

**Solvothermale Synthese von
Nickel- und Kobalt-Thioantimonaten(III/V)
unter Verwendung
multidentater organischer Amine
als Strukturdirektoren**

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

vorgelegt von

Ralph Stähler

Kiel, Dezember 2002

Referent: Prof. Dr. W. Bensch
Korreferent: Prof. Dr. F. Tuzek
Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2003
Zum Druck genehmigt: Kiel, 11.02.2003

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Motivation und Ziele der Arbeit.....	1
1.2 Die Solvothermalsynthese.....	3
2. Experimentelles	7
2.1 Syntheseapparaturen für ex-situ-Untersuchungen	7
2.2 Syntheseapparaturen für in-situ-Untersuchungen am HASYLAB.....	8
2.3 Versuchsdurchführungen	9
2.4 Verwendete Geräte	10
2.5 Verwendete Chemikalien und Abkürzungen	11
3. Die Koordinationsvielfalt des Antimons und das Lone-pair	12
3.1 Baueinheiten.....	14
3.1.1 Primäre Baueinheiten (PBU)	14
3.1.2 Sekundäre Baueinheiten (SBU)	18
3.2 Dimensionalitäten von Thioantimonaten	19
3.2.1 Isolierte und neutrale SbS-Verbindungen	20
3.2.2 Thioantimonate mit eindimensionalen Ketten	22
3.2.3 Schichtverbindungen von Thioantimonaten	23
3.2.4 Dreidimensionale Thioantimonatverbindungen.....	24
4. Verbindungen mit $[TM(dien)_2]^{n+}$-Kationen TM = Fe, Ni	25
4.1 Eigenschaften von $[TM(dien)_2]^{n+}$ -Kationen.....	25
4.2 Thermische Eigenschaften und optische Spektroskopie von/an $[Ni(dien)_2]_3(SbS_4)_2$	26
4.3 Thermische Eigenschaften und optische Spektroskopie von/an $[Ni(dien)_2]_2Sb_4S_8$	30
4.3.1 Mößbauer Untersuchungen von $[Ni(dien)_2]_2Sb_4S_8$	35
4.4 Synthese und Struktur von $[Ni(dien)_2]_2Sb_4S_9$	37
4.4.1 Thermische Eigenschaften von $[Ni(dien)_2]_2Sb_4S_9$	42
4.4.2 Temperatur aufgelöste in-situ-Beugungsuntersuchungen von $[Ni(dien)_2]_2Sb_4S_9$	44
4.4.3 Optische Spektroskopie an $[Ni(dien)_2]_2Sb_4S_9$	45
4.4.4 Hochdruckuntersuchungen an $[Ni(dien)_2]_2Sb_4S_9$	46
4.4.5 Mößbauer Untersuchungen von $[Ni(dien)_2]_2Sb_4S_9$	47
4.5 Synthese und Struktur von $[TM(dien)_2]Sb_6S_{10} \cdot 0.5H_2O$ TM = Fe, Ni.....	48
4.5.1 Thermische Eigenschaften von $[TM(dien)_2]Sb_6S_{10} \cdot 0.5H_2O$ TM = Fe, Ni	57
4.5.2 Optische Spektroskopie an $[TM(dien)_2]Sb_6S_{10} \cdot 0.5H_2O$ TM = Fe, Ni.....	61
4.6 Synthese und Struktur von $[Ni(dien)_2]Sb_4S_7 \cdot H_2O$	62
4.6.1 Thermische Eigenschaften von $[Ni(dien)_2]Sb_4S_7 \cdot H_2O$	68
4.6.2 Optische Spektroskopie an $[Ni(dien)_2]Sb_4S_7 \cdot H_2O$	70
4.6.3 Hochdruckuntersuchungen an $[Ni(dien)_2]Sb_4S_7 \cdot H_2O$	71

Inhaltsverzeichnis

4.7 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	72
4.8 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$	80
4.8.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$	88
4.8.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$	90
4.8.3 Mössbauer Untersuchungen von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$	91
5. Vergleich der acht $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$-Verbindungen	92
5.1 Vergleich der thermischen Stabilität der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen	92
5.2 Vergleich der optischen Spektren der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen.....	94
6. In-situ-Untersuchungen	97
6.1 In-situ-Untersuchungen zur Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	97
6.2 In-situ-Untersuchungen zur Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$	99
6.3 Die in-situ-Untersuchungen zur Umwandlung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$	101
7. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{tren})_x]^{n+}$-Kationen TM = Co, Ni	102
7.1 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_4 \cdot \text{PAH}$	103
7.2 Thermische Eigenschaften und optische Spektroskopie von/an $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	106
7.3 Synthese und Struktur von $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$	110
7.3.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$	115
7.4 Synthese und Struktur von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	116
7.4.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	120
7.4.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	122
7.5 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	123
7.5.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	127
7.5.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	129
7.6 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	130
7.7 Synthese und Struktur von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	137
7.7.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	142
7.7.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	144
8. Zusammenfassung	145
9. Ausblick	159
10. Danksagung	161
11. Anhang	162
11.1 Versuchsübersicht.....	166
11.2 Meßprotokolle.....	175
12. Literaturverzeichnis	289

1. Einleitung

1.1 Motivation und Ziele der Arbeit

Während des letzten Jahrzehnts wurde von vielen Arbeitsgruppen gezeigt, daß die solvothermale Synthese ein aussichtsreicher Weg zur Herstellung von Schwefel- [1,2,3] und Selenverbindungen darstellt [4,5]. Auf der Grundlage der Arbeiten von Schäfer und seiner Gruppe [6,7,8,9] wurden an die einhundert Thioantimonate [10,11,12] synthetisiert. Trotz der strukturellen Vielfalt der Thioantimonate wie isolierte Anionen, Neutralverbindungen, Anionenketten, ladungsneutrale Kettenverbindungen, Schichtanionen, ladungsneutrale Schichtverbindungen und dreidimensionale Thioantimonate, sind dreidimensionale $[\text{Sb}_x\text{S}_y^{z-}]$ -Verbindungen selten. Über dreidimensionale Thioantimonate ist in der Literatur schon berichtet worden: $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [13], $\text{Cs}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ [14], $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [15] und $\text{Li}_3\text{Sb}_6\text{S}_9$ [16]. Auf Grundlage des reichhaltigen Wissens über Thioantimonate sollte untersucht werden, ob neue offene poröse Gerüststrukturen auf Thioantimonatbasis erhalten werden können, welche den Zeolithen [17,18,19] ähnlich sind. D.h., das Ziel ist die Synthese neuer Thioantimonate, die Hohlräume, Kanäle oder Poren aufweisen [20,21].

Um Strukturen mit Hohlräumen zu erhalten, wurden Amine gezielt als „Platzhalter“ eingesetzt. Diese wurden als eine Art „Schablone“ verwendet, die anschließend thermisch aus den Hohlräumen entfernt werden sollten, um einen freien Hohlraum zu erhalten.

Das en-Molekül (en = Ethylendiamin) wurden schon erfolgreich zur Synthese neuer Thioantimonate verwendet [22,23], so daß längerkettige Homologe, wie z.B. dien (dien = Diethylentriamin) und tren (tren = Tris(2-Aminoethyl)Amin aussichtsreich bei der Synthese erschienen. Mit den längerkettigen Aminen sollte untersucht werden, ob die Thioantimonatbausteine zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft werden können.

Um eine konsequente Ausreizung des Systems ($\text{TM}_w\text{L}_x[\text{Sb}_y\text{S}_z]$ L = dien, tren) mit TM = Nickel oder Kobalt zu erreichen, wurden systematisch Parametervariationen durchgeführt. Das Multiparameterfeld, welches die Variablen Konzentration und Lösungsmittelmenge des Amins, Druck und Temperatur enthält, sollte untersucht und verstanden werden.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob komplexe Kationen wie z.B. *mer*-[Ni(dien)₂]Cl₂·H₂O [24] und [Ni(tren)₂]Cl₂ [25] als Precursoren in der Solvothermalsynthese erfolgreich einsetzbar sind. Zusätzlich sollte untersucht werden, ob sich die gebildeten Produkte bei der Verwendung der Komplexe von denen der Standardsynthesen, in denen die Elemente eingesetzt werden, unterscheiden. Alle Produkte wurden mit verschiedenen Methoden umfangreich charakterisiert.

Die Ergebnisse der umfangreichen Experimente sollten Einblicke in die komplexen, unter solvothermalen Bedingungen ablaufenden Prozesse liefern. Der Einfluß der Redoxchemie zwischen den in elementarer Form eingesetzten Edukte Antimon, Schwefel und Übergangsmetall ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Reaktion [26]. Zusätzlich sollte die wichtige Frage untersucht werden, ob einfache Zusammenhänge zwischen der Größe und Ladung der Übergangsmetallkomplexe und der Dimensionalität des anionischen Netzwerkes erkannt werden können.

Der vielleicht wichtigste Schritt zur Aufklärung von Solvothermalsynthesen stellt die Untersuchungen solcher Synthesen mit *in-situ*-Methoden dar, so daß einerseits die löslichen Spezies, andererseits die kristallinen Produkte, sei es als Precursor und/oder Intermediat, erfaßt und charakterisiert werden können [26,27].

Mit Hilfe solcher Erkenntnisse wird es vielleicht auch möglich sein, wie in der organischen Chemie, maßgefertigte Produkte gezielt herzustellen [28].

1.2 Die Solvothermalsynthese

Die Solvothermalsynthese [3,29] stellt eine Methode der Kristallzüchtung aus Lösung dar, wobei die Gesetzmäßigkeiten chemischer Transportreaktionen [30] gelten. Hierbei kann das Lösungsmittel auch selbst als Reaktant in Erscheinung treten. Das bekannteste Beispiel für eine Solvothermalsynthese ist die hydrothermale Darstellung von α -Quarz für Schwingquarze. Diese finden in der Uhren-, Optik- und der Elektronikindustrie Anwendung. Der in physikalisch-chemischer Hinsicht wichtigste Aspekt der Solvothermalsynthese besteht darin, daß die Löslichkeit unter Normalbedingungen schwer löslicher Substanzen bei höheren Temperaturen und gegebenenfalls bei Anwesenheit komplexbildender Komponenten, wesentlich erhöht wird. Wichtig für das Verfahren sind die relativ kleinen Viskositäten der Lösung bei hohen Temperaturen und die starke Variation der Dichte mit der Temperatur, insbesondere im Bereich des kritischen Punktes, was zu einer intensiven Konvektion und sehr effektiven Transportleistungen führt. Für polare Lösungsmittel wie Wasser ist die Abnahme der Dielektrizitätskonstante (ϵ) mit steigender Temperatur wichtig (für H_2O : $\epsilon = 78.54$, $\epsilon_{298\text{K}} = 80.37$; NH_3 : $\epsilon_{298\text{K}} = 16.9$, $\epsilon_{245\text{K}} = 22.4$), die dazu führt, daß die Assoziation [31] vormals dissoziierter Elektrolyte steigt. Somit hat eine Temperaturänderung auch einen starken Einfluß auf den pH-Wert protischer Lösungsmittel, was sich wiederum auf pH-Wert abhängige Redoxpotentiale der in Lösung befindlichen Substanzen auswirkt.

Solvothermale Präparation von Festkörpern

Mikroporöse Feststoffe sind durch die Methoden der klassischen Festkörperchemie oft nicht zugänglich, da die auf Diffusionskontrolle basierenden Synthesen eine hohe Reaktionstemperatur von über 600 °C benötigen, so daß meist nur die thermodynamisch stabilsten Produkte und z. B. im Bereich der Schwefelchemie oft sehr dicht gepackte Sulfide gebildet werden. Zugänglich sind die weniger dichten, mikroporösen Materialien durch die solvothermalen Synthese, welche in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C arbeitet.

Die Vorteile der Solvothermalsynthese gegenüber den Hochtemperaturmethoden sind:

Unter solvothermalen Bedingungen lassen sich Verbindungen mit ungewöhnlichen und schwierig einstellbaren Oxidationsstufen gewinnen. Das bekannteste Beispiel ist CrO_2 , welches Chrom in der Oxidationsstufe +IV enthält und aus den Oxiden Cr_2O_3 und CrO_3 unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert wird. Chromdioxid wird wegen seiner ferromagnetischen Eigenschaften als Speichermedium in Video- und Audiobändern eingesetzt.

Bei der Solvothermalsynthese reichen die Temperaturen aus, um eine schnelle Diffusion der Ausgangsstoffe zu ermöglichen. Komplexere Moleküle bleiben bei diesen Bedingungen oft intakt und es können sich metastabile, kinetisch stabilisierte Verbindungen mit interessanten Strukturen und Eigenschaften bilden.

Zahlreiche Parameter bestimmen den genauen Ablauf einer solvothermalen Reaktion. Neben der Wahl des Lösungsmittels und der „Templatwirkung“ der eingesetzten Kationen, sind Reaktionsdauer, Druck und Temperatur sowie der Temperaturverlauf wichtige Variablen. Der Reaktionsdruck wird dabei über den Befüllungsgrad und die angewendete Temperatur des Reaktionsgefäßes mit Lösungsmittel eingestellt. Verschiedene Konzentrationen oder Verhältnisse der Edukte können zu verschiedenen Produkten führen. Einfluß kann aber auch das Material des Reaktionsgefäßes haben, welches meistens aus Glas, Teflon oder Stahl besteht [32]. Über den genauen Mechanismus solvothormaler Reaktionen ist noch nicht genug bekannt, so daß zwischen den Einflüssen jedes einzelnen Parameters nicht genau differenziert werden kann. Obwohl umfangreiche Experimente durchgeführt werden, um solvothermale Reaktionen in allen Einzelheiten zu verstehen, ist man noch weit davon entfernt, solvothermale Reaktionen als planbare Festkörpersynthesen mit bekannten Mechanismen ansehen zu können. Man macht aber Fortschritte auf diesem Gebiet, so daß in Zukunft Festkörpersynthesen vielleicht ähnlich wie die Reaktionen der organischen Chemie planbar und gezielt beeinflussbar werden [28]. Bis zu diesem Zeitpunkt betreibt man solvothermale Synthesen nach dem Prinzip „trial & error“, wobei die bereits erzielten Ergebnisse und die eigene Erfahrung wichtige Erkenntnisse und Hilfsmittel sind. Für solvothermale Reaktionen ist eine Mindestlöslichkeit von ca. 2 - 5% erforderlich. Bei schwerlöslichen Ausgangsstoffen wie Metallen, Metallsalzen, Sulfiden oder Oxiden reichen aber die Temperaturen und der Druck oft nicht aus, die Substanzen in hinreichender Konzentration im

Lösungsmittel aufzulösen. Durch Zusatz leicht löslicher Komponenten wie Säuren, Basen oder anderer komplexbildender Stoffe kann die Löslichkeit verbessert werden. Diese als Mineralisatoren bezeichnete Stoffe überführen die schwerlöslichen Verbindungen in leichter lösliche Verbindungen. Als Mineralisatoren eignen sich viele anorganische Ionen wie $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{OH}]^-$, $[\text{S}_n]^{2-}$ und $[\text{NH}_4]^+$ [33]. Ein Beispiel ist die Zugabe von Alkalisulfiden oder -hydrogensulfiden, um Antimonsulfid Sb_2S_3 als Thioantimonat(III)-Ion in Lösung zu bringen.

Solvenseigenschaften [34]

Bei Temperaturen über 100 °C und Drücken über 1 bar, den Bedingungen hydrothormaler Reaktionen, ändern sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser gegenüber den Normalbedingungen. Die pVT-Daten des Wassers sind in einem weiten Temperatur- und Druckbereich experimentell ermittelt worden und können der Literatur entnommen werden [35,36].

Die Viskosität des Wassers nimmt mit der Temperatur ab. Bei 500 °C und 100 bar beträgt sie nur noch 10 % des Wertes bei Normalbedingungen [37]. Dies führt zu einer wesentlich größeren Beweglichkeit von Ionen und Molekülen als unter Normalbedingungen [38]. Der Auflösungsprozeß der Ausgangsstoffe und die Kristallisation der Produkte werden dadurch positiv beeinflusst. Die Dielektrizitätskonstante von Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab, aber mit steigendem Druck zu. Der Einfluß der Temperatur ist dabei stärker als die Druckabhängigkeit [39]. Das Verhalten von wäßrigen Lösungen unterscheidet sich mitunter deutlich von dem reinen Wassers, da der Dampfdruck über Lösungen geringer ist und sich der kritische Punkt zu höheren Temperaturen verschiebt [29]. Die Thermodynamik von wäßrigen Lösungen ist gut untersucht und die Daten können der Literatur entnommen werden [40,41,42].

Eine wichtige Rolle bei der solvothormalen Synthese spielt auch der pH-Wert des Lösungsmittels. Neben Wasser werden auch andere protische und aprotische organische Lösungsmittel verwendet, wobei eine mindest Löslichkeit der Komponenten notwendig ist. Außerdem kann die unerwünschte Neigung der Lösungsmittel zur Cokristallisation eine Rolle spielen. Neben Wasser werden vor allem Methanol, Acetonitril oder diverse Amine als Lösungsmittel eingesetzt. Entscheidenden Einfluß auf die Selbstorganisation des gerüstartigen Aniongitters

üben die eingesetzten Kationen aus. Man spricht hier von Strukturdirektoren oder Templatwirkung. Bei zeolithartigen Verbindungen organisieren sich die negativ geladenen Baueinheiten so um die Kationen, daß regelmäßige Hohlräume in der Anionenstruktur auftreten. Die Größe und Gestalt dieser Kanäle oder Poren wird dabei überwiegend durch die Geometrie und das Volumen der strukturdirigierenden Reagentien bestimmt. Als „Template“ werden unter anderem Alkylammoniumkationen oder Amine eingesetzt. Ein „Templatmolekül“ kann dabei die Bildung vieler verschiedener Anionennetzwerke bewirken. Aber auch der umgekehrte Fall ist bekannt. Bei den Thiostannaten kann ein bestimmtes Anionennetzwerk mit vielen verschiedenen „Templaten“ dargestellt werden. Die hinter der Selbstorganisation stehenden mikroskopischen Prozesse, die von den einfachen Bausteinen zu Beginn einer Reaktion zu den komplizierten und regelmäßigen Gerüststrukturen führen, sind noch nicht aufgeklärt. Eine generelle Vorhersage der Dimensionalität oder der Zusammensetzung eines Anionengerüsts bei einem vorgegebenen „Templat“ ist also nicht möglich.

2. Experimentelles

2.1 Syntheseapparaturen für *ex-situ*-Untersuchungen

Für die solvothermalen Reaktionen wurden aus Teflon gefertigte Becher mit einem gut schließenden Deckel benutzt (Abb. 2.1). Dieses Material wurde wegen seines inerten Verhaltens gegenüber Basen und Säuren verwendet [43]. Nachteilig dabei ist erstens, daß es nur in einem bestimmten Druck-Temperatur-Bereich stabil ist und zweitens, daß Teflon für kleinere Moleküle schon so großporig ist, daß diese in die Gefäßwand diffundieren. Ab 230 °C hydrolysiert Teflon unter Bildung von HF. Bereits ab 200 °C ist jedoch das Kriechverhalten des Teflons [44]



Abb. 2.1 Autoklav für statische Synthesen.
Dosenkörper, Deckel mit Bohrung,
Teflonbehälter

für schwimmende Einsätze [45] limitierend. Die Wandstärke der Tefloneinsätze beträgt zwischen 3 und 5 mm. Die Becher haben ein Volumen von ca. 30 cm³. Diese wurden dann mit einem Teflon-Deckel verschlossen und als schwimmende Einsätze in einen druckfesten Autoklaven eingesetzt. Für die hier vorgestellten Arbeiten wurden Stahlautoklaven nach Plänen von Hr. Melzer (Werkstatt des Instituts für Anorganische Chemie, Uni Kiel) verwendet (Abb. 2.1). Im Stahldeckel ist eine kleine Bohrung für den Fall einer Leckage angebracht. In dieser Konfiguration sind die Autoklaven bis 50 bar geprüft worden. Beheizt wurden die Autoklaven in Wärmeschränken mit einer je nach Hersteller angegebenen räumlichen und zeitlichen Temperaturkonstanz von 0.1 °C bis 3 °C.

Unter dynamischen Bedingungen wurde das Reaktionsgemisch zusammen mit einem Stabmagneten in den Tefloneinsatz eingebracht und mit dem Stahlautoklav in die Rührapparatur eingesetzt [46].

2.2 Syntheseapparaturen für *in-situ*-Untersuchungen am HASYLAB

Die *in-situ*-XRD kann an dem Meßplatz F3 am DESY durchgeführt werden. Dieser Meßplatz erfordert einen bestimmten experimentellen Aufbau. Für die Gegebenheiten des Meßplatzes F3 wurde in Anlehnung an die *ex-situ*-Reaktionsgefäße [47,48] sowie in Anlehnung an Literaturangaben [49,50] eine Meßzelle entwickelt, in der solvothermale Reaktionen ablaufen und *in-situ* verfolgt werden können.

Der schematische Aufbau der Meßzelle ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Als

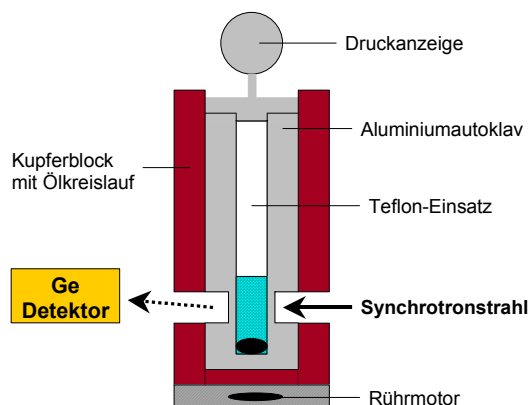


Abb. 2.2 Schematischer Aufbau der *in-situ*-Apparatur

Reaktionsbehälter diene ein Aluminium-Autoklav mit Manometeraufsatz. Das Innenvolumen beträgt 7 ml bei einem Innendurchmesser von 10 mm. Der Außendurchmesser beträgt 30 mm bei einer Außenhöhe von 94 mm. In Höhe von Strahleingang und Strahlausgang ist die Wandstärke auf 0.5 mm reduziert. Innen befindet sich ein Teflonbecher mit einer Wandstärke von 1 mm. Zur Heizung des Reaktionsgefäßes dient ein Kupferblock mit Öffnungen an den Strahldurchgangsstellen. Der Kupferblock ist mit einem Ölkreislauf verbunden. Die Öltemperatur wurde mit einem JULABO HP-4 Thermostat geregelt, zur Temperaturmessung diene ein HAAKE F3 Thermoelement, welches im Kupferblock direkt neben dem Autoklaven angebracht wurde. Um eine homogene Durchmischung der Proben zu gewährleisten, wurde unter dem Kupferblock ein Rührmotor installiert und zu der Probe ein Stabmagnet der Größe 8 · 4 mm gegeben. Der gesamte Aufbau wurde auf dem xyz-Tisch des Meßplatzes befestigt und auf idealen Strahldurchgang justiert. Bei einer Änderung des Detektorwinkels muß auch stets der Detektor nachgefahren werden, damit der Schnittpunkt der beiden Strahlen mittig in der Probe liegt. Das Volumenelement des detektierten Probenanteils ergibt sich dabei aus der Überlagerung von Primärstrahl und gebeugtem Strahl. Die entscheidende Größe für die Ausmaße des Volumenelements sind die Kollimatoreinstellungen vor Probe und Detektor sowie der Detektorwinkel. Die Experimente erfordern einen sehr kleinen Detektorwinkel, daraus resultiert ein großes Volumenelement. Bei einem Winkel θ von 1.96° und Kollimatoreinstellungen von jeweils $0.2 \cdot 0.2 \text{ mm}^2$ errechnet sich ein

Volumenelement mit 0.234 mm^3 und einer Kantenlänge von 5.85 mm entsprechend mehr als der Hälfte des Dosendurchmessers. Liegt das detektierte Volumenelement nicht in der Mitte des Reaktionsgefäßes, werden Bereiche minderer Homogenität und Wandphänomene erfaßt, die das Ergebnis verfälschen können. Auch das Teflonmaterial der Gefäßwand verursacht störende Reflexe.

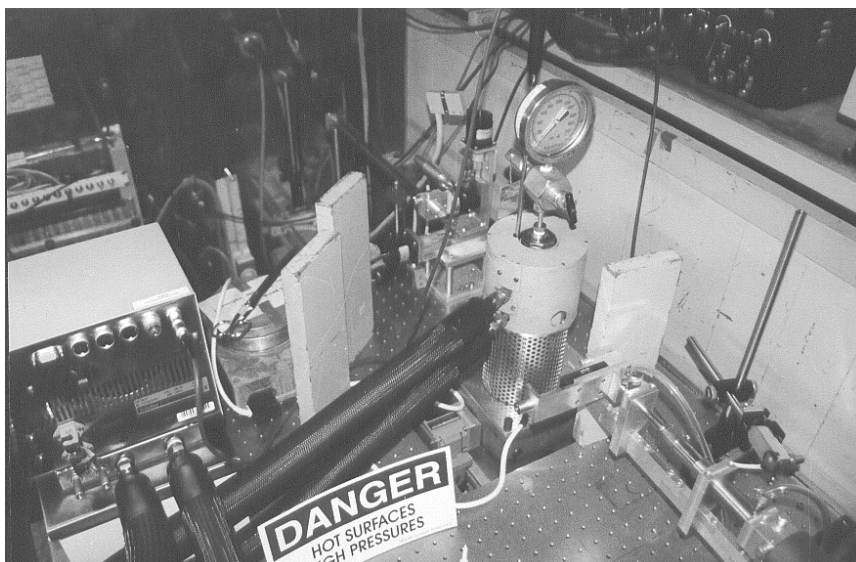


Abb. 2.3 Installation der *in-situ*-Apparatur am Meßplatz F3

In Abb. 2.3 ist der verwendete Aufbau am Meßplatz F3 dargestellt. Im Hintergrund ist die Vakuumröhre zu erkennen, die den Synchrotronstrahl zur Meßapparatur führt. Nach Durchstrahlen der Probe wird der gebeugte Strahl durch das Rohr im Vordergrund zum Detektor geführt. Auf dem beweglichen Probenstisch ist die Meßapparatur in einer Weise befestigt, daß ein- und ausgehender Strahl die Aussparungen im Kupferblock passieren können. Der Kupferblock ist Teil eines Ölkreislaufs, der durch die Regeleinheit auf die gewünschte Temperatur eingestellt wird. Im Kupferblock befindet sich der Autoklav mit aufgesetztem Druckmesser. Neben dem Ölbad steht der Regler für den unter dem Kupferblock angebrachten Rührmotor.

2.3 Versuchsdurchführungen

Die erreichbaren Aufheizraten unter statischen Bedingungen werden durch die große Wärmekapazität der Autoklaven und die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Teflons limitiert. Da besonders langsame Aufheizraten keine Vorteile für die Synthesen erwarten ließen, wurden die Wärmeschränke ständig auf Synthesetemperatur

2. Experimentelles

gehalten. Es ließ sich abschätzen, daß die Synthesetemperatur im Inneren der Behälter nach etwa 1½ Stunden erreicht wurde. Die Solvensmengen bei den Synthesen betrug zwischen 1 und 10 ml. Von den Feststoffen wurden zwischen 100 und 300 mg eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug in der Regel ein bis sieben Tage. Die Abkühlzeit nach Entnahme der Autoklaven betrug etwa eine Stunde. Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration der Feststoffe und anschließendem Waschen mit Wasser und Aceton.

2.4 Verwendete Geräte

In der Tabelle 2.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der erhaltenen Proben verwendeten Geräte mit einigen Kenngrößen aufgelistet.

Methoden	Gerät/Hersteller	Bemerkungen
Einkristallstrukturanalyse	STOE AED II	MoK α (0.71073 Å), Graphit Monochromator
	Philips PW1100	MoK α (0.71073 Å), Graphit Monochromator
	STOE IPDS	MoK α (0.71073 Å)
	Nonius CAD 4	MoK α (0.71073 Å), Graphit Monochromator
Pulverdiffraktometrie	Siemens D5000	Reflexionsgeometrie CuK α_1 (1.54056 Å)
	STOE Stadi-P	Transmissionsgeometrie CuK α_1 (1.54056 Å) Detektoren: kleiner OED, Öffnungswinkel 5° gebogener OED, Öffnungswinkel 45°
DTA/TG	Netzsch STA-429	Pt-Pt/Rh10 Thermoelement, Genauigkeit 1.5 K; Gasstrom 75 ml / min, Probenmenge ca. 40 mg
DTA/TG/MS	Netzsch STA-409CD	Quadrupol Massenspektrometer, QMA 400, max. 512 amu (Balzer)
MIR	ATI Mattson Genesis	in KBr-Matrix, 400-4000 cm $^{-1}$, Auflösung: 1 cm $^{-1}$
FT-Raman	Bruker IFS 66	Nd/YAG-Laser (1064 nm), 100-3500 cm $^{-1}$ Auflösung: 2 cm $^{-1}$
ESEM	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop, max. 30kV EDX-Aufsatz Fa. EDAX
CHNS Analyse	EURO EA, Firma Euro Vector	
Mößbauer Spektrometer		Quelle: Ba 121m SnO $_3$ (18 MBq New England Nuclear) in Transmissionsgeometrie, NaI(Tl)Scintillationszähler



Tab. 2.1 Verwendete Geräte

2.5 Verwendete Chemikalien und Abkürzungen

Die Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Aminlösungen wurden, wenn nicht anders angegeben, als wäßrige Lösungen der angegebenen Konzentration verwendet. Die Reinheit wurde mittels spektroskopischer Methoden und die Homogenität der Feststoffe durch das Pulverdiffraktogramm überprüft. Eine Übersicht der verwendeten Chemikalien findet sich in Tabelle 2.2.

	Abkürzung	Reinheitsgrad	Hersteller
Diethylentriamin	dien	97 %	Fluka
Tris(2-aminoethyl)amin	tren	95 %	Fluka
Diaminopropan	dap	96 %	Fluka
Methylamin	ma	97 %	Fluka
Ethylamin	ea	96 %	Fluka
Propylamin	pa	99 %	Merck
Ethylendiamin	en	99 %	Merck
Eisen	Fe	99 %	Heraeus
Nickel	Ni	99 %	Heraeus
Kobalt	Co	99 %	Heraeus
Antimon	Sb	99 %	Aldrich
Schwefel	S	sublimiert	Aldrich
Röntgenpulverdiffraktogramm	XPD		
Massenspektrometrie	MS		
Energiedispersiveröntgenpulverdiffraktometrie	EDXRD		
Übergangsmetall	TM		
Primäre Baueinheit	PBU		
Sekundäre Baueinheit	SBU		

2.2 Verwendete Chemikalien und Abkürzungen

Soweit nicht anders genannt, entspricht in den Abbildungen  Sb  S

3. Die Koordinationsvielfalt des Antimons und das Lone-pair

Die Koordinationsvielfalt des Antimons wird durch das stereochemisch aktive Lone-pair (LP) verursacht [1,5]. Die $5s^2$ -Elektronen sind nicht mehr radialsymmetrisch verteilt und beanspruchen etwa den Platz eines O^{2-} - oder F^- -Liganden. Zur Beschreibung der Koordinationsumgebung in Sb(III)-Verbindungen wird das LP mit einbezogen und die resultierenden

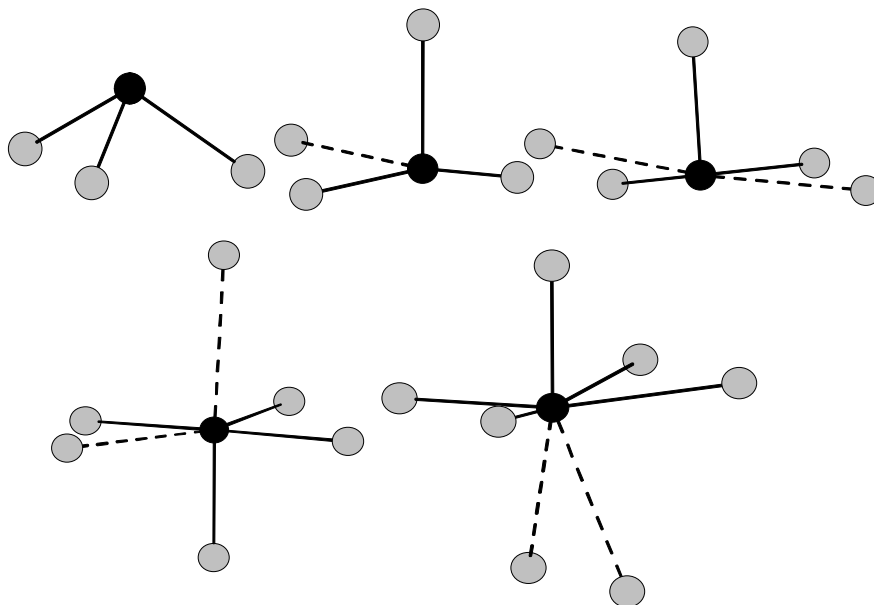


Abb. 2.1 Koordinationspolyeder in Thioantimonat(III)-Verbindungen

Koordinationspolyeder

mit dem Symbol ψ bezeichnet. Die Geometrie der Koordinationspolyeder kann weitgehend von den VSEPR-Regeln [51] abgeleitet werden. In den trigonal-pyramidal aufgebauten SbS_3 -Einheiten sind drei S-Atome an das Sb(III)-Atom gebunden. Wird das Lone-pair in die Beschreibung einbezogen, so entsteht eine ψ -tetraedrische Koordination. Wird die Koordinationszahl von drei überschritten, werden ψ -trigonale-Bipyramiden, ψ -Oktaeder, verzerrte SbS_6 -Oktaeder [5,52] und schließlich wird auch eine siebenfache Koordination (SbS_7) [53,54] beobachtet (Abb. 2.1). Die S-Atome, welche die Koordinationssphäre des Sb(III)-Atoms erweitern, weisen deutlich längere Sb-S-Abstände als in den SbS_3 -Pyramiden auf. Zusätzlich befinden sich diese S-Atome meistens in *trans*-Stellung zu einer kurzen Sb-S-Bindung. Die Einteilung der Sb-S-Abstandsbereiche erfolgt aus der Summe der kovalenten [55] ($\sim 3 \text{ \AA}$) und der van-der-Waals-Radien [56] ($\sim 3.85 \text{ \AA}$).

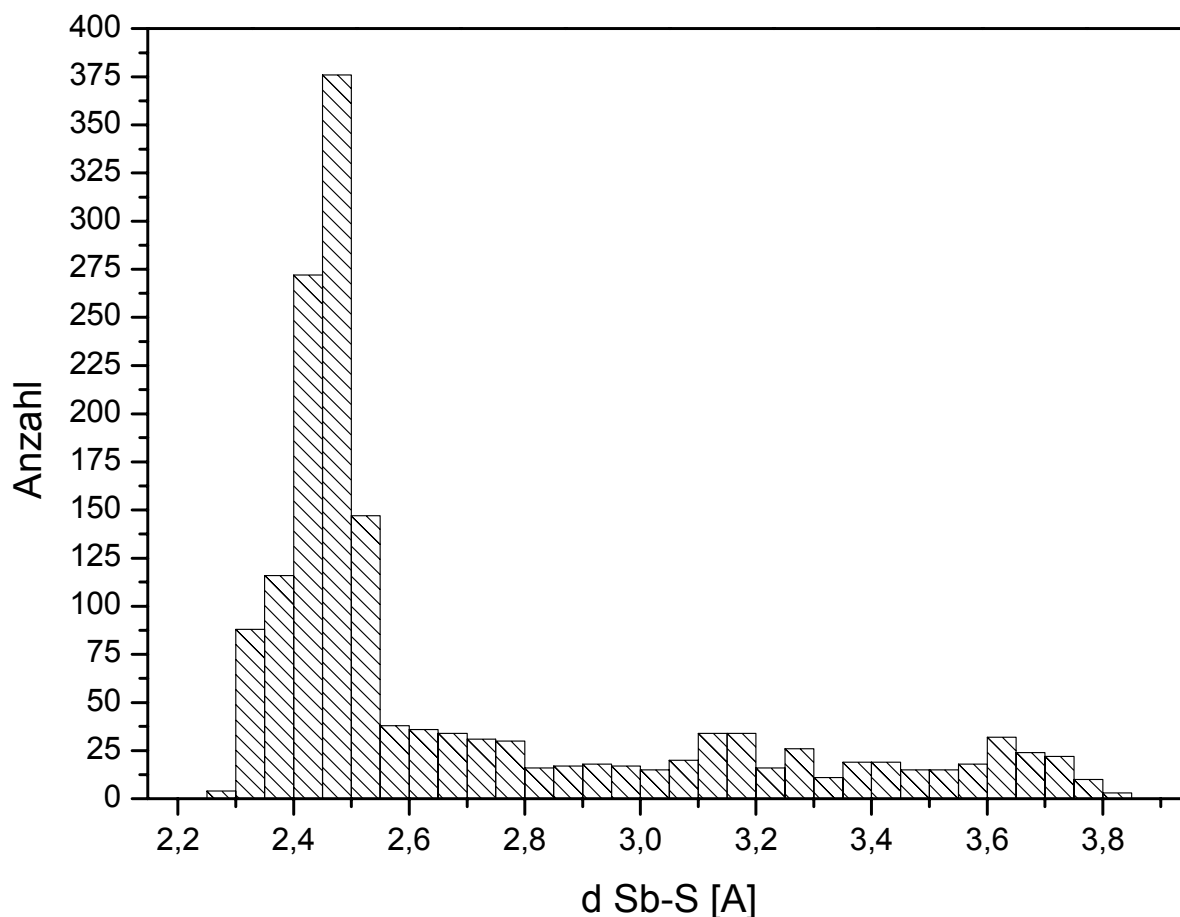


Abb. 2.2 Sb-S-Abstandsverteilung

Die Abbildung 2.2 zeigt eine Sb-S-Abstandsverteilung, welche aus den Sb-S-Abständen von über 100 verschiedenen Thioantimonaten angefertigt wurde. In dieser Verteilung wird ein Maximum zwischen 2,4 und 2,55 Å beobachtet. In diesem Sb-S-Abstandsbereich sind die SbS_3 -Einheiten anzusiedeln. Oberhalb von 2,55 Å wird bis zu dem Sb-S-van-der-Waals-Kontakt Abstand keine Lücke beobachtet. In der Literatur wird oft zwischen „echten“ Sb-S-Bindungen (primäre Bindungen) und sogenannten sekundären Sb-S-Bindungen unterschieden. Die Wahl des Sb-S-Abstandes, bei dem die „echte“ Bindung auftritt und in die sekundäre übergeht, erscheint durchaus willkürlich. Eine Möglichkeit zu beurteilen, ob ein bestimmter Sb-S-Abstand als „Bindung“ einzustufen ist, wurde von Liebau und Wang auf der Grundlage der Bond-Valence-Sum-Methode (BVS-Methode) [1,5] aufgezeigt. Bei diesem Ansatz werden nicht nur die Sb-S-Abstände bis ca. 3,8 Å berücksichtigt, sondern auch die Winkel um das Sb(III)-Atom.

3.1 Baueinheiten

3.1.1 Primäre Baueinheiten (PBU)

Bei der Beschreibung der Strukturen von Thioantimonaten soll zwischen primären (PBU = primary building unit) bzw. sekundären Baueinheiten (SBU = secondary building unit, Kapitel 3.1.2) sowie primären und sekundären Bindungen unterschieden werden. Die Summe der kovalenten Radien von 3.0 Å [55] wird als Kriterium herangezogen, ob eine SbS_x -Baueinheit als PBU oder SBU ($\text{Sb-S} > 3.0 \text{ \AA}$) betrachtet werden soll. In diesem Kapitel werden daher keine sekundären Kontakte berücksichtigt.

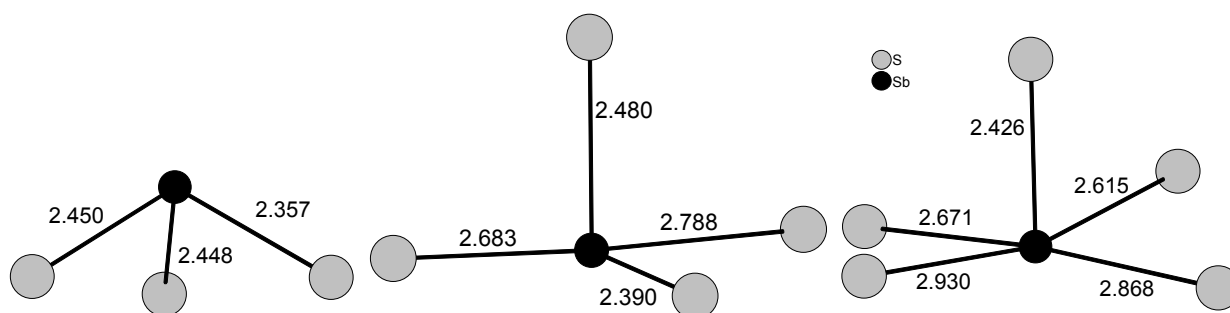


Abb. 2.3 Verschiedene primäre Baueinheiten (PBU's) in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, Sb-S-Abstände in Å

In Abbildung 2.3 sind die Koordinationspolyeder, welche in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [57] (Kapitel 4.7) gefunden werden, dargestellt. Die Verbindung eignet sich besonders gut, um die Koordinationsvielfalt zu verdeutlichen. In dem $[\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}]^{18-}$ -Anion werden drei unterschiedliche PBU's beobachtet, welche im Folgenden etwas genauer diskutiert werden.

3. Die Koordinationsvielfalt des Antimons und das Lone-pair

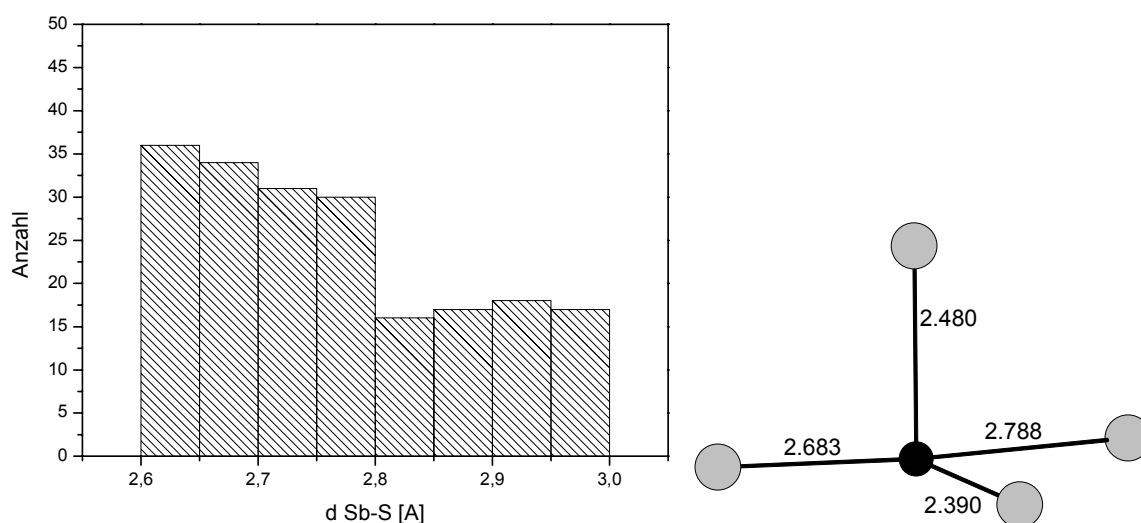


Abb. 2.4 Links: Sb-S-Abstandsverteilung von 2.6 bis 3 Å, rechts: SbS₄-Einheit in [Ni(dien)₂]₉Sb₂₂S₄₂·0.5H₂O (Sb-S-Abstände in Å)

In den SbS₄-Einheiten sind vier S-Atome kovalent an Antimon gebunden und es resultiert eine ψ -trigonal-bipyramidale Geometrie. Die *trans*-ständigen Sb-S-Abstände sind ähnlich lang. Der Sb-S-Abstand in der Ebene sowie der axiale-Sb-S-Abstand sind in vielen Thioantimonaten deutlich kürzer, z.B. in BaSb₂S₄ [58], CsSbS₄ [59], in K₂Sb₄S₇ [13], in [Co(tren)]₂Sb₄S₈ [89], in [EA]₂Sb₄S₇ [60], in [TM(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O (TM = Fe, Ni) [61], in [Ni(dien)₂]₃Sb₁₂S₂₁·H₂O [15], in [Ni(dien)₂]Sb₄S₇·H₂O [15] und in [Co(tren)]Sb₂S₄ [62]. In Abbildung 2.4 links ist ein Ausschnitt aus Abbildung 2.2 dargestellt (dSb-S = 2.6 - 3 Å). In diesem Sb-S-Bereich können die verlängerten Abstände der PBU-SbS₄-Einheiten eingeordnet werden. Es gibt auch Verbindungen, die ausschließlich aus SbS₄-Einheiten aufgebaut sind, wie z.B. das ${}^2_{\infty}$ [Sb₄S₇²⁻]-Anion in Rb₂Sb₄S₇ [63] oder das ${}^1_{\infty}$ [SbS₂]-Anion in KSbS₂ [64]. Ein Vergleich der Sb-S-Abstände in den SbS₄-Einheiten mit den ψ -trigonalen-Bipyramiden ergibt, daß die *trans*-ständigen Sb-S-Bindungen in den SbS₄-Einheiten verkürzt vorliegen [65], in den PBU-SbS₄-Einheiten dagegen nicht.

3. Die Koordinationsvielfalt des Antimons und das Lone-pair

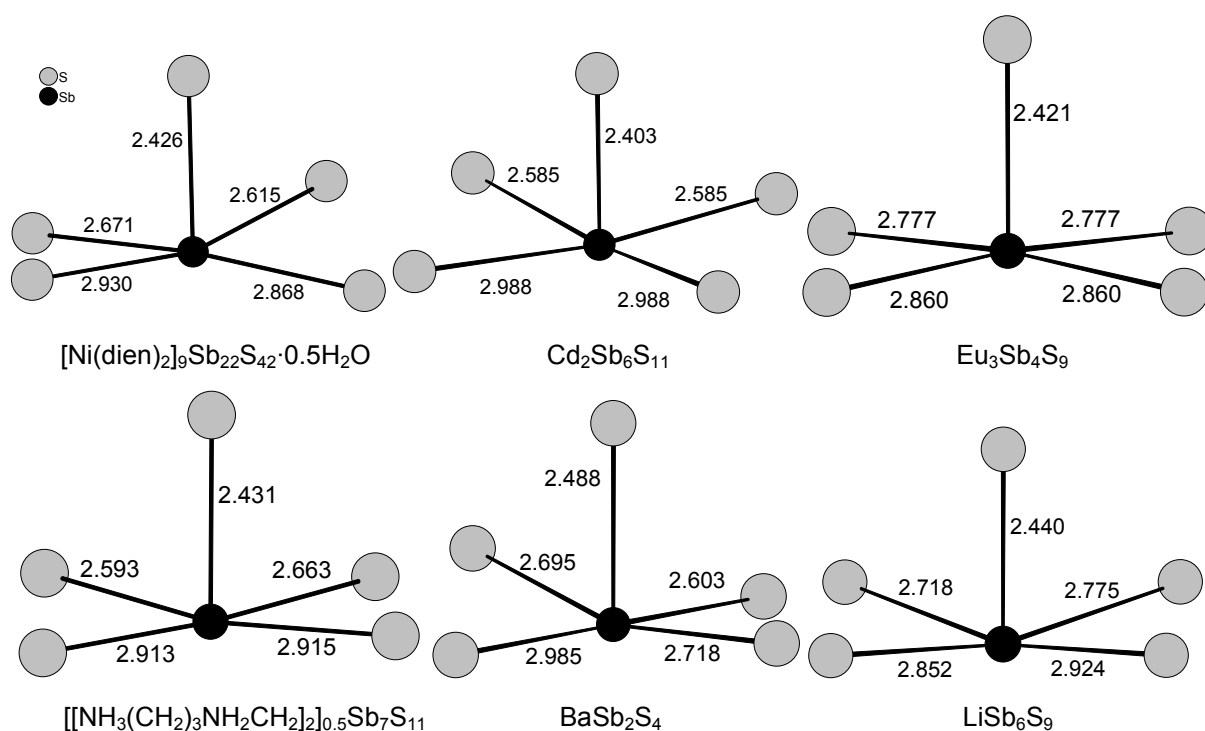


Abb. 2.5 SbS_5 -Polyeder verschiedener Thioantimonate (Sb-S-Abstände in Å)

In den SbS_5 -Einheiten werden fünf kovalente Sb-S-Bindungen gefunden (Abb. 2.5). Die dabei gebildete Geometrie ist vergleichbar mit der eines ψ -Oktaeders. In allen beschriebenen SbS_5 -Einheiten ist der axiale Sb-S-Abstand im Vergleich zu den in der Ebene liegenden equatorialen Sb-S-Bindungen kürzer. Beispiele für Verbindungen mit SbS_5 -Einheiten sind: $LiSb_6S_9$ [16], $BaSb_2S_4$ [58], $Cd_2Sb_6S_{11}$ [66], $[[NH_3(CH_2)_3NH_2CH_2]_2]_{0.5}Sb_7S_{11}$ [67] und in $Eu_3Sb_4S_9$ [148]. Auch in Antimonverbindungen, in denen unterschiedliche Liganden an Sb(III) gebunden sind, wie z.B. in Trichloro-(N,N'-diethyl-dithiomalondiamide-S,S')-antimony(III) [68], in Trichloro-2,2'-bipyridyl-antimony [69] und in Dichloro-triphenyl-antimony trichloro-antimony [70] wird dieses beobachtet. In Antimonverbindungen, in denen gleiche Liganden wie z.B. Halogenide an Sb(III) gebunden sind, wird dieses ebenfalls beobachtet: $[C_6H_{16}N](Sb_2Cl_8)$ [71], $[C_{12}H_{18}N]_2(SbCl_5)$ [72] $[C_5H_5ClN]_2(SbBr_5)$ [73]. Die SbS_5 -Einheiten liegen in der quadratisch-pyramidalen Geometrie vor und sind somit dsp^3 hybridisiert [51].

3. Die Koordinationsvielfalt des Antimons und das Lone-pair

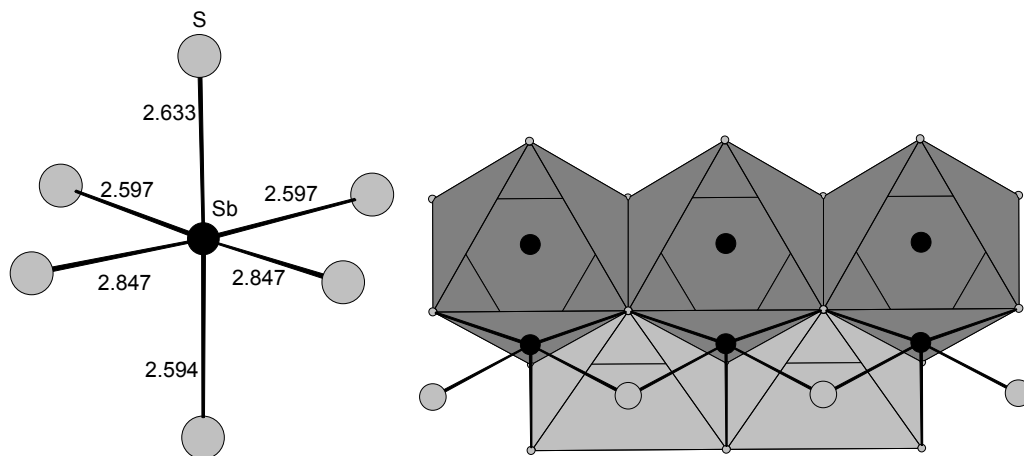


Abb. 2.6 PBU- SbS_6 -Polyeder in $\text{Cd}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$ (Sb-S-Abstände in Å)

Der SbS_6 -Oktaeder enthält sechs kovalente Sb-S-Bindungen (Abb. 2.6). Die axialen Sb-S-Bindungen sind ähnlich lang (2.6 Å). Ein solcher SbS_6 -Oktaeder mit Sb-S-Bindungen kürzer als 3.0 Å wurde bisher nur in $\text{Cd}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$ [66] beobachtet. Das Sb-Atom ist in dem Oktaeder d^2sp^3 hybridisiert [51]. Hier werden die $d_{x^2-y^2}$ - und die d_z^2 -Orbitale mit einem s- und einem Satz von p_x -, p_y - und p_z -Orbitalen kombiniert, so daß deren Lappen in die Ecken eines Oktaeders weisen. Nach VSEPR resultiert ein möglichst großer Abstand zu einem benachbarten Elektronenpaar, so daß die *cis*- bzw. *trans*-ständigen Sb-S-Bindungen gleich lang sind.

3.1.2 Sekundäre Baueinheiten (SBU)

Analog zu Silikaten, Zeolithen und anderen oxidischen zeotypen Verbindungen lassen sich durch die Verknüpfung der PBU'S größere Baueinheiten identifizieren, welche als SBU'S bezeichnet werden können. Bei der Identifizierung und Beschreibung der SBU's läßt sich eine gewisse Willkür nicht vermeiden. Dies sei an einem einfachen Beispiel demonstriert. Bei der Verknüpfung von zwei SbS_4 -Einheiten über eine gemeinsame Kante können die SBU's sowohl als ein 4-er-Heteroring als auch als eine Sb_2S_6 -Einheit beschrieben werden. Die SBU's können z.B. kleine und mittlere Sb_xS_x -Heteroringe ($x = 2 - 4$) sein. Die kleinen Sb_2S_2 -Ringe (Abb. 2.7a) werden in sehr vielen SbS-Verbindungen gefunden, z.B. in $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ [82] in $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_8$ [89], in $[\text{NH}_4]\text{SbS}_2$ [95], in $[(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{CH}_2)_2]_{0.5}[\text{Sb}_7\text{S}_{11}]$ [67], aber auch in dreidimensionalen Sb-S-Verbindungen wie $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [13] und $[\text{TM}(\text{NH}_3)_6]\text{Cu}_8\text{Sb}_3\text{S}_{13}$ (TM = Mn, Fe, Ni) [153]. Auch SBU- Sb_3S_3 -Ringe (Abb. 2.7b) werden in sehr vielen Verbindungen gefunden, in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{Sb}_3\text{S}_6)_2$ [91], in $[\text{NH}_4]_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [6], in BaSb_2S_4 [58], sowie in $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1.03}\text{K}_{2.97}] \text{Sb}_{12}\text{S}_{20} \cdot 1.34 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [97], in $[(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{CH}_2)_2]_{0.5}[\text{Sb}_7\text{S}_{11}]$ [67], in $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [11] und in nahezu allen dreidimensionalen Verbindungen wie $\text{Cs}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ [14], $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15] und $\text{Li}_3\text{Sb}_6\text{S}_9$ [16]. Die 8-er-Ringe (Abb. 2.7c) werden in den Verbindungen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ [92], in $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [61], in $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1.03}\text{K}_{2.97}]\text{Sb}_{12}\text{S}_{20} \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}[\text{Sb}_{12}\text{S}_{20}]$ [97], in $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]_{0.5}\text{CuSb}_6\text{S}_{10}$ [4] und in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15] beobachtet. Die Sb_3S_4 -Halbwürfel (Abb. 2.7d) sind nicht ungewöhnlich und treten sehr häufig als Strukturelemente in verschiedenen Thioantimonatverbindungen auf [6,14,23,16,67,74,75,76,79]. Größere Ringe, wie der 14-er Ring in $(\text{LH})_5\text{Sb}_{21}\text{S}_{34}$ - (L = MA, EA) [65], der 16-er-Ring in $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [63], der 20-er-Ring in $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ [62], der 22-er-Ring in $[(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{CH}_2)_2]_{0.5}[\text{Sb}_7\text{S}_{11}]$ [67], der 24-er-Ring in $\text{RbSb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [77] und $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]_{0.5}[\text{CuSb}_6\text{S}_{10}]$ [4] und schließlich der 32-er-Ring in $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (TM = Fe, Ni) [61] sind weitere große SBU'S.

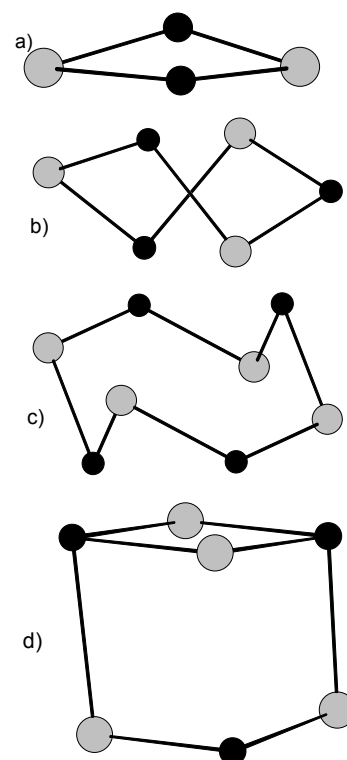


Abb. 2.7 Kleine und mittlere SBU- Sb_xS_x ($x = 2-4$)-Heteroringe, unten Sb_3S_4 -Halbwürfel

3.2 Dimensionalitäten von Thioantimonaten

Eine Einteilung der Thioantimonat-Strukturen kann nach der Dimensionalität der Anionenteilstrukturen vorgenommen werden. Die Einteilung nach dem Kondensationsgrad wie bei den Silicaten ist für die Thioantimonate weniger sinnvoll, da die Vielfalt der polymeren Verknüpfungen eine solche Einordnung erschwert. Es werden für formelgleiche Anionen verschiedenste Architekturen gefunden, d.h. unterschiedliche Verknüpfungsmuster führen oft zu derselben Summenformel. Es kann angenommen werden, daß die Ladung, die Größe und die Koordination des Kations einen Einfluß auf die Anionendimensionalität aufweisen [78]. Ein hervorragendes Beispiel dafür ist die Strukturvielfalt der Sb_4S_7 -Verbindungen [15,79]. Bis heute sind mehr als ein Dutzend Sb_4S_7 -Verbindungen mit verschiedenen Dimensionalitäten beschrieben worden, die von Ketten über Schichten bis hin zu dreidimensionalen Sb-S-Verbindungen reichen [15,80,81]. In $K_2Sb_4S_7$ [13] wird ein dreidimensionales Netzwerk gefunden und in $K_2Sb_4S_7 \cdot H_2O$ [9] werden zwischen den Anionenschichten hydratisierte Kalium-Ionen beobachtet. In einigen Arbeiten wurde darauf hingewiesen, daß die Dimensionalität mit der Größe des Gegenions abnimmt [78,79,98]. Dies ist sicherlich nicht der einzige Faktor, der die Dimensionalitäten determiniert. Verschiedene Faktoren müssen zusätzlich betrachtet werden, welche Einfluß auf die Anionendimensionalität ausüben. Zu nennen sind die Anzahl bzw. die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen, die Anzahl und Häufigkeit der PBU-Baugruppen, die Ringgröße bzw. die Anzahl der SBU-Einheiten und die Anzahl der sekundären Kontakte. Die folgende Übersicht ordnet nach der Dimensionalität der Anionen, welche für die Beschreibung von Netzwerkstrukturen am übersichtlichsten ist. Bei der Angabe wird als Grenze für den Sb-S-Abstand 3 Å angesetzt und nur ein kleiner Ausschnitt der Strukturvielfalt der Thioantimonate soll in den folgenden Kapiteln dargestellt werden.

3.2.1 Isolierte und neutrale SbS-Verbindungen

Das isolierte $[\text{SbS}_3^{3-}]$ -Anion kommt in den Verbindungen A_3SbS_3 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}$) vor. Daneben findet es sich in $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ [82], $\text{Ba}_8\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ [83], Tl_3SbS_3 [84] und bidentat gebunden an ein $[\text{Cr}(\text{en})_2]^{3+}$ -Kation in $\text{Cr}(\text{en})_2\text{SbS}_3$ [85], sowie in den Cetineit-Verbindungen [86] des Typs $\text{A}_6[\text{B}_{12}\text{O}_{18}][\text{CX}_3]_2[\text{D}_x(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O})_{6-y}]$ mit $\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; $\text{B} = \text{C} =$

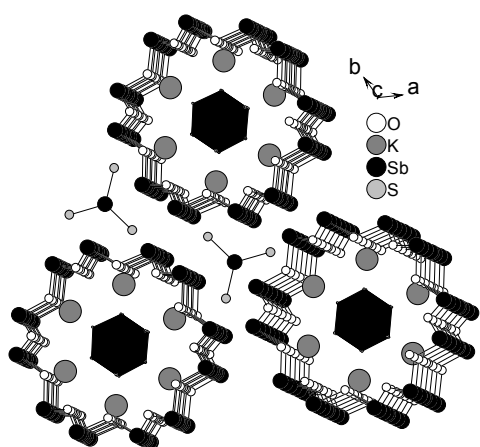


Abb. 2.8 Kristall Struktur einer Cetineit-Verbindung

Sb ; $\text{X} = \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}$; $\text{D} = \text{Na}^+, \text{Sb}^{3+}, \text{C}^{4+}$; $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}$ [87,88]. In der Struktur der Cetineite (Abb. 2.8) sind die D-Ionen oktaedrisch von sechs Y-Molekülen koordiniert (DY_6). Diese DY_6 -Oktaeder befinden sich in einem $\text{Sb}_{12}\text{O}_{12}$ -Heteroring, der aus eckenverknüpften SbO_2 -Einheiten aufgebaut ist. Zwischen den 24-er-Ringen sind die isolierten $[\text{SbS}_3^{3-}]$ -Pyramiden angeordnet. Die

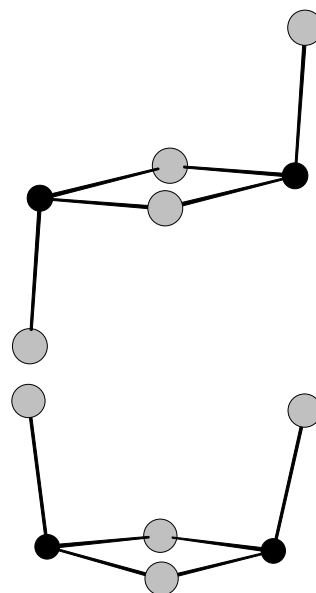


Abb. 2.9 *Trans*- bzw. *cis*- $[\text{Sb}_2\text{S}_4]$ -Heteroringe

Stapelung aller Einheiten erfolgt entlang $[001]$. In der kleinsten isolierten oligomeren Einheit bilden zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpfte SbS_3 -Pyramiden eine $[\text{Sb}_2\text{S}_5]$ -Einheit. Verbindungen mit dieser Gruppe sind $[\text{Co}(\text{tren})_2]\text{Sb}_2\text{S}_5$ [89] und $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [90]. Eine weitere isolierte Einheit stellt der *cis*- bzw. *trans*- $[\text{Sb}_2\text{S}_4]$ -Heteroring (Abb. 2.9) dar. Hier sind zwei SbS_3 -Pyramiden über eine gemeinsame Kante zum

kleinsten cyclischen Dimer verknüpft. Isoliert kommt das *trans*-Dimer in der Verbindung $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ [82] vor. Die isolierte trimere Baueinheit (Sb_3S_8) (Abb. 2.10), welche aus zwei

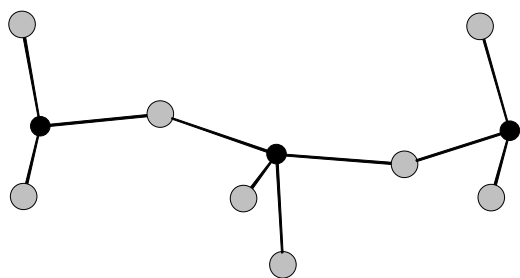


Abb. 2.10 Isolierte $[\text{Sb}_3\text{S}_8]$ Baugruppe in $\text{Ba}_8\text{Sb}_6\text{S}_{17}$

SbS_3 - und einer SbS_4 -Einheit aufgebaut ist, wurde in $\text{Ba}_8\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ [83] beobachtet.

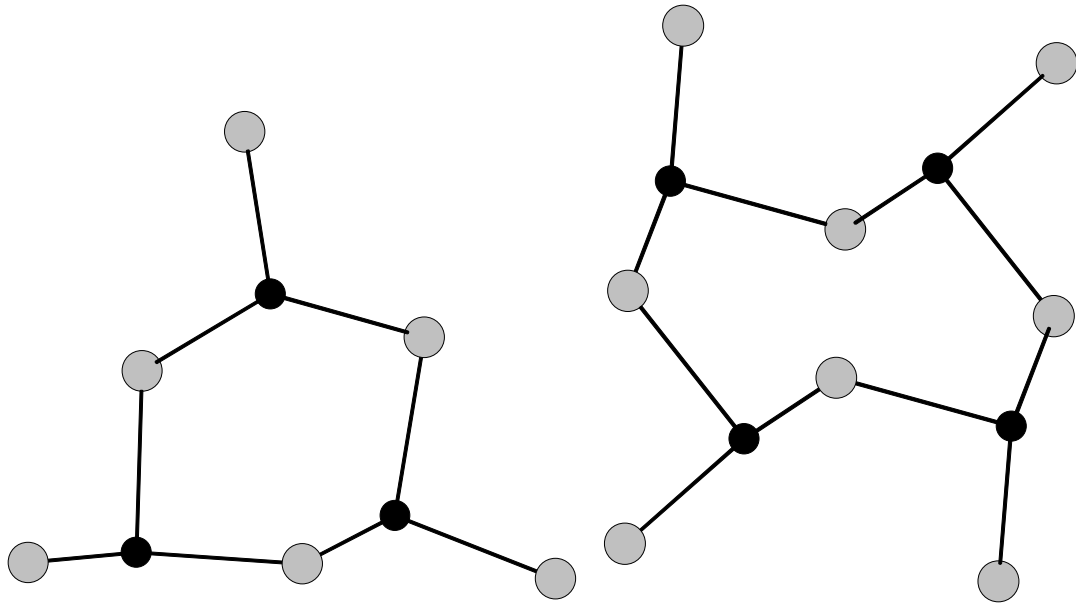


Abb. 2.11 Der $[\text{Sb}_3\text{S}_6^{3-}]$ - und $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Heteroring

Ein cyclisches Trimer stellt der $[\text{Sb}_3\text{S}_6^{3-}]$ -Heteroring in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{Sb}_3\text{S}_6)_2$ [91] dar (Abb. 2.11 links). Dieses Trimer liegt in einer verzerrten Boot- oder Wannenkonformation vor. Die Einheit wird aus drei trigonalen SbS_3 -Pyramiden, die über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind, aufgebaut. Das cyclische $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Tetramer (Abb. 2.11 rechts) in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ [92] wird aus vier SbS_3 -Einheiten, die über Ecken verknüpft sind, aufgebaut. Der $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Heteroring liegt in der energetisch günstigeren Sesselkonformation vor.

3.2.2 Thioantimonate mit eindimensionalen Ketten

Thioantimonate mit anionischen Ketten können in Einfach-, Doppel- und Dreifachketten eingeteilt werden. Der einfachste denkbare Kondensationsschritt,

die Eckenverknüpfung der trigonalen-SbS₃-Pyramiden zu

$^1_\infty[\text{Sb}_x\text{S}_y]^{z-}$ -Ketten, wird in den

Verbindungen [TM(en)₃]Sb₂S₄

(TM = Fe, Co, Ni) [23], in CsSbS₂

(Abb. 2.12a) [93], in Pb₂Sb₂S₅

[94] und in [Ni(tren)]Sb₂S₄ [62]

(Abb. 2.12e) realisiert. Ein

weiterer Kondensationsschritt ist

die Verknüpfung der SbS₃-

Pyramiden über Ecken bzw.

Kanten wie in [NH₄]₂Sb₄S₇ [6]

(Abb. 2.12b). Durch diese

Verknüpfung kommt es zur

Ausbildung von Sb₃S₃-Ringen als

SBU's. Ein weiterer Kettentyp entsteht durch die Kondensation von SbS₄-Einheiten über

gemeinsame Kanten, wie z.B. in [NH₄]SbS₂ [95] (Abb. 2.12c). Durch diese

Verknüpfungsart werden häufig Sb₂S₂-Ringe als SBU's gebildet. In HgSb₄S₈ [96] (Abb.

2.12d) bilden SbS₃- und SbS₅-Einheiten die PBU's. Diese sind über Ecken bzw. Kanten

verknüpft. Die daraus resultierenden SbS-Ketten werden dann über HgS₂-Brücken

verbunden. In der Verbindung MnSb₂S₄ [53] (Abb. 2.12f) werden SbS₃-Pyramiden und

MnS₆-Oktaeder gefunden. Die SbS₃-Einheiten sind über gemeinsame Ecken zu SbS_x-

Ketten verknüpft. Die MnS₆-Oktaeder bilden durch Kantenverknüpfung Oktaederketten,

die durch zwei SbS-Ketten zur endgültigen Anordnung in MnSb₂S₄ verknüpft sind.

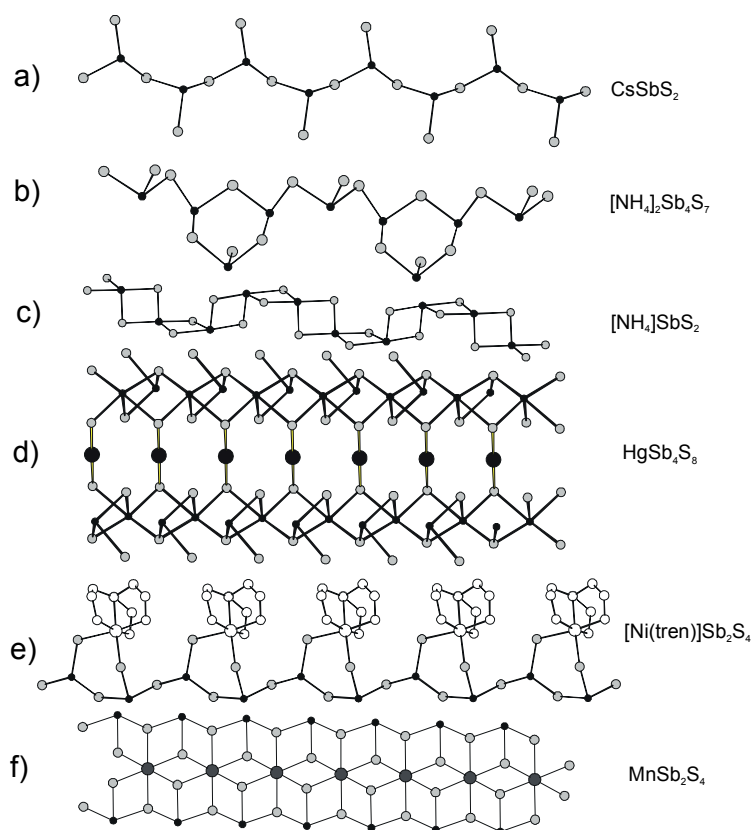


Abb. 2.12 Kettenstrukturen verschiedener Thioantimonate(III)

3.2.3 Schichtverbindungen von Thioantimonaten

In $[[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{CH}_2]_2]_{0.5}[\text{Sb}_7\text{S}_{11}]$ [67] (Abb. 2.13a) werden als PBU's SbS_3^- - und SbS_5^- -Einheiten und als SBU's Sb_2S_2^- , Sb_3S_3^- , $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Heteroringe und Sb_3S_4 -Halbwürfel beobachtet. In $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [63] sind $[\text{SbS}_2]$ -Ketten nach vier Wiederholungseinheiten über ein gemeinsames S-Atom verbunden und bilden ein Schichtanion mit Sb_8S_8 -Ringen. In $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ [62] (Abb. 2.13b) liegen eine SbS_3^- und eine SbS_4^- -Gruppe vor, die so verknüpft sind, daß es zur Ausbildung von Sb_2S_2^- - und $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Heteroringen kommt (Kapitel 7.7). In der Verbindung $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1.03}\text{K}_{2.97}]\text{Sb}_{12}\text{S}_{20} \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$ [97] (Abb. 2.13c) sind SbS_3^- - und SbS_4^- -Einheiten in der Art verknüpft, daß Sb_3S_3^- , Sb_4S_4^- und Sb_8S_8^- -Heteroringe als SBU's entstehen. In $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ [98] liegt ebenfalls ein schichtartiges Thioantimonat(III) vor, in dem ein $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Heteroring und ein Sb_3S_4^- -Halbwürfel beobachtet werden.

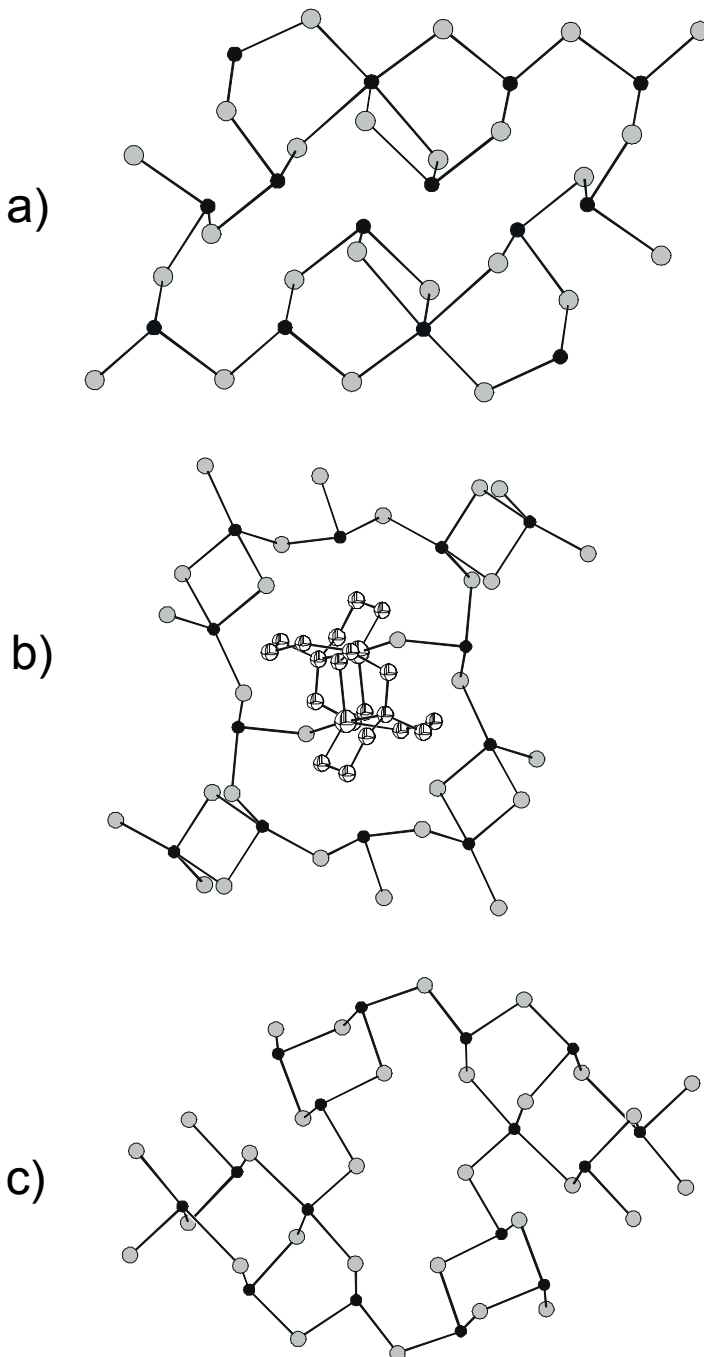


Abb. 2.13 Schichtstrukturen verschiedener Thioantimonate(III). a) $[[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{CH}_2]_2]_{0.5}[\text{Sb}_7\text{S}_{11}]$, b) $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$, c) $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1.03}\text{K}_{2.97}]\text{Sb}_{12}\text{S}_{20} \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$

3.2.4 Dreidimensionale Thioantimonatverbindungen

Die Verknüpfungsmuster der Verbindungen mit Raumnetzen sind erwartungsgemäß sehr komplex. Allerdings erleichtert die Einbeziehung der SBU's die Beschreibung. In Abbildung 2.14a ist das ${}^3_{\infty}[\text{Sb}_6\text{S}_9^{3-}]$ -Anion von $\text{Li}_3\text{Sb}_6\text{S}_9$ [16] abgebildet. Dieses wird aus kantenverknüpften SbS_5 -Einheiten aufgebaut. Als SBU's werden Sb_2S_2 -Heteroringe gebildet. In $\text{Cs}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ [14] (Abb. 2.14b) sind SbS_3 - und SbS_4 -Gruppen über Ecken bzw. Kanten zu einer Doppelschicht verknüpft. Diese werden über einen Sb_4S_4 -Heteroring zu dem dreidimensionalen-Thioantimonatanion verbunden. Die Anionenteilstruktur von $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [13] (Abb. 2.14c) lässt sich in ${}^1_{\infty}[\text{SbS}_2]$ -Ketten zerlegen. In diesem sind alternierend SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten über Ecken verknüpft. Jede SbS_4 -Einheit ist mit einer analogen Gruppe einer benachbarten Kette kantenverknüpft, wodurch Sb_4S_8 -Doppelketten gebildet werden. Das dreidimensionale Anion entsteht durch die Kondensation der annähernd senkrecht zueinander verlaufenden Doppelketten über die verbliebenen S-Atome.

