen Synthese aus 49.5 mg (0.25 mmol) MnCl₂·4H₂O, 156.6 mg (0.25 mmol) Sb₂Te₃ und 59.2 mg (0.75 mmol) Se in 2 cm³ en bei einer Temperatur von 433 K und einer Reaktionsdauer von sieben Tagen erhalten. Die Ausbeute war mit schätzungsweise 20% gering, als Hauptphase entstand [Mn(en)₃]₂SbSe₄·enH. Daneben wurden nicht umgesetztes Sb₂Te₃ und Te erhalten, das in einer Redoxreaktion zwischen Sb₂Te₃ und elementarem Se freigesetzt wurde. Das Produktgemisch wurde mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. An der Luft ist [Mn(en)₃]₂Sb₂Se₅ ca. drei Monate stabil. Wird bei der Synthese Sb₂Se₃ anstatt von Sb₂Te₃ eingesetzt, kann kein kristallines Produkt isoliert werden. Sb₂Te₃ bzw. Sb₂Se₃ wurden mit der Motivation gewählt, gemischte selen- und tellurhaltige Chalkogenoantimonate zu synthetisieren, die aus den Elementen nicht zugänglich sind. Ein Wechsel der Anionenstruktur von isolierten Ionen zu ein- oder mehrdimensionalen Chalkogenoantimonatstrukturen war ein weiteres Ziel.

Kristallstruktur

[Mn(en)₃]₂Sb₂Se₅ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2/n mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Int. Tables Nr. 13). Wichtige kristallographische

Daten sind in Tabelle 13 aufgeführt. Vollständige Listen mit Meßparametern, Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich im Anhang.

Tabelle 13 Kristallographische Daten von $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ (T = 293 K)

a = 2000.5 (4) pm	$\beta = 107.0 (1)^\circ$
b = 902.8 (2) pm	P2/n
c = 1991.7 (5) pm	Z = 4
V = 3440.1 (1) $\cdot 10^6$ pm ³	$\rho_{\text{röntg.}} = 2.14 \text{ g/cm}^3$

Die Struktur wird aus isolierten Ionen aufgebaut (Abb. 29). In den zwei kristallographisch unabhängigen verzerrt oktaedrischen $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Ionen werden die typischen Mn-N-Abstände von 221.9-231.4 pm gefunden. N-Mn-N-Winkel von $76.3(6)^\circ$ - $103.2(6)^\circ$ bzw. $159.4(6)^\circ$ - $167.1(6)^\circ$ für das Komplexkation 1 und $75.1(5)^\circ$ - $101.6(6)^\circ$ bzw. $165.6(6)^\circ$ - $166.4(6)^\circ$ im Komplexkation 2 belegen die starke Abweichung von der ideal oktaedrischen Geometrie. Die Sb-Se-Abstände von 249.8(2)-262.3(2) pm, die in den zwei kristallographisch unabhängigen $\text{Sb}_2\text{Se}_5^{4-}$ -Ionen gefunden werden, sind in guter Übereinstimmung mit denen der analogen Eisenverbindung $[\text{Fe}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ ^[95 a].

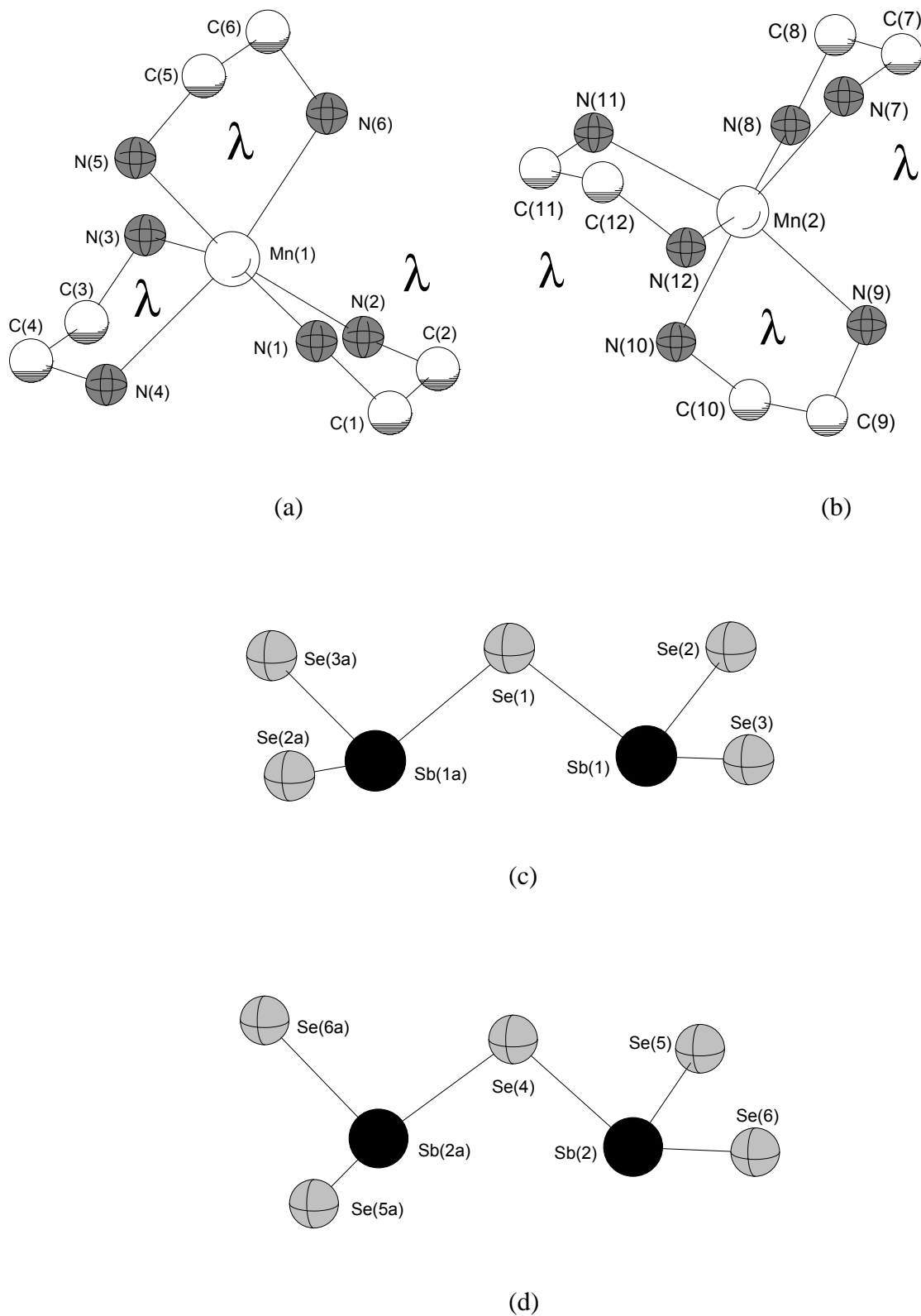


Abb. 29 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen mit $\text{lel}^3\text{-}\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ (a) und $\text{lel}^3\text{-}\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ -Konformation (b) sowie $\text{Sb}_2\text{Se}_5^{4-}$ -Anionen (c, d) in $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ (ohne Wasserstoffatome)

Tabelle 14 Bindungslängen und -winkel in $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ [pm, °]

Mn(1)-N(5)	226.1 (12)	Mn(1)-N(1)	226.6 (14)
Mn(1)-N(3)	226.6 (14)	Mn(1)-N(6)	227.7 (14)
Mn(1)-N(2)	230.0 (14)	Mn(1)-N(4)	233.4 (17)
N(1) -C(1)	147 (2)	C(1) -C(2)	145 (3)
C(2) -N(2)	148 (2)	N(3) -C(3)	140 (3)
C(3) -C(4)	158 (4)	C(4) -N(4)	141 (3)
N(5) -C(5)	149 (2)	C(5) -C(6)	150 (3)
C(6) -N(6)	145 (2)		
Mn(2)-N(12)	229.5 (16)	Mn(2)-N(7)	230.1 (15)
Mn(2)-N(10)	230.5 (14)	Mn(2)-N(9)	231.3 (16)
Mn(2)-N(11)	232.4 (18)	Mn(2)-N(8)	224.3 (16)
N(7) -C(7)	148 (3)	C(7) -C(8)	150 (3)
C(8) -N(8)	146 (3)	N(9) -C(9)	146 (2)
C(9) -C(10)	150 (3)	C(10)-N(10)	143 (3)
N(11)-C(11)	146 (3)	C(11)-C(12)	150 (3)
C(12)-N(12)	148 (3)		
Sb(1) - Se(2)	249.8 (2)	Sb(1) - Se(3)	251.0 (2)
Sb(1) - Se(1)	261.1 (2)	Sb(2) - Se(4)	262.3 (2)
Sb(2) - Se(5)	250.5 (2)	Sb(2) - Se(6)	250.6 (2)
N(5) - Mn(1) - N(1)	97.2 (6)	N(5) - Mn(1) -N(3)	97.7 (5)
N(1) - Mn(1) -N(3)	159.4 (6)	N(5) - Mn(1) -N(6)	77.4 (5)
N(1) - Mn(1) -N(6)	94.9 (6)	N(3) - Mn(1) -N(6)	102.2 (5)
N(5) - Mn(1) -N(2)	165.6 (6)	N(1) - Mn(1) -N(2)	77.7 (6)
N(3) - Mn(1) -N(2)	90.9 (5)	N(6) - Mn(1) -N(2)	89.6 (5)
N(5) - Mn(1) -N(4)	90.1 (6)	N(1) - Mn(1) -N(4)	89.5 (7)
N(3) - Mn(1) -N(4)	76.3 (6)	N(6) - Mn(1) -N(4)	167.1 (6)
N(2) - Mn(1) -N(4)	103.2 (6)	C(1) - N(1) - Mn(1)	109.2 (10)
C(2) - C(1) - N(1)	110.7 (14)	C(1) - C(2) - N(2)	113.0 (17)
C(2) - N(2) - Mn(1)	105.9 (10)	C(3) - N(3) - Mn(1)	109.7 (14)
N(3) - C(3) - C(4)	110 (2)	N(4) - C(4) - C(3)	109 (2)
C(4) - N(4) - Mn(1)	108.6 (14)	C(5) - N(5) - Mn(1)	106.6 (10)
N(5) - C(5) - C(6)	111.0 (14)	N(6) - C(6) - C(5)	108.6 (14)
C(6) - N(6) - Mn(1)	110.5 (11)		
N(8) - Mn(2) -N(7)	76.8 (6)	N(12) -Mn(2) -N(7)	89.5 (6)
N(8) - Mn(2) -N(10)	98.4 (6)	N(12) -Mn(2) -N(10)	98.1 (6)
N(7) - Mn(2) -N(10)	166.4 (6)	N(8) - Mn(2) -N(9)	95.1 (7)
N(12) -Mn(2) -N(9)	100.0 (6)	N(7) - Mn(2) -N(9)	92.5 (6)
N(10) -Mn(2) -N(9)	75.1 (5)	N(8) - Mn(2) -N(11)	90.7 (7)
N(12) -Mn(2) -N(11)	77.7 (6)	N(7) - Mn(2) -N(11)	101.6 (6)
N(10) -Mn(2) -N(11)	91.0 (6)	N(9) - Mn(2) -N(11)	165.6 (6)
C(7) - N(7) - Mn(2)	107.7 (10)	N(7) - C(7) - C(8)	108.3 (18)
N(8) - C(8) - C(7)	110.1 (16)	C(8) - N(8) - Mn(2)	109.9 (12)
C(9) - N(9) - Mn(2)	108.9 (13)	N(9) - C(9) - C(10)	113.0 (15)
N(10) -C(10) -C(9)	107.7 (16)	C(10) -N(10) -Mn(2)	110.1 (11)
C(11) -N(11) -Mn(2)	107.3 (14)	N(11) -C(11) -C(12)	113 (2)
N(12) -C(12) -C(11)	111.4 (16)	C(12) -N(12) -Mn(2)	108.6 (11)
Se(2) - Sb(1) - Se(3)	103.1 (1)	Se(2) - Sb(1) - Se(1)	99.8 (1)
Se(3) - Sb(1) - Se(1)	102.3 (1)	Sb(1) - Se(1) - Sb(1)	95.9 (1)
Se(5) - Sb(2) - Se(6)	103.4 (1)	Se(5) - Sb(2) - Se(4)	102.4 (1)
Se(6) - Sb(2) - Se(4)	101.8 (1)	Sb(2) - Se(4) - Sb(2)	91.4 (1)

Eine Sorte der kristallographisch verschiedenen Anionen orientiert sich entlang der *a*-Achse, die andere Sorte entlang der *c*-Achse (Abb. 30). Zwischen zwei Selenatomen der Anionen und Aminwasserstoffatomen werden kurze Se---H-Abstände und Se---H-N-Winkel beobachtet, die auf Wasserstoffbrücken deuten (Tab. 15).

Tabelle 15 Geometrieparameter der Se---H-Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$

Se(2) --- H5N	270.1(1) pm	Se(2) --- H5N – N(3)	165.6 (1)°
Se(3) --- H18N	273.4(1) pm	Se(3) --- H18N – N(9)	165.7 (1)°
Se(5) --- H10N	276.9(1) pm	Se(5) --- H10N – N(5)	155.9 (1)°
Se(5) --- H24N	275.6(1) pm	Se(5) --- H24N – N(12)	168.0 (1)°
Se(6) --- H11N	273.4(1) pm	Se(6) --- H11N – N(6)	170.6 (1)°
Se(6) --- H12N	278.3(1) pm	Se(6) --- H12N – N(6)	155.2 (1)°

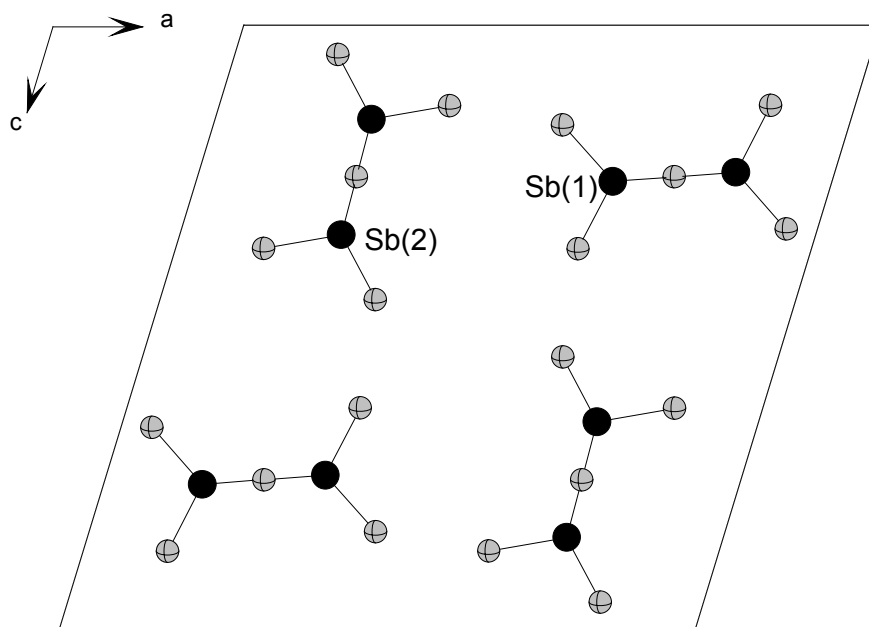


Abb. 30 Ausrichtung der zwei kristallographisch unabhängigen $\text{Sb}_2\text{Se}_5^{4-}$ -Anionen entlang der *a*- und *c*-Achse

2.6 Tris(1,2-ethandiamin)mangan-triselenid, $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$

Darstellung

Dunkelrote, an der Luft nicht stabile feine Nadeln und Polyeder von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ wurden aus 32 mg (0.25 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 126 mg (0.25 mmol) Cs_2Se_3 und 59 mg (0.75 mmol) Se in 2 cm³ 1,2-Ethandiamin bei einer Temperatur von 433 K und einer Reaktionszeit von 7 d erhalten, als Nebenphase wurde in geringer Menge CsCl isoliert. Das Produkt (Ausb. 28 % bezogen auf $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurde mit entgastem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Statt Cs_2Se_3 konnten auch andere Alkalitriselenide, -diselenide oder -pentaselenide ohne Auswirkung auf die Produktbildung eingesetzt werden. An Luft trat innerhalb von sieben Tagen Zersetzung ein, beim Zerkleinern wurden die Kristalle ebenfalls zerstört. In den Zersetzungsrückständen konnte jeweils elementares Selen mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden, zusätzlich waren vier schwache Reflexe mit den d-Werten [pm] 913, 752, 468 und 322 zu beobachten (Abb. 31). Eine Identifizierung dieser Zersetzungsprodukte gelang bisher nicht.

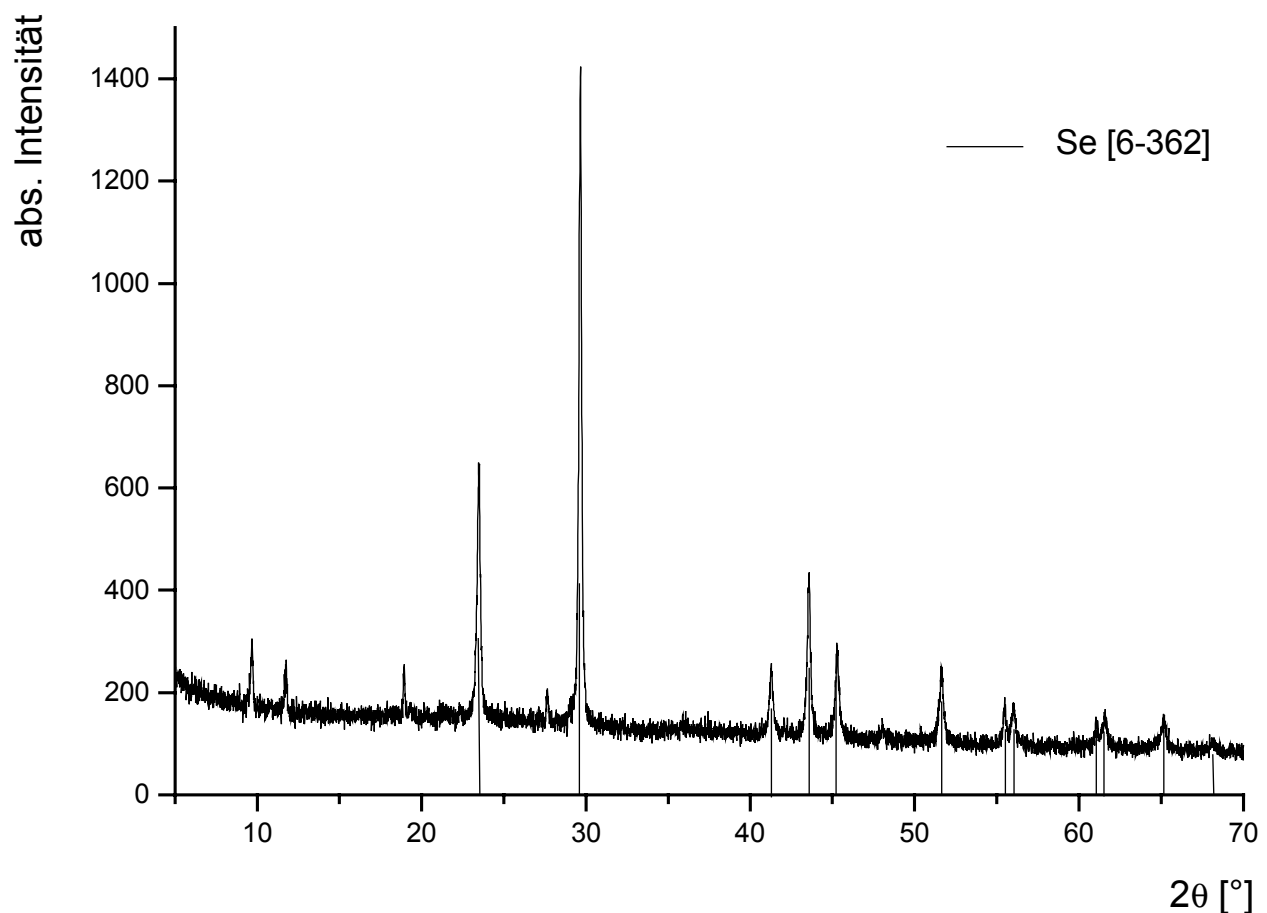


Abb. 31 Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$. Die vier zusätzlichen Reflexe haben die d -Werte 913, 752, 468 und 322 [pm]

Kristallstruktur

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn (Int. Tables Nr. 60) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wichtige kristallographische Angaben sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16 Kristallographische Daten von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ ($T = 293 \text{ K}$)

$a = 1149.4(1) \text{ pm}$	Pbcn
$b = 1506.8(2) \text{ pm}$	$Z = 4$
$c = 936.0(1) \text{ pm}$	$\rho_{\text{röntg.}} = 1.94 \text{ g/cm}^3$
$V = 1621.0(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	

Die Struktur wird aus isolierten $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen, die auf einem Inversionszentrum liegen, sowie Se_3^{2-} -Anionen, deren zentrales Selenatom auf einer zweizähligen Drehachse liegt, aufgebaut (Abb. 32). Die Mn-N-Abstände in den verzerrt oktaedrischen $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Ionen liegen mit 226.0(2) pm bis 228.8(2) pm im üblichen Bereich für Stickstoff-Mangan-Abstände in en-Komplexen, wie sie auch in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}^{[87]}$, $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ (Kap. 2.5), $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ und $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$ (s. unten) gefundenen wurden. Die Se_3^{2-} -Anionen haben die erwartete V-Form. Als Folge des im Vergleich zu anderen Triseleniden sehr kleinen Se–Se-Abstandes von 234.0(1) pm wird eine Aufweitung des Se–Se–Se-Winkels auf den relativ großen Wert von $104.7(1)^\circ$ beobachtet (Tab. 18).

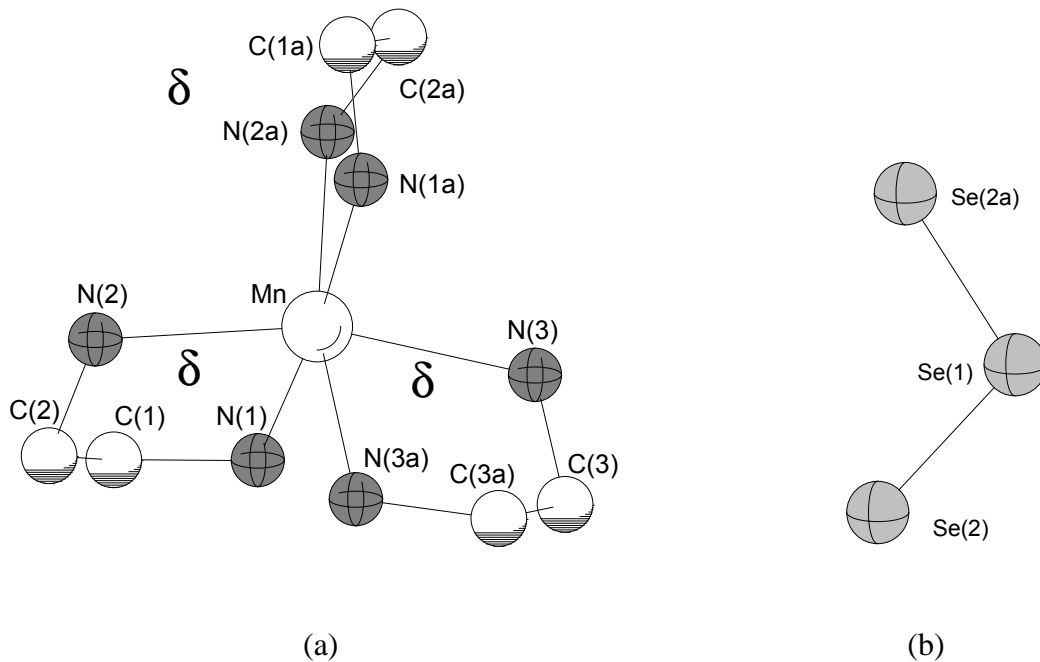


Abb. 32 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation mit $\text{1e1}^3\text{-}\Lambda(\delta\delta\delta)$ -Konformation (a) und Se_3^{2-} -Anion (b) in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$

Tabelle 17 Bindungslängen und -winkel in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ [pm, °]

Mn - N(1)	228.7 (2)	Mn - N(2)	226.0 (2)
Mn - N(3)	228.8 (2)	N(1) - C(1)	146.5 (4)
C(1) - C(2)	151.0 (4)	C(2) - N(2)	147.4 (4)
N(3) - C(3)	146.5 (4)	C(3) - C(3)	150.6 (7)
Se(1) - Se(2)	234.0 (1)		
N(2) - Mn - N(2a)	98.5 (2)	N(2) - Mn - N(1a)	99.1 (1)
N(2) - Mn - N(1)	77.4 (1)	N(1) - Mn - N(1a)	174.7 (2)
N(2) - Mn - N(3a)	93.7 (1)	N(2) - Mn - N(3)	163.9 (1)
N(1) - Mn - N(3)	93.7 (1)	N(1) - Mn - N(3a)	90.4 (1)
N(3) - Mn - N(3a)	76.5 (2)	C(1) - N(1) - Mn	109.4 (2)
N(1) - C(1) - C(2)	110.0 (3)	N(2) - C(2) - C(1)	110.1 (3)
C(2) - N(2) - Mn	108.0 (2)	C(3) - N(3) - Mn	109.4 (2)
N(3) - C(3) - C(3)	110.0 (2)		
Se(2) - Se(1) - Se(2)	104.7 (1)		

Tabelle 18 Se–Se-Abstände und Se–Se–Se-Winkel in Triseleniden und elementarem Selen

Verbindung	Se–Se [pm]	Se–Se–Se [°]	Lit.
$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$	234.0(1)	104.7(1)	
K_2Se_3	238.3(2)	102.5(1)	[37]
Rb_2Se_3	238.3(7)	103.1(3)	[38]
Cs_2Se_3	235.8(1)	103.6(5)	[38]
BaSe_3	235(6)	–	[40]
Se	237.3(5)	103.1(2)	[60]

In der pseudo-hexagonalen Anordnung der Kationen und Anionen ist jedes $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation von sechs Se_3^{2-} -Anionen umgeben und umgekehrt (Abb. 33). In der *ab*-Ebene finden sich wellenförmige "Schichten" der Se_3^{2-} -Anionen, die um 5.5° gegen die (110)-Ebene verkippt sind. Entlang [001] sind die Anionen in Stapeln gepackt. Die Ebenen, die von den drei Selenatomen eines Se_3 -Anions aufgespannt

werden, sind zwischen Anionen benachbarter Stapel um 11° gegeneinander verkippt (Abb. 34).

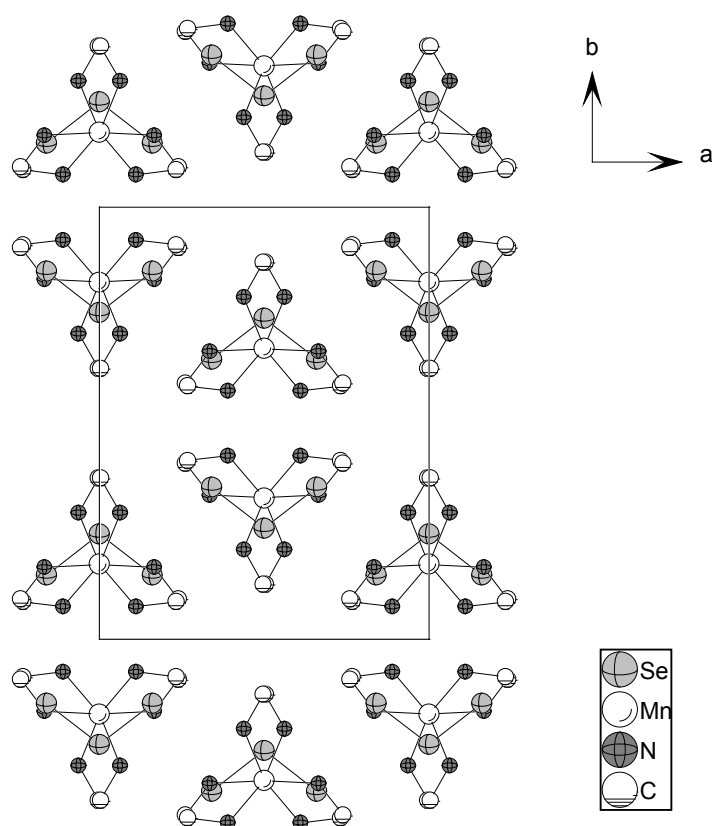


Abb. 33 Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ mit Blick entlang $[001]$ (ohne Wasserstoffatome)

Parallel zur c -Achse sind die Kationen und Anionen alternierend synperiplanar gestapelt, die Se_3^{2-} -Anionen werden in dieser Anordnung von zwei der drei en-Moleküle verdeckt (Abb. 33). Kurze $\text{Se}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Abstände und $\text{Se}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Winkel im Bereich von 158° – 175° legen Wasserstoffbrücken nahe (Tab. 19). Durch die Verknüpfung der Kationen über die Chalkogenidanionen entstehen somit eindimensionale unendliche Stränge parallel zu $[001]$.

Tabelle 19 $\text{Se}\cdots\text{H}$ -Abstände [pm] und $\text{Se}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Winkel $[\circ]$ in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$

$\text{Se}(1)\cdots\text{H}5\text{N}$	271.8(2)	$\text{Se}(1)\cdots\text{H}5\text{N}\cdots\text{N}(3)$	175.4(1)
$\text{Se}(2)\cdots\text{H}1\text{N}$	274.3(2)	$\text{Se}(2)\cdots\text{H}1\text{N}\cdots\text{N}(1)$	162.3(1)
$\text{Se}(2)\cdots\text{H}3\text{N}$	272.1(2)	$\text{Se}(2)\cdots\text{H}3\text{N}\cdots\text{N}(2)$	158.3(1)

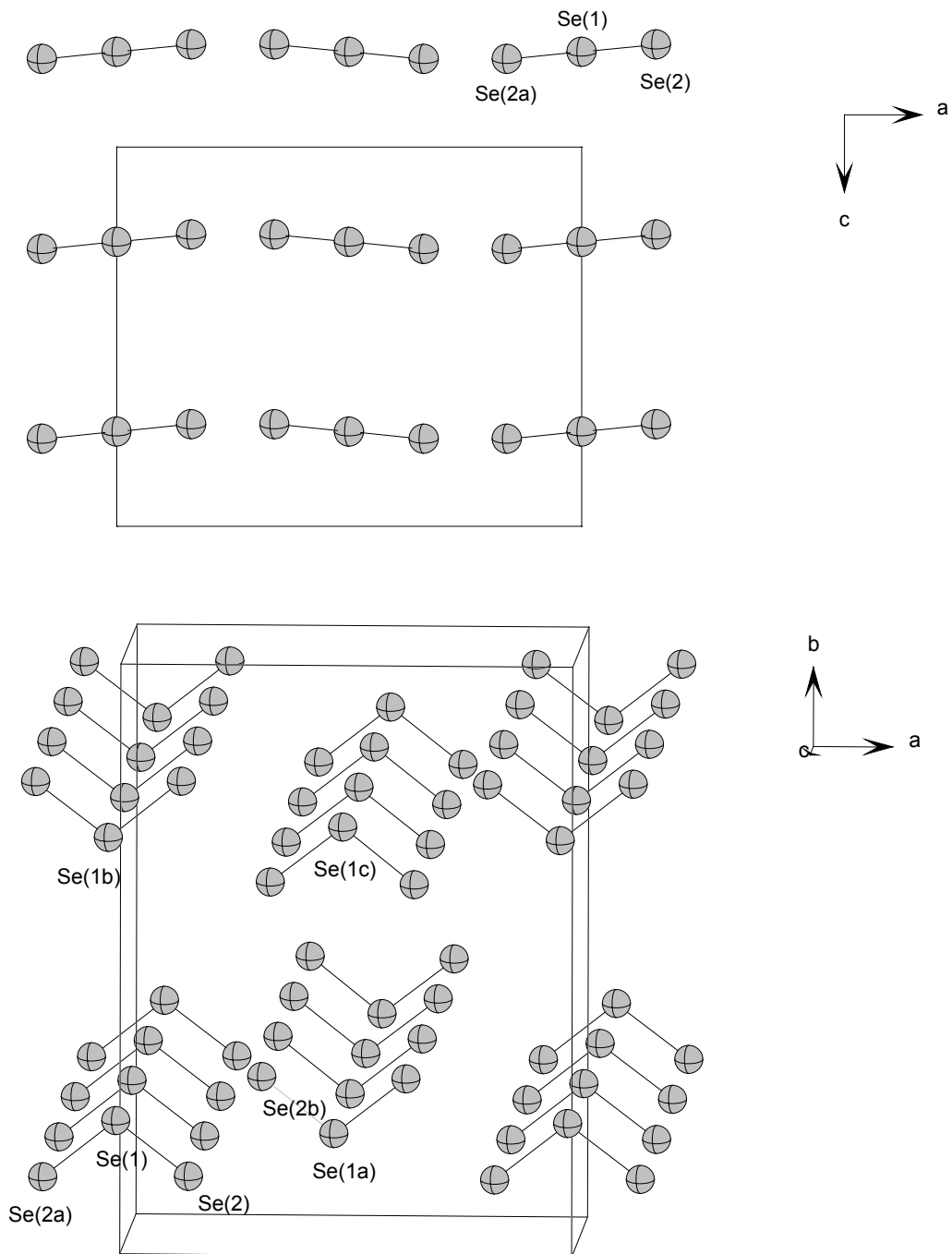


Abb. 34 Stapel von Se_3^{2-} -Anionen entlang, oben: a-c-Ebene; zwischen der Se(1)–Se(2)–Se(2a)-Ebene und der *ab*-Ebene besteht ein Winkel von 5.5° , zwischen den Ebenen der Anionen benachbarter Stapel ein Kippwinkel von 11° ; unten Blick längs [001]: interionische Abstände Se(2)–Se(2b): 596.4(0) pm, Se(1)–Se(1b): 904.9(1) pm, Se(1a)–Se(1c): 869.1(0) pm, entlang der *c*-Achse beträgt der Abstand 936.0(1) pm

Thermoanalytik

Einkristalle der Verbindung wurden unter Argon auf 523 K erhitzt. In der DTA-Kurve werden zwei nebeneinander liegende endotherme Signale mit den Temperaturmaxima 451.9 K und 465.6 K beobachtet. Diese Signale werden in der TG-Kurve von einem Massenverlust von 34.3 % begleitet (Abb. 35). Der berechnete Wert für die Emission der drei en-Moleküle beträgt 38.2 %. Die starke Abweichung des experimentellen vom berechneten Wert rührt vermutlich vom Probenauftrieb her. Ein weiteres endothermes Signal mit einer onset-Temperatur von 485.1 K und einem Temperaturmaximum von 493.6 K kann dem Schmelzen des freigesetzten Selen zugeordnet werden (Lit. 490 K ^[100]). In dem grauen Zersetzungsrückstand konnten Selen und Mangandiselenid MnSe₂ identifiziert werden (Abb. 36). Zusätzlich werden vier Reflexe einer unbekannt Phase gefunden. Aus den integrierten intensivsten Reflexen wurde das Mengenverhältnis MnSe₂:Se:unbekannte Phase semiquantitativ zu 31:52:17 bestimmt (in %). Eine Partikelgrößenberechnung mit Hilfe der Scherrer-Formel

$$H_B = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57.3}{\tau \cdot \cos \theta}$$

mit H_B = Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität (FWHM), K = Konstante (Formfaktor, hier als 1.0 gesetzt), 57.3 = Umrechnungsfaktor bei Messung von H_B in Winkelgraden, τ = mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene

ergab eine durchschnittliche Größe von 40 nm für die MnSe₂-Partikel und 100 nm für Selen (eine Korrektur der Geräteparameter erfolgte hierbei nicht).

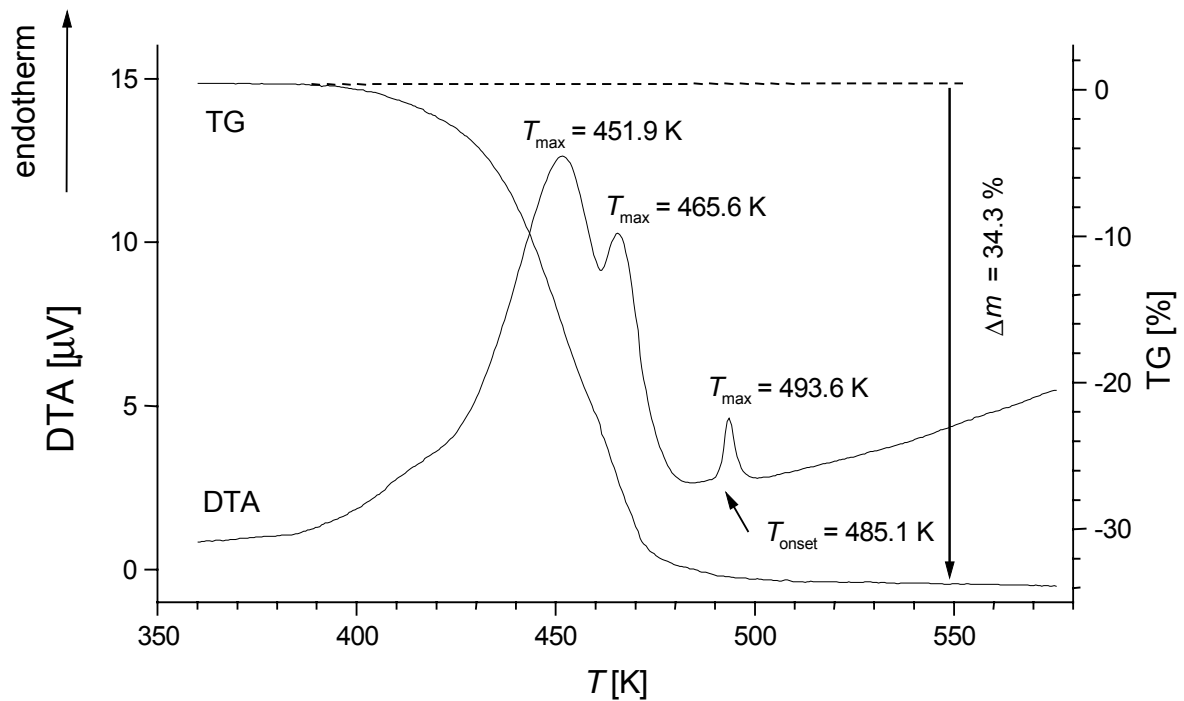


Abb. 35 DTA-TG-Kurve an Einkristallen von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ unter Argon

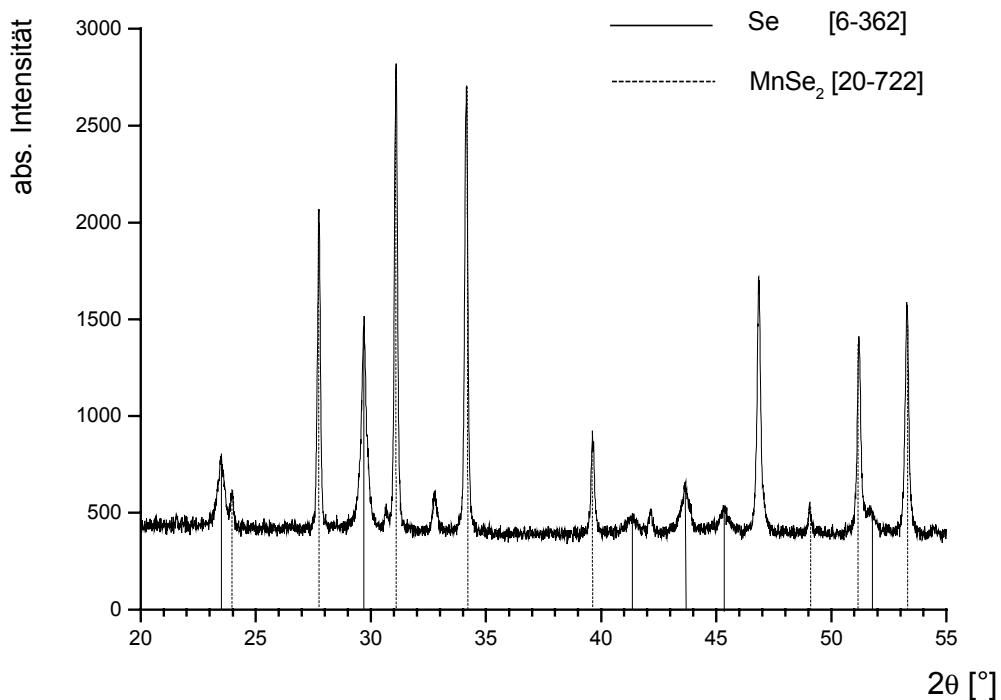


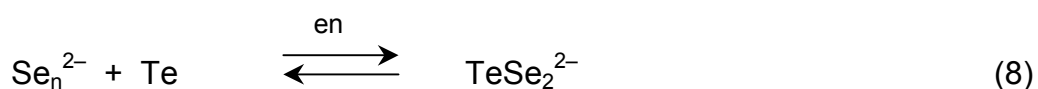
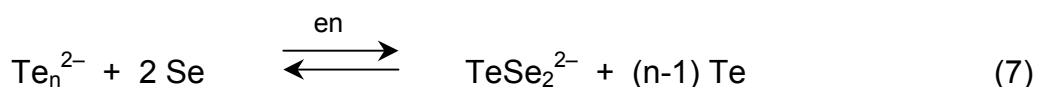
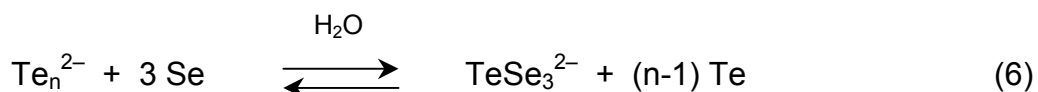
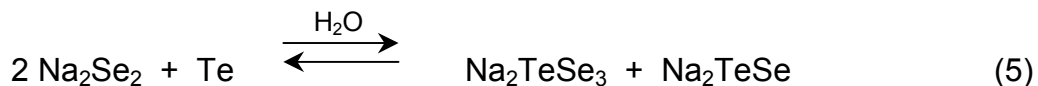
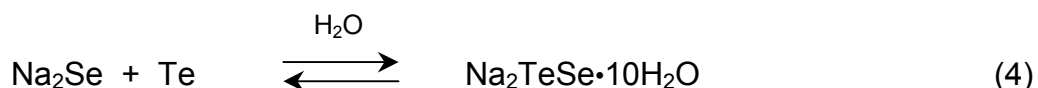
Abb. 36 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstandes von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$. Die vier zusätzlichen Reflexe haben die d -Werte 291, 273, 214 und 194 [pm].

2.7 Tris(1,2-ethandiamin)mangan-monotellurodiselenid, $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$

Darstellung

$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ wurde in Form luftempfindlicher, dunkelroter feiner Nadeln und Polyeder erhalten. Eine typische Synthese wurde mit 130 mg (1 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 650 mg (1 mmol) Cs_2Te_3 und 236 mg (3 mmol) Se in 2 cm³ 1,2-Ethandiamin bei einer Temperatur von 433 K und einer Reaktionsdauer von 7 d durchgeführt. Als Nebenphase fiel CsCl in geringer Menge an. Das Produkt (Ausb. ca. 99 % bezogen auf $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wurde mit entgastem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Synthese gelang unter identischen Reaktionsbedingungen mit gleicher Ausbeute aus $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Cs_2Se_3 und Te. Statt Cs_2Se_3 konnten alle anderen Alkalitriselenide verwendet werden. Auch der Einsatz von Alkalidiselenid oder -pentaselenid führte zur Bildung von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$. Die Kristalle zersetzten sich nach zwei Tagen an Luft sowie beim Zermörsern. Im Pulverdiffraktogramm des Rückstandes konnte elementares Tellur neben einer weiteren unbekanntenen Phase mit acht schwachen Reflexen bei d-Werten [pm] 1084, 920, 745, 661 sowie 473 bis 399 identifiziert werden.

Zaitseva et. al. beschäftigten sich mit der Darstellung gemischter Tellur-Selen-Anionen aus Alkalipolyseleniden und elementarem Tellur sowie Alkalipolytelluriden und elementarem Selen ^[101]. Die Synthesen wurden nicht unter solvothermalen Bedingungen durchgeführt, sondern in wässrigen Lösungen in Glasapparaturen unter atmosphärischen Bedingungen mit gereinigtem Stickstoff als Schutzgas. Für die Reaktion von Alkalimonoselenid (Gl. 4) oder -diselenid (Gl. 5) mit elementarem Tellur wurde die Bildung des TeSe^{2-} -Anions beobachtet. Zusätzlich entstand bei der Reaktion nach Gl. (5) eine weitere Phase mit dem TeSe_3^{2-} -Anion. Die Reaktion von Polytelluriden mit elementarem Selen führte zur Bildung von elementarem Tellur sowie von TeSe_3^{2-} als alleinigem Produkt (Gl. 6).



In den hier vorgestellten Arbeiten entstand unter den solvothermalen Reaktionsbedingungen aus Alkalipolyselenid und elementarem Tellur, bzw. Polytellurid und Selen, sowie Mangan(II)-chlorid in 1,2-Ethandiamin stets das TeSe_2^{2-} -Anion (Gl. 7, 8). Die Unterschiede zwischen den Arbeiten Zaitseva's und den eigenen Versuchen könnten auf die Anwesenheit von Mn^{2+} , die Durchführung unter solvothermalen Bedingungen, den Einfluß der Oberfläche der unterschiedlichen Reaktionsgefäße oder die Verwendung von Ethandiamin anstelle von Wasser zurückzuführen sein. Um diese unterschiedliche Produktbildung näher zu untersuchen, wurden die Versuche Zaitseva's unter solvothermalen Bedingungen durchgeführt, sowohl mit Wasser als auch mit en als Medium. Im Lösungsmittel Wasser wurde nur die Auflösung der Alkalipolychalkogenide beobachtet, in dem Amin gingen beide Reaktanden in Lösung, bei den Versuchen wurde kein kristallines Produkt erhalten. Versuche, die im Rahmen dieser Arbeit erstmals erhaltenen Verbindungen $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ und $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ unter atmosphärischen Bedingungen darzustellen, führten zu Phasengemischen von Tellur und einer unbekannt Phase.

Bei der Synthese von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ war die Wahl der Reaktanden ohne Einfluß auf die Reinheit und die Ausbeute des Produkts. Es konnten die Alkalipolyselenide A_2Se_x mit $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $x = 1, 2, 3, 5$ eingesetzt werden und auch das

molare Verhältnis $\text{Se}_x^{2-} : \text{Te}$ (bzw. $\text{Te}_3^{2-} : \text{Se}$) konnte beliebig variiert werden, wobei stets das Anion TeSe_2^{2-} entstand. Die Versuche mit unterschiedlichen Reaktanden und Änderungen ihrer molaren Verhältnisse wurden mit dem Ziel durchgeführt, eine Kettenverlängerung oder aber ein anderes Te:Se-Verhältnis im Produkt zu erreichen und eine Systematik zwischen der Wahl des Edukts und dem Produkt zu erkennen. Durch eine Kettenverlängerung oder eine tellurreichere Phase sollte eine Umorganisation, d. h. eine Änderung der Verknüpfung der Anionen zu einer ein- oder mehrdimensionalen Struktur erreicht werden.

Bei der Synthese von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ konnten ebenfalls die Alkalipolyselenide A_2Se_x mit $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $x = 1, 2, 3, 5$ benutzt werden. Das $\text{Se}_x^{2-} : \text{Se}$ -Verhältnis hatte wiederum keinen Einfluß auf die Kettenlänge des im Produkt gefundenen Anions. Interessant ist, daß $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ohne Zusatz von elementarem Selen mit Alkalipolyselenid nicht zum Zielprodukt $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ reagiert, sondern MnSe_2 gebildet wird. Die Zugabe von elementarem Selen ist also essentiell, was auf eine intermediäre Redoxreaktion schließen läßt. An einer solchen Redoxreaktion können theoretisch nur die terminalen Selenatome des Alkalipolyselenids beteiligt sein, da auf diese formal die negative Ladung verteilt ist. Ein aufschlussreicher Versuch zum Mechanismus des Se_3 -Kettenaufbaus aus Se^{2-} oder Se_2^{2-} bzw. zur Kettenspaltung bei Verwendung von Se_5^{2-} ist der Einsatz von Selenisotopen und anschließende Untersuchung des Produkts mit Massenspektrometrie oder Magnetischer Kernresonanzspektroskopie.

Kristallstruktur

$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ kristallisiert isotyp zu $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn (Int. Tables Nr. 60) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die am Aufbau des Kristallgitters beteiligten $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ - und TeSe_2^{2-} -Ionen sind in Abbildung 37 dargestellt. In Tabelle 20 sind die wichtigsten kristallographischen Daten aufgeführt.

Tabelle 20 Kristallographische Daten von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ ($T = 293 \text{ K}$)

$a = 1184.1(2) \text{ pm}$	Pbcn
$b = 1495.3(2) \text{ pm}$	$Z = 4$
$c = 949.8(1) \text{ pm}$	$\rho_{\text{röntg.}} = 2.06 \text{ g/cm}^3$
$V = 1681.7(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	

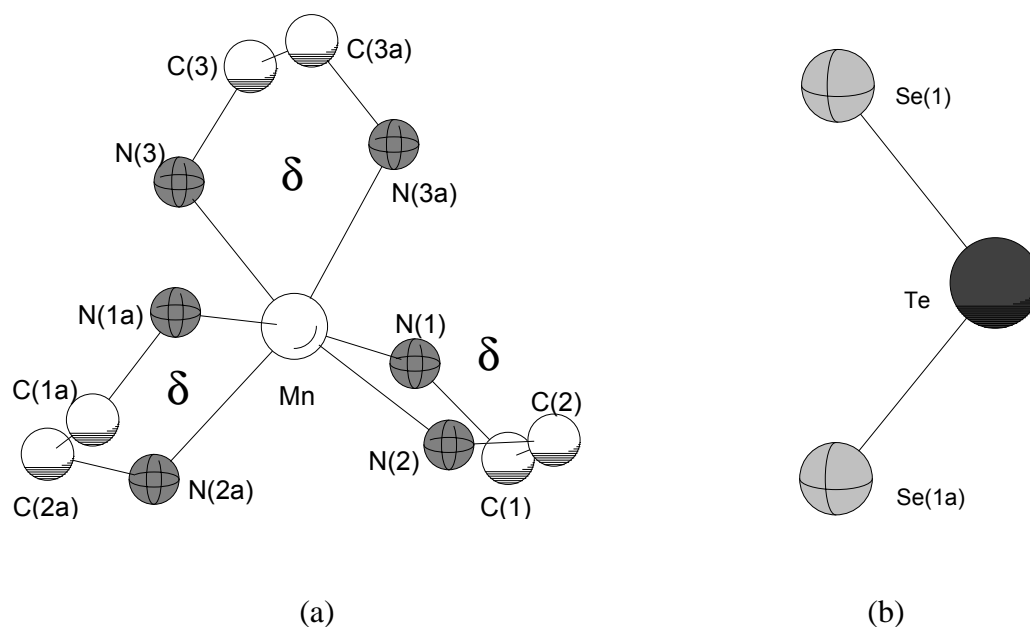


Abb. 37 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation mit $1e1^3$ - $\Lambda(\delta\delta\delta)$ -Konformation (a) und TeSe_2^{2-} -Anion (b) in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$

Tabelle 21 Bindungslängen und -winkel in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ [pm, °]

Mn - N(1)	228.5 (3)	Mn - N(2)	226.7 (3)
Mn - N(3)	228.9 (3)	N(1) - C(1)	147.0 (5)
C(1) - C(2)	152.0 (6)	C(2) - N(2)	147.0 (5)
N(3) - C(3)	147.0 (6)	C(3) - C(3)	149.8 (1)
Te - Se	250.3 (1)		
N(2) - Mn - N(2a)	97.7 (2)	N(2) - Mn - N(1a)	98.3 (2)
N(2) - Mn - N(1)	77.5 (2)	N(1) - Mn - N(1a)	173.7 (2)
N(2) - Mn - N(3)	165.6 (2)	N(2) - Mn - N(3a)	93.7 (2)
N(1) - Mn - N(3)	92.7 (2)	N(1) - Mn - N(3a)	92.2 (2)
N(3) - Mn - N(3)	76.5 (2)	C(1) - N(1) - Mn	109.4 (2)
N(1) - C(1) - C(2)	109.8 (4)	N(2) - C(2) - C(1)	110.0 (3)
C(2) - N(2) - Mn	107.9 (2)	C(3) - N(3) - Mn	108.9 (3)
N(3) - C(3) - C(3)	109.6 (3)		
Se - Te - Se(a)	102.6 (1)		

Die Mn-N-Abstände liegen mit 226.7(3) pm - 228.9(3) pm im typischen Bereich für $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplexe. Die geometrischen Parameter des TeSe_2^{2-} -Anions finden sich in Tabelle 22, wo zum Vergleich Werte anderer TeSe_2 -Anionen aufgeführt sind. Bemerkenswert ist der sehr kleine Se-Te-Se-Winkel von 102.6(1)° in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$, der vermutlich durch Libration verursacht wird. In der Struktur mit den $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen und TeSe_2^{2-} -Anionen verlaufen gewellte Anionenschichten in der *ab*-Ebene, die mit 6.9° einen etwas größeren Kippwinkel gegen die (110)-Ebene aufweisen als in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ (Abb. 38). Der Kippwinkel zwischen den Ebenen der V-förmigen TeSe_2 -Anionen benachbarter Stapel beträgt in dieser Verbindung demnach 13.8°.

Tabelle 22 Te-Se-Abstände und Se-Te-Se-Winkel in TeSe_2^{2-} -Anionen

Verbindung	Te-Se [pm]	Se-Te-Se [°]	Lit.
$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$	250.3(1)	102.6(1)	
$[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$	247.8(1), 247.9(1)	106.5(1)	[Kap. 2.10]
	248.3(1), 248.8(1)	109.4(1)	
$(2,2,2\text{-crypt-K})_2\text{TeSe}_2$	250.1, 250.4	111.3(1)	[41]

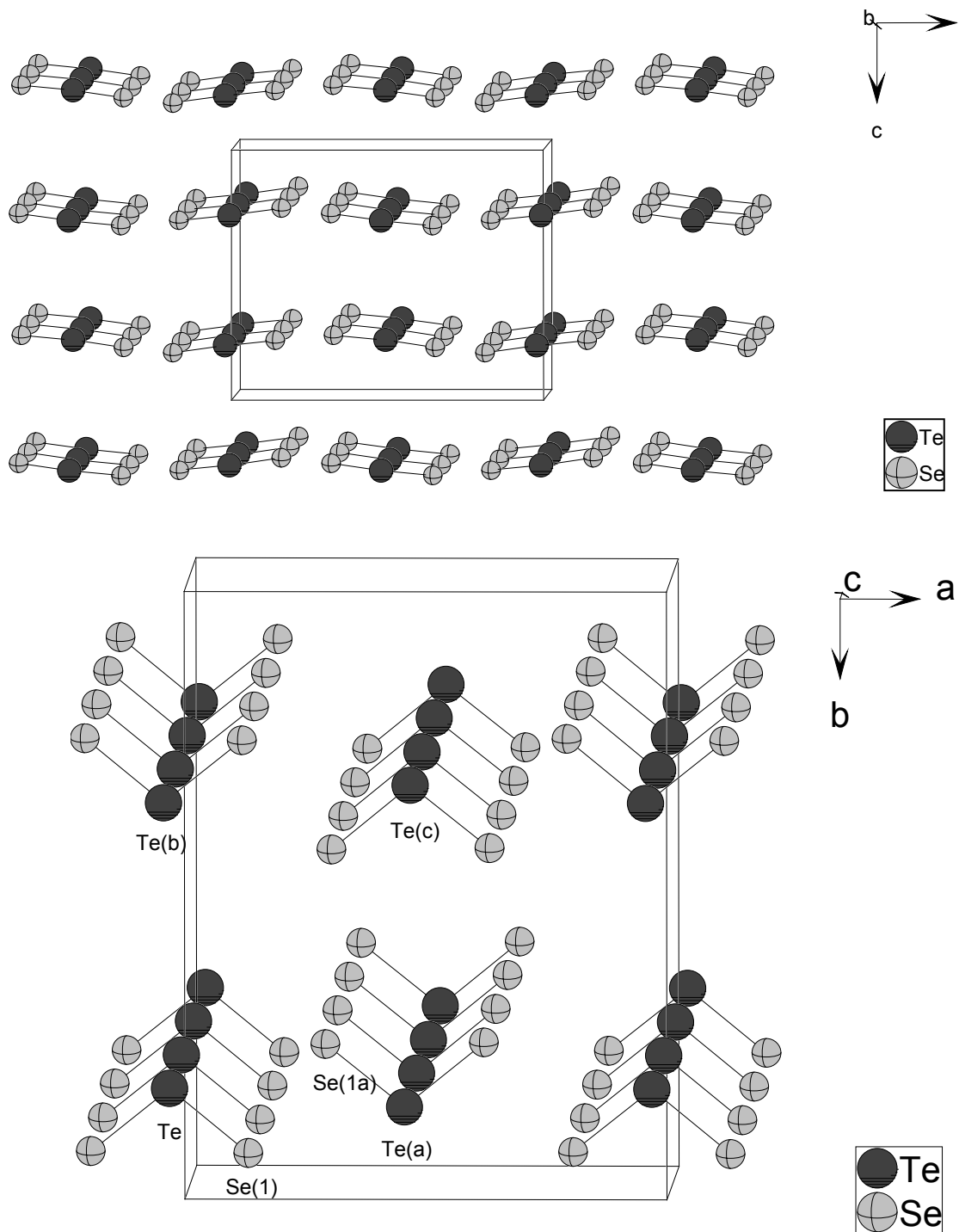


Abb. 38 oben: gewellte "Anionenschichten" aus TeSe_2^{2-} -Anionen in der (110)-Ebene; unten: Anionenstapel entlang [001] mit den interionischen Abständen Se(1)–Se(1a): 602.9(0) pm, Te–Te(b): 883.4 pm, Te(a)–Te(c): 880.0(1) pm, entlang der *c*-Achse beträgt der Abstand 949.8(1) pm

Die kürzesten Abstände zwischen den Aminogruppen der komplexierenden en-Moleküle und den Anionen, die auf Wasserstoffbrückenbindungen deuten, sind in Tabelle 23 aufgeführt. Der Te---H-Abstand ist mit 284.7(1) pm signifikant geringer als die Summe der Van der Waals-Radien von 350 pm und der Te---H-N-Winkel von 172.2(1)° ist nahezu linear, was auf eine starke Wechselwirkung schließen läßt. Die terminalen Selenatome weisen mit 274.4(1) pm bzw 284.1(1) pm zwar ebenfalls einen Abstand zu den Wasserstoffatomen auf, der kleiner ist als die Summe der Van der Waals-Radien ($\Sigma_{vdW} = 330$ pm), die relativ kleinen Se---H-N-Winkel von 159.4(1)° bzw. 158.2(1)° sprechen jedoch für eine schwache Wechselwirkung.

Tabelle 23 Se---H- und Te---H-Abstände [pm] und Se/Te---H-N-Winkel [°] in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$

Te---H5N	284.7(1)	Te---H5N-N(3)	172.2(1)
Se(1)---H1N	284.1(1)	Se(1)---H1N-N(1)	158.2(1)
Se(1a)---H3N	274.4(1)	Se(1a)---H3N-N(2)	159.4(1)

Thermoanalytik

Die Zersetzung von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ begann bei einer onset-Temperatur von 438.4 K und erreichte das Maximum bei 466.8 K. In diesem Temperaturbereich wurde begleitend zu dem scharfen endothermen DTA-Signal in der TG-Kurve ein Massenabbau von 19.5 % gefunden (Abb. 39). Der berechnete Wert für die Abgabe der drei Aminmoleküle beträgt 34.6 %. Mit einer onset-Temperatur von 714.9 K wurde zudem der Schmelzpunkt des freigesetzten Tellurs beobachtet (Lit. 725 K ^[102]). In dem dunkelgrauen Rückstand wurden MnSe_2 und Te sowie vier Reflexe einer unbekannt Phase mit Röntgenbeugung gefunden (Abb. 40). Die Reflexlagen der unbekannt Verbindung stimmen mit denen des Zersetzungsprodukts von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ überein. Aus den Intensitätsverhältnissen der Tellur-Reflexe ergibt sich, daß drei weitere Reflexe der unbekannt Phase mit Tellur-Reflexen überlappen und zu deren Intensität beitragen. Diese drei Reflexe konnten durch eine Profilanpassung auf der Hochwinkelseite der Tellur-Reflexe lokalisiert werden.

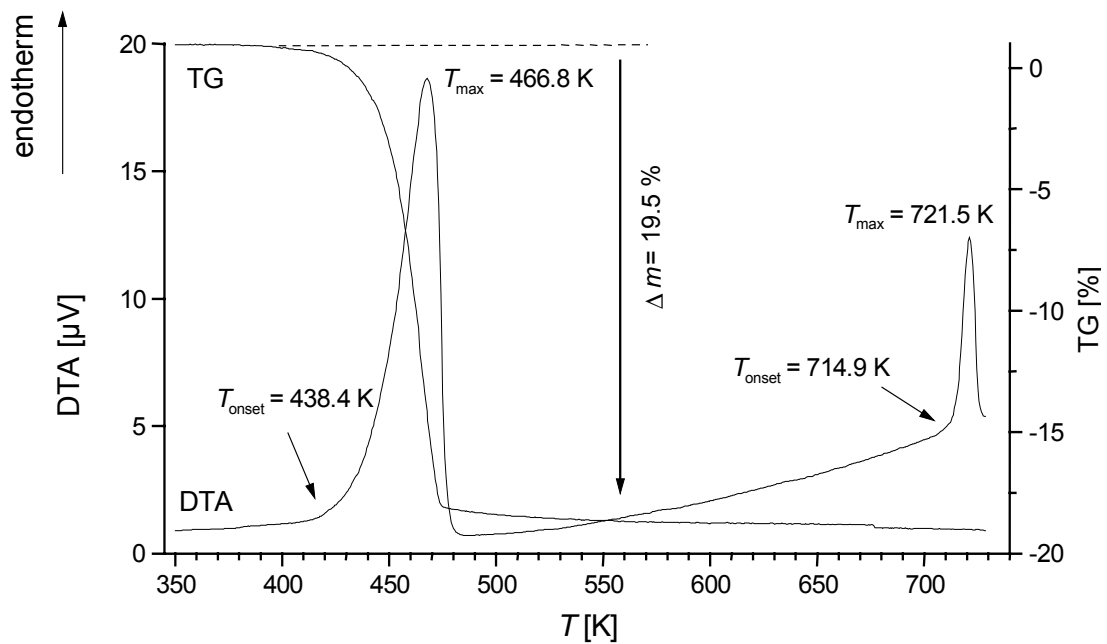


Abb. 39 DTA-TG-Kurve von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ unter Argon

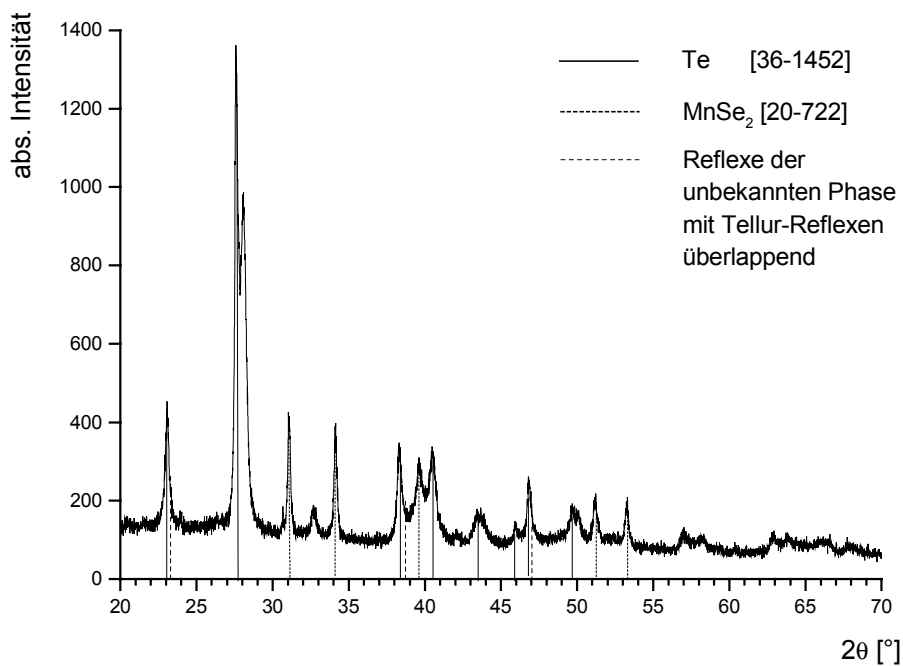


Abb. 40 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstandes von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$; die schwachen Reflexe oberhalb von $55^\circ 2\theta$ sind ebenfalls Tellur und Manganselenid zuzuordnen. Die vier Reflexe neben den identifizierten Phasen Tellur und Manganselenid haben die d -Werte 381, 318, 291, 274, 231, 215 und 193 [pm].

Die Zusammensetzung des Phasengemisches MnSe_2 :Te:unbekannte Phase wurde aus den intensivsten Reflexen zu 29:47:24 abgeschätzt (in %). Mit durchschnittlich 53 nm sind die MnSe_2 -Kristallite größer als die des elementaren Chalkogens mit 35 nm. In dem Zersetzungsprodukt von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ war es genau umgekehrt.

An dem Rückstand wurde eine EDX-Element-Mapping-Analyse durchgeführt. Es wurde weder eine MnTe_xSe_y - noch eine gemischte Tellur-Selen-Phase gefunden, welche die zusätzlichen Reflexe im Pulverdiffraktogramm erklären könnte.

Der im Vergleich zum erwarteten Massenverlust von drei en-Molekülen zu kleine experimentelle Massenabbau konnte durch Aminreste im Rückstand erklärt werden. Das Schwingungsspektrum des Rückstandes zeigte keine Banden im mittleren Frequenzbereich, das F-IR wies keine ausgeprägten Schwingungsbanden auf. Eine C,H,N-Analyse ergab Werte von C 1.47 Gew.-%, N 1.7 Gew.-% und H 0.12 Gew.-%. Die erhebliche Differenz zwischen berechnetem und gefundenem Massenverlust ließ sich aus den bisherigen Ergebnissen nicht erklären.