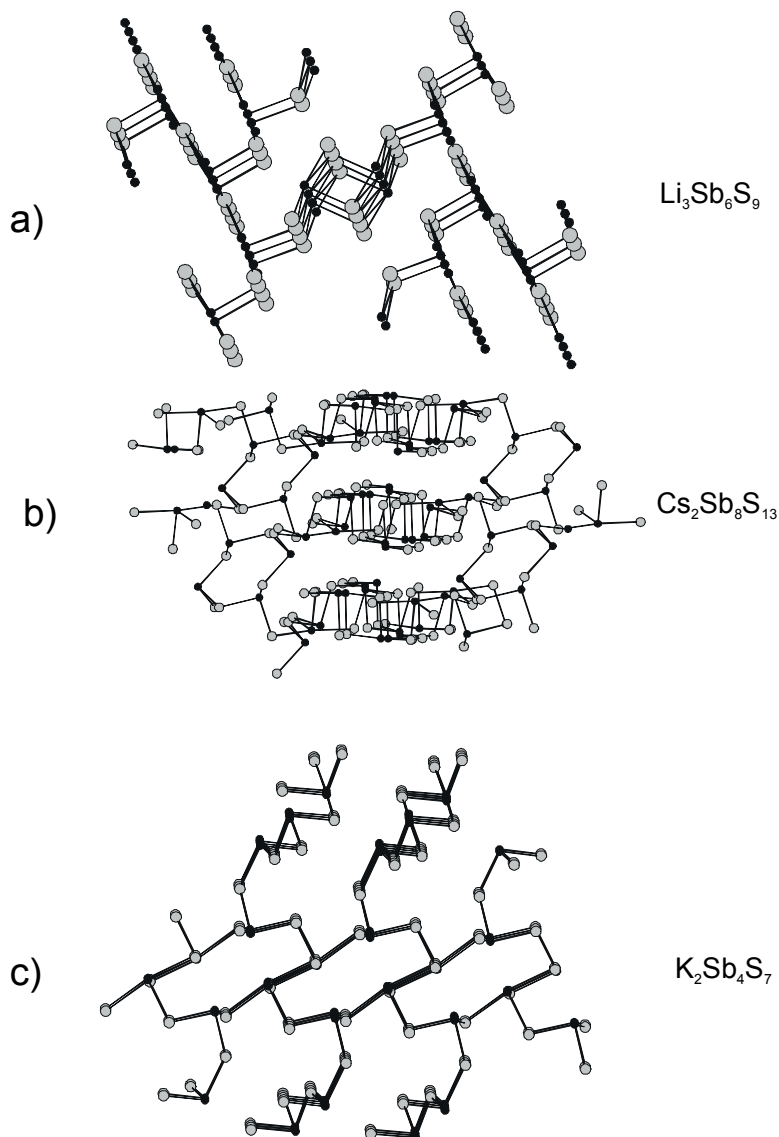


Abb. 2.14 Raumnetze verschiedener Thioantimonate(III)

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen TM = Fe, Ni4.1 Eigenschaften von $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

In den $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Komplexen (TM = Übergangsmetall) bilden die zwei chelatisierenden dreizähligen dien-Liganden eine oktaedrische Koordination um das Zentralion. Die Komplexe kommen in drei isomeren Formen vor: *mer* (meridional), *sfac* (symmetrisch facial) und *ufac* (unsymmetrisch facial) [99] (Abb. 4.1.1).

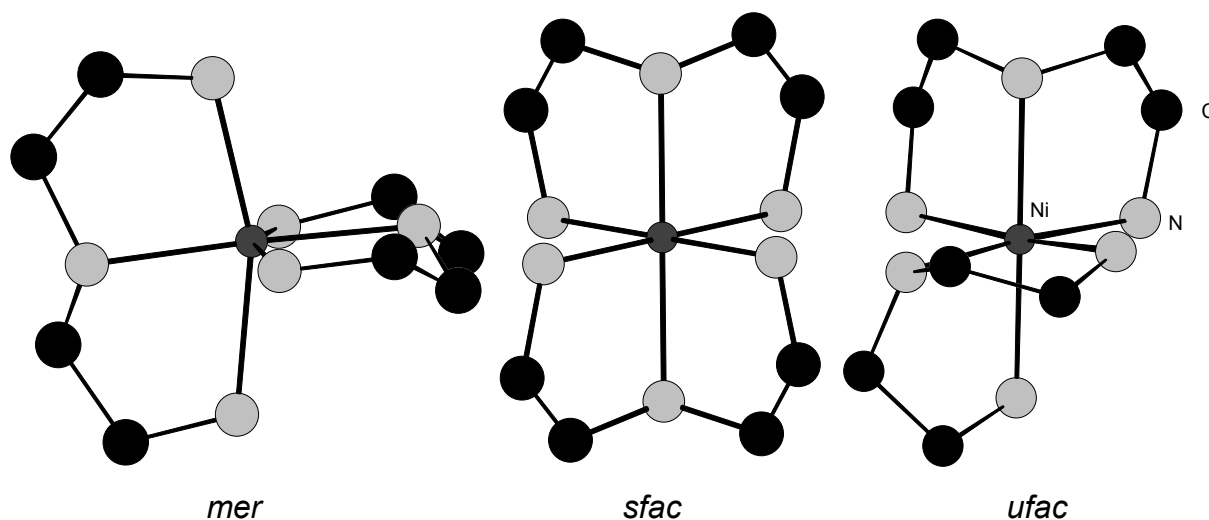


Abb. 4.1.1 Schematische Abbildung der drei isomeren Formen der $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Komplexe

Solche bis-dien-Komplexe sind wegen ihres Auftretens in den drei möglich isomeren Formen gründlich untersucht worden. Der erste Bericht über einen Komplex mit dien stammt von ist F. G. Mann [100]. In der Literatur sind zahlreiche Komplexverbindungen mit dien als Ligand beschrieben [101,102] und untersucht worden [103,104]. Dien bildet in oktaedrischen Komplexen vier fünfer-Ringe um das Zentralkation aus, welche sich in ihren Konformationen unterscheiden [105,106]. In vielen Veröffentlichungen wurden die Ergebnisse thermischer- [107], spektroskopischer- [108], von DSC- [109] und von DTA-Untersuchungen [109] beschrieben, die zur Charakterisierung der $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Komplexe (TM = Co, Cr, Rh, Ir, Ni, Cu, Zn, Mn) dienten [110,111]. $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Komplexe sind für zahlreiche Übergangsmetalle bekannt z.B. für Kobalt(III) [112,113], Chrom(III) [101,114], Rhodium(III) [115], Iridium(III) [115], Nickel(II) [106,111], Kupfer(II) [105,116] und Zink(II) [117]. In den Verbindungen $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{MoS}_4$ und $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6$ [118] konnten die ersten $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -bis-dien-Komplexe strukturell charakterisiert werden.

4.2 Thermische Eigenschaften und optische Spektroskopie von/an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ (Abb. 4.2.1) besteht aus drei kristallographisch unabhängigen *sfac*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und einem kristallographisch unabhängigen, tetraedrisch aufgebauten $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4^{3-}]$ -Anion. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 22.3, H: 6.4, N: 18.6, S: 17.7; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 22.3, H: 6, N: 19.5, S: 19.8. Da diese Verbindung in meiner Diplomarbeit [119] und in einer Publikation [120] ausführlich vorgestellt wurde, wird nicht weiter auf die strukturellen Merkmale dieser Verbindung eingegangen. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind in dem Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

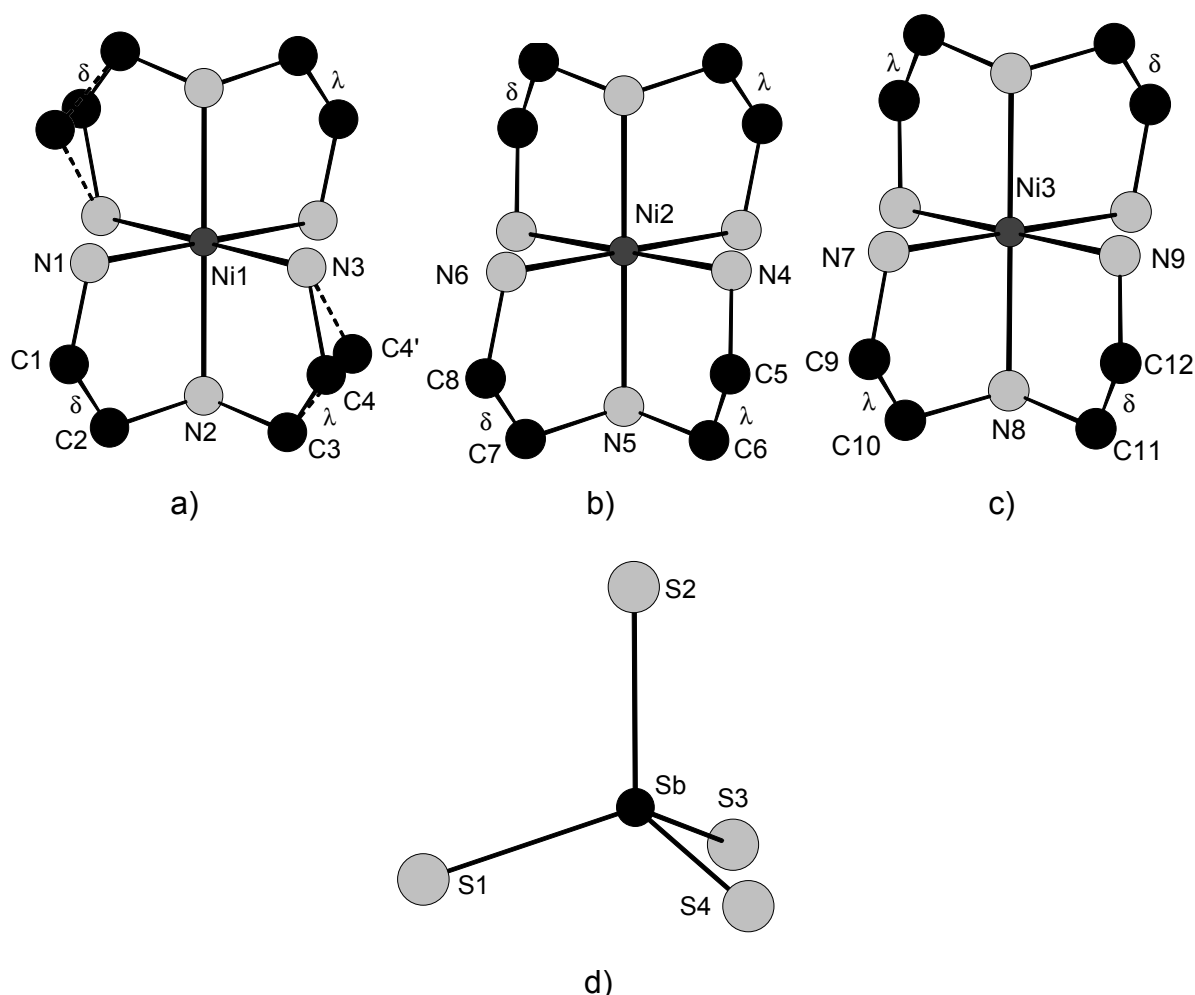


Abb. 4.2.1 Die drei *sfac*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen (a-c) und das $[\text{SbS}_4^{3-}]$ -Anion (d) in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ mit Atomnumerierung. Die H-Atome wurden weggelassen. C4 und C4' sind fehlgeordnet. Besetzungsfaktor: 0.5

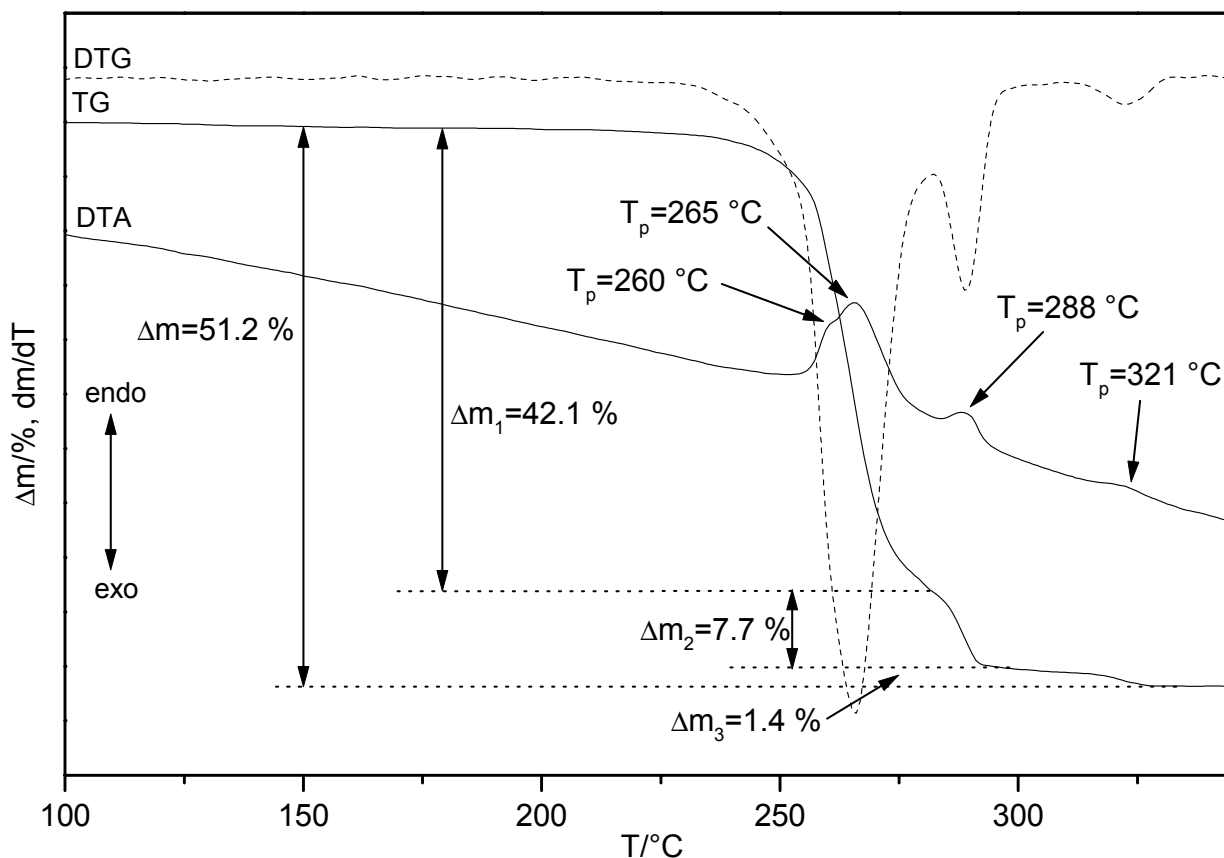
Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ 

Abb. 4.2.2 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 24.7 mg)
 T_p = Peaktemperatur in °C

Die DTA-Kurve zeigt den Beginn der Zersetzung bei ca. 250 °C (Abb. 4.2.2). Diese wird von einem dreistufigen Massenabbau ($-\Delta m_1 = 42.1$, $-\Delta m_2 = 7.7$, $-\Delta m_3 = 1.4$ %) begleitet ($-\Delta m_{\Sigma_{\text{exp}}} = 51.2$ %). Die Peaktemperaturen der endothermen Signale liegen bei $T_p = 265$, $T_p = 288$ und $T_p = 321$ °C. Das Signal bei $T_p = 265$ °C zeigt eine Schulter bei $T_p = 260$ °C. Diese Schulter ist für Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen nicht außergewöhnlich und wird oft beobachtet, wenn dien-Liganden während der Zersetzung emittiert werden [106,109]. Werden alle sechs dien-Liganden während der thermischen Zersetzung aus der Verbindung emittiert, so wird ein Massenverlust von $-\Delta m_{6 \text{ dien}_{\text{theo}}} = 47.8$ % erwartet.

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

In Abbildung 4.2.3 sind die MS-Trendscan-Kurven von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ abgebildet. Während des thermischen Zersetzungsprozesses (ca. 225 bis 350 °C) werden simultan

H_2S ($m/z = 34$) und dien-Moleküle bzw. dien-Fragmente ($m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, 73) emittiert. Auffällig in den Kurven ist, daß die H_2S -Emission über einen deutlich breiteren Temperaturbereich beobachtet wird. Zusätzlich wird H_2S auch bei einer Temperatur von 323 °C detektiert. Die DTA-TG-MS-Experimente ergeben damit folgendes Bild: Im ersten Schritt werden

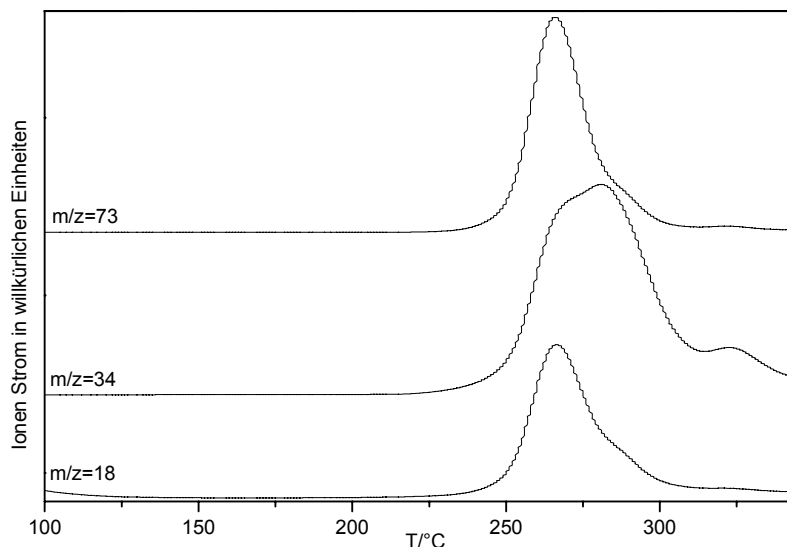
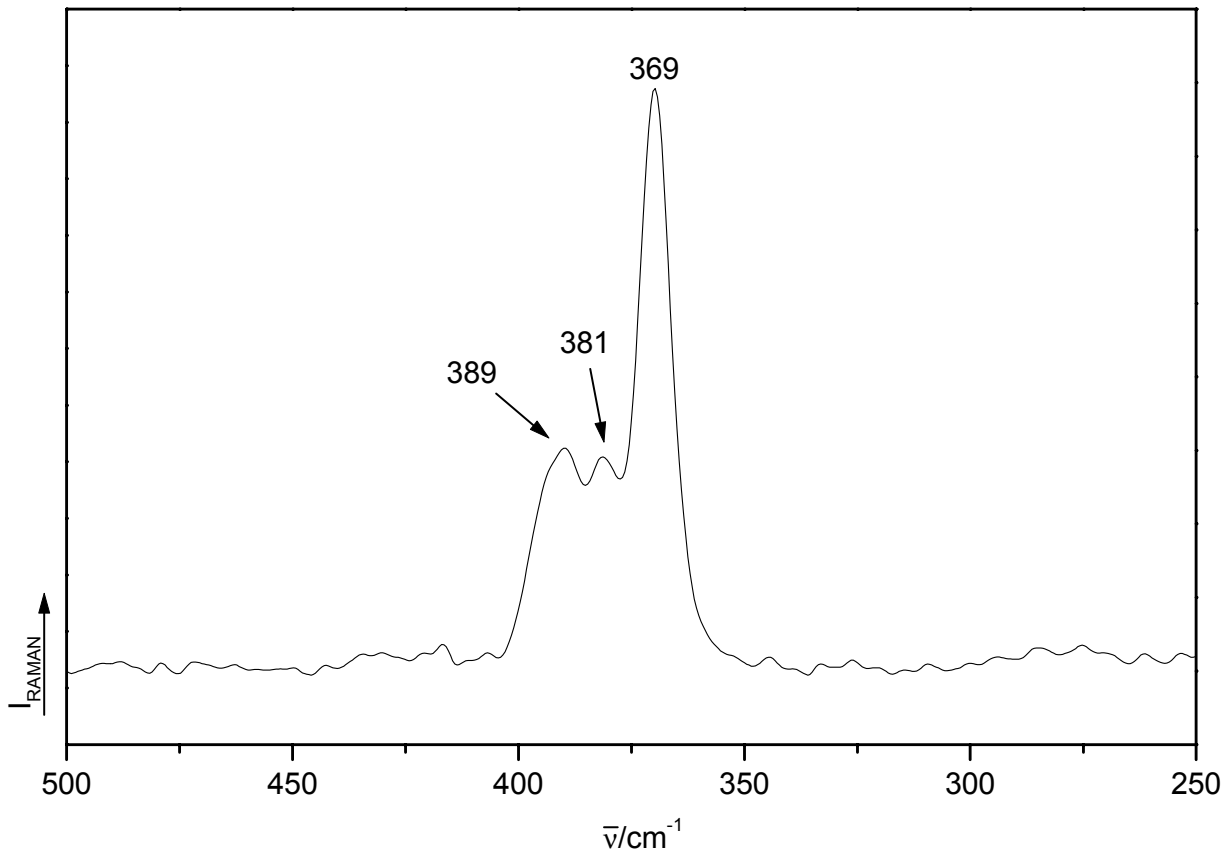


Abb. 4.2.3 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 24.7 mg). $m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, $m/z = 34 = \text{H}_2\text{S}$, $m/z = 44 = \text{dien}$, $m/z = 73 = \text{dien}$

wahrscheinlich fünf dien-Liganden emittiert ($-\Delta m_5 \cdot \text{dien}_{\text{theo}} = 39.8 \%$). Der etwas größere experimentelle Wert von $\Delta m_1 = 42.1 \%$ kann durch die simultane H_2S -Abgabe erklärt werden. Während des zweiten Massenabbaus ($-\Delta m_2 = 7.7 \%$) werden vermutlich dien-Molekül-Fragmente zusammen mit H_2S emittiert ($-\Delta m_{\text{dien}}_{\text{theo}} = 8 \%$). Der letzte Massenabbau ($-\Delta m_3 = 1.4 \%$) könnte der Abgabe von $0.5\text{H}_2\text{S}$ ($m/z = 34$, $-\Delta m_{0.5 \cdot \text{H}_2\text{S}}_{\text{theo}} = 1.3 \%$) zugeordnet werden, welches durch eine Redoxreaktion mit dem im Feststoff verbleibenden H-haltigen Resten gebildet wird. Im IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes konnten keine C-C-, C-N-, C-H-Vibrationen des dien-Liganden beobachtet werden (Elementaranalyse: CHN%: C: 0.6, H: 0, N: 0.2). Im Röntgenpulverdiffraktogramm konnten NiS , NiS_2 , NiSbS und Sb_2S_3 und einige Reflexe einer unbekanntem Verbindung identifiziert werden.

Optische Spektroskopie an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ Abb. 4.2.4 Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$

Für $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ werden im Ramanspektrum zwischen 500 und 250 cm^{-1} drei Moden bei 369, 381 und 389 cm^{-1} beobachtet (Abb. 4.2.4). Die Banden der symmetrischen $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraederschwingung, die bei höheren Wellenzahlen als die asymmetrischen zu finden sind, liegen bei 389 cm^{-1} . Dieses wird in Ramanspektren anderer Verbindungen mit $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4^{3-}]$ -Tetraedern ebenfalls gefunden. In der Verbindung $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [121] wird die symmetrische Sb-S-Schwingung 364 cm^{-1} beobachtet, in $\text{Rb}_2\text{AuSbS}_4$ [122] bei 362 cm^{-1} . Die C-C- und C-N-Valenzschwingungen der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Komplexe sind im IR-Spektrum im Bereich um 1000 cm^{-1} lokalisiert, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden bei 1400 und ca. 1600 cm^{-1} [123]. Die Ni-N-Moden werden im IR in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} [124] gefunden.

4.3 Thermische Eigenschaften und optische Spektroskopie von/an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Struktur werden ein *ufac*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ - (Abb. 4.3.1a), ein *mer*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation (Abb. 4.3.1b) und zwei $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anionen (Abb. 4.3.1c,d) gefunden. Die chemische Analyse ergibt: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 12.8, H: 4.3, N: 14.8, S: 19.4; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 15.1, H: 4.1, N: 13.2, S: 20.1. Da diese Verbindung in meiner Diplomarbeit [119] und in einer Publikation [92] ausführlich vorgestellt wurde, wird nicht weiter auf die strukturellen Merkmale eingegangen. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

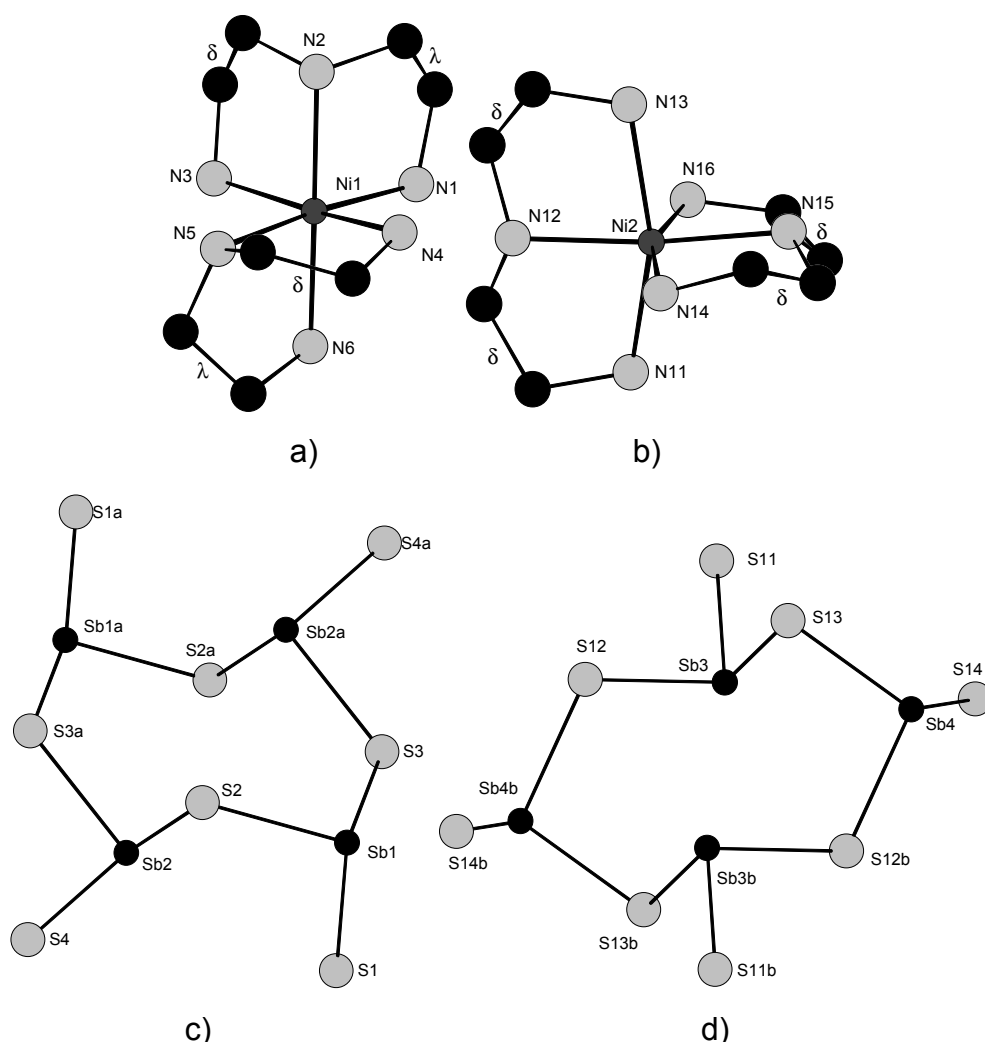


Abb. 4.3.1 Die *ufac*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ - (a), *mer*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen (b) und die kristallographisch unabhängigen $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anionen (c,d) in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ mit Atomnumerierung. Die H-Atome wurden weggelassen. Symmetrieeoperationen: ^{a)}1-x, 1-y, 1-z; ^{b)}2-x, 2-y, -z

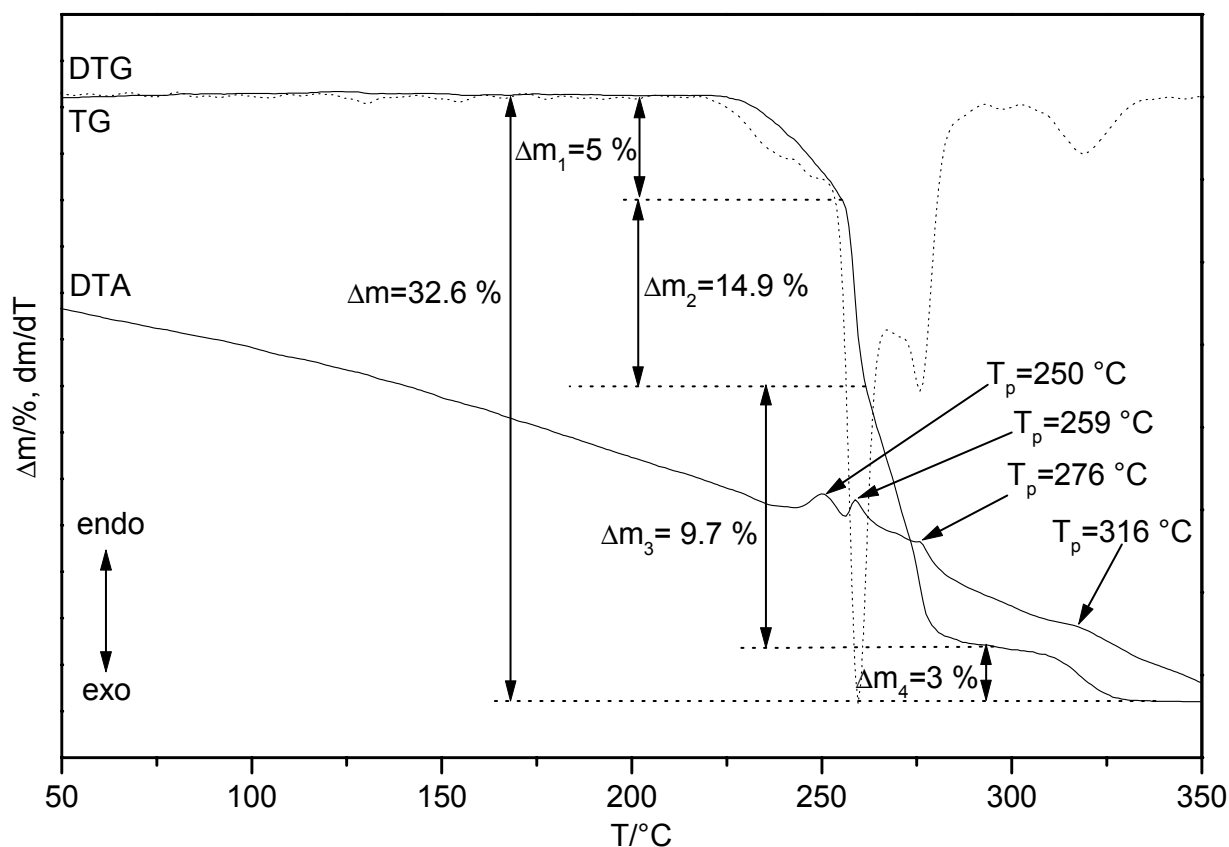
Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ 

Abb. 4.3.2 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 20 mg)
 T_p = Peaktemperatur in $^\circ\text{C}$

In der Abbildung 4.3.2 sind die DTA-, TG- und DTG-Kurven von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ abgebildet. Die Zersetzung beginnt bei ca. 220 $^\circ\text{C}$. Wie aus der DTG-Kurve zu ersehen ist, verläuft die Zersetzung in vier bis fünf Stufen. Bis etwa 250 $^\circ\text{C}$ wird ein geringer Massenverlust von $-\Delta m_1 = 5\%$ beobachtet, der von einem endothermen Ereignis bei $T_p = 250\text{ }^\circ\text{C}$ begleitet wird. Die größte Massenänderung von $-\Delta m_2 = 14.9\%$ wird bei $T_p = 259\text{ }^\circ\text{C}$ gefunden.

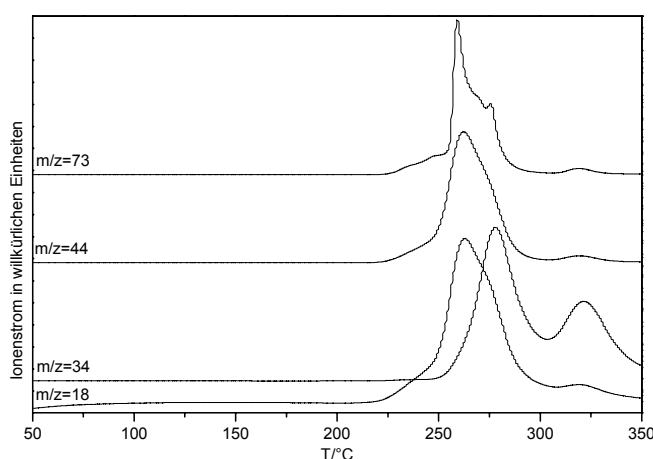


Abb. 4.3.3 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 20. mg). $m/z\ 18 = \text{NH}_4^+$, $m/z\ 34 = \text{H}_2\text{S}$,
 $m/z\ 44 = \text{dien}$, $m/z\ 73 = \text{dien}$

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Die letzten beiden Massenverluste von $-\Delta m_3 = 9.7$ bzw. $-\Delta m_4 = 3$ % werden von Peaktemperaturen $T_p = 276$ und $T_p = 316$ °C begleitet. Die simultan aufgezeichnete MS (Abb. 4.3.3) verdeutlicht, daß zwischen 225 und ca. 250 °C Massen beobachtet werden,

die nur durch thermische Fragmentierung des dien-Liganden verursacht werden ($m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, 44, 73). Erst oberhalb von 250 °C wird das Signal mit $m/z = 34$ beobachtet. Dieses weist auf einen sehr komplizierten Zersetzungsmechanismus hin. Der letzte Massenverlust von $-\Delta m_4 = 3$ % könnte der Abgabe von H_2S zugeordnet werden ($-\Delta m_{\text{H}_2\text{S}_{\text{theo}}} = 2.7$ %). Werden alle dien-Liganden während der Zersetzung emittiert, so wird ein Massenverlust von $-\Delta m_{4\text{-dien}_{\text{theo}}} = 32.4$ % erwartet. Bei einem dien-Liganden beträgt die Massenänderung $-\Delta m_{1\text{-dien}_{\text{theo}}} = 8.1$ % ($-\Delta m_{2\text{-dien}_{\text{theo}}} = 16.2$ %, $-\Delta m_{3\text{-dien}_{\text{theo}}} = 24.3$ %).

Zusammenfassend läßt sich sagen,

daß alle dien-Liganden während der thermischen Zersetzung ($-\Delta m_{4\text{-dien}_{\text{theo}}} = 32.4$ %, $-\Delta m_{1+2+3} = 29.6$ %) und zusätzlich ein H_2S -Molekül ($-\Delta m_4 = 3$ %, $-\Delta m_{\text{H}_2\text{S}_{\text{theo}}} = 2.7$ %) emittiert werden. Im IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes ($T = 350$ °C) konnten keine Schwingungen des dien-Liganden beobachtet werden. Die chemische Analyse des Rückstandes ergab: Elementaranalyse: $\text{CHN}_{\text{exp}}\%$: C: 1.8, H: 0.3, N: 1.2. Mit EDX-Analyse konnte das Verhältnis Ni: 20.5(1.9): Sb: 31.7(1): S: 47.8(8) bestimmt werden. Im $\text{XPD}_{T=350^\circ\text{C}}$ konnten NiS, NiSbS und Sb_2S_3 identifiziert werden. Um den komplizierten Abbaumechanismus besser verstehen zu können, wurden weitere thermische Experimente durchgeführt.

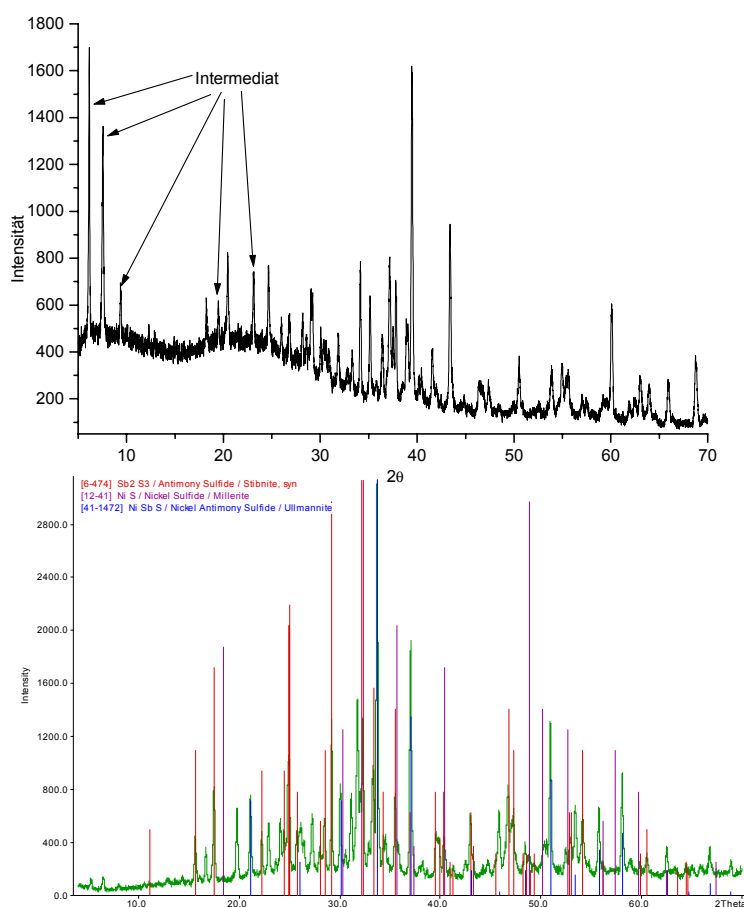


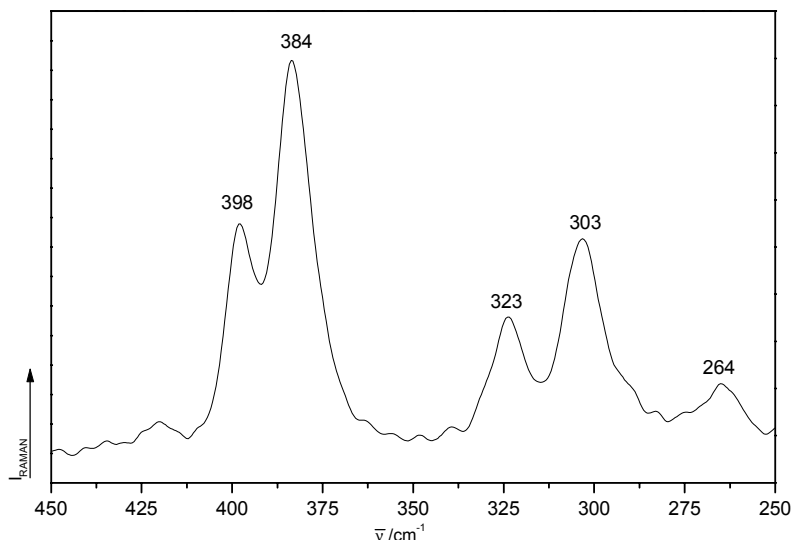
Abb. 4.3.4 XPD des Zersetzungsproduktes bei 300 °C von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$. Oben: Messung in Transmissions-, unten: Messung in Reflexionsgeometrie

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

In dem grauen Zersetzungsprodukt der Abbruchreaktion bei 300 °C wurden CHN-Reste (Elementaranalyse: C: 1.8, H: 0.25, N: 1.15 %) gefunden. In dem XPD der Abbruchreaktion bei 300 °C konnten NiS, NiSbS und Sb₂S₃ identifiziert werden. Zusätzlich treten Reflexe auf (Abb. 4.3.4, 5.2, 6.4, 8, 16.7, 19.8 22.9° 2θ), die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten. Im IR-Spektrum konnten keine Vibrationen des dien-Liganden beobachtet werden. Die Zersetzungsgleichung für das Ende der Reaktion kann formal mit

$2[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \xrightarrow{-8\text{dien}} 3\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{NiSbS} + \text{NiS} + \text{NiS}_2 + 2\text{S}^{2-}$ beschrieben werden.

Dabei ist die Emission von H₂S durch S²⁻ berücksichtigt.

Optische Spektroskopie an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ Abb. 4.3.5 Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Der interessante Wellenzahlbereich für Sb-S-Moden liegt in einem Bereich zwischen 250 - 450 cm^{-1} (Abb. 4.3.5). Das Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ zeigt intensive Resonanzen bei 398, 384 und 323 bzw. 303 cm^{-1} . In den $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Heteroringen hat jedes Sb-Atom zwei brückende (μ -Sb-S) und ein terminales Schwefelatom. Pfitzner hat in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [125] sowie in MnSb_2S_4 [53] die SbS_3 -Valenzen zugeordnet, so daß analog die Banden bei 384 und 398 cm^{-1} den Sb-S-Moden der SbS_3 -Pyramiden zugeordnet werden können. Da die terminalen Sb-S-Abstände kürzer sind als die $\mu\text{Sb-S}$ Bindungen, kommt es zu einer Aufspaltung der Moden. Die unterhalb von 350 cm^{-1} liegenden Schwingungen (323, 303, 264 cm^{-1}) können nicht genau zugeordnet werden. Im Bereich von 1000 cm^{-1} sind im IR-Spektrum die C-C- und C-N-Schwingungen der kationischen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Komplexe zu erkennen. Die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen in einem Bereich von 1350 bis 1600 cm^{-1} [123]. Die Ni-N-Valenzschwingungen werden im IR in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} gefunden. Wird das Ramanspektrum des $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anions mit dem des $[\text{Sb}_3\text{S}_6^{3-}]$ -Anions in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{Sb}_3\text{S}_6)_2$ [91] sowie mit $[\text{M}(\text{en})_3]\text{Sb}_2\text{S}_4$ (M = Fe, Ni) [23] verglichen, so ist auch bei diesen Verbindungen die Sb-S-Resonanz in einem Bereich von etwa 380 bis 385 cm^{-1} gefunden worden.

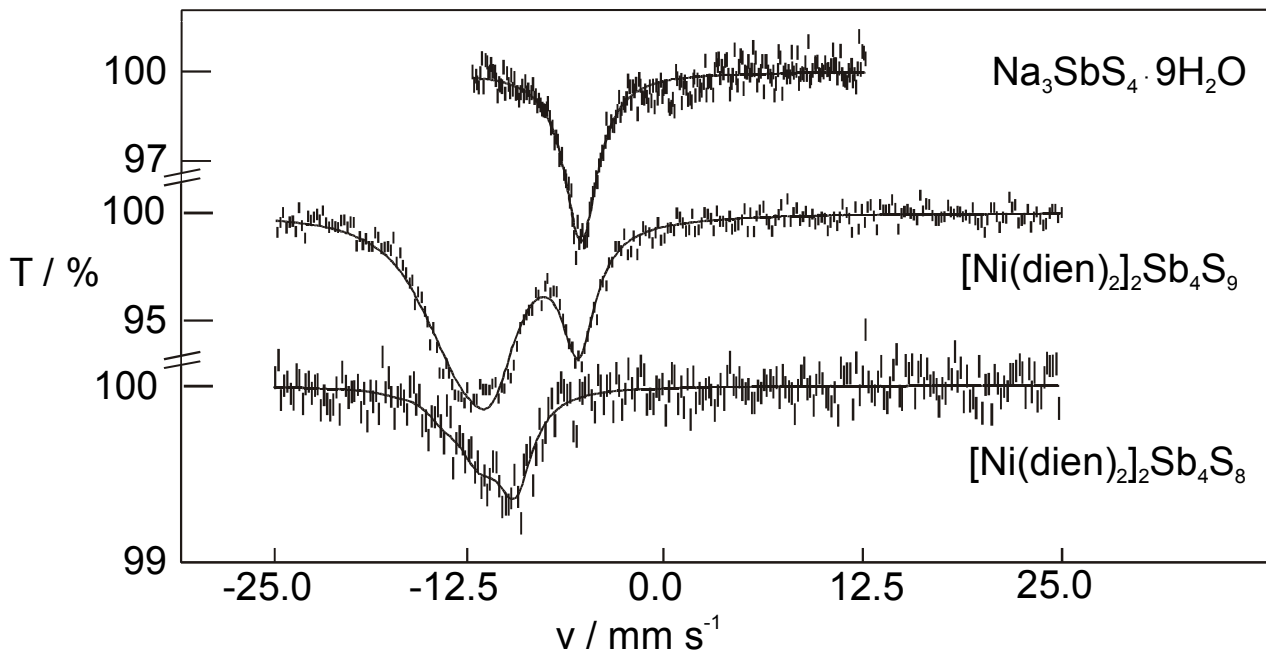
4.3.1 Mößbauer Untersuchungen von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ 

Abb. 4.3.6 ^{121}Sb -Mößbauerspektren: oben: $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4.2 K), mitte: $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ (4.2 K), unten: $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ (78 K). Die durchgezogene Linie ist die gefittete Kurve

Mit der Mößbauerspektroskopie können die Wertigkeiten von Elementen in Festkörpern bestimmt werden. In Abbildung 4.3.6 sind die Spektren von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ zusammen mit den zwei Referenzsubstanzen $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [126] bzw. $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ [130] dargestellt.

Experimentelle Daten:

Als Sonde für die Sb-Umgebung wurden die Parameter der Mößbauerspektroskopie für verschiedene Antimonverbindungen verglichen. 37.2 keV Mößbauerspektren wurden in Transmissionsgeometrie mit einer $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ Quelle (Aktivität: 18 MBq, New England Nuklear) aufgenommen. Die Proben wurden in einem Polyacryl-Behälter mit einer 3 cm^2 großen Fläche eingebracht (Probenmenge: 100 - 200 mg). Probendicke: 10 mg Sb/cm^2 . Die Proben wurden bei Temperaturen von 4.2 und 78 K gemessen. Detektor: $\text{NaI}(\text{TI})$ Scintillationszähler ($\pm 25 \text{ mm/s}$). Zustandsenergien: $I = 5/2$ Grundzustand, $I = 7/2$ angeregter Zustand.

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Verbindung	IS(± 0.2)	QS(± 0.4)	$\Gamma(\pm 0.2)$	Wertigkeit
$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-5.5	0.0	2.6	Sb^{V}
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$	-5.7	0.0	2.6	Sb^{V}
	-12.5	-14.3	3.8	Sb^{III}
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	-11.0	-15.9	2.7	Sb^{III}

Tabelle 4.3.1 ^{121}Sb -Mößbauer Isomerishifts (IS), Quadrupolaufspaltung (QS) und Linienbreiten (Γ). Alle Angaben in mm/s

Die Isomerieverschiebung (IS) ist im wesentlichen ein Maß für die Differenz der s-Elektronendichte am Antimon-Kern der Probe im Vergleich zur Quelle ($\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$) [127,128]. Eine Zunahme von IS entspricht einer Verringerung der s-Elektronendichte sowie einer Erhöhung der Oxidationsstufe. Die Quadrupolaufspaltung (QS), hervorgerufen durch die Wechselwirkung des Quadrupolmoments des Sb-Kerns und der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten, ist ein Indikator für die Asymmetrie der Elektronendichteverteilung. In Tabelle 4.3.1 sind die Hyperfeinparameter, welche durch eine Anpassung an die Mößbauerspektren erhalten wurden, zusammengefaßt. Die in der Nähe von -11.0 bzw. -5.5 mm/s liegenden Absorptionen sind typisch für Sb^{III} - und Sb^{V} -Verbindungen [129]. Die Wertigkeit von Antimon in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ wird in Abbildung 4.3.6 deutlich. Es wird eine Absorption bei -11.0 mm/s beobachtet. Dieser Wert ist typisch für Sb^{III} -Spezies.

4.4 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$

Die Umsetzung von 1 mmol Ni (0.058 g), 1 mmol Sb (0.121 g) und 3 mmol S (0.096 g) in einer 50 %igen wäßrigen Diethylentriaminlösung (2 ml) lieferte nach zehn Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C gelbe Polyeder mit einer Ausbeute von 10 % (bezogen auf Ni). Die Hauptphase bestand zu 55 % (bezogen auf Ni) aus $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ [120]. Die Zusammensetzung der Nebenphase wurde durch Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ [130] bestimmt. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 13.4, H: 3.6, N: 11, S: 21.4; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 14.7, H: 4, N: 12.9, S: 22.1.

Die Verbindung wurde unter dynamischen Bedingungen in der von M. Schaefer entwickelten Apparatur [46] dargestellt. Die Rührapparatur wird auf 180 °C vorgeheizt und der Autoklav (stöchiometrisches Verhältnis von Ni:Sb:S, 1:1:3 mmol, 2 ml 50 % wäßrige dien-Lösung) in die dafür vorgesehene Halterung eingebracht. Nach dem Einsetzen wurde die Temperatur auf 200 °C erhöht, um einen Temperaturgradienten zu erzeugen. Die Reaktionsmischung wurde noch 1½ Stunden bei 200 °C gerührt und das Produkt nach dem Abkühlen mit Aceton und Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute nach der Aufarbeitung betrug ca. 45 % bezogen auf Ni. Das kristalline Produkt erwies sich als phasenrein. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 4.4.1).

RG	$P2_1/c$	$a[\text{Å}]$	11.743(2)
Z	4	$b[\text{Å}]$	11.358(2)
$V[\text{Å}^3]$	4097.5(14)	$c[\text{Å}]$	30.878(6)
		$\beta[^\circ]$	95.78(3)
Gemessene Reflexe	17068	Unabhängige Reflexe	9436
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	8164	Parameter	425
R1 für alle Reflexe	0.0344	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0260
wR2 für alle Reflexe	0.0682	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0654
GooF für alle Reflexe	1.043		

Tab. 4.4.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

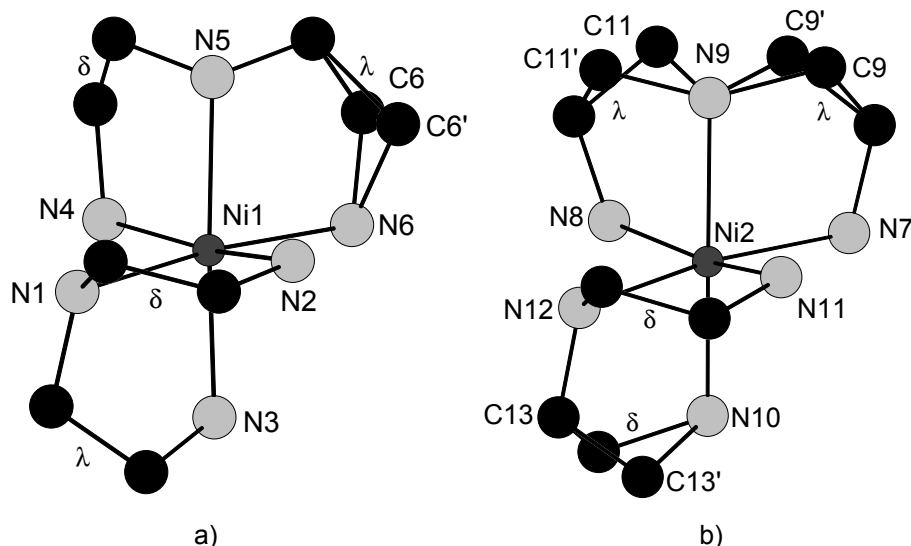


Abb. 4.4.1 Struktur der zwei *fac*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ mit Atomnummerierung. Die H-Atome wurden weggelassen. Besetzungsfaktoren: C6(0.5), C6'(0.5), C9(0.6), C9'(0.4), C11(0.5), C11'(0.5), C13(0.7), C13'(0.3)

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ besteht aus zwei komplexen *fac*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und einem $[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{4-}$ -Kettenanion. In den *fac*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen sind die NiN_6 -Oktaeder verzerrt. Die *fac*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Konformere sind in Abbildung 4.4.1 dargestellt und weisen unterschiedliche Konformationen auf: *fac*- $\lambda\delta$ - $\lambda\delta$ - $[\text{Ni}(1)(\text{dien})_2]^{2+}$ - bzw. *fac*- $\lambda\lambda$ - $\delta\delta$ - $[\text{Ni}(2)(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation.

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Ni(1)-N(1)	2.113(3)	Ni(1)-N(2)	2.133(3)
Ni(1)-N(3)	2.098(3)	Ni(1)-N(4)	2.116(3)
Ni(1)-N(5)	2.151(3)	Ni(1)-N(6)	2.132(4)
Ni(2)-N(7)	2.115(3)	Ni(2)-N(8)	2.157(3)
Ni(2)-N(9)	2.144(3)	Ni(2)-N(10)	2.081(3)
Ni(2)-N(11)	2.154(3)	Ni(2)-N(12)	2.124(3)
N(1)-Ni(1)-N(2)	81.6(1)	N(1)-Ni(1)-N(3)	82.7(1)
N(1)-Ni(1)-N(4)	91.0(1)	N(1)-Ni(1)-N(5)	104.2(1)
N(1)-Ni(1)-N(6)	172.9(2)	N(2)-Ni(1)-N(3)	93.3(2)
N(2)-Ni(1)-N(4)	168.4(1)	N(2)-Ni(1)-N(5)	91.7(1)
N(2)-Ni(1)-N(6)	93.9(2)	N(3)-Ni(1)-N(4)	94.6(1)
N(3)-Ni(1)-N(5)	172.1(1)	N(3)-Ni(1)-N(6)	92.0(1)
N(4)-Ni(1)-N(5)	81.5(1)	N(4)-Ni(1)-N(6)	94.3(2)
N(5)-Ni(1)-N(6)	81.4(1)	N(7)-Ni(2)-N(8)	97.3(2)
N(7)-Ni(2)-N(9)	81.6(1)	N(7)-Ni(2)-N(10)	93.1(1)
N(7)-Ni(2)-N(11)	92.2(2)	N(7)-Ni(2)-N(12)	170.9(1)
N(8)-Ni(2)-N(9)	80.1(1)	N(8)-Ni(2)-N(10)	92.4(2)
N(8)-Ni(2)-N(11)	165.5(1)	N(8)-Ni(2)-N(12)	90.8(2)
N(9)-Ni(2)-N(10)	170.1(2)	N(9)-Ni(2)-N(11)	90.6(1)
N(9)-Ni(2)-N(12)	104.0(1)	N(10)-Ni(2)-N(11)	98.0(2)
N(10)-Ni(2)-N(12)	82.3(1)	N(11)-Ni(2)-N(12)	80.7(1)

Tab. 4.4.2 Bindungsabstände und -winkel der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Die Ni-N-Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.4.2 aufgeführt. Die Ni-N-Abstände reichen von 2.081(3) bis 2.157(3) Å mit den dazugehörigen N-Ni-N-Winkeln von 80.1(1) bis 172.1(1)°. Diese sind typisch für $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen [91,99-111,131,144]. Das $^1_\infty[\text{Sb}_4\text{S}_9^{4-}]$ -Kettenanion besteht aus drei $\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3$ -Pyramiden (Sb(2) - Sb(4)) und einem $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraeder (Sb(1)). Die drei trigonalen SbS_3 -Pyramiden sind über gemeinsame Ecken verknüpft und bilden eine $\text{Sb}^{\text{III}}_3\text{S}_7$ -Einheit. Diese $\text{Sb}^{\text{III}}_3\text{S}_7$ -Einheit ist mit dem $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraeder über das S(4)-Atom verknüpft, so daß das $^1_\infty[\text{Sb}_4\text{S}_9^{4-}]$ -Kettenanion gebildet wird. Die Sb-S-Bindungslängen in den $\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3$ -Pyramiden variieren zwischen 2.331(1) und 2.637(1) Å (Tab. 4.4.3) und sind vergleichbar mit den Werten von anderen Thioantimonaten [6,53,58,93-96,132,133,134].

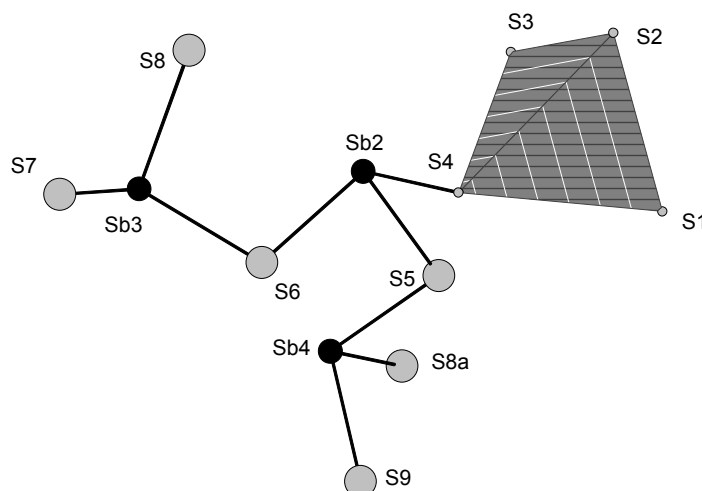


Abb. 4.4.2 Struktur des $^1_\infty[\text{Sb}_4\text{S}_9^{4-}]$ -Kettenanions mit Atomnumerierung. Symmetrieoperation: $^a-x, -0.5+y, 0.5-z$. Der $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraeder ist als Polyeder dargestellt

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Sb(1)-S(1)	2.318(1)	Sb(1)-S(2)	2.294(1)
Sb(1)-S(3)	2.320(1)	Sb(1)-S(4)	2.390(1)
Sb(2)-S(4)	2.637(1)	Sb(2)-S(5)	2.4539(9)
Sb(2)-S(6)	2.456(1)	Sb(3)-S(6)	2.499(1)
Sb(3)-S(7)	2.331(1)	Sb(3)-S(8)	2.469(1)
Sb(4)-S(5)	2.438(1)	Sb(4)-S(8) ^a	2.492(1)
Sb(4)-S(9)	2.383(1)		
S(1)-Sb(1)-S(2)	113.64(4)	S(1)-Sb(1)-S(3)	110.33(4)
S(1)-Sb(1)-S(4)	110.36(4)	S(2)-Sb(1)-S(3)	109.86(4)
S(2)-Sb(1)-S(4)	106.02(4)	S(3)-Sb(1)-S(4)	106.30(4)
S(4)-Sb(2)-S(5)	88.33(3)	S(4)-Sb(2)-S(6)	92.39(3)
S(5)-Sb(2)-S(6)	95.64(4)	S(6)-Sb(3)-S(7)	102.21(4)
S(6)-Sb(3)-S(8)	98.27(4)	S(7)-Sb(3)-S(8)	96.97(4)
S(5)-Sb(4)-S(8) ^a	93.24(4)	S(5)-Sb(4)-S(9)	99.14(3)
S(8) ^a -Sb(4)-S(9)	96.95(3)		

Tab. 4.4.3 Bindungsabstände und -winkel in dem $^1_\infty[\text{Sb}_4\text{S}_9^{4-}]$ -Anion. Symmetrieoperation: $^a-x, -0.5+y, 0.5-z$. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Die S-Sb^{III}-S-Winkel liegen zwischen 88.33(3) und 102.21(4)°. In dem Sb^VS₄-Tetraeder reichen die Sb^V-S-Bindungslängen von 2.294(1) bis 2.390(1) Å und sind damit kürzer als die Sb^{III}S₃-Abstände. Die S-Sb^V-S-Winkel von 106.02(4) bis 113.64(4)° deuten auf eine moderate Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie hin und sind charakteristisch für Sb^VS₄-Einheiten [120,122,127,135,136,137,138,177]. Die Anionenketten verlaufen entlang [010] (Abb. 4.4.3). Die Sb^VS₄-Tetraeder umhüllen das Rückgrat der Anionenkette. Zwischen den H-Atomen der dien-Moleküle und der S-Atomen werden intermolekulare S···H-Brücken gefunden (Tab. 4.4.4). Der Sb^VS₄-Tetraeder wird von insgesamt zwölf S···H-Bindungen stabilisiert: Fünf S···H-Bindungen zum S(1)-Atom (2.697 - 2.992 Å), zwei zum S(2)- (2.489 - 2.672 Å), vier zum S(3)- (2.581 - 2.913 Å) und eine zum S(4)-Atom (2.654 Å) (Abb. 4.4.4). Die dazugehörigen S···H-N-Winkel variieren zwischen 132.36 und 173.55°. Die große Anzahl von H-Brücken stabilisiert den Sb^VS₄-Tetraeder, was durch die normalen Werte für die Auslenkungsparameter der S-Atome belegt wird. Zwischen den S-Atomen der Sb^{III}₃S₇-Einheit und den H-Atomen der dien-Moleküle werden insgesamt elf S···H-Kontakte gefunden (2.577 - 3.022 Å, 111.57 - 163.54°) [139,140].

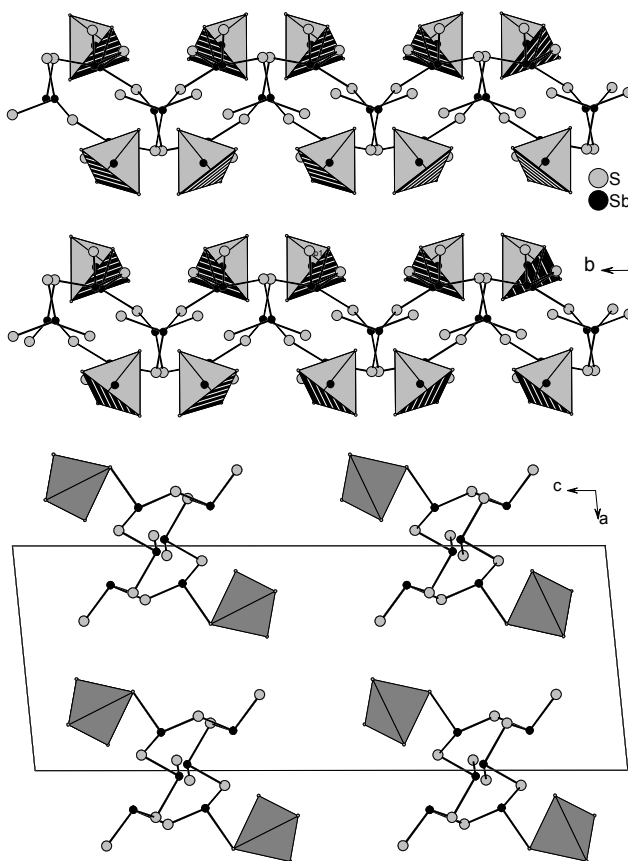


Abb. 4.4.3 Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ mit Blick entlang der c-Achse (oben) und entlang der b-Achse (unten). Die Kationen sind weggelassen worden

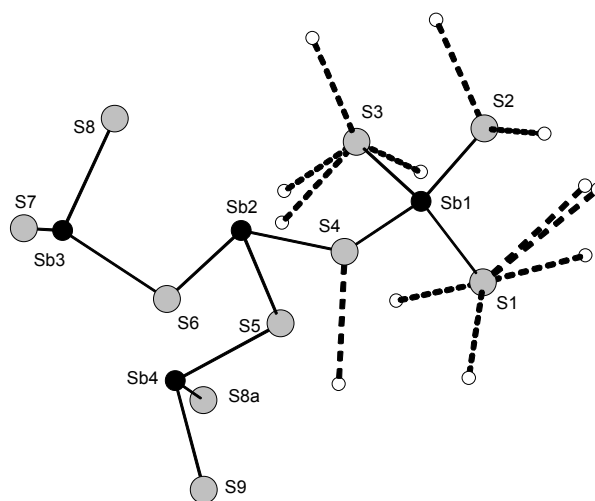


Abb. 4.4.4 Die möglichen H-Bindungen (gestrichelt) zwischen den S-Atomen des Sb^VS₄-Tetraeders und den H-Atomen der dien-Moleküle in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ mit Atomnumerierung. Symmetrieoperation: $a-x, -0.5+y, 0.5-z$

4. Verbindungen mit [TM(dien)₂]ⁿ⁺-Kationen

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
N4-H1N4	0.900	2.697	152.49	3.520	S(1) [-x+1,y+1/2,-z+1/2]
N7-H1N7	0.900	2.913	154.18	3.744	S(1) [x+1,y,z]
N11-HN13	0.900	2.797	143.25	3.559	S(1) [-x+1,-y+1,-z]
N9-H1N9 ^a	0.910	2.992	137.95	3.718	S(1) [-x+1,-y+1,-z]
N9-H2N9 ^b	0.910	2.812	173.55	3.718	S(1) [-x+1,-y+1,-z]
N5-H1N5	0.910	2.672	149.79	3.488	S(2) [-x+1,y-1/2,-z+1/2]
N12-HN14	0.910	2.489	156.59	3.344	S(2)
N2-H2N2	0.900	2.581	168.19	3.467	S(3) [-x+1,y-1/2,-z+1/2]
N11-HN12	0.900	2.624	149.36	3.429	S(3) [x+1,y,z]
N10-HN11 ^a	0.900	2.717	161.44	3.582	S(3) [x+1,y,z]
N10-HN13 ^b	0.900	2.913	132.36	3.582	S(3) [x+1,y,z]
N3-H1N3	0.900	2.654	164.09	3.528	S(4) [-x+1,y+1/2,-z+1/2]
N3-H2N3	0.900	2.955	119.57	3.488	S(5) [-x+1,y+1/2,-z+1/2]
N6-H2N6 ^a	0.900	2.894	137.83	3.612	S(5) [-x+1,y+1/2,-z+1/2]
N6-H3N6 ^b	0.900	2.999	126.88	3.612	S(5) [-x+1,y+1/2,-z+1/2]
N7-H2N7	0.900	3.022	111.57	3.456	S(5) [x+1,y,z]
N10-HN10 ^a	0.900	2.936	127.77	3.560	S(5) [x+1,y,z]
N10-HN13 ^b	0.900	2.820	140.31	3.560	S(5) [x+1,y,z]
N1-H1N1	0.910	2.577	163.13	3.458	S(7)
N4-H2N4	0.900	2.806	140.19	3.544	S(7)
N8-H1N8	0.900	2.889	146.80	3.676	S(8) [-x+1,y-1/2,-z+1/2]
N2-H1N2	0.900	2.735	163.54	3.607	S(9) [-x+1,y+1/2,-z+1/2]
N3-H2N3	0.900	2.745	157.69	3.594	S(9) [-x+1,y+1/2,-z+1/2]

Tab. 4.4.4 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen.
Positionierung der H-Atome: 0.91 Å sekundäre Aminogruppen; 0.9 Å primäre Aminogruppen.
Symmetrieeoperationen in Klammern

Die Sb-Atome vervollständigen ihre Koordination mit langen intramolekularen Abständen zu S-Atomen. Alle Sb-Atome (Ausnahme: Sb(1)) haben zusätzliche S-Atome mit Abständen von 2.963(1) bis 3.643(1) Å (Tab. 4.4.5) als Nachbarn. Das Sb(3)-Atom (Abb. 4.4.5 rechts) hat ein weiteres S-Atom und bildet eine ψ -trigonal-bipyramidale Koordination. Das Sb(4)-Atom erweitert die Koordination mit zwei S-Atomen und bildet eine ψ -oktaedrische Koordination aus (Abb. 4.4.5 unten). Die beiden langen Sb-S-Abstände befinden sich in equatoriale Anordnung. Das Sb(2)-Atom hat drei zusätzliche S-Atome in der Koordinationssphäre (Abb. 4.4.5 links) und bildet eine verzerrt oktaedrische Koordination.

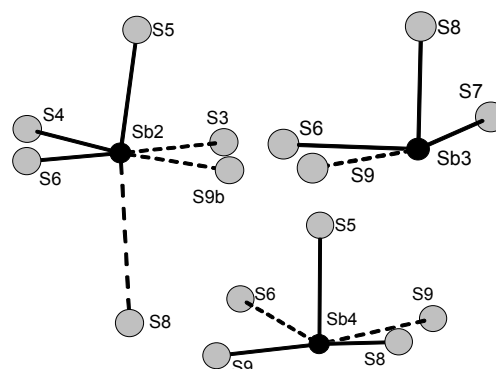


Abb. 4.4.5 Die Umgebung der Sb-Atome mit verlängerten Sb-S-Bindungen (gestrichelte Bindungen). Symmetrieeoperationen in Tab. 4.4.5

Sekundäre Kontakte [Å]			
Sb(2)-S(3)	3.259(1)	Sb(2)-S(8)	3.580(1)
Sb(2)-S(9) ^b	2.963(1)	Sb(3)-S(9) ^b	3.441(1)
Sb(4)-S(6)	3.643(1)	Sb(4)-S(9) ^b	3.499(1)
Symmetrieeoperation: ^b -x, 0.5+y, 0.5-z			

Tab. 4.4.5 Verlängerte Sb-S-Abstände. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

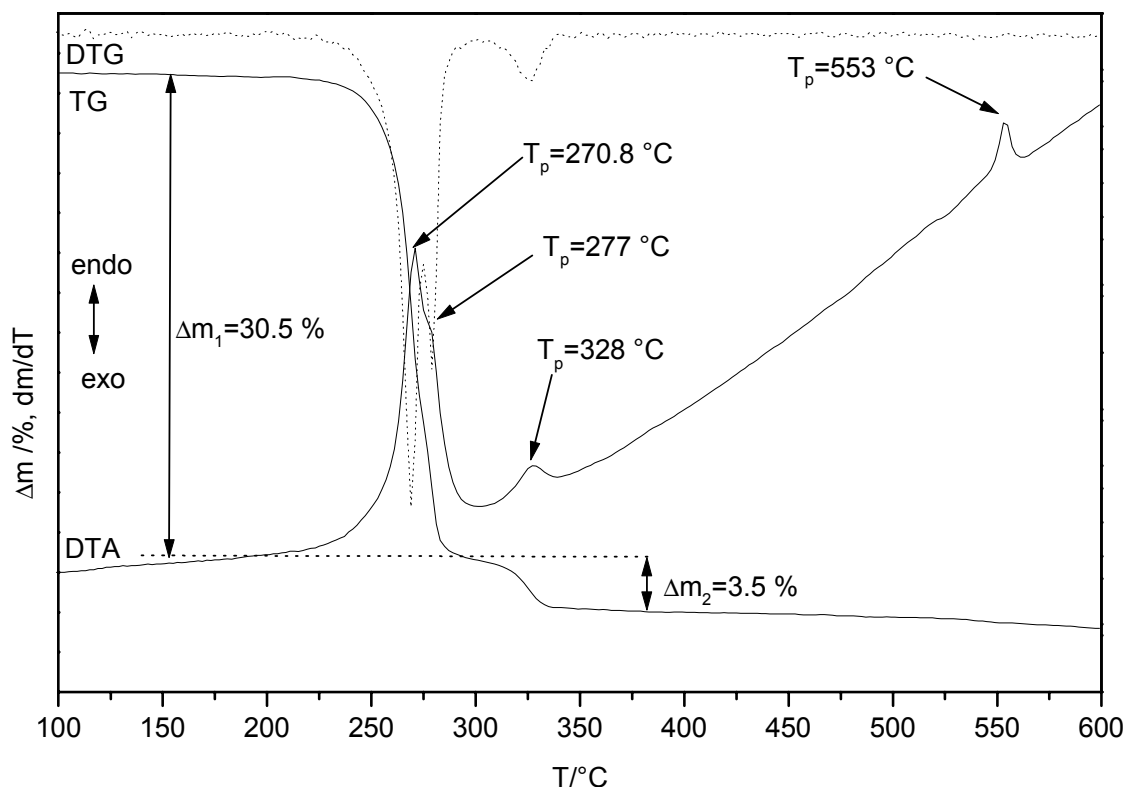
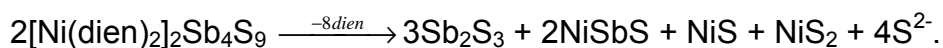
4.4.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ 

Abb. 4.4.6 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 25.17 mg)
 T_p = Peaktemperatur in °C

Die Zersetzung beginnt bei $T_{\text{onset}} = 257 \text{ °C}$ (Abb. 4.4.6). Das intensive endotherme Signal hat bei $T_p = 270.8 \text{ °C}$ ein Maximum, welches eine Schulter bei $T_p = 277 \text{ °C}$ aufweist. Diese Doppelpeaks sind für Verbindungen mit $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen nicht außergewöhnlich. Es wird vermutet, daß die *ufac*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen in *sfac*- und/oder *mer*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen isomerisieren und diese Isomerisierungsenergie in der DTA-Kurve detektiert wird [106,107,109]. Allerdings werden in der DTG-Kurve zwei separate Signale beobachtet, so daß es sich bei der Schulter im DTA-Signal eher um ein Signal eines nicht gut aufgelösten Massenabbaus handelt, als um die eben diskutierte Isomerisierung. Zwei weitere weniger intensive endotherme Signale werden bei $T_p = 328$ und $T_p = 553 \text{ °C}$ gefunden. Das Signal bei $T_p = 553 \text{ °C}$ entspricht dem Schmelzpunkt von Sb_2S_3 (Literaturwert: 550 °C). Die Zersetzung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ wird von zwei Massenverlusten $-\Delta m_1 = 30.5$ und $-\Delta m_2 = 3.5 \%$ begleitet. Der erste Abbau ($-\Delta m_1$) stimmt gut mit dem berechneten Verlust aller dien-Liganden ($-\Delta m_{4 \cdot \text{dien}_{\text{theo}}} = 31.6 \%$) überein. Der zweite ($-\Delta m_2$) kann einer Folgereaktion unter Emission von H_2S zugeordnet werden ($-\Delta m_{\text{H}_2\text{S}_{\text{theo}}} = 2.6 \%$).

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Diese Interpretation muß allerdings aufgrund der simultan aufgezeichneten MS-Kurven bezweifelt werden (MS = Massenspektrometrie, Abb. 4.4.7). Bei dem ersten Massenverlust ($-\Delta m_1 = 30.5 \%$) wird H_2S ($m/z = 34$) neben dien-Fragmenten ($m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, 44) detektiert. Auch während des zweiten Massenabbaus ($-\Delta m_2 = 3.5 \%$) werden Fragmente von dien und von H_2S beobachtet. Dies weist auf einen sehr komplizierten Zersetzungsmechanismus hin, da bei der Emission der dien-Liganden simultan H_2S gebildet wird. Die CHN-Analyse des grauen Zersetzungsproduktes bei $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ergab einen sehr geringen Anteil an CHN. Elementaranalyse: C: 1.23, H: 0, N: 0.25. Im IR-Spektrum wurden keine Moden der dien-Liganden gefunden. Das XPD zeigt die Reflexe von NiS , NiSbS und Sb_2S_3 . Um diesen komplizierten Abbaumechanismus weiter aufzuklären, wurde die thermische Reaktion bei $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ abgebrochen. In dem $\text{XPD}_{300^\circ\text{C}}$ (Abb. 4.4.8) werden Reflexe beobachtet, welche auch bei der Abbruchreaktion von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)$ (Kapitel 4.3) auftraten. Zusätzlich konnten NiS , NiSbS , NiS_2 , Sb_2S_3 identifiziert werden. Aus diesen Ergebnissen kann eine Zersetzungsreaktion formuliert werden, wobei die Emission der dien-Liganden von der Bildung von H_2S begleitet ist:



Dabei ist die Emission von H_2S durch S^{2-} berücksichtigt.