In weiteren DTA-TG-Experimenten sollte geklärt werden, welche Seitenreaktionen für den zu kleinen Massenverlust verantwortlich sein könnten. In Versuchen, in denen das reine Selenid $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ zusammen mit elementarem Tellur oder Kaliumtritellurid aufgeheizt wurde, ergab sich ein der thermischen Zersetzung von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ ähnliches Verhalten. Der vorher aufgespaltene DTA-Peak reduzierte sich auf ein einziges Signal $T_{\text{max}} = 454.2 \text{ K}$, die Schulter auf der Niedertemperaturseite blieb jedoch unverändert erhalten. Auffällig ist, daß in diesem Experiment kein Schmelzpunkt des bei der Zersetzung entstandenen elementaren Selens gefunden wurde und auch im Pulverdiffraktogramm keine Reflexe von Selen mehr zu beobachten waren. Der Massenverlust, welcher bei der Zersetzung des reinen Selenids nahe dem erwarteten Wert für die Emission der drei en-Moleküle beträgt, sank auf ca. 67 % des berechneten Wertes (Abb. 41). Im Rückstand konnten MnSe_2 und Te identifiziert werden, daneben traten erneut Reflexe einer unbekannt Phase auf (Abb. 42). Zwei Reflexe überlappen mit den Tellur-Reflexen und entsprechen den Reflexen, welche in dem Abbauprodukt von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ beobachtet wurden. Die Halbwertsbreiten der Reflexe der unbekannt Phase liegen in der gleichen Größenordnung und erlauben keinen Rückschluß auf das Vorliegen von zwei unbekannt Phasen. In Tabelle 24 sind die 2θ - und d-Werte der Reflexe

der unbekanntenen Phasen, die nach den DTA-Experimenten von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$, $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$, $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ und Te sowie $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$ gefunden wurden, zusammengefaßt.

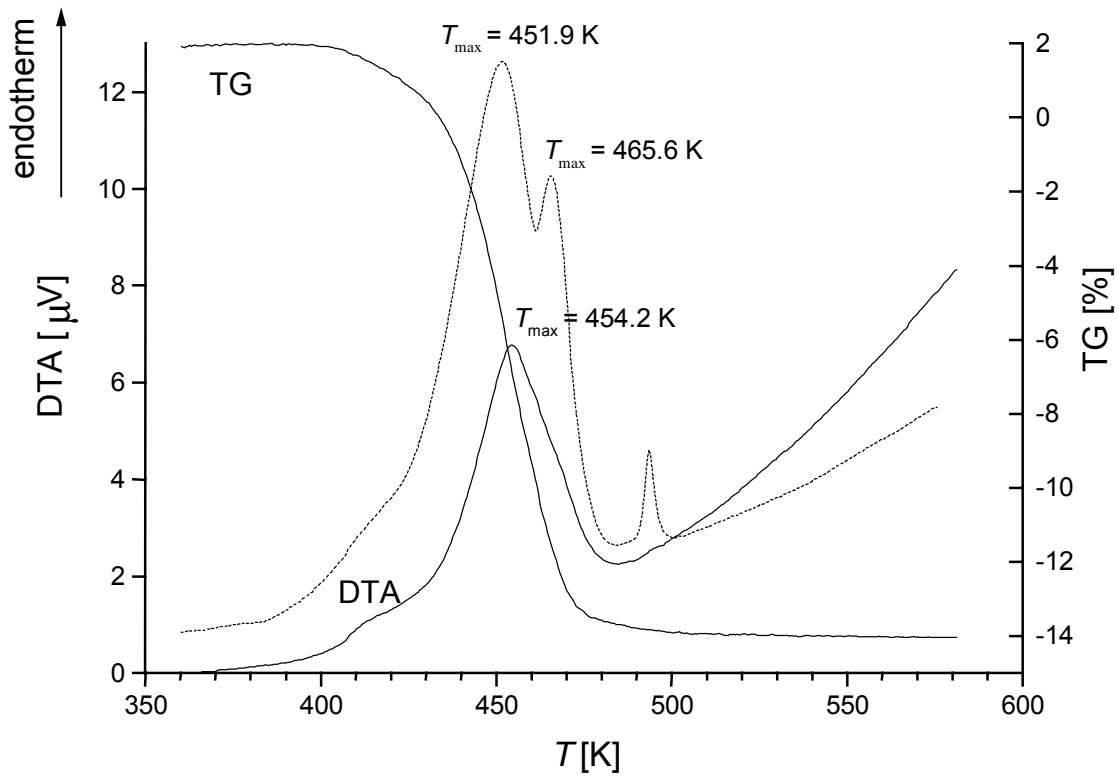


Abb. 41 DTA-TG-Kurven eines Gemisches von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ und Te unter Argon (gestrichelt: DTA-Kurve von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$)

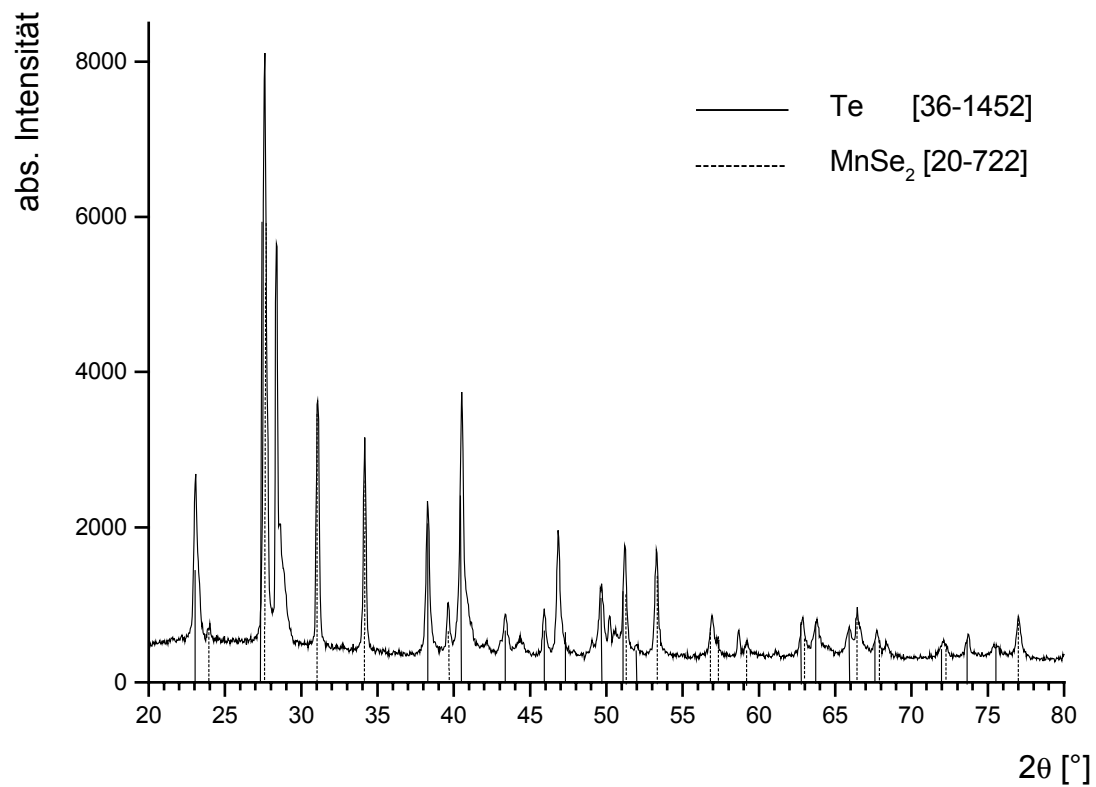


Abb. 42 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstandes von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$ und Te. Die vier Reflexe neben den identifizierten Phasen Tellur und Manganselenid haben die d -Werte 381, 312, 310, 220, 204, 193, 182, 157 [pm].

Tabelle 24 2θ - und d -Werte sowie Intensität der Reflexe der unbekannt Phasen aus den DTA-Experimenten der $[\text{Mn}(\text{en})_3]$ -Komplexe

Verbindung	2θ [°]	d [pm]	Intensität [%]
$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3$	30.68	291	10
	32.78	273	15
	42.18	214	10
	46.85	194	100
$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$	23.3*	381	8
	28.06	318	100
	30.66	291	6
	32.7	274	14
	38.64*	233	10
	42.09	215	5
	47.12*	193	4
$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3 + \text{Te}$	23.31*	381	29
	28.58	312	100
	28.76	310	19
	40.98*	220	29
	44.36	204	9
	47.11*	193	17
	50.21	182	14
	58.68	157	11
$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$	28.35	315	80
	47.72	190	100

* Überlappung mit Tellur-Reflex. Die Intensitäten wurden auf den intensivsten Reflex der unbekannt Phasen normiert.

Der um ein Drittel verminderte Massenverlust läßt rechnerisch sowohl die Emission des gesamten Kohlenstoffs und Wasserstoffs als auch des gesamten Stickstoffs und Wasserstoffs zu und den Verbleib des jeweils anderen Elements in Form einer schwerflüchtigen Verbindung im Rückstand. Die IR-Spektren und C,H,N-Analysen gaben keinen Hinweis auf im Produkt verbliebene organische Bestandteile oder Carbide bzw. Nitride. Auch mit EDX-Analysen konnten weder Kohlenstoff noch Stickstoff nachgewiesen werden. Diese Experimente haben also keine Erklärung für die beobachteten Differenzen zwischen erwarteten und gefundenen Massenverlusten erbracht. Daher wurden Versuche mit den Mangan-Amin-Komplexen $[\text{Mn}_2(\text{EA})_2]\text{Sb}_2\text{S}_5$ und $[\text{Mn}_2(\text{tn})]\text{Sb}_2\text{S}_5$, in denen das C:N-Verhältnis ungleich 1:1 war, unter Zugabe von elementarem Tellur durchgeführt. Wäre in diesen DTA-TG-Experimenten wiederum ein verminderter Massenverlust aufgetreten, so wäre es aufgrund des von eins abweichenden C:N-Verhältnisses möglich gewesen, nähere Erkenntnisse über die Art der emittierten Fragmente und den Rückstand zu gewinnen. Beim Aufheizen unter Argon bis auf 673 K trat jedoch stets der theoretisch erwartete Massenverlust für die Aminmoleküle auf. Daraufhin wurden zusätzliche Experimente mit einem anderen $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplex und Te durchgeführt. Hierfür wurde $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{MoS}_4$ ausgewählt, es wurde wiederum der komplette Massenverlust gemessen. Aus den Ergebnissen, daß die Anwesenheit anderer Elemente als Mangan, Tellur sowie Selen den Mechanismus, der zu dem verminderten Massenverlust führt, zu stören scheint, wurden Versuche unternommen, die Mangan-EA- bzw. Mangan-tn-Selenide und -Telluride zu synthetisieren, was jedoch nicht gelang.

2.8 Tris(1,2-ethandiamin)mangan-tetratellurid, $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$

Darstellung

Die Synthese erfolgte mit 130 mg (1 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 461 mg (1 mmol) K_2Te_3 und 383 mg (3 mmol) Te in 2 cm³ 1,2-Ethandiamin bei 433 K und einer Reaktionszeit von sieben Tagen. Die Ausbeute an schwarzen, extrem luftempfindlichen polyedrischen Kristallen war gering, ein großer Teil nicht umgesetzten Tellurs befand sich im Produktgemisch. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurden systematische Variationen der Versuchsbedingungen durchgeführt: die Reaktionstemperatur wurde bei konstantem Reaktandenverhältnis (s. oben) zwischen 413 K und 443 K variiert. Diese beiden Temperaturen stellten die untere und obere Grenze des Reaktionsfeldes dar, da unter- bzw. oberhalb dieser Temperaturen keine Produktbildung beobachtet werden konnte. Die Variation der Reaktanden bei konstanter Reaktionstemperatur von 433 K, der Ersatz des Manganchlorids durch elementares Mangan oder eine andere Füllrate des Teflonbechers führten ebenfalls zu keiner Erhöhung der Ausbeute.

Kristallstruktur

Die Verbindung $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$ kristallisiert in Form schwarzer, luftempfindlicher Kristalle in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tables Nr. 14). Tabelle 25 enthält die grundlegenden kristallographischen Angaben zu der Verbindung.

Tabelle 25 Kristallographische Daten von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$ (T = 180 K)

$a = 839.5$ (7) pm	$\beta = 90.3(1)^\circ$
$b = 1551.3$ (1) pm	$P2_1/n$
$c = 1432.6$ (1) pm	$Z = 4$
$V = 1856.7(2) \cdot 10^6$ pm ³	$\rho_{\text{röntg.}} = 2.67$ g/cm ³

In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten, die aus isolierten $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kationen und Te_4^{2-} -Anionen bestehen (Abb. 43). Bedingt durch die Zentrosymmetrie sind linksdrehende und rechtsdrehende Te_4 -Ketten vorhanden. Die Mn^{2+} -Ionen werden von den sechs Stickstoffatomen der drei en-Moleküle verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Mn-N-Abstände liegen mit 226.1(6) bis 229.0(6) pm im üblichen Bereich. Die Te-Te-Abstände betragen 272.1(1)–276.8(1) pm und sind damit etwas kürzer als eine Te-Te-Einfachbindung mit 283.5(2) pm. Der Torsionswinkel der Te_4 -Kette liegt mit $83.4(1)^\circ$ am unteren Ende der in der Literatur beschriebenen Werte, die von 82.4° – 105.3° reichen (Tab. 27).

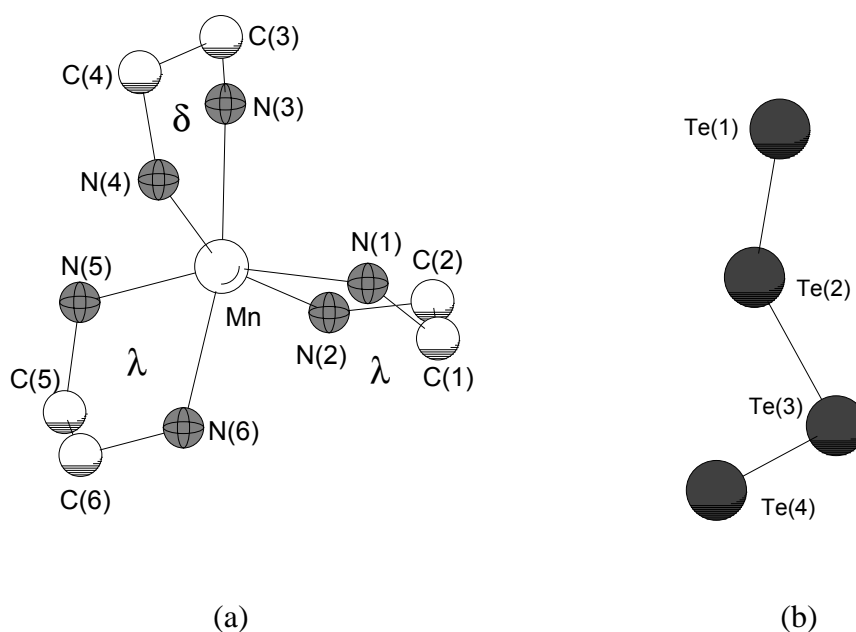


Abb. 43 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -Kation mit $1e1^2ob-\Lambda(\lambda\lambda\delta)$ -Konformation (a) und Te_4^{2-} -Anion (b) in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$

Tabelle 26 Bindungslängen und -winkel in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$ [pm, $^\circ$]

Mn - N(4)	226.1 (6)	Mn - N(1)	226.9 (5)
Mn - N(5)	227.1 (5)	Mn - N(3)	227.1 (6)
Mn - N(2)	227.5 (6)	Mn - N(6)	229.0 (6)
N(1) - C(1)	146.1 (8)	C(1) - C(2)	148.4 (9)
C(2) - N(2)	148.6 (8)	N(3) - C(3)	145.8 (9)
C(3) - C(4)	150.7 (7)	C(4) - N(4)	149.4 (9)

N(5) - C(5)	147.1 (9)	C(5) - C(6)	150.2 (9)
C(6) - N(6)	149.0 (8)		
Te(1) - Te(2)	272.1 (1)	Te(2) - Te(3)	275.9 (1)
Te(3) - Te(4)	276.8 (1)		
N(4) - Mn - N(1)	89.0 (2)	N(4) - Mn - N(5)	101.4 (2)
N(1) - Mn - N(5)	161.8 (2)	N(4) - Mn - N(3)	76.7 (2)
N(1) - Mn - N(3)	103.6 (2)	N(5) - Mn - N(3)	93.4 (2)
N(4) - Mn - N(2)	159.6 (2)	N(1) - Mn - N(2)	78.2 (2)
N(5) - Mn - N(2)	95.2 (2)	N(3) - Mn - N(2)	90.7 (2)
N(4) - Mn - N(6)	100.5 (2)	N(1) - Mn - N(6)	87.5 (2)
N(5) - Mn - N(6)	76.0 (2)	N(3) - Mn - N(6)	168.4 (2)
N(2) - Mn - N(6)	94.9 (2)	C(1) - N(1) - Mn	107.7 (4)
N(1) - C(1) - C(2)	110.7 (6)	C(1) - C(2) - N(2)	110.6 (6)
C(2) - N(2) - Mn	106.9 (4)	C(3) - N(3) - Mn	109.2 (4)
N(3) - C(3) - C(4)	109.5 (5)	N(4) - C(4) - C(3)	109.5 (6)
C(4) - N(4) - Mn	110.6 (4)	C(5) - N(5) - Mn	109.7 (4)
N(5) - C(5) - C(6)	109.3 (6)	N(6) - C(6) - C(5)	108.6 (6)
C(6) - N(6) - Mn	110.2 (4)		
Te(1)-Te(2)- Te(3)	111.8 (1)	Te(2)- Te(3)- Te(4)	105.0 (1)

Die terminalen Telluratome Te(4) der symmetrieeerzeugten Ketten kommen sich mit einem Abstand von 321.1(1) pm sehr nahe (Van der Waals-Radius (Te) = 210 pm). Wird dies als eine schwache Bindung angesehen, wird aus zwei Te_4^{2-} -Ketten ein Te_8^{4-} -Baustein gebildet. Der Winkel zwischen den Atomen Te(3)–Te(4)---Te(4a) beträgt 145° . Die Te_8^{4-} -Anionen treten untereinander über die Te(2)-Atome aufeinanderfolgender Fragmente in Wechselwirkung, was zur Bildung unendlicher anionischer Tellurketten entlang der kristallographischen *c*-Achse führt. Der Te(2)–Te(2a)-Abstand beträgt 341.1(1) pm, der Winkel Te(3)–Te(2)---Te(2a) 151° . Der kürzeste Abstand zwischen zwei Tellurketten beträgt 442 pm, und ist damit geringfügig größer als die Summe der Van der Waals-Radien von 420 pm. Solche Wechselwirkungen zwischen Polytelluridanionen sind bereits aus anderen Verbindungen bekannt. Eine Übersicht zu den in Tetratelluriden gefundenen Te–Te-Abständen, sekundären Kontakten und Bindungs- sowie Torsionswinkeln gibt Tabelle 27.

Tabelle 27 Geometrieparameter der Te_4^{2-} -Anionen in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$ und literaturbekannter Tetratelluride

Verbindung	Te–Te [pm]	sek. Te...Te- Kontakte [pm]	Te–Te–Te- Bindungswinkel	Te–Te–Te–Te- Torsionswinkel	Lit.
$[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$	272.1(1) ^(t) 275.9(1.9) 276.8(2.6) ^(t)	321.1(8) ^(t) 341.1(2.8)	111.8(1)° 105.0(1)°	83.4(1)°	
$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2\text{Te}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	270.5(2) ^(t) 274.5(2)	–	109.7(1)°	82.4(1)°	[73]
$[\text{Ca}(\text{DMF})_6]\text{Te}_4$	269.8(3) ^(t) 274.9(3)	–	111.7(1)°	97.2(1)°	[74]
$[\text{Sr}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Te}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	274.3(2) ^(t) 274.9(2)	346(1) ^(t)	107.6(1)°	102.5(1)°	[74]
$[\text{BaCl}(18\text{-Krone-6})(\text{DMF})_2]_2[\text{BaCl}(18\text{-Krone-5})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{Te}_4)_2$	268.2(2) ^(t) 271.5(2) 267.9(2) ^(t)	–	110.8(1)° 112.1(1)°	95.1(1)°	[74]
$(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$	270.5(1) ^(t) 276.1(1) 268.6(1) ^(t)	–	110.1(1)° 111.2(1)°	98.6(1)°	[75]
$(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	272.4(1) ^(t) 276.2(1)	–	110.8(1)°	99.9(2)°	[76]
$[(2,2,2\text{-crypt})\text{Na}]_2\text{Te}_4$	270.2(3) ^(t) 274.6(3)	–	109.7(1)° 110.0(1)°	105.3(1)°	[77]
$[\text{TMDH}]\text{Te}_4$	282.6(2) ^(t) 275.1(1) 271.9(2) ^(t)	331.4(2) ^(t)	108.0(1)° 112.3(1)°	100.3(1)°	[78]

(t) = terminal

In elementarem Tellur wird in den Ketten ein Te–Te-Abstand von 283.5(2) pm gefunden [63 a,b]. Jedes Telluratom hat Kontakte zu vier Telluratomen benachbarter Ketten mit einem Te–Te-Abstand von 349.5(3) pm.

Ein Konzept zur Klassifizierung von Anionenmustern in Festkörpern wurde von Böttcher und Doert vorgeschlagen [103]. Demnach können die Anionen als isostrukturelle Derivate von Edelgasfluoriden und Interhalogenfragmenten angesehen werden oder von hochsymmetrischen quadratischen Schichten oder primitiven kubischen Netzwerken abgeleitet werden. Die häufigsten Struktur motive sind T-förmige $[\text{TeTe}_3]^{n-}$ - und quadratische $[\text{TeTe}_4]^{n-}$ -Anordnungen. In solchen Polytelluriden ist die Kationengröße klein im Vergleich zu der Ausdehnung des $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ - oder anderer organischer Kationen. Dennoch konnte neben $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ ein 3^6 Tellurnetz mit Te–Te-Abständen von 276.3(1) pm bis 313.8(1) pm erhalten werden [94 c]. Betrachtet man darüber hinaus die Te–Te-Kontakte bis zu 340 pm als schwache Bindungen, so resultiert ein dreidimensionales Netzwerk. Elektronische Bandstrukturrechnungen an verschiedenen Telluriden ergaben, daß trotz solch langer Abstände starke Te-Te-Wechselwirkungen bestehen.

Die Auswertung zahlreicher Polytelluridverbindungen ergibt, daß der mittlere Te–Te-Abstand anwächst, wenn man von isolierten Anionen zu Te_n^{2-} -Einheiten mit zahlreichen schwachen intermolekularen Kontakten übergeht. Diese Tendenz wird auch im Te_{12}^{2-} -Anion beobachtet, welches die längste Polytelluridkette darstellt. Die Te–Te-Bindungslängen innerhalb der Kette weisen eine Verteilung über den weiten Bereich von 271.3(2) pm bis 288.1(2) pm auf [79], der Mittelwert beträgt 281.8 pm. Zwischen Telluratomen, die an Wechselwirkungen zu benachbarten Ketten beteiligt sind, ist der Te–Te-Abstand länger als zwischen Telluratomen ohne solche Kontakte. Insgesamt finden sich sieben intermolekulare Te–Te-Kontakte von 316.2 pm bis 350.4 pm.

In $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$ werden zwischen Telluratomen und Wasserstoffatomen der Aminogruppen der chelatisierenden en-Moleküle Abstände beobachtet, die kürzer sind als die Summe der Van der Waals-Radien beider Atome (350 pm) sowie Te---N–H-Winkel nahe 180° und als Wasserstoffbrückenbindungen interpretiert werden können (Tab. 28). An diesen Wasserstoffbrücken sind drei der vier Telluratome beteiligt, die für die einzelnen Telluratome unterschiedliche Anzahl eingegangener Wasserstoffbrücken-

bindungen und Wechselwirkungen unter den Telluranionen erklären die Differenzen in den Bindungslängen innerhalb der Kette.

Beispiele für andere Polytelluride mit Te---H-Wasserstoffbrücken sind das $(\text{PPh}_4)\text{Te}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ^[76] mit einem Te---H-Abstand von 280.5(1) pm und einem mit 172° nahezu linearen Te---H–O-Winkel sowie $[(2,2,2\text{-crypt})\text{-Na}]_2\text{Te}_4$, in dem der kürzeste Te---H-Abstand zu 296 pm bestimmt wurde ^[77]. In der Verbindung $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ (Kap. 2.7) wurde ein Te---H-Abstand von 284.7(1) pm mit einem Te---H–N-Winkel von 172.2(1)° beobachtet.

Tabelle 28 Te---H-Abstände [pm] und Te---H–N-Winkel [°] in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$

Te(1)---H5N	290.7(6)	Te(1)---H5N–N(3)	159.3(1)
Te(1)---H2N	282.0(5)	Te(2)---H2N–N(1)	167.9(1)
Te(1)---H4N	294.9(6)	Te(1)---H4N–N(2)	160.2(1)
Te(1)---H12N	300.5(7)	Te(1)---H12N–N(6)	156.8(1)
Te(3)---H9N	322.0(7)	Te(3)---H9N–N(5)	163.5(1)
Te(3)---H10N	333.7(7)	Te(3)---H10N–N(5)	157.4(1)
Te(4)---H1N	292.9(6)	Te(4)---H1N–N(1)	163.9(1)

Thermoanalytik

Einkristalle von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$ wurden einem thermischen Programm unterworfen. Es wurde ein scharfes endothermes Signal mit einer onset-Temperatur von 441 K detektiert, gekoppelt mit einem Massenverlust von 18.9 % (Abb. 44). Die theoretische Massenabnahme für alle drei en-Moleküle beträgt 24.2 %. Der gefundene Wert entspricht wie bei $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ und einem Gemisch von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Se}_3 + \text{Te}$ ca. 2/3 des berechneten Wertes.

Das zweite endotherme Signal mit einer onset-Temperatur von 715 K kann dem Schmelzpunkt des freigesetzten Tellurs zugeordnet werden (Lit. 725 K ^[102]). In dem grauen Rückstand konnten Tellur und Mangan(II)-tellurid (MnTe_2) als Hauptphasen identifiziert werden (Abb. 45). Weiterhin finden sich in dem Diffraktogramm zwei Reflexe einer nicht identifizierten Phase mit den d-Werten [pm] 315 und 190. Das aus

den integralen Reflexintensitäten berechnete Verhältnis der drei Phasen Te:MnTe₂:unbekannte Phase betrug 47:39:14 (in %).

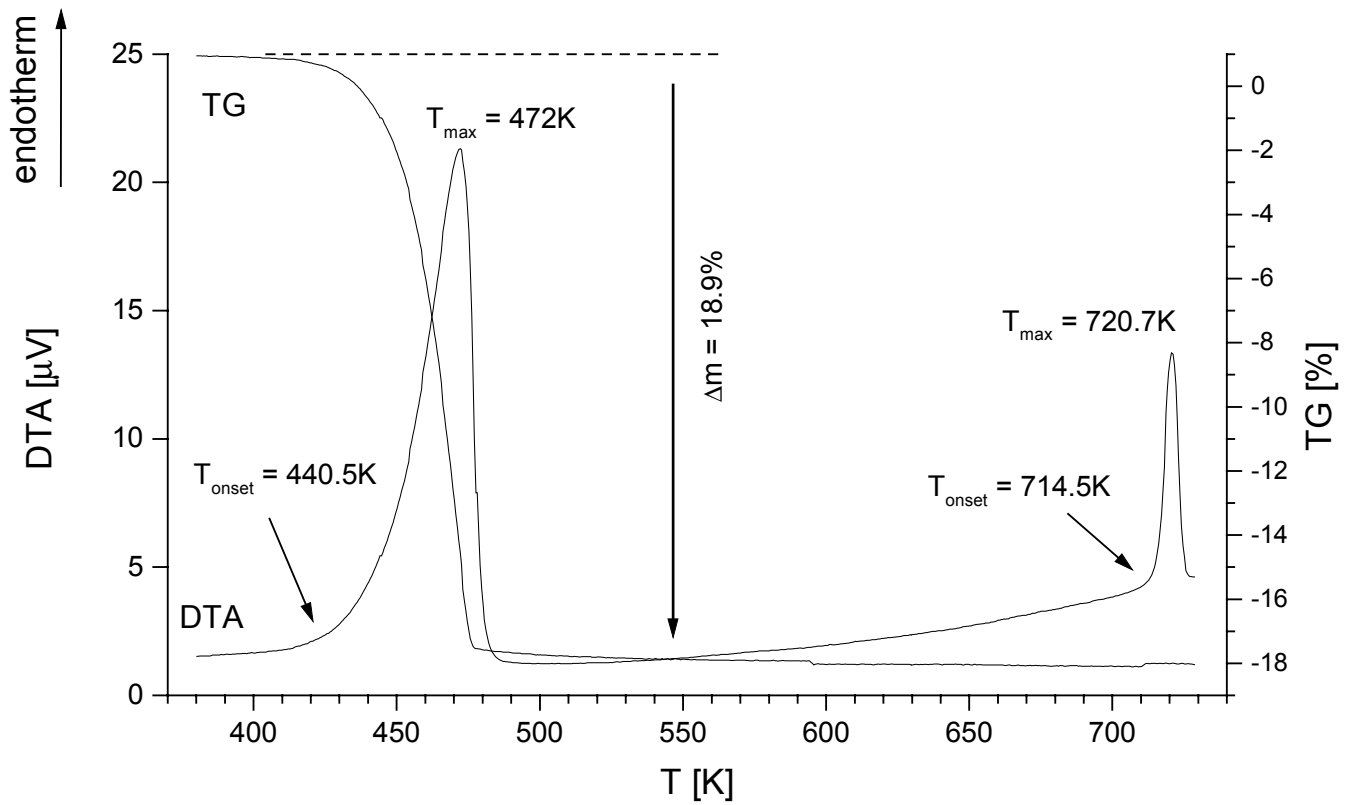


Abb. 44 DTA-TG -Kurve gemessen an Einkristallen von [Mn(en)₃]Te₄

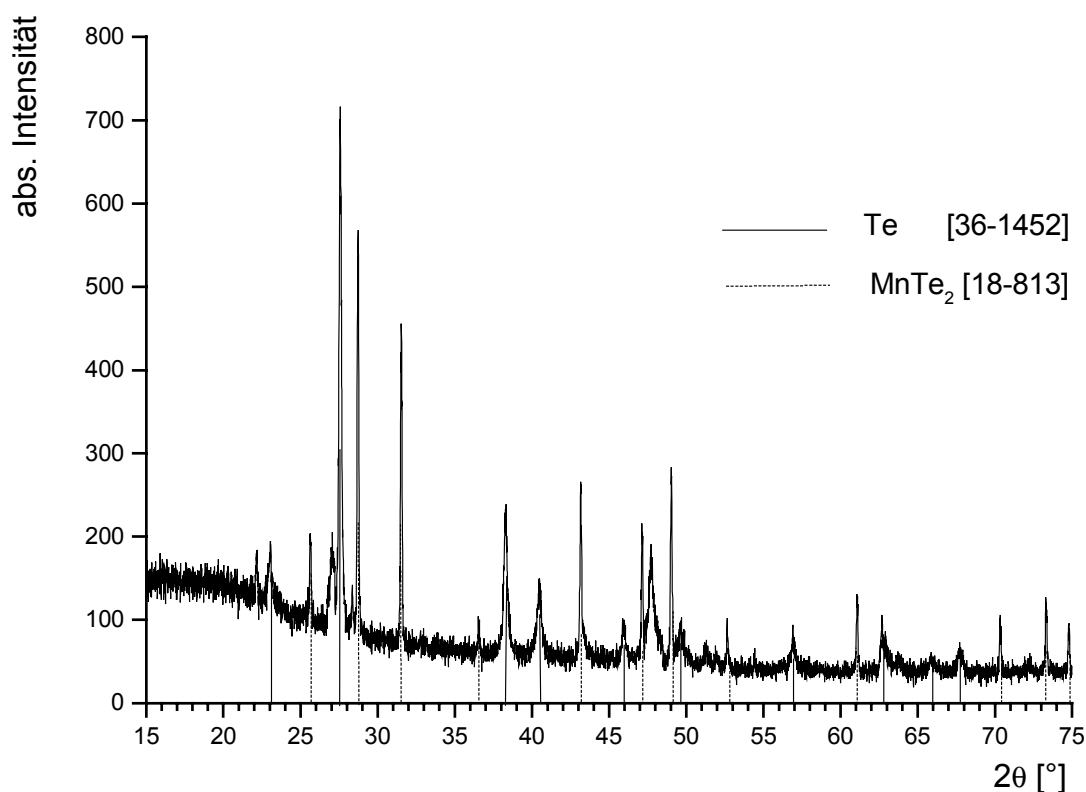


Abb. 45 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstandes von $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Te}_4$. Die zwei Reflexe neben den identifizierten Phasen Tellur und Mangantellurid haben die d -Werte 315 und 190 [pm].

Die Reflexe des Mangantellurids sind wesentlich schmaler als die des Tellurs, was auf eine bessere Kristallinität des Mangantellurids schließen lässt. Mit Hilfe der Scherrer-Formel wurde eine mittlere Korngröße von 75 nm für MnTe_2 und 30 nm für Te berechnet (die Geräteparameter blieben hierbei unberücksichtigt). Erklären lässt sich die schlechtere Kristallinität des Tellurs damit, daß das Mangankation sich nach Abgabe der Aminmoleküle mit vorgefertigten Te_2^{2-} -Einheiten direkt zum MnTe_2 verbindet, während die übrigen Fragmente der Anionenkette erst nach Diffusion aufeinandertreffen und die helicale Tellurstruktur aufbauen können.

2.9 Tris(*trans*-1,2-cyclohexandiamin)mangan-hexaselenid, $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$

Darstellung

Dunkelblaue, tafelförmige Kristalle von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ wurden in einer Ausbeute von ca. 60 % (bezogen auf $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) neben nicht ungesetztem Selen aus 60 mg (0.3 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 95 mg (0.3 mmol) K_2Se_3 und 71 mg (0.9 mmol) Se in 2 cm³ *trans*-1,2-Cyclohexandiamin bei einer Reaktionstemperatur von 433 K in sieben Tagen erhalten. Das Produkt wurde mit entgastem Ethanol gewaschen und getrocknet, innerhalb von zwei Wochen trat Zersetzung an der Luft ein.

In den Produktgemischen von weiteren Synthesen, welche zur Erhöhung der Ausbeute durchgeführt wurden, konnten unter dem Lichtmikroskop rote und gelblich-weiße Partikel unterschieden werden. Im Pulverdiffraktogramm konnten die Reflexe von Selen und Kaliumchlorid neben einer unbekannt Phase (Abb. 46) identifiziert werden.