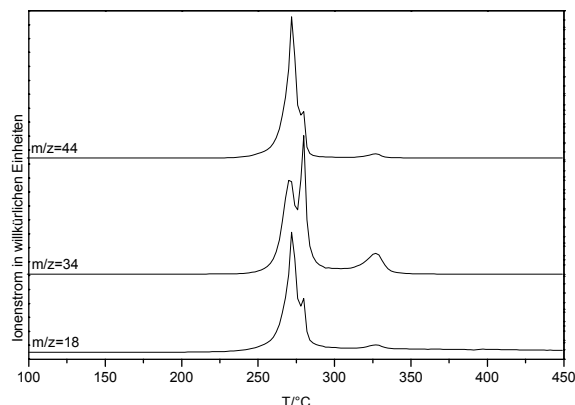


Abb. 4.4.7 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 25.17 mg). $m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, $m/z = 34 = \text{H}_2\text{S}$, $m/z = 44 = \text{dien}$

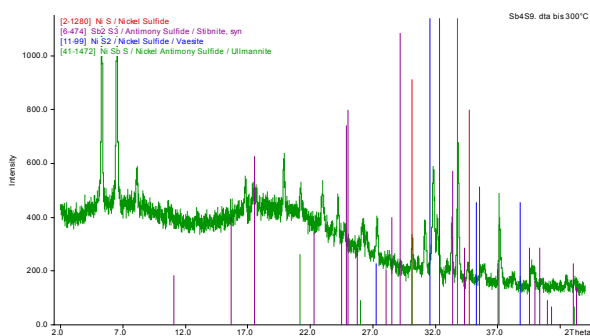


Abb. 4.4.8 XPD des Zersetzungsproduktes bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$

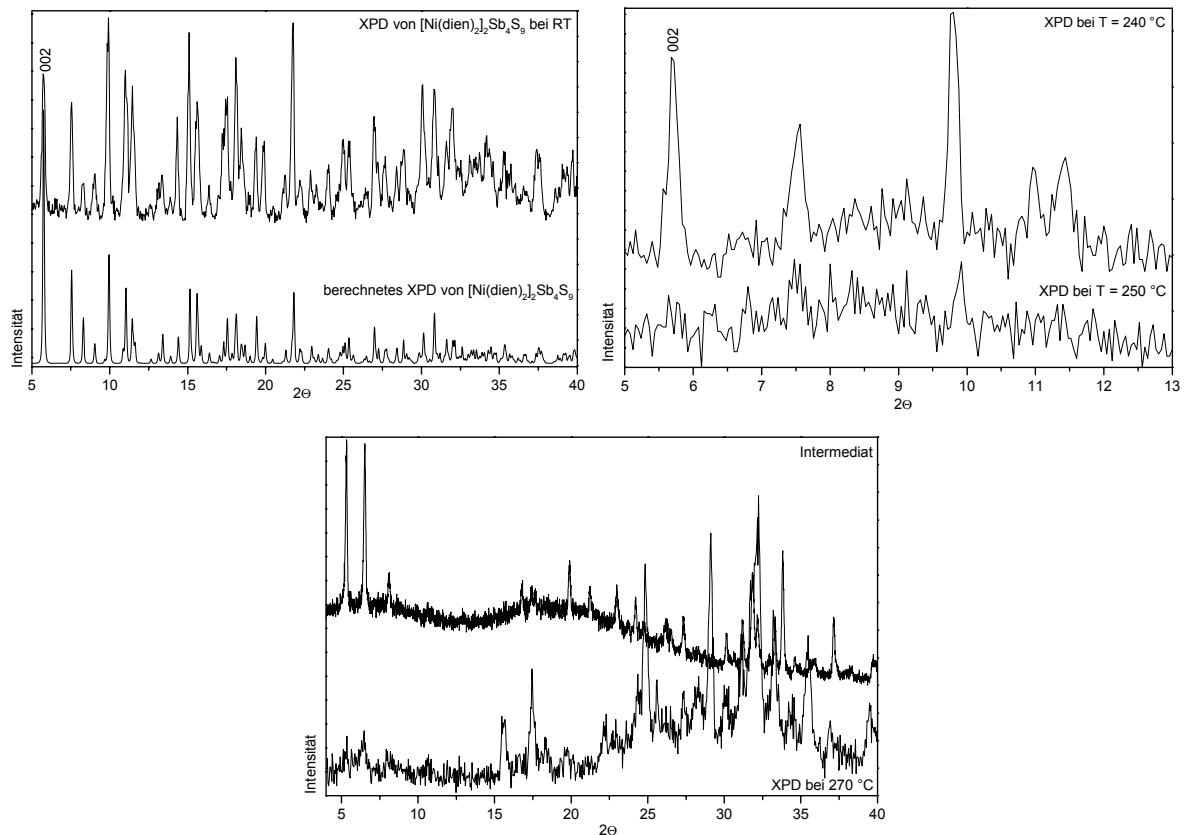
4.4.2 Temperatur aufgelöste *in-situ*-Beugungsuntersuchungen von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ 

Abb. 4.4.9 Ergebnisse der *in-situ* temperaturlösten XPD bei Raumtemperatur (links), 240 bzw. 250 °C (rechts), 270 °C (unten)

Um die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen zu vervollständigen, wurden temperaturlöste Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Die *in-situ*-Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Aufklärung der Zersetzungsreaktionen liefern. In Abbildung 4.4.9 links sind das berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm und das gemessene XPD dargestellt. Bis 240 °C wird das Diffraktogramm nur wenig verändert (Abb. 4.4.9 rechts oben), aber es konnten bereits Reflexe von NiS, NiS₂, NiSbS und Sb₂S₃ im XPD gefunden werden. Bei 250 °C (Abb. 4.4.9 rechts unten) können keine Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ identifiziert werden. Der Anteil der Zersetzungsprodukte hat zugenommen und der hohen Untergrund weist auf röntgenamorphe Substanzen hin. Zwischen 260 und 270 °C nehmen die Intensitäten der Reflexe des Intermediats und die der Zersetzungsprodukte zu (Abb. 4.4.9 unten). Oberhalb 290 °C werden die Reflexe des Intermediats nicht mehr beobachtet und nur noch die der Abbauprodukte treten auf (Kapitel 4.4.1).

Besonders interessant ist, daß das intermediäre Produkt durch intensive Reflexe bei kleinen Winkeln gekennzeichnet ist. Eventuell bildet sich eine Schichtverbindung durch „partielles“ Kollabieren der Originalstruktur.

4.4.3 Optische Spektroskopie an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$

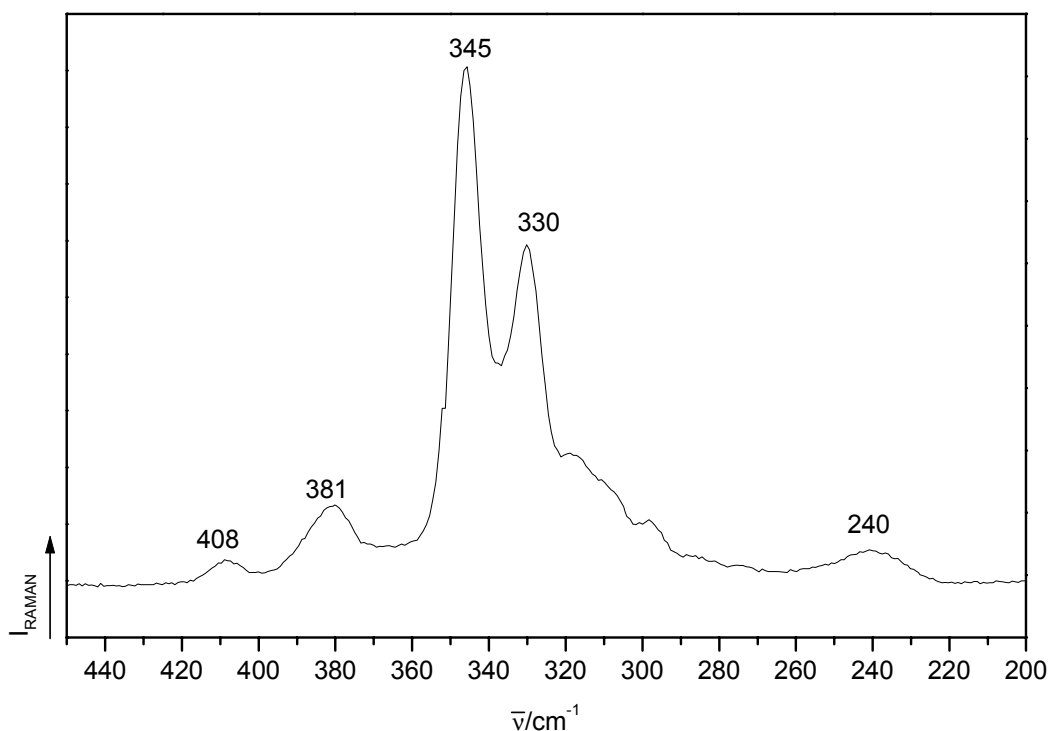


Abb. 4.4.10 Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$

Die intensivsten Resonanzen im Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ (Abb. 4.4.10) werden bei 330 und 345 cm^{-1} gefunden. Das entspricht den zwei unterschiedlichen Antimon-Umgebungen dieser Verbindung. Die intensiven Sb-S-Moden sind gegenüber isolierten Sb_xS_y -Einheiten zu kleineren Wellenzahlen verschoben (vgl. Kapitel 4.2 und 4.3) [53,125]. In dem $[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{4-}$ -Anion werden drei SbS_3 -Pyramiden und ein SbS_4 -Tetraeder beobachtet. Die Resonanz bei 345 cm^{-1} kann dem SbS_4 -Tetraeder und die Resonanz bei 330 cm^{-1} den SbS_3 -Einheiten zugeordnet werden. Dies stimmt mit den Angaben für SbS_4 -Tetraeder in $\text{Rb}_2\text{Au}_6\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ [141] mit 347 cm^{-1} gut überein. Von den Schwingungen der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen treten die C-C- und C-N-Valenzschwingungen im IR-Spektrum zwischen 900 bis 1200 cm^{-1} auf, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden sind im Bereich zwischen 1400 bis 1600 cm^{-1} zu finden und die Ni-N-Valenzen liegen in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} [123,124].

4.4.4 Hochdruckuntersuchungen an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$

Experiment 1 (Abb. 4.4.11 oben):

Das bei den thermischen Abbaureaktionen beobachtete kristalline Intermediat könnte schichtartig aufgebaut sein (Kapitel 4.4.1, 4.4.2). Experimente unter hohen Drücken sind eventuell geeignet, dieses Intermediat zu erzwingen. $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ wurde in einen Bornitridtiegel überführt und anschließend langsam bis zu einem Druck von 20 kbar (ca. 29 t) komprimiert. Anschließend wurde innerhalb von 10 Min. auf 300 °C erhitzt und die Reaktionstemperatur 30 Min. beibehalten. Nach dem Abkühlen wurde langsam auf Normaldruck entspannt. Das so erhaltene Produkt wurde röntgenographisch untersucht. In dem XPD können alle Reflexe der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ Verbindung identifiziert werden. Die Elementaranalyse ergab: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C:13, H: 3.4, N:11, S: 21. $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 14.3, H: 4.2, N: 13.0, S: 22.0.

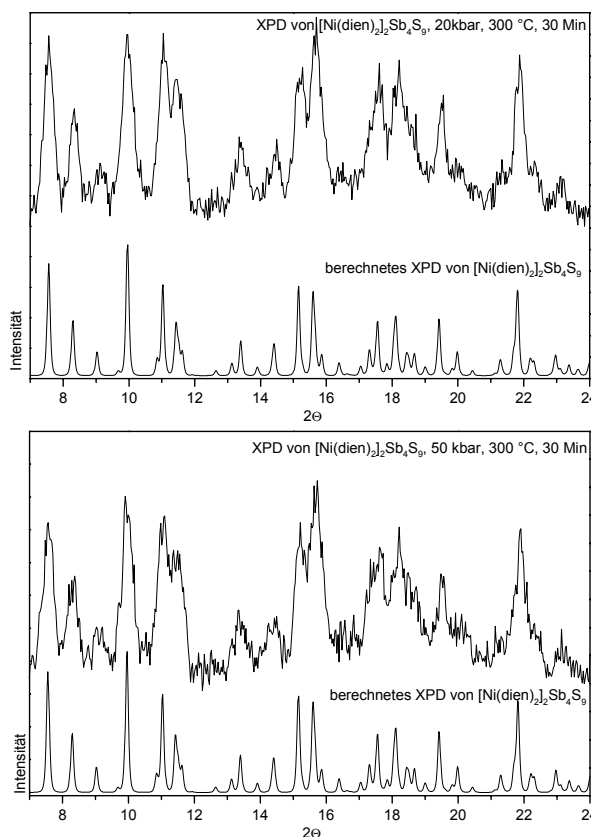


Abb. 4.4.11 XPD's der gepressten Proben im Vergleich mit den berechneten von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$. Oben 20 kbar. Unten 50 kbar

Experiment 2 (Abb. 4.4.11 unten):

Die zweite Probe wurde in einem BN-Tiegel langsam bis auf einen Druck von 50 kbar (68 t) komprimiert. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb von 10 Min. auf 300 °C erhöht und 30 Min. beibehalten. Nach dem Abkühlen wurde langsam auf Normaldruck entspannt und das Produkt röntgenographisch charakterisiert. Nach diesem Versuch lassen sich nur die Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ zuordnen. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C:13.3, H: 3.2, N:11.0, S: 21.4. In dem Diffraktogramm beider Proben wird eine Verbreiterung der Reflexe beobachtet, welches darauf hinweist, daß die Teilchengröße abnimmt. Es haben sich keine Hinweise auf eine neue kristalline Verbindung ergeben. Da in abgeschlossenen Gefäßen gearbeitet und ein hoher Druck angelegt wurde, konnte die Zersetzung der Substanz unterdrückt worden sein. Die Verbindung ist druck- bzw. temperaturstabil bis 300 °C und 50 kbar.

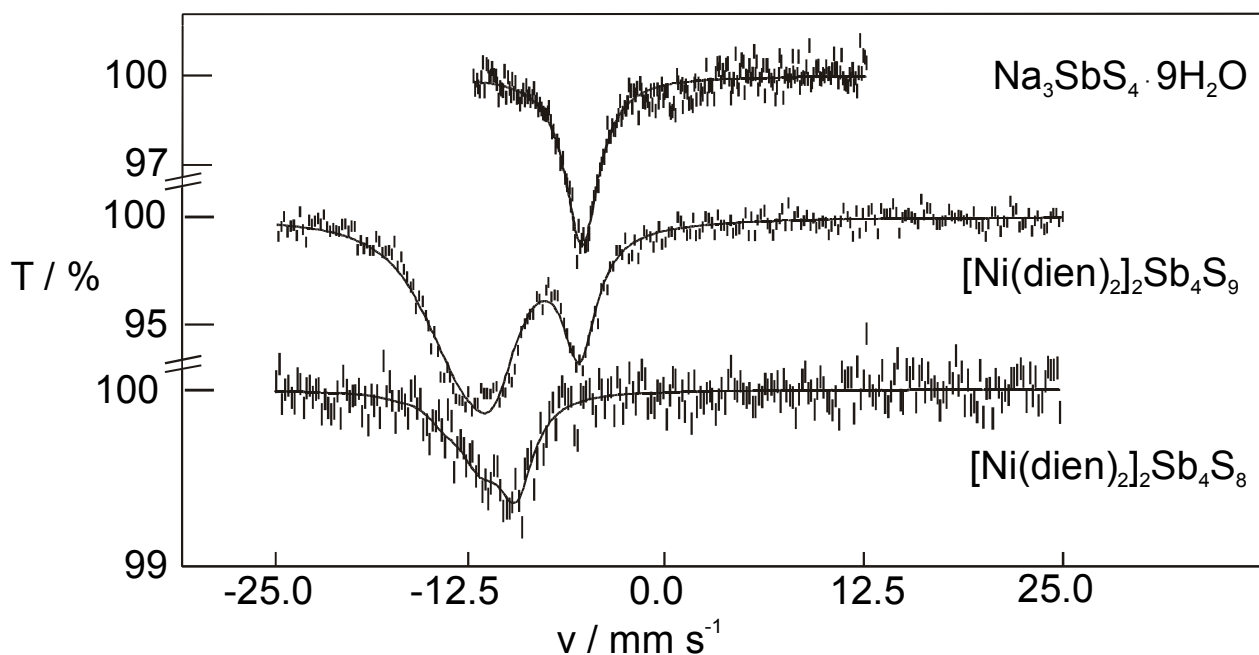
4.4.5 Mößbauer Untersuchungen von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ 

Abb. 4.4.12 ^{121}Sb -Mößbauerspektren: oben: $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4.2 K), mitte: $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ (4.2 K), unten: $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ (78 K). Die durchgezogene Linie ist die gefittete Kurve

In Abb. 4.4.12 sind die Mößbauerspektren von $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [126], $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ und von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ dargestellt. Die Probenvorbereitung erfolgte wie schon in Kapitel 4.3.1 beschrieben. In Tabelle 4.4.6 sind die Hyperfeinparameter, welche durch eine Anpassung an die Mößbauerspektren erhalten wurden, zusammengefaßt [129]. In den Spektren von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ werden Beiträge beider Spezies (Sb^{III} , Sb^{V}) mit Werten für die Isomerieverschiebung von -5.7 und -12.5 mm/s gefunden. Eine Zunahme der Isomerieverschiebung entspricht einer Verringerung der s-Elektronendichte und somit einer Erhöhung der Oxidationsstufe. Die Absorption bei -12.5 mm/s kann der Sb^{III} -Spezies zugeordnet werden. Die Bande mit einer Isomerieverschiebung von -5.7 mm/s kann Sb^{V} zugeordnet werden.

Verbindung	IS(± 0.2)	QS(± 0.4)	Γ (± 0.2)	Wertigkeit
$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-5.5	0.0	2.6	Sb^{V}
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$	-5.7	0.0	2.6	Sb^{V}
	-12.5	-14.3	3.8	Sb^{III}
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	-11.0	-15.9	2.7	Sb^{III}

Tab. 4.4.6 ^{121}Sb -Mößbauer Isomerishifts (IS), Quadrupolaufspaltung (QS) und Linienbreiten (Γ). Alle Angaben in mm/s

4.5 Synthese und Struktur von $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ TM = Fe, Ni

Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ I wurde bei der solvothermalen Reaktion von 1 mmol Fe (0.058 g), 1 mmol Sb (0.121 g) und 3 mmol S (0.096 g) in 10 ml einer 50 %igen wäßrigen dien-Lösung bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C nach sechs Tagen in Form von dunkelroten Kristallen erhalten. Diese wurden mit Wasser und Aceton in einem Ultraschallbad gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 60 % bezogen auf Nickel. Die Verbindung ist in Wasser, Aceton und an der Luft stabil. Die Zusammensetzung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 6.9, H: 1.9, N: 6.0, S: 23.3; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 7.3, H: 2.0, N: 6.3, S: 24.4. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ II konnte unter verschiedenen Synthesebedingungen dargestellt werden. Erstmals gelang die Synthese bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:3 mmol (Ni: 0.058 g, Sb: 0.121 g, S: 0.096 g) in 10 ml einer 10%igen wäßrigen dien-Lösung bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C (fünf Tage). Das rote Produkt wurde mit Aceton und Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug ca. 20 % bezogen auf Nickel. Die Verbindung ist in Wasser, Aceton und an der Luft stabil. Die Zusammensetzung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Die Elementaranalyse ergab: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 7.1, H: 1.9, N: 6.1, S: 23.8; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 7.3, H: 2.0, N: 6.4, S: 24.4. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

Weitere Synthesen im Ni-Sb-S-dien-System mit unterschiedlichen Konzentrationen des Amins sowie verschiedenen Lösungsmittelmengen führten ebenfalls zu II. Die Temperatur bei diesen Versuchen wurde mit $T = 140$ °C konstant gehalten, die Eduktmenge betrug bei allen Synthesen 1 mmol Ni, 1 mmol Sb, 3 mmol S. Bei einer Lösungsmittelmenge von 2 ml (Konz.: 10 - 20 % wäßriger dien-Lösung) wird II innerhalb von 10 Tagen gebildet. Bei Verwendung von 3 ml dien-Lösung (Konz.: 10 - 30 %) tritt II innerhalb von fünf Tagen auf.

4. Verbindungen mit [TM(dien)₂]ⁿ⁺-Kationen

In dem Lösungsmittelbereich von 4-8 ml (konz.: 10 - 30 %ig) wird **II** innerhalb von vier Tagen gebildet, bei 10 ml (Konzentrationsbereich: 10 - 40 %ig) innerhalb von sechs Tagen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß [Ni(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O im niedrigen Konzentrationsbereich und unabhängig von der Lösungsmittelmenge darstellbar ist.

Zusätzlich wurden Synthesen mit verschiedenen Eduktquellen vorgenommen, um zu untersuchen, ob die Oxidation von Ni⁰ zu Ni²⁺ für die Bildung des ²⁻[Sb₆S₁₀]²⁻-Anions wichtig ist.

Bei der Reaktion von 1 mmol NiCl₂·6H₂O [142] (0.537 g), 1 mmol Sb (0.121 g) und 3 mmol S (0.096 g) in einer 10 ml dien-Lösung (20 - 40 %ig wässrig) wurde nach sieben Tagen [Ni(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O erhalten (T = 140 °C). Versuche mit [Ni(dien)₂]Cl₂·H₂O [24] im Verhältnis von 1:1:3 mmol in 10 ml (10 - 30%igen) wässriger dien-Lösung (T = 140 °C) führten ebenfalls zur Bildung von **II**.

Als Nebenphase konnte bei nahezu allen Synthesen die Schichtverbindung [Ni(dien)₂]Sb₄S₇·H₂O (Kapitel 4.6) identifiziert werden.

Die Schichtverbindungen [Fe(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O **I** und [Ni(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O **II** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 4.5.1).

	I	II		I	II
RG	C2/c	C2/c	a[Å]	33.789(3)	33.595(7)
Z	8	8	b[Å]	8.5697(4)	8.536(2)
V[Å ³]	6270.3(7)	6218(2)	c[Å]	24.619(2)	24.651(5)
			β[°]	118.411(8)	118.41(3)
Gemessene Reflexe	26684	9979	Unabhängige Reflexe	7061	6759
Unabhängige Reflexe mit F _o >4σ(F _o)	6304	5607	Parameter	287	287
R1 für alle Reflexe	0.0253	0.0377	R1 mit F _o >4σ(F _o)	0.0209	0.0235
wR2 für alle Reflexe	0.0524	0.0654	wR2 mit F _o >4σ(F _o)	0.0508	0.0614
GooF für alle Reflexe	1.013	1.015			

Tab. 4.5.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von [TM(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O TM = Fe, Ni. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

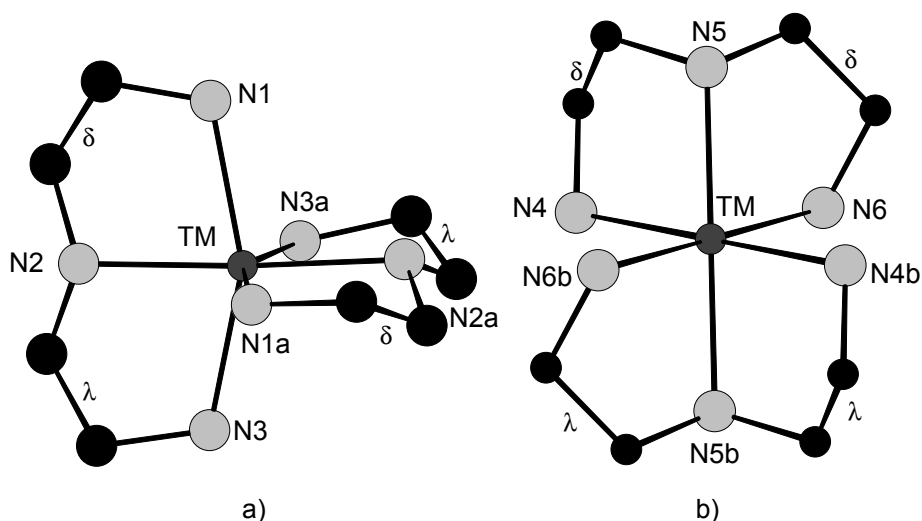


Abb. 4.5.1 Struktur der $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen in $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (TM = Fe, Ni), a) *mer*- und b) *fac*-Kation mit Atomnumerierung. Die H-Atome wurden weggelassen. Symmetrieeoperationen: ^a1-x, y, 1.5-z; ^b1.5-x, 1.5-y, 1-z

In den Verbindungen I und II werden jeweils zwei kristallographisch unabhängige $[\text{TM}]^{2+}$ -Kationen gefunden. Diese werden von chelatisierenden dien-Molekülen koordiniert, so daß eine leicht verzerrt oktaedrische Koordination gebildet wird. Das *mer*- bzw. *fac*- $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation, die in ihrer Konformation verschieden sind (*mer*- $\delta\lambda$ - $\delta\lambda$ - $[\text{TM}(1)(\text{dien})_2]^{2+}$ - bzw. *fac*- $\delta\delta$ - $\lambda\lambda$ - $[\text{TM}(2)(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation), sind in Abbildung 4.5.1 dargestellt.

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
$[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (I)		$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (II)	
Fe(1)-N(1)	2.203(4)	Ni(1)-N(1)	2.123(4)
Fe(1)-N(2)	2.185(3)	Ni(1)-N(2)	2.087(4)
Fe(1)-N(3)	2.236(4)	Ni(1)-N(3)	2.167(5)
Fe(2)-N(4)	2.257(3)	Ni(2)-N(4)	2.150(4)
Fe(2)-N(5)	2.228(3)	Ni(2)-N(5)	2.132(3)
Fe(2)-N(6)	2.187(3)	Ni(2)-N(6)	2.120(3)
N(1)-Fe(1)-N(1) ^a	101.2(3)	N(1)-Ni(1)-N(1) ^a	95.9(3)
N(1)-Fe(1)-N(2)	78.5(2)	N(1)-Ni(1)-N(2)	81.5(2)
N(1) ^a -Fe(1)-N(2)	98.2(2)	N(1) ^a -Ni(1)-N(2)	95.9(2)
N(1)-Fe(1)-N(3)	156.2(2)	N(1)-Ni(1)-N(3)	162.6(2)
N(1) ^a -Fe(1)-N(3)	87.9(2)	N(1) ^a -Ni(1)-N(3)	88.9(3)
N(2) ^a -Fe(1)-N(3)	105.2(1)	N(2) ^a -Ni(1)-N(3)	101.3(2)
N(2)-Fe(1)-N(3)	78.4(1)	N(2)-Ni(1)-N(3)	81.4(2)
N(3)-Fe(1)-N(3) ^a	92.5(4)	N(3)-Ni(1)-N(3) ^a	91.4(4)
N(4)-Fe(2)-N(5)	78.4(1)	N(4)-Ni(2)-N(5)	81.7(2)
N(4) ^b -Fe(2)-N(5)	101.6(1)	N(4) ^b -Ni(2)-N(5)	98.3(1)
N(4)-Fe(2)-N(6)	91.4(1)	N(4)-Ni(2)-N(6)	91.1(2)
N(4) ^b -Fe(2)-N(6)	88.6(1)	N(4) ^b -Ni(2)-N(6)	88.9(2)
N(5)-Fe(2)-N(6)	78.0(1)	N(5)-Ni(2)-N(6)	80.5 (1)
N(5) ^b -Fe(2)-N(6)	101.9(1)	N(5) ^b -Ni(2)-N(6)	99.5 (1)

Tab. 4.5.2 Bindungsabstände und -winkel der $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen, Symmetrieeoperationen: ^a1-x, y, 1.5-z; ^b1.5-x, 1.5-y, 1-z. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Die TM-N-Abstände (Tab. 4.5.2) in **I** reichen von 2.185(3) bis 2.257(3) Å mit den dazugehörigen N-TM-N-Winkeln von 78.0(1) bis 156.2(2)° und in **II** von 2.087(4) bis 2.167(5) Å mit den dazugehörigen N-TM-N-Winkeln von 81.4(2) bis 162.6 (2)° und belegen die Verzerrung der oktaedrischen Koordination, wie sie auch in anderen $[TM(dien)_2]$ -Komplexen beobachtet wird [91,99-111,131,143,144]. Um eine mögliche Abweichung der Geometrie der Kationen in den beiden Verbindungen zu erfassen, wurden die *mer*- bzw. *sfac*-Kationen mit dem Programm OFIT in XP [145] übereinandergelegt. Die mittlere

Abweichung der *mer*- $[Fe(1),Ni(1)(dien)_2]^{2+}$ -Kationen beträgt 0.1306 Å und für die *sfac*- $[Fe(2),Ni(2)(dien)_2]^{2+}$ -Kationen wurde ein Wert von 0.10 Å ermittelt. Das bedeutet, daß die Kationen nicht völlig identisch sind. Ein wichtigen Beitrag zu den Unterschieden kann den unterschiedlichen Ionenradien von Ni^{2+} und Fe^{2+} zugeordnet werden.

Die $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ -Schichtanionen (Abb. 4.5.2) werden aus fünf SbS_3 -Einheiten ($\text{Sb}(1)$ - $\text{Sb}(5)$) und einer SbS_4 -Einheit ($\text{Sb}(6)$) aufgebaut. Die SbS_4 -Einheiten sind in Thioantimonaten nicht außergewöhnlich [58-65,146,152,154] und werden z.B. in den Verbindungen $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ und $\text{Cs}_5\text{Sb}_8\text{S}_{18}(\text{HCO}_3)$ gefunden (vgl. Kapitel 3.1.1). Vier SbS_3 -Pyramiden ($\text{Sb}(1)$ - $\text{Sb}(4)$) sind über gemeinsame Ecken verknüpft und bilden einen Sb_4S_4 -Heteroring (vgl. Kapitel 3.1.2). Eine Sb_2S_6 -Einheit, welche aus zwei kantenverknüpften $\text{Sb}(6)\text{S}_4$ -Baugruppen gebildet wird, ist über das S(8)-Atom an die $\text{Sb}(5)\text{S}_3$ -Pyramide gebunden. Dadurch entsteht eine Sb_3S_8 -Gruppe. Diese ist unter Bildung eines weiteren Heteroringes (Sb_5S_5) als SBU über S(6) und S(10)^b an den Sb_4S_4 -Ring gebunden. Durch diese Verknüpfungsmuster entstehen verschiedene SBU-Baugruppen, wie Sb_2S_2^- , Sb_4S_4^- , Sb_5S_5^- und $\text{Sb}_{16}\text{S}_{16}^-$ -Heteroringe (Abb. 4.5.3). In dem Sb_4S_4 -Ring variieren die Sb-S-Abstände in **I** zwischen 2.4331(8) und 2.5075(8) Å (Tab. 4.5.3) mit den dazugehörigen S-Sb-S-Winkeln von 81.83(3) bis 99.76(3)° und in **II** liegen die analogen Sb-S-Abstände zwischen 2.434(1) und 2.514(1) Å [11,52-54,147,148,149,150,152].

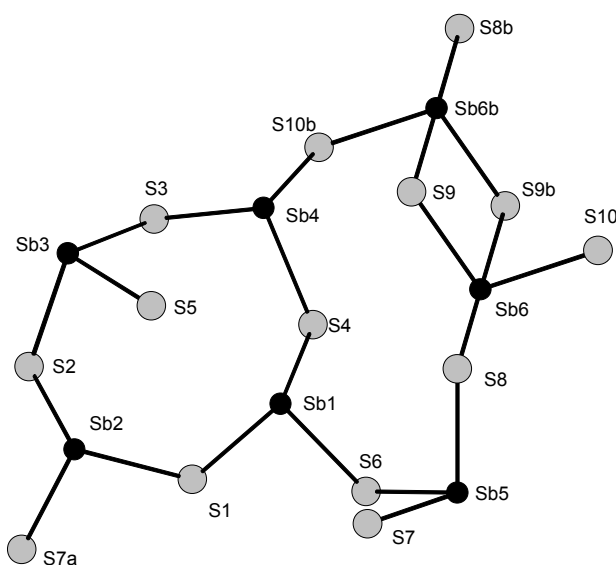


Abb. 4.5.2 Die Kondensation zweier SBU-Einheiten: Sb_4S_4^- - und Sb_5S_5^- -Heteroringes in $[TM(dien)_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ mit Atomnumerierung. Symmetrieeoperationen: ^a1.5-x, -0.5+y, 1.5-z; ^b1-x, 2-y, 1-z

Die S-Sb-S-Winkel reichen von $81.63(4)$ bis $100.20(4)^\circ$ (II). Die terminalen Sb-S-Abstände in der Sb_4S_8 -Einheit variieren in I von $2.3920(8)$ bis $2.5023(8)$ Å und in II von $2.398(1)$ bis $2.508(1)$ Å. Die Sb-S-Abstände in der Sb_2S_6 -Gruppe reichen in I von $2.3976(8)$ bis $2.5209(8)$ Å und in II von $2.402(1)$ bis $2.517(1)$ Å, mit den dazugehörigen S-Sb-S-Winkeln in I von $88.38(3)$ bis $177.81(2)^\circ$ und in II von $88.90(4)$ bis $179.04(3)^\circ$ [11,52-54,147,148,149,150,152]. In der SbS_4 -Gruppe sind die *trans*-ständigen Sb-S-Bindungen (Tab. 4.5.3) verlängert [58-65,146,152,154]: I: Sb(6)-S(8): $2.71111(9)$ Å, Sb(6)-S(9)^b: $2.7522(8)$ Å; II: Sb(6)-S(8): $2.705(1)$ Å, Sb(6)-S(9)^b: $2.776(1)$ Å siehe auch Kapitel 3.1.1).

4. Verbindungen mit [TM(dien)₂]ⁿ⁺-Kationen

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [Fe(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O			
Sb(1)-S(1)	2.4562(7)	Sb(1)-S(4)	2.4331(8)
Sb(1)-S(6)	2.5023(8)	Sb(2)-S(1)	2.4405(8)
Sb(2)-S(2)	2.4560(8)	Sb(2)-S(7) ^a	2.5014(8)
Sb(3)-S(2)	2.4725(7)	Sb(3)-S(3)	2.4691(9)
Sb(3)-S(5)	2.3920(8)	Sb(4)-S(3)	2.5075(8)
Sb(4)-S(4)	2.4594(8)	Sb(4)-S(10) ^b	2.4491(8)
Sb(5)-S(6)	2.4283(8)	Sb(5)-S(7)	2.5209(8)
Sb(5)-S(8)	2.3976(8)	Sb(6)-S(8)	2.7111(9)
Sb(6)-S(9)	2.4131(8)	Sb(6)-S(9) ^b	2.7522(8)
Sb(6)-S(10)	2.4824(8)		
S(1)-Sb(1)-S(4)	98.88(3)	S(1)-Sb(1)-S(6)	81.83(3)
S(4)-Sb(1)-S(6)	86.15(3)	S(1)-Sb(2)-S(2)	99.76(3)
S(1)-Sb(2)-S(7) ^a	88.63(3)	S(2)-Sb(2)-S(7) ^a	87.63(2)
S(2)-Sb(3)-S(3)	95.86(3)	S(2)-Sb(3)-S(5)	96.51(3)
S(3)-Sb(3)-S(5)	98.40(3)	S(3)-Sb(4)-S(4)	94.93(3)
S(3)-Sb(4)-S(10) ^b	85.50(3)	S(4)-Sb(4)-S(10) ^b	92.37(3)
S(6)-Sb(5)-S(7)	92.97(3)	S(6)-Sb(5)-S(8)	101.38(3)
S(7)-Sb(5)-S(8)	91.26(3)	S(8)-Sb(6)-S(9)	89.44(3)
S(8)-Sb(6)-S(9) ^b	177.81(2)	S(8)-Sb(6)-S(10)	88.38(3)
S(9)-Sb(6)-S(9) ^b	88.87(3)	S(9)-Sb(6)-S(10)	95.55(3)
S(9) ^b -Sb(6)-S(10)	90.41(3)		
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [Ni(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O			
Sb(1)-S(1)	2.457(1)	Sb(1)-S(4)	2.434(1)
Sb(1)-S(6)	2.508(1)	Sb(2)-S(1)	2.444(1)
Sb(2)-S(2)	2.459(1)	Sb(2)-S(7) ^a	2.505(1)
Sb(3)-S(2)	2.471(1)	Sb(3)-S(3)	2.467(1)
Sb(3)-S(5)	2.398(1)	Sb(4)-S(3)	2.514(1)
Sb(4)-S(4)	2.456(1)	Sb(4)-S(10) ^b	2.449(1)
Sb(5)-S(6)	2.430(1)	Sb(5)-S(7)	2.517(1)
Sb(5)-S(8)	2.402(1)	Sb(6)-S(8)	2.705(1)
Sb(6)-S(9)	2.418(1)	Sb(6)-S(9) ^b	2.776(1)
Sb(6)-S(10)	2.490(1)		
S(1)-Sb(1)-S(4)	98.55(4)	S(1)-Sb(1)-S(6)	81.63(4)
S(4)-Sb(1)-S(6)	85.40(4)	S(1)-Sb(2)-S(2)	100.20(4)
S(1)-Sb(2)-S(7) ^a	88.22(4)	S(2)-Sb(2)-S(7) ^a	87.02(5)
S(2)-Sb(3)-S(3)	95.63(5)	S(2)-Sb(3)-S(5)	96.94(4)
S(3)-Sb(3)-S(5)	98.35(4)	S(3)-Sb(4)-S(4)	93.99(4)
S(3)-Sb(4)-S(10) ^b	85.57(4)	S(4)-Sb(4)-S(10) ^b	92.22(5)
S(6)-Sb(5)-S(7)	92.94(4)	S(6)-Sb(5)-S(8)	101.36(5)
S(7)-Sb(5)-S(8)	90.91(5)	S(8)-Sb(6)-S(9)	90.03(4)
S(8)-Sb(6)-S(9) ^b	179.04(3)	S(8)-Sb(6)-S(10)	88.90(4)
S(9)-Sb(6)-S(9) ^b	89.45(4)	S(9)-Sb(6)-S(10)	95.27(4)
S(9) ^b -Sb(6)-S(10)	90.34(4)		

Tab. 4.5.3 Bindungslängen und -winkel in [TM(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O,
Symmetrieeoperationen: ^a1.5-x, -0.5+y, 1.5-z; ^b1-x, 2-y, 1-z.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

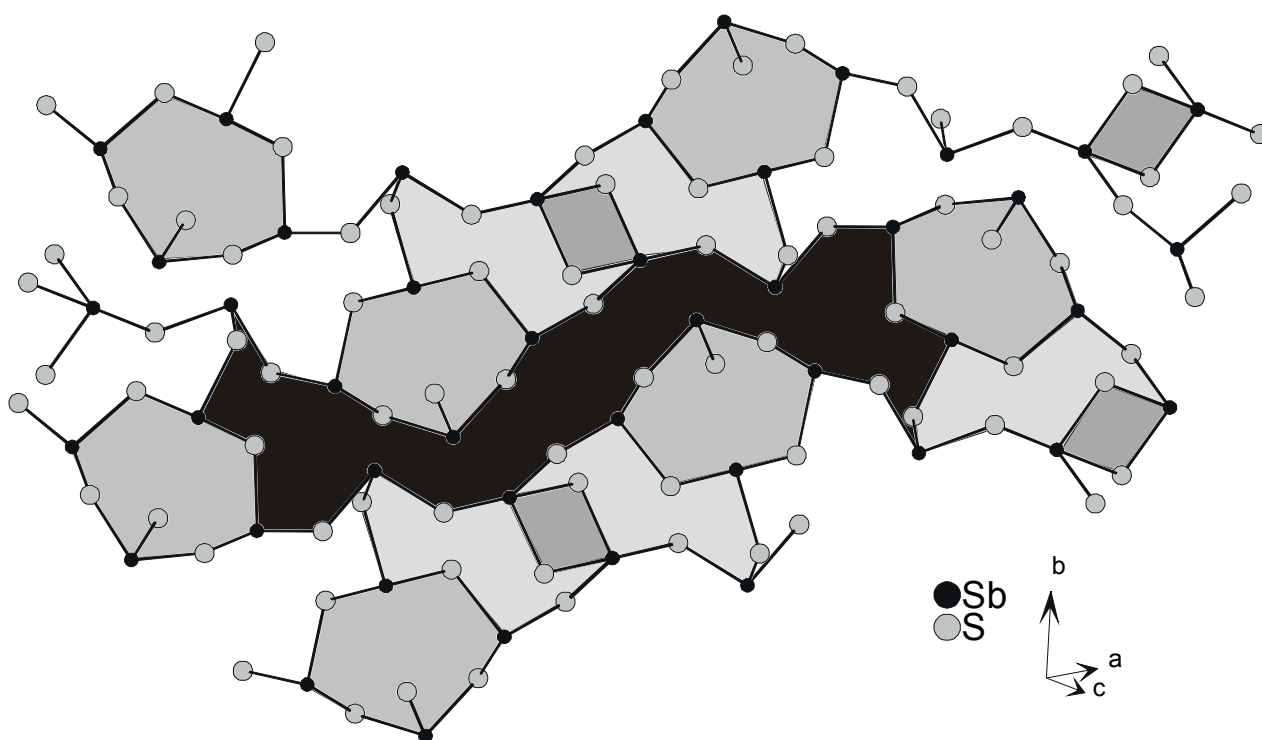


Abb. 4.5.3 Das $\infty [\text{Sb}_6\text{S}_{10}^{2-}]$ -Schichtanion mit Sb_2S_2 -, Sb_4S_4 -, Sb_5S_5 - und $\text{Sb}_{16}\text{S}_{16}$ -Heteroringen

Eine weitere Beschreibung der $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ -Verbindungen (TM = Fe, Ni) kann über die Kondensation verschiedener Sb_xS_x -Heteroringe (Abb. 4.5.2), die aus unterschiedlichen Verknüpfungsarten der SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten gebildet werden, erfolgen. Die Eckenverknüpfung der SbS_3 -Pyramiden ($\text{Sb}(1)\text{S}_3$, $\text{Sb}(4)\text{S}_3$), führt zur Bildung eines gewellten Sb_4S_4 -Ringes (Abb. 4.5.2). Eine zweite Baueinheit, Sb_3S_8 , wird aus zwei kantenverknüpften SbS_4 -Einheiten ($\text{Sb}(6)$, $\text{Sb}(6)^b$) und aus Eckenverknüpfung einer $\text{Sb}(5)\text{S}_3$ -Pyramide gebildet. Die zwei $\text{Sb}(6)\text{S}_4$ -Einheiten erzeugen durch die Symmetrieoperation einen Sb_2S_2 -Heteroring [13,67,82,89,95,153]. Als Ergebnis der Kondensation der Sb_3S_8 -Einheit und des Sb_4S_4 -Ringes über zwei S-Atome (S(6) und S(10a)) wird der Sb_5S_5 -Heteroring gebildet ($\text{Sb}(1)$, $\text{Sb}(4)$, $\text{Sb}(5)$, $\text{Sb}(6)$, Abb. 4.5.2). Infolge des Inversionszentrums, welches sich zwischen den zwei $\text{Sb}(6)\text{S}_4$ -Einheiten befindet, wird eine Abfolge verschiedener kondensierter Heteroringe in der Reihenfolge - Sb_4S_4 - Sb_5S_5 - Sb_2S_2 - Sb_5S_5 - Sb_4S_4 - gebildet (Abb. 4.5.3). Der Aufbau des endgültigen Anions erfolgt durch die Eckenverknüpfung der kondensierten Ringsysteme über das S(7)-Atom. Die spezielle Anordnung der kleineren Sb_xS_x -Ringe und deren Kondensation führt zur Bildung des großen $\text{Sb}_{16}\text{S}_{16}$ -Heterorings (unterlegte Fläche in Abb. 4.5.3) mit einem Durchmesser von $18.862 \cdot 3.507 \text{ \AA}$ (gemessen von Koordinate zu Koordinate).

4. Verbindungen mit $[TM(dien)_2]^{n+}$ -Kationen

Die Schichten sind in der (-101)-Ebene angeordnet und senkrecht zu [110] gestapelt (Abb. 4.5.4). Die Kationen und das Wasser-Molekül befinden sich zwischen den Schichten. Auf diese Weise wird eine „sandwichartige“ Abfolge -Anion-Kation-Anion- erreicht. Zwischen den H-Atomen der $[TM(dien)_2]^{2+}$ -Komplexe und den S-Atomen des Schichtanions werden in I und II jeweils neun intermolekulare H...S-Kontakte gefunden (Tab. 4.5.4). Die H...S-Abstände reichen von 2.460 Å (H3N...S(8)) bis 2.959 Å (H10N...S(2)) mit Winkeln von 121.13° (N(6)-H9N...S(4)) bis 175.46° (N(2)-H3N...S(8)) in I und in II von 2.458 Å (H3N...S(8)) bis 2.971 Å (H9N...S(4)) mit den dazugehörigen Winkeln von 115.94° (N(1)-H1N...S(8)) bis 177.07° (N(2)-H3N...S(8)).

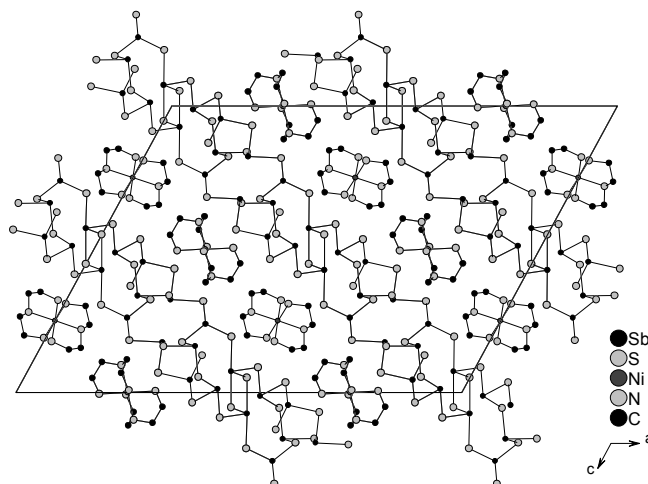


Abb. 4.5.4 Die Anordnung von $[TM(dien)_2]Sb_6S_{10} \cdot 0.5H_2O$. Die H-Atome der Kationen und das Wasser-Molekül sind nicht abgebildet

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
[Fe(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O					
N1-H1N	0.900	2.361	161.21	3.226	O [-x+1, y+1, -z+3/2]
N3-H4N	0.900	2.185	157.36	3.036	O
N5-H8N	0.910	2.922	131.21	3.588	S(1)
N6-H9N	0.900	2.830	131.61	3.493	S(1) [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N4-H6N	0.900	2.553	149.54	3.360	S(2) [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N6-H10N	0.900	2.959	149.17	3.760	S(2) [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N3-H5N	0.900	2.792	160.47	3.652	S(3) [-x+1, -y+1, -z+1]
N6-H9N	0.900	2.898	121.13	3.451	S(4) [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N5-H8N	0.910	2.740	153.55	3.578	S(7) [-x+3/2, y-1/2, -z+3/2]
N2-H3N	0.910	2.460	175.46	3.368	S(8)
N1-H2N	0.900	2.573	158.67	3.427	S(9) [-x+1, y, -z+3/2]
[Ni(dien)₂]Sb₆S₁₀·0.5H₂O					
N1-H1N	0.900	2.219	163.90	3.093	O [-x+1, y+1, -z+3/2]
N3-H4N	0.900	2.200	149.71	3.012	O
N5-H8N	0.910	2.879	133.57	3.568	S(1)
N6-H9N	0.900	2.825	129.05	3.463	S(1) [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N4-H6N	0.900	2.512	153.54	3.342	S(2) [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N3-H5N	0.900	2.794	156.06	3.635	S(3) [-x+1, -y+1, -z+1]
N6-H9N	0.900	2.971	116.73	3.470	S(4) [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N5-H8N	0.910	2.746	150.79	3.568	S(7) [-x+3/2, y-1/2, -z+3/2]
N2-H3N	0.910	2.458	177.07	3.367	S(8)
N1-H1N	0.900	2.940	115.94	3.431	S(8) [-x+1, y, -z+3/2]
N1-H2N	0.900	2.614	161.33	3.478	S(9) [-x+1, y, -z+3/2]

Tab. 4.5.4 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen.
Positionierung der H-Atome: 0.91 Å sekundäre Aminogruppen; 0.9 Å primäre Aminogruppen.
Symmetrieeoperationen in Klammern

4. Verbindungen mit $[TM(dien)_2]^{n+}$ -Kationen

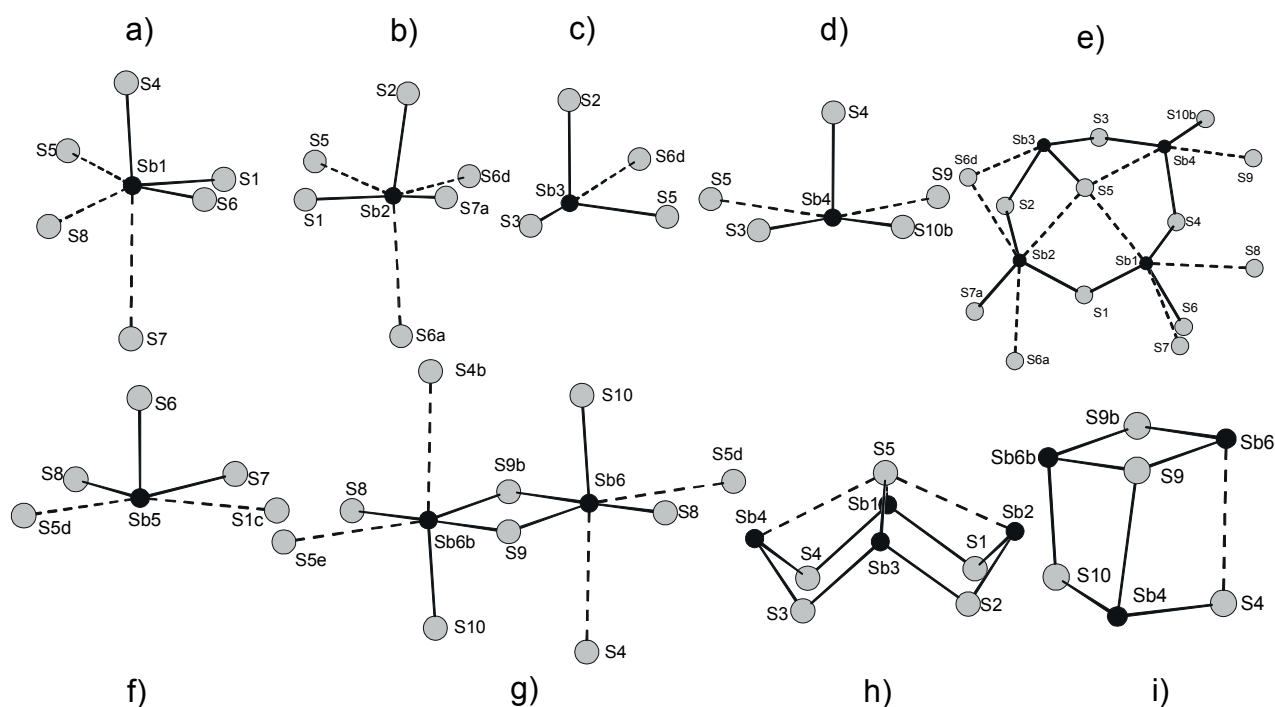


Abb. 4.5.5 Die Umgebung der Sb-Atome mit verlängerten Sb-S-Bindungen (gestrichelte Bindungen). Die Symmetrieoperationen sind in Tab. 4.5.5

Die Sb-Atome erweitern ihre Koordinationssphäre mit sekundären Kontakten zu S-Atomen. Die verlängerten Sb-S-Abstände in I und II variieren zwischen 3.0567(8) und 3.7462(9) Å (Abb. 4.5.5, Tab. 4.5.5). Die Sb-Atome des Sb_4S_4 -Rings bilden insgesamt neun sekundäre Sb-S-Bindungen aus (Abb. 4.5.5e, Sb(1)-Sb(4)). Die Sb(1)-, Sb(2)- und Sb(6)-Atome haben sechs S-Nachbarn und bilden eine verzerrt oktaedrische Umgebung (Abb. 4.5.5a,b,g). Wird das s^2 Lone-pair in die Beschreibung mit einbezogen, kann die Umgebung um Sb(3) als ψ -trigonalbipyramidal (ψ - SbS_4) angesehen werden (Abb. 4.5.5c). Die Sb(4)- und Sb(5)-Atome haben zwei weitere S-Nachbarn und bilden eine ψ -oktaedrische Koordination aus (Abb. 4.5.5d,f). Unter Berücksichtigung der sekundären Sb-S-Bindungen werden verschiedene SBU's gebildet: ein Sb_3S_4 -Halbwürfel (Abb. 4.5.5i); eine sogenannte Krone (Abb. 4.5.5h), die vier Sb- und fünf S-Atomen enthält und ein Doppeloktaeder (Abb. 4.5.5g), der aus zwei verzerrten $Sb(6)S_6$ -Einheiten (Sb_2S_{10}) gebildet wird.

Sekundäre Kontakte [Å]		
	I	II
Sb(1)-S(5)	3.1130(9)	3.088(1)
Sb(1)-S(7)	3.7277(9)	3.720(1)
Sb(1)-S(8)	3.629(1)	3.628(2)
Sb(2)-S(5)	3.1651(8)	3.160(1)
Sb(2)-S(6) ^d	3.5850(8)	3.541(1)
Sb(2)-S(6) ^a	3.5355(9)	3.510(2)
Sb(3)-S(6) ^d	3.5048(9)	3.561(2)
Sb(4)-S(5)	3.3124(9)	3.323(2)
Sb(4)-S(9)	3.0567(8)	3.061(1)
Sb(5)-S(1) ^c	3.5424(8)	3.507(2)
Sb(5)-S(5) ^d	3.3102(8)	3.336(1)
Sb(6)-S(4) ^d	3.3624(8)	3.340(1)
Sb(6)-S(5) ^{d,e}	3.7462(9)	3.707(1)
Symmetrieoperationen: ^a 1.5-x, -0.5+y, 1.5-z; ^b 1-x, 2-y, 1-z; ^c 1.5-x, 0.5+y, 1.5-z; ^d x, 1+y, z; ^e 1-x, 1-y, 1-z		

Tab. 4.5.5 Verlängerte Sb-S-Abstände.

Geschätzte Standardabweichung in Klammern

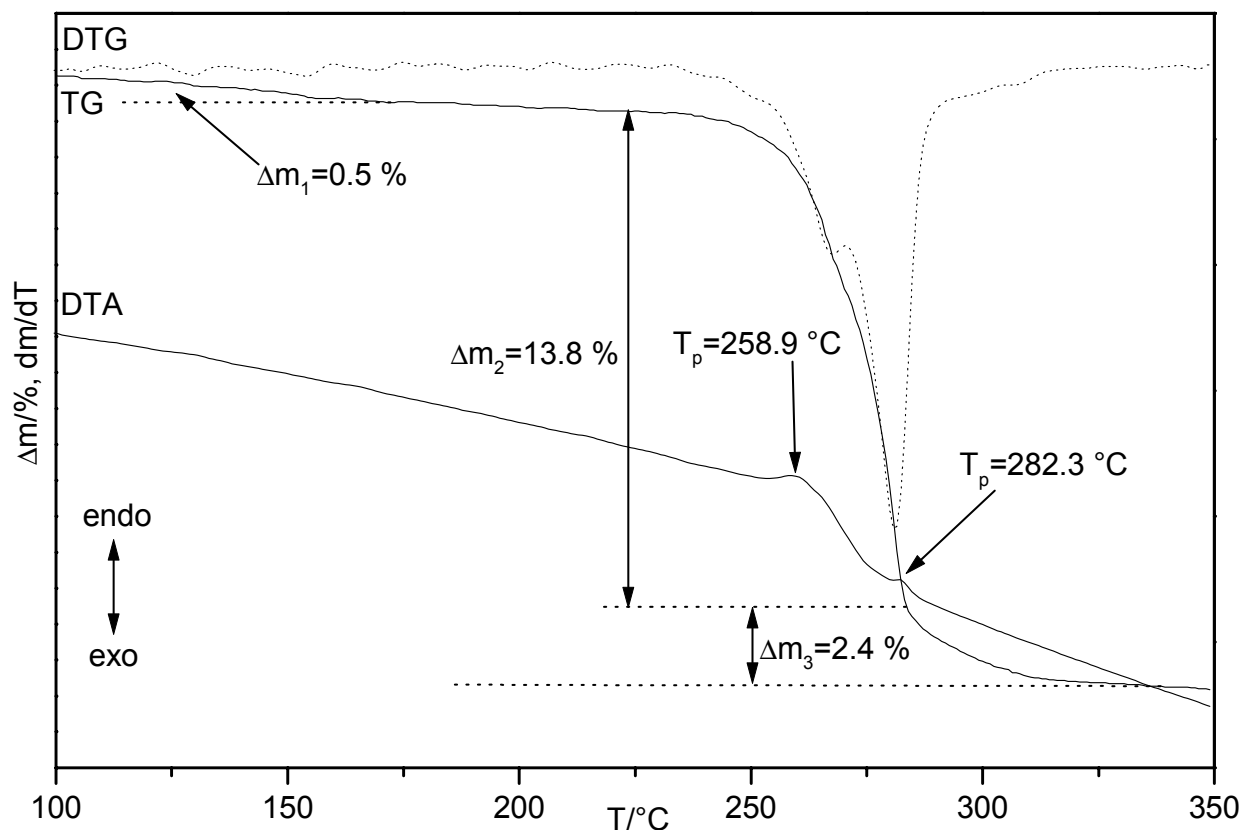
4.5.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ TM = Fe, NiThermische Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 

Abb. 4.5.6 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
 (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min.
 Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 21.61 mg) T_p = Peaktemperatur in $^\circ\text{C}$

Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4.5.6) verliert ihr Kristallwasser „schleichend“ ohne Signal in der DTA-Kurve im Bereich von 100 bis 170 $^\circ\text{C}$. Die simultan aufgezeichnete MS weist ein sehr schwaches breites Signal mit der Masse $m/z = 18$ in diesem Temperaturbereich auf (Abb. 4.5.7). Der experimentell ermittelte Massenverlust für das Kristallwasser beträgt $-\Delta m_1 = 0.5\%$. Dieser stimmt gut mit dem berechneten Wert von $-\Delta m_{0.5\cdot\text{H}_2\text{O}_{\text{theo}}} = 0.6\%$ überein. Die wasserfreie Verbindung ist dann bis zu einer Temperatur von ca. 225 $^\circ\text{C}$ stabil. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt die Zersetzung in zwei Stufen mit $-\Delta m_2 = 13.8\%$ und $-\Delta m_3 = 2.4\%$. Die Emission wird von zwei sehr schwachen endothermen Signalen bei $T_p = 258.9$ und $T_p = 282.3$ $^\circ\text{C}$ begleitet.

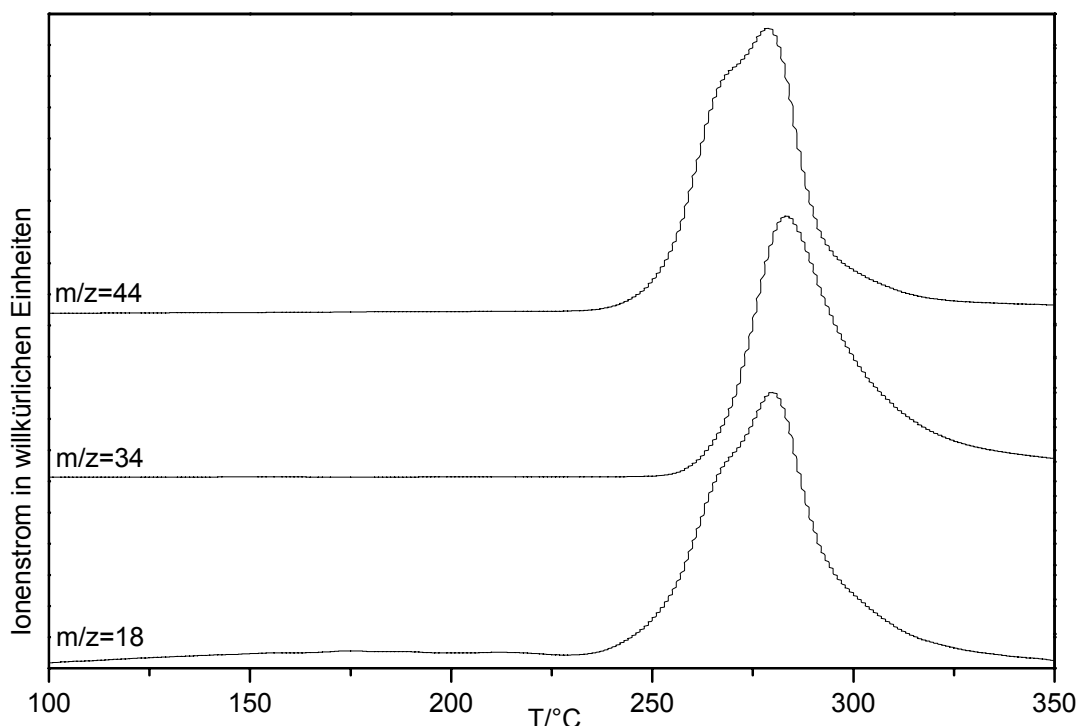


Abb. 4.5.7 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
 (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min.
 Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 21.61 mg).
 m/z 18 = $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{O}$, m/z 34 = H_2S , m/z 44 = dien

Der Massenabbau von $-\Delta m_2 = 13.8 \%$ kann dem Verlust von zwei dien-Liganden zugeordnet werden, da mit der simultan aufgezeichneten MS-Kurve (Abb. 4.5.7) Fragmente der dien-Moleküle ($m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, 44) detektiert werden. Der erwartete Verlust von zwei dien-Liganden beträgt 15.6 %. Die Differenz von 1.8 % deutet darauf hin, daß Fragmente des dien-Liganden in dem Feststoff verbleiben. Der dritte Massenverlust von 2.4 % wird durch die Abgabe eines H_2S -Moleküls verursacht, welches durch Reaktion der organischen Reste (siehe Differenz von 1.8 %) mit S-Atomen des Anions gebildet wird. Im $\text{XPD}_{350^\circ\text{C}}$ des grauen Zersetzungsproduktes konnten FeS , FeSb_2S_4 und Sb_2S_3 identifiziert werden. Im IR-Spektrum konnten keine Schwingungen des dien-Liganden beobachtet werden (Elementaranalyse: $\text{CHN}_{\text{ges.exp}}\%$: 1.71).

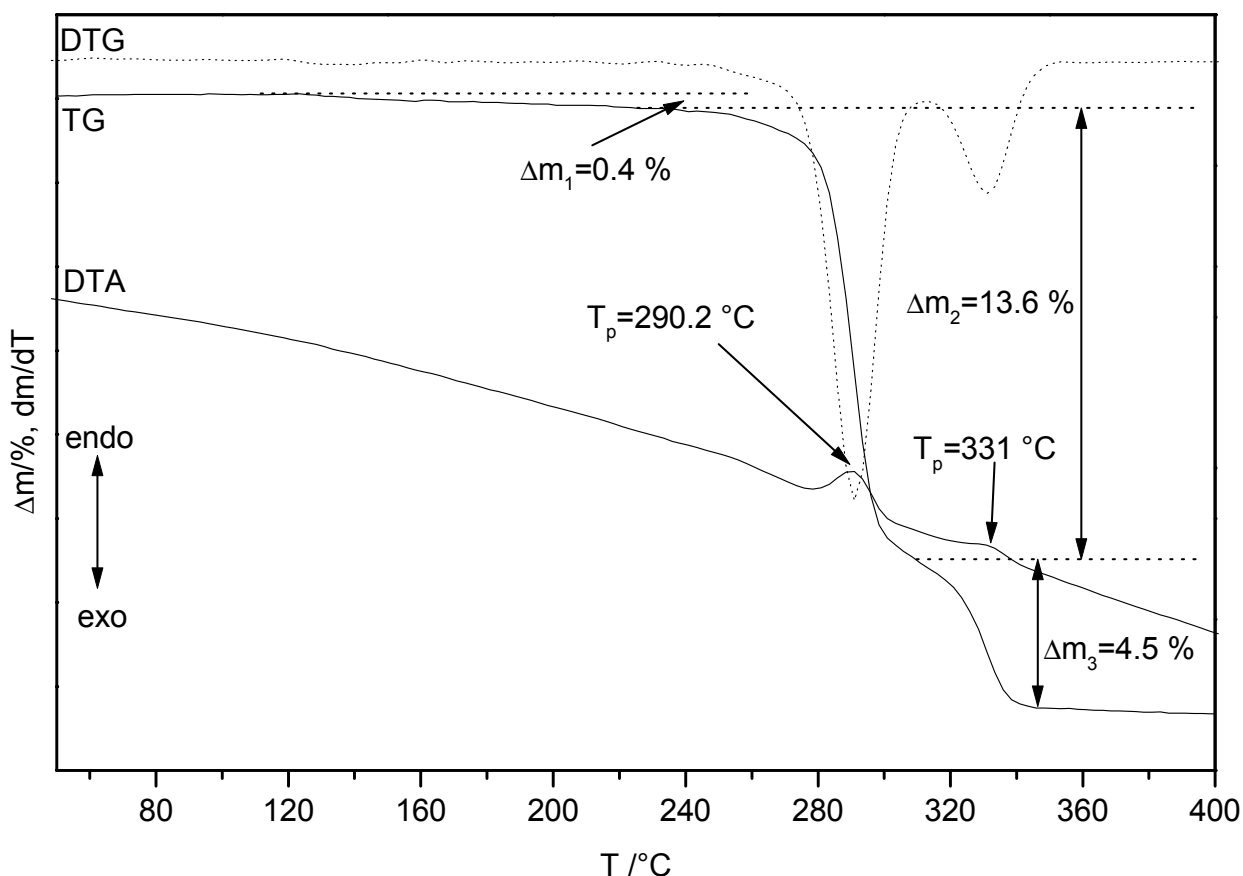
Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 

Abb. 4.5.8 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
 (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min.
 Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 30.95 mg) T_p = Peaktemperatur in $^\circ\text{C}$

$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ verliert ebenfalls „schleichend“ das Kristallwasser in einem Temperaturbereich von 120 - 210 $^\circ\text{C}$ (Abb. 4.5.8) ohne begleitendes Signal in der DTA- bzw. DTG-Kurve. In der MS-Kurve kann H_2O ($m/z = 18$) als ein sehr schwaches breites Signal über diesen Temperaturbereich beobachtet werden (Abb. 4.5.9). Der experimentell ermittelte Massenverlust $-\Delta m_1 = 0.4\%$ stimmt mit dem erwarteten Wert von $-\Delta m_{0.5\cdot\text{H}_2\text{O}_{\text{theo}}} = 0.7\%$ nicht besonders gut überein. Ab $T_{\text{onset}} = 285\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die Zersetzung in zwei Stufen mit $-\Delta m_2 = 13.6\%$ und $-\Delta m_3 = 4.5\%$. Die endothermen Signale bei $T_p = 290.2\text{ }^\circ\text{C}$ und $T_p = 331\text{ }^\circ\text{C}$ begleiten die Zersetzung. Der erste Verlust von 13.6%, der sich über einen Temperaturbereich von 225 - 310 $^\circ\text{C}$ erstreckt, könnte durch die Zersetzung und nachfolgender Emission der dien-Liganden verursacht sein. Der Erwartungswert für die Abgabe von zwei dien-Molekülen beträgt $-\Delta m_{2\cdot\text{dien}_{\text{theo}}} = 15.6\%$.

Wie bei der Eisen-Verbindung beträgt der Unterschied zwischen den experimentell ermittelten und erwarteten Massenverlust 2 %. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß Fragmente der dien-Liganden in dem Zersetzungsprodukt verbleiben. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{400^\circ\text{C}}\%$: C: 1.6, H: 0.4, N: 0.5, S: 25.7. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt Reflexe von NiS, NiSbS und Sb_2S_3 . Die drei Massen ($m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, 34, 44) weisen intensive Signale in einem Temperaturbereich von 250 - 310 °C und ein weniger intensives Signal in einem Temperaturbereich von 310 - 360 °C auf (Abb. 4.5.9). Das bedeutet, daß bei beiden Massenverlusten ($-\Delta m_2 = 13.6$ und $-\Delta m_3 = 4.5$ %) simultan H_2S und dien-Fragmente aus der Verbindung emittiert werden. Der Zersetzungsmechanismus ist also wesentlich komplizierter als auf den ersten Blick angenommen. Um diesen komplizierten Zersetzungsmechanismus besser zu verstehen, wurde ein Temperaturabbruch bei 300 °C vorgenommen. In dem $\text{XPD}_{300^\circ\text{C}}$ konnten Reflexe bei 5.2, 6.4, 8, 16.7, 19.8, 22.9° 2θ beobachtet (Kapitel 4.3, 4.4.1, Abb. 4.4.8) und NiS, NiSbS, NiS_2 und Sb_2S_3 identifiziert werden. Auch bei dieser Temperatur konnten keine Moden des dien-Liganden im IR identifiziert werden.

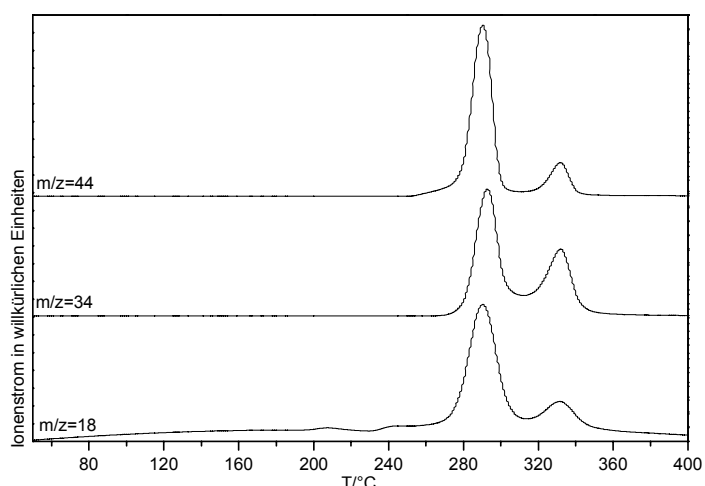
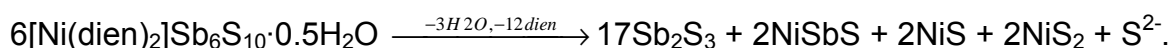


Abb. 4.5.9 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 30.95 mg). m/z 18 = $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{O}$, m/z 34 = H_2S , m/z 44 = dien

Signal in einem Temperaturbereich von 310 - 360 °C auf (Abb. 4.5.9). Das bedeutet, daß bei beiden Massenverlusten ($-\Delta m_2 = 13.6$ und $-\Delta m_3 = 4.5$ %) simultan H_2S und dien-Fragmente aus der Verbindung emittiert werden. Der Zersetzungsmechanismus ist also wesentlich komplizierter als auf den ersten Blick angenommen. Um diesen komplizierten Zersetzungsmechanismus besser zu verstehen, wurde ein Temperaturabbruch bei 300 °C vorgenommen. In dem $\text{XPD}_{300^\circ\text{C}}$ konnten Reflexe bei 5.2, 6.4, 8, 16.7, 19.8, 22.9° 2θ beobachtet (Kapitel 4.3, 4.4.1, Abb. 4.4.8) und NiS, NiSbS, NiS_2 und Sb_2S_3 identifiziert werden. Auch bei dieser Temperatur konnten keine Moden des dien-Liganden im IR identifiziert werden.

Die Zersetzungsgleichung kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:



Dabei ist die Emission von H_2S durch S^{2-} berücksichtigt.

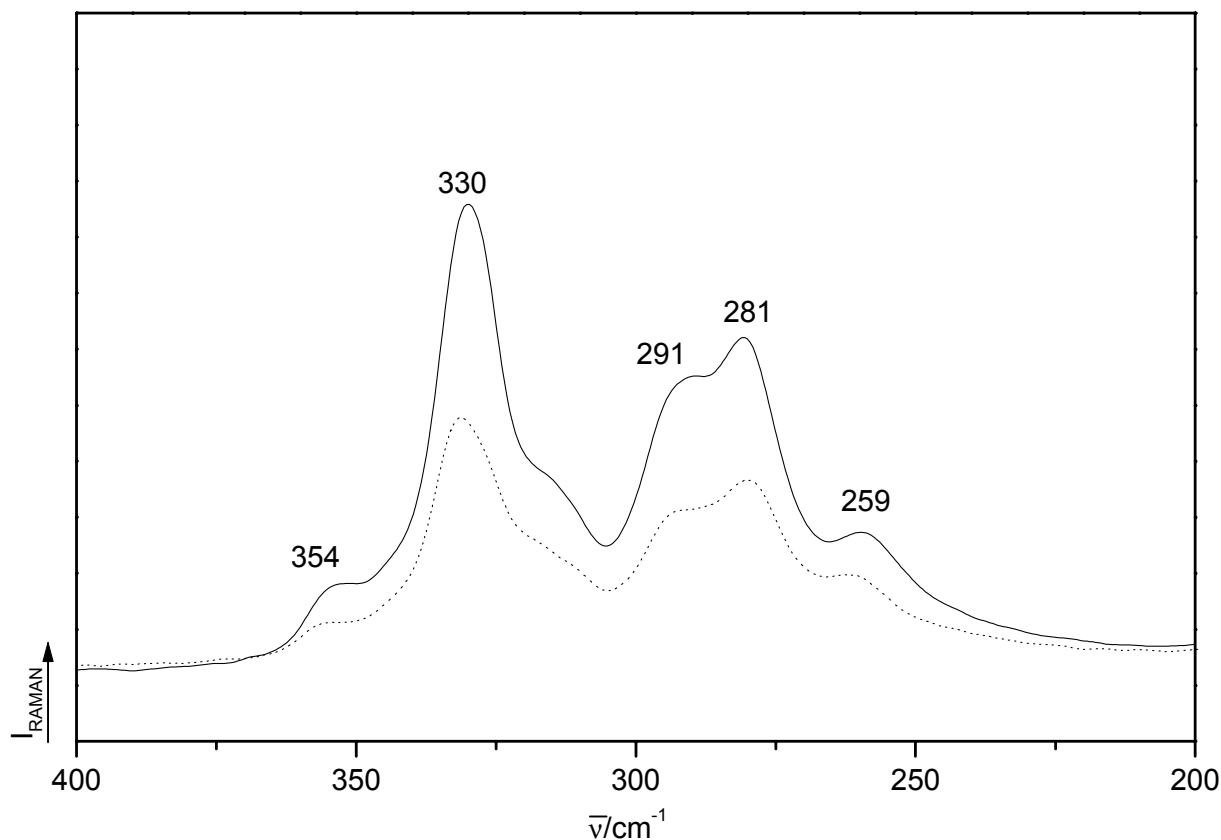
4.5.2 Optische Spektroskopie an $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ TM = Fe, Ni

Abb. 4.5.10 Ramanspektren von $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
 TM = Fe (durchgezogene Linie), Ni (gepunktete Linie)

Für beide Verbindungen $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (TM = Fe, Ni) werden Moden in einem Wellenzahlbereich von 200 - 400 cm^{-1} gefunden. Eine intensive Resonanz bei 330 cm^{-1} weist eine Schulter bei 354 cm^{-1} auf. Zwei weitere, schwächere Banden treten bei 281 cm^{-1} und bei 291 cm^{-1} auf. Die Resonanz bei 330 cm^{-1} kann den SbS_3 -Pyramiden zugeordnet werden [53,125]. In der Schichtverbindung (*trans*-1,4-chxnH) Sb_3S_5 [151] sind vergleichbare intensive Resonanzen bei 334 cm^{-1} gefunden worden. Gegenüber isolierten Sb_xS_y -Einheiten (Kapitel 4.2, 4.3) wie z.B. den $[\text{Sb}_3\text{S}_6^{3-}]$ -Heteroring in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{Sb}_3\text{S}_6)_2$ [91] und den $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Ring in $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [121] sind die Banden zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Von den Schwingungen der $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen treten die C-C- und C-N-Valenzschwingungen im IR-Spektrum um 1000 cm^{-1} auf, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen zwischen 1400 bis 1600 cm^{-1} und die Ni-N-Valenzschwingungen liegen in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} [123].

4.6 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die Synthese von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ gelang durch die Reaktion eines Gemisches aus 1 mmol Ni (0.058 g), 1 mmol Sb (0.121 g) und 3 mmol S (0.096 g) in 2 ml einer wäßrigen dien-Lösung (50 %). Die Lösung wurde fünf Tage bei 140 °C getempert, binnen drei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt und abfiltriert. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser und Aceton gewaschen. Die Ausbeute betrug ca. 40 % bezogen auf Nickel. Als Nebenphase wurde $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ [120] identifiziert. Die Verbindung ist in Wasser, Aceton und an der Luft stabil. Die Zusammensetzung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ [15] bestimmt. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 8.6, H: 2.6, N: 7.3, S: 21.7; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 9.7, H: 2.7, N: 8.5, S: 22.6. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

Bei der Variation der Solvensmenge bzw. -konzentration konnte die Verbindung in einem weiten Parameterfeld dargestellt werden. Die Menge der Edukte (1 mmol Ni (0.058 g), 1 mmol Sb (0.121 g) und 3 mmol S (0.096 g)) sowie die Temperatur ($T = 140$ °C) wurden bei den systematischen Untersuchungen konstant gehalten. Bei einer Konzentration von 50 - 80 %iger wäßriger dien-Lösung (2 ml) wurde nach 1 - 7 Tagen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Bei einer Lösungsmittelmenge von 3 ml und Konzentrationen von 50, 80, bzw. 100 %iger dien-Lösung kristallisierte nach fünf Tagen die Zielverbindung. Bei einer Reaktion von sieben Tagen in 4 ml (20, 60, 80 %), 6 ml (20, 50 %) und 7 ml (50 %iger wäßriger dien-Lösung) bildete sich ebenfalls $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$. Bei 5 ml Lösungsmittel (20, 50 - 80 %ig) wird nach 8 Tagen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ gebildet und bei 8 ml (20 - 60 %ig) innerhalb von vier Tagen. In allen Produkten der Synthesen unter statischen Bedingungen wurde als Nebenverbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ [120] identifiziert. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt in größeren Solvensmengen (ab 5 bis 8 ml) bei verschiedenen Konzentrationen (20 bis 60 %) kristallisiert.