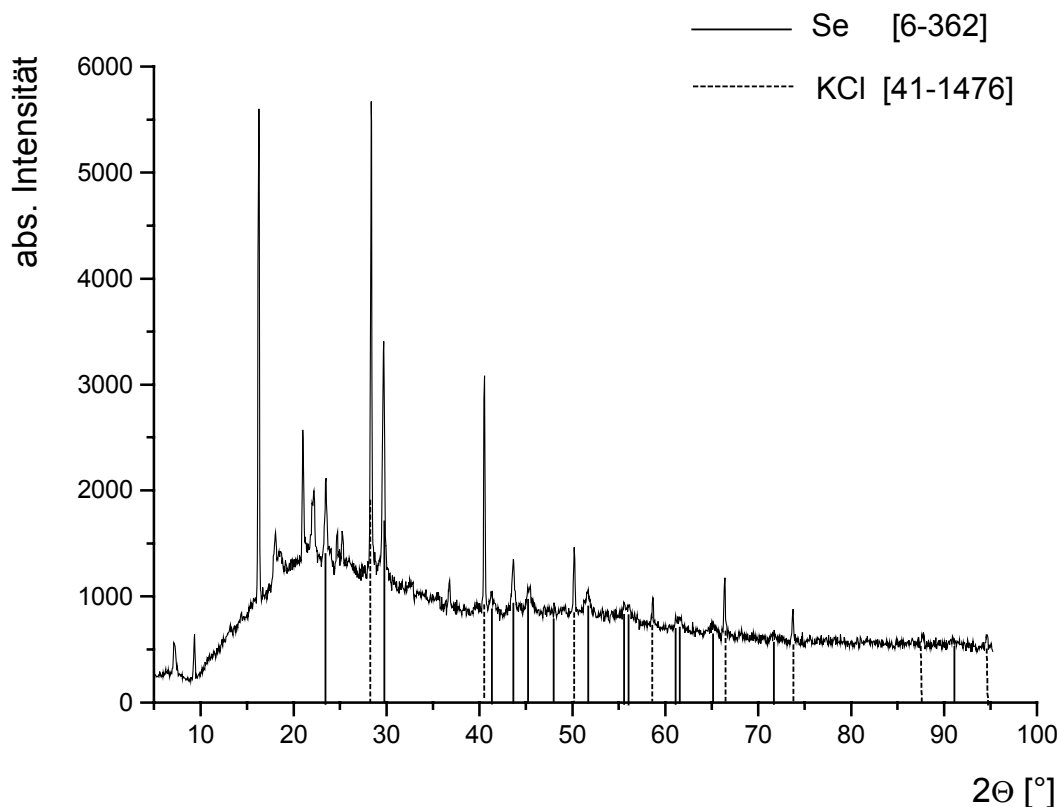


Abb. 46 Pulverdiffraktogramm des Rückstands einer Synthese zur Darstellung von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ aus $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, K_2Se_3 und Se

Kristallstruktur

Mangan-tris(*trans*-1,2-Cyclohexandiamin)-hexaselenid kristallisiert in Form dunkelblauer Polyeder in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn (Int. Tables Nr. 60), die Elementarzelle enthält vier kristallographisch unabhängige Formeleinheiten. Wichtige kristallographische Daten enthält Tabelle 29. Weitere Tabellen mit Atomkoordinaten und Auslenkungsparametern finden sich im Anhang.

Tabelle 29 Kristallographische Daten von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ (T = 150 K)

$a = 1370.2(1) \text{ pm}$	Pbcn
$b = 1990.7(1) \text{ pm}$	$Z = 4$
$c = 1080.6(1) \text{ pm}$	$\rho_{\text{röntg.}} = 1.96 \text{ g/cm}^3$
$V = 2947.4(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	

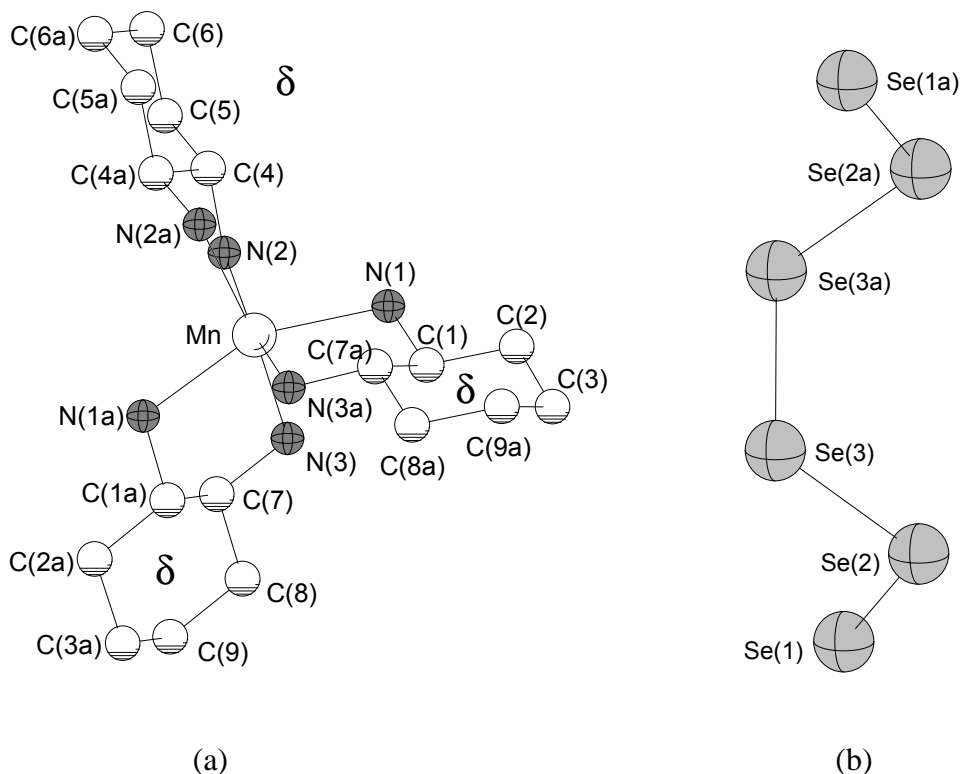


Abb. 47 $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$ -Kation mit $1e^3$ - $\Lambda(\delta\delta\delta)$ -Konformation (a) und Se_6^{2-} -Anion (b) in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ (ohne Wasserstoffatome)

Tabelle 30 Bindungslängen und -winkel in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ [pm, °]

Mn - N(1)	224.0 (3)	Mn - N(2)	224.6 (3)
Mn - N(3)	232.4 (3)	N(1) - C(1)	148.0 (4)
C(1) - C(2)	152.8 (5)	C(2) - C(3)	151.7 (5)
C(3) - C(9a)	152.7 (6)	N(2) - C(4)	147.7 (4)
C(4) - C(5)	152.8 (5)	C(4) - C(4a)	153.4 (7)
C(5) - C(6)	152.9 (5)	C(6) - C(6a)	152.8 (7)
N(3) - C(7)	148.4 (5)	C(7) - C(8)	152.0 (5)
C(7) - C(1a)	152.7 (5)	C(8) - C(9)	151.5 (6)
Se(1) - Se(2)	231.4 (1)	Se(2) - Se(3)	234.0 (1)
Se(3) - Se(3a)	236.0 (1)		
N(2) - Mn - N(2a)	98.5 (2)	N(2) - Mn - N(1a)	99.1 (1)
N(1a) - Mn - N(1)	155.3 (2)	N(1) - Mn - N(2a)	100.1 (2)
N(1) - Mn - N(2)	99.1 (2)	N(2a) - Mn - N(2)	77.5 (2)
N(1a) - Mn - N(3)	75.9 (2)	N(1) - Mn - N(3)	88.9 (2)
N(2a) - Mn - N(3)	165.1 (2)	N(2) - Mn - N(3)	89.4 (2)
N(3) - Mn - N(3a)	104.3 (2)	C(1) - N(1) - Mn	109.4 (2)
N(1) - C(1) - C(7a)	108.0 (3)	N(1) - C(1) - C(2)	113.5 (3)
C(7a) - C(1) - C(2)	111.2 (3)	C(3) - C(2) - C(1)	111.4 (3)
C(2) - C(3) - C(9a)	110.4 (3)	C(4) - N(2) - Mn	109.9 (2)
N(2) - C(4) - C(5)	112.4 (3)	N(2) - C(4) - C(4a)	108.7 (2)
C(5) - C(4) - C(4a)	110.1 (3)	C(4) - C(5) - C(6)	111.8 (3)
C(6a) - C(6) - C(5)	110.2 (3)	C(7) - N(3) - Mn	110.5 (2)
N(3) - C(7) - C(8)	112.5 (3)	N(3) - C(7) - C(1a)	109.1 (3)
C(8) - C(7) - C(1a)	110.9 (3)	C(9) - C(8) - C(7)	112.5 (3)
C(8) - C(9) - C(3a)	110.7 (3)	Se(1) - Se(2) - Se(3)	108.3 (1)
Se(2) - Se(3) - Se(3a)	106.1 (1)		

Die Struktur wird von isolierten $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$ -Kationen und Se_6^{2-} -Anionen aufgebaut (Abb. 47). Das Mn^{2+} -Ion wird verzerrt oktaedrisch von den sechs Aminogruppen dreier Cyclohexandiaminmoleküle koordiniert, die Mn-N-Abstände liegen im Bereich von 224.0(3) pm bis 232.4(3) pm. $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ ist die erste strukturell charakterisierte Verbindung, die ein $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$ -Komplekxkation enthält. Vergleichsdaten für Metall-Stickstoff-Abstände in $[\text{M}(\text{chxn})_3]^{n+}$ -Komplexen sind für $[\text{Co}(\text{chxn})_3]^{3+}$ -Salze mit Werten zwischen 196.0(4)-203.6(1) pm ^[104a-d], einem $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]^{2+}$ -Komplex mit 212.8(7)-214.1(8) pm ^[105], einem $[\text{Cr}(\text{chxn})_3]^{3+}$ -Komplex mit 207.1(1)-209.2(1) pm ^[106] sowie $[\text{Rh}(\text{chxn})_3]^{3+}$ -Verbindungen, in denen die Abstände 206.7(2)-208.9(3) pm betragen ^[106, 107a-b], bekannt. Die im Vergleich zu den aufgezählten Verbindungen längeren Mn-N-

Abstände können auf den größeren Radius des Mn^{2+} -Kations zurückgeführt werden. In der Se_6^{2-} -Kette variieren die Se–Se-Bindungslängen zwischen 231.4(1) pm für die terminale Se(1)–Se(2)- und 236.0(1) pm für die interne Se(3)–Se(3a)-Bindung. Diese Bindungslängen sowie die Bindungswinkel von $108.3(1)^\circ$ (Se(1)–Se(2)–Se(3)) und $106.1(1)^\circ$ (Se(2)–Se(3)–Se(3a)) sind in Übereinstimmung mit den Werten anderer Hexaselenide ^[52–56] (Tab. 31).

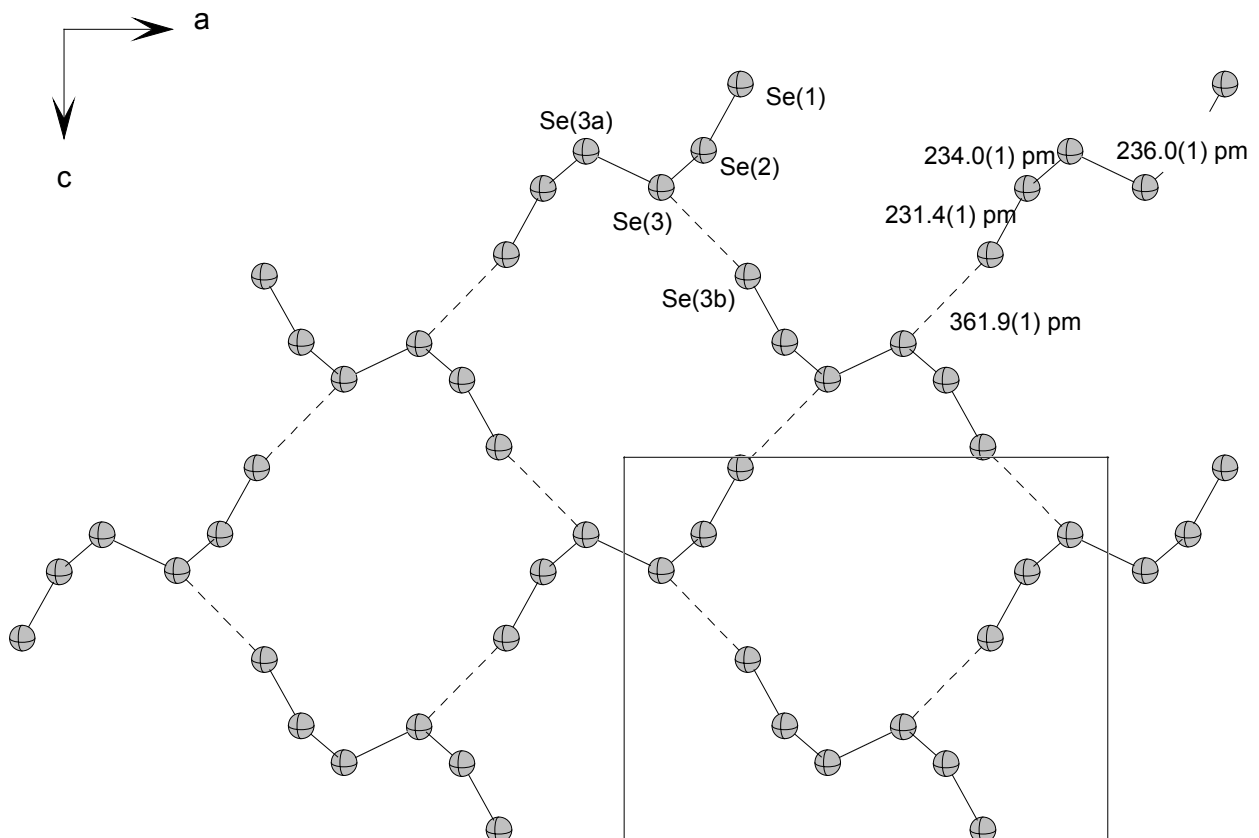


Abb. 48 Verknüpfung der Se_6^{2-} -Anionen zu einer Schicht in der (010)-Ebene

Zwischen den Anionen wird ein Abstand von 361.9 pm beobachtet (Se(1)–Se(3b)), welcher kleiner als die Summe der Van der Waals-Radien von 380 pm für zwei Selenatome ist. Unter Berücksichtigung der schwachen inter-ionischen Wechselwirkungen kann die Bildung einer $\infty[\text{Se}_6]_n^{2-}$ Schicht in der (010)-Ebene postuliert werden (Abb. 48).

Tab. 31 Geometriedaten für Se_6^{2-} -Anionen in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ und weiteren Hexaseleniden

Verbindung	Se–Se [pm] ^a	Se–Se–Se [°] ^a	Lit.
$[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$	231.4(1), 234.0(1), 236.0(1)	108.3(1), 106.1(1)	
$[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{Se}_6$	230.4(4), 231.7(4), 238.3(6)	109.5(1), 105.1(1)	[52]
$[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Se}_6$	229.9(2), 234.4(2), 236.2(2), 233.9(2), 230.5(2)	109.8(1), 109.6(1), 111.5(1), 113.0(1)	[56]
$[\text{Ba}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Se}_6$	230.2(3), 233.6(3), 236.5(3), 233.3(3), 230.0(3)	109.6(1), 108.8(1), 108.5(1), 110.8(1)	[56]
$[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3]_2\text{Se}_6$	227.4(4), 226.8(5), 235.2(9)	110.6(2), 105.5(6)	[54]
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{Se}_6$	229.5(2), 233.7(2), 236.2(3)	108.6(1), 106.8(1)	[53]
$[\text{PPh}]_2\text{Se}_6$	229.3(2), 231.4(2), 235.5(2), 231.3(2), 228.5(2)	109.2(1), 105.3(1), 105.9(1), 110.0(1)	[55]

a = Werte für Se_6 -Ketten mit bzw. ohne Symmetriezentrum, ausgehend vom Kettenende

Einige kurze Se---H-N-Abstände mit Winkeln von 160°-170° deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin (Tab. 32).

Tab. 32 Bindungslängen [pm], Winkel [°] und Torsionswinkel [°] des Se_6^{2-} -Anions in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ und Geometrieparameter der Se---H-Kontakte

Se(1) – Se(2)	231.4(1)	Se(2)---H6N	306.6(1)
Se(2) – Se(3)	234.0(1)	Se(1)---H1N	266.6(1)
Se(3) – Se(3a)	236.0(1)	Se(1)---H2N	261.0(1)
Se(1) – Se(3b)	361.9(1)	Se(1)---H3N	294.2(1)
Se(1) – Se(2) – Se(3)	108.3(1)	Se(2)---H6N–N(3)	159.5(1)
Se(2) – Se(3) – Se(3a)	106.1(1)	Se(1)---H1N–N(1)	170.4(1)
Se(2) – Se(1) – Se(3b)	103.5(1)	Se(1)---H2N–N(1)	158.5(1)
Se(1) – Se(2) – Se(3) – Se(3a)	88.3(1)	Se(1)---H3N–N(2)	160.2(1)

2.10 Tris(*trans*-1,2-cyclohexandiamin)mangan-bis(monotellurodiselenid)-selenid-*trans*-1,2-Cyclohexandiammonium, $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$

Darstellung

Die Reaktion von 60 mg (0.3 mmol) $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 95 mg (0.3 mmol) K_2Se_3 und 115 mg (0.9 mmol) Te in 2 cm³ *trans*-1,2-Cyclohexandiamin bei 433 K (sieben Tage) ergab in ca. 70-prozentiger Ausbeute dunkelblaue Polyeder der Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$. Als Nebenprodukt wurde nicht umgesetztes Selen identifiziert. Das Produkt wurde mit entgastem Ethanol gewaschen und getrocknet. Die Verbindung zersetzte sich innerhalb von zwei Wochen an Luft. Die Verwendung von K_2Te_3 und Se als Reaktanden führte ebenfalls zur Bildung der Zielverbindung. AAS- sowie C,H,N-Analysen bestätigten die Stöchiometrie der Verbindung (C berechnet 32.31 %, gefunden 32.15 %; H ber. 6.46 %, gef. 6.23 %; N ber. 12.56 %, gef. 12.93 %, C:N-Verhältnis ber. 2.57, gef. 2.49; Mn:Se-Verhältnis ber. 1:2.5, gef. 1:2.57).

Kristallstruktur

$[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Int. Tables Nr. 11) mit zwei kristallographisch unabhängigen Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wichtige kristallographische Daten sind in Tabelle 33 aufgeführt. Ausführliche Tabellen mit Meßparametern, Atomkoordinaten und Auslenkungsparametern finden sich im Anhang.

Tabelle 33 Kristallographische Daten von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ (T = 150 K)

$a = 944.0$ (1) pm	$\beta = 91.6(1)^\circ$
$b = 2424.5$ (1) pm	$P2_1/m$
$c = 1281.7$ (1) pm	$Z = 2$
$V = 2933.3(3) \cdot 10^6$ pm ³	$\rho_{\text{röntg.}} = 1.77$ g/cm ³

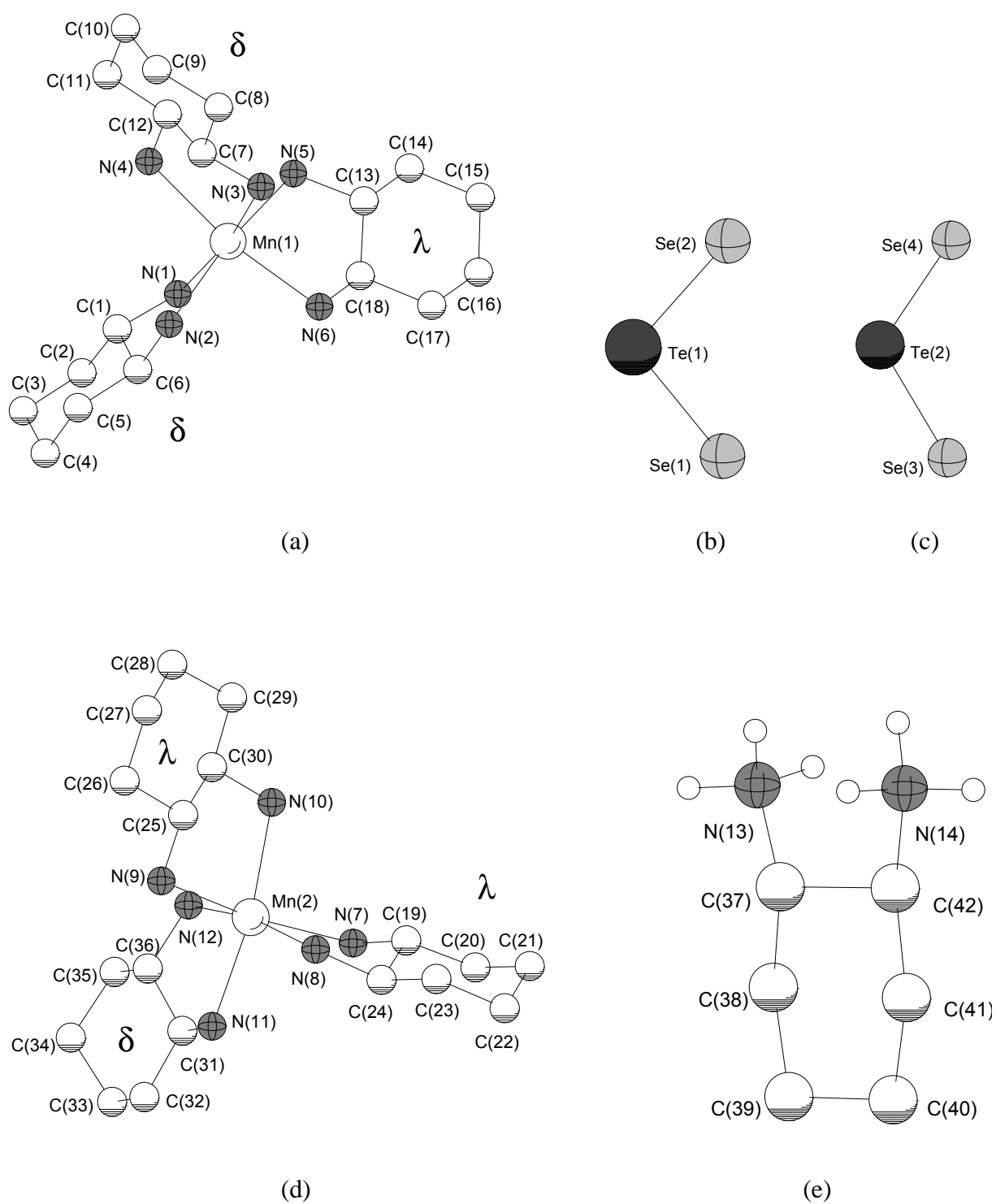


Abb. 49 $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$ -Kationen mit $1\text{el}^3\text{-}\Lambda(\lambda\delta\delta)$ -Konformation (a) und $1\text{el}^3\text{-}(\lambda\lambda\delta)$ -Konformation (d), TeSe_2^{2-} -Anionen (b, c) und zweifach protoniertes *trans*-1,2-Cyclohexandiaminmolekül in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ (ohne Wasserstoffatome)

Tabelle 34 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in
 $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ [pm, °]

Mn(1) - N(5)	222.8 (6)	Mn(1) - N(6)	225.4 (6)
Mn(1) - N(4)	226.2 (6)	Mn(1) - N(2)	226.4 (6)
Mn(1) - N(1)	227.4 (6)	Mn(1) - N(3)	228.4 (6)
Mn(2) - N(12)	225.0 (6)	Mn(2) - N(8)	225.9 (6)
Mn(2) - N(11)	226.6 (5)	Mn(2) - N(10)	227.1 (6)
Mn(2) - N(7)	228.8 (6)	Mn(2) - N(9)	228.9 (6)
Te(1) - Se(1)	247.8 (1)	Te(1) - Se(2)	247.9 (1)
Te(2) - Se(4)	248.3 (1)	Te(2) - Se(3)	248.8 (1)
N(5) - Mn(1) - N(6)	79.3 (2)	N(5) - Mn(1) - N(4)	92.6 (2)
N(6) - Mn(1) - N(4)	170.4 (2)	N(5) - Mn(1) - N(2)	170.5 (2)
N(6) - Mn(1) - N(2)	93.0 (2)	N(4) - Mn(1) - N(2)	95.6 (2)
N(5) - Mn(1) - N(1)	97.3 (2)	N(6) - Mn(1) - N(1)	90.2 (2)
N(4) - Mn(1) - N(1)	95.8 (2)	N(2) - Mn(1) - N(1)	76.9 (2)
N(5) - Mn(1) - N(3)	89.2 (2)	N(6) - Mn(1) - N(3)	98.0 (2)
N(4) - Mn(1) - N(3)	76.8 (2)	N(2) - Mn(1) - N(3)	97.6 (2)
N(1) - Mn(1) - N(3)	170.4 (2)	C(1) - N(1) - Mn(1)	107.7 (4)
N(12) - Mn(2) - N(8)	169.4 (2)	N(12) - Mn(2) - N(11)	79.1 (2)
N(8) - Mn(2) - N(11)	91.5 (2)	N(12) - Mn(2) - N(10)	93.1 (2)
N(8) - Mn(2) - N(10)	96.7 (2)	N(11) - Mn(2) - N(10)	170.4 (2)
N(12) - Mn(2) - N(7)	96.9 (2)	N(8) - Mn(2) - N(7)	78.2 (2)
N(11) - Mn(2) - N(7)	91.4 (2)	N(10) - Mn(2) - N(7)	95.1 (2)
N(12) - Mn(2) - N(9)	92.4 (2)	N(8) - Mn(2) - N(9)	93.6 (2)
N(11) - Mn(2) - N(9)	96.4 (2)	N(10) - Mn(2) - N(9)	78.2 (2)
N(7) - Mn(2) - N(9)	168.9 (2)	C(31) - N(7) - Mn(2)	107.0 (4)
Se(1) - Te(1) - Se(2)	106.5 (1)	Se(4) - Te(2) - Se(3)	109.4 (1)

Die zwei Mn^{2+} -Kationen sind verzerrt oktaedrisch von drei Aminmolekülen koordiniert (Abb. 49 a, d). Die Mn-N-Abstände sind mit 222.8(6) pm bis 228.4(6) pm für Mn(1) und 225.0(6) pm bis 228.9(6) pm für Mn(2) kürzer als in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ (Tab. 34). Die Se-Te-Abstände und Se-Te-Se-Bindungswinkel in den beiden unterschiedlichen, V-förmigen TeSe_2^{2-} Anionen weisen keine Besonderheiten im Vergleich zu bekannten Tellurodiseleniden^[41] und $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$ auf (Kap. 2.7). Parallel zu [100] ordnen sich die Anionen stapelförmig an. Diese Anordnung ist sehr ähnlich zu der in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$. Da zwei kristallographisch unterschiedliche TeSe_2^{2-} -Ionen vorliegen, resultieren zwei nicht identische Stapel. Die von den Ionen des ersten Stapels "beschriebenen" Ebenen sind um 3.2° gegen die des anderen Stapels verkippt (Abb. 50). Die Stapel befinden sich nicht exakt in der (011)-Ebene, sondern sind um 7.8° bzw. 8.1° gegen diese verkippt.

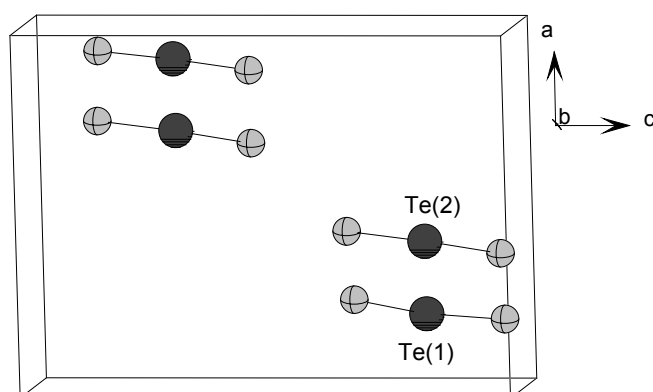


Abb. 50 Anordnung der TeSe_2 -Anionen in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$. Der Kippwinkel der V-förmigen Anionen gegen die (011)-Ebene beträgt 7.8° bzw. 8.1°

In Tabelle 35 sind kurze Kontakte zwischen den Selen- bzw. Telluratomen und Wasserstoffatomen der Aminogruppen aufgelistet. Zusammen mit den nahezu linearen Q---H---N-Winkeln lassen diese Daten auf Wasserstoffbrückenbindungen schließen.

Tab. 35 Geometrieparameter der Se- bzw. Te---H-Kontakte in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ [pm, °]

Se(1)---H3N	271.7(1)	Se(2)---H7N	280.3(1)
Se(3)---H6N	301.5(1)	Se(3)---H20N	282.7(1)
Se(4)---H2N	303.2(1)	Se(4)---H16N	281.6(1)
Se(5)---H4N	271.8(1)	Se(5)---H19N	290.4(1)
Se(5)---H30N	249.6(1)	Te(1)---H9N	290.2(1)
Te(2)---H24N	288.0(1)	Te(2)---H22N	285.8(1)
Se(1)---H3N-N(2)	174.6(1)	Se(4)---H16N-N(8)	164.8(1)
Se(2)---H7N-N(4)	165.7(1)	Se(5)---H4N-N(2)	176.1(1)
Se(3)---H6N-N(3)	166.3(1)	Se(5)---H19N-N(10)	160.3(1)
Se(3)---H20N-N(10)	166.7(1)	Se(5)---H30N-N(14)	176.9(1)
Se(4)---H2N-N(1)	162.6(1)	Te(1)---H9N-N(5)	160.3(1)
Te(2)---H22N-N(11)	164.9(1)	Te(2)---H24N-N(12)	168.7(1)

Interessant ist die deutliche Abnahme des intermolekularen Abstands zwischen den Anionen im Vergleich zu denjenigen in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$. Mit 525 pm ist der kürzeste Abstand zwischen den TeSe_2^{2-} -Anionen um 77.9 pm kürzer als in $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{TeSe}_2$. In der Verbindung $[\text{2,2,2-crypt-K}]_2\text{TeSe}_2$ ^[41] befinden sich die Anionen auf den Ecken der triklinen Elementarzelle, der kürzeste Abstand entspricht der *a*-Achse ($a = 1097.3$ pm).

Thermoanalytik

Einkristalle wurden in einer Argonatmosphäre mit einer Heizrate von 3 K/min auf 620 K erhitzt. Die Summe der Massenverluste in den fünf Abbaustufen beträgt 45.9 %. Der berechnete Massenverlust für alle sieben Cyclohexandiaminmoleküle sowie ein Molekül Selenwasserstoff nach Gl. 9 beträgt allerdings 56.3 %. Abbildung 51 zeigt die DTA-TG-Kurve, eine Auflistung der Massenverluste und Peaktemperaturen findet sich in Tabelle 36. In den Zersetzungsprodukten konnten Tellur und Mangandiselenid bzw. Mangaselenid identifiziert werden, so daß als formale Gleichung



formuliert werden kann.

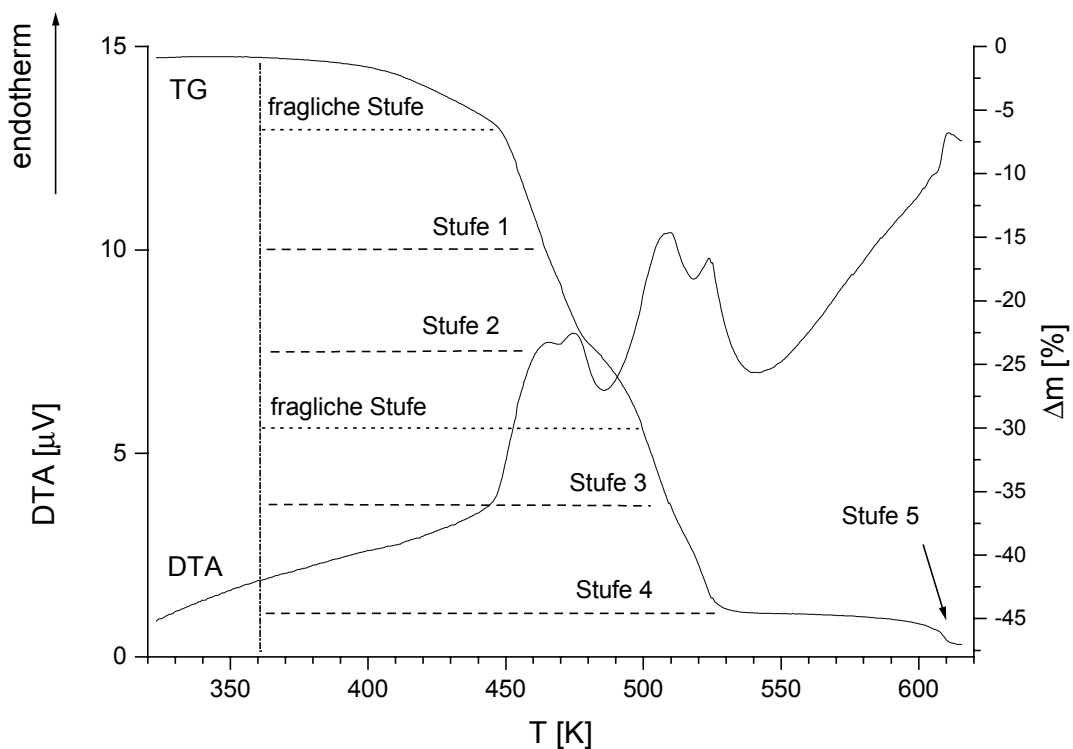


Abb. 51 DTA-TG-Kurve von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se} \cdot \text{H}_2\text{chxn}$ unter Argon. Zu erkennen sind fünf Reaktionen anhand der Maxima der DTA-Kurve. Die fünf im Text ausführlich diskutierten Abbaustufen der Verbindung sowie zwei weitere nicht eindeutige Stufen sind in der TG-Kurve markiert.

Tabelle 36 Peaktemperaturen und Massenverluste im DTA-TG-Experiment von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ unter Argon

Abbaustufe	Temperaturintervall	Peaktemperatur	Massenverlust
1	RT – 465 K	462 K	14.6 %
2	465 K – 479 K	475 K	7.9 %
3	479 K – 509 K	507 K	12.3 %
4	509 K – 542 K	524 K	8.7 %
5	542 K – 620 K	611 K	2.4 %

Um den Abbaumechanismus sowohl qualitativ als auch quantitativ besser zu verstehen, wurden weitere Experimente mit identischer Heizrate und Ar-Gasfluß in der Weise durchgeführt, daß bei jeder Stufe die Reaktion abgebrochen und das Produkt mit Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und C,H,N-Analytik untersucht wurde.

Das Ende des ersten Abbauschriffs ist bei 465 K erreicht, der Massenverlust beträgt 14.6 %. Im Pulverdiffraktogramm des braunen Rückstands werden die Reflexe von elementarem Tellur und weitere Reflexe einer nicht identifizierbaren Phase beobachtet (Abb. 52). Die 2θ - und d -Werte der Reflexe der unbekanntenen Phasen sind im Anhang aufgeführt. In dem Elektronenmikroskop sind MnSe_2 -Partikel erkennbar. Eine C,H,N-Analyse des Produkts ergab: C: 18 Gew.-%, N: 6.2 Gew.-%, H: 3.5 Gew.-% mit einem C:N-Verhältnis von 2.9.

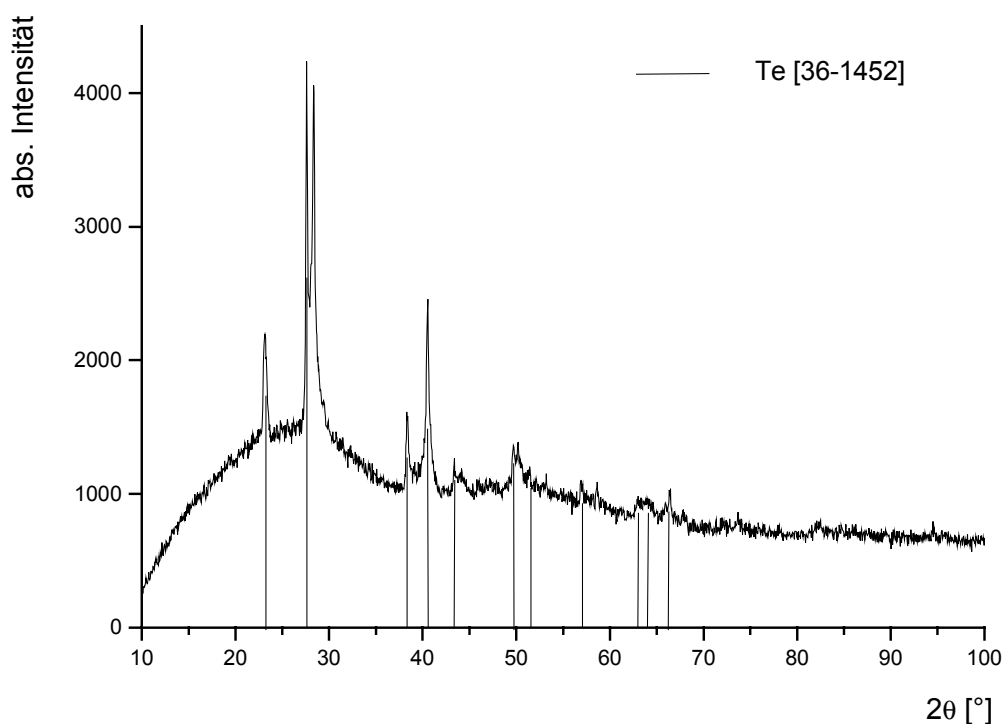


Abb. 52 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstands von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ nach Abbruch bei 465 K (Stufe 1)

Nach Abbruch der Zersetzung nach der zweiten Stufe ($T = 479 \text{ K}$) (s. Abb. 51), welche mit einem Massenverlust von 7.9 % verbunden ist, konnte im Pulverdiffraktogramm nur Tellur neben einer unbekannt Phase gefunden werden (Abb. 53). Das Reflexmuster der unbekannt Substanz ist im Vergleich zu dem nach dem ersten Abbruch erhaltenen leicht verändert. Kristallite der Zusammensetzung MnSe_2 konnten in dem Elektronenmikroskop mit einer EDX-Analyse identifiziert werden. In dem Rückstand wurden 16.2 Gew.-% C, 5.5 Gew.-% N und 3.0 Gew.-% H bestimmt, das C:N-Verhältnis betrug wiederum 2.9.

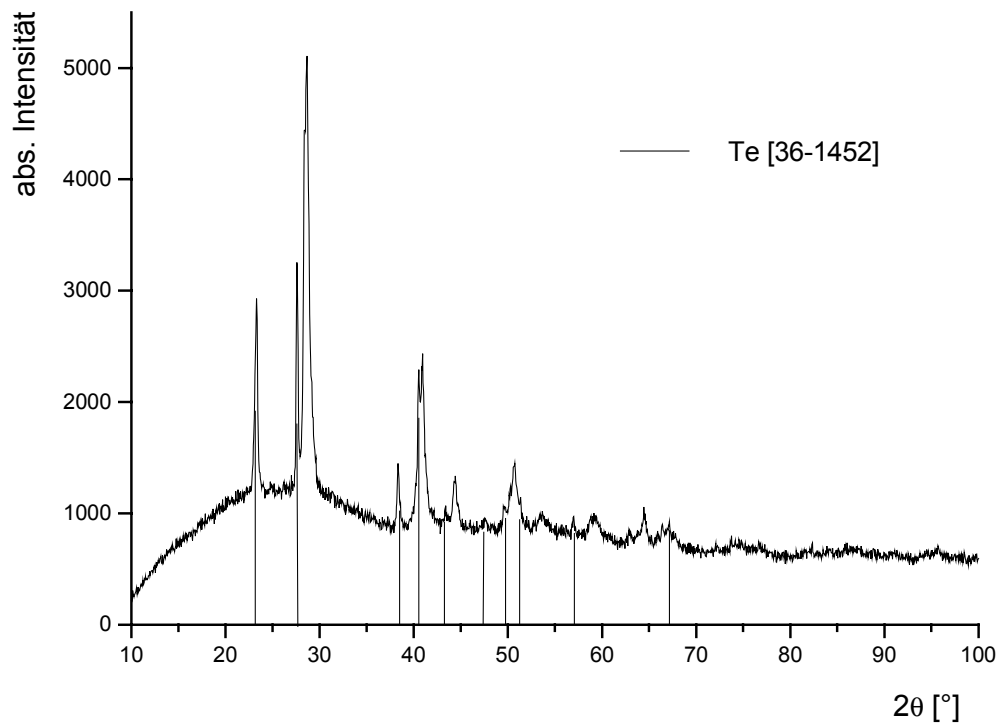


Abb. 53 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstands von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ nach Abbruch bei 479 K (Stufe 2)

Die dritte Stufe (s. Abb. 51) ist mit einem Massenverlust von 12.3 % verbunden. In dem Produkt werden Te und geringe Mengen MnSe_2 beobachtet. Zusätzlich werden Reflexe einer unbekannt Phase gefunden (Abb. 54). In dem grauen Pulver beträgt der Kohlenstoffgehalt 5.4 Gew.-%, der Stickstoffgehalt 1.7 Gew.-% und der Wasserstoffgehalt 0.8 Gew.-%. Das C:N-Verhältnis hat sich auf 3.2 verändert. AAS- und EDX-Analysen des Rückstands ergaben zudem eine Verdoppelung des Mn:Te-Verhältnis von 1:1 auf 1:2.

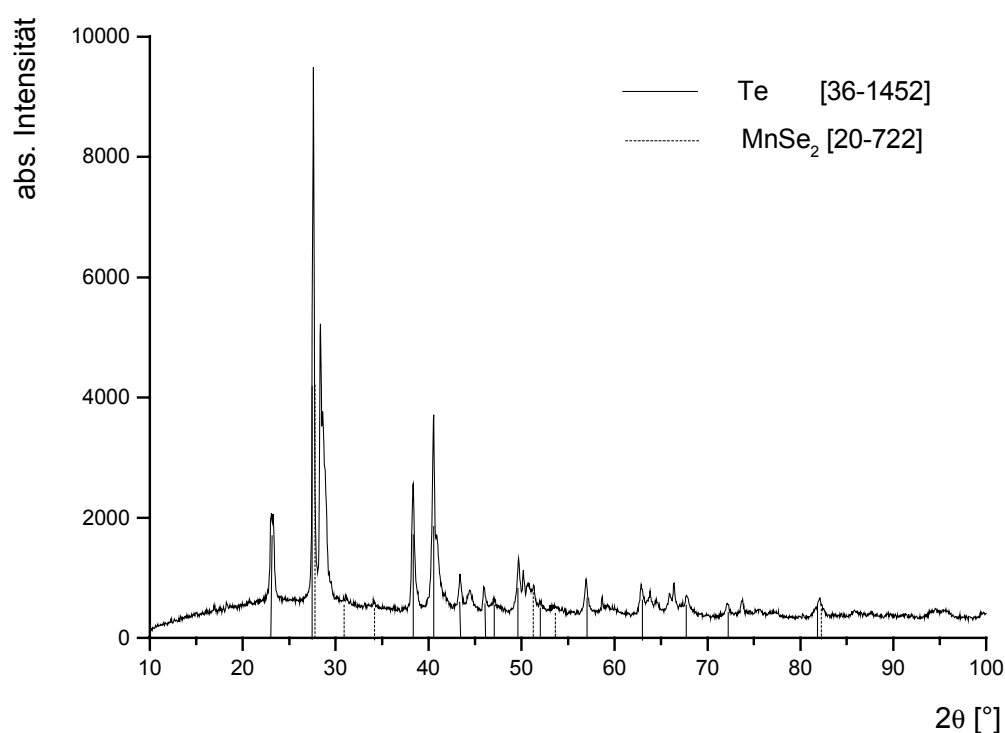


Abb. 54 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstands von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ nach Abbruch bei 509 K (Stufe 3)

Der Abbruch nach dem vierten Abbauschritt (s. Abb. 51) mit einem Massenverlust von 8.7 % erfolgte bei $T = 542$ K. Im Pulverdiffraktogramm werden Reflexe von MnSe_2 und Tellur neben den Reflexen einer unbekannt Phase beobachtet (Abb. 55). Der Kohlenstoffanteil in dem Zersetzungsrückstand beträgt 4.6 Gew.-%, der Stickstoffanteil 1.6 Gew.-% und der Wasserstoffanteil 0.8 Gew.-% mit einem C:N-Verhältnis von 2.9.

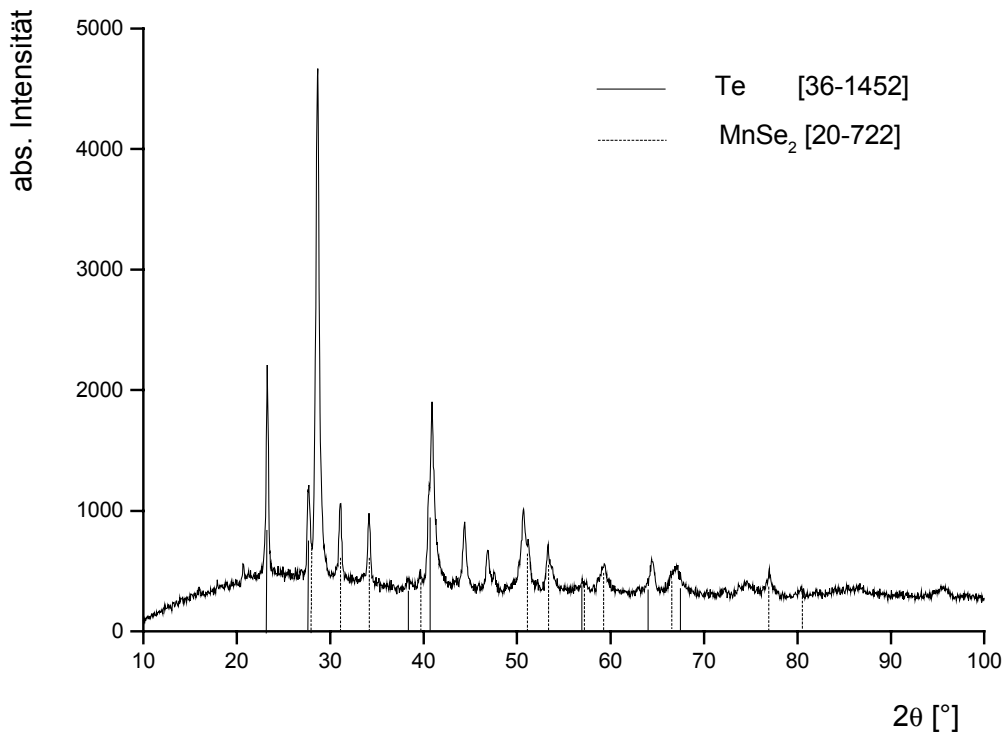


Abb. 55 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstands von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ nach Abbruch bei 542 K (Stufe 4)

In der fünften Zersetzungsstufe (s. Abb. 51) beträgt die Massenabnahme 2.4 % ($T = 620 \text{ K}$). Ein Pulverdiffraktogramm des grauen Produkts lässt die Reflexe von MnSe_2 und einer unbekannt Phase erkennen (Abb. 56). Tellurpartikel waren in dem Elektronenmikroskop erkennbar. In dem Rückstand konnten 3.5 Gew.-% C, 0.8 Gew.-% und 0.3 Gew.-% H nachgewiesen werden, das C:N-Verhältnis beträgt 4.3.

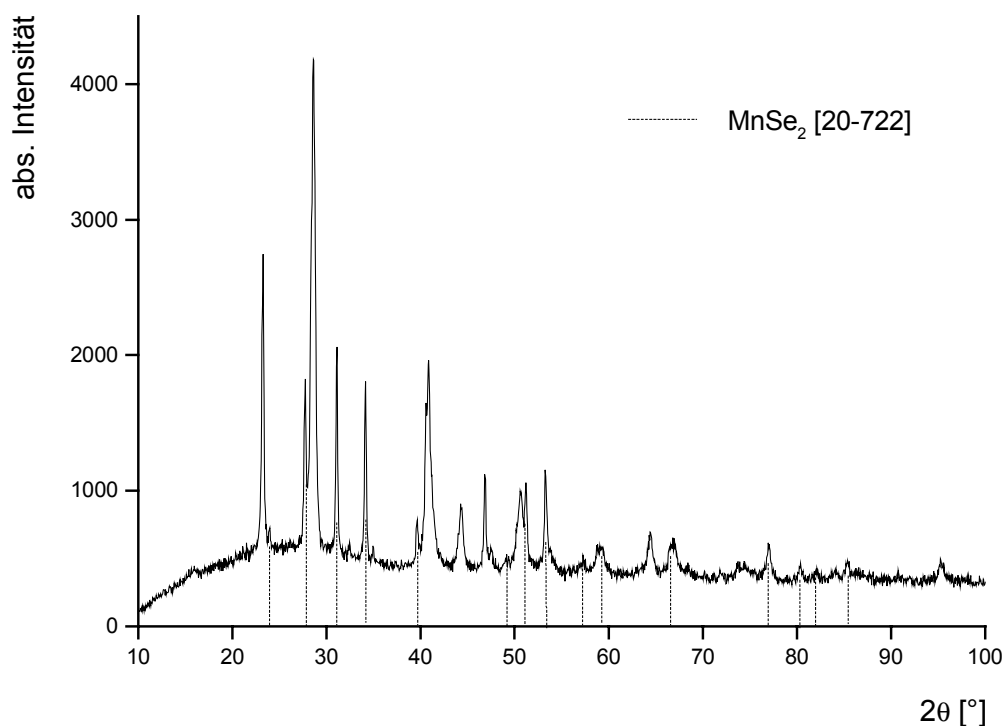


Abb. 56 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstands von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ nach Abbruch bei 620 K (Stufe 5)

Weiteres Heizen der Probe auf 870 K führte zur Zersetzung von MnSe_2 . In einem Pulverdiffraktogramm werden die Reflexe von MnSe sowie einer unbekannten Phase beobachtet (Abb. 57). Kohlenstoff, Stickstoff oder Wasserstoff waren in dem Rückstand nicht nachweisbar. In der Literatur ist der teilweise Zerfall von MnSe_2 zu MnSe und Se im Vakuum bei 863 K innerhalb von 2-5 Tagen dokumentiert, eine vollständige Zersetzung tritt bei 948 K ein ^[108].

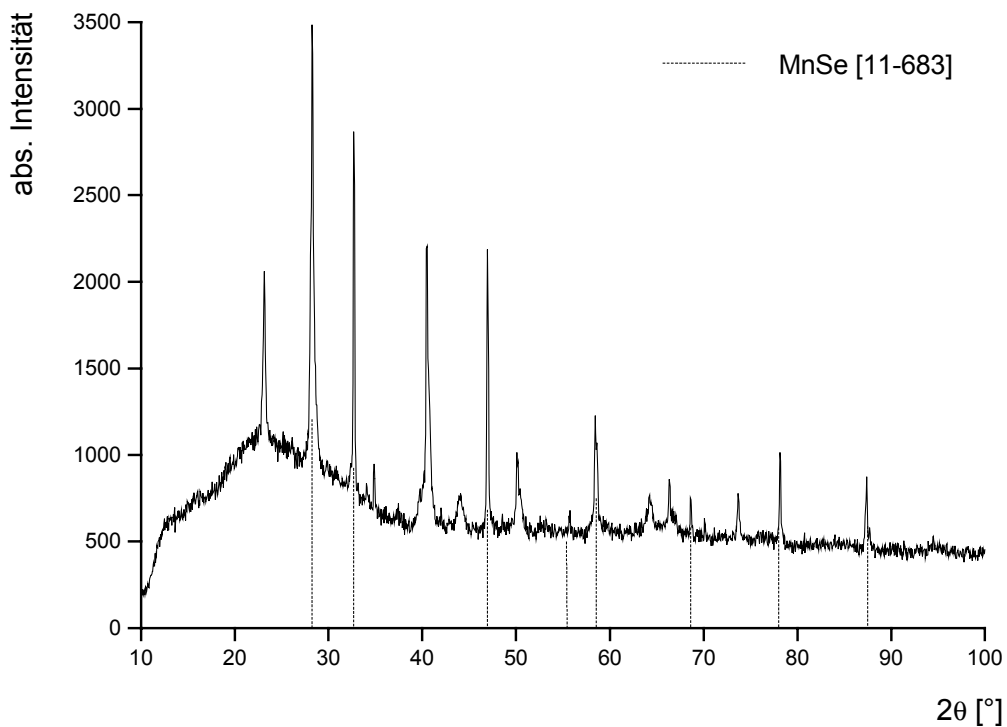


Abb. 57 Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstands von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ nach Erhitzen auf 870 K

Berechnungen der durchschnittlichen Partikelgrößen und der Anteile der Phasen, die in den Diffraktogrammen auftreten, scheiterten an den starken Modulationen des Untergrunds, was eine Untergrundanpassung erschwerte. Die Modulationen und der hohe Untergrund deuten auf einen hohen röntgenamorphen Anteil in den Proben hin. Der amorphe Anteil besteht vermutlich aus nanokristallinem MnSe_2 oder Te , die bei der Zersetzung von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ entstanden sind. In den Diffraktogrammen der Abbildungen 54 und 55, in welchen die Reflexe sowohl von MnSe_2 als auch Te neben denen der unbekannt Phasen beobachtet werden, ist der amorphe Anteil am geringsten, was sich an einem nur wenig modulierten und niedrigen Untergrund bemerkbar macht. Hingegen weist der Untergrund der Diffraktogramme, in denen die Reflexe von MnSe_2 bzw. Te nicht auftreten (Abb. 52, 53 bzw. 56, 57), starke Modulationen auf.

Wird nur die TG-Kurve analysiert, entsteht der Eindruck, daß zwei weitere Stufen mit den Endtemperaturen 449 K und 499 K vorliegen. Allerdings werden in der DTA-Kurve keine korrespondierenden Signale gefunden. Eine Erniedrigung der Heizrate führte zu keiner verbesserten Auflösung. Da es experimentell sehr schwierig war, das Aufheizprogramm exakt anhand der nicht sehr deutlichen Änderung in der TG-Kurve alleine abzurechnen, konnten diese zusätzlichen Stufen nicht bestätigt werden.

Weder aus den Totalanalysen der nach den einzelnen Schritten erhaltenen Rückstände noch aus den Massenabnahmen kann ein Reaktionsmechanismus für die Zersetzungsreaktionen formuliert werden. Unverständlich ist die drastische Änderung des Mn:Te-Verhältnisses nach der dritten Abbaustufe. Außerdem sollte theoretisch das C:N-Verhältnis konstant 2.5 betragen, wie es in Cyclohexandiamin der Fall ist, geht man von einer aufeinanderfolgenden Abgabe der kompletten Aminmoleküle aus. Daher müssen kompliziertere Reaktionen als die einfache Emission der Amine angenommen werden. In deren Folge könnten sich flüchtige Stickstoffverbindungen und nichtflüchtige Kohlenstoffverbindungen bilden. Die Reflexe der in den Pulverdiffraktogrammen auftretenden unbekannt Phasen lassen sich keiner bekannten Manganverbindung zuordnen. Auch der gegenüber dem berechneten Wert geringere experimentell

bestimmte Massenverlust deutet auf einen Verbleib von Bestandteilen der organischen Komponente in den Zersetzungsprodukten.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Daten zu den thermoanalytischen Experimenten gibt Tabelle 37.

Tab. 37 Ergebnisse der DTA-TG Experimente an $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$

Temperatur	Massenverlust	Identifizierte Phasen (XRD)	C:N-Verhältnis	Mn:Te-Verhältnis
RT – 465 K	14.6 %	Te	2.9:1	1:1
465 K – 479 K	7.9 %	Te	2.9:1	1:1
479 K – 509 K	12.3 %	Te + MnSe_2	3.2:1	1:2
509 K – 542 K	8.7 %	MnSe_2 + Te	2.9:1	1:1
542 K – 620 K	2.4 %	MnSe_2	4.3:1	1:1
> 870K	–	MnSe	–	1:1

2.11 Einfluß der Kationengröße auf die Dimensionalität der Anionenstruktur

Eine Frage, die im Laufe der Arbeit auftrat war, welchen Einfluß die Größe des Kations auf die Dimensionalität der Anionen ausübt. Durch die Synthese von Polyseleniden, -telluriden und -telluroseleniden mit unterschiedlich großen Kationen sollte dies beantwortet werden. Die Kationengröße sollte dabei durch die Komplexbildung von Übergangsmetallionen – standardmäßig Mn^{2+} – mit verschiedenen Aminen variiert werden. Geeignete Einkristalle für Einkristallstrukturanalysen konnten jedoch nur mit den Aminen 1,2-Ethandiamin und *trans*-1,2-Cyclohexandiamin erhalten werden. Der Einsatz von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid und 3,3'-Diaminobenzidin, die wegen ihrer *para*-ständigen Aminogruppen zusätzlich eine verbrückende Eigenschaft erwarten ließen, führten zu mikrokristallinen, nicht weiter charakterisierbaren Produktgemischen.

Dehnicke *et.al.* führten Versuche mit Tetraalkylammoniumhalogeniden durch, die in Ethanol mit Na_2Se bzw. Na_2Se_2 und elementarem Selen bei Raumtemperatur zu

Polyseleniden umgesetzt wurden ^[54]. Als Tetraalkylammoniumkationen wählten sie $N(C_2H_5)_4$ und $R-N(CH_3)_3$ (mit $R = C_{16}H_{33}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{12}H_{25}$). Es stellte sich heraus, daß die Größe des Kations keinen vorhersagbaren Einfluß auf das gebildete Anion hatte. Trotz der nach Gestalt und Raumannspruch verschiedenen Kationen wurde in der überwiegenden Zahl der Experimente das jeweilige Hexaselenid erhalten (Gl. 13, 14, 15). Überraschender war der Befund, daß die Wahl des Natriumselenids die Produktbildung bestimmte. So führten Synthesen mit Na_2Se_2 als Reaktand nur zum Triselenid (Gl. 10, 11), während mit Na_2Se bei gleichem Tetraalkylammoniumkation das Heptaselenid gebildet wurde (Gl. 12). Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den eigenen Erfahrungen, wonach die Verbindungen $[Mn(en)_3]Se_3$ und $[Mn(chxn)_3]Se_6$ aus beliebigen Alkalipolyseleniden und Selen dargestellt werden konnten.

Selenid	$[NR_4]Hal$	Produkt	
Na_2Se_2	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{15}CH_3]Br$	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{15}CH_3]_2Se_3$	(10)
Na_2Se_2	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{15}CH_3]Br$	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{15}CH_3]_2Se_3$	(11)
Na_2Se	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{15}CH_3]Br$	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{15}CH_3]_2Se_7$	(12)
Na_2Se	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{13}CH_3]Br$	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{13}CH_3]_2Se_6$	(13)
Na_2Se	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{11}CH_3]Br$	$[(CH_3)_3N-(CH_2)_{11}CH_3]_2Se_6$	(14)
Na_2Se	$[Net_4]Cl$	$[NEt_4]_2Se_6$	(15)

Aus den eigenen Arbeiten ergab sich folgendes Bild:

Die Reaktion von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ mit Alkalipolyselenid und elementarem Chalkogen in 1,2-Ethandiamin führte zu den Verbindungen $[Mn(en)_3]Se_3$ und $[Mn(en)_3]TeSe_2$ mit isoliert vorliegenden Kationen und Anionen. Das unter identischen Bedingungen gebildete Tetratellurid $[Mn(en)_3]Te_4$ aus Alkalipolytellurid und Tellur enthält zwar ebenfalls diskrete Ionen, allerdings bestehen zwischen den Te_4 -Ionen Wechselwirkungen, was zur Ausbildung unendlicher Tellurketten führt, die parallel zu $[001]$ verlaufen. Geht man vom $[Mn(en)_3]^{2+}$ - zu dem größeren $[Mn(chxn)_3]^{2+}$ -Kation über, so kommt es bei der reinen Selenverbindung zum einen zu einer Ketten-verlängerung des Polychalkogenidanions, zusätzlich wird durch die intermolekularen Wechselwirkungen ein zweidimensionales

Netzwerk in der (010)-Ebene ausgebildet. Das gemischte Tellur-Selen-Anion wird nicht verändert, während ein reines Polytellurid mit dem $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$ -Gegenion nicht erhalten werden konnte.

Der "Templateffekt" des Kations bestimmt im Idealfall die Struktur des Festkörpers und dieses läßt sich nicht zwingendermaßen beliebig austauschen. So gelang es zum Beispiel nicht, die Verbindung KCuS_4 auch als Natriumsalz darzustellen^[109], was an der Kationengröße gescheitert sein mag oder in der Gitterenergie begründet ist. Aus Elektrospray-Massenspektrometrie-Untersuchungen (ESMS) weiß man darüber hinaus, daß das Kation bereits während der Reaktion die Polychalkogenidspeziation in der Lösung bestimmt^[110]. Es wurden Lösungen von Na_2Se_4 , K_2Se_4 und Cs_2Se_5 ($c = 0.030 \text{ mol/dm}^3$) in der jeweiligen 0.1-molaren Lauge untersucht ($T = 336 \text{ K}$). In der Lösung des Natriumtetraselenids fanden sich neben $\text{Se}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Hauptkomponente weiterhin die Ionen $\text{Se}_3^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Se}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Se}_5^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Lösungen der beiden schwereren Homologen Kalium und Cäsium wiesen nahezu ausschließlich die Spezies $\text{Se}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf. In der Lösung des Kaliumsalzes fand sich zusätzlich ein schwaches Signal, das dem Ion $\text{Se}_2^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden konnte, in der cäsiumhaltigen Lösung hingegen traten zusätzlich Signale der Cäsium-Selen-Aggregate $\text{Cs}(\text{Se}_4)_2^{3-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}(\text{Se}_5)_2^{3-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auf. Diese hydratisierten Komplexionen wurden mittels ESMS erstmals nachgewiesen und könnten der Grund für die von den anderen Alkaliionen abweichende Chemie des Cäsiums in solvothermalen Reaktionen sein^[111a, b].

Neben dem Kation bestimmt als zweite wichtige Variable der pH-Wert die Speziation in der Lösung. Hierzu machten Raymond *et. al.* ebenfalls eine Reihe von Versuchen mit wäßrigen Na_2Se_4 -Lösungen von pH 5-11^[110]. Dabei stellte sich heraus, daß die Stabilität des Se_5^{2-} -Anions über den gesamten pH-Bereich nahezu konstant blieb, während die Konzentration der bei pH-Werten von 5-7 vorliegenden Se_2^{2-} - und Se_3^{2-} -Ionen mit steigendem pH zugunsten der Bildung von Se_4^{2-} abnahm.

3. Zusammenfassung

Die präparativen Arbeiten im ternären System M/Sb/Se (M = Cr, Mn, Fe, Ce) unter milden Solvothermalbedingungen führten unter Verwendung von 1,2-Ethandiamin als Lösungsmittel zu einer Reihe neuer Verbindungen. Die Reaktion von elementarem Selen mit Antimon und einem Übergangsmetall in en führt in der Regel zu Strukturen, die isolierte SbSe_4^{3-} -Anionen und verzerrt oktaedrisch koordinierte Metallkationen enthalten.

Aus Ansätzen, die die Stöchiometrie der erwarteten Zielverbindung $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$ aufwiesen, wurde die ebenfalls neue Phase $(\text{enH})_3\text{SbSe}_4 \cdot \text{en}$ erhalten. Die Struktur wird aus eindimensional unendlichen Ketten von abwechselnd protonierten und nichtprotonierten Aminmolekülen aufgebaut, die entlang der kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Die Verknüpfung der Aminmoleküle erfolgt durch Wasserstoffbrückenbindung. Zusätzlich zweigen von der unendlichen Kette zehngliedrige Ringe ab, die aus jeweils zwei über Wasserstoffbrücken verknüpfte enH^+ -Molekülen gebildet werden. Zwischen den SbSe_4 -Anionen und den Aminmolekülen werden Wasserstoffbrücken gefunden. Die Rolle, die das Chrom in dieser Synthese spielt sowie dessen Verbleib wurden eingehend untersucht. Eine Untersuchung der Mutterlauge mit NMR- und ESR-Spektrometrie konnte keine Klärung erbringen. In einem UV-VIS-Spektrum waren Banden des $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes zu erkennen. Versuche, die Komplexverbindung zu isolieren, blieben ohne Erfolg. Zusätzlich wurden umfangreiche Experimente zum Reaktionspfad durchgeführt, um zum Beispiel Intermediate zu isolieren und zu untersuchen. Hierbei konnte eine Phase der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{en})_2\text{Se}_4$ erhalten werden. Die Umsetzung dieser Verbindung mit elementarem Antimon in en führte zur Bildung von $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4$. Die Struktur wird aus verzerrt tetraedrischen SbSe_4^{3-} -Anionen und verzerrt oktaedrisch koordinierten Cr^{3+} -Ionen aufgebaut.

Nachdem die isostrukturellen Verbindungen $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ und $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ erfolgreich dargestellt werden konnten, wurden Versuche zur Synthese von Mn,Fe-Mischkristallen unternommen. Unabhängig vom Verhältnis Fe:Mn in den Ansätzen wurde stets die Phase $[\text{Mn}_{0,21}\text{Fe}_{0,79}(\text{en})_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{enH}$ erhalten.

[Ce(SbSe₄)(H₂O)(en)₃] ist eine neutrale, eindimensionale Verbindung. Die Verknüpfung der Metallzentren entlang der kristallographischen *a*-Achse erfolgt über zwei Selenatome der SbSe₄-Tetraeder. Das hierdurch entstehende Motiv La-Q-Pn-Q wird in dieser Verbindung zum ersten Mal gefunden. Auch ein von en chelatisiertes Ceratom wurde bislang noch nicht in der Literatur beschrieben. In Richtung der *b*-Achse werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den unendlichen Ketten gefunden. Die Koordinationszahl des Ceratoms in dieser Verbindung beträgt neun. Das resultierende Koordinationspolyeder lässt sich als ein verzerrtes, dreifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben.

Aus Reaktionsgemischen, die neben elementarem Tellur Antimon-selenid als Sb-Quelle enthielten, konnten Kristalle der Verbindung [Mn(en)₃]₂Sb₂Se₅ isoliert werden. In der Struktur werden zwei kristallographisch unabhängige [Mn(en)₃]²⁺-Ionen sowie zwei unabhängige Sb₂Se₅⁴⁻-Anionen gefunden. Eine Sorte der Anionen ordnet sich entlang der *a*-Achse an, die andere entlang der *c*-Achse. Zwischen den Selenatomen und Aminogruppen der chelatisierenden en-Moleküle finden sich kurze Abstände, die als Wasserstoffbrücken interpretiert werden können.