Die Verbindung konnte auch unter dynamischen Bedingungen in der Syntheseapparatur für *in-situ*-Untersuchungen (Kapitel 2.2) in einem Temperaturfenster von 140 bis 200 °C sowie in der von M. Schaefer eingerichteten Rührapparatur [46] für 30 ml Autoklaven mit guten Ausbeuten synthetisiert werden.

4. Verbindungen mit [TM(dien)₂]ⁿ⁺-Kationen

In der *in-situ*-Zelle wurden die Edukte in dem Verhältnis 0.5:0.5:0.75 mmol (Ni: 0.015, Sb: 0.030, S: 0.024 g) in einer wässrigen dien-Lösung (2 ml, Konz.: 40 - 90 %) bei einer Temperatur von 140 °C zur Reaktion gebracht und nach drei Stunden wurde die phasenreine Verbindung erhalten.

In der Rührapparatur wurden die dien-Konzentration (50 %ig) und die Temperatur mit 140 °C konstant gehalten. Variiert wurde die Solvensmenge von 2 bis 10 ml (Stöchiometrie: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol). Das phasenreine Produkt wird nach einem Tag in sehr guten Ausbeuten bei allen Solvensmengen gebildet.

Die Verbindung [Ni(dien)₂]Sb₄S₇·H₂O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 4.6.1).

RG	P2 ₁ /c	a[Å]	9.603(2)
Z	4	b[Å]	16.137(3)
V[Å ³]	2675.3(9)	c[Å]	17.272(4)
		β[°]	91.68(3)
Gemessene Reflexe	7559	Unabhängige Reflexe	6466
Unabhängige Reflexe mit F _o >4σ(F _o)	5352	Parameter	245
R1 für alle Reflexe	0.0420	R1 mit F _o >4σ(F _o)	0.0286
wR2 für alle Reflexe	0.0738	wR2 mit F _o >4σ(F _o)	0.0701
Goof für alle Reflexe	1.059		

Tab. 4.6.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von [Ni(dien)₂]Sb₄S₇·H₂O.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Die Struktur besteht aus einem kristallographisch unabhängigen *mer*-[Ni(dien)₂]²⁺-Kation und dem ²⁻[Sb₄S₇]²⁻-Schichtanion. Das Nickelatom ist in einer verzerrt oktaedrischen Koordination von sechs N-Atomen zweier dien-Moleküle (Abb. 4.6.1, *mer*-δλ-λδ-[Ni(dien)₂]²⁺).

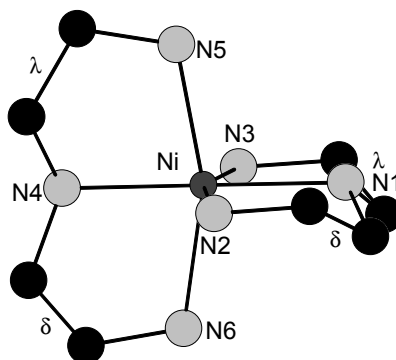


Abb. 4.6.1 Struktur des *mer*-[Ni(dien)₂]²⁺Kations in [Ni(dien)₂]Sb₄S₇·H₂O mit Atomnumerierung.
Die H-Atome wurden weggelassen

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Die Ni-N-Abstände in dem $\text{mer-}[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation liegen zwischen 2.076(4) und 2.170(4) Å, mit N-Ni-N-Winkeln von 80.1(2) bis 99.9(2)° (Tab. 4.6.2) und sind vergleichbar mit geometrischen Werten anderer $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen [91,99-111,131,144].

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Ni-N(1)	2.092(4)	Ni-N(2)	2.170(4)
Ni-N(3)	2.131(4)	Ni-N(4)	2.076(4)
Ni-N(5)	2.129(4)	Ni-N(6)	2.158(4)
N(1)-Ni-N(2)	80.8(2)	N(1)-Ni-N(3)	81.2(2)
N(1)-Ni-N(4)	179.2(2)	N(1)-Ni-N(5)	98.7(2)
N(1)-Ni-N(6)	99.9(2)	N(2)-Ni-N(3)	161.5(2)
N(2)-Ni-N(4)	98.4(2)	N(2)-Ni-N(5)	92.6(2)
N(2)-Ni-N(6)	89.5(2)	N(3)-Ni-N(4)	99.7(2)
N(3)-Ni-N(5)	94.5(2)	N(3)-Ni-N(6)	89.3(2)
N(4)-Ni-N(5)	81.3(2)	N(4)-Ni-N(6)	80.1(2)
N(5)-Ni-N(6)	161.4(2)		

Tab. 4.6.2 Bindungsabstände und -winkel der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Das $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Schichtanion wird aus zwei trigonalen SbS_3 -Pyramiden ($\text{Sb}(1,2)$) und zwei SbS_4 -Einheiten (Abb.4.6.2) als PBU gebildet. Die zwei SbS_3 -Einheiten sind über eine gemeinsame Ecke zu einer Sb_2S_5 -Einheit verknüpft. Die SbS_4 -Einheiten ($\text{Sb}(3),\text{Sb}(4)$) sind über eine Kante zu einer $\text{trans-Sb}_2\text{S}_6$ -Einheit

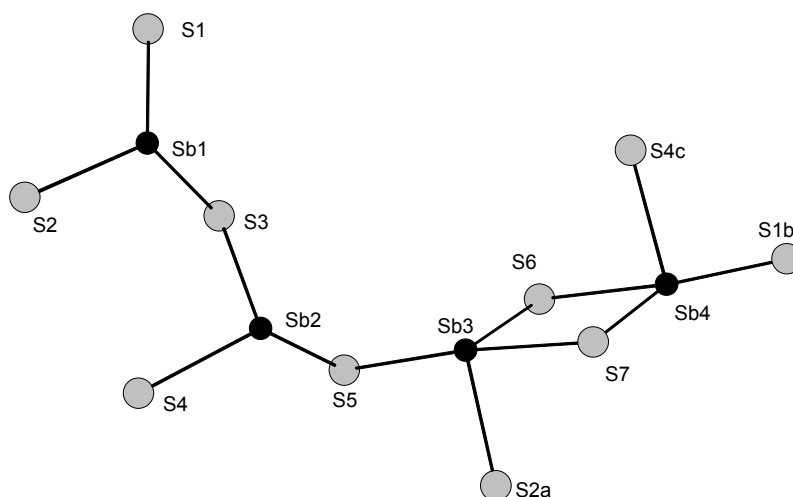


Abb. 4.6.2 Die PBU's (SbS_3 , SbS_4) in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Atomnumerierung. Die Symmetrieoperationen sind in Tab. 4.6.3 angegeben

verbunden. Dadurch wird ein zentraler Sb_2S_2 -Heteroring [13,67,82,89,95,153] als SBU (vgl. Kap. 3.1.2) gebildet. Diese beiden Gruppen (Sb_2S_5 und $\text{trans-Sb}_2\text{S}_6$) sind über das S(5)-Atom verknüpft. Die Sb-S-Abstände in der Sb_2S_5 -Einheit variieren zwischen 2.385(1) und 2.477(1) Å (Tab. 4.6.3) mit den dazugehörigen S-Sb-S-Winkeln von 91.00(4) bis 104.52(4)° und sind vergleichbar mit Geometrieparametern anderer Thioantimonate [11,52-54,147-150,152]. In der $\text{trans-Sb}_2\text{S}_6$ -Einheit werden vier kurze und vier längere Sb-S-Abstände gefunden: 2.387(1) bis 2.447(1) Å und 2.689(1) bis 2.743(1) Å (vgl. Kap. 3.1.1). Die S-Sb-S-Winkel liegen zwischen 85.01(4) bis 174.33(3)° [58-65,146,152,154] (Tab. 4.6.3).

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Sb(1)-S(1)	2.401(1)	Sb(1)-S(2)	2.443(1)
Sb(1)-S(3)	2.477(1)	Sb(2)-S(3)	2.468(1)
Sb(2)-S(4)	2.457(1)	Sb(2)-S(5)	2.385(1)
Sb(3)-S(2) ^a	2.440(1)	Sb(3)-S(5)	2.815(1)
Sb(3)-S(6)	2.387(1)	Sb(3)-S(7)	2.689(1)
Sb(4)-S(1) ^b	2.743(1)	Sb(4)-S(4) ^c	2.447(1)
Sb(4)-S(6)	2.721(1)	Sb(4)-S(7)	2.386(1)
S(1)-Sb(1)-S(2)	99.75(5)	S(1)-Sb(1)-S(3)	92.65(4)
S(2)-Sb(1)-S(3)	92.22(4)	S(3)-Sb(2)-S(4)	91.00(4)
S(3)-Sb(2)-S(5)	92.59(4)	S(4)-Sb(2)-S(5)	104.52(4)
S(2) ^a -Sb(3)-S(5)	89.84(4)	S(2) ^a -Sb(3)-S(6)	101.30(4)
S(2) ^a -Sb(3)-S(7)	85.01(4)	S(5)-Sb(3)-S(6)	88.15(4)
S(5)-Sb(3)-S(7)	172.21(4)	S(6)-Sb(3)-S(7)	87.14(4)
S(1) ^b -Sb(4)-S(4) ^c	89.83(3)	S(1) ^b -Sb(4)-S(6)	174.33(3)
S(1) ^b -Sb(4)-S(7)	91.57(4)	S(4) ^c -Sb(4)-S(6)	85.45(4)
S(4) ^c -Sb(4)-S(7)	102.68(4)	S(6)-Sb(4)-S(7)	86.42(4)
Symmetrieoperationen: ^a -x, -0.5+y, 1.5-z; ^b 1-x, -0.5+y, 1.5-z, ^c 1+x, y, z			

Tab. 4.6.3 Bindungsabstände und -winkel in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

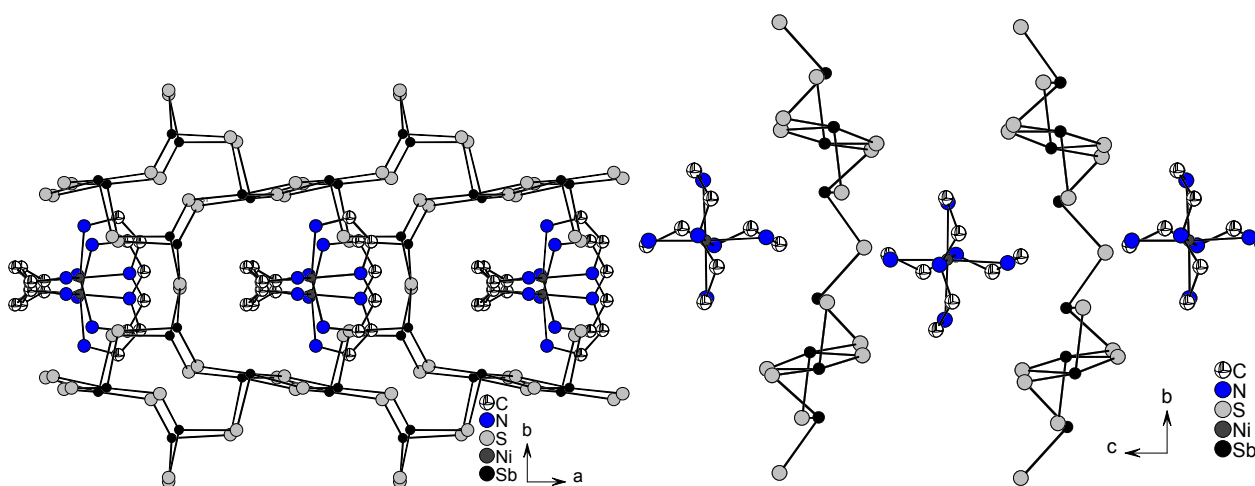


Abb. 4.6.3 Das Schichtanion mit Sb_2S_2 -, Sb_4S_4 - und Sb_8S_8 -Heteroringen (oben). Die Anordnung der *mer*-Kationen oberhalb und unterhalb der Sb_8S_8 -Ringe (unten)

Durch die Verknüpfung der Sb_2S_5 - bzw. der *trans*- Sb_2S_6 -Einheiten kommt es zur Ausbildung verschiedener Heteroringe als SBU: Sb_2S_2 -, Sb_4S_4 - und Sb_8S_8 -Ringe (Fig. 4.6.3 links). Vier Sb_4S_4 -Ringe befinden sich an den Ecken eines Netzes. Parallel zur $[100]$ -Richtung werden die 8-er-Ringe über einen Sb_2S_2 -Ring verbunden und parallel zu $[010]$ sind diese über das S(3)-Atom verknüpft. Dadurch kommt es zur Bildung des Sb_8S_8 -Ringes. Diese 16er-Ringe sind längs der $[100]$ - bzw. $[010]$ -Richtung aneinander kondensiert. Der 16-er-Ring weist einen Durchmesser von $9.60 \cdot 7.61 \text{ \AA}$ auf.

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Die ${}^2[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Schichten werden entlang der c-Achse gestapelt, so daß Kanäle entstehen, die entlang [001] verlaufen. Die Anionenschichten haben einen Abstand von 4.9 Å (Abb. 4.6.3 rechts). Die H_2O -Moleküle bzw. die $\text{mer-}[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen liegen zwischen diesen Schichten unter- bzw. oberhalb des 16-er-Ringes, so daß eine Art „Sandwich“ gebildet wird.

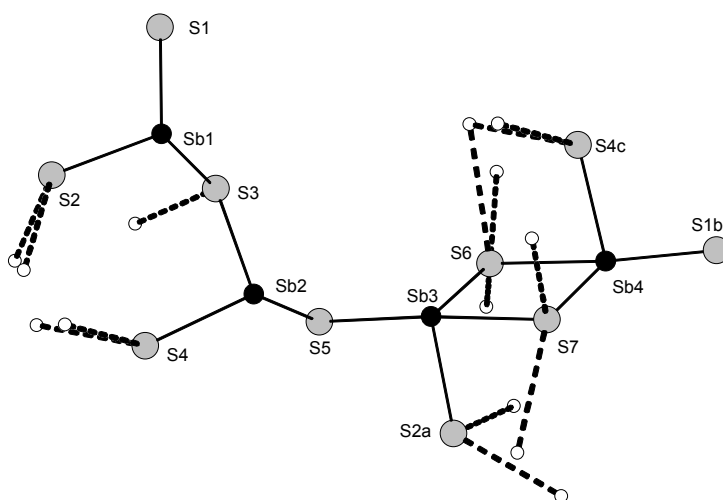


Abb.4.6.4 Anordnung der H-Bindungen (gestrichelt) in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit Atomnumerierung

Zwischen den H-Atomen der $\text{mer-}[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und den S-Atomen des ${}^2[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Anions können zehn $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakte angenommen werden (Abb. 4.6.4, Tab. 4.6.4). Ein $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakt wird zum S(3)-Atom mit einem Abstand von 2.635 Å gebildet. Zwei $\text{H}\cdots\text{S}$ -Bindungen zu S(2), S(4), S(7) werden mit Abständen in einem Bereich von 2.612 bis 2.983 Å beobachtet und das S(6)-Atom hat 3 H-Atome mit Abständen von 2.511 bis 2.838 Å (Tab. 4.6.4). Die N-H \cdots S-Winkel variieren zwischen 130.14 und 171.69°.

D-H	d(D-H)	d(H \cdots A)	<DHA	d(D \cdots A)	A
N2-H2N2	0.900	2.835	130.14	3.484	S(2) [x+1, -y+3/2, z-1/2]
N3-H2N3	0.900	2.612	171.69	3.505	S(2) [x+1, y, z]
N4-H1N4	0.910	2.635	145.52	3.424	S(3) [x+1, y, z]
N2-H1N2	0.900	2.772	160.99	3.635	S(4) [x+1, -y+3/2, z-1/2]
N3-H1N3	0.900	2.739	135.65	3.441	S(4) [x+1, y, z]
N3-H1N3	0.900	2.838	144.97	3.612	S(6)
N6-H1N6	0.900	2.627	160.16	3.487	S(6)
N6-H2N6	0.900	2.511	168.15	3.397	S(6) [-x+1, -y+1, -z+1]
N5-H1N5	0.900	2.624	149.82	3.432	S(7) [x, -y+3/2, z-1/2]
N5-H2N5	0.900	2.983	167.24	3.866	S(7) [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N1-H1N1	0.910	2.203	158.96	3.070	O

Tab. 4.6.4 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen.
Positionierung der H-Atome: 0.91 Å sekundäre Aminogruppen; 0.9 Å primäre Aminogruppen.
Symmetrieeoperationen in Klammern

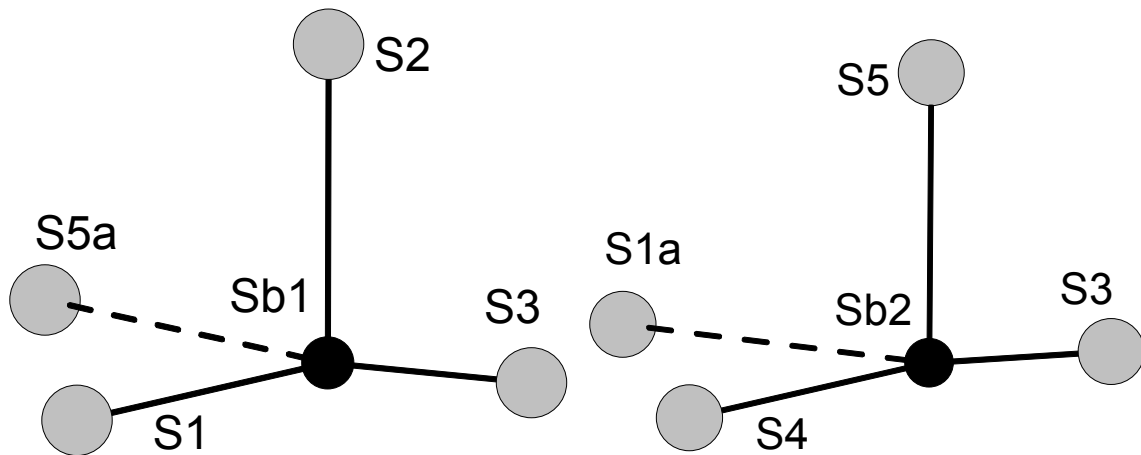


Abb. 4.6.5 Verlängerte Sb-S-Bindungen (gestrichelte Linien).
Symmetrieeoperation: $^a-x, -0.5+y, 1.5-z$

Sekundäre Kontakte[Å]			
Sb(1)-S(5) ^a	3.148(1)	Sb(2)-S(1) ^a	3.283(1)
Symmetrieeoperation: $^a-x, -0.5+y, 1.5-z$			

Tab. 4.6.5 Verlängerte Sb-S-Abstände.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Das Sb(1)- und das Sb(2)-Atom erhöhen ihre Koordinationszahl von drei auf vier mit je einem S-Atom in der equatorialen Ebene (3.148(1) und 3.283(1) Å, Tab. 4.6.5). Dadurch wird eine ψ -trigonal-bipyramidale Koordination erreicht (Abb. 4.6.5). Für Sb(3) und Sb(4) werden keine verlängerten Bindungen bis zu einem Sb-S-Abstand von 3.8 Å gefunden [56].

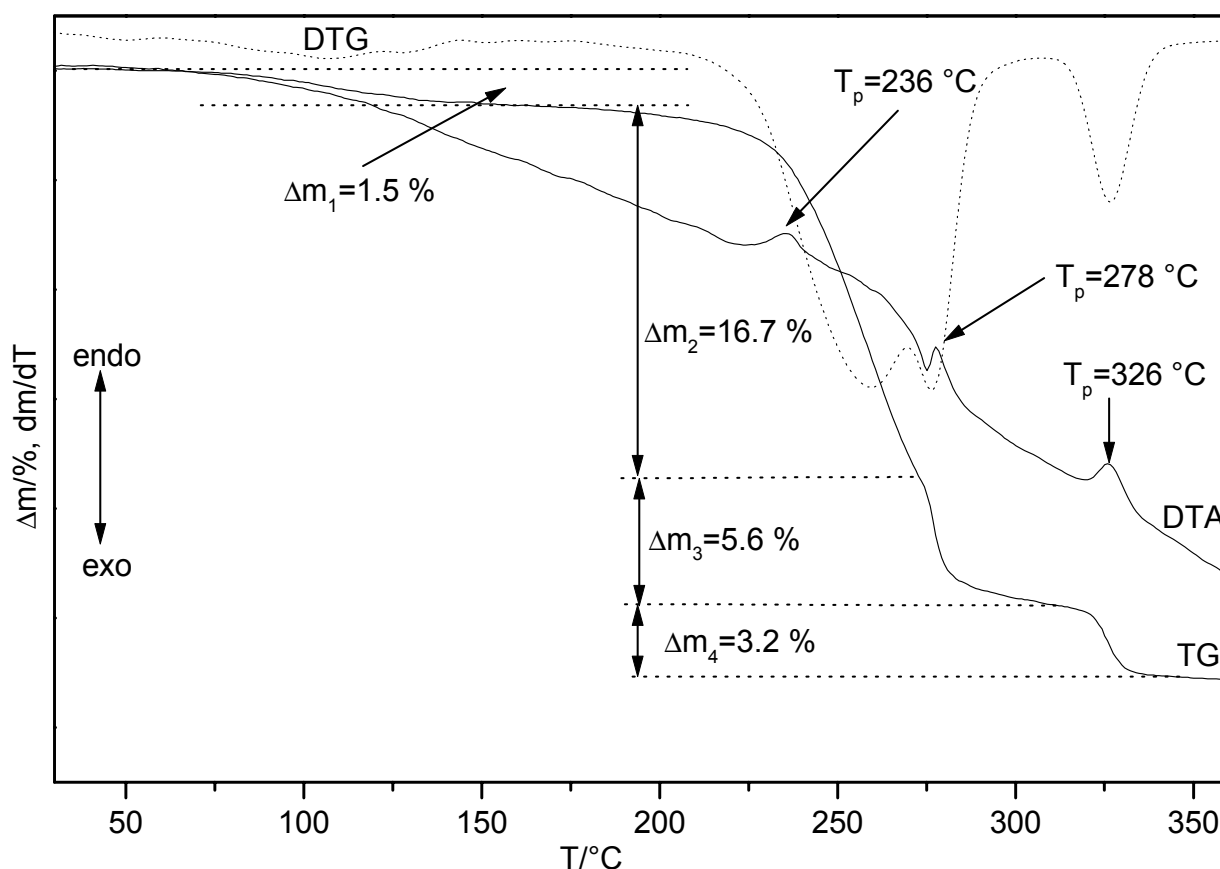
4.6.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Abb. 4.6.6 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min.
 Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 29.3 mg) T_p = Peaktemperatur in $^\circ\text{C}$

Der gesamte Gewichtsverlust für die Zersetzung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beträgt bis 360°C $-\Delta m_{\Sigma_{\text{exp}}} = 27\%$ (Abb. 4.6.6). Zuerst wird ein „schleichender“ Massenabbau von $-\Delta m_1 = 1.5\%$ in einem Temperaturbereich von 90 bis 150°C beobachtet. Dieser kann dem Verlust eines Wasser-Moleküls zugeordnet werden ($-\Delta m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{theo}}} = 1.8\%$; $m/z = 18$; Abb. 4.6.7). Oberhalb von 180°C folgen zwei weitere Massenverluste mit $-\Delta m_2 = 16.7\%$ bzw. $-\Delta m_3 = 5.6\%$. Diese werden von zwei endothermen Ereignissen bei $T_p = 236$ und $T_p = 278^\circ\text{C}$ begleitet. Die vierte Emission ($-\Delta m_4 = 3.2\%$) wird von einem endothermen Signal in der DTA-Kurve bei $T_p = 326^\circ\text{C}$ begleitet.

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

In Abbildung 4.6.7 sind die MS-Trendscan-Kurven für die Massen $m/z = 18, 34, 44$ dargestellt. Der Verlauf der MS-Kurven zeigt deutlich, daß die Massen bei unterschiedlichen Temperaturen emittiert werden. Zuerst wird die Masse 18 (H_2O) zwischen 50 und 150 °C beobachtet, was der Abgabe des Kristallwassers entspricht. Ab ca. 225 °C werden die dien-Fragmente emittiert und mit Beginn der Abnahme der Intensität der dien-Signale wird das intensive Signal von H_2S detektiert. Oberhalb von 300 °C wird nochmals eine intensive H_2S Emission beobachtet, welche von schwachen Signalen der dien-Fragmente ($m/z = 18, 44$) begleitet wird. Das bedeutet, daß die Zersetzung der Verbindung kompliziert ist und die in der TG-Kurve bestimmten Massenänderungen nicht der Abgabe von dien-Molekülen/Fragmenten zugeordnet werden können. Die Oberhalb von 300 °C auftretende Abgabe von dien-Fragmenten und H_2S beweist, daß auch bei dieser Temperatur Rückstände im Feststoff vorhanden sein müssen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm des grauen Zersetzungsproduktes bei 350 °C konnten NiS , NiSbS und Sb_2S_3 identifiziert werden. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{350^\circ\text{C}}\%$: C: 1.3, H: 0.1 N: 0.7, S: 23.8. Wird die Reaktion bei $T = 246$ °C abgebrochen, können zwei breite Reflexe bei 8 und 17.5° 2 θ sowie NiSbS identifiziert werden (Elementaranalyse: $\text{CHN}_{246^\circ\text{C}}\%$: 6.7, 1.5, 5.2). Im IR konnten keine Schwingungsmoden des dien-Liganden beobachtet werden. Bei einer Abbruchtemperatur von $T = 274$ °C treten zusätzliche Reflexe bei 5.2, 6.4, 8, 16.7, 19.8, 22.9° 2 θ (Kapitel 4.3, 4.4.1, 4.5.1, Abb. 4.4.8) und Reflexe von NiS , NiSbS , NiS_2 bzw. Sb_2S_3 auf (Elementaranalyse: $\text{CHN}_{274^\circ\text{C}}\%$: 2.3, 0.4, 1.5). Formal kann die Zersetzung mit der Gleichung

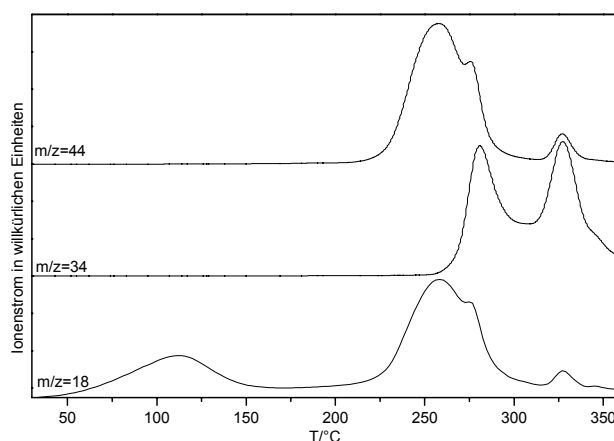
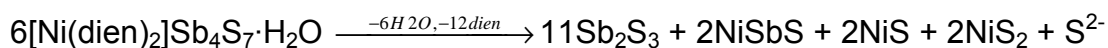
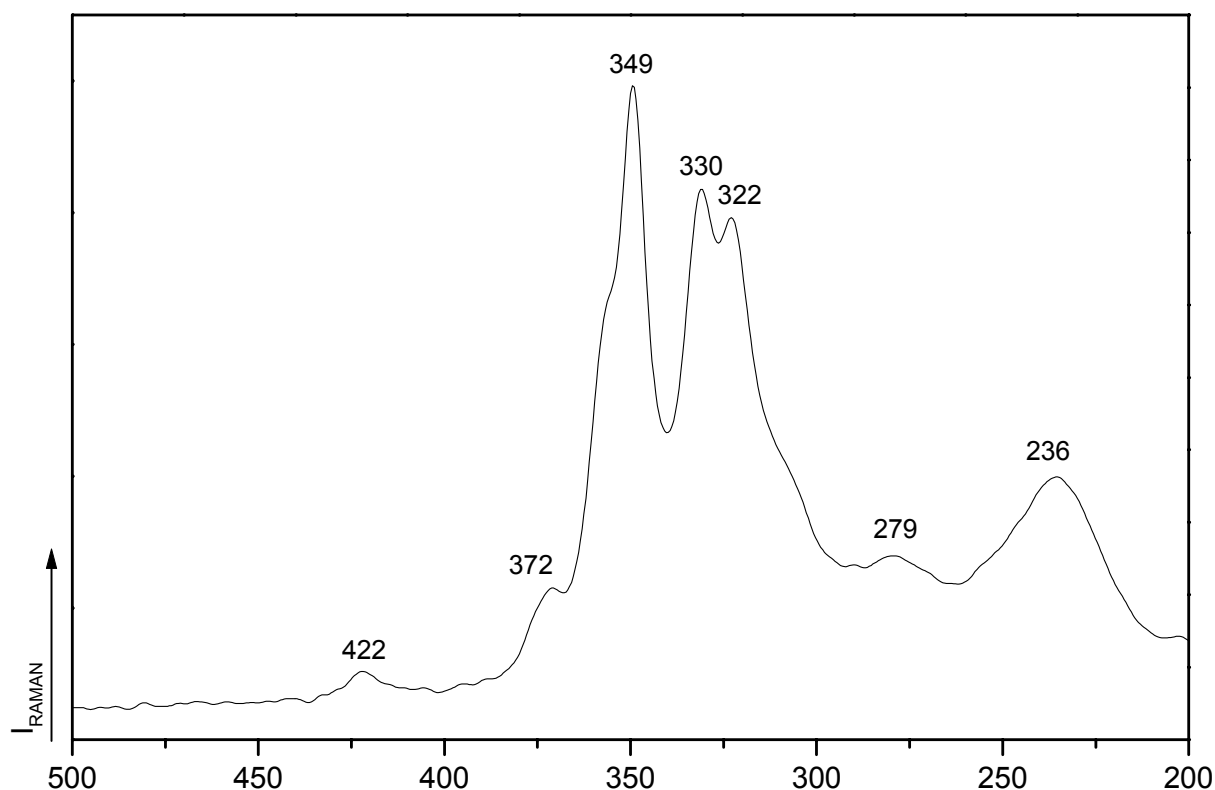


Abb. 4.6.7 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 29.3 mg). $m/z = 18 = \text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{O}$, $m/z = 34 = \text{H}_2\text{S}$, $m/z = 44 = \text{dien}$

beschrieben werden. Dabei ist die Emission von H_2S durch S^{2-} berücksichtigt.



beschrieben werden. Dabei ist die Emission von H_2S durch S^{2-} berücksichtigt.

4.6.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Abb. 4.6.8 Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Im Ramanspektrum treten intensive Moden bei 349, 330 und 322 cm^{-1} auf (Abb. 4.6.8). Bei 236 cm^{-1} wird zusätzlich eine relativ intensive Resonanz detektiert. Die Resonanz bei 349 cm^{-1} kann den SbS_3 - und die Valenz bei 330 cm^{-1} kann den SbS_4 -Einheiten zugeordnet werden [53,125]. Die Resonanzen unter 279 cm^{-1} können nicht genau zugeordnet werden. In (*trans*-1,4- chxnH) Sb_3S_5 [151] sind vergleichbare Resonanzen gefunden worden. Im Bereich um 1000 cm^{-1} sind im IR-Spektrum die C-C- und C-N-Valenzschwingungen der kationischen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Komplexe zu erkennen. Die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen zwischen 1400 bis 1600 cm^{-1} und die Ni-N-Valenzschwingungen sind in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} zu finden [123].

4.6.3 Hochdruckuntersuchungen an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung wurde in Kapitel 4.4.4 beschrieben. In Abbildung 4.6.9 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der gedrückten Proben im Vergleich mit den berechneten Diagrammen von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. In Versuch eins (Abb. 4.6.9 oben) wurde mit einem Druck von 20 kbar und bei Versuch zwei (Abb. 4.6.9 unten) mit einem Druck von 50 kbar gearbeitet. Bei beiden Versuchen wurde keine Zersetzung oder Umwandlung der Verbindung festgestellt. Wiederum ist eine Reflexverbreiterung aufgetreten, so daß angenommen werden kann, daß die Teilchengröße abnimmt. Die Elementaranalyse der mit Druck behandelten Proben ergab die Zusammensetzungen: $\text{CHNS}_{20\text{kbar}}\%$: 9, 2.5, 8, 23; $\text{CHNS}_{50\text{kbar}}\%$: 9.5, 2.6, 8.3, 22.4. Die Verbindung ist bis 50 kbar druckstabil und bis 300 °C temperaturstabil.

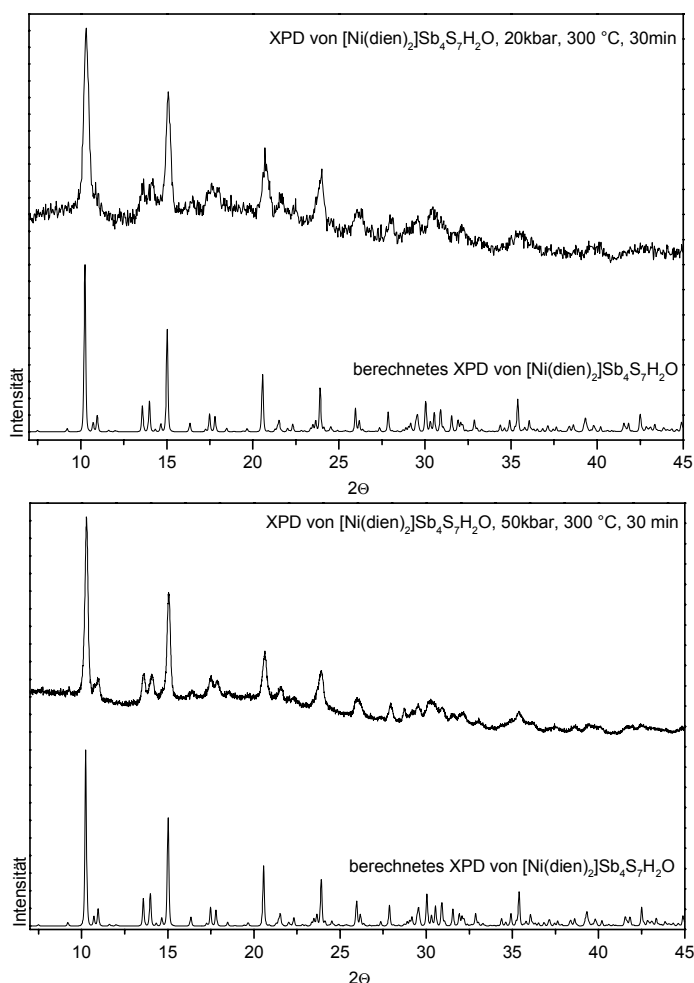


Abb. 4.6.9 XPD's der gepreßten Proben im Vergleich mit den berechneten von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$. Oben 20 kbar. Unten 50 kbar

4.7 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ konnte unter solvothermalen Bedingungen aus elementarem Nickel (0.058 g), Antimon (0.121 g) und Schwefel (0.096 g) in einer Lösung aus 3 ml 80 %iger wäßriger dien-Lösung erhalten werden. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von einer Stunde auf 140 °C erhitzt und sieben Tage bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde innerhalb von 1.5 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt anschließend mit Wasser und Aceton gewaschen. Die Zusammensetzung der gelben Polyeder wurden durch eine Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Als Nebenphase konnte $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ [120] identifiziert werden. Die Ausbeute der Hauptphase betrug ca. 40 % bezogen auf Nickel. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

Die Schichtverbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle (Tab. 4.7.1).

RG	$P\bar{1}$	a[Å]	8.997(2)
Z	1	b[Å]	15.293(3)
V[Å ³]	4672.7(16)	c[Å]	34.434(7)
		α [°]	85.51(3)
		β [°]	84.16(3)
		γ [°]	83.54(3)
Gemessene Reflexe	35549	Unabhängige Reflexe	15420
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	12408	Parameter	901
R1 für alle Reflexe	0.0353	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0229
wR2 für alle Reflexe	0.0468	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0438
GooF für alle Reflexe	0.972		

Tab. 4.7.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Die fünf kristallographisch unabhängigen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen unterscheiden sich in ihren Konformationen: *sfac*- $\delta\lambda$ - $\lambda\delta$ - $[\text{Ni}(1)(\text{dien})_2]^{2+}$ - (Abb. 4.7.1a), *mer*- $\delta\lambda$ - $\lambda\delta$ - $[\text{Ni}(2)(\text{dien})_2]^{2+}$ - (Abb. 4.7.1b), *ufac*- $\lambda\lambda$ - $\delta\lambda$ - $[\text{Ni}(3)(\text{dien})_2]^{2+}$ - (Abb. 4.7.1c), *ufac*- $\delta\delta$ - $\delta\delta$ - $[\text{Ni}(4)(\text{dien})_2]^{2+}$ - (Abb. 4.7.1d) und *mer*- $\delta\lambda$ - $\delta\lambda$ - $[\text{Ni}(5)(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation (Abb. 4.7.1e).

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

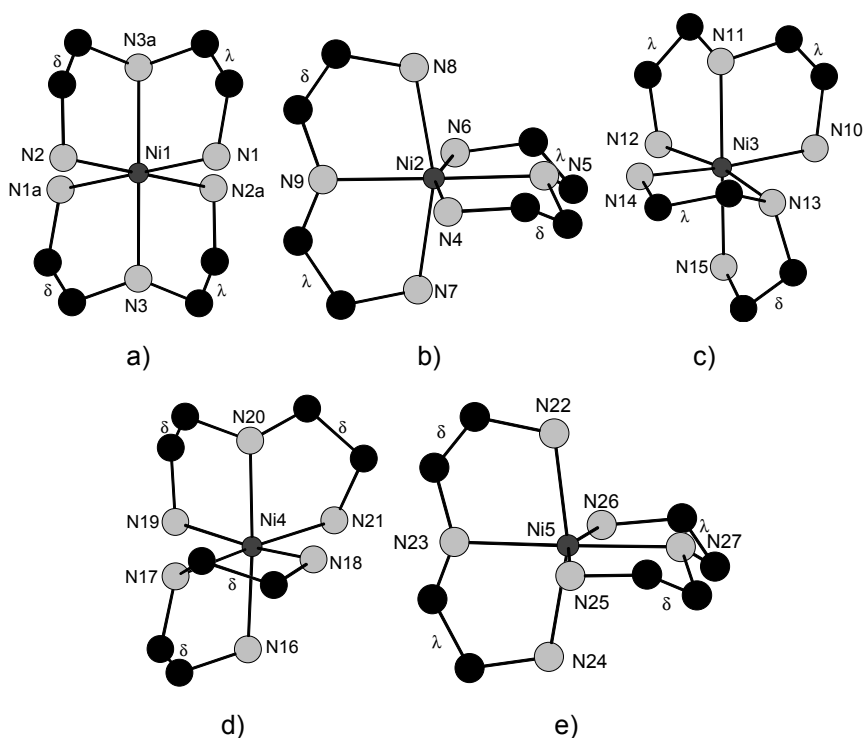


Abb. 4.7.1 Struktur der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ mit Atomnumerierung. a) *fac*-, b, e) *mer*-, c, d) *ufac*-Kationen. Die H-Atome wurden weggelassen. Symmetrieeoperation: a -x, 1-y, 1-z

Die Ni-N-Abstände variieren zwischen 2.056(3) und 2.191(3) Å mit N-Ni-N-Winkeln von 80.2(1) bis 104.6(1)° (Tab. 4.7.2) und sind somit in einem normalen geometrischen Bereich für Ni-dien-Kationen, die schon in Kapitel 4.4 bis 4.6 diskutiert wurden. Um mögliche Unterschiede in der Geometrie der *mer*- und *ufac*-Kationen zu erfassen, wurden diese mit dem Programm OFIT in XP [145] übereinandergelegt. Die mittlere Abweichung zwischen beiden *mer*-Kationen beträgt 0.3653 Å und 0.9195 Å zwischen den *ufac*-Kationen.

4. Verbindungen mit [TM(dien)₂]ⁿ⁺-Kationen

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Ni(1)-N(1)	2.134(3)	Ni(1)-N(2)	2.119(3)
Ni(1)-N(3)	2.081(3)	Ni(2)-N(4)	2.127(3)
Ni(2)-N(5)	2.068(3)	Ni(2)-N(6)	2.189(3)
Ni(2)-N(7)	2.175(3)	Ni(2)-N(8)	2.148(3)
Ni(2)-N(9)	2.080(3)	Ni(3)-N(10)	2.119(4)
Ni(3)-N(11)	2.141(4)	Ni(3)-N(12)	2.114(4)
Ni(3)-N(13)	2.130(4)	Ni(3)-N(14)	2.104(4)
Ni(3)-N(15)	2.078(3)	Ni(4)-N(16)	2.097(3)
Ni(4)-N(17)	2.146(3)	Ni(4)-N(18)	2.111(3)
Ni(4)-N(19)	2.150(4)	Ni(4)-N(20)	2.140(3)
Ni(4)-N(21)	2.114(4)	Ni(5)-N(22)	2.113(3)
Ni(5)-N(23)	2.087(3)	Ni(5)-N(24)	2.160(3)
Ni(5)-N(25)	2.127(3)	Ni(5)-N(26)	2.191(3)
Ni(5)-N(27)	2.084(3)		
N(1)-Ni(1)-N(2)	90.1(2)	N(1)-Ni(1)-N(3)	96.8(2)
N(1a)-Ni(1)-N(3)	83.3(2)	N(2)-Ni(1)-N(3)	96.0(2)
N(2) ^a -Ni(1)-N(3)	84.1(2)	N(4)-Ni(2)-N(5)	82.0(2)
N(4)-Ni(2)-N(6)	161.9(2)	N(4)-Ni(2)-N(7)	86.6(2)
N(4)-Ni(2)-N(8)	98.4(2)	N(4)-Ni(2)-N(9)	96.2(2)
N(5)-Ni(2)-N(6)	80.6(13)	N(5)-Ni(2)-N(7)	99.7(2)
N(5)-Ni(2)-N(8)	98.5(2)	N(5)-Ni(2)-N(9)	177.7(2)
N(6)-Ni(2)-N(7)	91.5(2)	N(6)-Ni(2)-N(8)	89.1(2)
N(6)-Ni(2)-N(9)	101.4(2)	N(7)-Ni(2)-N(8)	161.8(2)
N(7)-Ni(2)-N(9)	81.6(2)	N(8)-Ni(2)-N(9)	80.5(2)
N(10)-Ni(3)-N(11)	82.4(2)	N(10)-Ni(3)-N(12)	100.6(2)
N(10)-Ni(3)-N(13)	88.1(2)	N(10)-Ni(3)-N(14)	166.2(2)
N(10)-Ni(3)-N(15)	92.7(2)	N(11)-Ni(3)-N(12)	81.6(2)
N(11)-Ni(3)-N(13)	104.6(2)	N(11)-Ni(3)-N(14)	90.9(2)
N(11)-Ni(3)-N(15)	170.2(2)	N(12)-Ni(3)-N(13)	170.1(2)
N(12)-Ni(3)-N(14)	90.5(2)	N(12)-Ni(3)-N(15)	90.9(2)
N(13)-Ni(3)-N(14)	81.8(2)	N(13)-Ni(3)-N(15)	83.8(2)
N(14)-Ni(3)-N(15)	95.7(2)	N(16)-Ni(4)-N(18)	95.0(2)
N(16)-Ni(4)-N(21)	98.5(2)	N(18)-Ni(4)-N(21)	92.3(2)
N(16)-Ni(4)-N(20)	174.7(2)	N(18)-Ni(4)-N(20)	90.3(2)
N(21)-Ni(4)-N(20)	81.5(2)	N(16)-Ni(4)-N(17)	81.2(2)
N(18)-Ni(4)-N(17)	82.0(2)	N(21)-Ni(4)-N(17)	174.3(2)
N(20)-Ni(4)-N(17)	99.3(2)	N(16)-Ni(4)-N(19)	92.8(2)
N(18)-Ni(4)-N(19)	167.1(2)	N(21)-Ni(4)-N(19)	96.7(2)
N(20)-Ni(4)-N(19)	81.9(2)	N(17)-Ni(4)-N(19)	89.1(2)
N(27)-Ni(5)-N(23)	177.8(2)	N(27)-Ni(5)-N(22)	96.4(1)
N(23)-Ni(5)-N(22)	82.2(2)	N(27)-Ni(5)-N(25)	82.1(1)
N(23)-Ni(5)-N(25)	96.2(2)	N(22)-Ni(5)-N(25)	95.3(1)
N(27)-Ni(5)-N(24)	100.2(2)	N(23)-Ni(5)-N(24)	81.3(1)
N(22)-Ni(5)-N(24)	163.1(2)	N(25)-Ni(5)-N(24)	89.9(1)
N(27)-Ni(5)-N(26)	80.2(2)	N(23)-Ni(5)-N(26)	101.6(1)
N(22)-Ni(5)-N(26)	91.8(1)	N(25)-Ni(5)-N(26)	161.6(1)
N(24)-Ni(5)-N(26)	88.2(1)		

Tab. 4.7.2 Bindungsabstände und -winkel der [Ni(dien)₂]²⁺-Kationen.

Symmetrieoperation: ^a-x, 1-y, 1-z. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Das ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}^{18-}]$ -Schichtanion (Abb. 4.7.2) wird aus neun SbS_3^- , einer SbS_4^- und einer SbS_5^- -Einheit als PBU aufgebaut. Durch Ecken- bzw. Kantenverknüpfung entstehen SBU-Einheiten: ein Sb_2S_5^- und zwei Sb_4S_9^- -Heteroringe [13,67,82,89,95,153] (s. Kap. 3.1.2). Um diese Verbindung besser beschreiben zu können, wurde das Anion in drei SBU-Teile zerlegt: eine Sb_2S_5^- und zwei Sb_4S_9^- -Einheiten (siehe Abb. 4.7.2). Diese SBU's werden dann über das $\text{Sb}(5)$ -Atom verknüpft. Vier SbS_3^- -Pyramiden ($\text{Sb}(1)$ - $\text{Sb}(4)$) werden über gemeinsame

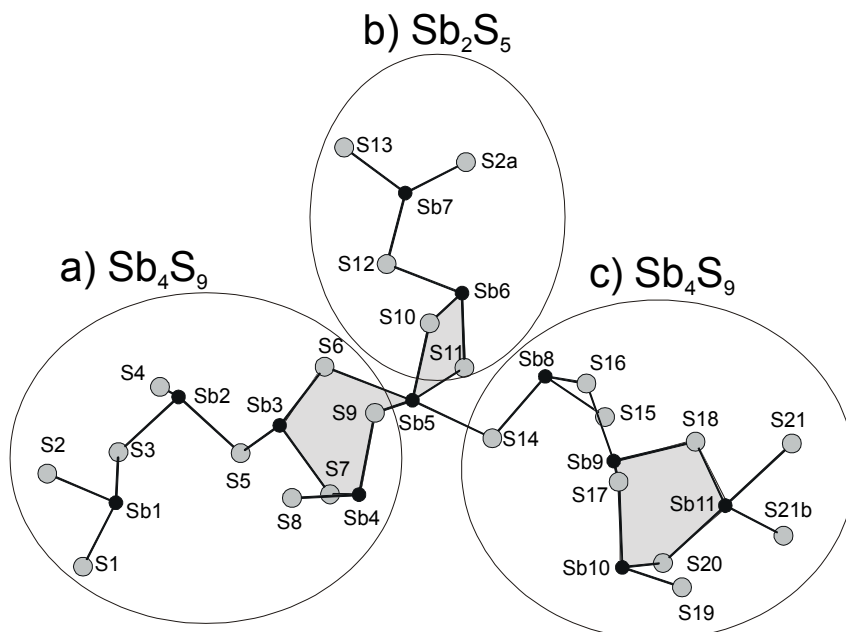


Abb. 4.7.2 Die Anordnung einer Sb_2S_5^- und zweier Sb_4S_9^- -Einheiten in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ mit Atomnumerierung. Die SBU-Einheiten sind grau unterlegt. Symmetrieeoperationen: ${}^a x$, $1+y$, z ; ${}^b 1-x$, $3-y$, $-z$

Ecken zu einer Sb_4S_9^- -Kette verknüpft (Abb. 4.7.2a). Zwei SbS_3^- -Pyramiden ($\text{Sb}(6)$, $\text{Sb}(7)$) sind über eine gemeinsame Ecke verknüpft und bilden eine Sb_2S_5^- -Einheit (Abb. 4.7.2b). Die zweite Sb_4S_9^- -Einheit, die sich strukturell von der ersten Sb_4S_9^- -Gruppe unterscheidet (Abb. 4.7.2c), wird aus drei SbS_3^- -Pyramiden ($\text{Sb}(8)$ bis $\text{Sb}(10)$) und einer SbS_4^- -Einheit ($\text{Sb}(11)$) aufgebaut. Durch die Anwesenheit der SbS_4^- -Baugruppe wird ein Sb_3S_3^- -Ring gebildet (Abb. 4.7.2, grau unterlegt). Schließlich werden diese drei SBU-Einheiten (Sb_4S_9^- , Sb_2S_5^- , Sb_4S_9^-) über das zentrale $\text{Sb}(5)$ -Atom verknüpft. Das $\text{Sb}(5)$ -Atom agiert in dieser Hinsicht als eine Art „Anker“ und verbindet die SBU's zum ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}^{18-}]$ -Anion. Das $\text{Sb}(5)$ -Atom ist über eine Ecke mit der $\text{Sb}(3)\text{S}_3^-$ - und $\text{Sb}(4)_3^-$ -Einheit der ersten Sb_4S_9^- -Gruppe verknüpft. Dieses führt zur Bildung eines zweiten Sb_3S_3^- -Ringes ($\text{Sb}(3,4,5)\text{S}(6,7,9)$, Abb. 4.7.2, grau unterlegt).

Die Sb-S-Bindungsabstände in den trigonalen SbS_3^- -Pyramiden ($\text{Sb}(1-4)$, $\text{Sb}(6-10)$) liegen zwischen 2.329(1) bis 2.562(1) Å (Tab. 4.7.3) mit den dazugehörigen S-Sb-S-Winkeln von 86.24(4) und 103.61(5)° und sind typisch für SbS_3^- -Einheiten [11,52-54,147-150,152]. In der $\text{Sb}(11)\text{S}_4^-$ -Einheit werden zwei kurze Sb-S-Bindungen ($\text{Sb}(11)$ - $\text{S}(18)$ 2.480(1) Å, $\text{Sb}(11)$ - $\text{S}(21)^b$ 2.390(1) Å) und zwei längere Sb-S-Abstände ($\text{Sb}(11)$ - $\text{S}(20)$ 2.683(1) Å, $\text{Sb}(11)$ - $\text{S}(21)$ 2.788(1) Å) zu benachbarten S-Atomen mit S-Sb-S-Winkeln

4. Verbindungen mit [TM(dien)₂]ⁿ⁺-Kationen

von 86.94(4) bis 175.52(3)° gefunden. Dieses ist für SbS₄-Einheiten nicht ungewöhnlich [58-65,146,152,154] (siehe Kapitel 3.1.1). Die Sb-S-Abstände in der Sb(5)S₅-Einheit reichen von 2.426(1) bis 2.930(2) Å mit S-Sb-S-Winkeln von 82.14(4) bis 175.02(3)° [16-68] (Tab. 4.7.3).

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Sb(1)-S(1)	2.357(1)	Sb(1)-S(2)	2.450(1)
Sb(1)-S(3)	2.448(1)	Sb(2)-S(3)	2.482(1)
Sb(2)-S(4)	2.329(1)	Sb(2)-S(5)	2.440(1)
Sb(3)-S(5)	2.488(1)	Sb(3)-S(6)	2.363(1)
Sb(3)-S(7)	2.481(1)	Sb(4)-S(7)	2.459(1)
Sb(4)-S(8)	2.346(1)	Sb(4)-S(9)	2.425(1)
Sb(5)-S(6)	2.868(1)	Sb(5)-S(9)	2.615(1)
Sb(5)-S(10)	2.426(1)	Sb(5)-S(11)	2.930(2)
Sb(5)-S(14)	2.671(1)	Sb(6)-S(10)	2.536(1)
Sb(6)-S(11)	2.360(1)	Sb(6)-S(12)	2.469(1)
Sb(7)-S(2) ^a	2.496(1)	Sb(7)-S(12)	2.468(1)
Sb(7)-S(13)	2.348(1)	Sb(8)-S(14)	2.401(1)
Sb(8)-S(15)	2.373(1)	Sb(8)-S(16)	2.533(1)
Sb(9)-S(16)	2.470(1)	Sb(9)-S(17)	2.562(1)
Sb(9)-S(18)	2.446(1)	Sb(10)-S(17)	2.483(1)
Sb(10)-S(19)	2.365(1)	Sb(10)-S(20)	2.419(1)
Sb(11)-S(18)	2.480(1)	Sb(11)-S(20)	2.683(1)
Sb(11)-S(21)	2.788(1)	Sb(11)-S(21) ^b	2.390(1)
S(1)-Sb(1)-S(3)	96.10(4)	S(1)-Sb(1)-S(2)	99.02(4)
S(2)-Sb(1)-S(3)	101.23(4)	S(3)-Sb(2)-S(4)	101.47(4)
S(3)-Sb(2)-S(5)	96.19(4)	S(4)-Sb(2)-S(5)	100.65(4)
S(5)-Sb(3)-S(6)	97.83(5)	S(5)-Sb(3)-S(7)	86.24(4)
S(6)-Sb(3)-S(7)	102.28(4)	S(7)-Sb(4)-S(8)	103.61(5)
S(7)-Sb(4)-S(9)	97.16(4)	S(8)-Sb(4)-S(9)	99.09(4)
S(6)-Sb(5)-S(9)	87.46(4)	S(6)-Sb(5)-S(10)	88.67(4)
S(6)-Sb(5)-S(14)	175.02(3)	S(9)-Sb(5)-S(10)	84.91(4)
S(9)-Sb(5)-S(14)	93.77(4)	S(10)-Sb(5)-S(14)	96.25(4)
S(6)-Sb(5)-S(11)	95.97(4)	S(9)-Sb(5)-S(11)	166.51(3)
S(10)-Sb(5)-S(11)	82.14(4)	S(11)-Sb(5)-S(14)	83.94(4)
S(10)-Sb(6)-S(11)	92.54(4)	S(10)-Sb(6)-S(12)	92.67(4)
S(11)-Sb(6)-S(12)	102.40(5)	S(13)-Sb(7)-S(2) ^a	97.48(4)
S(12)-Sb(7)-S(13)	97.46(4)	S(12)-Sb(7)-S(2) ^a	98.34(4)
S(14)-Sb(8)-S(15)	100.66(5)	S(14)-Sb(8)-S(16)	95.20(4)
S(15)-Sb(8)-S(16)	91.82(4)	S(16)-Sb(9)-S(17)	88.51(4)
S(17)-Sb(9)-S(18)	93.44(4)	S(16)-Sb(9)-S(18)	96.78(4)
S(17)-Sb(10)-S(19)	102.67(4)	S(17)-Sb(10)-S(20)	92.34(4)
S(19)-Sb(10)-S(20)	101.88(4)	S(18)-Sb(11)-S(20)	89.83(4)
S(21) ^b -Sb(11)-S(18)	100.16(4)	S(18)-Sb(11)-S(21)	87.06(4)
S(21) ^b -Sb(11)-S(20)	90.44(4)	S(21) ^b -Sb(11)-S(21)	86.94(4)
S(21)-Sb(11)-S(20)	175.52(3)		

Tab. 4.7.3 Bindungsabstände und -winkel in [Ni(dien)₂]₉Sb₂₂S₄₂·0.5H₂O.
Symmetrioperationen: ^ax, 1+y, z; ^b1-x, 3-y, -z. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Ein herausragendes Strukturmerkmal sind die großen $\text{Sb}_{30}\text{S}_{30}$ -Heteroringe (Abb. 4.7.3 oben, grau unterlegt), die eine doppel-ellipsoide Form besitzen und in der (011)-Ebene angeordnet sind. Jede ellipsoidale Pore hat Abmessungen von $7.3 \cdot 12.3$ Å (gemessen von Koordinate zu Koordinate). Die Schichten sind senkrecht zu [100] gestapelt (Abb. 4.7.3 unten). Dadurch entstehen Kanäle, die ebenfalls entlang dieser Richtung verlaufen. Der kürzeste S...S-Inter-schichtabstand beträgt 5.7 Å und ist somit ein wenig

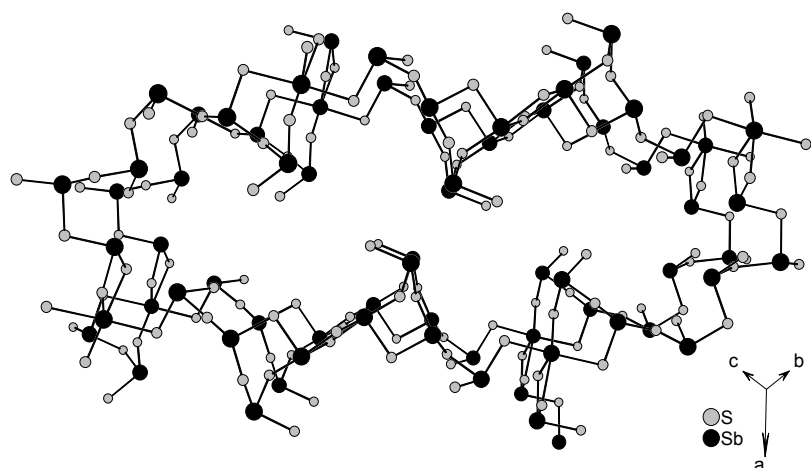
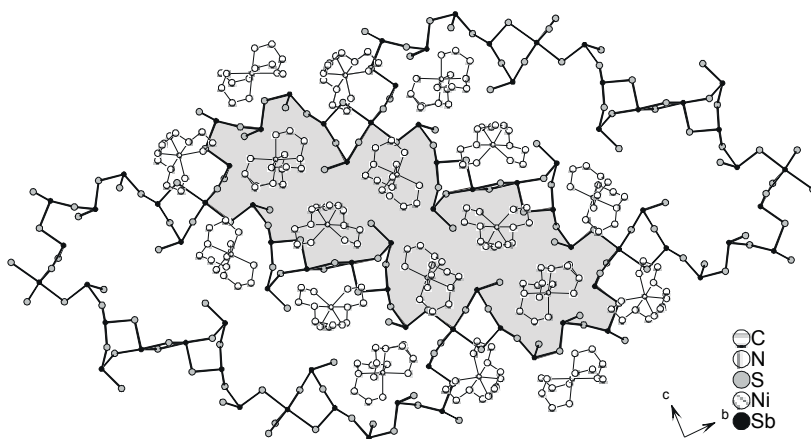


Abb. 4.7.3 Das $[\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}]^{2-}$ -Schichtanion in der (011)-Ebene. Der $\text{Sb}_{30}\text{S}_{30}$ -Heteroring ist grau unterlegt. Die $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen liegen unter- und oberhalb der Maschen (oben). Die Stapelung der $\text{Sb}_{30}\text{S}_{30}$ -Ringe erfolgt entlang der [100]-Achse (unten)

kleiner als der Raum der von den $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen eingenommen werden kann (5.95 Å für $[\text{Ni}(3)(\text{dien})_2]^{2+}$). Unter- und oberhalb des $\text{Sb}_{30}\text{S}_{30}$ -Heteroringes werden die $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen lokalisiert. Das Wasser-Molekül befindet sich zwischen den Kationen. Zwischen den H-Atomen der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und den S-Atomen werden H...S-Kontakte mit Abständen von 2.478 bis 3.018 Å und mit N-H... S-Winkeln von 127.96 bis 177.91° gefunden (Tab. 4.7.4): Fünf S...H-Kontakte zum *sfac*-Ni(1)²⁺-, acht zum *mer*-Ni(2)²⁺-, neun zum *ufac*-Ni(3)²⁺-, acht zum *ufac*-Ni(4)²⁺- und schließlich zehn S...H-Kontakte zum *mer*-Ni(5)²⁺-Kation.

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
N1-H1A	0.900	3.018	141.39	3.764	S(4) [x-1, y, z]
N1-H1B	0.900	2.940	164.39	3.815	S(3)
N2-H2A	0.900	2.681	142.18	3.436	S(3) [-x, -y+1, -z+1]
N2-H2B	0.900	2.976	132.32	3.644	S(3) [x-1, y, z]
N3-H3	0.910	2.478	170.83	3.379	S(4) [x-1, y, z]
N4-H4A	0.900	2.686	161.81	3.552	S(19) [-x+1, -y+2, -z]
N4-H4B	0.900	2.545	160.73	3.408	S(21) [-x+1, -y+2, -z]
N5-H5	0.910	2.590	160.42	3.461	S(21) [x-1, y-1, z]
N6-H6B	0.900	2.536	163.81	3.410	S(8) [x-1, y, z]
N7-H7B	0.900	2.540	161.96	3.407	S(8) [x-1, y, z]
N8-H8A	0.900	2.769	161.09	3.632	S(18) [x-1, y-1, z]
N8-H8B	0.900	2.787	127.96	3.415	S(21) [x-1, y-1, z]
N9-H9	0.910	2.893	128.76	3.534	S(18) [x, y-1, z]
N10-H10B	0.900	2.781	138.88	3.509	S(8) [x-1, y, z]
N11-H11	0.910	2.746	140.27	3.495	S(15) [x, y-1, z]
N12-H12A	0.900	2.861	145.63	3.639	S(1)
N12-H12B	0.900	2.706	177.91	3.606	S(2) [x-1, y, z]
N13-H13	0.910	2.485	169.02	3.383	S(8) [x-1, y, z]
N14-H14A	0.900	2.649	158.67	3.503	S(1)
N14-H14B	0.900	2.638	157.86	3.489	S(15) [x, y-1, z]
N15-H15A	0.900	2.487	155.59	3.327	S(4) [x-1, y, z]
N15-H15B	0.900	2.590	157.15	3.437	S(1)
N16-H16A	0.900	2.665	149.90	3.473	S(17) [x-1, y, z]
N16-H16B	0.900	2.583	147.11	3.374	S(20)
N17-H17	0.910	2.484	157.03	3.341	S(19) [-x+1, -y+2, -z]
N18-H18A	0.900	2.794	158.31	3.646	S(9) [x-1, y, z]
N18-H18B	0.900	2.674	175.19	3.572	S(16) [x-1, y, z]
N19-H19A	0.900	2.829	149.01	3.630	S(19) [-x+1, -y+2, -z]
N20-H20	0.910	2.838	141.82	3.598	S(9) [x-1, y, z]
N21-H21A	0.900	2.791	143.93	3.558	S(14)
N22-H22A	0.900	2.710	163.78	3.583	S(11) [x+1, y, z]
N22-H22B	0.900	2.638	150.96	3.453	S(6) [x+1, y, z]
N23-H23	0.910	2.825	128.05	3.461	S(6)
N24-H24A	0.900	2.562	176.92	3.461	S(13) [-x+2, -y+2, -z+1]
N24-H24B	0.900	2.470	166.61	3.352	S(13)
N25-H25B	0.900	2.772	138.63	3.498	S(12)
N25-H25B	0.900	2.888	141.54	3.636	S(13)
N26-H26A	0.900	2.864	142.45	3.619	S(13) [-x+2, -y+2, -z+1]
N26-H26B	0.900	2.847	174.64	3.744	S(5) [x+1, y, z]
N27-H27	0.910	2.702	139.10	3.441	S(12) [x+1, y, z]

Tab. 4.7.4 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen.
Positionierung der H-Atome: 0.91 Å sekundäre Aminogruppen; 0.9 Å primäre Aminogruppen.
Symmetrieoperation in Klammern

Die Antimon-Atome vervollständigen ihre Koordination mit längeren Abständen zu S-Atomen (Abb. 4.7.4), sogenannten sekundären Kontakten. Alle Sb-Atome mit Ausnahme von Sb(2), Sb(4) und Sb(10) weisen verlängerte Bindungen zu benachbarten S-Atomen mit Sb-S-Abständen von 2.989(1) bis 3.823(1) Å (Tab. 4.7.5) auf. Das Sb(1)- (Abb. 4.7.4a) und das Sb(7)-Atom (Abb. 4.7.4e) haben nur ein S-Atom in Abständen von 3.415(2) und 3.730(2) Å und bilden eine ψ -trigonale-bipyramidale Koordination. Sb(3) (Abb. 4.7.4b), Sb(6) (Abb. 4.7.4d) und Sb(8) (Abb. 4.7.4f) erhöhen die Koordinationszahl von drei auf fünf und bilden ψ -Oktaeder aus (Sb-S-Abstände: 3.177(2) bis 3.823(1) Å). Das Sb(5)- (eine längere Sb-S-Bindung, Abb. 4.7.4c), Sb(9)- (drei längere Sb-S-Kontakte, Abb. 4.7.4f) und Sb(11)-Atom (zwei längere Sb-S-Kontakte, Abb. 4.7.4h) bilden stark verzerrte Oktaeder mit Sb-S-Kontakten zwischen 2.989(1) bis 3.767(2) Å aus (Tab. 4.7.5). Für Sb(2), Sb(4) und Sb(10) werden keine verlängerten Sb-S-Kontakte unterhalb von 3.8 Å gefunden [56].

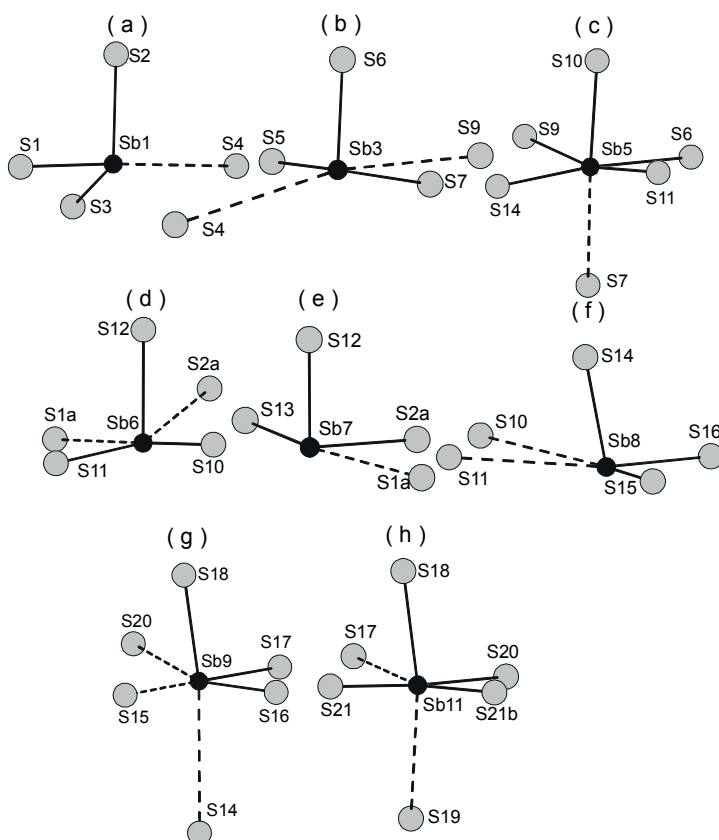


Abb. 4.7.4 Die Umgebung der Sb-Atome mit verlängerten Sb-S-Abständen (gestrichelte Bindungen). Die Symmetrieeoperationen sind in Tab. 4.7.3 und in Tab. 4.7.5 aufgelistet

Sekundäre Kontakte [Å]			
Sb(1)-S(4)	3.730(2)	Sb(3)-S(4)	3.657(2)
Sb(3)-S(9)	3.582(2)	Sb(5)-S(7)	3.624(1)
Sb(6)-S(1) ^a	3.177(2)	Sb(6)-S(2) ^a	3.823(1)
Sb(7)-S(1) ^a	3.415(2)	Sb(8)-S(10)	3.741(1)
Sb(8)-S(11)	3.531(2)	Sb(9)-S(14)	3.767(2)
Sb(9)-S(15)	2.989(1)	Sb(9)-S(20)	3.283(1)
Sb(11)-S(17)	3.407(2)	Sb(11)-S(19)	3.682(2)

Tab. 4.7.5 Verlängerte Sb-S-Abstände. Geschätzte Standardabweichung in Klammern. Symmetrieeoperation: ^ax, 1+y, z

4.8 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde bei einer Synthese aus 1 mmol Ni, 1 mmol Sb und 2 mmol S (0.058 g, 0.121 g, 0.064 g) in 10 ml einer 50 %igen wäßrigen dien-Lösung hergestellt ($T = 140\text{ }^\circ\text{C}$). Das Reaktionsprodukt wurde nach sieben Tagen abfiltriert und anschließend mit Wasser und Aceton gewaschen. Die Ausbeute betrug ca. 40 % bezogen auf Ni. Die Nebenverbindung wurde röntgenographisch als $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ [120] identifiziert. Die Zusammensetzung der gelben Hauptverbindung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 10.1, H: 2.9, N: 8.5, S: 21.9; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 9.8, H: 2.7, N: 8.6, S: 22.9. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

Um $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in größeren Ausbeuten zu synthetisieren, wurden die Solvensmenge und die -konzentration systematisch variiert. Die Temperatur ($140\text{ }^\circ\text{C}$) und das stöchiometrische Verhältnis (1:1:3 mmol, Ni:Sb:S) wurden konstant gehalten. In 2 ml einer wäßrigen dien-Lösung (60, 80%) bildet sich das Produkt nach zehn Tagen. In 3 ml (30 bis 70 %) dien-Lösung wird die Bildung nach fünf Tagen beobachtet. Wird die Solvensmenge auf 4 ml (50, 70%) erhöht, so kristallisiert das Produkt nach sieben Tagen. In 5 ml (30, 40 %) werden acht Tage und in 10 ml (Konz.: 20 bis 80 %) sieben Tage benötigt. In nahezu allen Ansätzen konnte als Nebenverbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ [120] identifiziert werden. Die Ergebnisse der systematische Optimierung der Synthese zeigte, daß $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls wie $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Kapitel 4.6) in größeren Solvensmengen (10 ml) bei mittleren Konzentrationen (ca. 50 %) kristallisiert. Ansätze mit $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [24] ergaben, daß bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:3 mmol ($[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{Sb}:\text{S}$, 0.353 g, 0.121 g, 0.096 g) in 10 ml wäßriger dien-Lösung bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ (fünf Tage) ebenfalls $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden kann. Die Synthese gelang auch mit 1 mmol $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [142] (0.5377 g), 1 mmol Sb (0.122 g) und 3 mmol S (0.096 g) in 10 ml wäßriger dien-Lösung (Konz.: 50 bis 70 %) nach sieben Tagen (vgl. Kapitel 4.5).

Die Verbindung konnte unter dynamischen Bedingungen in der Rührapparatur [46] synthetisiert werden. Eine Mischung aus 1 mmol Ni, 1 mmol Sb und 3 mmol S bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ reagiert in 5 ml wäßriger dien-Lösung nach einem Tag zur phasenreinen Verbindung.

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 4.8.1).

RG	C2/c	a[Å]	12.6072(7)
Z	4	b[Å]	14.9967(7)
V[Å ³]	7801.4(7)	c[Å]	41.445(2)
		β [°]	95.371(6)
Gemessene Reflexe	29577	Unabhängige Reflexe	7562
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	6705	Parameter	383
R1 für alle Reflexe	0.0345	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0295
wR2 für alle Reflexe	0.0727	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0701
GooF für alle Reflexe	1.030		

Tab. 4.8.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

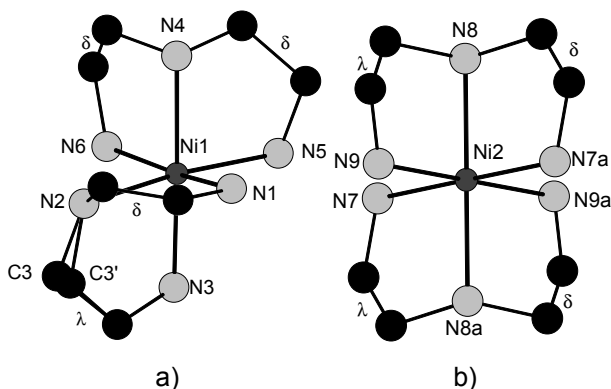


Abb. 4.8.1 Struktur der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit Atomnumerierung.
a) *ufac*- und b) *sfac*-Kation.

Die H-Atome wurden weggelassen.
Besetzungsfaktoren: C3(0.5), C3'(0.5).
Symmetrieoperation: $\bar{a}-x, 1-y, 1-z$

In der Verbindung werden zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen gefunden, die in ihrer Konformation verschieden sind (Abb. 4.8.1): *ufac*- $\delta\lambda\text{-}\delta\delta$ - $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation (Abb. 4.8.1a) und *sfac*- $\lambda\delta\text{-}\delta\lambda$ - $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation (Abb. 4.8.1b). Die Ni-N-Abstände reichen von 2.097(3) bis 2.150(4) Å mit den dazugehörigen N-Ni-N-Winkeln von 80.2(2) bis 171.6(2)°. Diese sind vergleichbar mit Abständen und Winkeln in der Literatur [91,99-111,131,144] (Tab. 4.8.2).

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Ni(1)-N(1)	2.118(4)	Ni(1)-N(2)	2.138(4)
Ni(1)-N(3)	2.105(4)	Ni(1)-N(4)	2.133(3)
Ni(1)-N(5)	2.101(4)	Ni(1)-N(6)	2.148(4)
Ni(2)-N(7)	2.097(3)	Ni(2)-N(8)	2.105(4)
Ni(2)-N(9)	2.150(4)		
N(1)-Ni(1)-N(2)	80.5(2)	N(1)-Ni(1)-N(3)	94.3(2)
N(1)-Ni(1)-N(4)	93.7(2)	N(1)-Ni(1)-N(5)	91.1(2)
N(1)-Ni(1)-N(6)	169.2(2)	N(2)-Ni(1)-N(3)	81.7(2)
N(2)-Ni(1)-N(4)	102.3(1)	N(2)-Ni(1)-N(5)	170.8(2)
N(2)-Ni(1)-N(6)	92.0(2)	N(3)-Ni(1)-N(4)	171.6(2)
N(3)-Ni(1)-N(5)	95.3(2)	N(3)-Ni(1)-N(6)	92.3(2)
N(4)-Ni(1)-N(5)	81.9(1)	N(4)-Ni(1)-N(6)	80.2(2)
N(5)-Ni(1)-N(6)	96.8(2)	N(7)-Ni(2)-N(8)	98.3(2)
N(7)-Ni(2)-N(8) ^a	81.7(2)	N(7)-Ni(2)-N(9)	87.4(2)
N(7) ^a -Ni(2)-N(9)	92.7(2)	N(8)-Ni(2)-N(9)	81.9(2)
N(8) ^a -Ni(2)-N(9)	98.1(2)		

Tab. 4.8.2 Bindungsabstände und -winkel der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen.
Symmetrieoperation: ^a-x, 1-y, 1-z. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

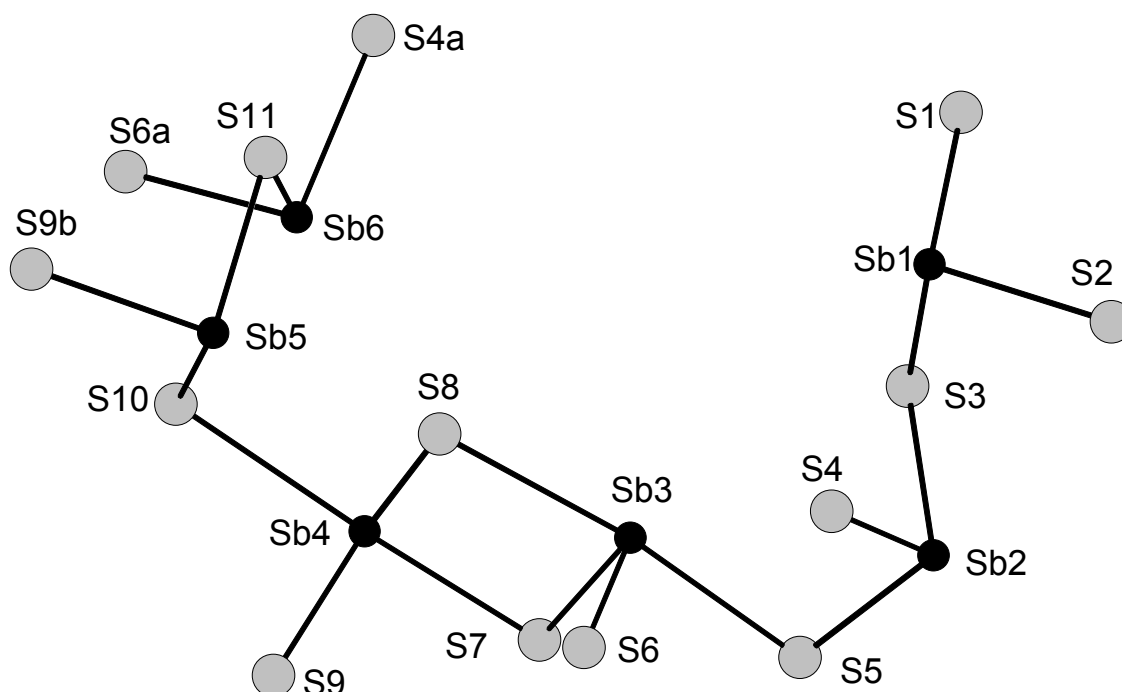


Abb. 4.8.2 Die verschiedenen SbS_x -Einheiten in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit Atomnumerierung.
Symmetrieoperation: ^a-0.5+x, -0.5+y, z; ^b1-x, 1-y, 1-z

Das $^3_{\infty}[\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}^{6-}]$ -Anion wird aus vier trigonalen SbS_3 -Pyramiden und zwei SbS_4 -Einheiten als PBU (Abb. 4.8.2) aufgebaut. Die Sb-S-Abstände in den SbS_3 -Pyramiden variieren zwischen 2.339(2) und 2.541(1) Å mit S-Sb-S-Winkeln von 85.84(4) bis 101.67(4)° (Tab. 4.8.3). Diese werden auch in anderen Thioantimonaten gefunden [13,14,16,153].