Die Verbindungen [Mn(en)₃]Se₃ und [Mn(en)₃]TeSe₂ kristallisieren isostrukturell. Zur Synthese konnten beliebige Alkalipolychalkogenide A₂Q_x (A = Li, Na, K, Rb, Cs; Q = Se, Te; x = 2, 3, 5) in einem beliebigen Verhältnis zu elementarem Se bzw. Te eingesetzt werden. Selen bzw. Tellur waren zur Produktbildung essentiell. Vermutlich verläuft die Reaktion über eine Redoxreaktionen zwischen elementarem Chalkogen und Alkalichalkogenid. Die Menge oder die Art des verwendeten Alkalipolychalkogenids hatten keinen Einfluss auf die Anionenspezies in den erhaltenen Produkten. Charakteristisch für beide Verbindungen ist das isoliert vorliegende, V-förmige Q₃²⁻-Anion, das zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen mit den chelatisierenden Aminmolekülen eingeht. Analoge Ansätze mit Alkalipolytellurid und Tellur führten zur Bildung von [Mn(en)₃]Te₄. Zwischen den Te₄²⁻-Anionen finden sich kurze Abstände, die als schwache Wechselwirkungen angesehen werden können. Dadurch entsteht aus zwei Te₄-Anionen eine Te₈-Einheit, welche über vergleichsweise längere Te-Te-Abstände zu einer unendlichen Kette entlang [001] verknüpft werden.

Weitere Polychalkogenide konnten mit *trans*-1,2-Cyclohexandiamin anstelle von en als Lösungsmittel dargestellt werden. Aus einem beliebigen Alkalipolychalkogenid A_2Q_x ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $Q = \text{Se, Te}$; $x = 2, 3, 5$) und elementarem Selen wurde unabhängig vom Reaktandenverhältnis das Hexaselenid $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]\text{Se}_6$ erhalten. Die Se_6^{2-} -Anionen bilden über kurze intermolekulare Se–Se-Kontakte ein zweidimensionales Netz in der (010)-Ebene aus. In der Verbindung $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$ werden isolierte V-förmige TeSe_2^{2-} -Anionen beobachtet, die lediglich Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminogruppen aufweisen. Der thermische Abbau der Verbindung erfolgte in fünf Stufen. Trotz intensiver Analytik konnten die Zersetzungsreaktionen nicht aufgeklärt werden.

4. Ausblick

Der Einfluß auf die Produktbildung bei Variation der Reaktionsparameter Temperatur, Reaktionsdauer sowie der Reaktanden wurde in dieser Arbeit untersucht. Weitere Experimente sind notwendig, um das unterschiedliche Verhalten der Übergangsmetalle in den Reaktionen zu verstehen. Während elementares Eisen und Mangan in Gegenwart von Antimon und Selen oder Tellur wie erwartet zu oktaedrischen Komplexkationen reagieren, finden sich eingesetztes Chrom, Nickel oder Titan nicht im Produkt wieder.

Interessant ist zudem die synthetische Herausforderung, Tetratelluroantimonate(V) oder gemischte $\text{SbSe}_x\text{Te}_{4-x}^{3-}$ -Anionen darzustellen, die bisher in der Literatur nicht beschrieben sind.

Einer Aufklärung bedarf weiterhin der thermische Abbau der Verbindung $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2(\text{TeSe}_2)_2\text{Se}\cdot\text{H}_2\text{chxn}$. Die Zersetzung verläuft in fünf Stufen unter Änderung der Elementverhältnisse in den einzelnen Rückständen, was auf komplizierte Reaktionen schließen läßt.

5. Anhang

5.1 Einkristallstrukturbestimmung von Tris(ethanaminammonium)-tetraselenoantimonat-1,2-Ethandiamin, $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3\text{SbSe}_4\cdot\text{n}$

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tris(ethanaminammonium)tetraselenoantimonat-1,2-Ethandiamin		
Formel:	$(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3\text{SbSe}_4\cdot\text{n}$		
Kristallfarbe, -habitus:	orange gefärbte Nadeln		
Kristallformat:	0.5 mm · 0.34 mm · 0.16 mm		
Molekulargewicht:	681.03 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch Pbc _a IT.-Nr.: 61		
Berechnete Dichte:	2.091 g/cm ³		
F(000):	2608		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 86 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $31^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$		
	a =	906.3 (1) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b =	1555.7 (1) pm	$\beta = 90^\circ$
	c =	3069.2 (2) pm	$\gamma = 90^\circ$
	V =	4327.4 (6) · 10 ⁶ pm ³	
	Z =	8	

Datensammlung

Gerät:	Nonius CAD 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	200 K
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$ $0 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 0$ $-38 \leq l \leq 38$
Messmodus:	ω -Scan
Messzeit:	Prescan: 3 s / Reflex.; Maximale Messzeit: 90 s / Reflex; σ -limit ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 50$)
Scanbreite:	$(1.1 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 4 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 200 Reflexe

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	9901 gemessene Reflexe	
	1037 systematische ausgelöschte Reflexe	
	4472 unabhängige Reflexe	
	5 unterdrückte Reflexe	
	4467 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	3601 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	23.5	
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0408$	
Absorptionskorrektur:	Flächen-indiziert; min./max. trans.: 0.03556 0.22988; $\mu = 8.01 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	8 C-, 8 N-, 1 Sb-, 4 Se-Atom(e)	anisotrope Auslenkungsparameter
	35 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	247 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	18.1	
Wasserstoffatome:	Die Methylen-Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (methylen) = 99 pm), und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{methylen})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die N-H-Wasserstoffatome wurden einer Differenz-Fourier entnommen und mit freien Lageparametern sowie individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_N)$] verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	Keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0552 \cdot P)^2 + 0.32 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.12 / Min.: -1.36 e/10 ⁶ pm ³	
R1 für 3601 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0336
R1 für alle 4472 Reflexe		= 0.0520
wR2 für 3601 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0820
wR2 für alle 4467 Reflexe		= 0.0985
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.198
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.198
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: CAD4 Version 5.0; Datenreduktion: XCAD4; Graphik: SHELXTL PC XP;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 25 gefundenen Reflexen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 2 Reflexprofilen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ kontrolliert.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich 3 kristallographisch unabhängige 1,2-Ethanamin-ammonium-Kationen, ein SbSe₄-Anion sowie 1 1,2-Ethandiaminmolekül.

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb	4784 (1)	1375 (1)	3751 (1)	13 (1)
Se(1)	4282 (1)	206 (1)	3235 (1)	26 (1)
Se(2)	2782 (1)	1384 (1)	4295 (1)	22 (1)
Se(3)	7187 (1)	1167 (1)	4120 (1)	21 (1)
Se(4)	4733 (1)	2738 (1)	3345 (1)	22 (1)
N(1)	4583 (5)	5851 (3)	3478 (2)	31 (1)
C(1)	4823 (6)	5052 (4)	3215 (2)	39 (1)
C(2)	6415 (6)	4988 (3)	3083 (2)	32 (1)
N(2)	6932 (5)	5766 (3)	2874 (1)	26 (1)
N(3)	6589 (5)	7574 (3)	3210 (1)	20 (1)
C(3)	5891 (5)	8094 (3)	2862 (2)	23 (1)
C(4)	4252 (5)	7971 (3)	2852 (2)	22 (1)
N(4)	3853 (5)	7067 (3)	2819 (2)	26 (1)
N(5)	5012 (5)	8265 (3)	3916 (1)	33 (1)
C(5)	6028 (6)	8593 (3)	4237 (2)	29 (1)
C(6)	5341 (5)	9115 (3)	4604 (2)	23 (1)
N(6)	4161 (5)	8610 (3)	4819 (1)	23 (1)
N(7)	5475 (5)	7013 (3)	5017 (1)	28 (1)
C(7)	4646 (6)	6454 (4)	5310 (2)	32 (1)
C(8)	5472 (6)	5697 (4)	5493 (2)	34 (1)
N(8)	6776 (5)	5963 (3)	5736 (1)	23 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	U_{13}
Sb	14 (1)	13 (1)	14 (1)	0 (1)	0 (1)	-2 (1)
Se(1)	26 (1)	23 (1)	30 (1)	-12 (1)	-5 (1)	0 (1)
Se(2)	19 (1)	29 (1)	19 (1)	-1 (1)	4 (1)	-5 (1)
Se(3)	16 (1)	31 (1)	18 (1)	1 (1)	-2 (1)	0 (1)
Se(4)	20 (1)	19 (1)	28 (1)	10 (1)	2 (1)	2 (1)
N(1)	25 (2)	26 (2)	43 (3)	10 (2)	13 (2)	5 (2)
C(1)	33 (3)	20 (3)	65 (4)	7 (2)	10 (3)	-2 (2)
C(2)	34 (3)	20 (2)	42 (3)	0 (2)	1 (2)	4 (2)
N(2)	26 (2)	26 (2)	28 (2)	-1 (2)	5 (2)	2 (2)
N(3)	13 (2)	25 (2)	23 (2)	-3 (2)	-2 (2)	0 (2)
C(3)	20 (2)	21 (2)	28 (2)	2 (2)	1 (2)	0 (2)
C(4)	18 (2)	21 (2)	27 (2)	1 (2)	-6 (2)	1 (2)
N(4)	18 (2)	21 (2)	40 (2)	2 (2)	-7 (2)	-5 (2)
N(5)	32 (2)	46 (3)	21 (2)	-6 (2)	0 (2)	6 (2)
C(5)	26 (2)	33 (3)	28 (2)	2 (2)	7 (2)	2 (2)
C(6)	24 (2)	22 (2)	23 (2)	-1 (2)	0 (2)	-2 (2)
N(6)	25 (2)	26 (2)	17 (2)	-1 (2)	3 (2)	7 (2)
N(7)	34 (2)	26 (2)	25 (2)	1 (2)	1 (2)	4 (2)
C(7)	21 (2)	44 (3)	32 (3)	4 (2)	-1 (2)	-5 (2)
C(8)	28 (3)	27 (3)	46 (3)	2 (2)	-8 (2)	-6 (2)
N(8)	23 (2)	21 (2)	25 (2)	5 (2)	1 (2)	-1 (2)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N)	4499 (72)	6460 (40)	3249 (21)	37
H(2N)	3764 (74)	5591 (42)	3565 (20)	37
H(3N)	5179 (74)	5955 (49)	3614 (24)	37
H(1A)	4190 (6)	5067 (4)	2952 (2)	47
H(1B)	4545 (6)	4542 (4)	3390 (2)	47
H(2A)	7025 (6)	4872 (3)	3344 (2)	38
H(2B)	6537 (6)	4498 (3)	2880 (2)	38
H(4N)	7856 (70)	5861 (41)	2900 (20)	32
H(5N)	6735 (64)	5721 (38)	2602 (21)	32
H(6N)	6609 (61)	6951 (39)	3154 (17)	24
H(7N)	6151 (62)	7707 (37)	3421 (19)	24
H(8N)	7519 (68)	7674 (37)	3256 (17)	24
H(3A)	6310 (5)	7926 (3)	2576 (2)	28
H(3B)	6116 (5)	8709 (3)	2910 (2)	28
H(4A)	3818 (5)	8214 (3)	3122 (2)	27
H(4B)	3835 (5)	8287 (3)	2601 (2)	27
H(9N)	4090 (66)	6897 (38)	2552 (21)	32
H(10N)	2950 (73)	7024 (40)	2792 (19)	32
H(11N)	4428 (77)	8765 (43)	3791 (21)	40
H(12N)	4344 (76)	7924 (44)	4032 (21)	40
H(13N)	3236 (77)	8611 (40)	4652 (22)	40
H(5A)	6764 (6)	8957 (3)	4086 (2)	34
H(5B)	6564 (6)	8101 (3)	4367 (2)	34
H(6A)	6109 (5)	9268 (3)	4820 (2)	28
H(6B)	4923 (5)	9654 (3)	4485 (2)	28
H(14N)	3929 (69)	8807 (40)	5007 (21)	28
H(15N)	4542 (62)	7944 (39)	4865 (18)	28
H(16N)	5748 (69)	6730 (42)	4796 (21)	34
H(17N)	6438 (65)	7228 (39)	5217 (19)	34
H(7A)	3773 (6)	6235 (4)	5151 (2)	39
H(7B)	4280 (6)	6806 (4)	5556 (2)	39
H(8A)	4810 (6)	5369 (4)	5688 (2)	41
H(8B)	5773 (6)	5313 (4)	5252 (2)	41
H(18N)	6524 (66)	6358 (37)	5952 (19)	28
H(19N)	7100 (65)	5496 (42)	5838 (18)	28

5.2 Einkristallstrukturbestimmung von Tris(1,2-ethandiamin)chrom-tetraselenoantimonat(V), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{SbSe}_4$

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tris(1,2-ethandiamin)chrom-tetraselenoantimonat(V)		
Formel:	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{SbSe}_4$		
Kristallfarbe, -habitus:	orangefarbene Polyeder		
Kristallformat:	0.05 mm · 0.05 mm · 0.1 mm		
Molekulargewicht:	669.9 g/mol		
Raumgruppe:	tetragonal $P4_2bc$ (IT.-Nr.: 106)		
Berechnete Dichte:	2.508 g/cm^3		
F(000):	2504		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$		
	a = 1591.26(23)pm	$\alpha = 90 (0)^\circ$	
	b = 1591.26(23)pm	$\beta = 90 (0)^\circ$	
	c = 1401.19(28)pm	$\gamma = 90 (0)^\circ$	
	V = $354.8 (1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$		
	Z = 8		

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	180 K
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-21 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-17 \leq l \leq 18$
Messbereich in Phi:	$0-180^\circ$ (300 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	25 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.007
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	28616 gemessene Reflexe
	1654 systematische ausgelöschte Reflexe
	4250 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflex
	4250 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet
	4013 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	22.13
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma [F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}] / [\Sigma F_o^2] = 0.0389$
Absorptionskorrektur:	empirisch; min./max. trans.: 0.2759 / 0.3678; $\mu = 10.34 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Cr-, 1 Sb-, 4 Se-, 6 C-, 6 N-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 24 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 163 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	26.1
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}$ (methylen)= 97 pm) ($d_{\text{N-H}} = 90 \text{ pm}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methylen}}, \text{C}_{\text{N-H}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	keine
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0444 \cdot P)^2 + 15.5945 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.72 / Min.: -0.82 $\text{e}/\text{\AA}^3$
R1 für 4013 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.0266$
R1 für alle 4250 Reflexe	$= 0.0299$
wR2 für 4013 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.0697$
wR2 für alle 4250 Reflexe	$= 0.0719$
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 0.940$
Restraint GoF (Alle R.)	$= 0.940$
Restraints	0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: Diamond 2.1;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 XCIF

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb	5610 (1)	2564 (1)	3770 (1)	17 (1)
Se(1)	6865 (1)	2419 (1)	4797 (1)	24 (1)
Se(2)	4806 (1)	1250 (1)	3681 (1)	32 (1)
Se(3)	4789 (1)	3721 (1)	4481 (1)	26 (1)
Se(4)	6139 (1)	2855 (1)	2142 (1)	26 (1)
Cr	7554 (1)	208 (1)	2832 (1)	16 (1)
N(1)	6721 (3)	652 (3)	1807 (4)	24 (1)
C(1)	6147 (4)	-28 (5)	1504 (5)	32 (1)

	X	Y	Z	U_{eq}
C(2)	6629 (4)	-838 (4)	1504 (5)	33 (1)
N(2)	7047 (3)	-940 (3)	2451 (3)	21 (1)
N(3)	8524 (3)	47 (3)	1868 (3)	22 (1)
C(3)	8665 (3)	1537 (3)	2164 (4)	21 (1)
C(4)	9149 (3)	741 (4)	1985 (4)	22 (1)
N(4)	8093 (3)	1393 (3)	2985 (4)	22 (1)
N(5)	6734 (3)	400 (3)	3957 (3)	22 (1)
C(5)	6983 (4)	-121 (4)	4787 (4)	27 (1)
C(6)	7924 (4)	-101 (4)	4859 (4)	28 (1)
N(6)	8269 (3)	-338 (3)	3905 (4)	24 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	16 (1)	16 (1)	19 (1)	-1 (1)	-1 (1)	0 (1)
Se(1)	20 (1)	26 (1)	26 (1)	-7 (1)	-6 (1)	4 (1)
Se(2)	22 (1)	25 (1)	48 (1)	3 (1)	-7 (1)	-8 (1)
Se(3)	26 (1)	30 (1)	21 (1)	-3 (1)	-3 (1)	12 (1)
Se(4)	30 (1)	26 (1)	21 (1)	1 (1)	3 (1)	-2 (1)
Cr	15 (1)	17 (1)	16 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
N(1)	25 (2)	27 (2)	19 (2)	1 (2)	-5 (2)	1 (2)
C(1)	20 (3)	50 (4)	27 (3)	1 (3)	-9 (2)	-9 (3)
C(2)	32 (3)	38 (3)	28 (3)	-11 (3)	-2 (3)	-10 (3)
N(2)	21 (2)	21 (2)	23 (2)	-4 (2)	1 (2)	-1 (2)
N(3)	19 (2)	22 (2)	23 (2)	-4 (2)	3 (2)	-1 (2)
C(3)	25 (2)	21 (2)	16 (2)	5 (2)	-2 (2)	-4 (2)
C(4)	15 (2)	28 (3)	23 (3)	4 (2)	0 (2)	-3 (2)
N(4)	24 (2)	16 (2)	26 (2)	-2 (2)	2 (2)	0 (2)
N(5)	19 (2)	22 (2)	24 (3)	1 (2)	0 (2)	-1 (2)
C(5)	27 (3)	33 (3)	21 (3)	4 (2)	4 (2)	-6 (2)
C(6)	32 (3)	35 (3)	15 (2)	4 (2)	-3 (2)	-5 (3)
N(6)	25 (2)	21 (2)	25 (2)	0 (2)	-5 (2)	2 (2)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	6415	1091	2054	28
H(1B)	7017	847	1288	28
H(1C)	5928	90	856	39
H(1D)	5665	-66	1948	39
H(2A)	6243	-1315	1386	39
H(2B)	7057	-831	990	39
H(2C)	7464	-1339	2413	26
H(2D)	6662	-1110	2901	26
H(3A)	8781	-463	1972	26
H(3B)	8315	50	1256	26
H(3C)	9058	2003	2310	25
H(3D)	8337	1691	1590	25
H(4A)	9494	798	1401	26
H(4B)	9527	621	2530	26
H(4C)	7681	1798	2997	26
H(4D)	8389	1421	3548	26
H(5A)	6737	958	4126	26
H(5B)	6197	260	3771	26
H(5C)	6786	-706	4700	32
H(5D)	6728	106	5378	32
H(6A)	8116	470	5038	33
H(6B)	8119	-502	5352	33
H(6C)	8262	-914	3839	28
H(6D)	8818	-160	3856	28

5.3 Einkristallstrukturbestimmung von Tris(1,2-ethandiamin)(mangan,eisen)-tetraselenoantimonat(V)-Ethanaminammonium, $[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3$

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tris(1,2-ethandiamin)(mangan,eisen)-tetraselenoantimonat(V)-Ethanaminammonium	
Formel:	$[\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.79}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{SbSe}_4 \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3$	
Kristallfarbe, -habitus:	orangebraune Nadeln	
Kristallformat:	0.12 mm · 0.3 mm · 0.18 mm	
Molekulargewicht:	734.68 g/mol	
Raumgruppe:	Triklin P-1 (IT.-Nr.: 2)	
Berechnete Dichte:	2.173 g/cm ³	
F(000):	700	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 100 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$	
	a = 895.7 (2) pm	$\alpha = 104.87 (3)^\circ$
	b = 969.4 (2) pm	$\beta = 92.48 (3)^\circ$
	c = 1441.6 (3) pm	$\gamma = 110.24 (3)^\circ$
	V = 112.3 (1) · 10 ⁶ pm ³	
	Z = 2	

Datensammlung

Gerät:	Philips PW1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293K
Orientierungsmatrix:	37 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ -12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -2 ≤ l ≤ 20
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 4 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.0 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (38 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards alle 400 Reflexe

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	7764 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 6555 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 6555 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet 5277 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	27.8
$R_{int.}$:	$\Sigma [F_o^2 - (F_o^2)_{mean}] / [\Sigma F_o^2] = 0.0302$
Absorptionskorrektur:	flächen-indiziert; min./max. trans.: 0.21704 / 0.37436; $\mu = 8.32 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 0.21 Mn-, 0.79 Fe-, 1 Sb-, 4 Se-, 8 C-, 8 N- Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 33 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 230 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	23.7
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (methylen) = 0.99 Å) ($d_{N-H} = 0.9 \text{ Å}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{\text{methylen}}, N-H)$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	Keine
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0646 \cdot P)^2 + 0.0 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 1.34 / Min.: -1.36 $e/\text{Å}^3$
R1 für 5277 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.0334$
R1 für alle 6555 Reflexe	$= 0.0510$
wR2 für 5277 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.0857$
wR2 für alle 6555 Reflexe	$= 0.0920$
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.017$
Restrained GoF (Alle R.)	$= 1.017$
Restraints	0

Bemerkungen:

Philips PW 1100

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE Redu4; Graphik: SHELXTL Vers. 5.1 XP;

Erstellung von Tabellen: SHELXTL XCIF Vers. 5.1

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 25 gefundenen Reflexen im Bereich von $18^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 27 Reflexprofilen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ kontrolliert.

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Mn	7119 (1)	6899 (1)	3155 (1)	29 (1)
Fe	7119 (1)	6899 (1)	3155 (1)	29 (1)
Sb	3820 (1)	758 (1)	2279 (1)	26 (1)
Se(1)	2156 (1)	1772 (1)	3376 (1)	47 (1)
Se(2)	2658 (1)	-2083 (1)	1644 (1)	39 (1)
Se(3)	3903 (1)	1861 (1)	908 (1)	35 (1)
Se(4)	6632 (1)	1656 (1)	3075 (1)	37 (1)
N(1)	6964 (7)	7929 (6)	1963 (3)	76 (2)
C(1)	6438 (12)	6484 (10)	1019 (5)	56 (2)
C(1')	7822 (18)	7458 (6)	1222 (8)	56 (3)
C(2)	7409 (8)	5657 (7)	1041 (3)	74 (2)
N(2)	7337 (4)	5123 (4)	1898 (2)	40 (1)
N(3)	9801 (4)	8090 (4)	3527 (3)	48 (1)
C(3)	10295 (5)	7890 (6)	4449 (3)	54 (1)
C(4)	9451 (6)	6263 (6)	4448 (3)	57 (1)
N(4)	7697 (5)	5798 (4)	4248 (2)	45 (1)
N(5)	4443 (4)	5701 (4)	3049 (3)	51 (1)
C(5)	3998 (5)	6361 (5)	3988 (3)	47 (1)
C(6)	4720 (5)	8084 (5)	4254 (3)	41 (1)
N(6)	6463 (4)	8620 (3)	4260 (2)	36 (1)
N(7)	10331 (5)	4189 (5)	2029 (3)	53 (1)
C(7)	10470 (5)	3466 (6)	1055 (3)	51 (1)
C(8)	9400 (5)	1776 (5)	728 (3)	51 (1)
N(8)	7683 (4)	1543 (4)	721 (3)	43 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	33 (1)	28 (1)	25 (1)	7 (1)	6 (1)	12 (1)
Fe	33 (1)	28 (1)	25 (1)	7 (1)	6 (1)	12 (1)
Sb	32 (1)	22 (1)	22 (1)	6 (1)	4 (1)	10 (1)
Se(1)	64 (1)	45 (1)	40 (1)	13 (1)	25 (1)	29 (1)
Se(2)	48 (1)	23 (1)	39 (1)	7 (1)	-2 (1)	8 (1)
Se(3)	46 (1)	31 (1)	28 (1)	12 (1)	0 (1)	10 (1)
Se(4)	37 (1)	34 (1)	35 (1)	9 (1)	-4 (1)	8 (1)
N(1)	128 (4)	91 (3)	59 (3)	45 (3)	40 (3)	81 (3)
C(1)	95 (6)	64 (5)	27 (3)	18 (3)	6 (3)	48 (5)
C(1')	90 (9)	67 (8)	33 (5)	27 (5)	15 (5)	44 (7)
C(2)	115 (5)	57 (3)	35 (2)	4 (2)	31 (3)	18 (3)
N(2)	40 (2)	36 (2)	36 (2)	-1 (1)	5 (1)	12 (1)
N(3)	41 (2)	41 (2)	48 (2)	2 (2)	11 (1)	6 (1)
C(3)	43 (2)	57 (3)	51 (2)	-5 (2)	-4 (2)	22 (2)
C(4)	76 (3)	60 (3)	47 (2)	8 (2)	-3 (2)	45 (2)
N(4)	72 (2)	34 (2)	32 (2)	10 (1)	11 (2)	23 (2)
N(5)	38 (2)	42 (2)	56 (2)	-5 (2)	8 (2)	10 (1)
C(5)	42 (2)	45 (2)	52 (2)	13 (2)	20 (2)	13 (2)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(6)	47 (2)	43 (2)	39 (2)	13 (2)	13 (2)	25 (2)
N(6)	44 (2)	30 (1)	32 (1)	5 (1)	5 (1)	15 (1)
N(7)	47 (2)	46 (2)	53 (2)	0 (2)	4 (2)	15 (2)
C(7)	42 (2)	55 (2)	55 (2)	11 (2)	11 (2)	19 (2)
C(8)	48 (2)	48 (2)	53 (2)	-2 (2)	-1 (2)	27 (2)
N(8)	37 (2)	39 (2)	41 (2)	-4 (1)	0 (1)	10 (1)

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

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

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1N)	6224	8369	2028	91
H(2N)	7921	8636	1944	91
H(1A)	5326	5835	994	67
H(1B)	6526	6831	442	67
H(1A')	8969	8021	1419	68
H(1B')	7503	7653	631	68
H(2A)	8511	6297	1030	89
H(2B)	7078	4780	466	89
H(3N)	8233	4941	2025	48
H(4N)	6484	4239	1794	48
H(5N)	10285	7681	3057	57
H(6N)	10084	9096	3579	57
H(3A)	10034	8574	4979	64
H(3B)	11449	8149	4543	64
H(4A)	9799	5594	3958	69
H(4B)	9738	6152	5074	69
H(7N)	7312	6098	4800	54
H(8N)	7234	4769	4014	54
H(9N)	3922	5860	2562	61
H(10N)	4185	4683	2936	61
H(5A)	4390	6010	4487	56
H(5B)	2837	6022	3942	56
H(6A)	4241	8435	3790	49
H(6B)	4487	8516	4890	49
H(11N)	6954	8762	4854	43
H(12N)	6806	9527	4126	43
H(13N)	10540 (70)	3680 (70)	2490 (40)	68 (17)
H(14N)	10800(110)	5250(130)	2220 (70)	160 (40)
H(7A)	11580	3568	1015	61
H(7B)	10174	3980	624	61
H(8A)	9572	1312	82	61
H(8B)	9697	1264	1161	61
H(15N)	7270 (70)	1930 (70)	330 (40)	60 (16)
H(16N)	7230(110)	1960(120)	1420 (70)	150 (30)
H(17N)	7090 (60)	670 (60)	420 (30)	35 (11)

5.4 Einkristallstrukturbestimmung von Aquatris(1,2-ethandiamin) (tetraselenoantimonato)Cer(III), [Ce(H₂O)(en)₃(SbSe₄)]

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Aquatris(1,2-ethandiamin)(tetraselenoantimonato)Cer(III)		
Formel:	[Ce(H ₂ O)(en) ₃ (SbSe ₄)]		
Kristallfarbe, -habitus:	gelbe quaderförmige Kristalle		
Kristallformat:	0.1 mm · 0.3 mm · 0.2 mm		
Molekulargewicht:	776.08 g/mol		
Raumgruppe:	orthorhombisch Pnma (IT.-Nr.: 62)		
Berechnete Dichte:	2.611 g/cm ³		
F(000):	1424		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 96 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 20° ≤ 2θ ≤ 28°		
	a = 961.44(11)pm	α = 90°	
	b = 1365.69(20)pm	β = 90°	
	c = 1503.78(20)pm	γ = 90°	
	V = 197.45 (5) · 10 ⁶ pm ³		
	Z = 4		

Datensammlung

Gerät:	Nonius CAD4 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 28°
Messbereich:	4° ≤ 2θ ≤ 60° -13 ≤ h ≤ 4 -19 ≤ k ≤ 1 -21 ≤ l ≤ 21
Messmodus:	ω-Scan
Messzeit:	min.: 2 s / max.: 120 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.1 + 0.35 · tan θ)°
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 4 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards alle 200 Reflexe

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	9367 gemessene Reflexe
	504 systematische ausgelöschte Reflexe
	2987 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	2987 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet
	2464 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	23.4

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0376$
Absorptionskorrektur:	flächen-indiziert; min./max. trans.: 0.198 / 0.360; $\mu = 11.02 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Ce-, 1 Sb-, 3 Se-, 4 C-, 3 N- Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 15 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 106 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	28.18
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}$ (methylen) = 0.97 Å) ($d_{\text{N-H}}$ 0.90 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methylen}}, \text{C}_{\text{N-H}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	Keine
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0327 \cdot P)^2 + 0.0 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 1.66 / Min.: -1.35 e/Å ³
R1 für 2464 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.024$
R1 für alle 2987 Reflexe	$= 0.0379$
wR2 für 2464 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.0568$
wR2 für alle 2987 Reflexe	$= 0.0607$
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.054$
Restrained GoF (Alle R.)	$= 1.054$
Restraints	0

Bemerkungen:

Datensammlung: CAD4 Version 5.0; Datenreduktion: XCAD4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 17 gefundenen Reflexen im Bereich von $16 \leq 2\theta \leq 24^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von - Reflexprofilen im Bereich von $-\leq 2\theta \leq -$ kontrolliert.

Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ce	2330 (1)	7500	4751 (1)	9 (1)
Sb	7150 (1)	7500	4602 (1)	11 (1)
Se(1)	5235 (1)	7500	5684 (1)	15 (1)
Se(2)	7034 (1)	6044 (1)	3635 (1)	16 (1)
Se(3)	-750 (1)	7500	5529 (1)	26 (1)
O	3780 (4)	7500	3221 (2)	29 (1)
N(1)	928 (3)	8669 (2)	3652 (2)	18 (1)
C(1)	1235 (4)	9717 (3)	3775 (2)	21 (1)

	X	Y	Z	U_{eq}
C(2)	2792 (4)	9868 (2)	3785 (2)	19 (1)
N(2)	3417 (3)	9277 (2)	4501 (2)	16 (1)
N(3)	2130 (4)	8526 (2)	6283 (2)	24 (1)
C(3)	2410 (10)	8034 (9)	7099 (6)	22 (2)
C(3')	1833 (10)	7982 (9)	7105 (6)	22 (2)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	U_{13}
Ce	6 (1)	10 (1)	10 (1)	0	0 (1)	0
Sb	6 (1)	14 (1)	12 (1)	0	1 (1)	0
Se(1)	6 (1)	27 (1)	12 (1)	0	1 (1)	0
Se(2)	17 (1)	13 (1)	17 (1)	-1 (1)	1 (1)	2 (1)
Se(3)	6 (1)	56 (1)	16 (1)	0	0 (1)	0
O	26 (2)	32 (2)	27 (2)	0	4 (2)	0
N(1)	9 (1)	23 (1)	21 (1)	6 (1)	0 (1)	0 (1)
C(1)	19 (2)	19 (2)	27 (2)	5 (1)	8 (1)	1 (1)
C(2)	22 (2)	16 (2)	18 (1)	3 (1)	-1 (1)	0 (1)
N(2)	15 (1)	16 (1)	16 (1)	1 (1)	-3 (1)	0 (1)
N(3)	37 (2)	14 (1)	21 (1)	-2 (1)	-7 (1)	7 (1)
C(3)	23 (5)	26 (4)	17 (3)	-9 (3)	-2 (5)	-1 (4)
C(3')	23 (5)	26 (4)	16 (3)	-5 (3)	-5 (5)	4 (4)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(10)	4621(100)	8054 (66)	3261 (53)	34
H(1N)	1136 (3)	8498 (2)	3075 (2)	21
H(2N)	-9 (3)	8570 (2)	3735 (2)	21
H(1A)	830 (4)	9947 (3)	4343 (2)	26
H(1B)	815 (4)	10100 (3)	3285 (2)	26
H(2A)	3191 (4)	9672 (2)	3204 (2)	23
H(2B)	3004 (4)	10570 (2)	3882 (2)	23
H(3N)	3341 (3)	9621 (2)	5025 (2)	19
H(4N)	4350 (3)	9206 (2)	4382 (2)	19
H(5N)	2727 (4)	9050 (2)	6244 (2)	29
H(6N)	1243 (4)	8776 (2)	6316 (2)	29
H(3A)	1713 (10)	8256 (9)	7540 (6)	27
H(3B)	3331 (10)	8256 (9)	7313 (6)	27
H(3C)	2520 (10)	8197 (9)	7555 (6)	26
H(3D)	908 (10)	8197 (9)	7317 (6)	26

5.5 Einkristallstrukturbestimmung von Bis[tris(1,2-ethandiamin)mangan]-pentaselenodiantimonat(III), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Bis[tris(1,2-ethandiamin)mangan]-pentaselenodiantimonat(III)
Formel:	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$
Kristallfarbe, -habitus:	orangefarbene Polyeder
Kristallformat:	0.25 mm · 0.2 mm · 0.3 mm
Molekulargewicht:	1108.78 g/mol
Raumgruppe:	monoklin P2/n (IT.-Nr.: 13)
Berechnete Dichte:	2.141 g/cm ³
F(000):	2104
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 100 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
	a = 2000.5 (4) pm $\alpha = 90 (0)^\circ$
	b = 902.8 (2) pm $\beta = 107.0 (1)^\circ$
	c = 1991.7 (5) pm $\gamma = 90 (0)^\circ$
	V = 3440.1 (1) · 10 ⁶ pm ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Philips PW1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293K
Orientierungsmatrix:	25 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ -24 ≤ h ≤ 24 -10 ≤ k ≤ 11 -24 ≤ l ≤ 24
Messmodus:	ω -2 θ -Scan
Messzeit:	min.: 3 s / max.: 25 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.0 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 4 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards alle 400 Reflexe

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	26769 gemessene Reflexe
	708 systematische ausgelöschte Reflexe
	6176 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	6176 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet
	5561 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	18.64

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0661$
Absorptionskorrektur:	empirisch; min./max. trans.: 0.2759 / 0.3678; $\mu = 7.58 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 Mn-, 2 Sb-, 6 Se-, 12 C-, 12 N-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 48 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 301 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	20.5
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}$ (methylen) = 97 pm) ($d_{\text{N-H}} = 90 \text{ pm}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methylen}}, \text{C}_{\text{N-H}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.0007$ (2)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0614 \cdot P)^2 + 79.8099 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 1.97 / Min.: -1.39 e/Å ³
R1 für 5561 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.0571$
R1 für alle 6176 Reflexe	= 0.0642
wR2 für 5561 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.1633$
wR2 für alle 6176 Reflexe	= 0.1684
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.094$
Restrained GoF (Alle R.)	= 1.094
Restraints	0

Bemerkungen:

Datensammlung: Philips PW1100; Datenreduktion: STOE Redu-4; Graphik: Diamond 2.1;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 XCIF

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 25 gefundenen Reflexen im Bereich von $18^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 30 Reflexprofilen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ kontrolliert.

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	6555 (1)	552 (1)	2574 (1)	34 (1)
Se(1)	7500	-1385 (3)	2500	34 (1)
Se(2)	6331 (1)	-276 (2)	3685 (1)	38 (1)
Se(3)	5494 (1)	-339 (3)	1641 (1)	57 (1)
Sb(2)	2460 (1)	5776 (1)	1547 (1)	31 (1)
Se(4)	2500	3747 (3)	2500	33 (1)
Se(5)	3619 (1)	5450 (2)	1321 (1)	41 (1)
Se(6)	1615 (1)	4664 (2)	480 (1)	46 (1)
Mn(1)	-280 (1)	5082 (3)	1651 (1)	32 (1)
N(1)	690 (8)	3650 (18)	2013 (9)	49 (4)
C(1)	524 (9)	2150 (20)	1729 (11)	45 (5)
C(2)	63 (10)	2200 (17)	1016 (11)	44 (4)
N(2)	-595 (8)	3014 (15)	956 (8)	40 (4)
N(3)	-1414 (7)	5776 (14)	1410 (8)	34 (3)
C(3)	-1715 (16)	5090 (30)	1884 (16)	69 (7)
C(4)	-1201 (14)	5180 (30)	2654 (13)	64 (6)
N(4)	-571 (9)	4448 (19)	2666 (9)	49 (4)
N(5)	208 (8)	7212 (14)	2164 (7)	37 (3)
C(5)	644 (9)	7790 (20)	1731 (10)	40 (4)
C(6)	254 (10)	7734 (18)	963 (10)	39 (4)
N(6)	51 (7)	6210 (15)	776 (7)	34 (3)
Mn(2)	6630 (1)	-249 (3)	-272 (1)	33 (1)
N(7)	5885 (9)	-2222 (16)	-643 (8)	46 (4)
C(7)	5856 (10)	-3060 (20)	-13 (11)	50 (5)
C(8)	6584 (12)	-3210 (20)	466 (12)	58 (6)
N(8)	6891 (10)	-1750 (19)	666 (9)	57 (5)
N(9)	5795 (9)	1095 (16)	61 (8)	47 (4)
C(9)	6086 (12)	2540 (20)	321 (11)	52 (5)
C(10)	6846 (10)	2480 (20)	717 (11)	46 (5)
N(10)	7207 (8)	1843 (15)	263 (8)	40 (4)
N(11)	7618 (9)	-1040 (20)	-560 (9)	54 (5)
C(11)	7614 (16)	-310 (30)	-1212 (13)	70 (7)
C(12)	6900 (10)	-210 (20)	-1729 (8)	42 (5)
N(12)	6398 (10)	517 (18)	-1416 (8)	52 (4)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	29 (1)	30 (1)	43 (1)	5 (1)	10 (1)	2 (1)
Se(1)	25 (1)	42 (1)	35 (1)	0	7 (1)	0
Se(2)	33 (1)	45 (1)	36 (1)	-6 (1)	10 (1)	2 (1)
Se(3)	25 (1)	105 (2)	33 (1)	16 (1)	-5 (1)	0 (1)
Sb(2)	35 (1)	28 (1)	30 (1)	0 (1)	9 (1)	5 (1)
Se(4)	34 (1)	37 (1)	29 (1)	0	11 (1)	0
Se(5)	37 (1)	50 (1)	37 (1)	0 (1)	14 (1)	-2 (1)
Se(6)	35 (1)	62 (1)	33 (1)	-1 (1)	-5 (1)	7 (1)
Mn(1)	26 (1)	30 (1)	34 (1)	-1 (1)	2 (1)	0 (1)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(1)	30 (7)	56 (10)	53 (10)	-6 (8)	0 (7)	13 (7)
C(1)	33 (9)	37 (9)	53 (11)	16 (8)	-5 (8)	7 (7)
C(2)	52 (11)	21 (7)	69 (13)	0 (8)	34 (10)	-7 (7)
N(2)	44 (8)	30 (7)	36 (8)	6 (6)	-6 (7)	-9 (6)
N(3)	30 (7)	29 (6)	44 (8)	3 (6)	12 (6)	-3 (5)
C(3)	76 (17)	60 (14)	83 (19)	-5 (12)	41 (16)	1 (12)
C(4)	69 (17)	76 (16)	52 (14)	-8 (11)	28 (12)	-20 (12)
N(4)	52 (10)	54 (10)	44 (9)	0 (7)	19 (8)	-6 (8)
N(5)	43 (8)	28 (7)	35 (8)	-13 (6)	5 (7)	-9 (6)
C(5)	23 (8)	41 (9)	51 (11)	-19 (8)	1 (8)	-9 (7)
C(6)	52 (11)	27 (8)	43 (10)	-9 (7)	20 (8)	-7 (7)
N(6)	33 (7)	47 (8)	30 (7)	-1 (6)	19 (6)	0 (6)
Mn(2)	36 (1)	31 (1)	28 (1)	1 (1)	3 (1)	5 (1)
N(7)	52 (10)	36 (8)	43 (9)	-2 (7)	1 (8)	3 (7)
C(7)	45 (10)	32 (9)	59 (12)	0 (8)	-5 (9)	8 (7)
C(8)	64 (14)	52 (12)	54 (13)	2 (10)	14 (11)	14 (10)
N(8)	59 (11)	57 (10)	39 (9)	11 (8)	-11 (8)	-11 (8)
N(9)	58 (10)	31 (7)	38 (8)	-9 (6)	-6 (7)	6 (7)
C(9)	82 (15)	38 (10)	47 (11)	5 (8)	39 (11)	11 (9)
C(10)	40 (10)	41 (10)	49 (11)	1 (8)	0 (8)	1 (8)
N(10)	49 (9)	25 (7)	39 (8)	6 (6)	2 (7)	2 (6)
N(11)	57 (10)	53 (10)	50 (10)	13 (8)	12 (8)	25 (8)
C(11)	100 (20)	53 (12)	55 (15)	-14 (11)	20 (14)	15 (12)
C(12)	39 (10)	76 (13)	8 (7)	-11 (7)	0 (7)	13 (9)
N(12)	60 (11)	51 (9)	37 (9)	7 (7)	3 (8)	7 (8)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	1035	4039	1862	59
H(1B)	837	3617	2485	59
H(1C)	953	1639	1734	54
H(1D)	302	1596	2022	54
H(2A)	-50	1196	847	53
H(2B)	306	2671	717	53
H(2C)	-893	2450	1106	49
H(2D)	-802	3275	507	49
H(3A)	-1441	6767	1445	41
H(3B)	-1648	5512	968	41
H(3C)	-1817	4066	1751	83
H(3D)	-2151	5584	1867	83
H(4A)	-1107	6201	2795	77
H(4B)	-1412	4699	2979	77
H(4C)	-626	3461	2684	58
H(4D)	-227	4727	3049	58
H(5A)	-126	7871	2177	44
H(5B)	474	7040	2606	44
H(5C)	1069	7211	1819	48
H(5D)	776	8810	1864	48
H(6A)	-158	8358	865	47
H(6B)	549	8091	688	47
H(6C)	412	5715	700	41
H(6D)	-306	6191	377	41
H(7A)	5456	-1896	-881	56
H(7B)	6043	-2809	-929	56
H(7C)	5654	-4027	-147	60
H(7D)	5567	-2533	224	60
H(8A)	6577	-3755	883	69
H(8B)	6867	-3757	231	69
H(8C)	7358	-1833	842	68
H(8D)	6723	-1362	1001	68
H(9A)	5412	1212	-309	56
H(9B)	5670	608	400	56
H(9C)	5830	2939	625	62
H(9D)	6022	3209	-74	62
H(10A)	7022	3464	859	55
H(10B)	6916	1873	1135	55
H(10C)	7646	1605	513	48
H(10D)	7230	2508	-66	48
H(11A)	8007	-795	-216	65
H(11B)	7609	-2028	-615	65
H(11C)	7920	-846	-1425	84
H(11D)	7801	684	-1106	84
H(12A)	6926	347	-2137	51
H(12B)	6735	-1199	-1883	51
H(12C)	5958	271	-1659	62
H(12D)	6442	1507	-1432	62

5.6 Einkristallstrukturbestimmung von Tris(1,2-ethandiamin)mangan-triselenid, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{Se}_3$

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tris(1,2-ethandiamin)mangan-triselenid	
Formel:	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{Se}_3$	
Kristallfarbe, -habitus:	tiefrote Nadeln und Polyeder	
Kristallformat:	0.2 mm · 0.2 mm · 1 mm	
Molekulargewicht:	472.13 g/mol	
Raumgruppe:	Orthorhombisch Pbcn IT.-Nr.: 60	
Berechnete Dichte:	1.935 g/cm ³	
F(000):	916	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 78 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $25^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$	
	a = 1149.39 (9) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1506.83 (11) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 935.96 (6) pm	$\gamma = 90^\circ$
	V = 1621.0(2) · 10 ⁶ pm ³	
	Z = 4	

Datensammlung

Gerät:	Phillips PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von $22^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ $0 \leq h \leq 14$ $-18 \leq k \leq 2$ $0 \leq l \leq 11$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.5 s / max.: 2.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.2 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 5 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	2138 gemessene Reflexe
	283 systematische ausgelöschte Reflexe
	1596 unabhängige Reflexe
	4 unterdrückter Reflex
	1592 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	1209 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	23.1

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0139$	
Absorptionskorrektur:	empirisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.328 / 0.438; $\mu = 7.54 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 Se-, 1 Mn-, 3 N-, 3 C- Atome 12 H-Atome 75 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	21.28	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}$ (methylen) = 97 pm) ($d_{\text{N-H}}$ 90 pm) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methylen}}, \text{C}_{\text{N-H}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	Ja	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0211 \cdot P)^2 + 0.38 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.25 / Min.: -0.31 e/10 ⁶ pm ³	
R1 für 1209 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0219
R1 für alle 1596 Reflexe		= 0.0437
wR2 für 1209 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0473
wR2 für alle 1592 Reflexe		= 0.0588
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.093
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.243
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: Philips PW1100; Datenreduktion: STOE Redu-4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 60 gefundenen Reflexen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 60 Reflexprofilen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ kontrolliert.

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Se(1)	0	2430 (1)	2500	40 (1)
Se(2)	1604 (1)	1481 (1)	2310 (1)	45 (1)
Mn	5000	3267 (1)	2500	35 (1)
N(1)	3341 (2)	3337 (2)	1156 (2)	45 (1)
C(1)	2611 (3)	4068 (2)	1667 (3)	47 (1)
C(2)	2678 (3)	4130 (2)	3274 (3)	50 (1)
N(2)	3896 (2)	4246 (2)	3729 (2)	45 (1)
N(3)	5630 (2)	2074 (2)	1199 (3)	47 (1)
C(3)	5036 (3)	1271 (2)	1697 (4)	58 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	U_{13}
Se(1)	48 (1)	37 (1)	35 (1)	0	5 (1)	0
Se(2)	42 (1)	53 (1)	39 (1)	-5 (1)	0 (1)	3 (1)
Mn	38 (1)	42 (1)	26 (1)	0	0 (1)	0
N(1)	52 (2)	51 (2)	30 (1)	1 (1)	-4 (1)	-4 (1)
C(1)	46 (2)	48 (2)	48 (2)	4 (2)	-10 (1)	1 (2)
C(2)	51 (2)	52 (2)	48 (2)	-1 (2)	4 (2)	12 (2)
N(2)	54 (2)	50 (2)	30 (1)	-4 (1)	0 (1)	4 (1)
N(3)	47 (2)	60 (2)	33 (1)	-6 (1)	0 (1)	8 (1)
C(3)	51 (2)	52 (2)	71 (2)	-16 (2)	1 (2)	-1 (2)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N)	8014 (13)	8678 (11)	1942 (6)	100
H(1N)	3526 (2)	3425 (2)	232 (2)	54
H(2N)	2949 (2)	2822 (2)	1224 (2)	54
H(1A)	1811 (3)	3969 (2)	1377 (3)	57
H(1B)	2872 (3)	4622 (2)	1245 (3)	57
H(2A)	2217 (3)	4630 (2)	3603 (3)	60
H(2B)	2362 (3)	3594 (2)	3697 (3)	60
H(3N)	3962 (2)	4146 (2)	4673 (2)	54
H(4N)	4133 (2)	4804 (2)	3548 (2)	54
H(5N)	5477 (2)	2162 (2)	267 (3)	56
H(6N)	6404 (2)	2011 (2)	1303 (3)	56
H(3A)	5459 (3)	750 (2)	1376 (4)	69
H(3B)	4259 (3)	1247 (2)	1295 (4)	69

5.7 Einkristallstrukturbestimmung von Tris(1,2-ethandiamin)mangan-monotellurodiselenid, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{TeSe}_2$

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tris(1,2-ethandiamin)mangan-monotellurodiselenid	
Formel:	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{TeSe}_2$	
Kristallfarbe, -habitus:	tiefrote Nadeln und Polyeder	
Kristallformat:	0.1 mm · 0.1 mm · 0.8 mm	
Molekulargewicht:	520.76 g/mol	
Raumgruppe:	orthorhombisch Pbcn IT.-Nr.: 60	
Berechnete Dichte:	2.057 g/cm ³	
F(000):	988	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 78 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $25^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$	
	a = 1184.1 (2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1495.3 (2) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 949.8 (1) pm	$\gamma = 90^\circ$
	V = 1681.7(4) · 10 ⁶ pm ³	
	Z = 4	

Datensammlung

Gerät:	Phillips PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von $22^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $0 \leq h \leq 15$ $-19 \leq k \leq 5$ $0 \leq l \leq 12$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.5 s / max.: 2.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.2 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 5 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	3144 gemessene Reflexe
	374 systematische ausgelöschte Reflexe
	2036 unabhängige Reflexe
	2 unterdrückter Reflex
	2034 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	1428 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	22.2

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0290$
Absorptionskorrektur:	empirisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 2.271 / 0.496; $\mu = 6.8\text{mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-93)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 C-, 3 N-, 1 Se-, 1 Te, 1 Mn-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 12 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 74 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	27.51
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} (methylen) = 97 pm) (d _{N-H} 90 pm) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methylen}}, \text{C}_{\text{N-H}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	Keine
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0278 \cdot P)^2 + 1.61 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.43 / Min.: -0.45 e/10 ⁶ pm ³
R1 für 1428 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0284
R1 für alle 2036 Reflexe	= 0.0566
wR2 für 1428 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.0635
wR2 für alle 2034 Reflexe	= 0.0730
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.055
Restrained GoF (Alle R.)	= 1.087
Restraints	0

Bemerkungen:

Datensammlung: Philips PW1100; Datenreduktion: STOE Redu-4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 18 gefundenen Reflexen im Bereich von 10° ≤ 2θ ≤ 25°. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 18 Reflexprofilen im Bereich von 10° ≤ 2θ ≤ 30° kontrolliert.

Eine Verfeinerung der Tellurlage ergab eine Selen-Tellur-Mischbesetzung Se:Te = 3:97.

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Te	0	2509 (1)	2500	43 (1)
Se	1638 (1)	1463 (1)	2254 (1)	49 (1)
Mn	5000	3216 (1)	2500	39 (1)
N(1)	3421 (3)	3300 (2)	1122 (3)	48 (1)
C(1)	2709 (4)	4045 (3)	1602 (5)	53 (1)
C(2)	2743 (4)	4104 (3)	3200 (5)	53 (1)
N(2)	3915 (3)	4214 (2)	3682 (3)	50 (1)
N(3)	5680 (3)	2014 (2)	1272 (4)	53 (1)
C(3)	5065 (5)	1208 (3)	1716 (6)	67 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	U_{13}
Te	52 (1)	43 (1)	35 (1)	0	3 (1)	0
Se	48 (1)	55 (1)	45 (1)	-6 (1)	0 (1)	4 (1)
Mn	43 (1)	46 (1)	29 (1)	0	2 (1)	0
N(1)	56 (2)	55 (2)	33 (1)	0 (1)	-2 (2)	-4 (2)
C(1)	57 (3)	52 (3)	48 (2)	2 (2)	-8 (2)	3 (2)
C(2)	51 (3)	56 (3)	52 (2)	-4 (2)	9 (2)	8 (2)
N(2)	59 (2)	53 (2)	37 (2)	-6 (2)	2 (2)	3 (2)
N(3)	55 (2)	67 (2)	37 (2)	-5 (2)	-4 (2)	9 (2)
C(3)	65 (3)	54 (2)	82 (3)	-19 (2)	-8 (3)	2 (3)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N)	3621 (3)	3385 (2)	218 (3)	57
H(2N)	3032 (3)	2784 (2)	1178 (3)	57
H(1A)	1938 (4)	3953 (3)	1291 (5)	63
H(1B)	2980 (4)	4601 (3)	1198 (5)	63
H(2A)	2293 (4)	4608 (3)	3513 (5)	63
H(2B)	2425 (4)	3564 (3)	3603 (5)	63
H(3N)	3960 (3)	4114 (2)	4614 (3)	60
H(4N)	4154 (3)	4774 (2)	3508 (3)	60
H(5N)	5586 (3)	2103 (2)	342 (4)	64
H(6N)	6423 (3)	1946 (2)	1442 (4)	64
H(3A)	5476 (5)	679 (3)	1422 (6)	81
H(3B)	4327 (5)	1196 (3)	1274 (6)	81

5.8 Einkristallstrukturbestimmung von Tris(1,2-ethandiamin)mangan-tetratellurid, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{Te}_4$

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tris(1,2-ethandiamin)mangan-tetratellurid	
Formel:	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{Te}_4$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	Schwarze Nadeln	
Kristallformat:	0.6 mm · 0.1 mm · 0.1 mm	
Molekulargewicht:	745.65 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin P2(1)/n IT.-Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	2.655 g/cm ³	
F(000):	1340	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 24 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$	
	a = 839.5 (7) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1551.3 (1) pm	$\beta = 90.28 (2)^\circ$
	c = 1432.6 (1) pm	$\gamma = 90^\circ$
	V = 1865.7(2) · 10 ⁶ pm ³	
	Z = 4	

Datensammlung

Gerät:	Nonius CAD 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	180 K
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ $-10 \leq h \leq 0$ $-19 \leq k \leq 1$ $-18 \leq l \leq 18$
Messmodus:	ω -Scan
Messzeit:	Prescan: 2 s / Reflex.; Maximale Messzeit: 120 s / Reflex; σ -limit ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 50$)
Scanbreite:	$(1.2 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 4 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 200 Reflexe

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	4817 gemessene Reflexe
	169 systematische ausgelöschte Reflexe
	4047 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	4047 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	2924 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	18.51

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0434$	
Absorptionskorrektur:	Flächen-indiziert; min./max. trans.: 0.21121 / 0.54412; $\mu = 6.83\text{mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6 C-, 6 N-, 4 Te-Atom(e) 24 H-Atome 154 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	26.3	
Wasserstoffatome:	Die Methylen-Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}$ (methylen) = 99 pm) ($d_{\text{N-H}} = 90$ pm), und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methylen}}, \text{C}_{\text{N-H}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	Keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0439 \cdot P)^2 + 1.5 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.44 / Min.: -1.24 e/10 ⁶ pm ³	
R1 für 2924 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0323
R1 für alle 4047 Reflexe		= 0.0725
wR2 für 2924 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0737
wR2 für alle 4047 Reflexe		= 0.0832
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	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: CAD4 Version 5.0; Datenreduktion: XCAD4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 24 gefundenen Reflexen im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 25 Reflexprofilen im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$ kontrolliert.

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Te(1)	6562 (1)	3243 (1)	6036 (1)	33 (1)
Te(2)	5922 (1)	4962 (1)	6063 (1)	33 (1)
Te(3)	7347 (1)	5770 (1)	7566 (1)	28 (1)
Te(4)	5284 (1)	5511 (1)	9041 (1)	29 (1)
Mn	6317 (1)	1709 (1)	2967 (1)	23 (1)
N(1)	9002 (6)	1706 (4)	3151 (4)	28 (1)
C(1)	9443 (7)	2493 (4)	3648 (5)	30 (2)
C(2)	8543 (8)	3243 (5)	3278 (6)	33 (2)
N(2)	6800 (6)	3103 (4)	3373 (4)	31 (1)
N(3)	5969 (6)	2098 (4)	1452 (4)	30 (1)
C(3)	6605 (7)	1424 (5)	850 (5)	31 (1)
C(4)	6044 (8)	557 (5)	1190 (5)	34 (2)
N(4)	6506 (7)	444 (4)	2191 (4)	32 (1)
N(5)	3669 (6)	1758 (4)	3281 (4)	33 (1)
C(5)	3424 (7)	1734 (5)	4296 (5)	31 (2)
C(6)	4454 (8)	1042 (5)	4716 (5)	35 (2)
N(6)	6145 (6)	1222 (4)	4473 (4)	33 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	U_{13}
Te(1)	26 (1)	41 (1)	31 (1)	-8 (1)	-4 (1)	0 (1)
Te(2)	35 (1)	41 (1)	24 (1)	1 (1)	-7 (1)	6 (1)
Te(3)	23 (1)	30 (1)	32 (1)	1 (1)	-1 (1)	-2 (1)
Te(4)	28 (1)	28 (1)	30 (1)	-6 (1)	-1 (1)	0 (1)
Mn	20 (1)	23 (1)	27 (1)	0 (1)	-1 (1)	1 (1)
N(1)	23 (2)	23 (3)	38 (3)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
C(1)	17 (3)	24 (4)	48 (4)	-2 (3)	0 (3)	0 (2)
C(2)	29 (3)	22 (4)	50 (4)	0 (3)	3 (3)	-4 (2)
N(2)	24 (2)	28 (3)	41 (3)	2 (3)	1 (2)	7 (2)
N(3)	34 (3)	24 (3)	32 (3)	7 (3)	-1 (2)	3 (2)
C(3)	26 (3)	36 (4)	30 (3)	3 (3)	0 (2)	2 (3)
C(4)	33 (3)	28 (4)	40 (4)	-2 (3)	0 (3)	-2 (3)
N(4)	38 (3)	22 (3)	37 (3)	2 (3)	-2 (2)	-2 (2)
N(5)	23 (2)	50 (4)	27 (3)	5 (3)	-2 (2)	4 (3)
C(5)	24 (3)	37 (4)	32 (3)	10 (3)	1 (2)	7 (3)
C(6)	30 (3)	37 (4)	39 (4)	14 (3)	-3 (3)	1 (3)
N(6)	24 (3)	40 (4)	35 (3)	12 (3)	-7 (2)	-1 (2)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N)	9317 (6)	1230 (4)	3488 (4)	34
H(2N)	9492 (6)	1689 (4)	2578 (4)	34
H(1)	10600 (7)	2598 (4)	3578 (5)	36
H(2)	9216 (7)	2423 (4)	4321 (5)	36
H(3)	8808 (8)	3330 (5)	2612 (6)	40
H(4)	8855 (8)	3770 (5)	3624 (6)	40
H(3N)	6247 (6)	3471 (4)	2986 (4)	37
H(4N)	6487 (6)	3202 (4)	3978 (4)	37
H(5N)	4902 (6)	2176 (4)	1328 (4)	36
H(6N)	6487 (6)	2610 (4)	1339 (4)	36
H(5)	7784 (7)	1445 (5)	859 (5)	37
H(6)	6240 (7)	1518 (5)	200 (5)	37
H(7)	4872 (8)	516 (5)	1123 (5)	40
H(8)	6530 (8)	95 (5)	809 (5)	40
H(7N)	7536 (7)	243 (4)	2228 (4)	39
H(8N)	5850 (7)	43 (4)	2464 (4)	39
H(9N)	3237 (6)	2255 (4)	3038 (4)	40
H(10N)	3166 (6)	1296 (4)	3006 (4)	40
H(9)	2291 (7)	1615 (5)	4433 (5)	37
H(10)	3704 (7)	2300 (5)	4572 (5)	37
H(11)	4327 (8)	1035 (5)	5402 (5)	43
H(12)	4134 (8)	472 (5)	4469 (5)	43
H(11N)	6739 (6)	727 (4)	4539 (4)	39
H(12N)	6553 (6)	1631 (4)	4874 (4)	39

5.9 Einkristallstrukturbestimmung von Tris(*trans*-1,2-cyclohexandiamin)manganhexaselenid, $[\text{Mn}((\text{H}_2\text{NCH})_2(\text{CH}_2)_4)_3]\text{Se}_6$

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Tris(<i>trans</i> -1,2-cyclohexandiamin)manganhexaselenid		
Formel:	$[\text{Mn}((\text{H}_2\text{NCH})_2(\text{CH}_2)_4)_3]\text{Se}_6$		
Kristallfarbe, -habitus:	dunkelblaue Plättchen		
Kristallformat:	0.1 mm · 0.5 mm · 0.5 mm		
Molekulargewicht:	871.28 g/mol		
Raumgruppe:	orthorhombisch Pbcn (IT.-Nr.: 60)		
Berechnete Dichte:	1.963 g/cm ³		
F(000):	1684		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 100 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$		
	a = 1370.17 (9) pm	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 1990.73 (8) pm	$\beta = 90^\circ$	
	c = 1080.58 (5) pm	$\gamma = 90^\circ$	
	V = 2947.4 (3) · 10 ⁶ pm ³		
	Z = 4		

Datensammlung

Gerät:	STOE IPDS
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-12 \leq h \leq 18$ $-20 \leq k \leq 25$ $-14 \leq l \leq 14$
Messbereich in Phi:	0-180° (257 Bilder a 0.7°)
Belichtungszeit/Bild	6 min.
Phi-Messmodus:	oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.010
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	15536 gemessene Reflexe 892 systematische ausgelöschte Reflexe 3421 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflex 3421 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet 2905 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	31.97
$R_{int.}$:	$\Sigma [F_o^2 - (F_o^2)_{mean}] / [\Sigma F_o^2] = 0.1929$
Absorptionskorrektur:	flächenindiziert; min./max. trans.: 0.1585 / 0.4257; $\mu = 7.875 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Mn-, 3 Se-, 9 C-, 3 N- Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 21 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 142 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	24.1
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (methylen) = 97 pm) (d_{N-H} 90 pm) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{\text{methylen}}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.0120(8)$
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0596 \cdot P)^2 + 1.5105 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 1.80 / Min.: -1.78 e/10 ⁶ pm ³
R1 für 2905 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0486
R1 für alle 3421 Reflexe	= 0.0571
wR2 für 2905 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.1284
wR2 für alle 3421 Reflexe	= 0.1348
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.092
Restrained GoF (Alle R.)	= 1.131
Restraints	0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE IPDS; Graphik: SHELXTL PC XP; Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Se(1)	1663 (1)	1624 (1)	2005 (1)	29 (1)
Se(2)	2424 (1)	2068 (1)	277 (1)	23 (1)
Se(3)	778 (1)	2482 (1)	2969 (1)	28 (1)
Mn	5000	3070 (1)	2500	8 (1)
N(1)	3409 (2)	3311 (2)	2314 (3)	10 (1)
C(1)	3295 (3)	3964 (2)	1675 (3)	12 (1)
C(2)	2234 (3)	4146 (2)	1404 (3)	14 (1)
C(3)	2158 (3)	4807 (2)	711 (4)	19 (1)
N(2)	4892 (2)	2190 (2)	3794 (2)	11 (1)
C(4)	4686 (3)	1572 (2)	3087 (3)	10 (1)
C(5)	4880 (3)	937 (2)	3841 (3)	15 (1)
C(6)	4688 (3)	300 (2)	3086 (3)	17 (1)
N(3)	5072 (2)	3786 (2)	4196 (3)	14 (1)
C(7)	6101 (3)	3943 (2)	4512 (3)	12 (1)
C(8)	6201 (3)	4596 (2)	5230 (3)	18 (1)
C(9)	7256 (4)	4776 (2)	5490 (4)	23 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{12}	U_{13}
Se(1)	21 (1)	33 (1)	33 (1)	15 (1)	4 (1)	4 (1)
Se(2)	21 (1)	35 (1)	12 (1)	-6 (1)	-2 (1)	-7 (1)
Se(3)	28 (1)	40 (1)	16 (1)	-7 (1)	6 (1)	-13 (1)
Mn	11 (1)	4 (1)	9 (1)	0	-2 (1)	0
N(1)	10 (2)	11 (1)	9 (1)	4 (1)	1 (1)	-3 (1)
C(1)	17 (2)	9 (2)	9 (1)	0 (1)	-1 (1)	-1 (1)
C(2)	11 (2)	13 (2)	20 (2)	0 (1)	-2 (1)	2 (1)
C(3)	17 (2)	13 (2)	27 (2)	1 (1)	-2 (2)	7 (2)
N(2)	20 (2)	9 (1)	5 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
C(4)	14 (2)	7 (2)	9 (1)	1 (1)	0 (1)	-1 (1)
C(5)	23 (2)	8 (2)	16 (2)	5 (1)	1 (1)	1 (2)
C(6)	19 (2)	8 (2)	25 (2)	2 (1)	6 (2)	-3 (2)
N(3)	10 (2)	15 (1)	17 (1)	-8 (1)	1 (1)	-1 (1)
C(7)	14 (2)	11 (2)	12 (1)	-6 (1)	1 (1)	-2 (1)
C(8)	15 (2)	18 (2)	20 (2)	-11 (1)	1 (1)	-1 (2)
C(9)	23 (2)	22 (2)	24 (2)	-13 (2)	-4 (2)	-7 (2)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	3102 (2)	2979 (2)	1867 (3)	12
H(1B)	3126 (2)	3331 (2)	3085 (3)	12
H(1)	3574 (3)	4321 (2)	2222 (3)	14
H(2A)	1931 (3)	3785 (2)	905 (3)	17
H(2B)	1869 (3)	4180 (2)	2193 (3)	17
H(3A)	2408 (3)	5175 (2)	1237 (4)	23
H(3B)	1465 (3)	4902 (2)	519 (4)	23
H(2A)	5469 (2)	2142 (2)	4221 (2)	14
H(2B)	4402 (2)	2264 (2)	4359 (2)	14
H(4)	3983 (3)	1576 (2)	2838 (3)	12
H(5A)	4456 (3)	936 (2)	4583 (3)	18
H(5B)	5567 (3)	937 (2)	4125 (3)	18
H(6A)	4846 (3)	-100 (2)	3592 (3)	21
H(6B)	3989 (3)	278 (2)	2860 (3)	21
H(3A)	4743 (2)	4177 (2)	4019 (3)	17
H(3B)	4772 (2)	3586 (2)	4864 (3)	17
H(7)	6358 (3)	3571 (2)	5041 (3)	15
H(8A)	5894 (3)	4963 (2)	4751 (3)	21
H(8B)	5846 (3)	4554 (2)	6024 (3)	21
H(9A)	7546 (4)	4437 (2)	6049 (4)	27
H(9B)	7284 (4)	5218 (2)	5910 (4)	27

5.10 Einkristallstrukturbestimmung von Bis[tris(*trans*-1,2-cyclohexandiamin)mangan]-bis(monotellurodiselenid)selenid-*trans*-1,2-Cyclohexandiammonium

Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Bis[tris(<i>trans</i> -1,2-cyclohexandiamin)mangan]-bis(monotellurodiselenid)selenid- <i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiammonium		
Formel:	[Mn(H ₂ N-CH(CH ₂) ₄ CH-NH ₂) ₃] ₂ (TeSe ₂) ₂ Se · H ₃ N-CH(CH ₂) ₄ CH-NH ₃		
Kristallfarbe, -habitus:	dunkelblaue Plättchen und Polyeder		
Kristallformat:	0.3 mm · 0.5 mm · 0.5 mm		
Molekulargewicht:	1561.24 g/mol		
Raumgruppe:	Monoklin P2 ₁ /m (IT.-Nr.: 11)		
Berechnete Dichte:	1.768 g/cm ³		
F(000):	1548		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 100 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 20° ≤ 2θ ≤ 30°		
	a = 943.96 (6) pm	α = 90 (0)°	
	b = 2424.50 (2) pm	β = 91.55 (7)°	
	c = 1281.70 (8) pm	γ = 90 (0)°	
	V = 293.23 (3) · 10 ⁶ pm ³		
	Z = 2		

Datensammlung

Gerät:	STOE IPDS
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150K
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 52° -10 ≤ h ≤ 11 -29 ≤ k ≤ 29 -14 ≤ l ≤ 14
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	3 min.
Phi-Messmodus:	oszillierend
Detektor-Abstand:	70 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.012
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit Fo > 6σ(Fo)