4. Verbindungen mit [TM(dien)₂]ⁿ⁺-Kationen

In den SbS₄-Gruppen (Sb(3)S₄, Sb(4)S₄) werden jeweils zwei kurze und zwei verlängerte Sb-S-Abstände gefunden. Das Sb(3)-Atom hat zwei kurze Sb-S-Abstände mit 2.438(1) und 2.4280(9) Å und zwei längere Sb-S-Bindungen mit 2.703(1) bis 2.765(1) Å mit den dazugehörigen S-Sb(3)-S-Winkeln von 83.58(3) bis 168.55(3)° und sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [58-65,146,152,154]. Auch das Sb(4)-Atom weist zwei kurze und zwei verlängerte Bindungen auf (2.356(1) bis 2.913(1) Å) (vgl. Kapitel 3.1.1) mit S-Sb(4)-S-Winkeln von 86.10(3) bis 174.20(3)° (Tab. 4.8.3).

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Sb(1)-S(1)	2.339(2)	Sb(1)-S(2)	2.480(1)
Sb(1)-S(3)	2.482(2)	Sb(2)-S(3)	2.440(2)
Sb(2)-S(4)	2.442(1)	Sb(2)-S(5)	2.376(1)
Sb(3)-S(5)	2.703(1)	Sb(3)-S(6)	2.438(1)
Sb(3)-S(7)	2.4280(9)	Sb(3)-S(8)	2.765(1)
Sb(4)-S(7)	2.612(1)	Sb(4)-S(8)	2.356(1)
Sb(4)-S(9)	2.443(1)	Sb(4)-S(10)	2.913(1)
Sb(5)-S(9) ^b	2.487(1)	Sb(5)-S(10)	2.394(1)
Sb(5)-S(11)	2.524(1)	Sb(6)-S(4) ^a	2.541(1)
Sb(6)-S(6) ^a	2.421(1)	Sb(6)-S(11)	2.429(1)
S(1)-Sb(1)-S(2)	101.67(4)	S(1)-Sb(1)-S(3)	96.71(5)
S(2)-Sb(1)-S(3)	95.32(4)	S(3)-Sb(2)-S(5)	100.81(4)
S(4)-Sb(2)-S(5)	96.42(4)	S(3)-Sb(2)-S(4)	95.28(5)
S(6)-Sb(3)-S(7)	97.22(4)	S(5)-Sb(3)-S(7)	85.14(3)
S(5)-Sb(3)-S(6)	92.97(4)	S(7)-Sb(3)-S(8)	83.58(3)
S(6)-Sb(3)-S(8)	90.37(4)	S(5)-Sb(3)-S(8)	168.55(3)
S(8)-Sb(4)-S(9)	103.75(6)	S(7)-Sb(4)-S(8)	88.44(3)
S(7)-Sb(4)-S(9)	91.43(4)	S(8)-Sb(4)-S(10)	86.10(3)
S(9)-Sb(4)-S(10)	87.96(3)	S(7)-Sb(4)-S(10)	174.20(3)
S(9) ^b -Sb(5)-S(10)	97.01(5)	S(9) ^b -Sb(5)-S(11)	91.82(4)
S(10)-Sb(5)-S(11)	91.95(4)	S(4) ^a -Sb(6)-S(6) ^a	93.66(4)
S(4) ^a -Sb(6)-S(11)	85.84(4)	S(6) ^a -Sb(6)-S(11)	97.67(4)

Tab. 4.8.3 Bindungsabstände und -winkel in [Ni(dien)₂]₃Sb₁₂S₂₁·H₂O.

Symmetrieoperationen: ^a0.5+x, -0.5+y, z; ^b1-x, 1-y, 1-z.

Geschätzte Standardabweichung in Klammern

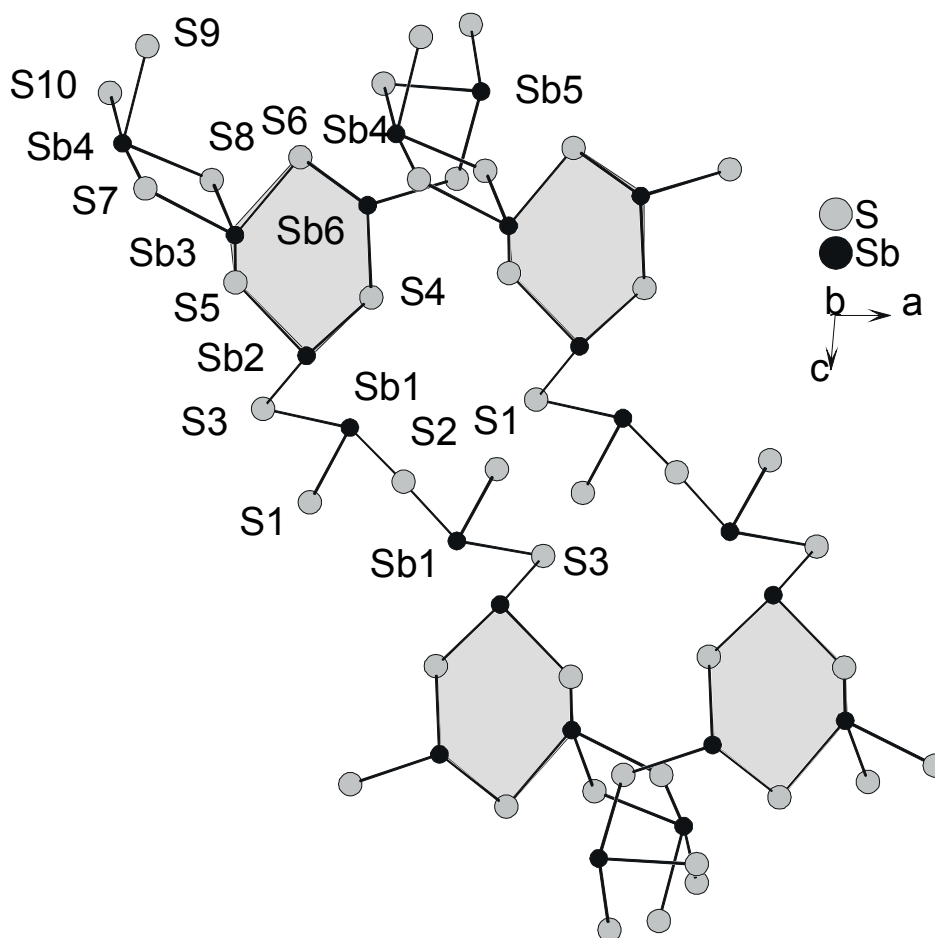


Abb. 4.8.3 Die Verknüpfung der PBU-SbS₃- und -SbS₄-Einheiten mit den zentralen SBU-Sb₃S₃-Heteroringen (grau unterlegt) in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die zentrale Baueinheit der Struktur ist der gewellte Sb₃S₃-Heteroring (Abb. 4.8.3, grau unterlegt), welcher durch Eckenverknüpfung der Sb(2)S₃-, Sb(3)S₄- und Sb(6)S₃-Einheiten gebildet wird. Die Sb(1)S₃-Pyramide ist über eine Ecke an die durch Symmetrieoperation gebildete Sb(1)S₃-Pyramide gebunden und bildet eine Sb₂S₅-Baueinheit. Die zwei SbS₄-Gruppen (Sb(3), Sb(4)) sind über eine gemeinsame Kante verknüpft und bilden eine *cis*-Sb₂S₆-Einheit mit einem Sb₂S₂-Heteroring aus. Zwei Sb₃S₃-Heteroringe sind in der (010)-Ebene mit der Sb₂S₅-Einheit verknüpft, so daß abwechselnd Sequenzen aus Ringen und Ketten gebildet werden (Sb₃S₃(Ring)-Sb₂S₅(Kette)-Sb₃S₃(Ring)). Die weitere Verknüpfung wird über den gewellten Sb₄S₄-Ring erreicht (Abb. 4.8.4 links, grau unterlegt). Dieser wird aus zwei Sb(4)S₄- und zwei Sb(5)S₃-Baugruppen aufgebaut. Die Kondensation der verschiedenen SbS_x-Einheiten führt in der (010)-Ebene zu einer Anordnung mit der Abfolge -Sb₄S₄-Sb₃S₃-Sb₂S₅-Sb₃S₃-Sb₄S₄- (Abb. 4.8.4 rechts).

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

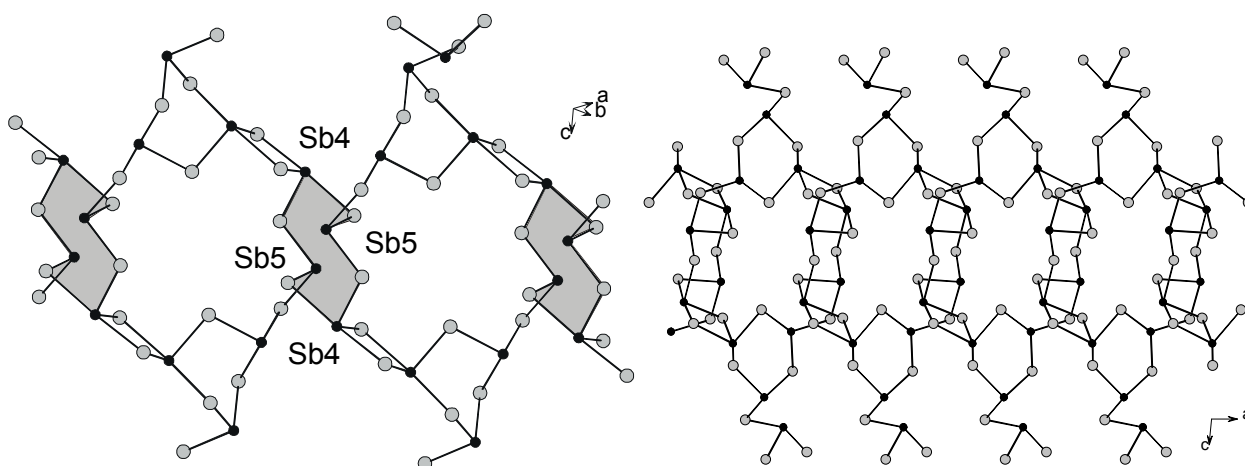


Abb. 4.8.4 oben: Die SBU- Sb_2S_2^- , $-\text{Sb}_3\text{S}_3^-$, $-\text{Sb}_4\text{S}_4^-$ und $-\text{Sb}_6\text{S}_8^-$ -Heteroringe in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$.
Unten: Die Kondensation der PBU- und SBU-Einheiten

Die Verknüpfung in der dritten Dimension wird über S-Atome des Sb_4S_4 -Ringes (Sb(4), Sb(5)) erreicht. Aufgrund der Kondensation der verschiedenen PBU's werden Sb_xS_x -Heteroringe ($x = 2, 3, 4, 8, 32$) gebildet (Abb. 4.8.5). Die größten Ringe bestehen aus 64 Atomen ($\text{Sb}_{32}\text{S}_{32}$) und die ellipsoidalen Poren sind entlang der $[110]$ -Richtung angeordnet (Abb. 4.8.5, grau unterlegt). Dieser Heteroring ist bisher der Größte, der in Thioantimonaten jemals gefunden wurde. Das $[\text{Ni}(1)(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation befindet sich ober- bzw. unterhalb des 64-er-Ringes und das $[\text{Ni}(2)(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation liegt in der Ebene der Pore.

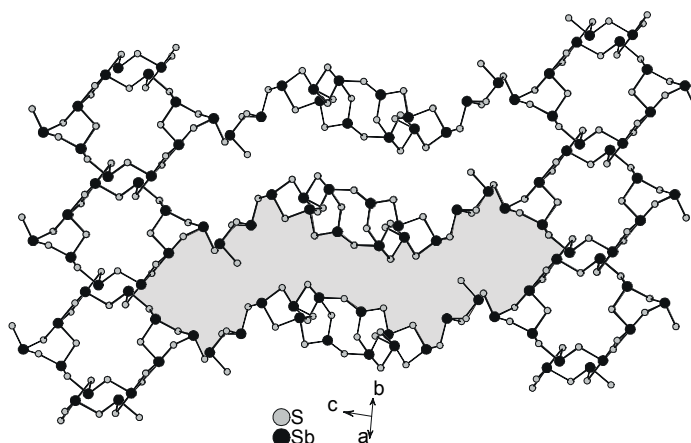


Abb. 4.8.5 Der $\text{Sb}_{32}\text{S}_{32}$ -Heteroring (grau unterlegte Fläche) in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ entlang der $[110]$ -Richtung

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

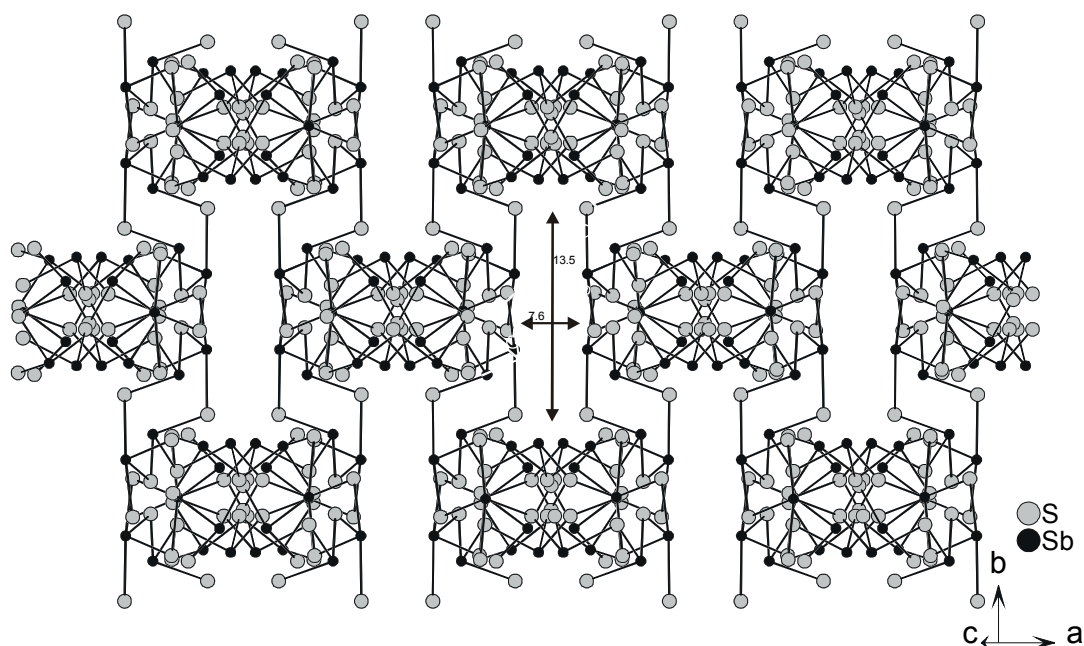


Abb. 4.8.6 Die rechteckigen Kanäle in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ entlang $[101]$

Entlang $[101]$ werden rechteckige Kanäle ausgebildet, die eine Abmessung von $7.6 \cdot 13.5$ Å aufweisen (Abb. 4.8.6). In den Kanälen befinden sich die Wasser-Moleküle und zusätzlich ragen die dien-Liganden in diese Kanäle. In der Verbindung werden dreizehn $\text{H}\cdots\text{S}$ -Bindungen gefunden (Tab. 4.8.4). Die $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakte reichen von 2.576 bis 2.933 Å mit $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Winkel von 126.50 bis 168.51° .

D-H	d(D-H)	d(H \cdots A)	<DHA	d(D \cdots A)	A
N1-H1N1	0.900	2.568	155.27	3.406	S(1) $[-x+3/2, y-1/2, -z+3/2]$
N5-H2N5	0.900	2.628	158.11	3.480	S(1)
N5-H1N5	0.900	2.933	139.90	3.667	S(2) $[x-1/2, y-1/2, z]$
N3-H2N3	0.900	2.724	146.27	3.508	S(3) $[-x+3/2, y-1/2, -z+3/2]$
N1-H2N1	0.900	2.576	160.42	3.438	S(4) $[x-1/2, y-1/2, z]$
N6-H2N6	0.900	2.794	138.31	3.517	S(5) $[x+1/2, y-1/2, z]$
N7-H1N7	0.900	2.754	126.50	3.368	S(6) $[x-1/2, y-1/2, z]$
N2-H1N2 ^a	0.910	2.589	161.52	3.464	S(7) $[x+1/2, y-1/2, z]$
N7-H2N7	0.900	2.558	152.81	3.383	S(9) $[x-1/2, y-1/2, z]$
N9-H2N9 ^a	0.900	2.668	142.32	3.425	S(9) $[-x+1/2, -y+3/2, -z+1]$
N8-H1N8 ^a	0.910	2.624	159.39	3.491	S(10) $[x-1/2, y-1/2, z]$
N9-H1N9 ^a	0.900	2.855	168.51	3.741	S(10)
N4-H1N4	0.910	2.685	160.90	3.558	S(11)
N3-H1N3	0.900	2.331	156.40	3.176	O
N6-H1N6	0.900	2.452	145.75	3.236	O

Tab. 4.8.4 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen.
Positionierung der H-Atome: 0.91 Å sekundäre Aminogruppen; 0.9 Å primäre Aminogruppen
Symmetrieoperation: ^a-x, 1-y, 1-z. Symmetrieoperationen in Klammern

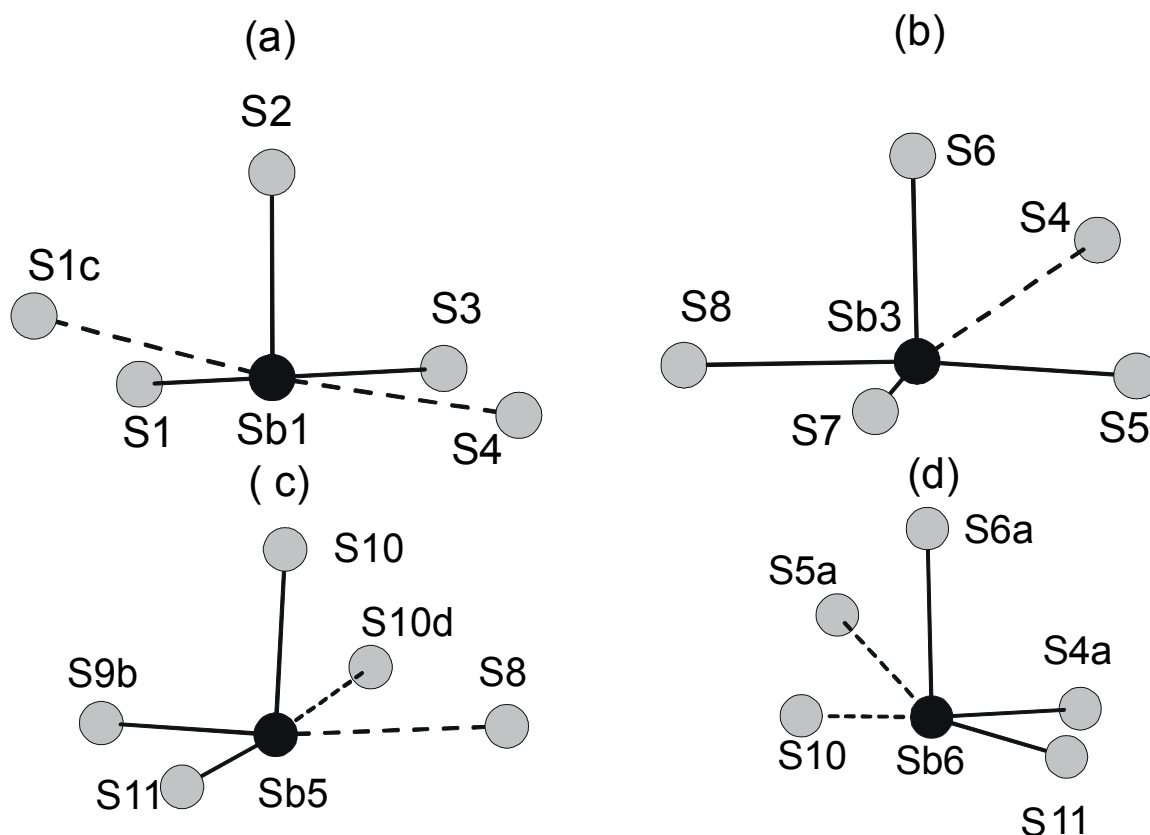


Abb. 4.8.7 Verlängerte Sb-S-Bindungen (gestrichelte Linien)
in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Symmetrieoperationen sind in Tab. 4.8.5 angegeben

Die Strukturbeschreibung wird noch komplizierter, wenn die sekundären Sb-S-Bindungen in die Beschreibung mit einbezogen werden. Das Sb(1)-, Sb(5)- und Sb(6)-Atom haben je zwei S-Atome als übernächste Nachbarn im Abstand von 3.029(1) bis 3.751(2) Å (Tab. 4.8.5), so daß ψ -Oktaeder gebildet werden (Abb. 4.8.7 a,c,d). Das Sb(3)-Atom hat ein S-Atom in einem Abstand von 3.532(1) Å, so daß ebenfalls eine ψ -oktaedrische Koordination erreicht wird. Für Sb(2) und Sb(4) werden keine sekundären Sb-S-Bindungen unterhalb des van-der-Waals-Radius [56] (3.8 Å) gefunden.

Sekundäre Kontakte [Å]			
Sb(1)-S(1) ^c	3.751(2)	Sb(1)-S(4)	3.567(1)
Sb(3)-S(4)	3.532(1)	Sb(5)-S(8)	3.246(1)
Sb(5)-S(10) ^d	3.089(1)	Sb(6)-S(10)	3.029(1)
Sb(6)-S(5) ^a	3.532(1)		

Tab. 4.8.5 Verlängerte Sb-S-Abstände.

Symmetrieoperationen: ^a-0.5+x, -0.5+y, z; ^b1-x, 1-y, 1-z;

^c2-x, y, 1.5-z; ^d1-x, 1-y, 1-z. Geschätzte

Standardabweichung in Klammern

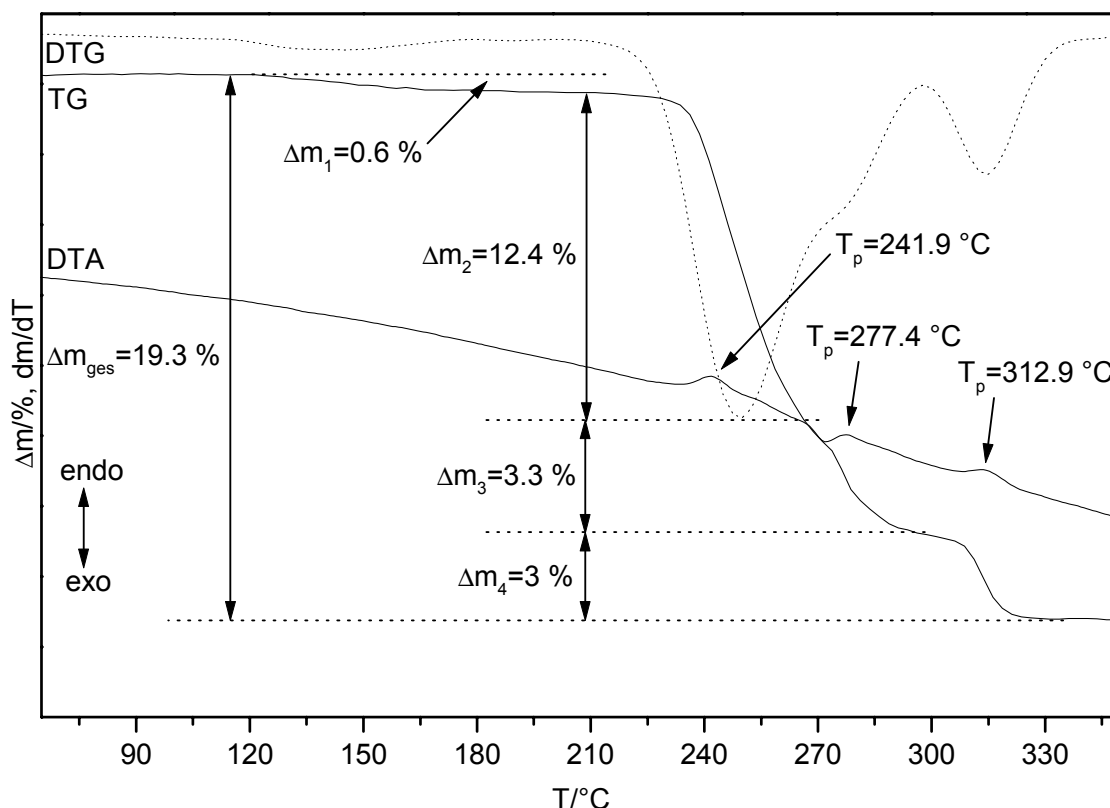
4.8.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

Abb. 4.8.8 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$.
 (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min.
 Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 29.8 mg) T_p = Peaktemperatur in $^\circ\text{C}$

Die thermische Stabilität von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde mit DTA-TG-MS-Experimenten untersucht. Ein „schleichender“ Massenabbau von $-\Delta m_1 = 0.6\%$ wird in einem Temperaturbereich von 60 bis 180 $^\circ\text{C}$ (Abb. 4.8.8) beobachtet. Dieser kann der Emission eines Wasser-Moleküls zugeordnet werden ($-\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{theo}} = 0.6\%$, $m/z = 18$, Abb. 4.8.9). Die Verbindung ist dann bis zu $T_{\text{onset}} = 220\text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Dann beginnt die Zersetzung mit drei Massenverlusten von $-\Delta m_2 = 12.4\%$, $-\Delta m_3 = 3.3\%$ und $-\Delta m_4 = 3\%$, welche von drei endothermen Signalen bei $T_p = 241.9$, $T_p = 277.4$ und $T_p = 312.9\text{ }^\circ\text{C}$ begleitet werden. In der zweiten und dritten Abbaureaktionen werden die organischen Liganden aus der Verbindung ($m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, 44) und in der dritten zusätzlich noch H_2S emittiert ($m/z = 34$). Bei weiterem Aufheizen wird eine weitere Reduzierung der Masse von $-\Delta m_4 = 3\%$ beobachtet, der wiederum dien-Fragmente sowie H_2S beinhaltet. Der gesamte Massenverlust beträgt $-\Delta m_{\text{ges}} = 19.3\%$ und ist kleiner als der theoretisch berechnete Wert ($-\Delta m_{6\cdot\text{dien}}^{\text{theo}} = 21\%$).

4. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{dien})_2]^{n+}$ -Kationen

Der experimentelle Massenverlust mit $-\Delta m_{\text{ges}} = 19.3\%$ ist um 1.7% geringer als der theoretisch erwartete Massenverlust.

Die CHN-Analyse des grauen Rückstandes ergab: $\text{CHN}_{\text{exp}}\%$: 0.76, 0.03, 0.35. In dem XPD konnten NiS, NiSbS und Sb_2S_3 identifiziert werden. Im IR-Spektrum konnten keine C-H, C-N, C-C oder N-H Schwingungen des dien-Liganden beobachtet werden. Weitere Abbruchexperimente wurden bei 256 und 280 °C durchgeführt. Bei 256 °C konnten Reflexe von NiS, NiSbS, Sb_2S_3 beobachtet werden.

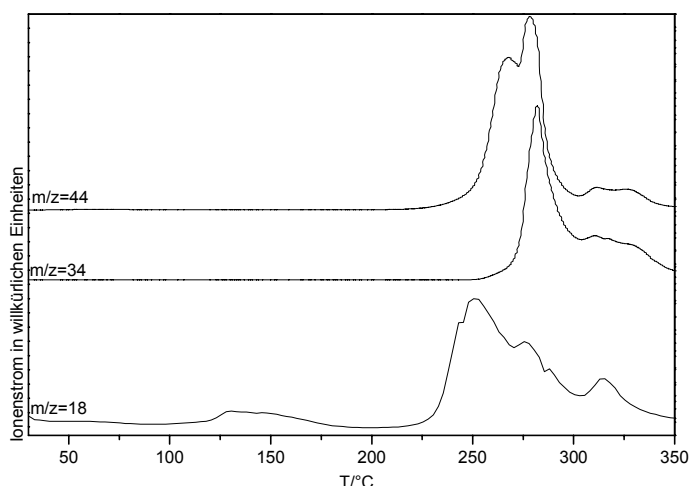
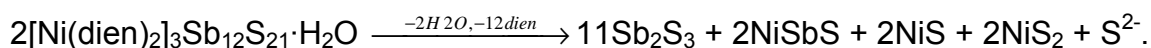


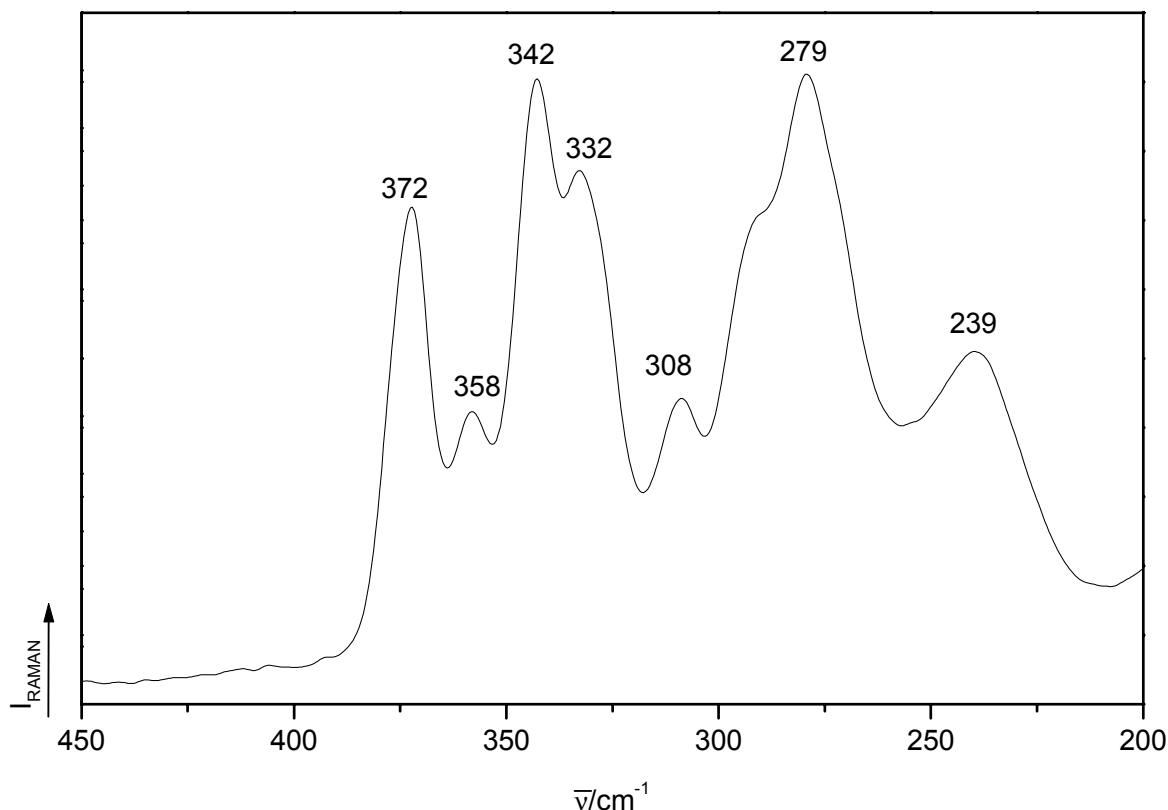
Abb. 4.8.9 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 29.8 mg). m/z 18 = $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{O}$, m/z 34 = H_2S , m/z 44 = dien

Elementaranalyse: $\text{CHN}_{T=256}\%$: C: 5.1, H: 1.0, N: 3.6. Wird die Zersetzung bei einer Temperatur von $T = 280\text{ °C}$ gestoppt, ist der Anteil an CHN deutlich kleiner: 2.0 % C, 0.4 % H und 1.2 % N. Im XPD konnten Reflexe von NiS, NiS_2 , NiSbS und Sb_2S_3 identifiziert werden. Zusätzlich werden intensive Reflexe einer unbekanntem Verbindung beobachtet ($5.2, 6.4, 8, 16.7, 19.8, 22.9^\circ 2\theta$, vgl. Kapitel 4.3, 4.4.1, 4.5.1, 4.6.1, Abb. 4.4.8).

Die angenommene Zersetzungsgleichung könnte wie folgt formuliert werden:



Die Emission von H_2S ist dabei von S^{2-} berücksichtigt.

4.8.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Abb. 4.8.10 Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Vier intensive Banden bei 372, 342, 332 und 279 cm^{-1} (Abb. 4.8.10) werden im Ramanspektrum beobachtet. Zwischen den intensiven Banden (372 bis 279 cm^{-1}) werden weniger intensive Resonanzen bei 358 und 308 cm^{-1} detektiert. Eine genaue Zuordnung der Resonanzen kann nicht vorgenommen werden, aber Sb(III)-Atome mit höheren Koordinationszahlen zeigen Resonanzen bei kleineren Wellenzahlen. Würde man nach dieser Zuordnung von Pfitzner [53,125] vorgehen, kann die Bande bei 372 cm^{-1} den symmetrischen Valenzen der SbS_3 -Einheiten zugeordnet werden. Im IR-Spektren werden Resonanzen der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Komplexe in einem Bereich um 1000 cm^{-1} (C-C- und C-N-Valenzschwingungen) gefunden. Die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen zwischen 1400 bis 1600 cm^{-1} und die Ni-N-Valenzschwingungen sind in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} zu finden [123].

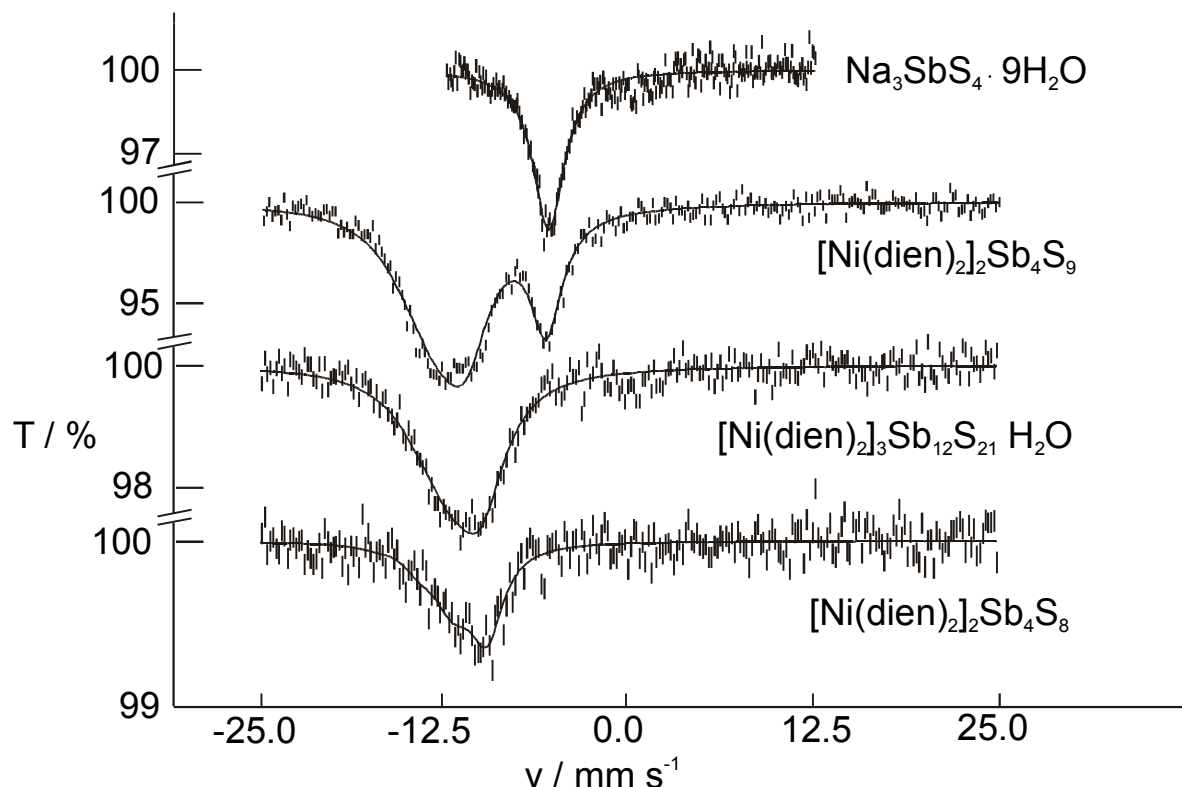
4.8.3 Mössbauer Untersuchungen von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

Abb. 4.8.11 ^{121}Sb -Mössbauerspektren. Von oben nach unten: $\text{Na}_3\text{SbS}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4.2 K), $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ (4.2 K), $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (78 K), $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ (78 K). Die durchgezogene Linie ist die gefittete Kurve

In Abb. 4.8.11 sind die Mössbauerspektren von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [126], $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ dargestellt (Probenvorbereitung: s. Kapitel 4.3.1). Die Hyperfeinparameter der Mössbauerspektren sind in Tabelle 4.8.6 zusammengefasst. In dem Spektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ist eine Absorption bei -11.4 mm/s zu beobachten, welche den Sb^{III} -Spezies zugeordnet werden kann.

Verbindung	IS(± 0.2)	QS(± 0.4)	Γ (± 0.2)	Wertigkeit
$\text{Na}_3\text{SbS}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-5.5	0.0	2.6	Sb^{V}
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$	-5.7	0.0	2.6	Sb^{V}
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	-12.5	-14.3	3.8	Sb^{III}
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$	-11.4	-14.8	4.0	Sb^{III}

Tab. 4.8.6 ^{121}Sb Mössbauer Isomerieshift (IS), Quadrupolaufspaltung (QS) und Linienbreiten (Γ) der Thioantimonat-Verbindungen. Alle Werte sind in mm s^{-1} angegeben.

5. Vergleich der acht $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen

5.1 Vergleich der thermischen Stabilität der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen

In Tabelle 5.1.1 sind die Onset-Temperaturen für die thermische Zersetzung der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen sowie die beobachteten Massenänderungen für die einzelnen Abbauschritte zusammengefasst.

Verbindung	T_{onset}	$\Delta m_{1\text{exp}}$	$\Delta m_{2\text{exp}}$	$\Delta m_{3\text{exp}}$	$\Delta m_{4\text{exp}}$	$\Delta m_{\Sigma\text{exp}}$	$\Delta m_{\text{dien}}^{\text{theo}}$	$\Delta m_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{theo}}$
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$	250	42.1	7.7	1.4	-	51.2	47.8	2.6
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{Sb}_3\text{S}_6)_2$	233	4.1	24.4	6	2.8	37.3	32.4	2.1
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	241	5	14.9	9.7	3	32.6	32.4	2.7
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$	257	30.5	3.5	-	-	34	31.6	2.6
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	285	0.4	13.6	4.5	-	18.5	15.6	2.5
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	230	1.5	16.7	5.6	3.2	27	20.8	3.4
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$	230	0.6	12.4	3.3	3	19.3	21	1.2

Tab. 5.1.1 Zusammenstellung der thermischen Eigenschaften der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen.

T_{onset} = Onset-Temperatur in °C. Δm = Massenverlust in %. $\Delta m_{\text{tren}}^{\text{theo}}\% = M_{\text{tren}} \cdot 100\% / M_{\text{Verb.}}$.

$\Delta m_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{theo}}\% = M_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 100\% / M_{\text{Verb.}}$.

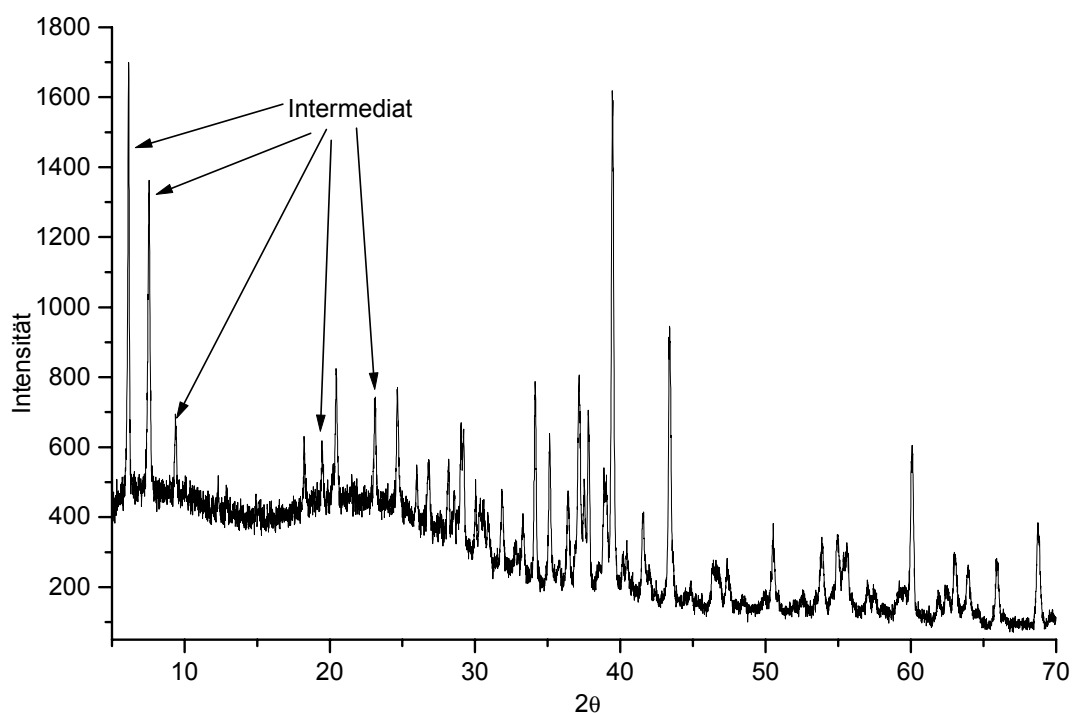


Abb. 5.1.1 XPD der Zersetzungsprodukte, welches als Intermediat bei der Abbaureaktion aller $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen beobachtet wurde

5. Vergleich der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen

Die Onset-Temperatur von 285 °C deutet darauf hin, daß $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ am stabilsten ist. Thermisch besonders labil sind $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 230 °C. Die thermischen Zersetzungen sind kompliziert und die Massenänderungen mit unterschiedlichen Emissionen verbunden (Tab. 5.1.1). Zwischen 260 und 290 °C scheint die Zersetzung zuerst zur Bildung eines Intermediats zu führen (Abb. 5.1.1). Dieses Intermediat ist durch recht intensive Reflexe bei 5.2, 6.4, 8, 16.7, 19.8, 22.9° 2 θ gekennzeichnet. Eine Indizierung der Reflexe ist bisher nicht gelungen, da das Intermediat in einer Mischung aus NiS, NiS₂, NiSbS und Sb₂S₃ auftritt. Bei den meisten thermischen Reaktionen werden die dien-Liganden und H₂S simultan emittiert. D.h., es finden Redoxreaktionen zwischen dem organischen Anteil und den Thioantimonaten statt.

5.2 Vergleich der optischen Spektren der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen

In der Abbildung 5.2.1 sind die Ramanspektren der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen zusammengestellt. Bei höheren Wellenzahlen werden die Resonanzen der SbS_3 -Pyramiden gefunden. Das bedeutet, daß in isolierten Thioantimonaten die Banden der SbS_3 -Einheiten oberhalb von 350 cm^{-1} auftreten. Dies wird für das $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anion deutlich, das bei 398 und 384 cm^{-1} intensive Resonanzen aufweist (Abb.5.2.1 unten). Mit zunehmender Zahl der Sb-S-Bindungen ($\text{Sb-S} \leq 3.0\text{ \AA}$) und unter Einbeziehung der sekundären Sb-S-Bindungen (Sb-S bis 3.8 \AA) werden die Moden bei niedrigeren Wellenzahlen gefunden.

In den Ramanspektren der verschiedenen Verbindungen treten zum Teil ganze Serien auf und eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich. Besonders ausgeprägt ist dies für $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 5.2.1 oben). In der Struktur werden bis zu einem Sb-S-Abstand von 3.0 \AA vier SbS_3 -Pyramiden und zwei SbS_4 -Einheiten gefunden (Tab. 5.2.1). Unter Berücksichtigung der sekundären Bindungen werden vier ψ - SbS_5 -Oktaeder gebildet. Zwei Atome weisen keine solche sekundären Kontakte auf (Sb(2), Sb(4)), so daß insgesamt vier SbS_3 -, zwei SbS_4 - und vier ψ - SbS_5 -Oktaeder vorhanden sind.

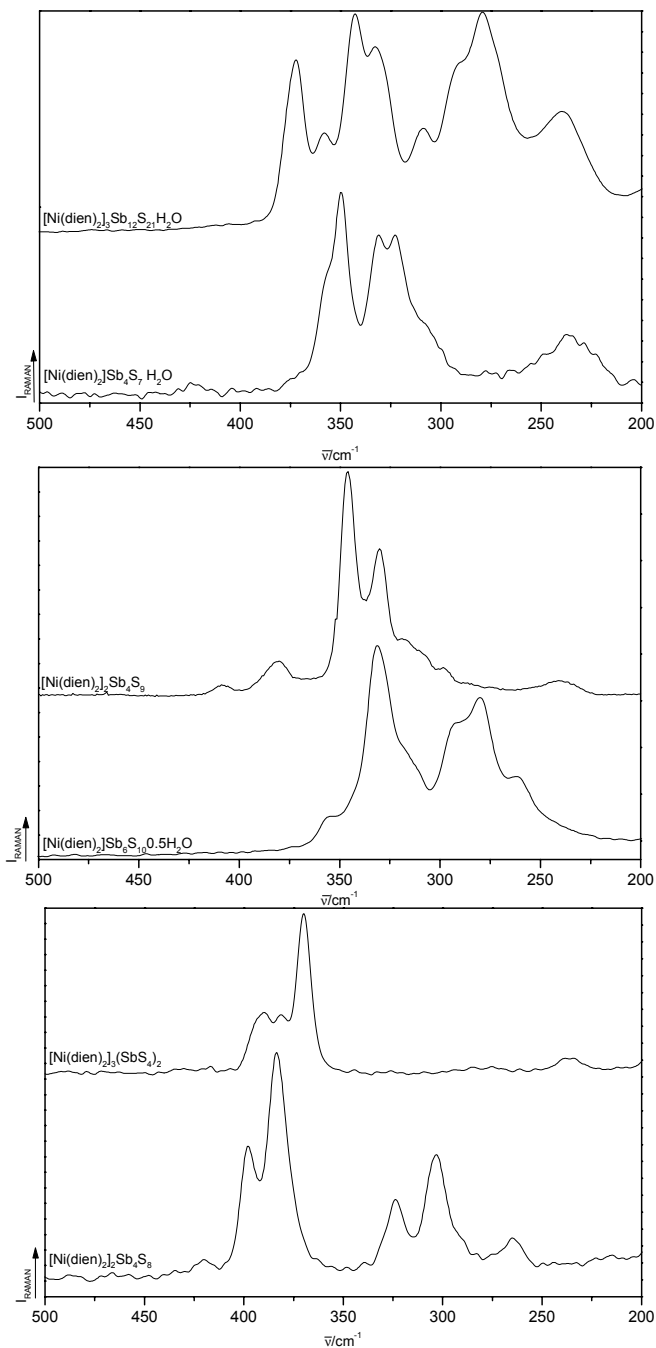


Abb. 5.2.1 Die Ramanspektren der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen

5. Vergleich der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen

Unter der Annahme, daß die Zuordnung der Resonanzen zu den SbS_x -Einheiten in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und in Cu_3SbS_3 [53,125] richtig ist, sollte die intensive Bande bei ca. 372 cm^{-1} den SbS_3 -Einheiten zugeordnet werden können (Tab. 5.2.2). Die Moden bei kleineren Wellenzahlen sollten dann von den SbS_4 - und ψ - SbS_5 -Einheiten verursacht werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die zwei SbS_4 -Einheiten unterschiedliche Sb-S-Abstände aufweisen: in einer SbS_4 -Einheit sind alle Sb-S-Abstände kleiner als 3 \AA , in der anderen wird diese Einheit durch einen sekundären Sb-S-Kontakt gebildet (Tab. 5.2.1).

Koordinationspolyeder					
Verbindung	PBU-Einheit		Sekundäre Sb-S-Einheit		
	SbS_3	SbS_4	ψ - SbS_4	ψ - SbS_5	SbS_6
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	4	0	0	0	0
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$	3	0	1	1	1
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	5	1	1	2	3
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$	2	2	2	0	0
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot \text{H}_2\text{O}$	4	2	0	4	0

Tab. 5.2.1 Anzahl der Koordinationspolyeder in den $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen. PBU $\leq 3.0\text{ \AA}$, sekundäre Sb-S-Bindung $\leq 3.8\text{ \AA}$

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Polyeder lassen sich zum Teil die Resonanzen in den Ramanspektren den verschiedenen Baueinheiten in den $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen zuordnen (Tab. 5.2.2).

Verbindung	Bande / cm^{-1}									
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$	389s	381s	369ss							
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	398s	384ss								
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2(\text{Sb}_3\text{S}_6)_2$	391s				331sw	310sw	297sw		265sw	
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$	408sw	381sw		345ss	330s					240sw
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$					330ss		291sh	281ss	259sw	
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$		372sh		349ss	330ss	322sh		279sw		236sw
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot \text{H}_2\text{O}$		372ss	358s	342ss	332sh		308s	279ss		239s

Tab. 5.2.2 Resonanzen in den Ramanspektren der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen. ss = sehr stark, s = stark, sh = Schulter, sw = schwach. **Fett**-markiert = SbS_3 -Schwingungen mit Sb-S $\leq 3.0\text{ \AA}$

In den isolierten Einheiten treten die SbS_3 -Resonanzen bei höheren Wellenzahlen auf: in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ bei 398 cm^{-1} und in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2(\text{Sb}_3\text{S}_6)_2$ bei 391 cm^{-1} . Mit zunehmender Dimensionalität des Thioantimonatanion tritt eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen auf. Durch die höhere Kondensation ändern sich die Bindungsverhältnisse und es treten neben SbS_3 - auch SbS_4 - und SbS_5 -Einheiten auf (Tab. 5.2.1).

5. Vergleich der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen

Bei den Linienspektren gestaltet sich jedoch eine exakte Zuordnung als schwierig. Die Bindungsverhältnisse der Sb(III)-Atome werden durch die „primären“ Bindungen (Sb-S < 3.0 Å) aber auch durch die sekundären Sb-S-Kontakte bis 3.8 Å bestimmt. Folgt man den Angaben von Pfitzner [53,125], dann finden sich die SbS_4^- und SbS_5^- -Einheiten bei niedrigen Wellenzahlen. In den IR-Spektren der $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen können die organischen Bestandteile (dien-Liganden) identifiziert werden: C-C- und C-N-Valenzschwingung liegen in einem Bereich um 1000 cm^{-1} , die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden können zwischen 1400 bis 1600 cm^{-1} und die Ni-N-Valenzschwingungen können in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} bei allen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen lokalisiert werden.

6. *In-situ*-Untersuchungen

6.1 *In-situ*-Untersuchungen zur Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die *in-situ*-Meßzelle wurde ausführlich in Kapitel 2.2 beschrieben. Da die Messungen energiedispersiv bei festem Detektorwinkel erfolgen, wurde zunächst ein geeigneter Winkel ermittelt, welcher erlaubt, daß ein großer d-Wertbereich, in welchem die intensivsten Reflexe der Produkte auftreten, erfaßt wird. Aus der Bragg'schen Gleichung $n\lambda = 2d\sin\Theta$ ergibt sich ein Zusammenhang mit der Energie $E = 6.199/(d\sin\Theta)$. Bei einem Detektorwinkel von $\Theta = 1.9209^\circ$ konnten die d-Werte in einem Bereich von 3.1 bis 12.3 Å von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ erfaßt werden ((002) = 8.63 Å = 21.43 keV, (022) = 5.98 Å = 30.92 keV, (004) = 4.31 Å = 42.91 keV). Die Versuche wurden an dem System Ni/Sb/S/Diethylentriamin durchgeführt, da acht Ni-dien-Verbindungen (Kapitel 4) unterschiedlicher Dimensionalität dargestellt werden konnten. Mit den *in-situ*-Experimenten sollte herausgefunden werden, welche dieser Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen in der *in-situ*-Zelle auftreten. Die *in-situ*-Experimente wurden mit einem Gemisch aus 0.25 mmol Nickel, 0.25 mmol Antimon und 0.75 mmol Schwefel in 2 ml einer 50 %igen dien-Lösung bei 150 °C durchgeführt.

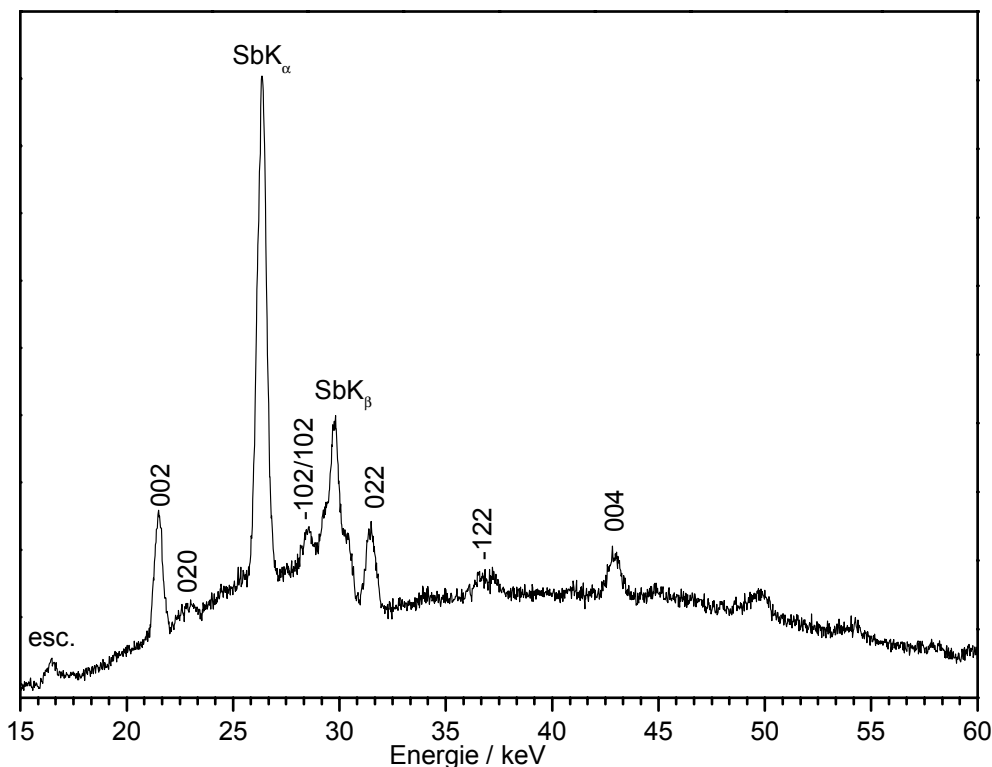


Abb. 6.1. Spektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, $T = 150^\circ\text{C}$ nach 40 Minuten.
Die Reflexe des Produktes sind mit Miller'schen Indizes versehen

In Abbildung 6.1 ist das Spektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach einer Reaktionszeit von 40 Min. dargestellt (150 °C). Neben den Produktreflexen treten zusätzlich die winkelunabhängigen Antimon-Fluoreszenzlinien SbK_α (26.34 keV) und SbK_β (29.8 keV) auf, die bei den kinetischen Auswertungen als interner Standard genutzt werden können.

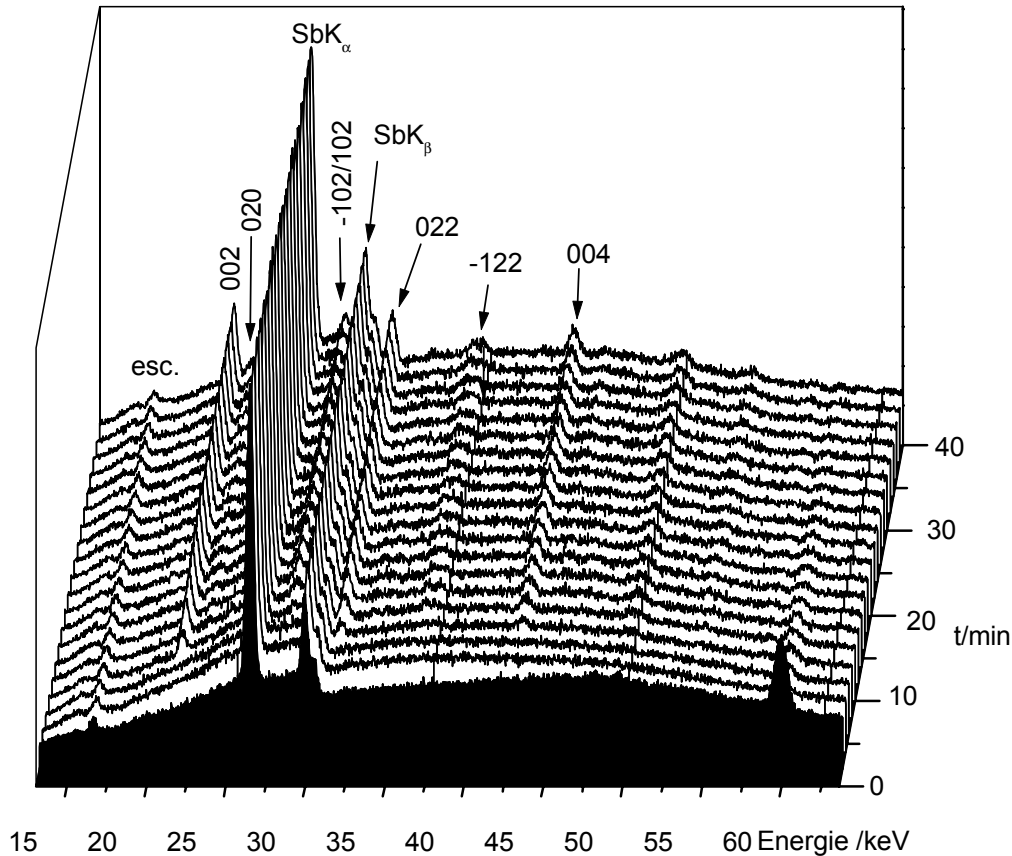


Abb. 6.2 EDXRD-Spektren einer Reaktion aus Ni, Sb, S (0.25/0.25/0.75 mmol) bei 150 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind markiert

In Abbildung 6.2 sind die Spektren für eine Reaktion bei 150 °C dargestellt. Nach 8 Min. nehmen die Intensitäten der (002)-, (022)- und (004)-Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu und die Reaktion ist nach ca. 40 Min. beendet. Obwohl bei dieser Temperatur die Bildung des Produktes reproduziert werden konnte, traten Probleme auf, welche eine Auswertung im Bezug auf die Kristallisationskinetik unmöglich machte. So variierte die für die Analyse notwendige Induktionszeit t_0 erheblich. Aber für eine vertrauenswürdige Analyse auf der Basis der Arbeiten von Sharp [155], Hancock [156], Avrami [157,158,159] und Eroféev [160] ist gerade diese Größe wichtig.

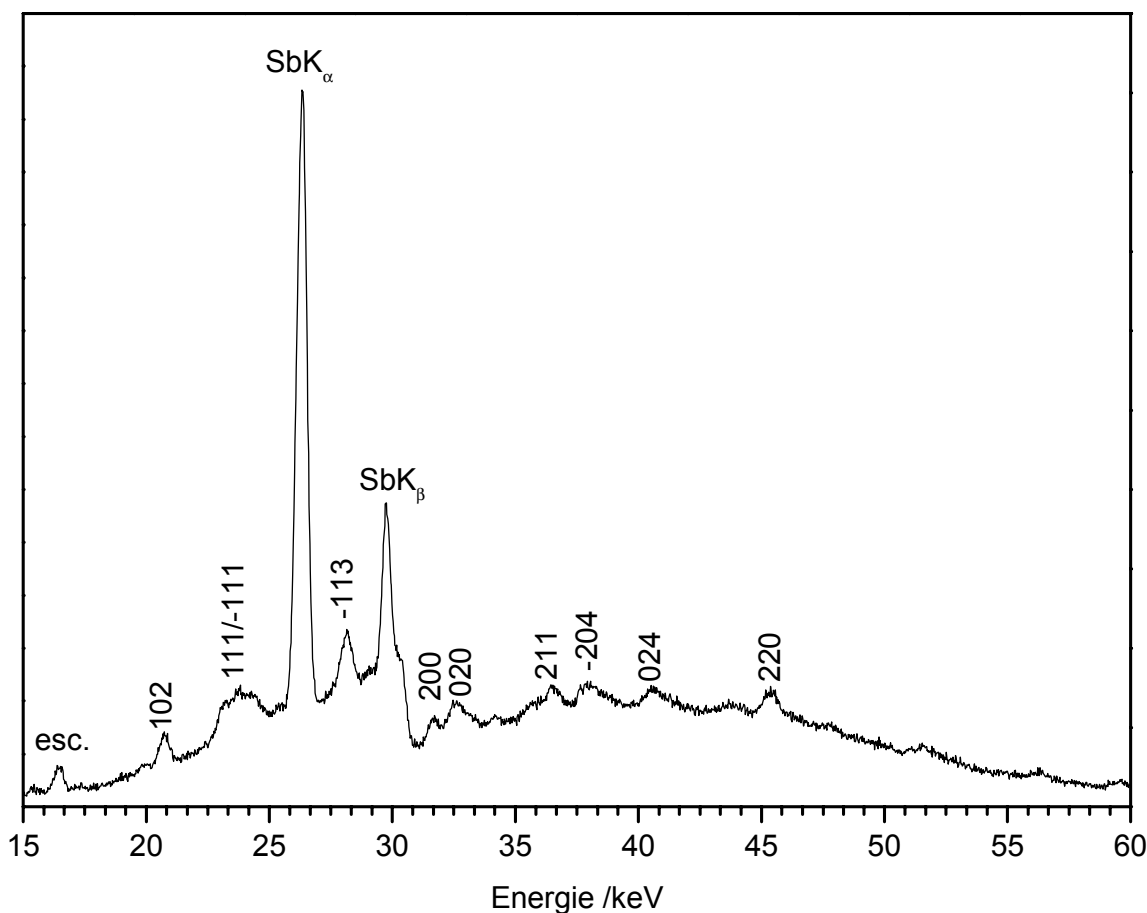
6.2 *In-situ*-Untersuchungen zur Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ 

Abb. 6.3 Spektren von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ nach 50 Minuten, $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$.
Die Reflexe des Produktes sind mit Miller'schen Indizes versehen

Mit dem gewählten Detektorwinkel $\Theta = 1.9209^\circ$ werden folgende Reflexe der Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ erfaßt: (002) = $15.36\text{ \AA} = 12.04\text{ keV}$, (102) = $8.88\text{ \AA} = 20.83\text{ keV}$, (200) = $5.84\text{ \AA} = 31.67\text{ keV}$. Präparation: Ni/Sb/S/dien (0.25, 0.25, 0.75 mmol in 2 ml 50 %iger dien-Lösung, $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$).

In Abbildung 6.3 ist das Spektrum von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ nach einer Reaktionszeit von 50 Min. dargestellt.

Neben den Produktreflexen treten zusätzlich die winkelunabhängigen Antimon-Fluoreszenzlinien SbK_α (26.34 keV) und SbK_β (29.8 keV) auf. Hier ergab sich das Problem, daß der intensivste (002)-Reflex mit einem d-Wert von 15.36 \AA bei dem eingestellten Detektorwinkel nicht erfaßt werden konnte.

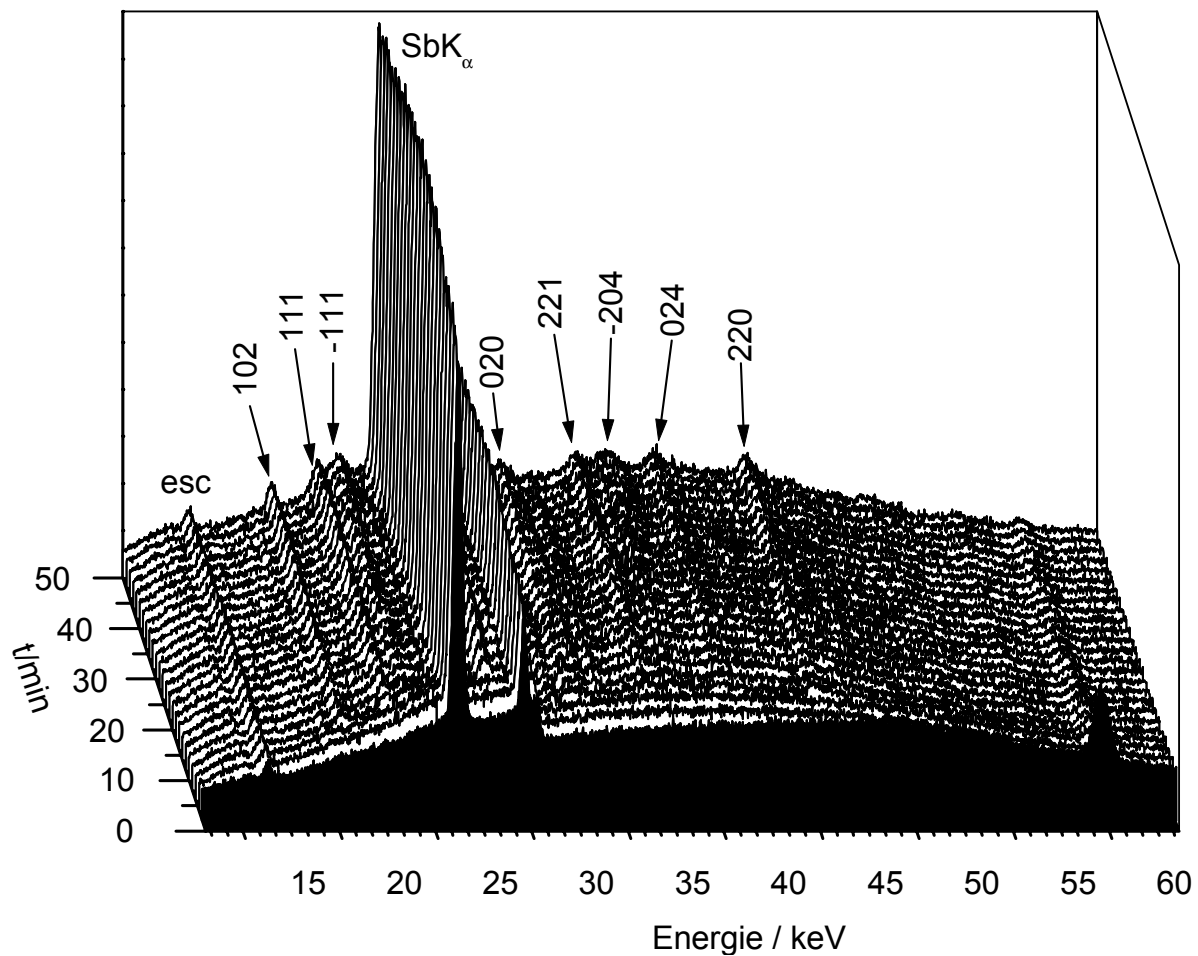


Abb. 6.4 EDXRD-Spektren einer Reaktion aus Ni, Sb, S (0.25/0.25/0.75 mmol) bei 160 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ sind markiert

In Abbildung 6.3 sind die Spektren für eine Reaktion bei 160 °C dargestellt. Nach ca. 8 Min. nehmen die Intensitäten der (102)- und (020)-Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ zu und die Reaktion ist nach 50 Min. beendet. Auch diese Experimente lieferten keine auswertbaren Daten für eine Analyse der Kristallisationskinetik.

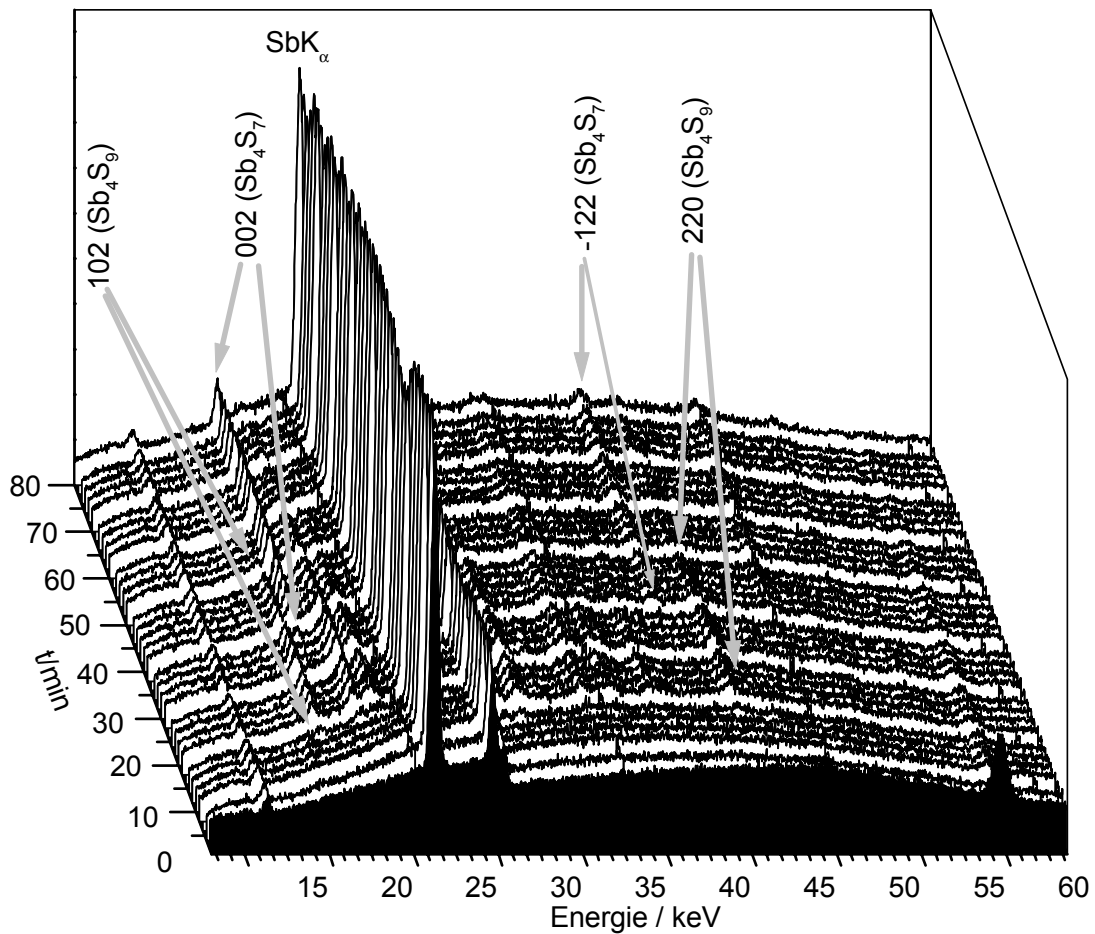
6.3 Die *in-situ*-Untersuchungen zur Umwandlung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$ 

Abb. 6.5 EDXRD-Spektren einer Reaktion von Ni, Sb und S (0.25/0.25/0.75 mmol) bei 140 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ und $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind markiert

In Abbildung 6.5 sind die Spektren einer Reaktion von Ni, Sb, und S (0.25, 0.25, 0.75 mmol) in 2 ml einer 50 %igen dien-Lösung bei 140 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit abgebildet. Nach 14 Min. beginnt die Intensität des (102)-Reflexes von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ zu wachsen. Nach 34 Min. kann der (002)-Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ detektiert werden und die Intensität der Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ nehmen ab. Nach 50 Min. wurden die Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ nicht mehr beobachtet. Die Intensität des (002)-Reflexes von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nimmt weiter zu. Der Untergrund ändert sich während der Umwandlung nahezu nicht, was darauf schließen läßt, daß keine umfangreiche Amorphisierung die Umwandlung begleitet.

7. Verbindungen mit $[\text{TM}(\text{tren})_x]^{n+}$ -Kationen TM = Co, Ni

In den bisherigen Experimenten wurde dien als Lösungsmittel verwendet. Damit konnten Thioantimonate mit isolierten-, Ketten-, Schichten- und dreidimensionalen-Sb_xS_y-Einheiten dargestellt und umfassend charakterisiert werden. Um das Übergangsmetall in die Anionenschicht einzubauen, wurde statt dien (dien = Diethylentriamin) das Amin Tris(2-aminoethyl)amin (= tren) eingesetzt. Durch die drei terminalen und das zentrale tertiäre Stickstoffatom kann das Amin maximal als vierzähliger Ligand in Übergangsmetallkomplexen auftreten. Die Geometrie des Aminmoleküls ermöglicht aber auch andere Zähigkeiten. Die Übergangsmetalle, die von den tren-Liganden chelatisiert werden, weisen bevorzugt eine oktaedrische Koordination auf. Das führt bei einer tetradentaten Koordination durch das tren-Molekül zu zwei freien *cis*-Positionen am Übergangsmetall, an die andere Liganden gebunden werden können. Werden andere Liganden monodentat an das Kobaltatom gebunden, werden molekulare Kationen wie in den Verbindungen $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$ [161], $[\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{F}_3\text{CSO}_3$ [162], $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3\text{Cl})]\text{S}_2\text{O}_6$ [163] und $[\text{Co}(\text{tren})(\text{SCOMe})_2]\text{ClO}_4$ [164] gebildet. Die beiden freien *cis*-Positionen können aber auch durch mehrzählige Liganden besetzt werden. Anders ist die Situation bei Verwendung des Oxalations, $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$, welches als vierzähliger Ligand zwei Ni(tren)-Einheiten miteinander verbrücken kann [165,166]. Solch eine Verbrückung kann auch durch zwei zweizählige Liganden, wie dem Cyanatanion, NCO^- , erfolgen [167]. Es können aber auch zwei Co(tren)-Einheiten über NH_2 und OH^- [168] oder über Peroxo-Einheiten [169,170] miteinander verbrückt werden. Die Anlagerung eines weiteren monodentat gebundenen tren-Moleküls an die terminalen Nickelatome in dem $[\text{Ni}_3(\text{tren})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ -Kation führt zur Ausbildung polymerer $[\text{Ni}_2(\text{tren})_3]^{4+}$ -Kationen [171]. Eine weitere Gruppe von Verbindungen enthält tren-Moleküle nur als tridentate Liganden. In diesen Verbindungen ist das zentrale Metallatom verzerrt oktaedrisch von den sechs N-Atomen zweier tren-Moleküle koordiniert, so daß zwei primäre Aminogruppen nicht an das Übergangsmetall gebunden sind. Diese $[\text{TM}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kationen wurden in den Verbindungen $[\text{Ni}(\text{tren})_2](\text{BF}_4)_2$ [172], in $[\text{Co}(\text{tren})_2]\text{Co}(\text{CO})_4$ [173], in $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{Cl}_2$ [176], in $[\text{Mn}_2(\text{tren})_3][\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6]_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ [174] und in $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$ [176] gefunden.

7.1 Synthese und Struktur von $[Ni(tren)]SbS_4 \cdot PAH$

Türkisfarbene Kristalle von $[Ni(tren)]SbS_4 \cdot PAH$ [175], welche an Luft und in Wasser stabil sind und in Form von Polyedern anfallen, wurden aus $[Ni(tren)_2]Cl_2$ (0.211 g, 0.5 mmol) [176], Antimon (0.121 g, 1 mmol) und Schwefel (0.096 g, 3 mmol) dargestellt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 ml (99 %) Propylamin (PA) versetzt und sechs Tage bei 140 °C getempert. Elementaranalyse: $CHNS_{exp}\%$: C: 20.0, H: 5.3, N: 13, S: 24.4; $CHNS_{theo}\%$: 21, 5.5, 13.6, 21.4. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

Die Verbindung $[Ni(tren)]SbS_4 \cdot PAH$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 7.1.1).

RG	$P\bar{1}$	a[Å]	7.571(2)
Z	2	b[Å]	11.303(2)
V[Å ³]	959.7(3)	c[Å]	12.605(3)
		α [°]	63.98(3)
		β [°]	84.49(3)
		γ [°]	82.26(3)
Gemessene Reflexe	4974	Unabhängige Reflexe	4625
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3940	Parameter	182
R1 für alle Reflexe	0.0313	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0194
wR2 für alle Reflexe	0.0497	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0473
GooF für alle Reflexe	1.021		

Tab. 7.1.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von $[Ni(tren)]SbS_4 \cdot PAH$. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

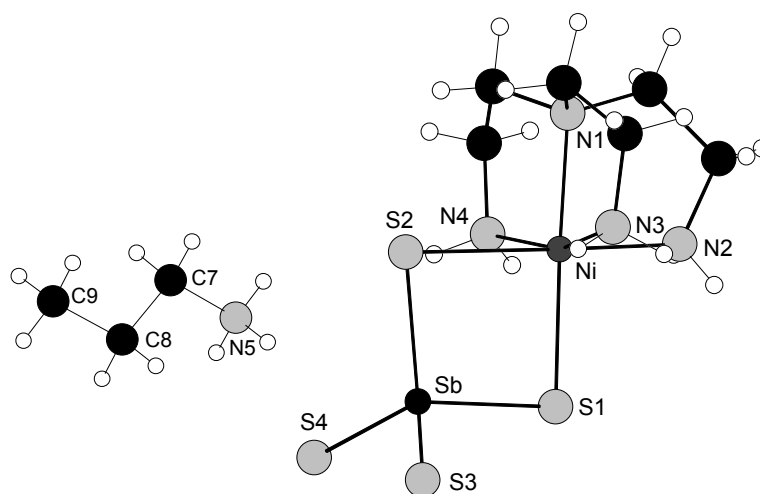
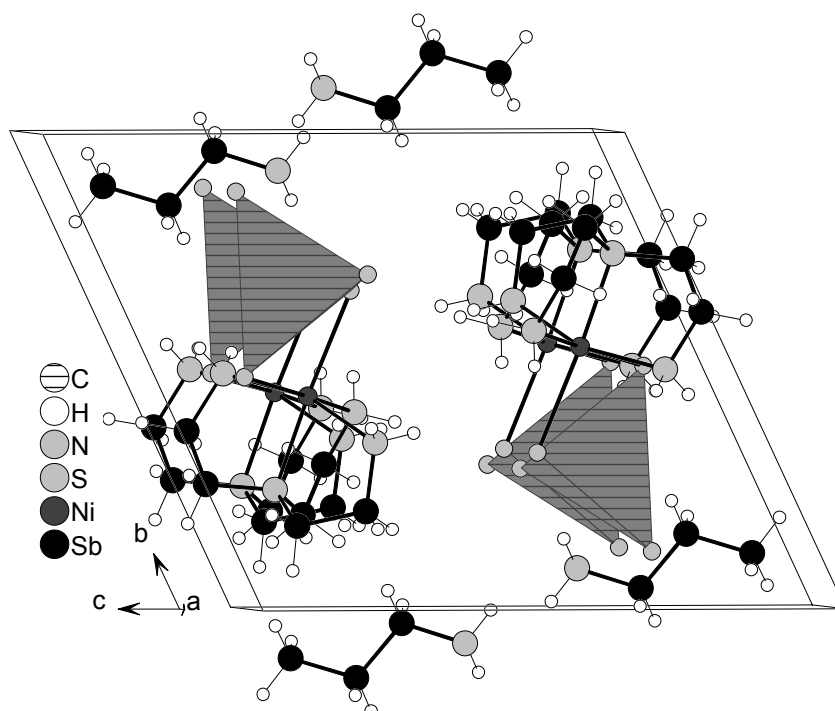


Abb. 7.1.1 Struktur des PAH^+ -Kations (links) und des $[Ni(tren)SbS_4]^-$ -Anions (rechts) mit Atomnumerierung. Die H-Atome sind als weiße Kreise dargestellt

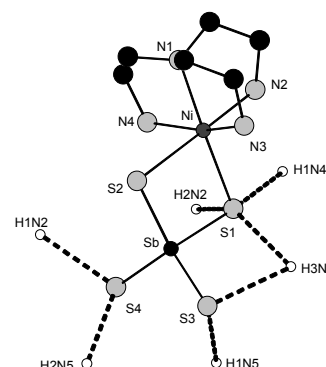
Die Verbindung $[Ni(tren)]SbS_4\text{-PAH}$ besteht aus einem PAH^+ -Kation und einem $[Ni(tren)SbS_4]^-$ -Anion (Abb. 7.1.1), wobei Kationen und Anionen voneinander isoliert vorliegen. Das Ni^{2+} -Ion ist verzerrt oktaedrisch von vier N-Atomen des tren-Liganden und von zwei S-Atomen des $[Sb^V S_4^{3-}]$ -Tetraeders umgeben. Die Ni-N-Abstände variieren zwischen 2.088(2) bis 2.116(2) Å mit den dazugehörigen N-Ni-N-Winkeln von 82.46(9) bis 162.13(9)° (Tab. 7.1.2) und sind somit in einem normalen Bereich für Ni-N-Bindungen bzw. N-Ni-N-Winkel [165-167,171,172,176,184]. Die zwei Ni-S-Abstände, Ni-S(1) mit 2.436(1) und Ni-S(2) mit 2.6936(9) Å, sind unterschiedlich lang, aber vergleichbar mit den Literaturwerten [62,89]. Der N(1)-Ni-S(1)-Winkel von 176.65(5)° und der N(2)-Ni-S(2)-Wert von 178.31(6)° weichen nur wenig von dem idealen 180°-Winkel ab. In dem leicht verzerrten $Sb^V S_4$ -Tetraeder liegen die Sb^V -S-Abstände im normalen Bereich mit Werten von 2.307(1) bis 2.3468(8) Å und S- Sb^V -S-Winkeln von 98.54(4) bis 115.67(3)° und sind nicht ungewöhnlich für SbS_4 -Tetraeder [120,122,127,135-138,177]. Das $[Ni(tren)SbS_4]^-$ -Anion wird aus dem $[NiN_4^{2+}]$ -Kation, welches über eine gemeinsame Kante mit dem $Sb^V S_4$ -Tetraeder verbunden, gebildet.

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Sb-S(1)	2.3468(8)	Sb-S(2)	2.333(1)
Sb-S(3)	2.3149(8)	Sb-S(4)	2.307(1)
Ni-S(1)	2.436(1)	Ni-S(2)	2.6936(9)
Ni-N(1)	2.116(2)	Ni-N(2)	2.088(2)
Ni-N(3)	2.109(2)	Ni-N(4)	2.110(2)
S(1)-Sb-S(2)	98.54(4)	S(1)-Sb-S(3)	107.58(3)
S(1)-Sb-S(4)	111.90(3)	S(2)-Sb-S(3)	115.67(3)
S(2)-Sb-S(4)	112.23(4)	S(3)-Sb-S(4)	110.31(4)
Sb-S(1)-Ni	89.83(4)	Sb-S(2)-Ni	84.10(4)
N(2)-Ni-N(3)	92.28(8)	N(2)-Ni-N(4)	95.54(8)
N(3)-Ni-N(4)	162.13(9)	N(1)-Ni-N(2)	83.10(8)
N(1)-Ni-N(3)	82.46(9)	N(1)-Ni-N(4)	82.55(8)
N(1)-Ni-S(1)	176.65(5)	N(2)-Ni-S(1)	93.94(6)
N(3)-Ni-S(1)	99.25(7)	N(4)-Ni-S(1)	96.23(6)
N(1)-Ni-S(2)	95.66(6)	N(2)-Ni-S(2)	178.31(6)
N(3)-Ni-S(2)	86.41(7)	N(4)-Ni-S(2)	85.43(6)
S(1)-Ni-S(2)	87.33(4)		

Tab. 7.1.2 Bindungsabstände und -winkel in $[Ni(tren)]SbS_4\text{-PAH}$. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Abb. 7.1.2 Kristallstruktur von $[Ni(tren)]SbS_4 \cdot PAH$ mit Blick entlang $[100]$

Die Anionen sind entlang $[100]$ gestapelt (Abb. 7.1.2) und die PAH^+ -Kationen befinden sich auf der Seite der nicht an Ni^{2+} gebundenen S-Atome des SbS_4 -Tetraeders. Dadurch wird ein Wasserstoffbrückennetzwerk zwischen den S-Atomen des $Sb^V S_4$ -Tetraeders und den H-Atomen des PA- bzw. des tren-Moleküls aufgebaut (Abb. 7.1.3, Tab. 7.1.3). Drei intermolekulare $H \cdots S$ -Kontakte werden zwischen dem tren-Molekül und dem $Sb^V S_4$ -Tetraeder mit Abständen von 2.538 bis 2.619 Å gefunden ($H2N2 \cdots S(1)$, $H1N4 \cdots S(1)$, $H1N2 \cdots S(4)$). Vier $H \cdots S$ -Abstände werden zwischen dem PAH^+ -Kation und den S(1)-, S(3)- bzw. S(4)-Atomen beobachtet (2.463 bis 2.745 Å).

Abb. 7.1.3 Anordnung der H-Bindungen (gestrichelt) in $[Ni(tren)]SbS_4 \cdot PAH$

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
N2-H1N2	0.900	2.556	169.58	3.445	S(4) $[x-1, y, z]$
N2-H2N2	0.900	2.538	171.53	3.431	S(1) $[-x+1, -y+1, -z+1]$
N4-H1N4	0.900	2.619	149.99	3.428	S(1) $[-x+1, -y+1, -z+1]$
N5-H1N5	0.890	2.503	158.48	3.347	S(3) $[-x+1, -y+2, -z+1]$
N5-H2N5	0.890	2.463	173.19	3.348	S(4) $[x-1, y, z]$
N5-H3N5	0.890	2.702	152.38	3.515	S(3)
N5-H3N5	0.890	2.745	120.19	3.284	S(1)

Tab. 7.1.3 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen. Symmetrieeoperationen in Klammern

7.2 Thermische Eigenschaften und optische Spektroskopie von/an $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ (Abb. 7.2.1) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 12.6, H: 3.3, N: 9.6, S: 22.1; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 12.5, H: 3.1, N: 9.7, S: 22.2. Da diese Verbindung in meiner Diplomarbeit [119] und in der Publikation [89] ausführlich vorgestellt wurde, wird nicht weiter auf die strukturellen Merkmale dieser Verbindung eingegangen. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

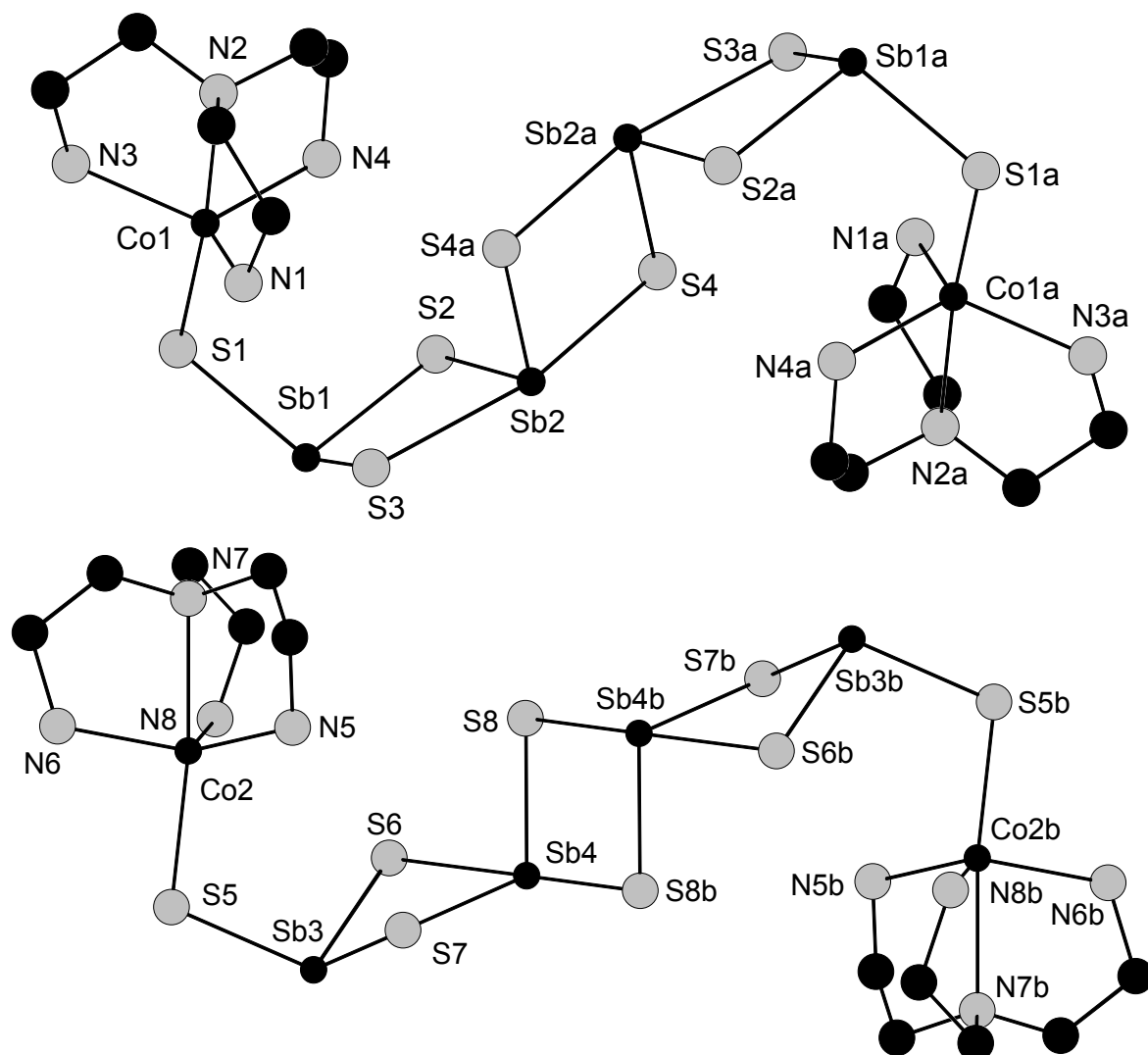


Abb. 7.2.1 Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ -Einheiten mit Atomnumerierung. Die H-Atome sind nicht dargestellt.
Symmetrieeoperationen: $^a2-x, -y, 2-z$; $^b1-x, 1-y, 2-z$

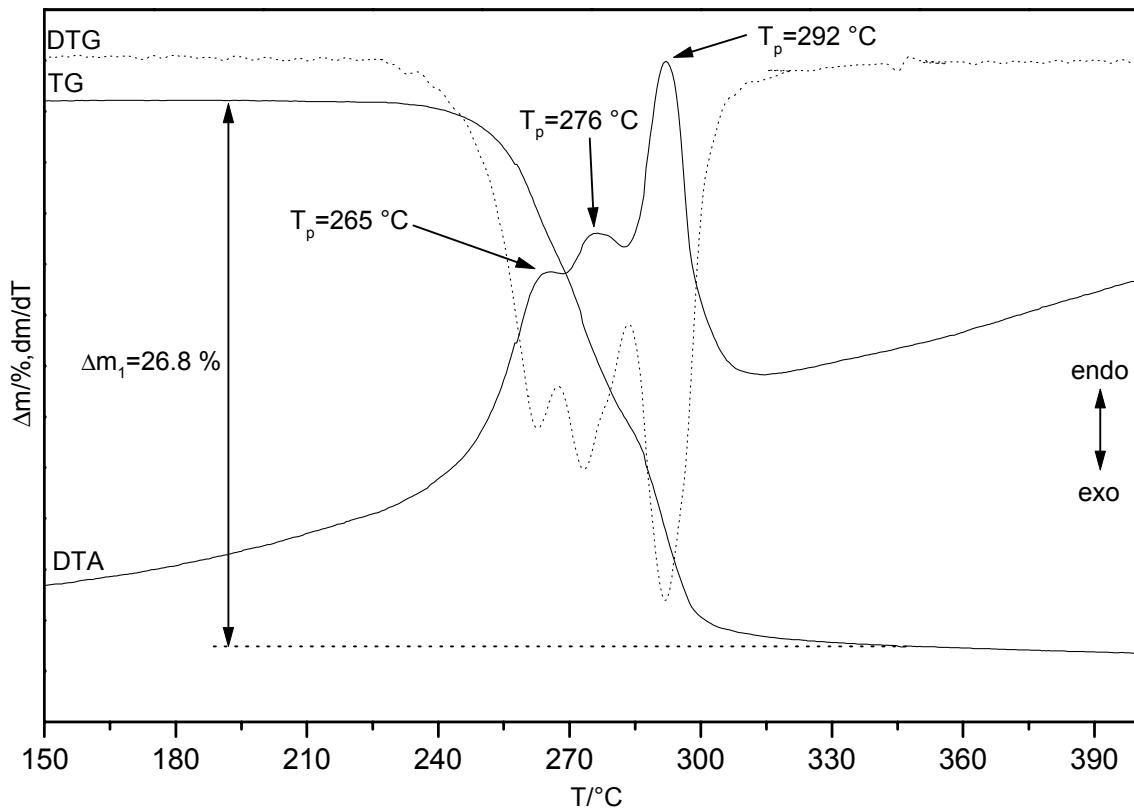
Thermische Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ 

Abb. 7.2.2 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$.
 (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 50 ml/min. Heizrate: 3 K/min.
 Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 70.9 mg) T_p = Peaktemperatur in °C

$[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ ist unter Helium-Atmosphäre bis zu einer Temperatur von $T_{\text{onset}} = 248$ °C stabil (Abb. 7.2.2). Anschließend erfolgt die Zersetzung in mindestens drei Stufen, welche von endothermen Signalen bei $T_p = 265$, 276 und 292 °C begleitet werden. Der gesamte Massenverlust beträgt $-\Delta m_1 = 26.8$ %, welcher etwa in Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Massenverlust der tren-Liganden ist ($-\Delta m_2 \cdot \text{tren}_{\text{theo}} = 25.4$ %). Wie die Elementaranalyse zeigt ($\text{CHN}_{400^\circ\text{C}}$: C: 4.3, H: 0, N: 2) verbleibt ein größerer Anteil an C bzw. N im Zersetzungsrückstand. In dem grauen Rückstand konnten Sb_2S_3 , CoSbS und CoS und ein kleiner Rest einer unbekanntes Verbindung röntgenographisch identifiziert werden. Im IR-Spektrum konnten keine Schwingungen des tren-Liganden (C-C, C-H, C-N) gefunden werden.

In Abbildung 7.2.3 sind die MS-Trendscan-Kurven der Zersetzung von $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ für den Temperaturbereich von 150 bis 400 °C abgebildet. Die Fragmente des tren-Moleküls ($m/z = 18 \text{ NH}_4^+$, 99) werden bei verschiedenen Temperaturen detektiert. Wie in den Kurven deutlich zu erkennen ist, wird zu Beginn der thermischen Zersetzung das Fragment $m/z = 18$ (NH_4^+) emittiert. Mit steigender Temperatur beginnt die Abgabe des Fragments $m/z = 99$ (tren) sowie die Emission von H_2S ($m/z = 34$). Die beiden Peaks der Massen $m/z = 18$ und 99 weisen bei identischen Temperaturen ihr Maximum auf, während die Emission von H_2S ($m/z = 34$) bei etwas höheren Temperaturen beobachtet wird. Die Zersetzung kann mit der Gleichung formal beschrieben werden:



Dabei ist die Emission von H_2S durch S^{2-} berücksichtigt.

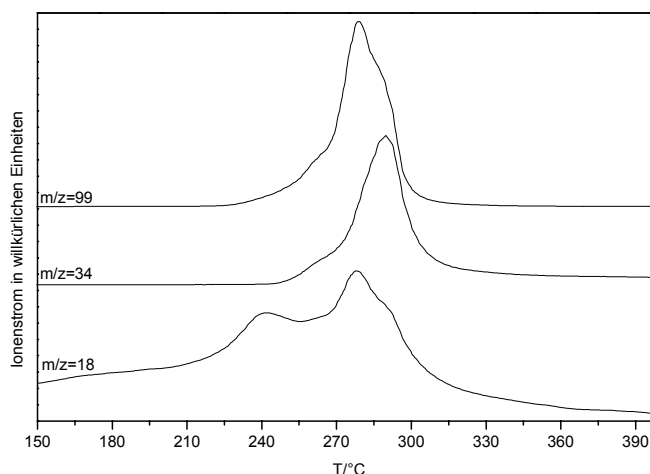
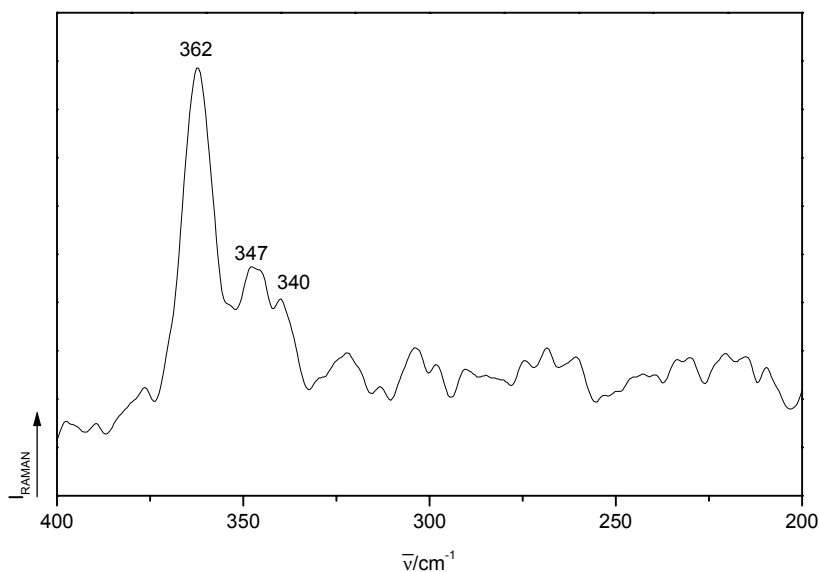


Abb. 7.2.3 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 26.7 mg). m/z 18 = NH_4^+ , m/z 34 = H_2S , m/z 99 = tren

Optische Spektroskopie an $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ Abb. 7.2.4 Ramanspektrum von $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

In $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ werden zwei PBU-SbS₃- und zwei PBU-SbS₄-Einheiten gefunden. Eine intensive Bande tritt im Ramanspektrum bei 362 cm⁻¹ auf (Abb. 7.2.4). Eine weitere Resonanz wird bei 347 cm⁻¹ mit einer Schulter bei 340 cm⁻¹ gefunden. Die Resonanz bei 362 cm⁻¹ kann den symmetrischen Schwingungen der SbS₃-Pyramiden und die Bande bei 347 cm⁻¹ den SbS₄-Einheiten zugeordnet werden. Diese Werte sind vergleichbar mit den Moden für die $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ -Verbindung (Kapitel 7.4.2) und sind in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten für Sb(SR)₃ (R = C₄H₉, C₆H₅), welche Banden in dem Bereich von 365 und 380 cm⁻¹ aufweisen [53,125,178]. Die IR-Spektren zeigen Absorptionen des $[\text{Co}(\text{tren})]^{2+}$ -Komplexes in einem Bereich um 1000 cm⁻¹ für die C-C- und C-N-Valenzschwingungen. Die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen zwischen 1400 bis 1600 cm⁻¹ und die Co-N-Valenzschwingungen sind in einem Bereich von 450 bis 600 cm⁻¹ zu finden [123].

7.3 Synthese und Struktur von $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$

Dunkelgrüne Kristalle von $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ wurden bei der Umsetzung mit Co (0.058 mg, 1mmol), Sb (0.121 g, 1 mmol) und S (0.096 g, 3mmol) in einer 3 ml tren-Lösung (95 %) hergestellt. Das Reaktionsgemisch wurde zwölf Tage bei 140 °C getempert und binnen drei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das kristalline Produkt wurde mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 80 % bezogen auf Kobalt. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Einkristallstrukturanalyse zu $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ bestimmt. Elementaranalyse: $CHNS_{exp}\%$: C: 17.8, H: 4.4, N: 12.8, S: 19.4; $CHNS_{theo}\%$: C: 17.7, H: 4.4, N: 13.8, S: 19.7. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

Die Verbindung $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 7.3.1).

RG	C2/c	a[Å]	30.157(6)
Z	8	b[Å]	7.720(2)
V[Å ³]	5307.6(18)	c[Å]	22.875(8)
		β [°]	94.68(3)
Gemessene Reflexe	25642	Unabhängige Reflexe	6230
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	5248	Parameter	263
R1 für alle Reflexe	0.0311	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0235
wR2 für alle Reflexe	0.0586	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0561
Goof für alle Reflexe	1.013		

Tab. 7.3.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

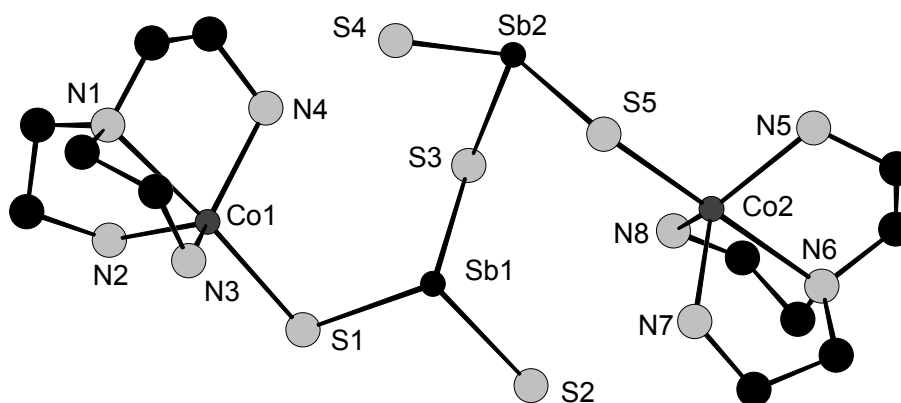


Abb. 7.3.1 Die SbS_3 -Einheiten und die $[Co(tren)]^{2+}$ -Kationen in $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ mit Atomnumerierung. Die H-Atome wurden weggelassen

7. Verbindungen mit [TM(tren)_x]ⁿ⁺-Kationen TM = Co, Ni

In der Verbindung werden zwei kristallographisch unabhängige [Co(tren)]²⁺-Kationen (Co(1), Co(2)) und eine [Sb₂S₅⁴⁻]-Einheit (Sb(1), Sb(2)), welche durch Eckenverknüpfung zweier SbS₃-Pyramiden gebildet wird, gefunden (Abb. 7.3.1). Die [Co(1,2)]²⁺-Kationen befinden sich jeweils in einer leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordination von vier N-Atomen des tren-Liganden und einem S-Atom der Sb(1,2)S₃-Pyramiden (Co(1,2)N₄S₁). Die Co(1)-N-Abstände variieren zwischen 2.065(2) und 2.318(2) Å mit N-Co(1)-N-Winkeln von 77.68(8) bis 120.87(9)° (Tab. 7.3.2). Die Co(2)-N-Abstände liegen zwischen 2.067(2) und 2.268(2) Å mit N-Co(2)-N-Winkeln von 78.67(8) bis 122.1(1)°. Solche Co-N-Abstände sowie N-Co-N-Winkel werden auch in anderen Co-tren-Verbindungen gefunden [161-164,168-170,173,179,182]. Wie erwartet, sind die zu den Co-S-Bindungen *trans*-ständigen Co-N-Abstände (Co(1)-N(1), Co(2)-N(6)) verlängert [164,169,170,180,181,183]. Die S-Co-N-Winkel weichen nur wenig von einem idealen 180°-Winkel ab und liegen zwischen 172.91(6) für N(6)-Co(2)-S(5) und 174.59(5)° für N(1)-Co(1)-S(1).

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Co(1)-S(1)	2.3540(8)	Sb(1)-S(1)	2.4294(8)
Sb(1)-S(2)	2.3621(8)	Sb(1)-S(3)	2.4916(7)
Sb(2)-S(3)	2.4761(8)	Sb(2)-S(4)	2.332(1)
Sb(2)-S(5)	2.3935(8)	Co(2)-S(5)	2.3337(8)
Co(1)-N(1)	2.318(2)	Co(1)-N(2)	2.073(2)
Co(1)-N(3)	2.107(2)	Co(1)-N(4)	2.065(2)
Co(2)-N(5)	2.094(2)	Co(2)-N(6)	2.268(2)
Co(2)-N(7)	2.067(2)	Co(2)-N(8)	2.076(2)
S(1)-Sb(1)-S(2)	101.50(3)	S(1)-Sb(1)-S(3)	97.91(2)
S(2)-Sb(1)-S(3)	99.02(4)	S(3)-Sb(2)-S(4)	103.65(3)
S(3)-Sb(2)-S(5)	101.38(3)	S(4)-Sb(2)-S(5)	99.20(3)
N(1)-Co(1)-S(1)	174.59(5)	N(2)-Co(1)-S(1)	101.92(6)
N(3)-Co(1)-S(1)	97.52(6)	N(4)-Co(1)-S(1)	106.79(6)
N(5)-Co(2)-S(5)	98.95(7)	N(6)-Co(2)-S(5)	172.91(6)
N(7)-Co(2)-S(5)	96.52(8)	N(8)-Co(2)-S(5)	108.06(6)
N(1)-Co(1)-N(2)	78.49(8)	N(1)-Co(1)-N(3)	77.68(8)
N(1)-Co(1)-N(4)	78.03(8)	N(2)-Co(1)-N(3)	118.23(9)
N(2)-Co(1)-N(4)	108.28(9)	N(3)-Co(1)-N(4)	120.87(9)
N(5)-Co(2)-N(6)	79.03(9)	N(5)-Co(2)-N(7)	122.1(1)
N(5)-Co(2)-N(8)	120.19(9)	N(6)-Co(2)-N(7)	79.1(1)
N(6)-Co(2)-N(8)	78.67(8)	N(7)-Co(2)-N(8)	106.8(1)
Co(1)-S(1)-Sb(1)	101.84(3)	Co(2)-S(5)-Sb(2)	114.78(3)

Tab. 7.3.2 Bindungsabstände und -winkel in [Co(tren)]₂Sb₂S₅. Die μSb-S-Abstände sind **fett** markiert. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Das $[Sb_2S_5]^{4-}$ -Anion (Abb. 7.3.1) wird aus zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpfte PBU-SbS₃-Pyramiden aufgebaut. Die S(1)- und S(5)-Atome der Sb₂S₅-Einheit binden an Co(1) und Co(2), wodurch $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ als Neutralverbindung gebildet wird. Die Sb-S-Abstände reichen von 2.332(1) bis 2.4916(7) Å mit S-Sb-S-Winkeln von 97.91(2) bis 103.65° und sind vergleichbar mit Werten anderer Thioantimonate(III) [82-92]. Die terminalen Sb-S-Bindungen sind kürzer als die μ Sb-S-Abstände (Sb(1)-S(2) 2.3621(8), Sb(2)-S(4) 2.332(1) Å) (Tab. 7.3.2). Dieses wird häufig in Thioantimonaten beobachtet [82-92]. Die $[Sb_2S_5]^{4-}$ -Anionen sind in Form von Pseudoketten entlang [010] angeordnet (Abb. 7.3.2) und bilden in der (001)-Ebene Pseudoschichten aus. Elf relativ kurze H...S-Abstände weisen auf ein ausgeprägtes H-Brückennetzwerk hin. Die Atome S(1) und S(5) haben zwei H-Kontakte (2.541 bis 2.786 Å), S(2) und S(3) jeweils drei (2.522 bis 2.963 Å) und S(4) einen H-Kontakt mit einem Abstand von 2.786 Å. Die N-H...S-Winkel variieren zwischen 110.36 und 169.86°.

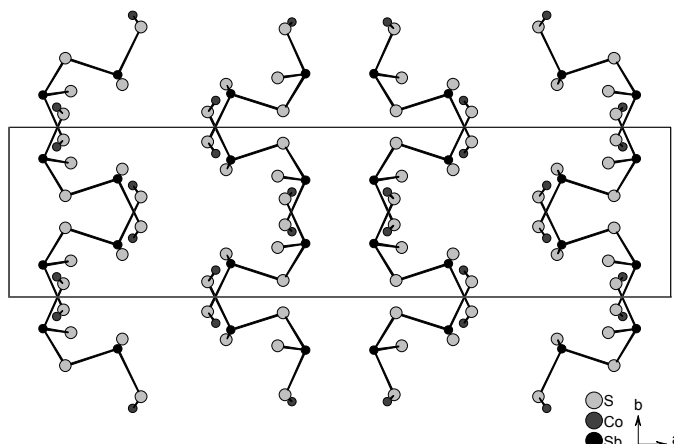


Abb. 7.3.2 Die Anordnung der SbS₃-Pyramiden in $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$. Die tren-Moleküle wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen

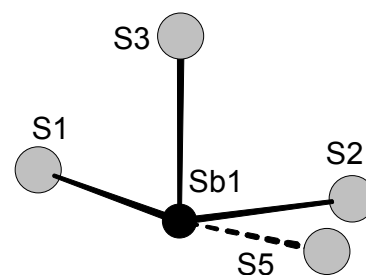


Abb. 7.3.3 Verlängerte Sb-S-Bindungen (gestrichelte Linien)

D-H	d(d-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
N2-H2N2	0.900	2.691	146.46	3.477	S(1) $[-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]$
N7-H1N7	0.900	2.580	145.89	3.364	S(1) $[x, y-1, z]$
N3-H1N3	0.900	2.654	156.13	3.496	S(2) $[-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]$
N7-H2N7	0.900	2.824	141.72	3.574	S(2)
N8-H1N8	0.900	2.522	162.98	3.393	S(2)
N4-H2N4	0.900	2.963	110.36	3.383	S(3)
N8-H2N8	0.900	2.889	116.47	3.388	S(3)
N5-H2N5	0.900	2.700	140.01	3.438	S(3) $[x, y-1, z]$
N4-H1N4	0.900	2.455	162.04	3.323	S(4)
N4-H2N4	0.900	2.541	151.87	3.362	S(5) $[x, y+1, z]$
N5-H1N5	0.900	2.786	169.86	3.675	S(5) $[-x, y, -z+1/2]$

Tab. 7.3.3 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen. Symmetrieoperationen in Klammern

Das Sb(1)-Atom erweitert die Koordination mit einem Sb(1)-S(5)-Kontakt (3.851(2) Å), wodurch eine ψ -trigonale-bipyramidale Umgebung erreicht wird (Abb. 7.3.3).

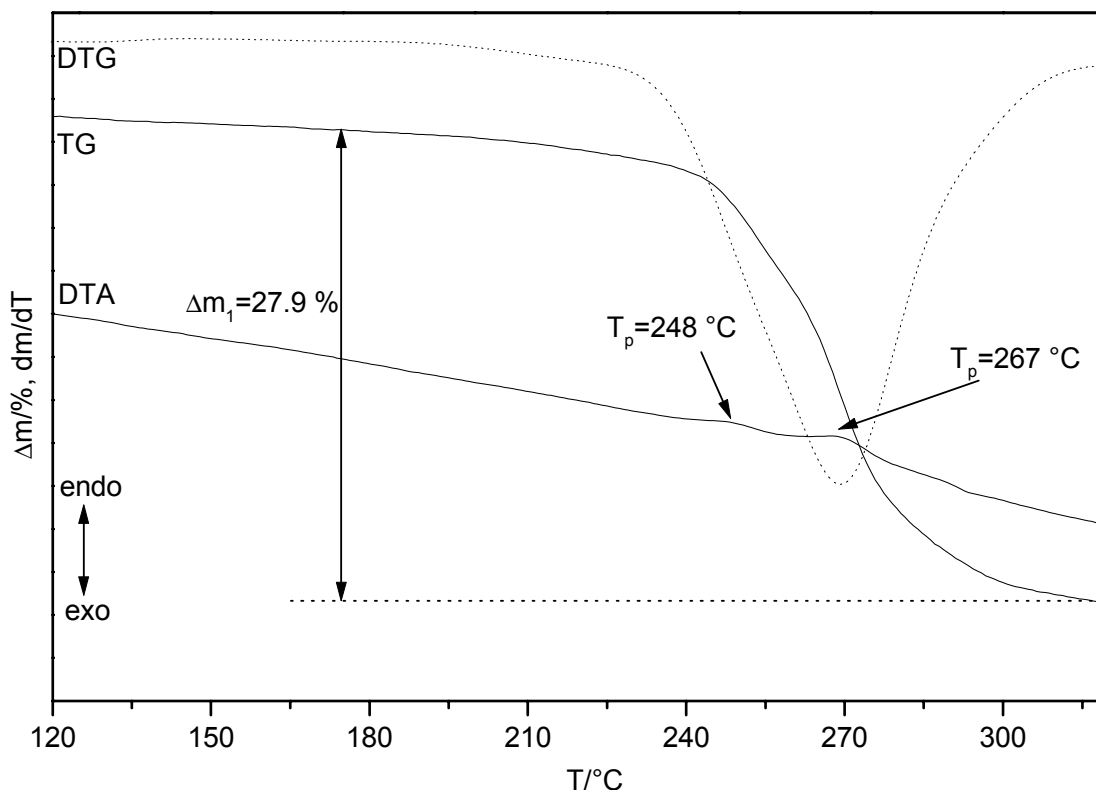
7.3.1 Thermische Eigenschaften von $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ 

Abb. 7.3.4 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$.
 (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min.
 Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 26.2 mg) T_p = Peaktemperatur in °C

Die Verbindung $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ ist bis $T_{onset} = 238$ stabil bevor die einstufige Zersetzung beginnt (Abb. 7.3.4). Zwei wenig ausgeprägte endotherme Signale bei $T_p = 248$ und $T_p = 267$ °C begleiten den einstufigen Massenabbau von $-\Delta m_1 = 27.9$ %. Unter der Annahme, daß alle tren-Liganden während der thermischen Zersetzung emittiert werden, wird ein Verlust von $-\Delta m_2 \cdot tren_{theo} = 35.9$ % erwartet. Die Differenz zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Massenverlust von $\delta\Delta = 8$ % kann zum Teil damit begründet werden, daß in dem grauem Zersetzungsprodukt noch Reste an CHN gefunden werden (Elementaranalyse: $\Sigma_{CHN} = 4.3$ %; $\Sigma = \Delta m_{1exp} + \Sigma_{CHN} = 32.2$ %). Im IR-Spektrum des grauen Rückstandes wurden keine Schwingungen des tren-Liganden beobachtet. In dem XPD_{350°C} konnten CoS, CoSbS und Sb₂S₃ identifiziert werden.

Die simultan aufgezeichneten MS-Kurven zeigen die Massen des tren-Liganden (m/z 18 = NH_4^+ , 99) und H_2S (m/z = 34) in dem Temperaturbereich von 140 bis 340 °C (Abb. 7.3.5). Es wird deutlich, daß die Massen des tren-Liganden nicht im gleichen Temperaturrahmen emittiert werden. Bei ca. 200 °C, der Beginn der thermischen Zersetzung, wird das Fragment 18 (NH_4^+) detektiert. Bei ca. 230 °C treten dann simultan die tren-Fragmente m/z = 18 und 99 auf. Das Maximum der tren-Fragment-Emission liegt bei ca. 270 °C. Die Abgabe von H_2S (m/z = 34) beginnt bei ca. 250 °C, d.h. bei der Temperatur, wo die beiden Massen der tren-Moleküle ihr erstes Maximum aufwiesen. Die Emission von H_2S hat bei 288 sowie 300 °C ein Maximum. Die Zersetzung kann mit der Gleichung

$2[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \xrightarrow{-4\text{tren}} \text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{CoSbS} + 2\text{CoS} + 3\text{S}^{2-}$ beschrieben werden. Dabei ist die Emission von H_2S durch S^{2-} berücksichtigt.

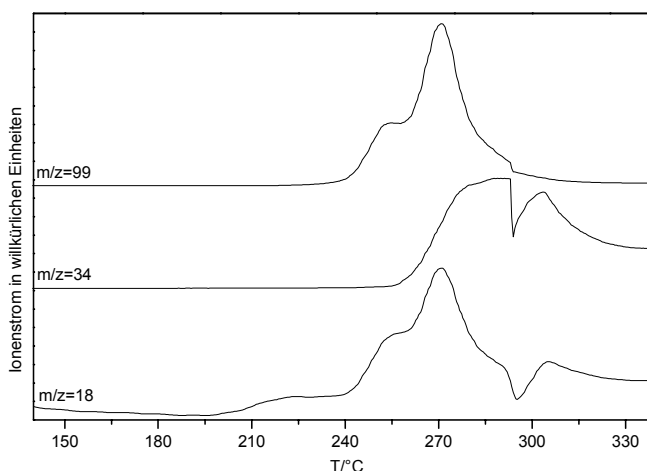
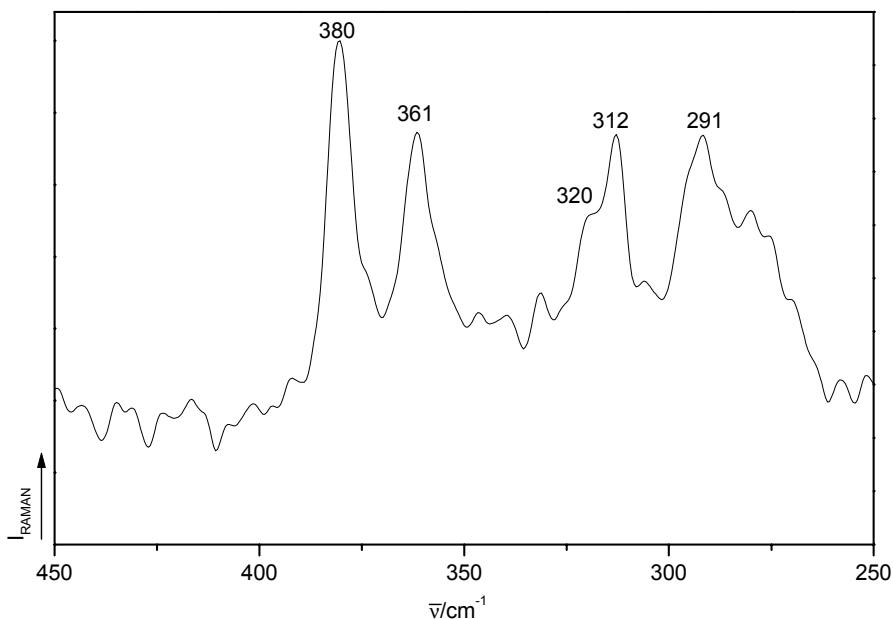


Abb. 7.3.5 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 26.2 mg). m/z 18 = NH_4^+ , m/z 34 = H_2S , m/z 99 = tren

7.3.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ Abb. 7.3.6 Ramanspektrum von $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$

Der interessante Bereich der Sb-S-Resonanzen liegt zwischen 250 und 450 cm^{-1} (Abb. 7.3.6). In $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ werden zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpfte SbS_3 -Pyramiden gefunden. Die Schwingung bei 380 cm^{-1} kann den symmetrischen SbS-Schwingungen der SbS_3 -Pyramiden zugeordnet werden. Diese werden auch in $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ [62] (Kapitel 7.5.2) und in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [125] gefunden. Die Schwingungen der SbS_4 -Einheit könnte bei 361 cm^{-1} liegen. Die Co-S-Schwingungen können nicht genau zugeordnet werden, liegen aber wahrscheinlich unterhalb von 300 cm^{-1} . Von den Schwingungen der $[\text{Co}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen treten die C-C- und C-N-Valenzschwingungen im IR in einem Bereich um 1000 cm^{-1} auf, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen zwischen ca. 1400 bis 1600 cm^{-1} und die Co-N-Valenzschwingungen sind in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} zu finden [123].

7.4 Synthese und Struktur von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$

Bei der solvothermalen Reaktion von 1 mmol Co (0.058 g), 1 mmol Sb (0.121 g) und 3 mmol S (0.096 g) in 3 ml einer 20 %igen wäßrigen tren-Lösung wurden bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C nach fünf Tagen dunkelgrüne Kristalle erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 50 % bezogen auf Co. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ bestimmt. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 7.9, H: 2.0, N: 6.1, S: 24.5; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 7.6, H: 1.9, N: 6.0, S: 26.1. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

$[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 7.4.1).

RG	$P2_1/n$	a[Å]	7.962(2)
Z	4	b[Å]	10.541(2)
V[Å ³]	2173.0(8)	c[Å]	25.897(5)
		β [°]	90.90(3)
Gemessene Reflexe	18105	Unabhängige Reflexe	5259
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4821	Parameter	200
R1 für alle Reflexe	0.0341	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0310
wR2 für alle Reflexe	0.0845	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0823
Goof für alle Reflexe	1.041		

Tab. 7.4.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

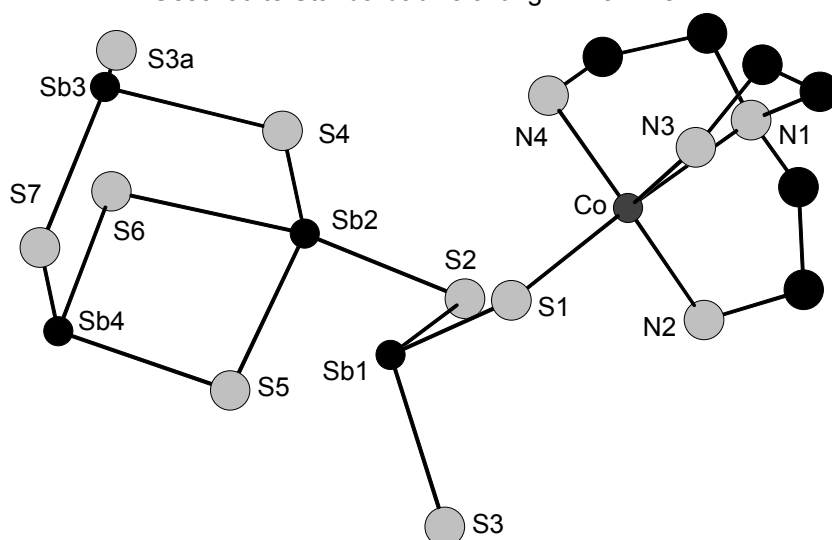


Abb. 7.4.1 Die Anordnung der SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten in $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ mit Atomnumerierung. Die H-Atome wurden weggelassen. Symmetrieeoperation: $^a-1+x, y, z$

In [Co(tren)]Sb₄S₇ wird das Kobalt-Atom von vier N-Atomen des tren-Liganden (N(1)-N(4)) und dem S(1)-Atom der Sb(1)S₃-Pyramide verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert (CoN₄S₁) (Abb. 7.4.1). Die Co-N-Abstände variieren zwischen 2.071(4) und 2.273(4) Å mit den dazugehörigen N-Co-N-Winkeln von 78.6(2) und 125.5(2)° und sind somit in einem Bereich, der auch in anderen [Co(tren)]²⁺-Kationen gefundenen Abstände bzw. Winkel [161-164,168-170,173,179,182] (Tab. 7.4.2). Der zu Co-S(1) *trans*-ständige Co-N(1)-Abstand (S(1)-Co-N(1) 173.7(1)°) ist mit 2.273(4) Å leicht verlängert [164,169,170,181,183].

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Sb(1)-S(1)	2.402(1)	Sb(1)-S(2)	2.415(1)
Sb(1)-S(3)	2.451(1)	Sb(2)-S(2)	2.633(1)
Sb(2)-S(4)	2.451(1)	Sb(2)-S(5)	2.455(1)
Sb(2)-S(6)	2.781(1)	Sb(3)-S(3) ^a	2.471(1)
Sb(3)-S(4)	2.476(1)	Sb(3)-S(7)	2.428(1)
Sb(4)-S(5)	2.474(1)	Sb(4)-S(6)	2.371(1)
Sb(4)-S(7)	2.462(1)	Co-N(1)	2.273(4)
Co-N(2)	2.085(4)	Co-N(3)	2.071(4)
Co-N(4)	2.083(4)	Co-S(1)	2.355(1)
S(1)-Sb(1)-S(2)	100.32(4)	S(1)-Sb(1)-S(3)	97.25(5)
S(2)-Sb(1)-S(3)	97.05(5)	S(2)-Sb(2)-S(4)	85.51(4)
S(2)-Sb(2)-S(5)	85.37(4)	S(2)-Sb(2)-S(6)	165.27(3)
S(4)-Sb(2)-S(5)	102.26(4)	S(4)-Sb(2)-S(6)	89.08(4)
S(5)-Sb(2)-S(6)	82.41(4)	S(3) ^a -Sb(3)-S(4)	90.31(5)
S(3) ^a -Sb(3)-S(7)	87.38(4)	S(4)-Sb(3)-S(7)	98.21(5)
S(5)-Sb(4)-S(6)	91.04(4)	S(5)-Sb(4)-S(7)	99.59(5)
S(6)-Sb(4)-S(7)	96.65(4)	Co-S(1)-Sb(1)	106.22(4)
N(1)-Co-S(1)	173.7(1)	N(2)-Co-S(1)	100.9(1)
N(3)-Co-S(1)	95.3(1)	N(4)-Co-S(1)	106.0(1)
N(1)-Co-N(2)	79.4(2)	N(1)-Co-N(3)	79.1(1)
N(1)-Co-N(4)	78.6(2)	N(2)-Co-N(3)	116.6(2)
N(2)-Co-N(4)	125.5(2)	N(3)-Co-N(4)	107.1(2)

Tab. 7.4.2 Bindungsabstände und -winkel in [Co(tren)]Sb₄S₇. Symmetrieeoperation: ^a-1+x, y, z. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

In dem ¹_∞[Sb₄S₇²⁻]-Anion haben die drei kristallographisch unabhängigen Sb-Atome (Sb(1)-Sb(3)) jeweils drei Bindungen zu S-Atomen und bilden trigonale SbS₃-Pyramiden als PBU'S (Abb. 7.4.1). Das Sb(2)-Atom weist vier Bindungen zu S-Atomen auf und bildet eine SbS₄-Einheit als PBU (Kapitel 3.1.1). Die Sb(1)S₃-Gruppe ist mit der Sb(2)S₄-Einheit über das S(2)-Atom eckenverknüpft, so daß eine Sb₂S₆-Einheit gebildet wird. Die Sb(2)S₄-Einheit ist mit der Sb(3)S₃-Pyramide über das S(4)-Atom über eine Ecke verknüpft und die Sb(4)S₃-Gruppe ist über das S(5)- und S(6)-Atom an die Sb(2)S₄-Einheit über eine Kanten gebunden. Die unterschiedlichen Verknüpfungsmodi im ¹_∞[Sb₄S₇²⁻]-Anion führen zur Bildung einer SBU-Sb₂S₂-Einheit (Sb(2,4)-S(5,6)) und einem SBU-Sb₃S₄-Halbwürfel (Sb(2,3,4)S(4,5,6,7), vgl. Kapitel 3.1.2).

Die Sb-S-Abstände in den SbS_3 -Pyramiden variieren zwischen 2.371(1) und 2.476(1) Å mit S-Sb-S-Winkeln von 87.38(4) bis 100.32(4)° [6,53,58,93-96,132-134]. In der $Sb(2)S_4$ -Einheit werden Sb-S-Abstände zwischen 2.451(1) und 2.781(1) Å (S-Sb-S-Winkel: 85.37(4) bis 165.27(3)°) gefunden. Die Werte sind typisch für SbS_4 -Einheiten [58-65,146,152,154] (Tab. 7.4.2, vgl. Kapitel 3.1.1). In dem Sb_3S_4 -Halbwürfel kann ein Sb_3S_3 -Heteroring als weitere SBU erkannt werden, der in der Sesselkonformation vorliegt (s. Kapitel 3.1.2). Die Verknüpfung des Halbwürfels über das S(3)-Atom führt zur Ausbildung eindimensionaler Ketten, mit einem S-S-Interkettenabstand von 3.374 Å (gemessen von Koordinate zu Koordinate), die entlang [100] verlaufen (Abb. 7.4.2). Insgesamt werden sieben $H\cdots S$ -Kontakte zwischen den H-Atomen des tren-Liganden und den S-Atomen gefunden (Abb. 7.4.2, Tab. 7.4.3). Drei $H\cdots S$ -Kontakte bildet S(1) mit Abständen zwischen 2.660 bis 3.007 Å aus, S(2) ist an zwei Kontakten beteiligt (2.758 und 2.912 Å) und S(3) bzw. S(4) weisen jeweils ein Kontakt mit Abständen zwischen 2.503 und 2.843 Å auf. Die N-H \cdots S-Winkel variieren zwischen 123.29 und 160.59°.

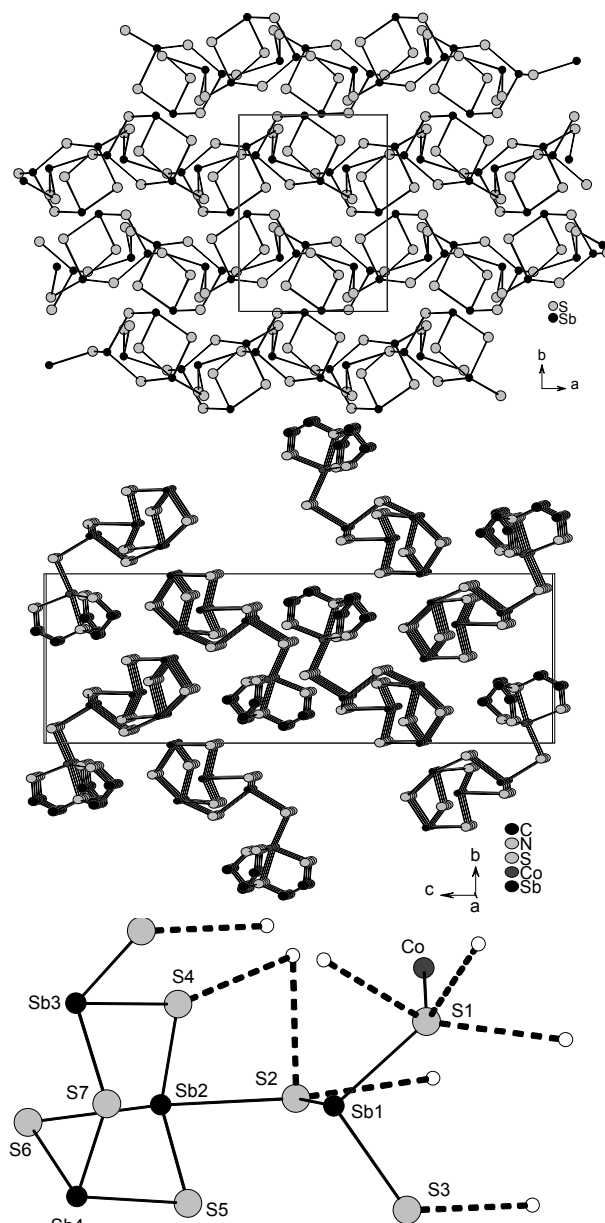


Abb. 7.4.2 Oben, Mitte: Die Anordnung des $[\infty^1 [Sb_4S_7]^{2-}]$ -Kettenanions entlang [100].
Unten: Anordnung der H-Bindungen (gestrichelt) in $[Co(tren)]Sb_4S_7$

D-H	d(D-H)	d(H \cdots A)	$\angle DHA$	d(D \cdots A)	A
N2-H1N2	0.900	2.717	147.26	3.507	S(1) [-x+2,-y+1,-z+1]
N4-H2N4	0.900	3.007	143.47	3.768	S(1) [-x+1,-y+1,-z+1]
N3-H1N3	0.900	2.660	145.22	3.438	S(1) [-x+1,-y+1,-z+1]
N2-H2N2	0.900	2.912	130.14	3.560	S(2)
N4-H1N4	0.900	2.758	123.29	3.338	S(2)
N3-H2N3	0.900	2.503	148.23	3.302	S(3) [-x+2,-y+1,-z+1]
N4-H1N4	0.900	2.843	160.59	3.704	S(4)

Tab. 7.4.3 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen. Symmetrieoperationen in Klammern

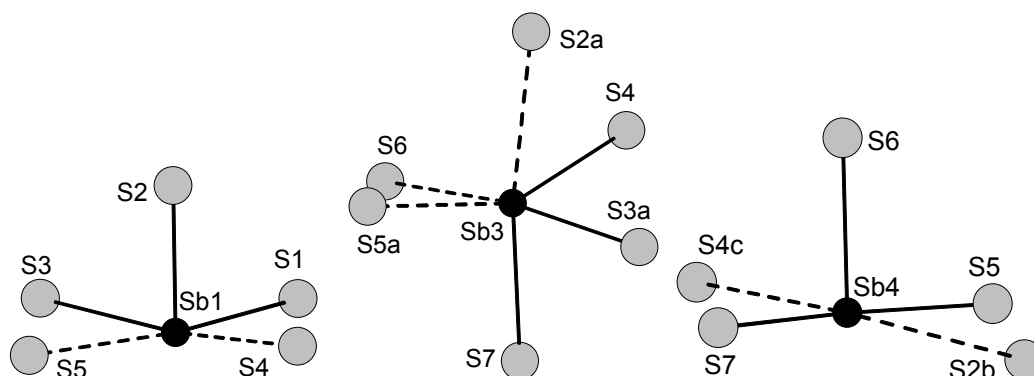


Abb. 7.4.3 Die Umgebung der Sb-Atome mit langen Sb-S-Abständen in $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$. Symmetrieeoperationen sind in Tabelle 7.5.4 aufgeführt

Das Sb(1)- und das Sb(4)-Atom erweitern ihre Koordinationssphäre mit jeweils zwei langen Sb-S-Bindungen (Abb. 7.4.3). Diese Sb-S-Abstände variieren zwischen 3.374(1) (Sb(4)-S(2)^b) und 3.696(2) Å (Sb(4)-S(4)^c Tab. 7.4.4). Dadurch wird eine ψ -oktaedrische Koordination erreicht. Das Sb(3)-Atom hat drei S-Atome als übernächste Nachbarn, zwei in equatorialer Position und einen in axialer Position und erreicht dadurch eine verzerrt oktaedrische Koordination. Die Sb(3)-S-Abstände reichen von 3.113(2) bis 3.654(1) Å (Tab. 7.4.4). Das Sb(2)-Atom bildet unterhalb von 3.8 Å [56] keine sekundären Sb-S-Bindungen aus.

Sekundärer Kontakt [Å]			
Sb(1)-S(4)	3.599(2)	Sb(1)-S(5)	3.389(1)
Sb(3)-S(2) ^a	3.654(1)	Sb(3)-S(5) ^a	3.624(1)
Sb(3)-S(6)	3.113(2)	Sb(4)-S(2) ^b	3.374(1)
Sb(4)-S(4) ^c	3.696(2)		

Tab. 7.4.4 Verlängerte Sb-S-Abstände.
Symmetrieeoperationen: ^a $-1+x, y, z$; ^b $1.5-x, 0.5+y, 1.5-z$;
^c $0.5-x, 0.5+y, 1.5-z$. Geschätzte Standardabweichung
in Klammern

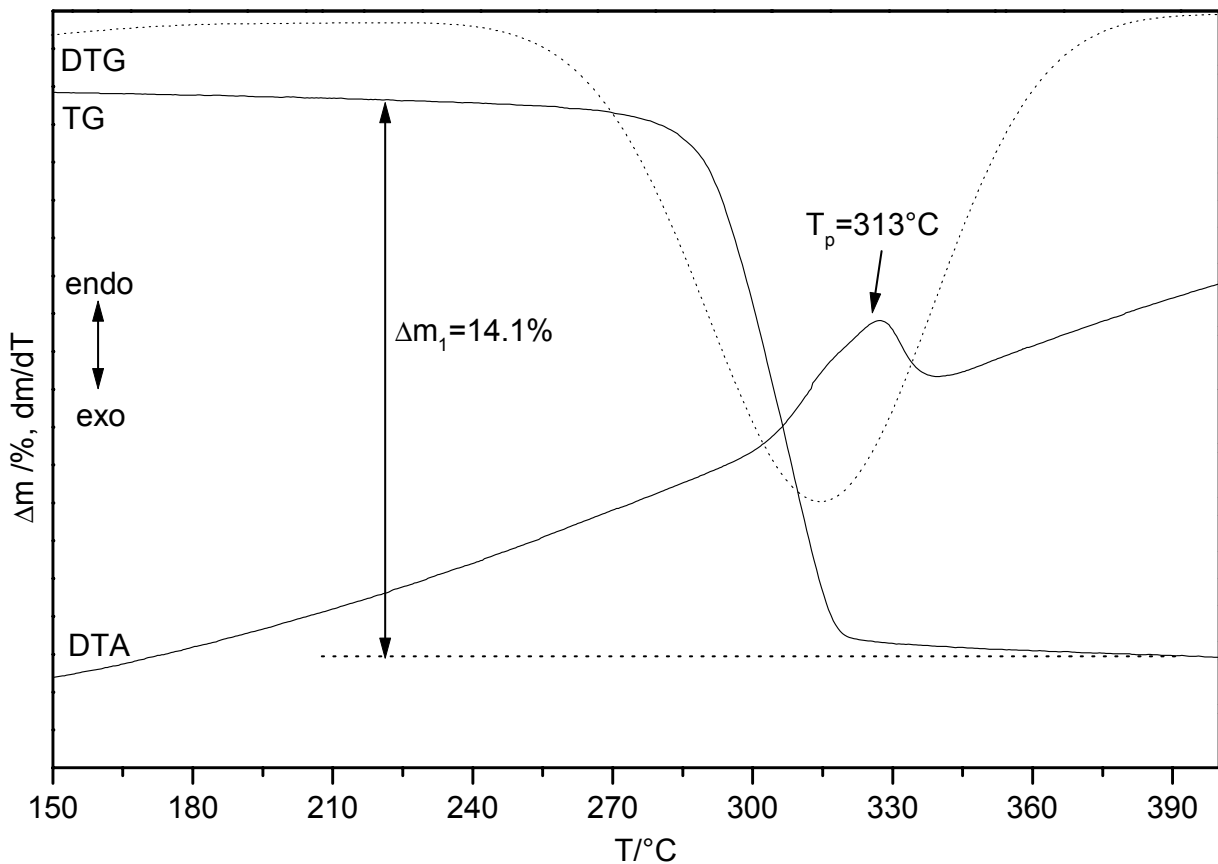
7.4.1 Thermische Eigenschaften von $[Co(tren)]Sb_4S_7$ 

Abb. 7.4.4 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[Co(tren)]Sb_4S_7$.
 (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min.
 Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 15.9 mg) T_p = Peaktemperatur in °C

Die thermische Stabilität von $[Co(tren)]Sb_4S_7$ wurde mit DTA-TG-MS-Experimenten untersucht (Abb. 7.4.4). Die Zersetzung beginnt bei $T_{onset} = 298$ °C und es erfolgt ein Massenverlust von $-\Delta m_1 = 14.1$ %. Dieser wird von einem schwachen und breiten endothermen Signal bei $T_p = 313$ °C begleitet. Unter der Annahme, daß alle tren-Liganden während der thermischen Zersetzung emittiert werden, wird ein theoretischer Massenverlust von 15.9 % erwartet. Dieser stimmt nicht gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein. In dem grauen Zersetzungsprodukt wurden CHN-Reste gefunden: C: 0.5, H: 0, N: 0.2 % ($CHN_{ges.}$: 0.7 %), welche nur zum Teil den Unterschied zum experimentellen Massenverlust erklärt. In dem XPD_{450°C} konnten CoS, CoSbS und Sb_2S_3 identifiziert werden.

In den MS-Spektren (Abb. 7.4.5) werden Fragmente des tren-Liganden ($m/z = 18$ NH_4^+ , 99) und von H_2S ($m/z = 34$) zwischen 150 und 400 °C detektiert. Alle Massen werden nahezu simultan beobachtet, d.h. während der thermischen Zersetzung von $[Co(tren)]Sb_4S_7$ werden gleichzeitig die Fragmente von tren sowie H_2S abgegeben. Im IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes konnten keine Absorptionen des tren-Liganden detektiert werden.

Der thermische Abbau von $[Co(tren)]Sb_4S_7$ kann mit der

Gleichung $4[Co(tren)]Sb_4S_7 \xrightarrow{-4tren} 7Sb_2S_3 + 2CoSbS + 2CoS + 3S^{2-}$ formal beschrieben werden. Dabei steht S^{2-} für H_2S .

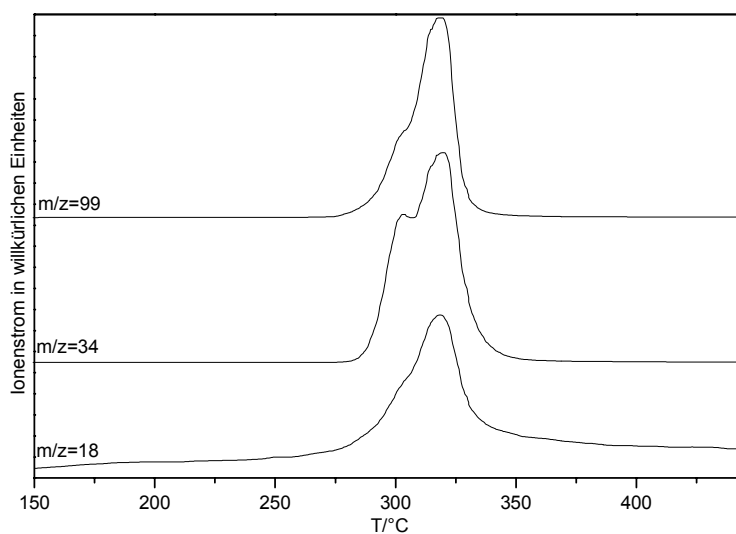
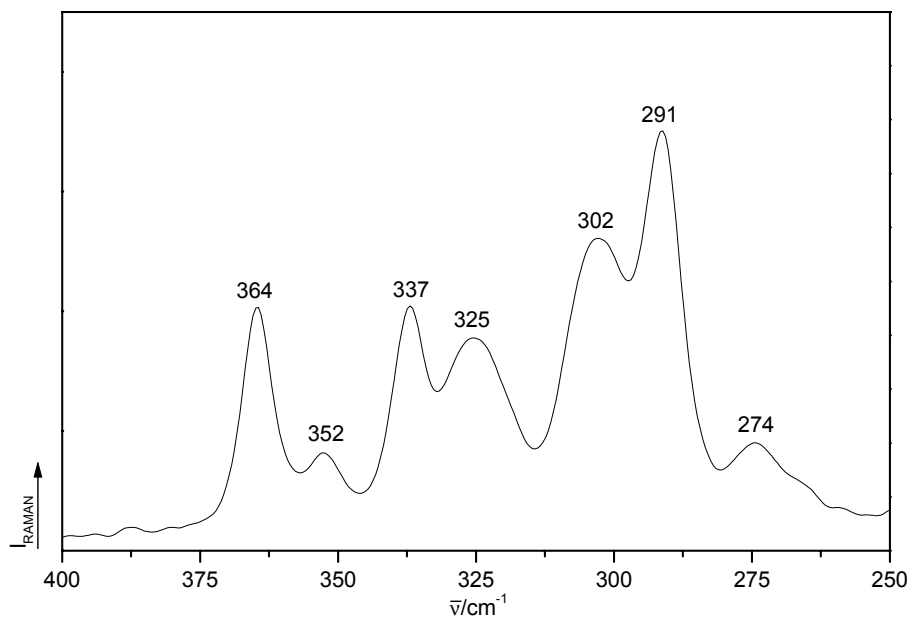


Abb. 7.4.5 MS-Trendscan-Kurven für die Verbindung $[Co(tren)]Sb_4S_7$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 15.9 mg). m/z 18 = NH_4^+ , m/z 34 = H_2S , m/z 99 = tren

7.4.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ Abb. 7.4.6 Ramanspektrum von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$

Im Ramanspektrum werden intensive Schwingungen in einem Bereich von 250 bis 400 cm^{-1} beobachtet (364, 337, 291 cm^{-1} , Abb. 7.4.6). Die Bande bei 364 cm^{-1} kann den symmetrischen Schwingungen der SbS_3 -Pyramiden und die Resonanz bei 352 cm^{-1} kann den PBU- SbS_4 -Einheiten zugeordnet werden [53,125]. Bei ähnlichen Wellenzahlen werden diese Resonanzen auch in $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ (Kapitel 7.2) und in $[\text{TM}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ (TM = Fe, Mn, Zn) [81,91] gefunden. Die Co-S-Banden müssten unterhalb von 300 cm^{-1} liegen, können aber nicht genau zugeordnet werden. Im Bereich um 1000 cm^{-1} sind im IR die C-C- und C-N-Valenzschwingungen zu erkennen, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen zwischen ca. 1400 bis 1600 cm^{-1} und die Co-N-Valenzschwingungen sind in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} zu finden [123].

7.5 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ wurde aus elementarem Ni, Sb und S unter solvothermalen Bedingungen hergestellt. In einer typischen Synthese mit 1 mmol Nickel (0.058 g), 1 mmol Antimon (0.121 g) und 3 mmol Schwefel (0.096 g) wurden in 10 ml einer 50 %igen wäßrigen tren-Lösung nach acht Tagen grüne Polyeder erhalten ($T = 140\text{ }^\circ\text{C}$). Das Produkt wurde mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 60 % bezogen auf Ni. Die Zusammensetzung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ bestimmt. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 11.1, H: 3.0, N: 8.1, S: 19.2; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 12.5, H: 3.2, N: 9.7, S: 22.2. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

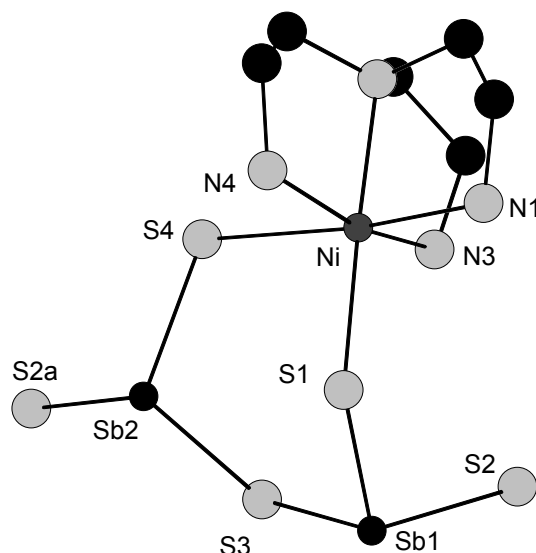
Auch unter dynamischen Bedingungen in der Schaefer'schen-Rührapparatur [46] für 30 ml Autoklaven konnte $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ mit sehr guten Ausbeuten erhalten werden. In einem Verhältnis Ni:Sb:S = 1:1:3 mmol in 2 ml einer 100 %igen tren-Lösung konnte die Verbindung innerhalb von 24 h bei einer Temperatur von $140\text{ }^\circ\text{C}$ phasenrein erhalten werden.

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 7.5.1).

RG	$P2_1/n$	$a[\text{Å}]$	6.906(1)
Z	4	$b[\text{Å}]$	22.822(5)
$V[\text{Å}^3]$	1587.9(6)	$c[\text{Å}]$	10.347(2)
		$\beta[^\circ]$	103.17(3)
Gemessene Reflexe	4246	Unabhängige Reflexe	3827
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3251	Parameter	155
R1 für alle Reflexe	0.0306	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0187
wR2 für alle Reflexe	0.0468	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0449
Goof für alle Reflexe	1.038		

Tab. 7.5.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Sb(1)-S(1)	2.3676(9)	Sb(1)-S(2)	2.4652(8)
Sb(1)-S(3)	2.4456(9)	Sb(2)-S(2) ^a	2.486(1)
Sb(2)-S(3)	2.4599(9)	Sb(2)-S(4)	2.3549(8)
Ni-S(1)	2.4306(8)	Ni-S(4)	2.642(1)
Ni-N(1)	2.097(2)	Ni-N(2)	2.115(2)
Ni-N(3)	2.085(2)	Ni-N(4)	2.105(2)
S(1)-Sb(1)-S(2)	103.03(3)	S(1)-Sb(1)-S(3)	100.19(4)
S(2)-Sb(1)-S(3)	93.16(3)	S(2) ^a -Sb(2)-S(3)	89.89(3)
S(2) ^a -Sb(2)-S(4)	97.02(3)	S(3)-Sb(2)-S(4)	102.03(3)
Ni-S(1)-Sb(1)	121.73(3)	Sb(1)-S(2)-Sb(2) ^b	96.27(3)
Sb(1)-S(3)-Sb(2)	98.34(3)	Sb(2)-S(4)-Ni	102.64(3)
N(1)-Ni-N(2)	82.03(9)	N(1)-Ni-N(3)	94.1(1)
N(1)-Ni-N(4)	92.3(1)	N(2)-Ni-N(3)	83.6(1)
N(2)-Ni-N(4)	82.5(1)	N(3)-Ni-N(4)	163.8(1)
N(1)-Ni-S(1)	90.39(7)	N(2)-Ni-S(1)	169.95(7)
N(3)-Ni-S(1)	103.62(7)	N(4)-Ni-S(1)	91.22(8)
N(1)-Ni-S(4)	173.81(7)	N(2)-Ni-S(4)	91.79(7)
N(3)-Ni-S(4)	84.74(8)	N(4)-Ni-S(4)	87.23(8)
S(1)-Ni-S(4)	95.79(3)		

Tab. 7.5.2 Bindungsabstände und -winkel in $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$.Symmetrieeoperationen: ^a-1+x, y, z; ^b1+x, y, z. Geschätzte Standardabweichung in KlammernAbb. 7.5.1 Die Umgebung des Ni^{2+} -Kations und Anordnung der SbS_3 -Einheiten in $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ mit Atomnumerierung. Die H-Atome sind nicht dargestellt. Symmetrieeoperation: ^a-1+x, y, z

In $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ ist das Ni^{2+} -Kation verzerrt oktaedrisch von vier N-Atomen des tren-Liganden (Abb. 7.5.1) und zwei S-Atomen des $[\text{Sb}_2\text{S}_4]^{2-}$ -Anions umgeben (NiN_4S_2). Die Ni-N-Abstände reichen von 2.085(2) bis 2.115(2) Å mit den dazugehörigen N-Ni-N-Winkeln von 82.03(9) bis 163.8(1)° und sind typisch für Ni-N-Abstände bzw. N-Ni-N-Winkel [165-167, 171, 172, 176, 184] (Tab. 7.5.2). Die Ni-S-Abstände betragen 2.4306(8) Å für Ni-S(1) und 2.642(1) Å für Ni-S(4).

Wird die Geometrie des $[\text{Ni}(\text{tren})]^{2+}$ -Kations analysiert, so ist der Ni-S(4)-Abstand verlängert. Das S(1)- und S(4)-Atom weisen benachbarte N-Atome mit Abständen von 3.2 bis 3.5 Å auf. Wird der Ni-S(4)-Abstand kleiner als 2.4 Å, so würde das S(4)-Atom zu nahe an die N-Atome des tren-Liganden kommen. Dies würde zu starken abstoßenden Wechselwirkungen führen. Um diesen ungünstigen Zustand zu vermeiden, muß die Geometrie am Ni^{2+} -Zentrum sowie im Anion verzerrt werden. Das $[\text{Sb}_2\text{S}_4]^{2-}$ -Anion (Abb. 7.5.1) wird aus zwei SbS_3 -Einheiten aufgebaut, die über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind. Dadurch wird eine Sb_2S_5 -Gruppe gebildet, die bidentat über das S(1)- und das S(4)-Atom an das NiN_4^{2+} -Kation gebunden ist. Durch diese Verknüpfung entsteht ein NiSb_2S_3 -Heteroring, der in der twist-Konformation vorliegt. Die Sb-S-Abstände in den SbS_3 -Pyramiden variieren zwischen 2.3549(8) und 2.486(1) Å mit S-Sb-S-Winkeln von 89.89(3) bis 103.03(3)°, in Übereinstimmung mit Literaturwerten [6,53,58,93-96,132-134]. Die Sb_2S_5 -Einheiten sind über das S(2)- bzw. über S(2)^a-Atom weiter verknüpft, so daß Ketten entlang [100] gebildet werden (Abb. 7.5.2). Der kürzeste Interkettenabstand beträgt 3.900 Å (gemessen zwischen Sb(1) und Sb(1)).