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	21249 gemessene Reflexe 28 systematische ausgelöschte Reflexe 10653 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 10653 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet 9623 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	38.41
$R_{int.}$:	$\Sigma [F_o^2 - (F_o^2)_{mean}] / [\Sigma F_o^2] = 0.0286$
Absorptionskorrektur:	flächen-indiziert; min./max. trans.: 0.4207 / 0.6178; $\mu = 4.55 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 Mn-, 2 Te-, 5 Se-, 42 C-, 14 N- Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 100 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 586 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	18.2
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (methylen) = 97 pm) (d_{N-H} 90 pm) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{\text{methylen}}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	Keine
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0863 \cdot P)^2 + 4.69 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 1.64 / Min.: -1.12 e/Å ³
R1 für 9623 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0440
R1 für alle 10653 Reflexe	= 0.0493
wR2 für 9623 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.1209
wR2 für alle 10653 Reflexe	= 0.1257
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.037
Restrained GoF (Alle R.)	= 1.037
Restraints	0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE IPDS; Graphik: SHELXTL PC XP; Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Te(1)	8376 (1)	7528 (1)	2347 (1)	22 (1)
Se(1)	8557 (1)	8124 (1)	785 (1)	21 (1)
Se(2)	8028 (1)	8154 (1)	3848 (1)	20 (1)
Te(2)	3335 (1)	7700 (1)	7372 (1)	21 (1)
Se(3)	3642 (1)	7102 (1)	5815 (1)	20 (1)
Se(4)	3035 (1)	7112 (1)	8937 (1)	20 (1)
Se(5)	8167 (1)	5037 (1)	7463 (1)	32 (1)
Mn(1)	6681 (1)	3079 (1)	7662 (1)	11 (1)
N(1)	5310 (5)	3179 (2)	9081 (5)	14 (1)
N(2)	7930 (6)	3684 (2)	8671 (5)	16 (1)
C(1)	5667 (7)	3720 (3)	9572 (5)	13 (1)
C(2)	4942 (8)	3817 (3)	10603 (6)	18 (2)
C(3)	5397 (9)	4357 (3)	11112 (6)	24 (2)
C(4)	6992 (8)	4378 (3)	11276 (7)	27 (2)
C(5)	7710 (8)	4303 (3)	10217 (6)	18 (1)
C(6)	7277 (7)	3760 (3)	9697 (6)	15 (1)
N(3)	8031 (5)	3137 (2)	6214 (4)	12 (1)
N(4)	5552 (6)	3728 (2)	6682 (5)	16 (1)
C(7)	7750 (6)	3679 (3)	5736 (5)	12 (1)
C(8)	8457 (7)	3748 (3)	4685 (5)	16 (1)
C(9)	8077 (7)	4300 (3)	4173 (6)	17 (1)
C(10)	6501 (8)	4365 (3)	4021 (6)	24 (2)
C(11)	5789 (7)	4309 (3)	5093 (6)	17 (1)
C(12)	6157 (7)	3765 (3)	5635 (5)	13 (1)
N(5)	5457 (6)	2396 (2)	6905 (5)	16 (1)
N(6)	7749 (6)	2340 (2)	8406 (5)	16 (1)
C(13)	6332 (7)	1876 (3)	7057 (6)	22 (2)
C(14)	5402 (9)	1361 (3)	6812 (8)	30 (2)
C(15)	6204 (10)	822 (3)	7021 (8)	40 (2)
C(16)	6746 (11)	798 (3)	8136 (8)	39 (2)
C(17)	7628 (9)	1317 (3)	8406 (7)	29 (2)
C(18)	6815 (7)	1860 (3)	8193 (6)	19 (2)
Mn(2)	1669 (1)	2055 (1)	12693 (1)	12 (1)
N(7)	3074 (6)	1963 (2)	11276 (5)	17 (1)
N(8)	420 (6)	1445 (2)	11702 (5)	14 (1)
C(19)	2676 (7)	1444 (3)	10763 (5)	14 (1)
C(20)	3377 (7)	1372 (3)	9714 (6)	17 (1)
C(21)	2900 (9)	832 (3)	9175 (6)	26 (2)
C(22)	1300 (8)	821 (3)	9040 (6)	21 (2)
C(23)	606 (7)	869 (3)	10105 (6)	17 (1)
C(24)	1043 (7)	1401 (3)	10654 (5)	13 (1)
N(9)	223 (6)	1964 (2)	14088 (5)	17 (1)
N(10)	2862 (6)	1422 (2)	13684 (5)	14 (1)
C(25)	564 (7)	1428 (3)	14570 (5)	13 (1)
C(26)	-209 (7)	1341 (3)	15589 (6)	21 (2)
C(27)	195 (8)	789 (3)	16113 (6)	25 (2)
C(28)	1816 (8)	775 (3)	16284 (6)	21 (2)
C(29)	2558 (8)	830 (3)	15267 (6)	18 (1)
C(30)	2173 (7)	1369 (3)	14728 (5)	14 (1)
N(11)	501 (6)	2776 (2)	11944 (4)	13 (1)
N(12)	2838 (6)	2770 (2)	13432 (5)	17 (1)
C(31)	1345 (11)	3284 (3)	12174 (10)	52 (3)

	X	Y	Z	U_{eq}
C(32)	597 (8)	3810 (3)	11878 (7)	26 (2)
C(33)	1403 (11)	4326 (4)	12133 (9)	46 (3)
C(34)	1977 (11)	4319 (3)	13246 (8)	42 (2)
C(35)	2861 (8)	3798 (3)	13474 (6)	22 (2)
C(36)	2030 (11)	3278 (3)	13194 (9)	46 (3)
N(13)	12126 (16)	4767 (4)	9436 (13)	137 (8)
N(14)	11168 (6)	4259 (2)	7629 (5)	25 (1)
C(37)	12319 (11)	5034 (4)	8542 (8)	51 (3)
C(38)	13582 (13)	5415 (5)	8530 (10)	70 (4)
C(39)	13666 (12)	5732 (4)	7574 (9)	53 (3)
C(40)	13624 (10)	5382 (4)	6661 (9)	50 (3)
C(41)	12339 (10)	4975 (4)	6619 (8)	47 (2)
C(42)	12388 (7)	4643 (3)	7622 (6)	22 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te(1)	20 (1)	23 (1)	25 (1)	-1 (1)	3 (1)	0 (1)
Se(1)	16 (1)	28 (1)	19 (1)	-2 (1)	3 (1)	-2 (1)
Se(2)	17 (1)	25 (1)	17 (1)	-1 (1)	2 (1)	-2 (1)
Te(2)	23 (1)	18 (1)	22 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)
Se(3)	17 (1)	27 (1)	16 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
Se(4)	18 (1)	24 (1)	17 (1)	-1 (1)	1 (1)	1 (1)
Se(5)	40 (1)	22 (1)	34 (1)	0 (1)	-3 (1)	3 (1)
Mn(1)	12 (1)	10 (1)	12 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)
N(1)	3 (2)	14 (3)	26 (3)	-3 (2)	4 (2)	2 (2)
N(2)	11 (3)	19 (3)	19 (3)	-1 (2)	5 (2)	-6 (2)
C(1)	18 (3)	12 (3)	8 (4)	1 (2)	0 (2)	2 (2)
C(2)	25 (4)	18 (3)	13 (4)	-5 (3)	5 (3)	-5 (3)
C(3)	42 (4)	19 (4)	10 (4)	-7 (3)	-1 (3)	11 (3)
C(4)	34 (4)	24 (4)	23 (5)	-1 (3)	-8 (3)	1 (3)
C(5)	26 (4)	15 (3)	13 (4)	-2 (3)	-3 (3)	-9 (3)
C(6)	14 (3)	16 (3)	15 (4)	2 (3)	0 (2)	-4 (2)
N(3)	9 (2)	6 (2)	21 (3)	2 (2)	1 (2)	2 (2)
N(4)	11 (3)	20 (3)	17 (3)	0 (2)	7 (2)	1 (2)
C(7)	8 (3)	19 (3)	8 (4)	2 (2)	1 (2)	-5 (2)
C(8)	22 (3)	22 (3)	5 (3)	-2 (2)	12 (2)	0 (3)
C(9)	20 (3)	19 (3)	14 (4)	4 (3)	4 (2)	-3 (3)
C(10)	24 (4)	26 (4)	22 (5)	3 (3)	1 (3)	1 (3)
C(11)	17 (3)	17 (3)	18 (4)	-3 (3)	-2 (3)	5 (3)
C(12)	11 (3)	13 (3)	15 (4)	-2 (3)	3 (2)	3 (2)
N(5)	15 (3)	18 (3)	13 (3)	7 (2)	-6 (2)	-10 (2)
N(6)	19 (3)	22 (3)	8 (3)	-1 (2)	1 (2)	7 (2)
C(13)	23 (3)	30 (4)	13 (4)	1 (3)	11 (3)	7 (3)
C(14)	28 (4)	15 (4)	46 (6)	0 (3)	-10 (3)	-4 (3)
C(15)	40 (5)	20 (4)	60 (7)	-5 (4)	0 (4)	-7 (3)
C(16)	54 (5)	13 (3)	50 (6)	1 (3)	-1 (4)	7 (3)
C(17)	35 (4)	16 (4)	35 (5)	-3 (3)	1 (3)	8 (3)
C(18)	16 (3)	17 (3)	25 (4)	3 (3)	11 (3)	0 (3)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn(2)	10 (1)	10 (1)	14 (1)	1 (1)	1 (1)	-1 (1)
N(7)	14 (3)	15 (3)	21 (3)	1 (2)	4 (2)	1 (2)
N(8)	9 (3)	14 (3)	19 (3)	-2 (2)	5 (2)	-4 (2)
C(19)	17 (3)	14 (3)	10 (4)	1 (2)	2 (2)	0 (2)
C(20)	20 (3)	18 (3)	14 (4)	3 (3)	3 (3)	1 (3)
C(21)	35 (4)	23 (4)	19 (4)	-3 (3)	5 (3)	-10 (3)
C(22)	28 (4)	25 (4)	10 (4)	-4 (3)	-1 (3)	-1 (3)
C(23)	16 (3)	18 (3)	15 (4)	-2 (3)	-4 (3)	-2 (3)
C(24)	11 (3)	17 (3)	10 (4)	4 (2)	1 (2)	-1 (2)
N(9)	18 (3)	14 (3)	20 (3)	2 (2)	9 (2)	0 (2)
N(10)	9 (2)	18 (3)	14 (3)	-3 (2)	3 (2)	2 (2)
C(25)	14 (3)	12 (3)	13 (4)	0 (2)	4 (2)	3 (2)
C(26)	17 (3)	29 (4)	15 (4)	-1 (3)	7 (3)	-1 (3)
C(27)	30 (4)	27 (4)	18 (4)	1 (3)	8 (3)	-2 (3)
C(28)	36 (4)	20 (3)	8 (4)	-4 (3)	-1 (3)	8 (3)
C(29)	23 (3)	17 (3)	13 (4)	0 (3)	-5 (3)	0 (3)
C(30)	14 (3)	17 (3)	10 (4)	-2 (2)	2 (2)	0 (2)
N(11)	31 (3)	3 (2)	6 (3)	-4 (2)	-13 (2)	12 (2)
N(12)	15 (3)	16 (3)	19 (3)	2 (2)	-8 (2)	-1 (2)
C(31)	55 (6)	9 (4)	88 (8)	8 (4)	-54 (6)	-4 (4)
C(32)	21 (4)	14 (3)	41 (5)	5 (3)	-5 (3)	5 (3)
C(33)	44 (5)	19 (4)	76 (8)	10 (4)	-12 (5)	2 (4)
C(34)	58 (6)	19 (4)	47 (6)	-6 (4)	-9 (4)	0 (4)
C(35)	23 (3)	13 (3)	30 (5)	-2 (3)	-11 (3)	-7 (3)
C(36)	54 (6)	14 (4)	66 (7)	-7 (4)	-42 (5)	0 (4)
N(13)	153 (13)	37 (6)	214 (18)	-31 (8)	-123 (13)	24 (7)
N(14)	29 (3)	17 (3)	29 (4)	1 (2)	8 (2)	0 (3)
C(37)	70 (6)	42 (5)	42 (6)	-2 (4)	29 (5)	-34 (5)
C(38)	77 (8)	64 (7)	71 (9)	-28 (6)	19 (6)	-44 (6)
C(39)	59 (6)	20 (4)	81 (8)	-6 (4)	40 (5)	-7 (4)
C(40)	50 (5)	37 (5)	65 (7)	23 (5)	22 (5)	-1 (4)
C(41)	50 (5)	41 (5)	50 (6)	22 (4)	11 (4)	-11 (4)
C(42)	19 (3)	12 (3)	34 (4)	-1 (3)	5 (3)	3 (2)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N)	4366	3169	8884	17
H(2N)	5486	2897	9548	17
H(3N)	8841	3556	8769	19
H(4N)	7971	4018	8334	19
H(1)	5345	4017	9077	15
H(2A)	3902	3820	10479	22
H(2B)	5173	3508	11085	22
H(3A)	4936	4395	11793	29
H(3B)	5085	4669	10663	29
H(4A)	7302	4082	11763	33
H(4B)	7272	4737	11586	33
H(5A)	7443	4613	9750	21
H(5B)	8752	4310	10327	21
H(6)	7606	3452	10163	18
H(5N)	8976	3103	6396	14
H(6N)	7793	2859	5752	14
H(7N)	4605	3642	6619	19
H(8N)	5633	4065	7009	19
H(7)	8143	3967	6220	14
H(8A)	9498	3724	4790	19
H(8B)	8154	3444	4214	19
H(9A)	8449	4604	4615	21
H(9B)	8532	4324	3487	21
H(10A)	6129	4078	3536	29
H(10B)	6283	4731	3713	29
H(11A)	6098	4619	5547	21
H(11B)	4748	4335	4989	21
H(12)	5749	3458	5201	15
H(9N)	4591	2357	7209	19
H(10N)	5309	2467	6206	19
H(11N)	8624	2284	8124	20
H(12N)	7870	2393	9113	20
H(13)	7170	1883	6596	26
H(14A)	4551	1371	7246	36
H(14B)	5081	1372	6070	36
H(15A)	5565	505	6879	48
H(15B)	7010	795	6546	48
H(16A)	7339	465	8239	46
H(16B)	5936	773	8608	46
H(17A)	8497	1314	7991	34
H(17B)	7921	1303	9153	34
H(18)	5972	1880	8648	23
H(13N)	2933	2255	10825	20
H(14N)	4014	1956	11484	20
H(15N)	432	1105	12021	17
H(16N)	-507	1560	11635	17
H(19)	3011	1136	11227	16
H(20A)	4419	1368	9822	20
H(20B)	3128	689	9258	20
H(21A)	3338	804	8484	31
H(21B)	3218	513	9601	31
H(22A)	1002	472	8698	25

	X	Y	Z	U_{eq}
H(22B)	985	1131	8587	25
H(23A)	-437	861	10007	20
H(23B)	890	550	10545	20
H(24)	691	1718	10221	15
H(17N)	384	2245	14558	20
H(18N)	-714	1974	13870	20
H(19N)	2852	1086	13350	16
H(20N)	3790	1531	13780	16
H(25)	239	1134	14073	15
H(26A)	-1245	1349	15445	25
H(26B)	26	1648	16075	25
H(27A)	-277	755	16790	30
H(27B)	-114	478	15662	30
H(28A)	2111	1080	16754	25
H(28B)	2095	423	16623	25
H(29A)	2289	517	14806	22
H(29B)	3596	815	15398	22
H(30)	2517	1679	15183	16
H(21N)	408	2724	11235	16
H(22N)	-389	2808	12212	16
H(23N)	2921	2720	14142	20
H(24N)	3734	2795	13170	20
H(31)	2147	3263	11682	62
H(32A)	383	3803	11118	31
H(32B)	-317	3822	12238	31
H(33A)	771	4648	12031	56
H(33B)	2198	4364	11650	56
H(34A)	1178	4335	13729	50
H(34B)	2574	4650	13369	50
H(35A)	3737	3810	13066	26
H(35B)	3141	3789	14224	26
H(36)	1232	3273	13692	55
H(25N)	12108	5014	9971	205
H(26N)	12848	4524	9550	205
H(27N)	11289	4581	9398	205
H(28N)	11199	4059	8230	38
H(29N)	11210	4027	7073	38
H(30N)	10346	4454	7589	38
H(37)	11462	5270	8417	61
H(38A)	13533	5672	9128	84
H(38B)	14458	5194	8623	84
H(39A)	12865	5996	7530	63
H(39B)	14557	5948	7588	63
H(40A)	14512	5165	6646	60
H(40B)	13583	5617	6029	60
H(41A)	11438	5183	6557	56
H(41B)	12404	4727	6009	56
H(42)	13292	4428	7668	26

5.11 2 θ - und d-Werte [°, pm] der Reflexe der nicht identifizierten Phasen in den Pulverdiffraktogrammen der DTA-Rückstände von [Mn(chxn)₃]₂(TeSe₂)₂Se·H₂chxn unter Argon

RT – 465 K: 23.31* (381), 27.82* (320), 28.04* (318), 28.34 (315), 28.67 (311), 28.88 (309), 29.1 (307), 29.42 (303), 38.64* (233), 39.07 (230), 39.57 (228), 39.95 (225), 40.49 (223), 40.84 (221), 41.08 (220), 44.08* (205), 49.65 (183), 50.16 (182), 50.55 (180), 51.34 (178), 53.06 (172), 56.96 (162), 58.59 (157), 63.01 (147), 63.76 (146), 64.23 (145), 66.29 (141), 73.63 (129), 82.32 (117), 94.51 (105)

465 K – 479 K: 23.27* (382), 27.85 (320), 28.15 (317), 28.37 (314), 28.57 (312), 28.7 (311), 28.85 (309), 29.08 (307), 29.28 (305) 29.5 (303), 39.63 (227), 40.11 (225), 40.5 (223), 40.9 (225), 41.28 (219), 41.81 (216), 42.57 (212), 43.33 (209), 44.32 (204), 44.62 (203), 45.94 (197), 46.13 (197), 47.52 (191), 50.22 (182), 50.66 (18), 51.15 (178), 53.49 (171), 54.08 (169), 58.96 (157), 59.42 (155), 63.03 (147), 64.43 (145), 66.4 (141), 67.41 (139), 74.28 (128), 76.46 (124), 82.08 (117), 95.41 (104),

479 K – 509 K: 16.94 (523), 18.29 (485), 20.69 (429), 22.96* (387), 23.26* (382), 23.43* (379), 27.79* (321), 28.36 (315), 28.6* (312), 28.8 (309), 28.99 (308), 29.23 (305), 29.51 (302), 38.49* (234), 38.77* (232), 40.24* (224), 40.85* (221), 41.09* (220), 41.37* (218), 41.71* (216), 42.04* (215), 42.77 (211), 43.23* (209), 44.12 (205), 44.39 (204), 44.64 (203), 44.98 (201), 46.29* (196), 46.71 (194), 47.05 (193), 47.54 (191), 49.35* (185), 50.18* (182), 50.64 (180), 50.92 (179), 51.28 (178), 52.0 (176), 53.53 (171), 58.65 (157), 59.25 (156), 59.92 (154), 62.86 (148), 63.45 (147), 63.8 (146), 64.52 (144), 65.82 (142), 66.36 (141), 67.12 (139), 67.74 (138), 68.43 (137), 72.11 (131), 73.69 (128), 75.42 (126), 76.68 (124), 77.19 (123), 81.97 (117), 85.89 (113), 94.26 (105), 95.46 (104)

509 K – 542 K: 20.67 (429), 22.98 (387), 23.23 (383), 27.66[‡] (322), 28.4[‡] (314), 28.63 (312), 28.89 (309), 29.16 (306), 38.3 (235), 40.51[‡] (223), 40.88[‡] (221), 41.29 (218), 41.74 (216), 42.24 (214), 43.35 (209), 44.31 (204), 44.81 (202), 46.81 (194), 47.48

(191), 50.13 (182), 50.63[‡] (180), 51.15 (178), 53.29[‡] (172), 53.77[‡] (170), 57.05 (161), 59.2 (156), 64.38 (145), 66.54 (140), 67.17 (139), 73.88 (128), 74.53 (127), 75.23 (126), 76.89 (124), 95.45 (104)

542 K – 620 K: 15.91 (557), 22.91 (385), 23.15 (384), 23.24 (382), 27.61[‡] (323), 28.06[‡] (318), 28.31 (315), 28.42 (314), 28.55 (312), 28.67[‡] (311), 28.81 (310), 29.01 (308), 32.4 (276), 34.94[‡] (257), 40.27 (224), 40.55 (222), 40.84 (221), 41.13 (219), 41.44 (218), 42.03 (215), 44.03 (206), 44.32 (204), 46.81 (194), 47.89 (190), 50.15[‡] (182), 50.45[‡] (181), 50.67[‡] (180), 53.88 (170), 57.22 (161), 58.74[‡] (157), 63.42 (147), 64.36 (145), 66.5 (140), 66.99 (140), 68.29 (137), 73.73 (128), 74.45 (127), 83.96 (115), 95.26 (104)

620 K – 870 K: 23.12 (385), 28.11[†] (317), 28.46[†] (313), 34.84 (257), 37.36 (240), 36.95 (227), 40.01 (225), 40.47 (223), 40.76 (221), 41.11 (219), 43.82 (206), 44.08 (205), 49.53 (184), 50.09 (182), 50.43 (181), 50.68 (180), 58.63[†] (157), 63.85 (146), 64.21 (145), 64.5 (144), 66.32 (141), 66.86 (140), 73.68 (128), 94.49 (105)

* = Reflex überlappt mit Te-Reflex

‡ = Reflex überlappt mit MnSe₂-Reflex

† = Reflex überlappt mit MnSe-Reflex

5.12 Liste der verwendeten Chemikalien

Bezeichnung	Reinheitsgrad	Hersteller (Artikelnummer)
Antimon, Pulver, < 250µm	99.999 %	Heraeus (90304)
Cer(III)-carbonat		Auer-Remy, Hamburg
Chrom, Pulver, +325 mesh	99.99%	Heraeus (9540)
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiamin	purum ≥ 98 %	Fluka (32847)
3,3'-Diaminobenzidin	purum ≥ 98 %	Fluka (32741)
Eisen, Korngröße 150 µm	reinst	Merck (3800)
1,2-Ethandiamin	zur Synthese	Merck (800947)
Ethanol		
Mangan, Pulver, 325 mesh	99.95 %	Heraeus (9255)
Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat	zur Analyse	Merck (5927)
Methanol	DAB	
Selen, grau, Pulver	min. 99.5 %	Riedel-De Haen (10112)
1,2,4,5-Tetraaminobenzen-Tetrahydrochlorid	techn. ≥ 90 %	Fluka (86722)

Die verwendeten Alkalipolychalkogenide wurden in einer Argonatmosphäre aus den Elementen in flüssigem Ammoniak hergestellt.

Reinigung und Trocknung von 1,2-Ethandiamin und Methanol:

1,2-Ethandiamin: 100 cm³ 1,2-Ethandiamin wurden 12 h über 1.5 g Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und anschließend destilliert ^[25] (Sdp. 390 K, Lit. 389.5 K ^[112]).

Methanol: 1000 cm³ Methanol wurden 4 h über 5 g Magnesiumspäne unter Rückfluß erhitzt und anschließend destilliert ^[113] (Sdp. 336.5 K, Lit. 337.7 K ^[114]).

6. Literatur

- [1] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151.
- [2] K. Lischka, H. Preier, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1977**, *83*, 465.
- [3] R. M. Schaffert, *Elektrophotography*, London, Fokal Press, **1965**.
- [4] D. Daniel, K. Strecker, *Z. Elektr. Inf. Energietechnik Leipzig* **1982**, *12*, 358.
- [5] a) H. Eckert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1723, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1723; b) G. Sakane, T. Shibahare, H. W. Hou, X. Q. Xin, S. Shi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4785.
- [6] K. W. Klinkhammer, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 141.
- [7] a) M. A. Ansari, J. M. McConnachie, J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 574; b) L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037; c) S. P. Huang, M. G. Kanatzidis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 509; d) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223.
- [8] S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6202.
- [9] a) W. Bronger, P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *390*, 1; b) K. Klepp, P. Boettcher, W. Bronger, *J. Solid State Chem.* **1983**, *47*, 301; c) W. Bronger, R. Rennau, D. Schmitz, *Z. Kristallogr.* **1988**, *183*, 201; d) W. Bronger, M. Kanert, M. Loevenich, D. Schmitz, K. Schwochau, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 597.
- [10] a) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *109*, 206; b) A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026; c) J. Li, Z. Chen, R.-J. Wang, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 707; d) G. Demazeau, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 15.
- [11] a) E. U. Frank, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 309; b) E. U. Frank, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *24*, 13.
- [12] R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, *65*, 30.
- [13] a) W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 571; b) W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 179; c) W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *562*, 23.
- [14] R. J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2133.
- [15] A. Navrotsky, I. Petrovic, Y. Hu, C.-Y. Chen, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1996**, *4*, 95.

-
- [16] M. G. Kanatzidis, *Phosphorous, Sulfur and Silicon* **1994**, 93-94, 159.
- [17] R. J. Francis, S. J. Price, J. S. O. Evans, S. O'Brien, S. M. Clark, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2102.
- [18] Ö. Dag, H. Ahari, N. Coombs, J. Jiang, P. P. Aroca-Quellette, S. Petrov, I. Sokolov, A. Verma, G. Vovk, D. Young, G. A. Ozin, C. Reber, Y. Pelletier, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1133.
- [19] M. R. Girard, J. Li, D. M. Proserpio, *Main Group Met. Chem.* **1998**, 21, 231.
- [20] G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 1053.
- [21] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 536, 114.
- [22] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 98.
- [23] G. Hofacker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 107, 6.
- [24] G. Spacu, M. Vancea, J. Doval, *Bull. Sect. Sci. Acad. Roumaine* **1939**, 21, 62.
- [25] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 249.
- [26] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 51, 32.
- [27] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 67.
- [28] M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4559.
- [29] W. Bensch, C. Näther, M. Schur, *Chem. Commun.* **1997**, 1773.
- [30] D. M. Smith, C.-W. Park, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3798.
- [31] X. Wang, F. Liebau, *Acta Cryst. B* **1996**, 52, 7.
- [32] D. M. Smith, C.-W. Park, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6682.
- [33] G. Cordier, R. Cook, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 310, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 324.
- [34] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *J. Solid State Chem.* **1984**, 54, 84.
- [35] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, 154, 1.
- [36] H. Föppl, E. Busmann, F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 314, 12.
- [37] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 167.
- [38] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 13.
- [39] I. Schewe-Miller, P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 137.
- [40] F. Hulliger, T. Siegrist, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 14.
- [41] M. Björgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4238.
- [42] J. Getzschmann, E. Rönsch, P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 87.
- [43] T. König, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1245.
- [44] T. König, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 498, 99.

-
- [45] N. E. Brese, C. R. Randall, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 940.
- [46] V. Müller, G. Frenzen, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 205.
- [47] P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 65.
- [48] U. Kretschmann, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 895.
- [49] J. Dietz, U. Müller, V. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1293.
- [50] C. N. Chau, R. W. M. Wardle, J. A. Ibers, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 883.
- [51] G. Kräuter, K. Dehnicke, D. Fenske, *Chemiker-Ztg.* **1990**, *114*, 7.
- [52] P. J. Barrie, R. J. H. Clark, D.-Y. Chung, D. Chakrabarty, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4299.
- [53] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1809.
- [54] F. Weller, J. Adel, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *548*, 125.
- [55] D. Fenske, C. Kraus, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 109.
- [56] V. Müller, A. Ahle, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1247.
- [57] V. Müller, K. Dehnicke, D. Fenske, G. Baum, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 63.
- [58] R. Staffel, U. Müller, A. Ahle, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1287.
- [59] V. Müller, C. Grebe, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 416.
- [60] P. Cherin, P. Unger, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1589.
- [61] B. Kelly, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1314.
- [62] B. Mehlhorn, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 180.
- [63] a) P. Cherin, P. Unger, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 670; b) C. Adenis, V. Langer, O. Lindquist, *Acta Cryst. C* **1989**, *45*, 941.
- [64] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759.
- [65] C. A. Kraus, C. Y. Chiu, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 1999.
- [66] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 281.
- [67] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 731, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 684.
- [68] P. Böttcher, *J. Less-Comm. Met.* **1980**, *70*, 263.
- [69] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 833.

-
- [70] J. L. Shreeve-Keyer, C. J. Warren, S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1193.
- [71] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 632.
- [72] R. Zagler, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 151.
- [73] B. Schreiner, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Chemiker-Ztg.* **1991**, *115*, 326.
- [74] D. Fenske, G. Baum, H. Wolkers, B. Schreiner, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 489.
- [75] H. Wolkers, B. Schreiner, R. Staffel, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1015.
- [76] J. C. Huffman, R. C. Haushalter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 203.
- [77] L. A. Devereux, G. J. Schrobilgen, *Acta Cryst. C* **1985**, *41*, 1730.
- [78] K. W. Klinkhammer, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 141.
- [79] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Alloys Comp.* **1996**, *233*, 23.
- [80] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Chem. Commun.* **1996**, 607.
- [81] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 364.
- [82] R. Zagler, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 593.
- [83] G. M. Sheldrick, SHELXS-94, Program for the solution of crystal structures, University of Göttingen, Germany, **1994**.
- [84] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [85] STOE WinXPOW 1.06, Fa. STOE, Darmstadt, Germany, **1999**.
- [86] F. Wendland, C. Näther, M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 1144.
- [87] F. Wendland, C. Näther, M. Schur, W. Bensch, *Acta Cryst. C* **1998**, *54*, 317.
- [88] P. Dürichen, Dissertation, Universität Frankfurt/Main, **1998**.
- [89] P. Paul, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3316.
- [90] M. Schur, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 310.
- [91] J. Ellermeier, Diplomarbeit, Universität Kiel **1999**.
- [92] W. S. Sheldrick, W. Schaaf, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 993.
- [93] H. L. Schäfer, O. Kling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *287*, 296.
- [94] a) K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1362; b) K. N. Raymond, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2333; c) C. Reisner, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1997**, 387; d) M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W.

- Bensch, *Polyhedron* **1998**, *18*, 101; e) P. R. Robinson, E. O. Schlemper, R. K. Murmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2035; f) D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 15; g) N. W. Alcock, P. de Meester, T. J. Kemp, *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 3367.
- [95] a) Z. Chen, R.-J. Wang, X.-Y. Huang, J. Li, *Acta Cryst. C* **2000**, *56*, 1100; b) J. Li, Z. Chen, T. J. Emge, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1437; c) J. Li, B. G. Rafferty, S. Mulley, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6417.
- [96] ConQuest Version 1.3, Cambridge Crystallographic Data Centre **2001**.
- [97] A. M. Arif, J. D. J. Backer-Dirks, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1665.
- [98] J. Rohovec, P. Vojtisek, P. Hermann, J. Ludvik, I. Lukes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 141.
- [99] J. Rohovec, P. Vojtisek, P. Hermann, J. Mosinger, Z. Zak, I. Lukes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3585.
- [100] Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition **1977/78**, CRC Press, Boca Raton, B-153.
- [101] T. N. Greiver, É. P. Saldau, I. G. Zaitseva, *J. Appl. Chem. USSR (engl. Übersetzung)* **1971**, *44*, 1502.
- [102] Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition **1977/78**, CRC Press, Boca Raton, B-166.
- [103] P. Böttcher, T. Doert, *Phosphorous, Sulphur and Silicon* **1998**, *136*, 137.
- [104] a) M. Morooka, S. Ohba, Y. Saito, *Acta Cryst. B* **1991**, *47*, 910; b) A. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Cryst. B* **1972**, *28*, 2709; c) F. Marumo, Y. Utsumi, Y. Saito, *Acta Cryst. B* **1970**, *26*, 1492; d) S. Sato, Y. Saito, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 860.
- [105] K. Ishida, T. Tanase, T. Takahashi, Y. Sato, S. Yano, M. Hidai, K. Kobayashi, T. Sakurai, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 83.
- [106] M. Morooka, S. Ohba, H. Miyamae, *Acta Cryst. B* **1992**, *48*, 667.
- [107] a) R. Kuroda, Y. Sasaki, Y. Saito, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 2053; b) H. Miyamae, Y. Saito, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 3391.
- [108] H. Wiedemeier, A. G. Sigai, *High Temp. Sci.* **1969**, *1*, 18-25.
- [109] M. G. Kanatzidis, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3767.
- [110] C. C. Raymond, D. L. Dick, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2678.

- [111]a) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450; b) W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1397.
- [112] Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition **1977/78**, CRC Press, Boca Raton, C-292.
- [113]Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl. **1984**, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 799.
- [114] Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition **1977/78**, CRC Press, Boca Raton, C-376.

7. Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mir bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit hilfreich zur Seite gestanden haben.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die interessante Aufgabenstellung sowie für die wertvollen und anregenden Diskussionen.

Bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für ihre ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonders erwähnen möchte ich die "Solvo"-kollegen Michael Schur, Jan Ellermeier und Lars Engelke sowie die Leute aus Raum 110 für die Hilfsbereitschaft bei praktischen und theoretischen Problemen.

Großer Dank gebührt Herrn Dr. Christian Näther für seine Hilfe bei kristallographischen Problemen sowie Frau Inke Jeß für die Messungen der Einkristalle. Ein großes Dankeschön geht an Herrn Dr. Christoph Teske und Jan Ellermeier für die Durchführung der thermischen Experimente, Frau Uschi Cornelissen und Frau Stefanie Pehlke für die spektroskopischen Untersuchungen und die C,H,N-Analysen. Weiterhin möchte ich mich bei Frau Monika Schneeweiss für die Durchführung der AAS-Analysen bedanken und bei Herrn Dr. Gerhard Peters für die NMR-Messungen und seine Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse. Danken möchte ich Frau Celina Ahrens und Frau Katrin Wagener für die unermüdliche Hilfe beim Beschaffen von Literatur und den Damen aus dem Sekretariat. Großer Dank gilt Herrn Melzer und der gesamten Werkstatt sowie allen Institutsangehörigen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Ich danke meinen Eltern, deren großzügige Unterstützung mir das Studium und die Promotion ermöglicht hat.

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Januar 1998 bis Januar 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch durchgeführt.

Kiel, 19.3.2002

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß diese Arbeit nur mit Hilfe der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt wurde.

Frank Wendland