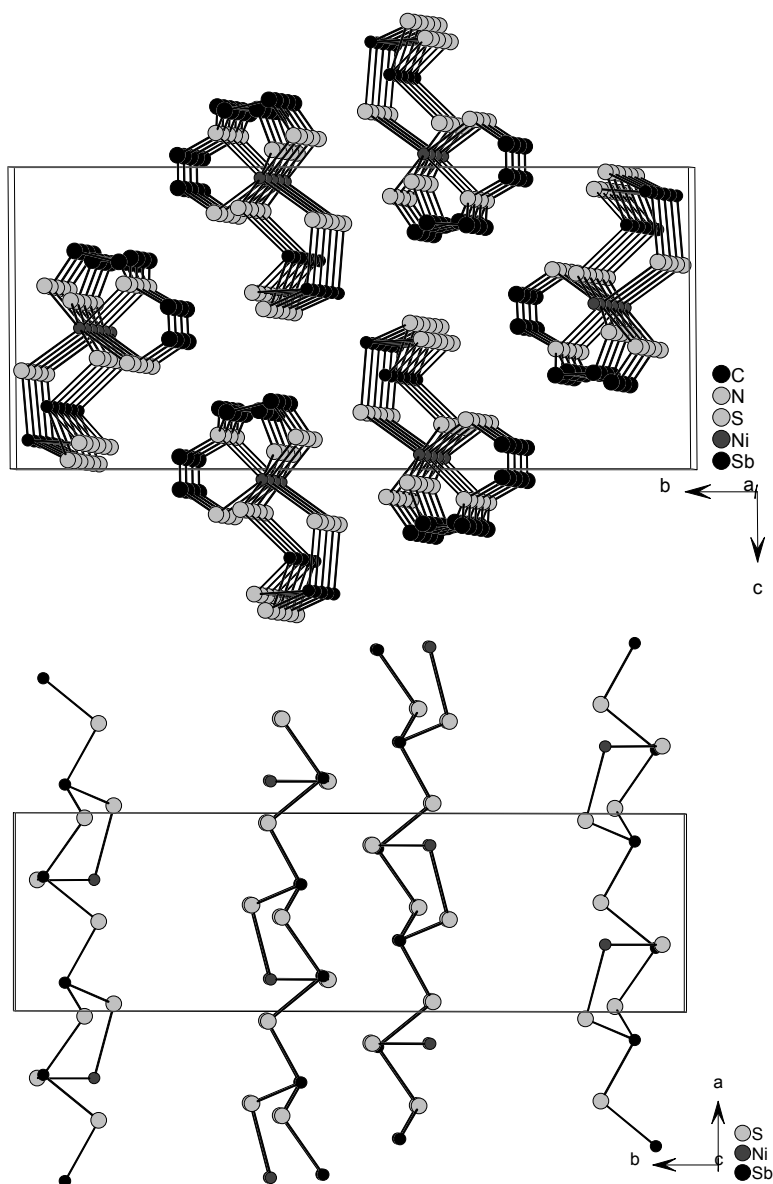


Abb. 7.5.2 Oben: Die Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ mit den NiSb_2S_3 -Heteroringen.

Unten: Die $[\text{Sb}_2\text{S}_4]^{2-}$ -Ketten verlaufen entlang [100].
Abbildung ohne $[\text{Co}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen

Zwischen den H-Atomen des tren-Moleküls und den S-Atomen der SbS_3 -Pyramiden kommt es zur Ausbildung von vier $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakten (Abb. 7.5.3, Tab. 7.5.3). Zwei Kontakte werden zum S(1)-Atom ($\text{H}\cdots\text{S}$ -Abstände: 2.594 und 2.834 Å) und jeweils ein Kontakt wird für S(2) bzw. S(4) ($\text{H}\cdots\text{S}$ -Abstände: 2.615 und 2.782 Å) gefunden. Die N-H \cdots S-Winkel liegen zwischen 133.04 bis 166.86°.

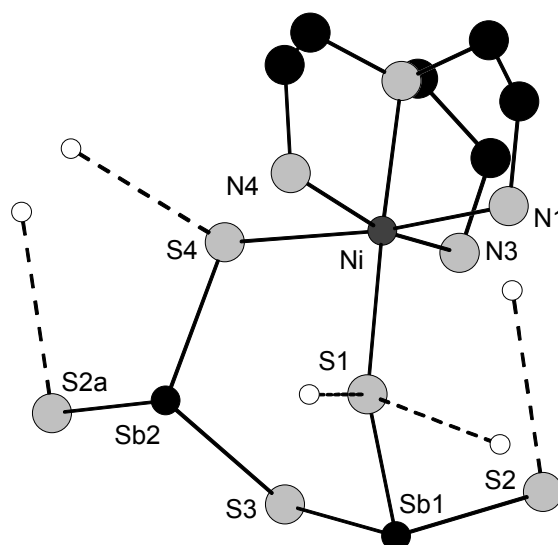


Abb. 7.5.3 Anordnung der H-Bindungen (gestrichelt) in $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$

D-H	d(D-H)	d(H \cdots A)	$\angle\text{DHA}$	d(D \cdots A)	A
N1-H2N1	0.900	2.594	146.62	3.382	S(1) $[-x+1, -y, -z+1]$
N1-H1N1	0.900	2.615	166.86	3.497	S(4) $[x+1, y, z]$
N3-H2N3	0.900	2.782	133.04	3.459	S(2)
N4-H1N4	0.900	2.834	161.26	3.697	S(1) $[-x+1, -y, -z+1]$

Tab. 7.5.3 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen. Symmetrieoperationen in Klammern

Die Koordinationssphäre des Sb(2)-Atoms wird durch einen längeren Abstand zum S(1)-Atom (3.405(1) Å) vervollständigt (Abb. 7.5.4, Tab. 7.5.4). Damit erreicht Sb(2) eine ψ -trigonal-bipyramidale Koordination. Das Sb(1)-Atom weist keine Kontakte zu S-Atomen unter 3.8 Å [56] auf.

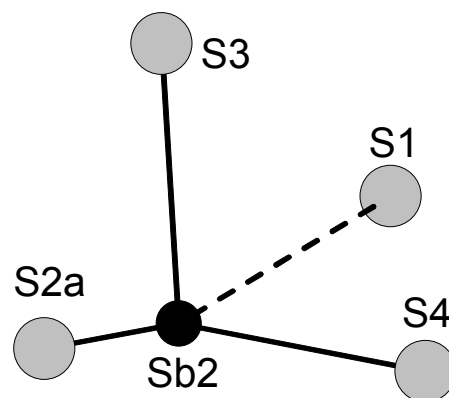


Abb. 7.5.4 Verlängerte Sb-S-Bindung (gestrichelte Linie). Symmetrieoperation: $^a-1+x, y, z$

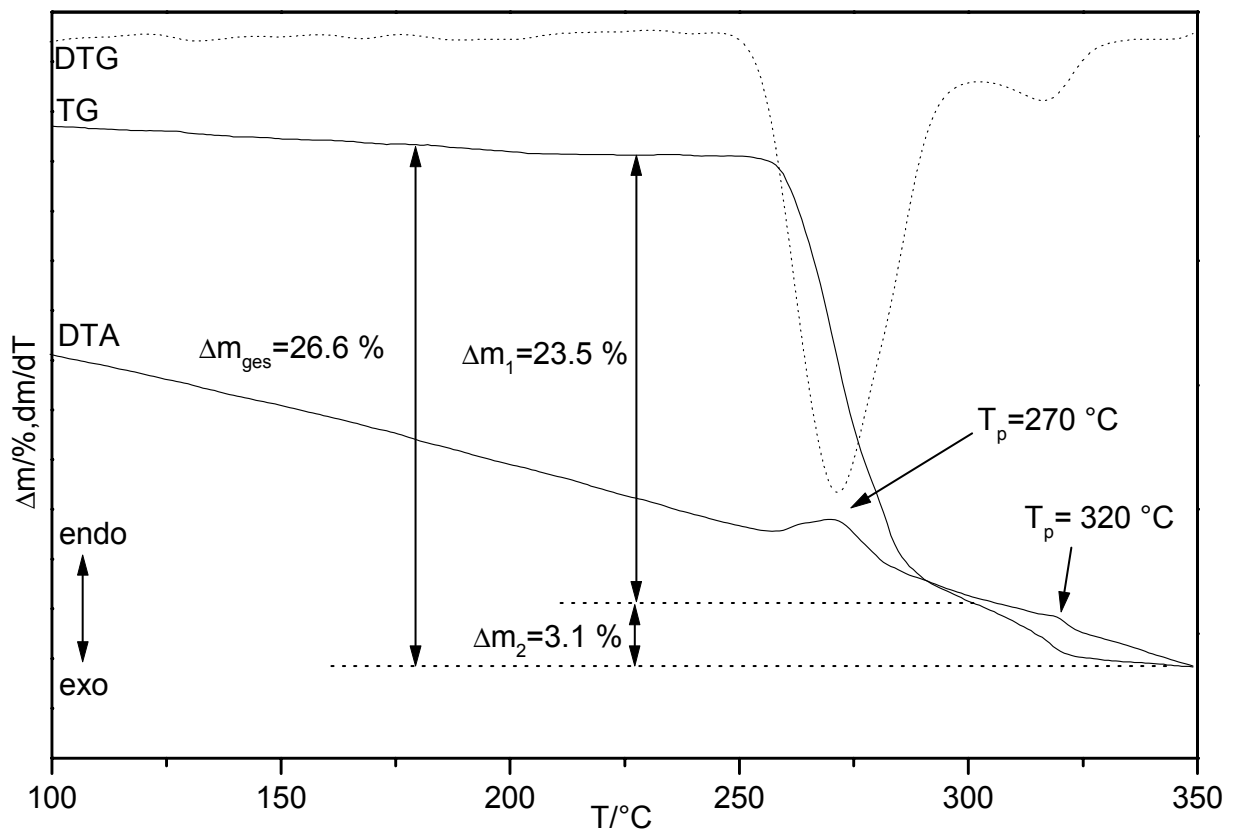
7.5.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ 

Abb. 7.5.5 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$.
 (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75ml/min. Heizrate: 4K/min.
 Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 26.3 mg) T_p = Peaktemperatur in $^\circ\text{C}$

Der gesamte Gewichtsverlust für die Zersetzung von $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ unter Helium-Atmosphäre beträgt bis 350 °C $-\Delta m_{\text{ges}} = 26.6\%$ (Abb. 7.5.5). Es werden zwei wenig intensive endotherme Signale bei $T_p = 270^\circ\text{C}$ und $T_p = 320^\circ\text{C}$ gefunden, die zwei individuellen Massenverlusten $-\Delta m_1 = 23.5\%$ und $-\Delta m_2 = 3.1\%$ zugeordnet werden können. Der theoretische Massenverlust für den tren-Liganden beträgt 25.4%. Dieser stimmt nicht besonders gut mit dem experimentellen Massenverlust der ersten Stufe von $-\Delta m_1 = 23.5\%$ überein. Der Massenverlust von $-\Delta m_2 = 3.1\%$ kann der Emission von H_2S zugewiesen werden. In dem schwarzen Zersetzungsprodukt konnte CHN nachgewiesen werden: C: 2.7, H: 0, N: 0.9% ($\Sigma = 3.6\%$). In dem Röntgenpulverdiffraktogramm werden Reflexe von NiS, Sb_2S_3 und NiSbS identifiziert.

Die simultan aufgezeichnete MS ist in Abbildung 7.5.6 in einem Temperaturbereich von 160 bis 360 °C dargestellt. Die Signale des tren-Liganden ($m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, 99) treten in einem Temperaturbereich von ca. 250 bis 330 °C auf. Die Emission von H_2S beginnt bei etwas höheren Temperaturen und das Maximum wird bei ca. 275 °C beobachtet. Interessant ist auch, daß die Emission der Masse 99 bei etwa 280 °C abgeschlossen ist, während das Signal $m/z = 18$ bis ungefähr 330 °C nachweisbar ist. Die Signale $m/z = 18$ und $m/z = 34$ weisen oberhalb von ca. 300 °C einen sehr ähnlichen Verlauf an. Die Experimente der MS-Experimente belegen, daß die Zersetzung der organischen Anteile kompliziert ist und die Reaktion zwischen dem tren-Molekül und den Schwefel-Atomen begleitet ist.

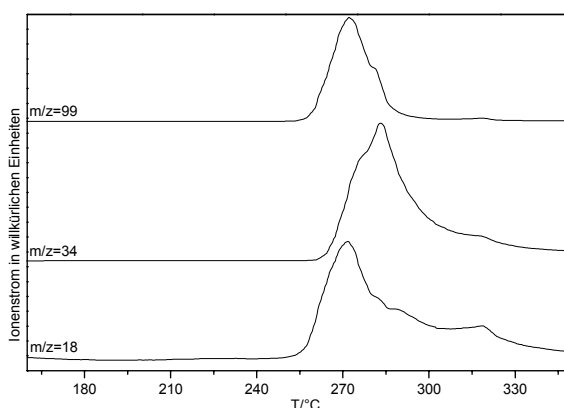
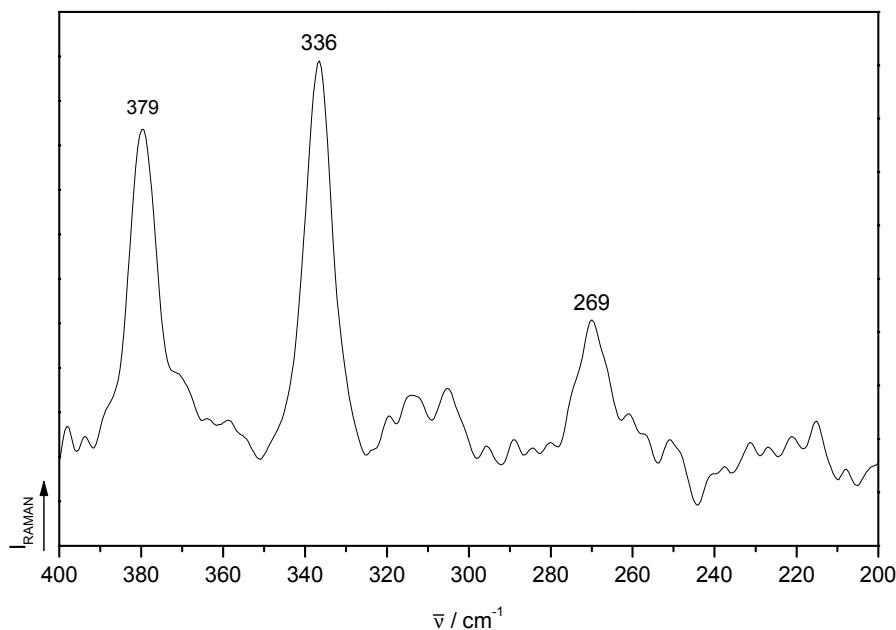


Abb. 7.5.6 MS-Trendscan-Kurven für $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 26.3 mg). m/z 18 NH_4^+ , m/z 34 = H_2S , m/z 99 = tren

Zersetzungsgleichung: $4[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4 \xrightarrow{-4\text{tren}} 3\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{NiSbS} + 2\text{NiS} + 3\text{S}^{2-}$.

Dabei ist die Emission von H_2S durch S^{2-} berücksichtigt.

7.5.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ Abb. 7.5.7 Ramanspektrum von $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$

In $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ bilden zwei PBU- SbS_3 -Pyramiden und eine SbS_4 -Einheit das Thioantimonat(III)-anion. In dem Ramanspektrum (Abb. 7.5.7) werden intensive Resonanzen bei 379 und 336 cm^{-1} sowie eine weniger intensive Bande bei 269 cm^{-1} beobachtet. Die Moden bei 379 cm^{-1} können der SbS_3 -Einheit und die bei 336 cm^{-1} der SbS_4 -Einheit zugeordnet werden [53]. Die Valenz bei 269 cm^{-1} kann der Ni-S-Schwingung zugeordnet werden. Diese Zuweisungen sind in guter Übereinstimmung mit denen für Cu_3SbS_3 bzw. $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [125] und $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (Kapitel 7.3.2). In der Verbindung sind im Bereich um 1000 cm^{-1} im IR die C-C- und C-N-Valenzschwingungen zu erkennen, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen zwischen ca. 1400 bis 1600 cm^{-1} und die Ni-N-Valenzschwingungen sind in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} zu finden [123].

7.6 Synthese und Struktur von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$

Die Synthese gelber Kristalle von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (en = Ethylendiamin) gelang bei einer Reaktion von 1 mmol Ni (0.058 g), 1 mmol Sb (0.121 g) und 3 mmol S (0.096 g) in 2 ml 100 %igem tren. Das Gemisch wurde fünf Tage bei 140 °C getempert, innerhalb 3h auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt anschließend mit Wasser und Aceton gewaschen. Die Ausbeute betrug ca. 20 % bezogen auf Ni. Die Zusammensetzung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Elementaranalyse: $\text{CHNS}_{\text{exp}}\%$: C: 17.0, H: 4.3, N: 14.1, S: 18.0; $\text{CHNS}_{\text{theo}}\%$: C: 17.7, H: 4.6, N: 14.4, S: 18.9. Offenbar fragmentiert tren unter den Synthesebedingungen in en und andere stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen. Solche Fragmentationen organischer Moleküle wurden schon bei Solvothermalsynthesen anderer Molekülverbindungen beobachtet [185,186]. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 (Nr. 1) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle (Tab. 7.6.1).

RG	P1	a[Å]	9.424(2)
Z	1	b[Å]	13.010(3)
V[Å ³]	2246.1(8)	c[Å]	18.883(4)
		α [°]	102.46(3)
		β [°]	96.11(3)
		γ [°]	90.92(3)
Gemessene Reflexe	12488	Unabhängige Reflexe	12487
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	10518	Parameter	872
R1 für alle Reflexe	0.0610	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0368
wR2 für alle Reflexe	0.0983	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0900
Goof für alle Reflexe	1.063		

Tab. 7.6.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

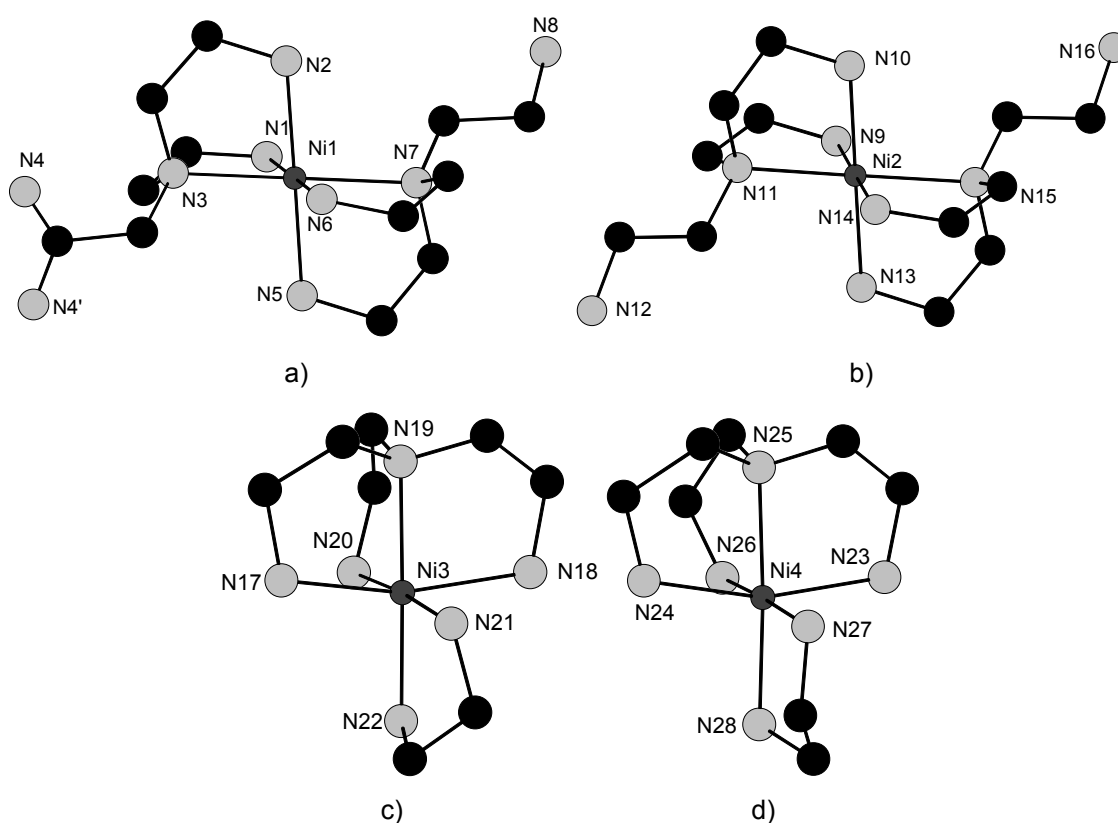


Abb. 7.6.1 Struktur der $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kationen (a, b) und die $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kationen (c, d) mit Atomnumerierung. Die H-Atome wurden weggelassen.
Besetzungsfaktoren: N(4) 0.6 und N(4)' 0.4

In $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ werden zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Ketten, zwei $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ - sowie zwei $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kationen gefunden. $\text{Ni}(1)^{2+}$ und $\text{Ni}(2)^{2+}$ werden verzerrt oktaedrisch von sechs N-Atomen zweier tren-Liganden (Abb. 7.6.1 a,b) umgeben, d.h. jeder tren-Ligand hat eine freie primäre Aminogruppe (N(4), N(4') und N(12), N(16)), die nicht an das Zentralkation gebunden ist. Die $\text{Ni}(3)^{2+}$ - und $\text{Ni}(4)^{2+}$ -Kationen sind verzerrt oktaedrisch von vier N-Atomen eines tren-Liganden und aus zwei N-Atomen eines en-Moleküls umgeben (Abb. 7.6.1 c, d). Die $[\text{Ni}(1,2)(\text{tren})_2]^{2+}$ - sowie die $[\text{Ni}(3,4)(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kationen wurden mit dem Programm OFIT in XP [145] übereinandergelegt und die mittlere Abweichung wurde bestimmt. Die geometrische Abweichung der $[\text{Ni}(1,2)(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kationen untereinander beträgt 0.4643 Å und 0.3235 Å für die $[\text{Ni}(3,4)(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kationen. Diese Werte lassen darauf schließen, daß sich die $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ - sowie die $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kationen in ihrer Konformation unterscheiden.

7. Verbindungen mit [TM(tren)_x]ⁿ⁺-Kationen TM = Co, Ni

Die Ni-N-Abstände in den [Ni(tren)₂]²⁺-Kationen (Ni(1), Ni(2)) variieren zwischen 2.09(1) und 2.180(9) Å mit N-Ni-N-Winkeln von 81.8(4) bis 98.0(4)° (Tab. 7.6.2) und können als typisch angesehen werden [165-167,171,172,176,184]. Die *trans*-ständigen Winkel sind nahe 180° (178.7(4) und 179.6(4)°). Die Ni-N-Abstände in den [Ni(tren)(en)]²⁺-Kationen (Ni(3), Ni(4)) liegen zwischen 2.072(9) und 2.163(9) Å mit N-Ni-N-Winkeln von 80.7(4) bis 102.2(4)° (*trans*-ständige N-Ni-N-Winkel: 161.4(4) bis 176.9(4)°). [TM(tren)(en)]-Kationen wurden ebenfalls in den Verbindungen [Ni(tren)(en)]MoS₄ [186] und in [Co(tren)(en)]Cl₃·2H₂O [187] gefunden.

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Ni(1)-N(1)	2.124(9)	Ni(1)-N(2)	2.104(8)
Ni(1)-N(3)	2.155(9)	Ni(1)-N(5)	2.120(9)
Ni(1)-N(6)	2.095(9)	Ni(1)-N(7)	2.161(9)
Ni(2)-N(9)	2.125(9)	Ni(2)-N(10)	2.09(1)
Ni(2)-N(11)	2.152(9)	Ni(2)-N(13)	2.12(1)
Ni(2)-N(14)	2.138(9)	Ni(2)-N(15)	2.180(9)
Ni(3)-N(17)	2.127(9)	Ni(3)-N(18)	2.162(9)
Ni(3)-N(19)	2.11(1)	Ni(3)-N(20)	2.12(1)
Ni(3)-N(21)	2.163(9)	Ni(3)-N(22)	2.072(9)
Ni(4)-N(23)	2.106(8)	Ni(4)-N(24)	2.152(9)
Ni(4)-N(25)	2.13(1)	Ni(4)-N(26)	2.09(1)
Ni(4)-N(27)	2.144(9)	Ni(4)-N(28)	2.09(1)
N(1)-Ni(1)-N(2)	89.7(4)	N(1)-Ni(1)-N(3)	81.8(4)
N(1)-Ni(1)-N(5)	90.0(4)	N(1)-Ni(1)-N(6)	179.6(4)
N(1)-Ni(1)-N(7)	96.8(4)	N(2)-Ni(1)-N(3)	82.6(3)
N(2)-Ni(1)-N(5)	179.5(4)	N(2)-Ni(1)-N(6)	90.6(4)
N(2)-Ni(1)-N(7)	97.6(3)	N(3)-Ni(1)-N(5)	97.0(4)
N(3)-Ni(1)-N(6)	98.0(4)	N(3)-Ni(1)-N(7)	178.7(4)
N(5)-Ni(1)-N(6)	89.7(4)	N(5)-Ni(1)-N(7)	82.9(3)
N(6)-Ni(1)-N(7)	83.3(4)	N(9)-Ni(2)-N(10)	90.6(4)
N(9)-Ni(2)-N(11)	82.8(4)	N(9)-Ni(2)-N(13)	90.2(4)
N(9)-Ni(2)-N(14)	179.6(4)	N(9)-Ni(2)-N(15)	96.7(4)
N(10)-Ni(2)-N(11)	82.3(4)	N(10)-Ni(2)-N(13)	179.2(4)
N(10)-Ni(2)-N(14)	89.2(4)	N(10)-Ni(2)-N(15)	97.3(4)
N(11)-Ni(2)-N(13)	97.7(4)	N(11)-Ni(2)-N(14)	97.5(4)
N(11)-Ni(2)-N(15)	179.3(4)	N(13)-Ni(2)-N(14)	90.1(4)
N(13)-Ni(2)-N(15)	82.6(4)	N(14)-Ni(2)-N(15)	83.0(4)
N(17)-Ni(3)-N(18)	163.8(4)	N(17)-Ni(3)-N(19)	83.0(4)
N(17)-Ni(3)-N(20)	90.6(4)	N(17)-Ni(3)-N(21)	90.0(4)
N(17)-Ni(3)-N(22)	96.7(4)	N(18)-Ni(3)-N(19)	82.6(4)
N(18)-Ni(3)-N(20)	95.0(4)	N(18)-Ni(3)-N(21)	85.6(4)
N(18)-Ni(3)-N(22)	98.0(4)	N(19)-Ni(3)-N(20)	83.1(4)
N(19)-Ni(3)-N(21)	101.5(4)	N(19)-Ni(3)-N(22)	176.9(4)
N(20)-Ni(3)-N(21)	175.4(4)	N(20)-Ni(3)-N(22)	93.8(4)
N(21)-Ni(3)-N(22)	81.6(3)	N(23)-Ni(4)-N(24)	161.4(4)
N(23)-Ni(4)-N(25)	82.6(4)	N(23)-Ni(4)-N(26)	90.7(4)
N(23)-Ni(4)-N(27)	87.7(3)	N(23)-Ni(4)-N(28)	99.4(4)
N(24)-Ni(4)-N(25)	80.7(4)	N(24)-Ni(4)-N(26)	95.0(4)
N(24)-Ni(4)-N(27)	87.8(3)	N(24)-Ni(4)-N(28)	97.9(4)
N(25)-Ni(4)-N(26)	81.8(4)	N(25)-Ni(4)-N(27)	102.2(4)
N(25)-Ni(4)-N(28)	175.5(4)	N(26)-Ni(4)-N(27)	175.5(4)
N(26)-Ni(4)-N(28)	94.1(4)	N(27)-Ni(4)-N(28)	81.9(4)

Tab. 7.6.2 Bindungsabstände und -winkel der [Ni(tren)₂]²⁺- und [Ni(tren)(en)]²⁺-Kationen.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

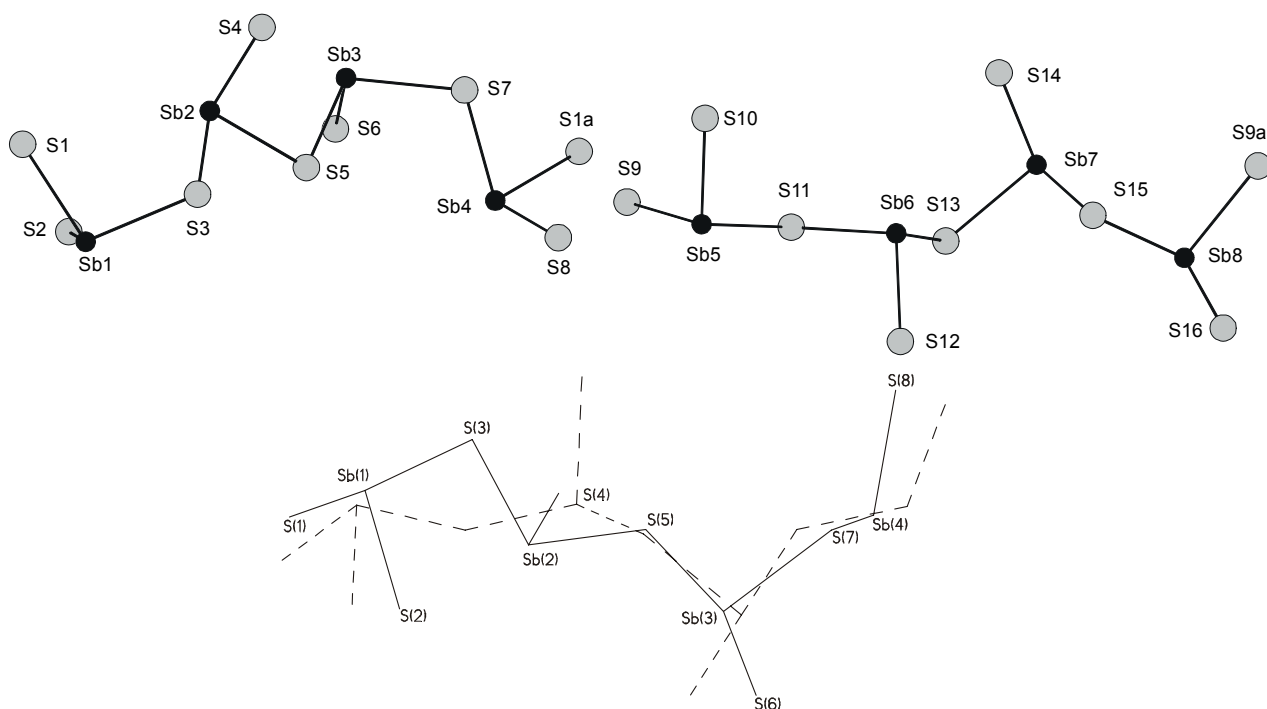


Abb. 7.6.2 Oben: Anordnung der SbS_3 -Pyramiden in $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ mit Atomnumerierung. Symmetrieoperation: $^a x, -1+y, z$.
 Unten: Ofit der kristallographisch unabhängigen Sb_4S_8 -Ketten

Die zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Ketten, Sb(1-4) und Sb(5-8), (Abb. 7.6.2 oben) werden jeweils aus vier PBU- SbS_3 -Pyramiden aufgebaut, die über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Es werden insgesamt sechzehn $\mu\text{Sb-S}$ -Abstände zwischen 2.437(3) Å (Sb(8)-S(9)^a) und 2.496(3) Å (Sb(1)-S(3)) (Tab. 7.6.3) gefunden. Die terminalen Sb-S-Abstände sind kürzer als die $\mu\text{Sb-S}$ -Bindungen und liegen zwischen 2.308(3) Å für Sb(3)-S(6) und 2.340(3) Å für Sb(2)-S(4) bzw. Sb(6)-S(12) mit S-Sb-S-Winkel in einem Bereich von 85.9(1) bis 106.4(1)° und sind typisch für SbS_3 -Einheiten in Thioantimonat(III)-Ketten [6,53,58,93-96,132-134] (Tab. 7.6.3). Mit dem Modul OFIT in XP [145] wurden die beiden asymmetrischen Ketteneinheiten aufeinandergelegt und die mittlere Abweichung wurde zu 1.8347 Å bestimmt (Abb. 7.6.2 unten).

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Sb(1)-S(1)	2.479(3)	Sb(1)-S(2)	2.320(3)
Sb(1)-S(3)	2.496(3)	Sb(2)-S(3)	2.458(3)
Sb(2)-S(4)	2.340(3)	Sb(2)-S(5)	2.490(3)
Sb(3)-S(5)	2.487(3)	Sb(3)-S(6)	2.308(3)
Sb(3)-S(7)	2.481(3)	Sb(4)-S(1)^a	2.487(3)
Sb(4)-S(7)	2.467(3)	Sb(4)-S(8)	2.323(3)
Sb(5)-S(9)	2.478(4)	Sb(5)-S(10)	2.333(3)
Sb(5)-S(11)	2.474(3)	Sb(6)-S(11)	2.467(3)
Sb(6)-S(12)	2.340(3)	Sb(6)-S(13)	2.457(3)
Sb(7)-S(13)	2.445(3)	Sb(7)-S(14)	2.309(3)
Sb(7)-S(15)	2.451(3)	Sb(8)-S(9)^a	2.437(3)
Sb(8)-S(15)	2.444(3)	Sb(8)-S(16)	2.322(4)
S(1)-Sb(1)-S(2)	98.4(1)	S(2)-Sb(1)-S(3)	104.0(1)
S(1)-Sb(1)-S(3)	96.9(1)	S(3)-Sb(2)-S(4)	100.4(1)
S(4)-Sb(2)-S(5)	100.8(1)	S(3)-Sb(2)-S(5)	92.9(1)
S(6)-Sb(3)-S(7)	103.3(1)	S(5)-Sb(3)-S(6)	99.6(1)
S(5)-Sb(3)-S(7)	97.0(1)	S(7)-Sb(4)-S(8)	101.2(1)
S(8)-Sb(4)-S(1) ^a	102.4(1)	S(7)-Sb(4)-S(1) ^a	89.5(1)
S(9)-Sb(5)-S(10)	96.6(1)	S(9)-Sb(5)-S(11)	87.7(1)
S(10)-Sb(5)-S(11)	103.5(1)	S(11)-Sb(6)-S(12)	103.3(1)
S(11)-Sb(6)-S(13)	85.9(1)	S(12)-Sb(6)-S(13)	101.8(1)
S(13)-Sb(7)-S(14)	106.4(1)	S(13)-Sb(7)-S(15)	96.2(1)
S(14)-Sb(7)-S(15)	98.5(1)	S(9) ^a -Sb(8)-S(15)	99.3(1)
S(9)-Sb(8)-S(16)	102.5(1)	S(15)-Sb(8)-S(16)	96.7(1)

Tab. 7.6.3 Bindungsabstände und -winkel in $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$.Symmetrieoperation: ^ax, -1+y, z. Geschätzte Standardabweichung in Klammern.Die $\mu\text{Sb-S}$ -Abstände wurden **fett** markiert

Die Anionenketten verlaufen entlang [010] und in der (001)-Ebene weisen diese eine schichtartige Anordnung auf (Abb. 7.6.3).

Zwischen den $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{2-}$ -Ketten befinden sich abwechselnd die $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ - und die $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kationen. Der Interkettenabstand beträgt 5.7 Å (gemessen von Koordinate zu Koordinate). Das Wassermolekül befindet sich zwischen den Ketten.

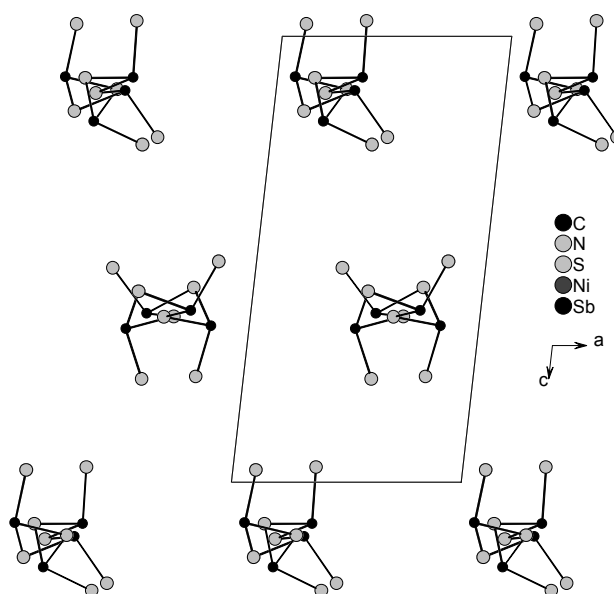


Abb. 7.6.3 Die $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{2-}$ -Kettenanionen verlaufen entlang [010] und bilden in der (001)-Ebene Pseudoschichten. Die Kationen wurden weggelassen

7. Verbindungen mit [TM(tren)_x]ⁿ⁺-Kationen TM = Co, Ni

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
N1-H1A	0.900	2.595	160.54	3.456	S(2) [x-1,y,z]
N1-H1B	0.900	2.755	141.99	3.509	S(5) [x-1,y,z]
N1-H1B	0.900	3.029	136.03	3.729	S(6) [x-1,y,z]
N2-H2A	0.900	2.638	171.79	3.531	S(10)
N2-H2B	0.900	2.766	142.12	3.520	S(2) [x-1,y,z]
N4-H4A_a	0.890	2.736	152.91	3.551	S(12) [x-1,y,z]
N4-H4B_a	0.890	2.276	124.42	2.874	O [x-1,y+1,z]
N4'-H4'1_b	0.890	2.508	164.93	3.375	S(12) [x-1,y,z]
N4'-H4'2_b	0.890	2.727	167.92	3.602	S(13)
N5-H5A	0.900	2.604	148.50	3.404	S(14)
N5-H5B	0.900	2.546	169.93	3.436	S(6) [x-1,y,z]
N6-H6A	0.900	2.734	139.80	3.471	S(10)
N6-H6B	0.900	2.647	146.95	3.436	S(14)
N8-H8A	0.890	2.685	151.25	3.492	S(4)
N9-H9A	0.900	2.727	145.59	3.507	S(6)
N9-H9B	0.900	2.580	168.75	3.467	S(14)
N10-H10A	0.900	2.783	139.98	3.520	S(1) [x,y-1,z]
N10-H10B	0.900	2.580	158.50	3.434	S(6)
N12-H12A_a	0.890	2.475	116.93	2.986	O
N12'-H12D_b	0.890	2.026	128.84	2.676	O
N13-H13A	0.900	2.909	147.79	3.701	S(10) [x,y-1,z]
N13-H13B	0.900	2.766	149.54	3.571	S(15)
N14-H14A	0.900	2.611	169.47	3.500	S(2) [x,y-1,z]
N14-H14B	0.900	2.569	154.09	3.401	S(10) [x,y-1,z]
N16-H16A	0.890	2.901	163.07	3.762	S(8) [x-1,y,z]
N16-H16B	0.890	2.726	155.21	3.554	S(7)
N17-H17A	0.900	2.506	165.46	3.385	S(8) [x,y,z+1]
N17-H17B	0.900	2.435	170.23	3.326	S(16)
N18-H18A	0.900	2.813	139.03	3.542	S(12)
N18-H18B	0.900	2.731	170.46	3.621	S(3) [x,y,z+1]
N20-H20A	0.900	2.618	157.10	3.464	S(5) [x,y,z+1]
N20-H20B	0.900	2.880	166.38	3.761	S(8) [x,y,z+1]
N21-H21A	0.900	2.699	154.34	3.531	S(12)
N21-H21B	0.900	2.753	151.33	3.569	S(16)
N22-H22A	0.900	2.568	161.54	3.434	S(7) [x,y,z+1]
N22-H22B	0.900	2.492	157.54	3.342	S(4) [x,y,z+1]
N23-H23A	0.900	2.491	172.08	3.385	S(12) [x,y,z-1]
N23-H23B	0.900	2.435	159.79	3.294	S(4)
N24-H24A	0.900	2.664	166.15	3.545	S(7) [x,y+1,z]
N24-H24B	0.900	2.712	155.38	3.550	S(16) [x,y+1,z-1]
N26-H26A	0.900	2.750	169.37	3.639	S(4)
N26-H26B	0.900	2.580	166.21	3.461	S(1)
N27-H27A	0.900	2.764	146.75	3.552	S(12) [x,y,z-1]
N27-H27B	0.900	2.517	145.08	3.295	S(16) [x,y+1,z-1]
N28-H28A	0.900	2.756	155.83	3.596	S(8) [x,y+1,z]
N28-H28B	0.900	2.725	169.81	3.614	S(3)

Tab. 7.6.4 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen.
Symmetrioperationen in Klammern

Zwischen den S- und den H-Atomen werden viele $\text{H}\cdots\text{S}$ -Abstände gefunden, die auf Wasserstoffbindungen hinweisen (Tab. 7.6.4). Das $[\text{Ni}(1)(\text{tren})_2]^{2+}$ -Kation ist an dreizehn $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakten mit Abständen zwischen 2.508 und 3.029 Å beteiligt, zehn bilden die $[\text{Ni}(2)(\text{tren})_2]^{2+}$ - (2.580 bis 2.909 Å), zehn die $[\text{Ni}(3)(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ - (2.435 bis 2.880 Å) und zehn die $[\text{Ni}(4)(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kationen (2.435 bis 2.764 Å) aus. Die N-H \cdots S-Winkel reichen von 136.03 bis 172.08°.

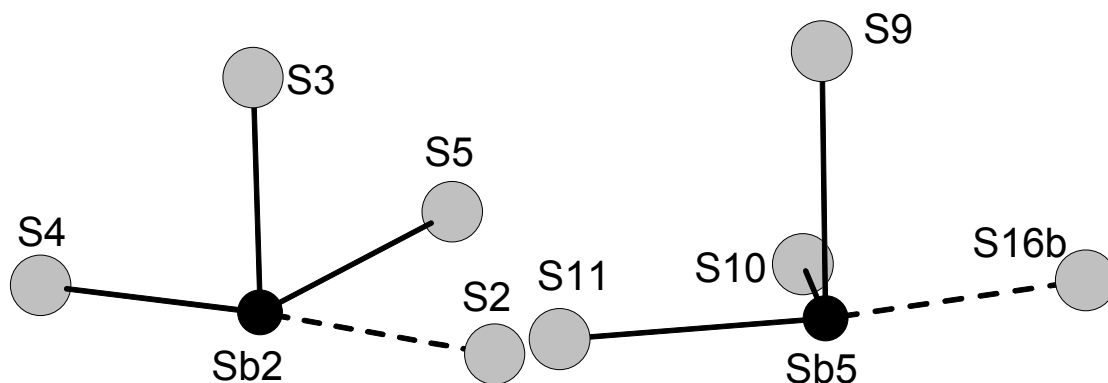


Abb. 7.6.4 Verlängerte Sb-S-Bindungen (gestrichelte Linien). Symmetrieoperation: ${}^b x, 1+y, z$

Das Sb(2)- (Abb. 7.6.4 links) und das Sb(5)-Atom (Abb. 7.6.4 rechts) erhöhen ihre Koordinationszahlen durch Ausbildung sekundärer Sb-S-Bindungen von drei auf vier mit jeweils einem in equatorialer Position befindlichen S-Atom und erreichen eine ψ -trigonal-bipyramidale Koordination (Abstände: 3.682(3) Å Sb(5)-S(16)^b, 3.883(4) Å Sb(2)-S(2)).

7.7 Synthese und Struktur von $[Co(tren)]Sb_2S_4$

Die Darstellung von $[Co(tren)]Sb_2S_4$ gelang durch die Reaktion von 1 mmol Co (0.058 g), 1 mmol Sb (0.121 g) und 3 mmol S (0.096 g) in 10 ml einer 50 %igen tren-Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde sieben Tage bei einer Temperatur von 140 °C getempert und anschließend innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die dunkelgrünen Polyeder wurden mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 70 % bezogen auf Kobalt. Die Zusammensetzung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse zu $[Co(tren)]Sb_2S_4$ bestimmt. Elementaranalyse: CHNS_{exp} %: C: 11.6, H: 3.0, N: 8.7, S: 20.6; CHNS_{theo} %: C: 12.5, H: 3.1, N: 9.7, S 22.2. Die Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Meßprotokoll in Kapitel 11.2 zu finden.

In der dynamischen Rührapparatur [46] konnte die Zielverbindung in einer Standardreaktion von 1:1:3 mmol (0.058 g Co, 0.121 g Sb, 0.096 g S) in 10 ml einer 50 %igen wäßrigen tren-Lösung bei 140 °C innerhalb eines Tages phasenrein erhalten werden.

$[Co(tren)]Sb_2S_4$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a (Nr. 61) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 7.7.1).

RG	Pbc _a	a[Å]	13.886(3)
Z	8	b[Å]	11.452(2)
V[Å ³]	3267.9(11)	c[Å]	20.549(4)
Gemessene Reflexe	31348	Unabhängige Reflexe	3766
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3345	Parameter	155
R1 für alle Reflexe	0.0249	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0197
wR2 für alle Reflexe	0.0456	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0437
GooF für alle Reflexe	1.072		

Tab. 7.7.1 Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von $[Co(tren)]Sb_2S_4$.
Geschätzte Standardabweichung in Klammern

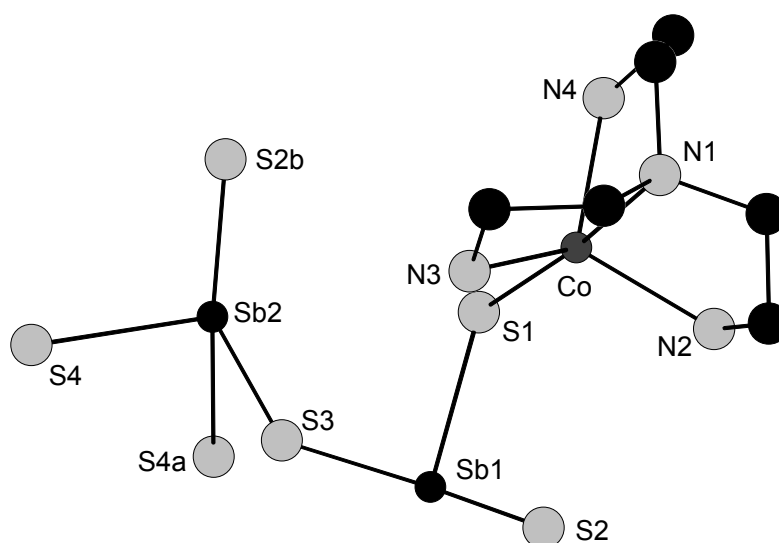


Abb. 7.7.1 Die Anordnung der PBU-Einheiten in $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ mit Atomnumerierung. Die H-Atome wurden weggelassen. Symmetrieeoperationen: ^a $-x, 1-y, -z$; ^b $0.5-x, 0.5+y, z$

In der Verbindung wird ein leicht verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniertes Co^{2+} -Kation und eine Sb_2S_6 -Einheit (Abb. 7.7.1) gefunden. Das Co^{2+} -Kation ist von vier N-Atomen des tren-Liganden und dem S(1)-Atom der Sb_2S_6 -Einheit koordiniert. Die Co-N-Abstände variieren zwischen 2.077(2) und 2.263(2) Å mit den dazugehörigen N-Co-N-Winkeln von 79.11(8) bis 120.85(9)°. Diese Werte sind typisch für Co^{2+} in trigonal-pyramidaler Umgebung [161-164,168-170,173,179,182] (Tab. 7.8.2). Wie erwartet, ist die Co-N(1)-Bindung mit 2.263(2) Å, die zu der Co-S(1)-Bindung (2.3539(7) Å) *trans*-ständig angeordnet ist, verlängert (N(1)-Co-S(1) 175.32(6)°) [164,169,170,181,183].

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]			
Sb(1)-S(1)	2.4165(7)	Sb(1)-S(2)	2.3899(7)
Sb(1)-S(3)	2.4655(6)	Sb(2)-S(2) ^b	2.8784(8)
Sb(2)-S(3)	2.4577(7)	Sb(2)-S(4)	2.3991(8)
Sb(2)-S(4) ^a	2.7084(7)	Co-S(1)	2.3539(7)
Co-N(1)	2.263(2)	Co-N(2)	2.077(2)
Co-N(3)	2.082(2)	Co-N(4)	2.092(2)
S(1)-Sb(1)-S(2)	103.05(2)	S(1)-Sb(1)-S(3)	96.53(2)
S(2)-Sb(1)-S(3)	95.71(3)	S(2) ^b -Sb(2)-S(3)	88.31(2)
S(2) ^b -Sb(2)-S(4)	93.39(2)	S(2) ^b -Sb(2)-S(4) ^a	174.95(2)
S(3)-Sb(2)-S(4)	99.15(2)	S(3)-Sb(2)-S(4) ^a	93.38(3)
S(4)-Sb(2)-S(4) ^a	91.04(2)	Co-S(1)-Sb(1)	106.95(3)
N(1)-Co-S(1)	175.32(6)	N(2)-Co-S(1)	105.35(7)
N(3)-Co-S(1)	98.38(6)	N(4)-Co-S(1)	98.70(6)
N(1)-Co-N(2)	79.30(9)	N(1)-Co-N(3)	79.37(8)
N(1)-Co-N(4)	79.11(8)	N(2)-Co-N(3)	120.85(9)
N(2)-Co-N(4)	108.54(8)	N(3)-Co-N(4)	120.36(9)

Tab. 7.7.2 Bindungsabstände und -winkel in $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$. Symmetrieeoperationen: ^a $-x, 1-y, -z$; ^b $0.5-x, 0.5+y, z$. Geschätzte Standardabweichung in Klammern

Das $[\text{Sb}_2\text{S}_4]^{2-}$ -Anion wird aus zwei Antimon-Atomen aufgebaut (Sb(1)- und Sb(2)-Atom, Abb. 7.7.1), wobei sich jedes Sb-Atom in anderen geometrischen Umgebung von S-Atomen befindet. Das Sb(1)-Atom hat drei S-Nachbarn (S(1) bis S(3)) und bildet somit die typische SbS_3 -Pyramide. Die Sb(1)-S-Bindungen liegen zwischen 2.3899(7) und 2.4655(6) Å (Tab. 7.7.2) und sind typisch für Sb-S-Einfachbindungen [11,52-54,147-150,152]. Das S(1)-Atom der Sb(1)S_3 -Pyramide ist an das Co^{2+} -Kation gebunden und zwei weitere S-Atome (S(2) und S(3)) sind an das Sb(2)-Atom gebunden. Das Sb(2)-Atom hat eine kurze Bindung zu S(3) (Sb(2)-S(3) 2.4577(7) Å) und eine längere (2.8784(8) Å) zum S(2)^b-Atom. Die Umgebung von Sb(2) wird von S(4)- in einem Abstand von 2.3991(8) Å und dem durch Symmetrie erzeugtem S(4)^a-Atom in einem Abstand von 2.7084(7) Å zu einer SbS_4 -Einheit vervollständigt. Die längeren Sb(2)-S-Abstände stehen *trans* zueinander (Winkel: S(2)^b-Sb(2)-S(4)^a 174.95(2)°). Die Abstände und Winkel sind typisch für SbS_4 -Einheiten [58-65,146,152,154]. Zwei Sb(2) S_4 -Gruppen sind über eine gemeinsame Kante verknüpft und bilden einen Sb_2S_2 -Heteroring als SBU (s. Kapitel 3.1.2, Abb. 7.7.2). Vier dieser 4-er-Ringe sind jeweils durch eine Sb(1)S_3 -Pyramide verknüpft, so daß ein $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Heteroring in der ab-Ebene gebildet wird. Die dabei entstehenden Poren haben Abmessungen von 8.38 · 10.19 Å, gemessen von Koordinate zu Koordinate (unterlegte Fläche in Abb. 7.7.2 oben). Die vier Sb_2S_2 -Ringe sind an den Ecken des 20-er-Ringes lokalisiert.

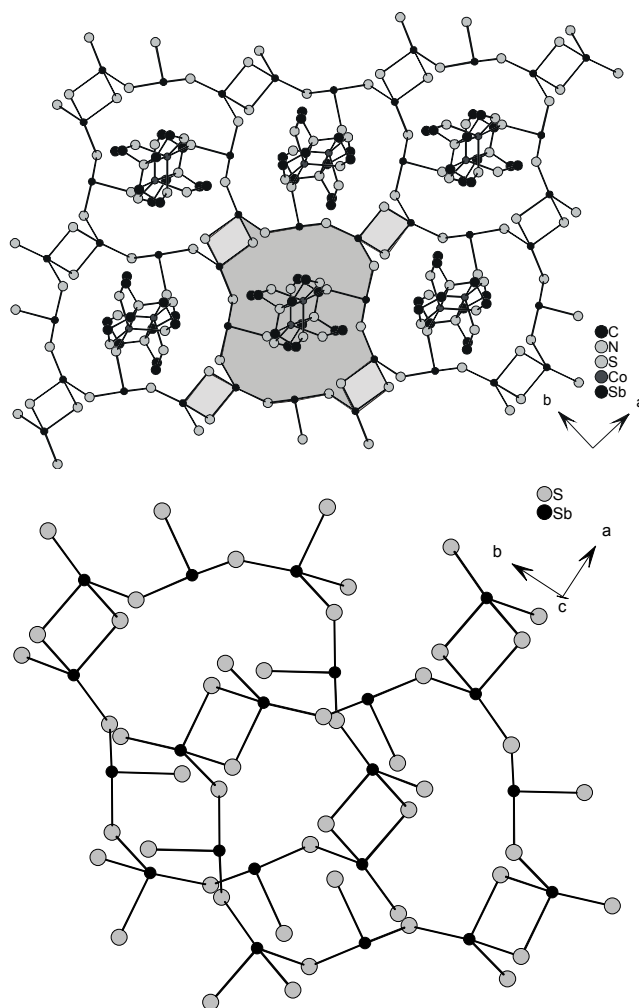


Abb. 7.7.2 Oben: Die SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten in $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ mit Sicht entlang [001]. Die Sb_2S_2 - und $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Heteroringe sind grau unterlegt. Die H-Atome wurden weggelassen.
Unten: Zwei $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Heteroringe, die entlang [001] gestapelt vorliegen

Unter- und oberhalb der Poren liegen die $[\text{Co}(\text{tren})]$ -Kationen. Aus Abbildung 7.7.2 unten wird deutlich, daß die Poren nicht direkt übereinander liegen, sondern um ca. ein viertel eines $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Ringes verschoben sind, so daß keine Kanäle entlang $[001]$ gebildet werden. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt 8.314 \AA (gemessen von Koordinate zu Koordinate).

Zwischen den H-Atomen des tren-Liganden und den S-Atomen werden sieben $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakte gefunden (Tab. 7.7.3, Abb. 7.7.3). Jeweils ein $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakt wird zum S(3)- und S(4)-Atom (2.626 und 2.868 \AA), zwei zum S(1)-Atom (2.566 bis 2.655 \AA) und drei zum S(2)-Atom mit Abständen von 2.723 bis 2.871 \AA ausgebildet. Die $\text{N-H}\cdots\text{S}$ -Winkel variieren zwischen 131.38 und 164.63° .

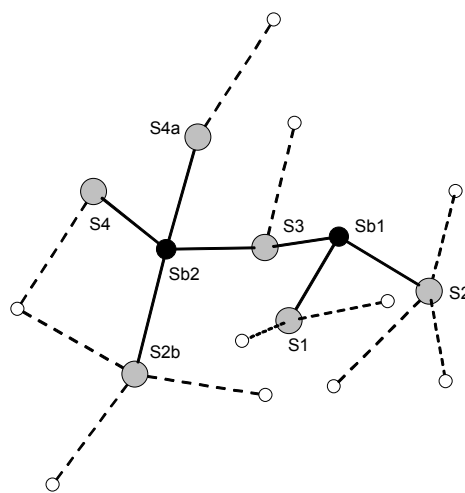


Abb. 7.7.3 Anordnung der H-Bindungen (gestrichelt) in $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$

D-H	d(D-H)	d(H \cdots A)	$\angle\text{DHA}$	d(D \cdots A)	A
N2-H2N2	0.900	2.782	131.38	3.444	S(2)
N2-H2N2	0.900	2.868	139.87	3.603	S(4) $[-x+1/2, y-1/2, z]$
N2-H1N2	0.900	2.566	154.30	3.400	S(1) $[-x+1, -y+1, -z]$
N3-H2N3	0.900	2.723	164.63	3.598	S(2) $[-x+1/2, y+1/2, z]$
N3-H1N3	0.900	2.871	136.54	3.579	S(2)
N4-H2N4	0.900	2.655	138.23	3.380	S(1) $[-x+1, -y+1, -z]$
N4-H1N4	0.900	2.626	150.24	3.436	S(3) $[-x+1/2, y+1/2, z]$

7.7.3 Geometrieparameter möglicher Wasserstoffbrückenbindungen.
Symmetrieoperationen in Klammern

Das Sb(1)- und das Sb(2)-Atom erhöhen ihre Koordinationszahl mit jeweils einer sogenannten sekundären Bindung zu S-Atomen (Abb. 7.7.4).

Das Sb(1)-Atom erreicht eine ψ -trigonal-bipyramidale Koordination und das Sb(2)-Atom eine ψ -oktaedrische Koordination (Tab. 7.7.4).

Sekundäre Kontakte [Å]			
Sb(1)-S(4) ^b	3.6103(8)	Sb(2)-S1	3.4765(9)

Tab. 7.7.4 Verlängerte Sb-S-Abstände.

Symmetrieeoperation: ^b-x, 1-y, -z.

Geschätzte Standardabweichung in Klammern

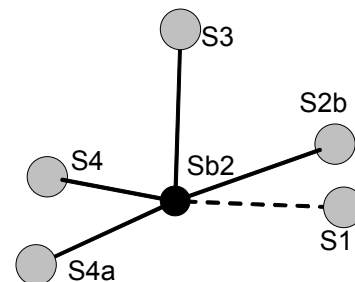
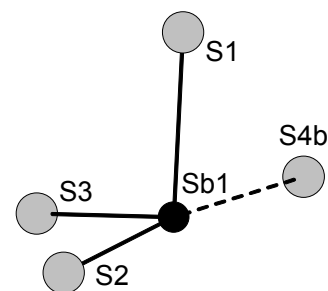


Abb.7.7.4 Lange Sb-S-Bindungen (gestrichelte Linien).
Symmetrieeoperationen: ^a0.5-x, 0.5+y, z; ^b-x, 1-y, -z

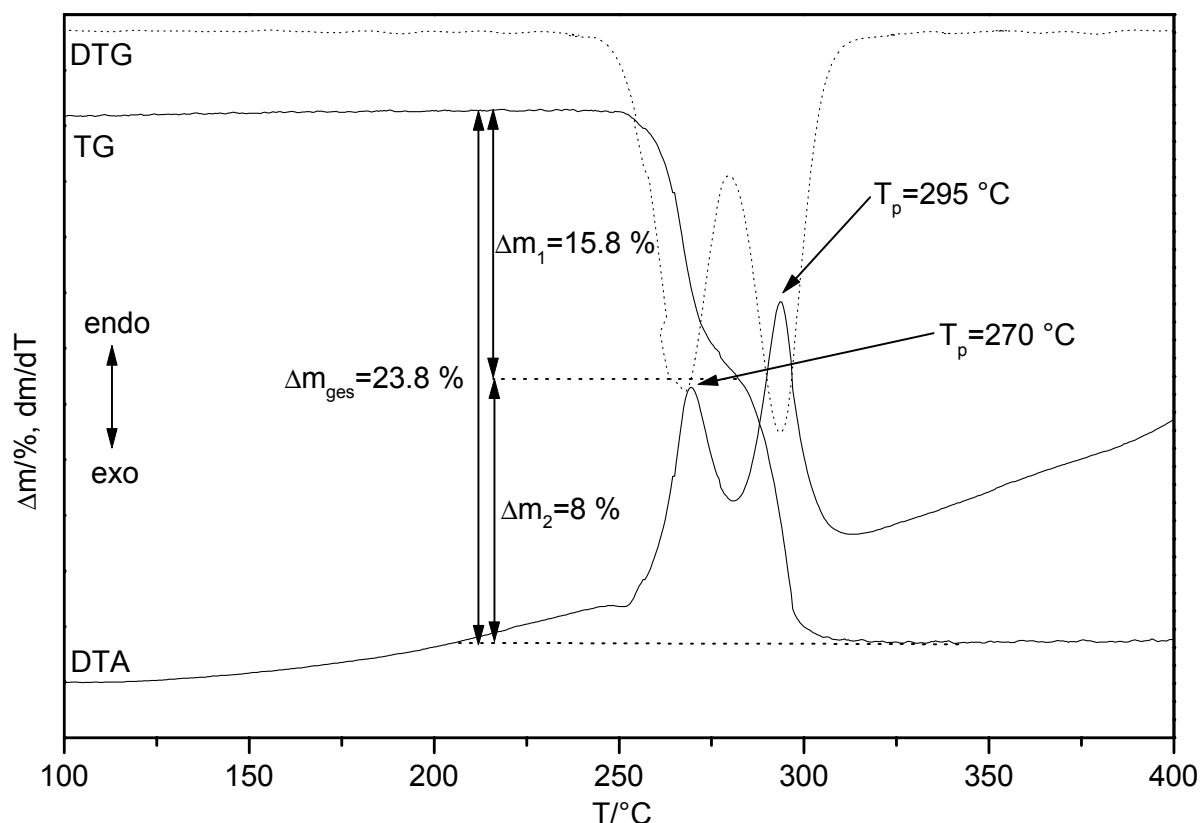
7.7.1 Thermische Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ 

Abb. 7.7.5 DTA-, TG- und DTG-Kurven für die Verbindung $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$.
 (Atmosphäre: dynamische Argon-Atmosphäre. Durchflußrate: 50 ml/min. Heizrate: 3 K/min.
 Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 75.1 mg) T_p = Peaktemperatur in $^\circ\text{C}$

Die DTA-, TG- und DTG-Kurven sind in Abbildung 7.7.5 dargestellt. Die Zersetzung beginnt bei $T_{\text{onset}} = 262 \text{ }^\circ\text{C}$. Der zweistufige Gewichtsverlust von $-\Delta m_1 = 15.8 \%$ und $-\Delta m_2 = 8 \%$ wird von zwei intensiven endothermen Signalen bei $T_p = 270 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_p = 295 \text{ }^\circ\text{C}$ begleitet ($-\Delta m_{\text{ges}} = 23.8 \%$). Für die Emission des tren-Liganden wird ein Massenverlust von 25.3 % erwartet. Dieser stimmt nicht sehr gut mit dem experimentell bestimmten Massenverlust überein. In dem grauen Zersetzungsprodukt wurden CHN-Reste (Elementaranalyse: C: 0.4, H: 0.5, N: 0.2 %; CHN_{ges} : 1.1 %) gefunden, welche die Massendifferenz teilweise erklären. In dem Röntgenpulverdiffraktogramm konnten CoS , Sb_2S_3 und CoSbS identifiziert werden. In weiteren thermischen Experimenten wurde die Zersetzungsreaktion bei einer Temperatur von $270 \text{ }^\circ\text{C}$ abgebrochen. In dem Röntgenpulverdiffraktogramm bei $270 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten CoS , Sb_2S_3 und CoSbS identifiziert werden. Zusätzlich werden Reflexe einer vierten unbekanntem Phasen beobachtet. Eine Indizierung der Reflexe ist nicht gelungen. Elementaranalyse: $\text{CHN}_{T=270^\circ\text{C}}$ %: C: 5, H: 0.9, N: 3.2.

Um den thermischen Abbau genauer zu verstehen, wurden ausgewählte Massen (tren-Ligand: $m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, 99) und H_2S ($m/z = 34$) während der thermischen Zersetzung mit einem Massenspektrometer aufgenommen (Abb. 7.7.6). Ab ca. 250 °C werden tren-Fragmente detektiert. Diese haben bei ca. 270 °C ein erstes Maximum. Bei dieser Temperatur beginnt die Emission von H_2S ($m/z = 34$). Bei ungefähr 280 - 285 °C erreichen die Massen $m/z = 18$ und 99 einen Maximalwert, während die maximale Intensität von H_2S bei ca. 300 °C auftritt. Wird simultan ein H_2S -Molekül abgebaut, so wird ein Massenverlust von $-\Delta m_{\text{H}_2\text{S}_{\text{theo}}} = 5.9\%$ erwartet. Diese Befunde ergeben zusammen mit den Ergebnissen der DTA-TG-Untersuchungen folgenden Reaktionsgleichung für die thermische Zersetzung von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$:

Zersetzungsgleichung: $4[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4 \xrightarrow{-4\text{tren}} 3\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{CoSbS} + 2\text{CoS} + 3\text{S}^{2-}$.

Tatsächlich ist der thermische Abbau komplizierter als mit dieser einfachen Gleichung angedeutet werden kann. Dabei ist die Emission von H_2S durch S^{2-} berücksichtigt.

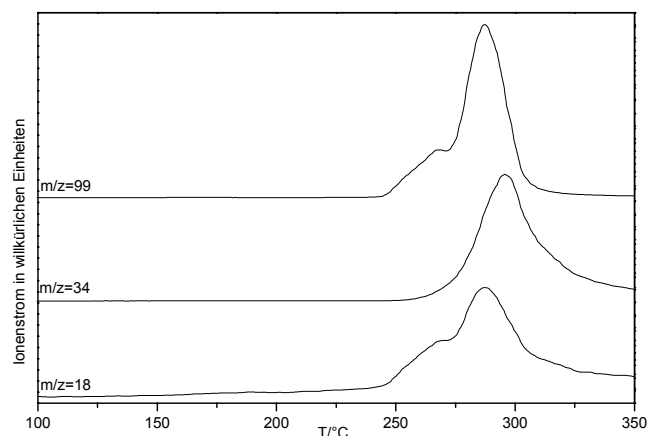
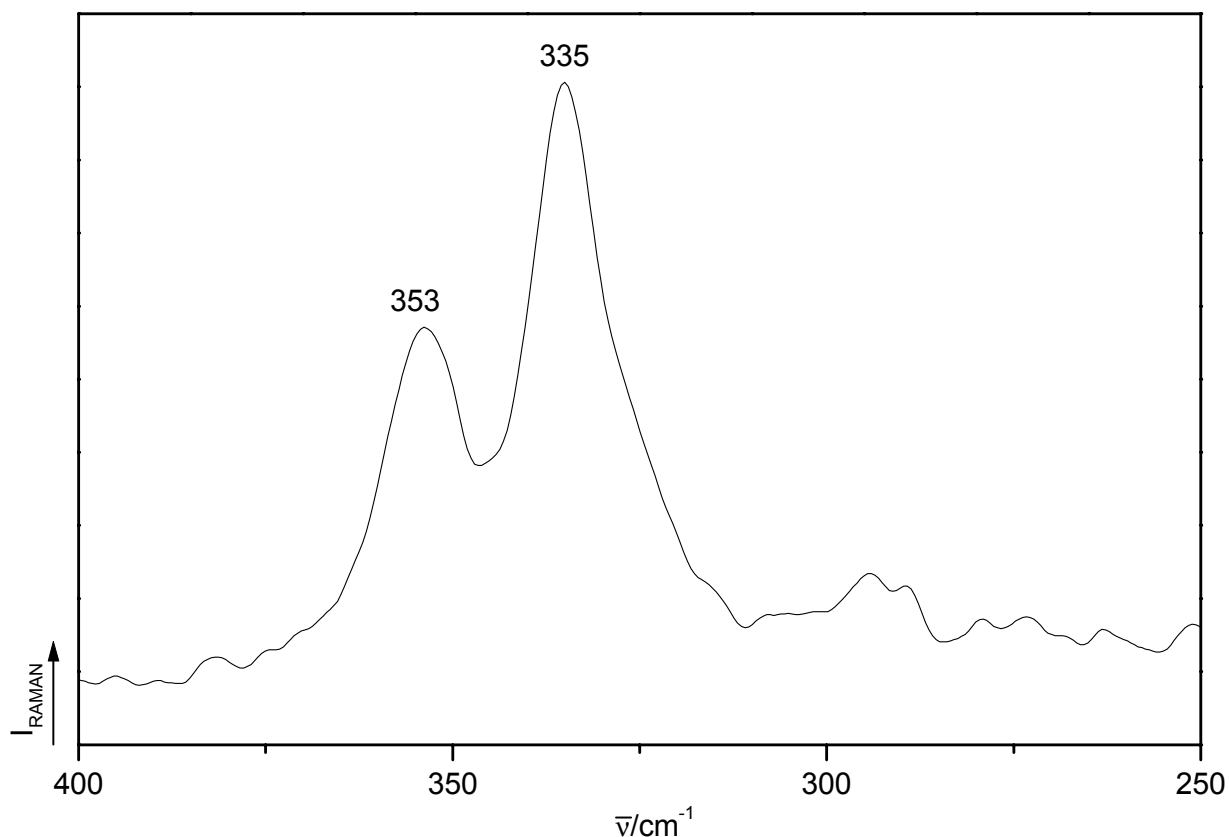


Abb. 7.7.6 MS-Trendscan-Kurven für $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$. (Atmosphäre: dynamische Helium-Atmosphäre. Durchflußrate: 75 ml/min. Heizrate: 4 K/min. Al_2O_3 -Tiegel. Einwaage: 20.3 mg). $m/z = 18 = \text{NH}_4^+$, $m/z = 34 = \text{H}_2\text{S}$, $m/z = 99 = \text{tren}$

7.7.2 Optische Spektroskopie an $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ Abb. 7.7.7 Ramanspektrum von $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$

In $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ werden in der asymmetrischen Einheit eine SbS_3 -Pyramide und eine SbS_4 -Einheit als PBU gefunden. In dem Ramanspektrum (Abb. 7.7.7) werden Resonanzen bei 353 , 335 und 226 cm^{-1} detektiert. Die Resonanz bei 353 cm^{-1} kann den Sb-S-Schwingungen der SbS_3 - und die bei 335 cm^{-1} der SbS_4 -Einheit zugeordnet werden [53]. Die Zuordnung der Schwingungen ist in guter Übereinstimmung mit der für Cu_3SbS_3 und $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [125] vorgeschlagenen Zuordnung. Die C-C- und C-N-Valenzschwingungen der $[\text{Co}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen sind im IR-Spektrum im Bereich um 1000 cm^{-1} lokalisiert, die $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\delta(\text{NH}_2)$ -Banden liegen zwischen ca. 1400 bis 1600 cm^{-1} und die Co-N-Valenzschwingungen sind in einem Bereich von 450 bis 600 cm^{-1} zu finden [123].

8. Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit bestand darin, Übergangsmetalle (TM^{n+}) mit organischen Kationen zu komplexieren und diese in das Thioantimonatnetzwerk zu integrieren. Die Synthesestrategie sollte letztlich zur Bildung dreidimensionaler Verbindungen des Typs $\infty [\text{TM}_w\text{L}_x\text{Sb}_y\text{S}_z]$ (TM = Übergangsmetall, L = Ligand) führen. Ein Ansatz, die TM^{n+} -Ionen in das Thioantimonatnetzwerk einzubauen, bestand darin, multidentate Amine wie z.B. dien (dien = Diethylentriamin) oder tren (tren = Tris(2-Aminoethyl)Amin) zu verwenden, die die TM^{n+} -Ionen komplexieren und ein oder zwei Stellen des $[\text{TM}(\text{L})]^{n+}$ -Komplexes für die Bindung an das Thioantimonat frei halten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war, Erkenntnisse über den Ablauf solvothermalen Reaktionen, besonders über Reaktionsmechanismen und -kinetiken zu gewinnen. Dazu wurde die Kristallisation der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen mit energieaufgelöster *in-situ*-Röntgendiffraktometrie (EDXRD) untersucht. Bei der Reaktion von Nickel, Antimon und Schwefel in wäßriger dien-Lösung konnten erste Erkenntnisse über die Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ erhalten werden. Besonders interessant ist, daß das gemischtvalente $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ als Intermediat bei der Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auftritt. Die Ergebnisse sind reproduzierbar. Die Bildung der beiden kristallinen Phasen während der Reaktion konnte mit einer Zeitauflösung von 120 bis 300 Sekunden pro Spektrum untersucht werden. Ohne Isolation der Produkte und nachfolgende Aufarbeitung konnten Informationen über Ablaufdetails der Reaktion gewonnen werden. Die Auswertung der *in-situ*-Daten in Bezug auf die Kristallisationskinetik hat sich zur Zeit als unmöglich erwiesen, da der Auftrittszeitpunkt der kristallinen Produkte scheinbar zufällig ist.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten neuen Verbindungen wurden mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die thermischen und optischen Eigenschaften der Verbindungen, die in hohen Ausbeuten erhalten wurden, wurden mit DTA-TG-MS-Experimenten und mit Hilfe von Ramanspektroskopie charakterisiert. Einige Verbindungen wurden zusätzlich mit ^{121}Sb -Mößbauer- und Hochdruck-Experimenten bis zu Drücken von 68 t auf ihre Koordination und Druckstabilität untersucht.

Die neuen Verbindungen in dem Ni-Sb-S-Dien-System

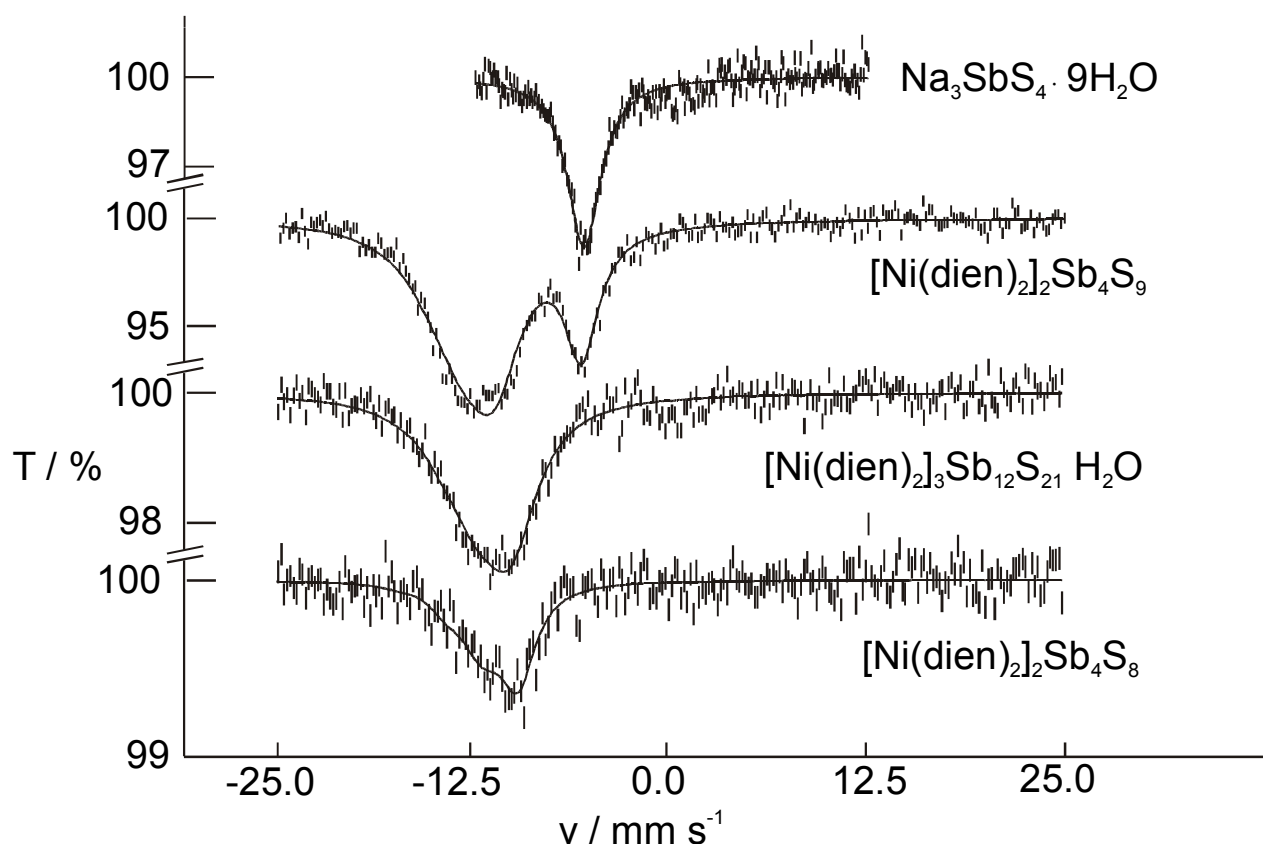


Abb. 8.1 ^{121}Sb -Mössbauerspektren von $\text{Na}_3\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III,V}}_4\text{S}_9$, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}^{\text{III}}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III}}_4\text{S}_8$. Die durchgezogene Linie ist die gefittete Kurve

Mit dem Lösungsmittel Diethylentriamin (dien) wurde in dem System Nickel, Antimon und Schwefel gearbeitet. Wie sich im Laufe der Experimente ergeben hat, ist die Produktbildung sehr empfindlich von verschiedenen Parametern abhängig: Konzentration des Lösungsmittels, pH-Wert, Lösungsmittelmenge und Temperatur. Durch die systematische Variation dieser Parameter wurden insgesamt acht neue Ni-dien-Thioantimonate mit interessanten strukturellen, thermischen und spektroskopischen Eigenschaften synthetisiert. In Abbildung 8.1 sind die Mössbauerspektren der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III}}_4\text{S}_8$ (1), $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III,V}}_4\text{S}_9$ (2) und $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}^{\text{III}}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) sowie zusätzlich von $\text{Na}_3\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ als Standard abgebildet. In (1) liegen isolierte $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anionen und $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen vor (Abb. 8.2).

Mit der Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III}}_4\text{S}_8$ ist es erstmals gelungen,

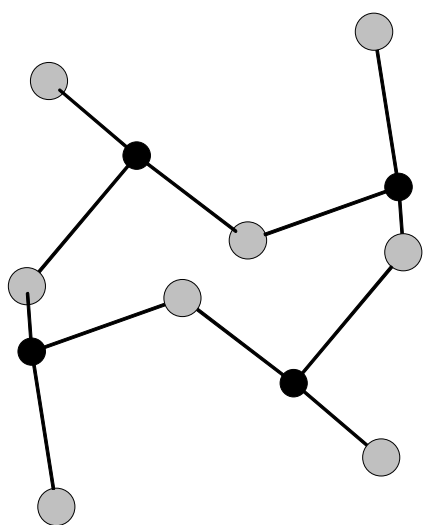


Abb. 8.2 SBU-Sb₄S₄-Heteroring in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

ein $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anion mit einem Sb₄S₄-Heteroring isoliert darzustellen. Der Sb₄S₄-Heteroring ist das klassische Beispiel einer sekundären Baueinheit. Dieser wird in sehr vielen Verbindungen wie z.B. $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8.4), in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8.5), in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8.6) und vielen anderen Thioantimonaten(III) gefunden. Der Sb₄S₄-Heteroring wird durch Kantenverknüpfung von vier SbS₃-Pyramiden gebildet und liegt in der energetisch günstigeren Sesselkonformation vor. Die terminalen Sb-S-Abstände sind deutlich kürzer als die

verbrückenden Sb-S-Bindungen.

In $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III},\text{V}}_4\text{S}_9$ (Abb. 8.3) konnte erstmals die Koexistenz von Sb^{III} und Sb^V (Abb. 8.1) in einem Thioantimonat nachgewiesen werden. Diese Verbindung ist eventuell das erste Beispiel einer **neuen Verbindungsklasse** von Thioantimonaten, die der **gemischtvalenten Thioantimonatverbindungen**.

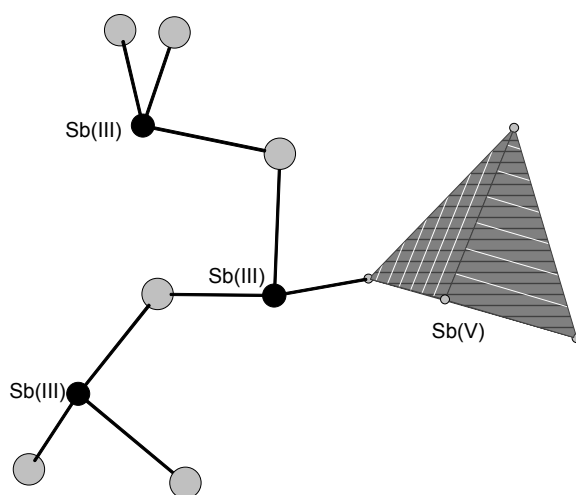


Abb. 8.3 Anion im gemischtvalenten Thioantimonat $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III},\text{V}}_4\text{S}_9$

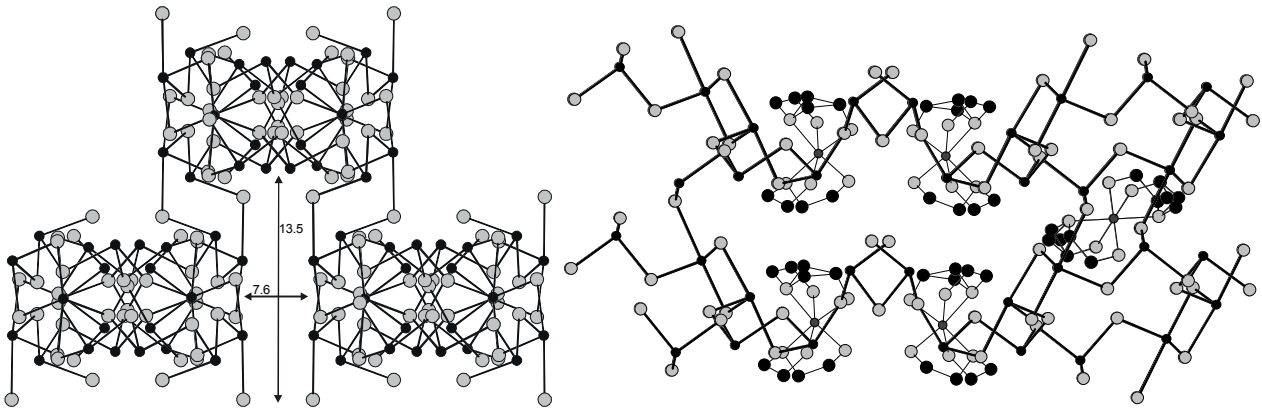
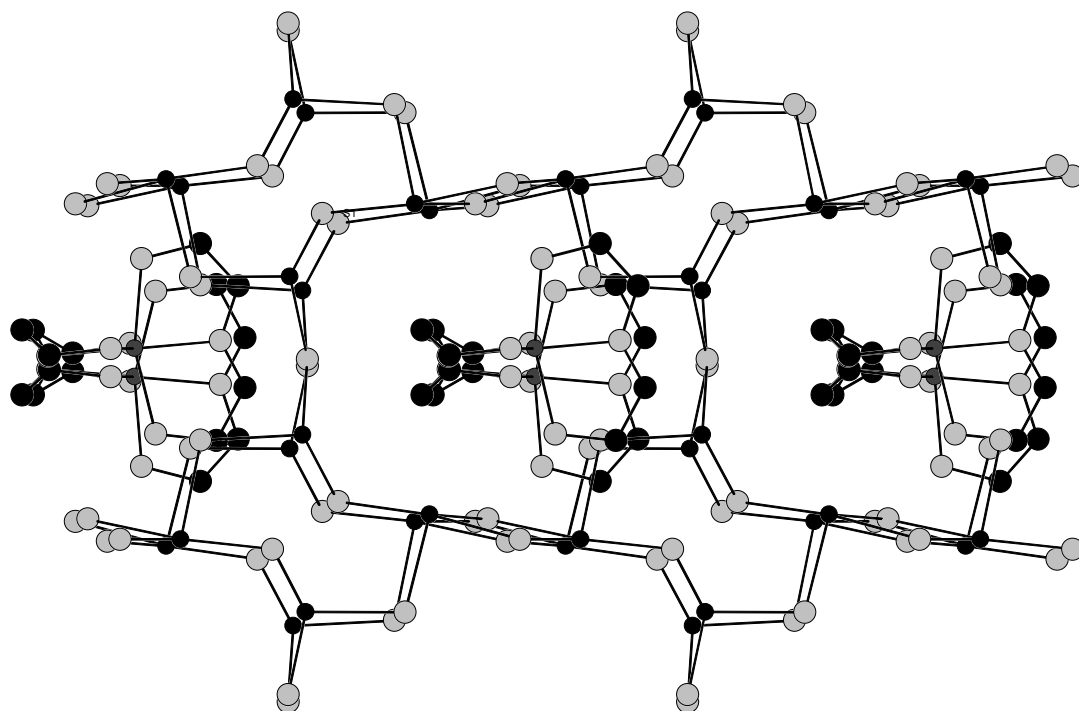


Abb. 8.4 links: Die rechteckigen Kanäle entlang [101].
Rechts: Die Anordnung der Kationen in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$

In dem Ni-Sb-S-Dien-System konnte auch eine Verbindung synthetisiert werden, in der die Sb_xS_y -Einheiten **dreidimensional** verknüpft sind. $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8.4) wurde bei der Synthese aus Nickel, Antimon und Schwefel (1:1:3 mmol) in 10 ml einer 50 %igen wässrigen dien-Lösung bei 140 °C nach sieben Tagen erhalten. Das $[\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}]^{6-}$ -Anion wird aus vier SbS_3 - und zwei SbS_4 -Einheiten als PBU's aufgebaut. Durch die unterschiedliche Verknüpfung der PBU's werden Sb_3S_3 -, Sb_4S_4 -, Sb_8S_8 - und $\text{Sb}_{32}\text{S}_{32}$ -Heteroringe als SBU's gebildet. Der 64-er-Ring ist der größte Sb_xS_y -Heteroring der bisher beschrieben wurde. Neben der Bildung der unterschiedlich großen Heteroringe führt die Verknüpfung der PBU's auch zur Ausbildung von Kanälen. In Abbildung 8.4 links ist ein rechteckiger Kanal abgebildet, welcher Abmessungen von $7.6 \cdot 13.5 \text{ \AA}$ aufweist und entlang [101] orientiert ist. In ihm befinden sich die Wasser-Moleküle. Das *ufac*- $[\text{Ni}(1)(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation befindet sich ober- und unterhalb des 64-er-Ringes und das *sfac*- $[\text{Ni}(2)(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation liegt in der Ebene des Ringes (Abb. 8.4 rechts).

Abb. 8.5 Das Schichtanion in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

In $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8.5) wird als SBU-Einheit ein 16-er-Ring gefunden (Sb_8S_8), der aus vier 8-er-Ringen an den Ecken eines Netzes gebildet wird. Die durch die Kondensation der Heteroringe gebildeten Poren haben einen Durchmesser von $9.6 \cdot 7.61$ Å (gemessen von Koordinate zu Koordinate) und die *mer*- $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen sind unterhalb und oberhalb dieser Poren lokalisiert.

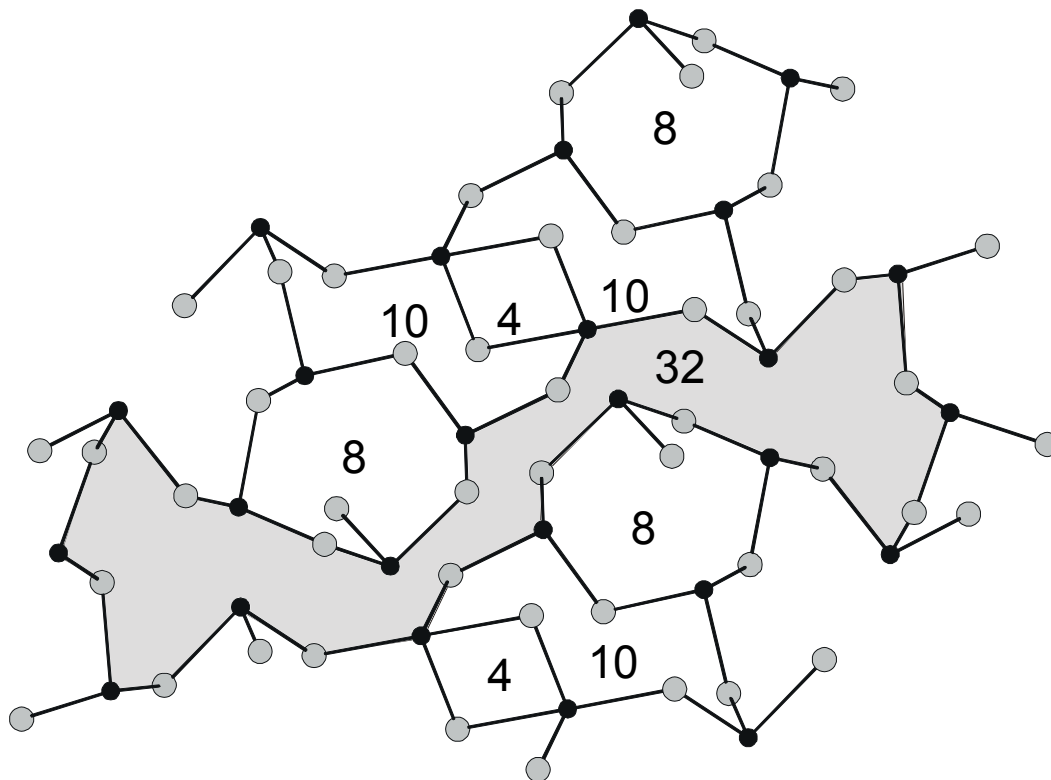


Abb. 8.6 Anordnung der Sb_2S_2^- , Sb_4S_4^- , und Sb_5S_5^- -Heteroringe sowie der 32-er-Ring (unterlegte Fläche) in $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

In Abbildung 8.6 ist ein Teil des ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_6\text{S}_{10}^{2-}]$ -Schichtanions in $[\text{TM}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (TM = Fe, Ni) dargestellt. Die Zahlen in den Heteroringen geben die Gesamtzahl der an den Ringen beteiligten Atome an. Verschiedene Heteroringe wie z.B. die Sb_2S_2^- , Sb_4S_4^- , Sb_5S_5^- -Ringe, welche als SBU betrachtet werden können, sind auseinander kondensiert und bilden das Anionennetzwerk. Dabei kann der 4-er-Ring als Ausgangspunkt für die Abfolge der Kondensation in der Schicht betrachtet werden. Auf beiden „Seiten“ des Sb_2S_2^- -Ringes folgt zuerst ein Sb_5S_5^- -Ring, an dem dann jeweils ein Sb_4S_4^- -Ring kondensiert. Der 4-er-Ring wird aus zwei über eine gemeinsame Kante verknüpfte SbS_4 -Einheiten aufgebaut. Der SBU-10-er-Ring wird aus drei SbS_3 -Pyramiden und zwei PBU- SbS_4 -Baugruppen gebildet, die über gemeinsame Ecken bzw. Kanten miteinander verknüpft sind. Durch die Anordnung der verschiedenen Heteroringe wird ein $\text{Sb}_{16}\text{S}_{16}$ -Ring (32-er-Ring, Abb. 8.6 unterlegte Fläche) erzeugt.

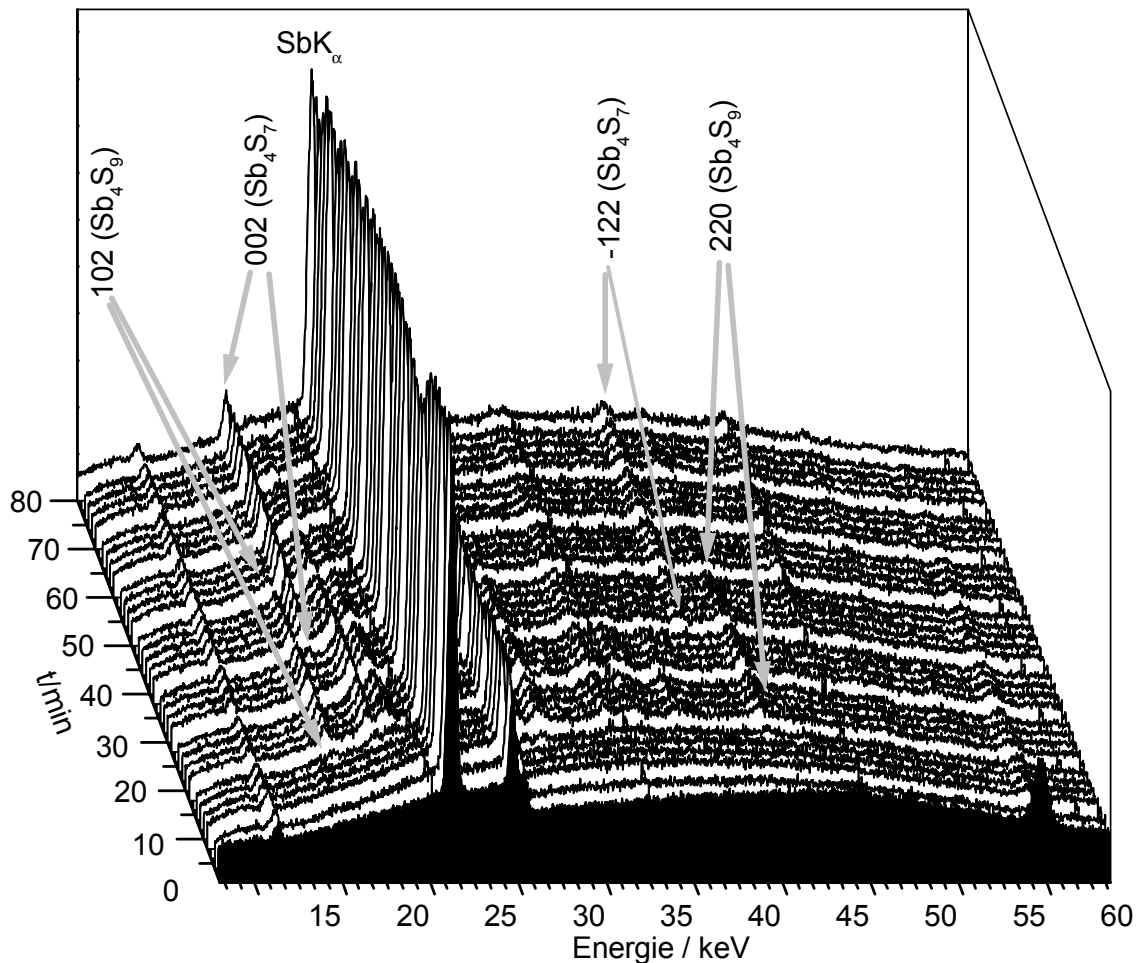
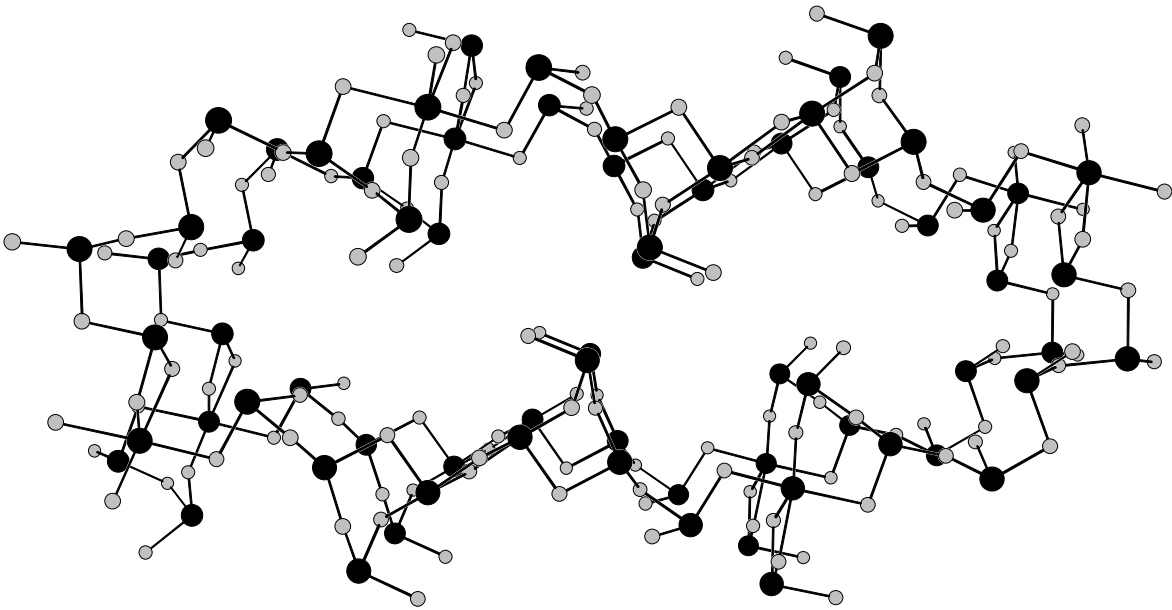


Abb. 8.7 EDXRD-Spektren einer Reaktion von Ni, Sb und S bei 140 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Besonders interessant ist, daß $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III},\text{V}}_4\text{S}_9$ als **Intermediat** bei der Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auftritt (Abb. 8.7) (Synthese: $\frac{1}{4}:\frac{1}{4}:\frac{3}{4}$ mmol, Ni, Sb, S; 2 ml 50 %ige wäßrige dien-Lösung, 140 °C). Dies konnte bei den *in-situ*-EDXRD-Experimenten am HASYLAB (DESY) nachgewiesen werden. Nach 14 Minuten nimmt die Intensität des (102)-Reflexes von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III},\text{V}}_4\text{S}_9$ zu, ab 34 Minuten werden simultan für sechszehn Minuten der (002)-Reflex von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8.5) sowie der (102)-Reflex von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III},\text{V}}_4\text{S}_9$ (Abb. 8.3) detektiert. Nach 50 Minuten konnte der (102)-Reflex von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III},\text{V}}_4\text{S}_9$ nicht mehr beobachtet werden. Da der Untergrund während der **Umwandlung** von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}^{\text{III},\text{V}}_4\text{S}_9$ zu $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nicht an Intensität zunahm, kann die Bildung größerer Mengen eines amorphen Stoffes ausgeschlossen werden. Aus diesen Untersuchungen konnte allerdings der Reaktionsmechanismus nicht abgeleitet werden.

Abb. 8.8 Der 60-er-Ring in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

In Abbildung 8.8 ist das ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}^{18-}]$ -Anion in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Dieses Anion wird aus neun SbS_3^- , einer SbS_4^- und einer SbS_5^- -Einheit als PBU's aufgebaut. Die PBU's sind über gemeinsame Ecken- bzw. Kanten zu einem $\text{Sb}_{30}\text{S}_{30}$ -Heteroring verknüpft. Dieser 60-er-Ring weist eine doppelellipsoidale Form auf und in den Ellipsoiden betragen die Halbdurchmesser 7.3 und 12.3 Å (gemessen von Koordinate zu Koordinate). Die Anionen sind senkrecht zu [100] gestapelt und es entstehen Kanäle parallel zu a-Achse. Unterhalb und oberhalb der Poren werden die fünf kristallographisch unabhängigen $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen gefunden, das bedeutet, daß die Kanäle durch die Kationen besetzt sind. Neben diesen $\text{Sb}_{30}\text{S}_{30}$ -Ringen werden noch 4-er- und 6-er-Ringe als SBU's gefunden.

Die neuen Verbindungen in dem Ni- bzw. Co-Sb-S-Tren-System

Nachdem die Untersuchungen am Ni-Sb-S-Dien-System abgeschlossen waren, wurde nach einem neuen Liganden gesucht, der spezielle Voraussetzungen erfüllen mußte.

Dieser Ligand sollte so konzipiert sein, daß bei der Komplexbildung des Übergangsmetallkations ein oder zwei Koordinationsstellen am Übergangsmetallion freigelassen werden, damit ein Einbau über Metall-Schwefelbindungen in das Sb_xS_y -Netzwerk erfolgen kann. Nach einer Literaturrecherche fiel die Wahl auf tren (tren = Tris(2-Aminoethyl)Amin). Tren agiert tetradentat und kann bei Übergangsmetallkationen, welche eine oktaedrische Koordination bevorzugen, zwei Koordinationsstellen für TM-S-Bindungen freilassen.

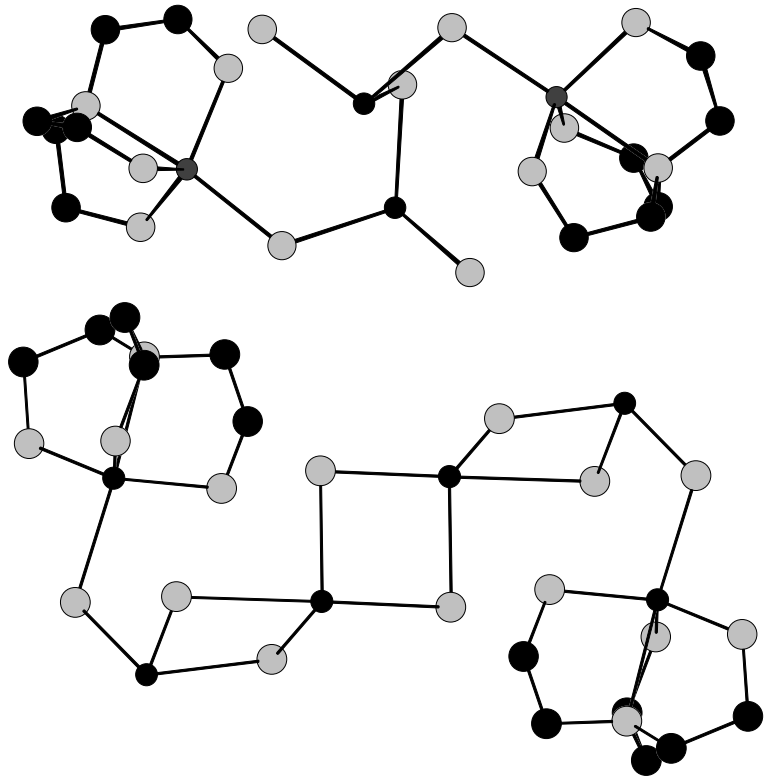


Abb. 8.9 $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ (oben) und $[Co(tren)]_2Sb_4S_8$ (unten)

Insgesamt konnten mit diesem Liganden acht neue Verbindungen synthetisiert werden.

Die Verbindungen $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ (Abb. 8.9 oben) und $[Co(tren)]_2Sb_4S_8$ (Abb. 8.9 unten) waren die ersten Thioantimonat(III)-Verbindungen, die mit tren synthetisiert und charakterisiert werden konnten. In beiden Verbindungen sind SbS_3 -Pyramiden über ein Schwefel-Atom monodentat an das Kobalt-Ion gebunden und mit den vier N-Atomen des tren-Liganden und dem S-Atom wird eine trigonal-bipyramidale Koordination um das Kobalt-Ion gebildet (CoN_4S). Das $[Sb_2S_5^{4-}]$ -Anion in $[Co(tren)]_2Sb_2S_5$ wird durch Eckenverknüpfung zweier SbS_3 -Pyramiden und das $[Sb_4S_8^{4-}]$ -Anion in $[Co(tren)]_2Sb_4S_8$ wird aus SbS_3 - bzw. SbS_4 -Einheiten aufgebaut. In beiden Verbindungen sind die zu den Co-S-Bindungen *trans*-ständigen Co-N-Abstände verlängert (Transeffekt).

Eine weitere Verbindung mit dem tren-Liganden stellt **[Co(tren)]Sb₄S₇** dar. Das ¹_∞[Sb₄S₇²⁻]-Kettenanion ist topologisch nahezu identisch mit den in den [TM(tren)]Sb₄S₇-Verbindungen (TM = Fe, Mn, Zn) beobachteten [Sb₄S₇²⁻]-Anionen (Abb. 8.10). Das Co²⁺-Molekül ist trigonal-bipyramidal von vier N-Atomen des tren-Liganden und einem S-Atom einer SbS₃-Pyramide koordiniert (TMN₄S). In dem

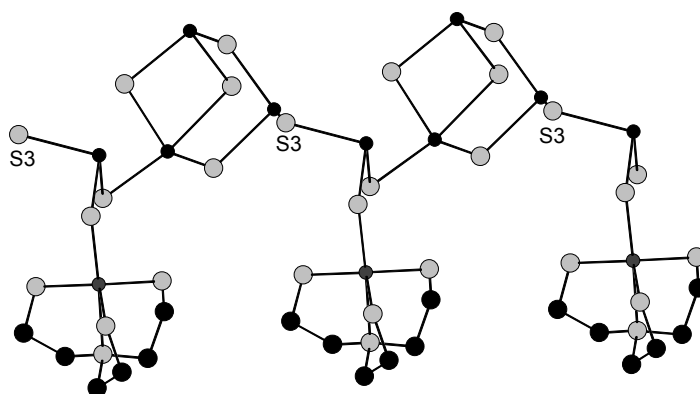


Abb. 8.10 Das ¹_∞[Sb₄S₇²⁻]-Kettenanion mit den Sb₃S₄-Halbwürfeln

¹_∞[Sb₄S₇²⁻]-Anion werden drei SbS₃- und eine SbS₄-Einheit als PBU's gefunden. Durch Ecken- bzw. Kantenverknüpfungen dieser Einheiten entsteht ein Sb₃S₄-Halbwürfel als SBU. Diese Halbwürfel werden über das S(3)-Atom miteinander verknüpft, so daß eine Kette aus Sb₃S₄-Halbwürfeln und SbS₃-Pyramiden gebildet wird.

In **[Ni(tren)]Sb₂S₄** ist das Ni²⁺-Kation oktaedrisch von vier N-Atomen des tren-Liganden

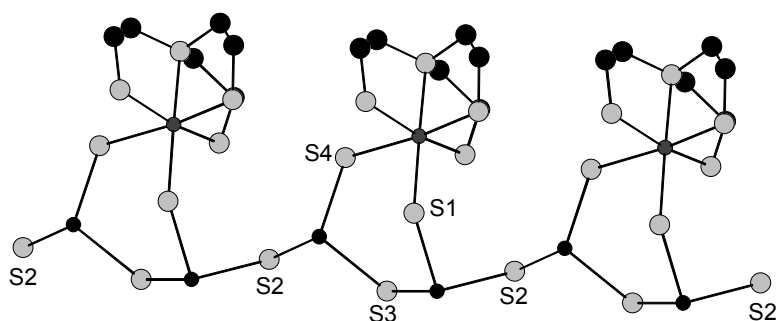


Abb. 8.11 Die Struktur der [Ni(tren)]Sb₂S₄-Kettenverbindung

und zwei S-Atomen zweier SbS₃-Pyramiden umgeben (NiN₄S₂, Abb. 8.11). Das ¹_∞[Sb₂S₄²⁻]-Anion wird aus zwei SbS₃-Einheiten gebildet, die über das S(3)-Atom miteinander verknüpft sind, so daß eine Sb₂S₅-Einheit als SBU gebildet wird. Diese ist

über das S(1)- und S(4)-Atom bidentat an das NiN₄²⁺-Kation koordiniert. Dadurch wird ein NiSb₂S₃-Heteroring gebildet, der in der twist-Konformation vorliegt. Die NiSb₂S₃-Heteroringe sind über das S(2)-Atom miteinander verknüpft, so daß eine eindimensionale Kettenverbindung entsteht.

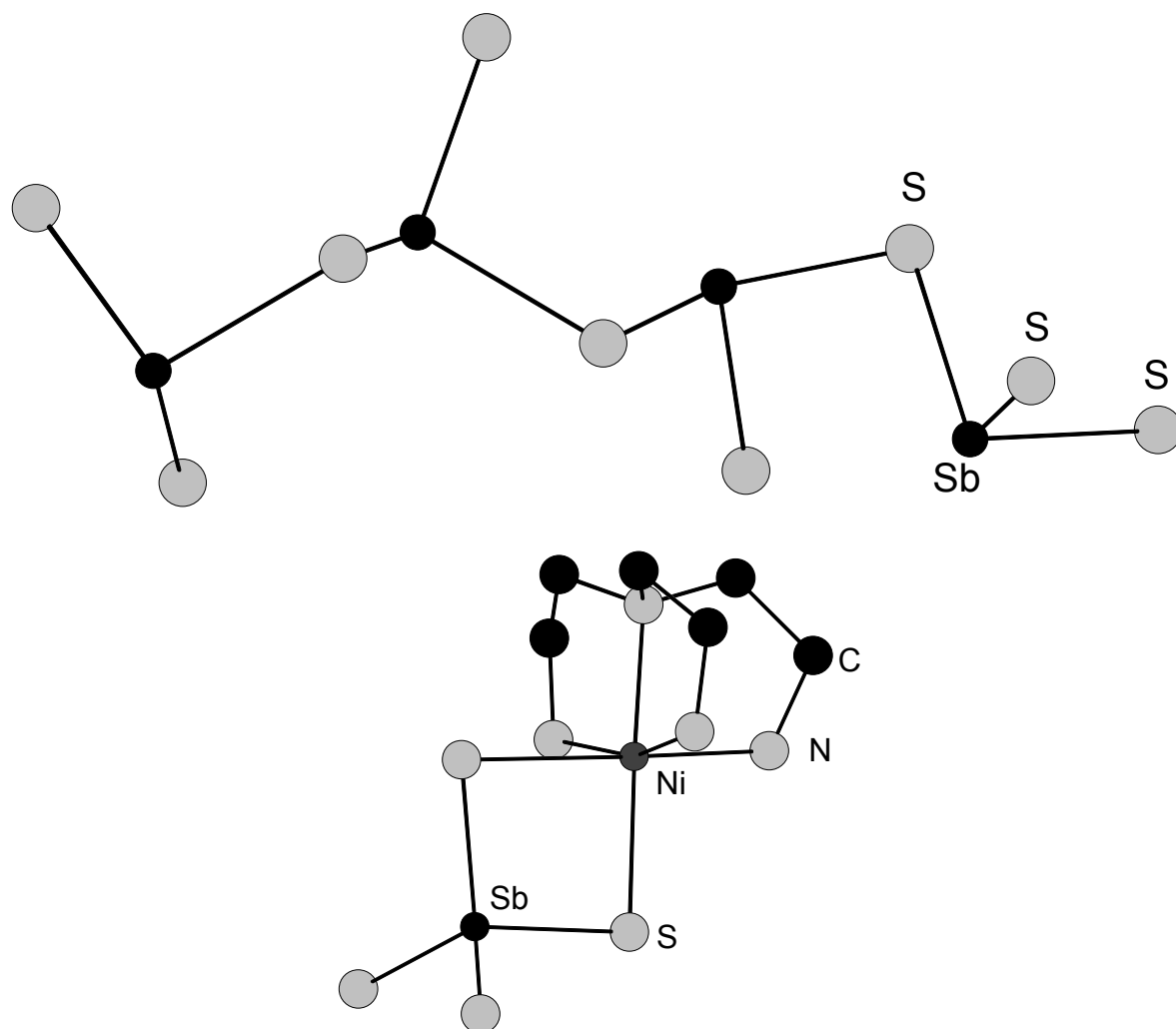


Abb. 8.12 Das $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{8-}$ -Anion in $[\text{Ni}(\text{tren})_2][\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (oben) und die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{SbS}_4 \cdot \text{PAH}$ (unten)

Einige Versuche wurden mit Lösungsmittelgemischen durchgeführt: Tris(2-Aminoethyl)Amin (tren), Ethylendiamin (en), $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{Cl}_2$ und Propylamin (PA). Dabei konnten **$[\text{Ni}(\text{tren})_2][\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$** und **$[\text{Ni}(\text{tren})]\text{SbS}_4 \cdot \text{PAH}$** synthetisiert werden. Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})_2][\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8.12) besteht aus zwei isolierten $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ - und zwei isolierten $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]^{2+}$ -Kationen sowie aus zwei $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ -Ketten. Die Ketten sind aus eckenverknüpften SbS_3 -Pyramiden aufgebaut. In $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{SbS}_4 \cdot \text{PAH}$ wird ein $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraeder (Abb. 8.12), welcher bidentat an das NiN_4^{2+} -Kation koordiniert ist, gefunden. Dies führt zur Bildung des isolierten $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4^-$ -Anions. Die Ladungskompensation wird durch ein protoniertes PAH^+ -Kation erreicht.

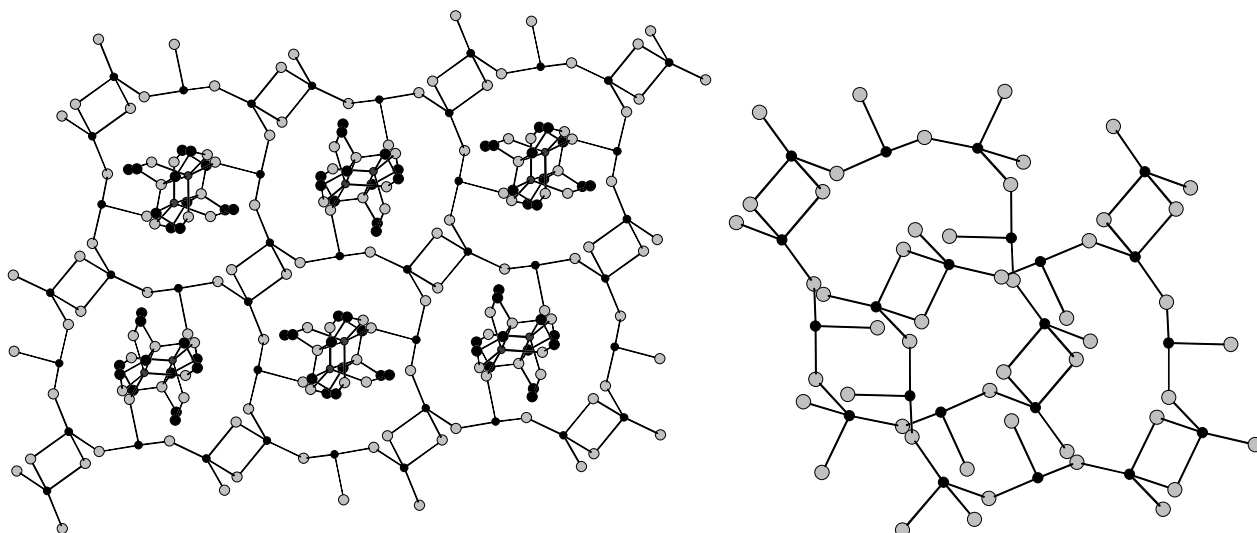


Abb. 8.13 Links: Die $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Heteroringe mit den $[\text{Co}(\text{tren})]$ -Kationen.
Rechts: Zwei Maschen übereinander in $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$

In 10 ml einer 50 %igen wäßrigen tren-Lösung wird nach sieben Tagen bei der Reaktion von Co, Sb und S bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ gebildet (Abb. 8.13). Das Co-Atom ist trigonal-bipyramidal von vier N-Atomen des tren-Liganden und einem S-Atom einer SbS_3 -Pyramide (CoN_4S) koordiniert. Das $[\text{Sb}_2\text{S}_4]^{2-}$ -Schichtanion wird durch Eckenverknüpfung einer SbS_3 - und einer SbS_4 -Einheit als PBU's aufgebaut. Eine durch Kantenverknüpfung von zwei SbS_4 -Einheiten gebildete Sb_2S_6 -Gruppe bildet ein interessantes Strukturmotiv. Die Sb_2S_6 -Einheiten werden durch SbS_3 -Pyramiden verbrückt, so daß ein 20ig-gliedriger $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Heteroring in der ab-Ebene gebildet wird. Die SbS_3 -Einheit ist über das S-Atom an das Co^{2+} -Kation gebunden. Die $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Ringe haben einen Durchmesser von $10.19 \cdot 8.38\text{ \AA}$ (gemessen von Koordinate zu Koordinate). Dieser „Freiraum“ wird durch die $[\text{Co}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen ausgefüllt. Die „Poren“ liegen nicht direkt übereinander, sondern sind um ein viertel eines 20-er-Ringes verschoben, so daß keine Kanäle entlang $[001]$ gebildet werden (Abstand zwischen den Schichten: 8.314 \AA).

8. Zusammenfassung

Verbindung	d	PBU	Sb _x S _x -Heteroringe	vSbS ₃	T _{onset}
[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂	0				250
[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈	0	4·SbS ₃	x = 4	398, 384	241
[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₉	1	3·SbS ₃		330	257
[TM(dien) ₂] ₂ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O TM = Fe, Ni	2	5·SbS ₃ , SbS ₄	x = 2, 4, 5, 16	330	256 _{Fe} /285 _{Ni}
[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O	2	2·SbS ₃ , 2·SbS ₄	x = 2, 4, 8	349	230
[Ni(dien) ₂] ₉ Sb ₂₂ S ₄₂ ·0.5H ₂ O	2	9·SbS ₃ , SbS ₄ , SbS ₅	x = 2, 3, 30		
[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O	3	4·SbS ₃ , 2·SbS ₄	x = 2, 3, 4, 8, 32	372	230

Tab. 8.1 Zusammenstellung der strukturellen, thermischen und spektroskopischen Eigenschaften der [TM(dien)₂]_xSb_yS_z-Verbindungen (TM = Fe, Ni), d = Dimensionalität, T_{onset} = Onset-Temperatur in °C, v in cm⁻¹

In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse der DTA-TG-Experimente, der Ramanuntersuchungen sowie einige strukturelle Details der [TM(dien)₂]_xSb_yS_z-Verbindungen (TM = Fe, Ni) zusammengestellt. Die Dimensionalität der Strukturen reicht von null bis drei. Die Onset-Temperatur von 285 °C weist darauf hin, daß [Ni(dien)₂]₂Sb₆S₁₀·0.5H₂O die größte thermische Stabilität aufweist. Thermisch am labilsten scheinen

[Ni(dien)₂]₂Sb₄S₇·H₂O und [Ni(dien)₂]₃Sb₁₂S₂₁·H₂O mit Onset-Temperaturen von 230 °C zu sein. Tendenziell sind Verbindungen mit SbS₄- und SbS₅-Einheiten als PBU thermische labiler. In diesen Verbindungen werden auch die größten Heteroringe gefunden. Bei allen Ni-dien-Verbindungen wird beim thermischen Abbau in einem Temperaturbereich von 280 bis 300 °C dasselbe kristalline Intermediat gebildet (Abb. 8.14). Das deutet darauf hin, daß die Zersetzungsmechanismen sehr ähnlich ablaufen. Die Zersetzung erfolgt immer zu NiS, NiSbS und Sb₂S₃ unter Abspaltung von H₂S (Ausnahme: [Fe(dien)₂]₂Sb₆S₁₀·0.5H₂O). Durch die thermischen und massenspektroskopischen Untersuchungen ist es bisher nicht gelungen, die „simplen“ Zersetzungsmechanismen aufzuklären und zu verstehen. In den Ramanspektren nahezu aller Verbindungen konnte die symmetrische SbS₃-Schwingung zugeordnet werden (Tab. 8.1).

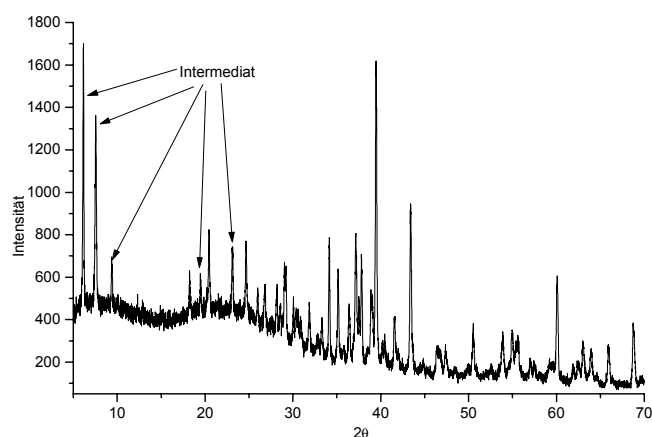


Abb. 8.14 XPD der Zersetzungsprodukte um 300 °C von allen [Ni(dien)₂]_xSb_yS_z-Verbindungen

8. Zusammenfassung

Eine weitergehende Analyse der Spektren erfordert eine theoretische Untermauerung. Allerdings kann davon ausgegangen werden, daß die Resonanzen bei kleineren Wellenzahlen den SbS_4^- bzw. SbS_5^- -Einheiten zugeordnet werden können. Bei diesen Verschiebungen im Vergleich zur Lage der SbS_3 -Resonanz machen sich die veränderten Bindungsverhältnisse in den SbS_4^- bzw. SbS_5^- -Einheiten bemerkbar.

Verbindung	d	PBU	Sb_xS_x - Heteroringe	ν_{SbS_3}	T_{onset}
$[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$	0	2· SbS_3		380	228
$[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	0	2· SbS_3 , 2· SbS_4	x = 2	362	248
$[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	1	3· SbS_3 , 1· SbS_4	x = 2	364	298
$[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	1	2· SbS_3		379	264
$[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	2	1· SbS_3 , 1· SbS_4	x = 2, 10	353	262

Tab. 8.2 Zusammenstellung der strukturellen, thermischen und spektroskopischen Eigenschaften der $[\text{TM}(\text{tren})]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen (TM = Co, Ni), d = Dimensionalität, T_{onset} = Onset-Temperatur in °C, ν in cm^{-1}

Die analogen Daten, DTA-TG-Experimente, Ramanspektroskopie und strukturelle Details für die Verbindungen des Systems $[\text{TM}(\text{tren})]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ (TM = Co, Ni) sind in Tabelle 8.2 zusammengestellt. Die Dimensionalität der Verbindungen reicht von null bis zwei. Eine Dreidimensionalität in diesem System wurde bisher nicht gefunden. Für $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ wird für die Zersetzung eine Onset-Temperatur von 298 °C beobachtet. Damit besitzt diese Verbindung die größte thermische Stabilität. $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ ist mit einer Zersetzungstemperatur von 228 °C am labilsten. Die Zersetzung erfolgte nahezu immer zu CoS und Sb_2S_3 und H_2S . Der durch die DTA- und TG-Kurven scheinbar simple Zersetzungsmechanismus ist in Wirklichkeit wesentlich komplexer und ohne komplementäre Untersuchungen nicht vollständig zu verstehen. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Polyeder lassen sich zum Teil die Resonanzen in den Ramanspektren den verschiedenen Baueinheiten in den $[\text{TM}(\text{tren})]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen zuordnen. In der isolierten Verbindung, $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$, ist die symmetrische SbS_3 -Valenz bei 380 cm^{-1} gefunden worden und in der Kettenverbindung $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ bei 379 cm^{-1} . D.h. mit steigender Dimensionalität erfolgt in neutralen Thioantimonaten keine Verschiebung der SbS_3 -Valenzen zu kleineren Wellenzahlen. Die Bindungsverhältnisse der Antimon-Atome werden durch primäre Sb-S-Bindungen ($<3.0 \text{ \AA}$) und sekundären Sb-S-Kontakte ($<3.8 \text{ \AA}$) bestimmt. Dadurch lassen sich teilweise die Lagen der SbS_4^- -Einheiten, die zu kleineren Wellenzahlen gegenüber den SbS_3 -Moden verschoben sind, bestimmen.

9. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte nachgewiesen werden, daß das synthetische Potential zur Darstellung neuer Chalkogenidometallate in den Systemen $[TM(L)_w]_xSb_yS_z$ (TM = Co, Ni; L = dien, tren) enorm ist. Die Strukturen der $[Ni(dien)_2]_xSb_yS_z$ -Verbindungen belegen eine relativ eingeschränkte strukturdirigierende Wirkung des komplexierten Kations auf die Dimensionalität des Anions. Synthesen mit anderen komplexen Kationen sind notwendig, um die Wirkung der Strukturdirektion auf die Dimensionalität der gebildeten Thioantimonatstrukturen besser zu verstehen. In diesem Zusammenhang lassen sich dann auch Fragen beantworten, wie z.B. ob die Größe und Ladung der Kations einen Einfluß auf die Anzahl der SbS_3^- , SbS_4^- und SbS_5^- -Einheiten und dessen Verknüpfungen ausübt.

Die Ergebnisse der Arbeit belegen aber auch, daß eine rationale Syntheseplanung bei dem derzeitigen Kenntnisstand nicht möglich ist. Die bei den heterogenen Reaktionen ablaufenden Mechanismen sind nicht gut verstanden und müssen intensiver mit *in-situ*-Methoden untersucht werden. Dabei müssen neben den *in-situ*-Techniken, welche Informationen über die Kristallisation der Produkte liefern, solche angewendet werden, die einen Blick in die Reaktion der flüssigen Phasen gestatten. *In-situ*-Kantenspektroskopie kann als eine geeignete Methode dafür angesehen werden.

Die Möglichkeit, in Thioantimonatverbindungen sowohl Sb(III) als auch Sb(V) zu integrieren, muß weiter untersucht werden. Hier müssen Experimente im Vordergrund stehen, die Auskunft über die Speziesverteilung Sb(III) und Sb(V) geben. Das bedeutet konkret, daß experimentellen Bedingungen gefunden werden müssen, unter denen diese beiden Antimonspezies koexistieren. Auch in diesem Arbeitsbereich sind *in-situ*-Untersuchungen notwendig.

Bei den Synthesen ergeben sich verschiedene Ansatzpunkte. Bisher haben sich die präoperativen Arbeiten auf ein recht enges Temperaturfenster beschränkt. D.h., empirisch hat sich eine Temperatur von 140 °C bei den Synthesen als „optimal“ erwiesen. Allerdings fehlen systematische Untersuchungen in dem Bereich bis 200 °C. Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse ist jedoch klar, daß solche systematischen Untersuchungen sehr aufwendig sind und daß bei jeder Temperatur eine Syntheseoptimierung notwendig ist.

Bisher wurde als Lösungsmittel Wasser eingesetzt. Die Verwendung anderer polarer Lösungsmittel, wie z.B. Methanol Ethanol, Acetonitril oder DMF kann als aussichtsreich angesehen werden, da erste vielversprechende Ergebnisse mit Amin/Alkoholgemischen erhalten wurden.

Eine weitere Herausforderung für die Zukunft besteht darin, den Anteil an Übergangsmetallkationen in den Thioantimonatnetzwerken zu erhöhen. Solche TM-reichen Verbindungen sind aussichtsreiche Kandidaten interessanter magnetischer Eigenschaften. Vielleicht gelingt die Synthese chiraler Thioantimonatnetzwerke durch den Einsatz chiraler Strukturdirektoren. Auf diesem Gebiet müssen allerdings noch Pionierarbeiten geleistet werden.

10. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in einem Zeitraum von März 2000 bis Dezember 2002 angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei denen bedanken, die mir bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit hilfreich zur Seite standen.

Ein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Wolfgang Bensch für das interessante Thema sowie für die zahlreichen intensiven Diskussionen und Anregungen.

Prof. Dr. Hellmut Eckert und Dr. Bernd-Dieter Mosel, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, möchte ich für die Mößbauer-Untersuchungen danken.

Dr. Christian Näther danke ich für seine Hilfsbereitschaft bei der Einkristallstrukturanalyse.

Bei Inke Jeß möchte ich mich an dieser Stelle für die Charakterisierung der Proben bedanken.

Dr. Jan Ellermeier gebührt ein besonderer Dank für seine Hilfsbereitschaft in allen universitären Fragen und insbesondere für die außerhalb der Universität stattgefundenen Unternehmungen.

Michael Schaefer gebührt ebenfalls ein besonderer Dank für seine Diskussionsbereitschaft und die sehr aufschlußreichen achtzehn Stunden Schichten an den Meßplätzen am HASYLAB.

Jan Greve danke ich für die zahlreichen Diskussionsrunden morgens um sieben sowie seiner Hilfsbereitschaft an der DTA-TG-MS.

Daniel Kurowski, Universität Regensburg, danke ich für die Hochdruck-Untersuchungen und den vielen Diskussionen auf nationalen Tagungen.

Ein Dank gebührt ebenfalls den Damen des Sekretariat, den Mitarbeitern der Werkstatt, den Damen der Spektroskopie und allen anderen Institutsangehörigen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Insbesondere danke ich Gisela, Audi, Bärbel, Olaf, Alex, Lea, Tom, Till Ole und Gonzo für die großartige Unterstützung während meiner Jahre des Studiums und der Promotion.

11. Anhang

Publikationen

1.

Crystal structure of $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
R. Stähler, C. Näther, W. Bensch,
Acta Crystallogr. C57, **2001**, 26.

2.

Solvothermal synthesis of $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$: the first compound with a cyclic $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ anion
W. Bensch, C. Näther, R. Stähler
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **2001**, 477.

3.

Solvothermal Synthesis, Crystal Structure, and Thermoanalytical Investigations of the New Layered Thioantimonate(III) $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
R. Stähler, C. Näther, W. Bensch
Eur. J. Inorg. Chem. **2001**, 1835.

4.

Thioantimonate(III) Anions Acting as Bridging Ligands in Neutral Transition Metal Complexes: Solvothermal Synthesis and Characterisation of the Two Novel Compounds $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ and $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ containing $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ and $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ Anions
R. Stähler, W. Bensch
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2001**, 2518.

5.

Hydrothermal synthesis, crystal structures and thermal stability of the novel one- and two-dimensional thioantimonate(III) compounds $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ and $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$
R. Stähler, W. Bensch
Eur. J. Inorg. Chem. **2001**, 3073.

6.

Two New $[\text{Ni}(\text{tren})_2]^{2+}$ Complexes: $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{Cl}_2$ and $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{WS}_4$
J. Ellermeier, R. Stähler, W. Bensch
Acta Crystallogr. C58, **2002**, m70.

7.

Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of the New Layered Thioantimonate(III) $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: Interconnection of the SbS_3 , SbS_4 and SbS_5 Primary Building Units Yielding the Very Large $\text{Sb}_{30}\text{S}_{30}$ Heteroring

R. Stähler, W. Bensch

Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, **2002**, 1657.

8.

Solvothermal Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability and Mößbauer Spectroscopy Investigation of the First Mixed-Valent Thioantimonate(III,V) $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$

R. Stähler, B.-D. Mosel, H. Eckert, W. Bensch

Angew. Chem. **114**, **2002**, 4671.

9.

The New Thioantimonat(V) $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{SbS}_4 \cdot \text{PAH}$

R. Stähler, W. Bensch

Acta. Crystallogr. C **58**, **2002**, m537.

10.

Solvothermal Syntheses, Crystal structures, and Thermal Stability of two New Thioantimonates(III) using Complex Transition Metal Cations as Structure Directing Agents: the Layered Compound $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the Three-dimensional Compound $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$

R. Stähler, C. Näther, W. Bensch

J. Solid State Chem., **2003**, im Druck.

Tagungsbeiträge

1.

Solvothermale Synthese von Verbindungen mit neuartigen isolierten und polymeren Thioantimonat(III)-Anionen

R. Stähler, C. Näther, W. Bensch

8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, *Zeitschrift f. Kristallographie*, Suppl. 17, **2000**.

2.

Solvothermale Synthese, Struktur und Charakterisierung neuartiger Ketten- und Schicht-Thioantimonate(III)

Ralph Stähler und Wolfgang Bensch

9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, *Zeitschrift f. Kristallographie*, Suppl. 18, **2001**.

3.

The Incorporation of Transition Metals into the Anionic Thioantimonate Networks: Solvothermal Syntheses, Crystal Structures and Properties

8th European Conference on Solid State Chemistry, Oslo, **2001**.

M. Schaefer, R. Stähler, W. Bensch

4.

Solvothermal syntheses of thioantimonates using complex cations as structure directing molecules: About the diversity of the structures and dimensionalities of $Sb_xS_y^{z-}$ moieties with $Ni(DDTA)^{2+}$ cations as 'templates'

8th European Conference on Solid State Chemistry, Oslo, **2001**.

W. Bensch, R. Stähler, C. Näther

5.

Thioantimonate, Solvothermale Synthesen, Strukturen und *In-situ*-Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Kristallisationskinetik

M. Schaefer, R. Stähler

Rothenberge **2001**.

6.

Das erste gemischtvalente Thioantimonat mit Sb(III) und Sb(V) in einem Kettenanion, $[Ni(dien)_2]_2Sb_4S_9$, und das neuartige Thioantimonat(III) $[Ni(dien)_2]_9Sb_{22}S_{42} \cdot H_2O$ mit einem offen-porigen Schichtanion

R. Stähler, W. Bensch

10. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, *Zeitschrift f. Kristallographie*, Suppl. 19, **2002**.

7.

Solvothermal Synthesis of $Mn_2Sb^{III}_2S_5[C_4H_9(NH_2)_2]$: Time Resolved Crystallisation Studies using EDXRD

R. Kiebach, L. Engelke, M. Schaefer, R. Stähler, W. Bensch; User Meeting **2002** at DESY.

8.

Solvothermal Synthesis of Thioantimonates containing Nickel: Time Resolved Crystallisation Studies using EDXRD

M. Schaefer, R. Stähler, F. Porsch, W. Bensch, Annual Report DESY **2003**.

11.1 Versuchsübersicht

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
656	1	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
521	1	80	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
456	1	100	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
597	1	100	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈
522	2	80	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
523	3	80	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
524	4	80	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
603	4	80	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
519	4	100	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
520	4	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
525	5	80	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
760	5	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
670	5	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
546	6	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
541	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
542	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
543	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
544	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
545	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
687	7	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
480	10	10	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
479	10	20	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
478	10	40	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈
477	10	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₉
729	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
730	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
731	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
732	10	50	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₉ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
733	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
734	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
735	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
736	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
737	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
738	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
739	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
740	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
741	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
742	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
743	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
744	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
745	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
746	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
747	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
748	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
476	10	60	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
475	10	80	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
474	10	100	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈

Tab. 11.1 2 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol, nach Zeit sortiert

11. Anhang

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
480	10	10	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
479	10	20	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
478	10	40	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈
477	10	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₉
520	4	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
541	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
542	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
543	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
544	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
545	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
546	6	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
656	1	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
670	5	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
687	7	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
729	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
730	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
731	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
732	10	50	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₉ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
733	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
734	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
735	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
736	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
737	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
738	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
739	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
740	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
741	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
742	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
743	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
744	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
745	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
746	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
747	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
748	10	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
760	5	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
476	10	60	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
475	10	80	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
521	1	80	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
522	2	80	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
523	3	80	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
524	4	80	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
525	5	80	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
603	4	80	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O, [Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
456	1	100	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
474	10	100	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈
519	4	100	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
597	1	100	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈

Tab. 11.2 2 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Konzentration sortiert

11. Anhang

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
658	1	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
618	1	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
469	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
470	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
471	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
472	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
473	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
138	4	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
559	4	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
295	5	90	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
296	5	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
184	7	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
287	5	10	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
288	5	20	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
289	5	30	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}, [\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
290	5	40	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
291	5	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
292	5	60	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
293	5	70	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
294	5	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
481	10	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
483	10	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tab. 11.3 3 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Zeit sortiert

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
287	5	10	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
288	5	20	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
289	5	30	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}, [\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
290	5	40	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
291	5	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
658	1	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
292	5	60	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
293	5	70	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
294	5	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
481	10	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
483	10	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
295	5	90	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
138	4	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
184	7	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
296	5	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
469	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
470	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
471	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
472	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
473	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
559	4	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
618	1	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Tab. 11.4 3 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Konzentration sortiert

11. Anhang

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
457	1	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
617	1	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
659	3	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
568	4	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
758	4	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
759	5	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
507	7	10	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
506	7	20	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
503	7	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
502	7	60	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
501	7	70	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
500	7	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
498	7	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Tab. 11.5 4 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Zeit sortiert

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
507	7	10	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
506	7	20	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
503	7	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
568	4	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
659	3	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
758	4	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
759	5	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
502	7	60	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
501	7	70	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
500	7	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
457	1	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
498	7	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
617	1	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Tab. 11.6 4 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Konzentration sortiert

11. Anhang

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
615	1	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
464	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
465	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
466	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
467	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
468	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
660	3	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
458	4	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
602	5	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
651	7	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2, [\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
579	8	10	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
580	8	20	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
581	8	30	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
582	8	40	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
583	8	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
584	8	60	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
585	8	70	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
586	8	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
587	8	90	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
588	8	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Tab. 11.7 5 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Zeit sortiert

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
579	8	10	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
580	8	20	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
581	8	30	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
582	8	40	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$
583	8	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
651	7	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2, [\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
660	3	50	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
584	8	60	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
585	8	70	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}, [\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
586	8	80	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
587	8	90	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
458	4	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
464	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
465	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
466	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
467	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
468	2	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
588	8	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
602	5	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
615	1	100	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Tab. 11.8 5 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Konzentration sortiert

11. Anhang

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
622	7	10	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
623	7	20	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
624	7	30	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
626	7	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
661	1	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
630	7	90	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈
459	1	100	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈
601	3	100	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈
614	1	100	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈
631	7	100	[Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈

Tab. 11.9 6 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Konzentration sortiert

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
636	4	10	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
637	4	20	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
638	4	30	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O, [Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
639	4	40	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
640	4	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
663	1	50	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
641	4	60	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
461	1	100	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
599	3	100	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
645	4	100	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂

Tab. 11.10 8 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Konzentration sortiert

Nr	t/Tage	Konz./%	Produkte
595	1	100	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
642	4	56	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
643	4	64	[Ni(dien) ₂]Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
644	4	72	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
230	5	10	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
229	5	20	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
228	5	30	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
227	5	40	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
226	5	50	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
273	6	10	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
274	6	10	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
275	6	10	[Ni(dien) ₂]Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
235	6	60	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
237	6	80	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
239	6	100	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O

Tab. 11.11 10 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Zeit sortiert

11. Anhang

Nr	t/Tage	Konz. /%	Produkte
273	6	10	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
274	6	10	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
275	6	10	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
230	5	10	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
229	5	20	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
228	5	30	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
227	5	40	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
226	5	50	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
642	4	56	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
235	6	60	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
643	4	64	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
644	4	72	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
237	6	80	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
239	6	100	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
595	1	100	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O

Tab. 11.12 10 ml dien-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol,
nach Konzentration sortiert

Nr	t/Tage	Lsgm	Produkte
821	1	2	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
833	1	2	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
825	2	2	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
837	2	2	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
829	3	2	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
841	3	2	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
822	1	3	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
834	1	3	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
826	2	3	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
838	2	3	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
830	3	3	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
842	3	3	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
823	1	4	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
835	1	4	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
847	1	4	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
827	2	4	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
839	2	4	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈
831	3	4	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
843	3	4	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
824	1	5	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
840	2	5	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
845	2	5	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
846	2	5	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
832	3	5	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O
844	3	5	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂ , [Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₄ S ₇ ·H ₂ O

Tab. 11.13 2-5 ml 50 %ige dien-Lösung, 1-3 Tage, 140 °C,
Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol

11. Anhang

Nr	t/Tage	Lsgm/ml	Konz./%	Produkte
488	7	1	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
589	1	2	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
590	1	2	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
591	1	2	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
592	1	2	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
537	5	2	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
538	5	2	100	[Ni(tren) ₂] ₂ [Ni(tren)(en)] ₂ Sb ₈ S ₁₆ ·0.25H ₂ O
539	5	2	100	[Ni(tren) ₂] ₂ [Ni(tren)(en)] ₂ Sb ₈ S ₁₆ ·0.25H ₂ O
540	5	2	100	[Ni(tren) ₂] ₂ [Ni(tren)(en)] ₂ Sb ₈ S ₁₆ ·0.25H ₂ O
489	7	2	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
389	5	3	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
391	5	3	50	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
490	7	3	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
247	8	3	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
491	7	4	100	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
426	1	10	50	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
485	1	10	50	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄
246	8	10	50	[Ni(tren)]Sb ₂ S ₄

Tab. 11.14 1-10 ml tren-Lösung, 1-3 Tage, 140 °C,
Verhältnis: 1 Ni:1 Sb: 3 S mmol

Nr	t/Tage	Lsgm/ml	Konz./%	Produkte
388	1	3	100	[Co(tren)]Sb ₂ S ₅
265	4	3	100	[Co(tren)] ₂ Sb ₄ S ₈
250	8	3	100	[Co(tren)] ₂ Sb ₄ S ₈ , [Co(tren)]Sb ₂ S ₅
214	9	3	100	[Co(tren)]Sb ₂ S ₅
215	9	3	100	[Co(tren)]Sb ₂ S ₅
216	9	3	100	[Co(tren)]Sb ₂ S ₅
201	11	3	100	[Co(tren)]Sb ₂ S ₅
202	11	3	100	[Co(tren)]Sb ₂ S ₅
351	12	3	100	[Co(tren)]Sb ₂ S ₅
352	12	3	100	[Co(tren)] ₂ Sb ₄ S ₈
353	12	3	100	[Co(tren)]Sb ₂ S ₅
387	1	10	50	[Co(tren)]Sb ₂ S ₄
395	1	10	50	[Co(tren)] ₂ Sb ₄ S ₈
486	1	10	50	[Co(tren)]Sb ₂ S ₄ , [Co(tren)] ₂ Sb ₄ S ₈
487	1	10	50	[Co(tren)]Sb ₂ S ₄
530	1	10	50	[Co(tren)]Sb ₂ S ₄
531	1	10	50	[Co(tren)]Sb ₂ S ₄
263	4	10	50	[Co(tren)]Sb ₂ S ₄
264	4	10	50	[Co(tren)]Sb ₂ S ₄
249	8	10	50	[Co(tren)]Sb ₂ S ₄
354	12	10	50	[Co(tren)]Sb ₂ S ₄

Tab. 11.15 tren-Lösung, 140 °C, Verhältnis: 1 Co:1 Sb: 3 S mmol

11. Anhang

Nr	Lsgm/ml	Konz./%	Produkte
726	3	20	[Co(tren)]Sb ₄ S ₇
727	3	50	[Co(tren)]Sb ₄ S ₇
728	3	100	[Co(tren)] ₂ Sb ₄ S ₈
723	5	10	[Co(tren)]Sb ₄ S ₇
724	5	50	[Co(tren)]Sb ₄ S ₇
725	5	100	[Co(tren)] ₂ Sb ₄ S ₈
720	10	10	[Co(tren)]Sb ₄ S ₇
721	10	50	[Co(tren)]Sb ₄ S ₇
722	10	100	[Co(tren)] ₂ Sb ₄ S ₈

Tab. 11.16 tren-Lösung, 5 Tage, 180 °C, Verhältnis: 1 Co:1 Sb: 3 S mmol

Nr	Edukt	t/Tage	Konz./%	Produkte
415	NiCl ₂ ·6H ₂ O	7	100	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
416	NiCl ₂ ·6H ₂ O	7	90	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
417	NiCl ₂ ·6H ₂ O	7	80	[Ni(dien) ₂] ₃ (SbS ₄) ₂
418	NiCl ₂ ·6H ₂ O	7	70	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
419	NiCl ₂ ·6H ₂ O	7	60	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
420	NiCl ₂ ·6H ₂ O	7	50	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
421	NiCl ₂ ·6H ₂ O	7	40	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
422	NiCl ₂ ·6H ₂ O	7	30	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
423	NiCl ₂ ·6H ₂ O	7	20	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
436	[Ni(dien) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	5	70	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
437	[Ni(dien) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	5	60	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
438	[Ni(dien) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	5	50	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
439	[Ni(dien) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	5	40	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₁₂ S ₂₁ ·H ₂ O
440	[Ni(dien) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	5	30	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
441	[Ni(dien) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	5	20	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O
442	[Ni(dien) ₂]Cl ₂ ·H ₂ O	5	10	[Ni(dien) ₂] ₃ Sb ₆ S ₁₀ ·0.5H ₂ O

Tab. 11.17 10 ml dien-Lösung, 140 °C, 1 mmol Edukt, 1 mmol Sb, 3 mmol S.

11.2 Meßprotokolle

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Tab. 1 Meßprotokoll

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	
Formel:	$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Polyeder	
Kristallformat:	0.2 mm · 0.1 mm · 0.1 mm	
Molekulargewicht:	1273.6 g/mol	
Raumgruppe:	Triklin P-1 IT.-Nr.: 2	
Berechnete Dichte:	2.118 g/cm ³	
F(000):	1240	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 1221 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$	
	a	= 9.0249 (6) Å
	b	= 12.7597 (10) Å
	c	= 18.0367 (13) Å
	α	= 92.299 (9) °
	β	= 91.058 (8) °
	γ	= 105.735 (9) °
	V	= 1996.6 (3) Å ³
	Z	= 2
Datensammlung		
Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)	
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator	
Messtemperatur:	293 K	
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 51.9^\circ$	
	-10 $\leq h \leq 10$	
	-15 $\leq k \leq 15$	
	-22 $\leq l \leq 22$	
Messbereich in Phi:	0-240° (400 Bilder a 0.6°)	
Belichtungszeit/Bild	3 min.	
Phi-Messmodus:	Oszillierend	
Detektor-Abstand:	70 mm	
Indizierung:	1386 Reflexe	
Mosaikbreite:	0.007	
Integration:	Dynamische Profile	
Orientierungskontrolle:	min.: 80 / max.: 300	
Strukturlösung und Verfeinerung:		
Reflexe:	7843 gemessene Reflexe	
	3871 unabhängige Reflexe	
	0 unterdrückte Reflexe	
	3871 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	3182 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	28.02	
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0536$	
Absorptionskorrektur	Aufgrund des kleinen Absorptionskoeffizienten wurde auf eine Korrektur verzichtet. $\mu = 4.04 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	16 C-, 12 N-, 2 Ni-, 4 Sb-, 8 S-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	56 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	380 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter	10	

11. Anhang

Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{N-H}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{N-H}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(\text{Cmethylen}), C_{N-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.0030$ (3)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0474 \cdot P)^2 + 0.2693 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.734 min.: -0.509	
R1 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0313
R1 für alle Reflexe		= 0.0410
wR2 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0775
wR2 für alle Reflexe		= 0.0814
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.019
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.019
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	6815 (1)	7141 (1)	4091 (1)	27 (1)
Sb(2)	6890 (1)	5227 (1)	5825 (1)	34 (1)
Sb(3)	7851 (1)	10073 (1)	417 (1)	30 (1)
Sb(4)	11555 (1)	12288 (1)	986 (1)	30 (1)
S(1)	4717 (3)	7873 (1)	3977 (1)	38 (1)
S(2)	5776 (2)	5228 (1)	3716 (1)	35 (1)
S(3)	6904 (3)	7070 (1)	5448 (1)	36 (1)
S(4)	8261 (3)	5856 (2)	6926 (2)	69 (1)
S(11)	5718 (3)	9818 (2)	1165 (1)	41 (1)
S(12)	8222 (3)	8203 (1)	341 (1)	40 (1)
S(13)	9954 (3)	10566 (2)	1389 (1)	41 (1)
S(14)	9722 (3)	13251 (1)	861 (1)	37 (1)
Ni(1)	2299 (1)	6885 (1)	1424 (1)	21 (1)
Ni(2)	6943 (1)	1702 (1)	3513 (1)	29 (1)
N(1)	1717 (8)	8364 (4)	1590 (4)	39 (2)
N(2)	1055 (7)	6501 (4)	2415 (3)	29 (1)
N(3)	121 (7)	6052 (4)	930 (3)	28 (1)
N(4)	4454 (7)	7444 (5)	2017 (3)	32 (1)
N(5)	3088 (7)	5478 (4)	1229 (4)	35 (2)
N(6)	3306 (7)	7310 (4)	395 (4)	34 (2)
N(11)	7161 (9)	211 (5)	2984 (4)	45 (2)
N(12)	8909 (9)	1580 (5)	4100 (4)	41 (2)
N(13)	7188 (8)	3042 (5)	4323 (4)	41 (2)
N(14)	8050 (8)	2635 (5)	2652 (4)	40 (2)
N(15)	4953 (9)	1926 (5)	3023 (5)	41 (2)
N(16)	5139 (8)	672 (5)	4167 (4)	43 (2)
C(1)	814 (11)	8359 (6)	2258 (5)	44 (2)
C(2)	1057 (11)	7547 (6)	2804 (4)	42 (2)
C(3)	-494 (9)	5772 (6)	2216 (5)	35 (2)
C(4)	-1084 (9)	5985 (5)	1475 (5)	35 (2)
C(5)	5420 (10)	6724 (7)	1836 (5)	39 (2)
C(6)	4479 (11)	5560 (7)	1701 (6)	50 (3)
C(7)	3269 (11)	5404 (6)	418 (5)	49 (3)
C(8)	4007 (11)	6476 (7)	99 (5)	46 (2)
C(11)	8675 (11)	61 (6)	3244 (5)	47 (2)
C(12)	8979 (11)	453 (7)	4043 (5)	48 (2)
C(13)	8854 (11)	2044 (7)	4858 (5)	51 (2)
C(14)	8596 (10)	3145 (7)	4775 (5)	50 (2)
C(15)	6918 (11)	3164 (7)	2334 (5)	46 (2)
C(16)	5357 (11)	2376 (7)	2274 (5)	51 (2)
C(17)	3796 (13)	898 (7)	3027 (7)	57 (3)
C(18)	3641 (11)	474 (7)	3784 (6)	56 (3)

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

11. Anhang

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

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sb(1)	25 (1)	25 (1)	31 (1)	6 (1)	4 (1)	3 (1)
Sb(2)	34 (1)	34 (1)	38 (1)	7 (1)	3 (1)	16 (1)
Sb(3)	38 (1)	25 (1)	29 (1)	7 (1)	12 (1)	9 (1)
Sb(4)	27 (1)	28 (1)	33 (1)	-1 (1)	-4 (1)	5 (1)
S(1)	46 (1)	37 (1)	36 (1)	6 (1)	-1 (1)	22 (1)
S(2)	34 (1)	28 (1)	42 (1)	-6 (1)	3 (1)	9 (1)
S(3)	51 (1)	29 (1)	29 (1)	1 (1)	-1 (1)	12 (1)
S(4)	44 (2)	87 (2)	62 (2)	36 (1)	-25 (1)	-12 (1)
S(11)	39 (1)	37 (1)	45 (1)	-2 (1)	16 (1)	5 (1)
S(12)	62 (2)	26 (1)	35 (1)	6 (1)	18 (1)	14 (1)
S(13)	52 (1)	35 (1)	35 (1)	12 (1)	3 (1)	8 (1)
S(14)	45 (1)	36 (1)	33 (1)	-1 (1)	0 (1)	20 (1)
Ni(1)	18 (1)	22 (1)	22 (1)	1 (1)	2 (1)	7 (1)
Ni(2)	27 (1)	27 (1)	32 (1)	1 (1)	-2 (1)	7 (1)
N(1)	47 (5)	25 (3)	49 (5)	6 (3)	8 (3)	15 (3)
N(2)	27 (4)	40 (3)	27 (4)	9 (2)	7 (3)	17 (2)
N(3)	27 (3)	30 (3)	27 (3)	1 (2)	2 (3)	6 (2)
N(4)	24 (4)	43 (3)	26 (4)	5 (2)	-1 (3)	5 (2)
N(5)	31 (4)	29 (3)	46 (4)	5 (3)	11 (3)	8 (2)
N(6)	32 (4)	36 (3)	29 (4)	7 (2)	3 (3)	3 (3)
N(11)	60 (5)	39 (3)	35 (4)	-5 (3)	3 (4)	11 (3)
N(12)	42 (5)	52 (4)	32 (4)	2 (3)	3 (3)	16 (3)
N(13)	37 (4)	33 (3)	55 (5)	-1 (3)	4 (3)	11 (3)
N(14)	37 (4)	47 (4)	34 (4)	13 (3)	3 (3)	6 (3)
N(15)	36 (4)	40 (4)	47 (5)	7 (3)	3 (3)	11 (3)
N(16)	46 (5)	37 (3)	44 (4)	4 (3)	14 (3)	7 (3)
C(1)	57 (6)	29 (4)	51 (6)	-4 (3)	1 (4)	19 (3)
C(2)	45 (6)	53 (5)	26 (5)	-8 (3)	12 (4)	9 (4)
C(3)	29 (5)	35 (4)	36 (5)	10 (3)	6 (3)	1 (3)
C(4)	26 (4)	34 (4)	43 (5)	0 (3)	8 (3)	6 (3)
C(5)	25 (5)	67 (5)	27 (5)	14 (4)	-1 (4)	16 (4)
C(6)	35 (6)	59 (5)	67 (8)	29 (5)	2 (5)	25 (4)
C(7)	43 (6)	36 (4)	63 (7)	-19 (4)	21 (5)	5 (4)
C(8)	38 (5)	71 (6)	30 (5)	1 (4)	8 (4)	20 (4)
C(11)	56 (6)	46 (5)	50 (6)	3 (4)	15 (5)	31 (4)
C(12)	48 (6)	61 (5)	46 (6)	13 (4)	1 (5)	35 (4)
C(13)	43 (6)	74 (6)	35 (5)	-15 (4)	-6 (4)	17 (4)
C(14)	40 (5)	65 (5)	36 (5)	-16 (4)	1 (4)	3 (4)
C(15)	57 (6)	51 (5)	34 (5)	24 (4)	12 (4)	18 (4)
C(16)	62 (7)	61 (5)	33 (5)	-2 (4)	-12 (5)	25 (4)
C(17)	45 (6)	49 (5)	68 (8)	-8 (5)	-17 (5)	2 (4)
C(18)	35 (5)	41 (5)	89 (9)	11 (4)	14 (5)	3 (4)

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

11. Anhang

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

	X		Y		Z		U_{eq}
H(1N)	2583	(8)	8918	(4)	1635	(4)	47
H(2N)	1169	(8)	8473	(4)	1193	(4)	47
H(3N)	1562	(7)	6139	(4)	2709	(3)	35
H(4N)	-75	(7)	6410	(4)	536	(3)	34
H(5N)	130	(7)	5377	(4)	771	(3)	34
H(6N)	4931	(7)	8128	(5)	1894	(3)	38
H(7N)	4298	(7)	7454	(5)	2508	(3)	38
H(8N)	2337	(7)	4885	(4)	1358	(4)	42
H(9N)	2581	(7)	7390	(4)	70	(4)	40
H(10N)	4031	(7)	7952	(4)	452	(4)	40
H(11N)	6383	(9)	-355	(5)	3110	(4)	54
H(12N)	7135	(9)	252	(5)	2487	(4)	54
H(1A)	-270	(11)	8184	(6)	2116	(5)	53
H(1B)	1101	(11)	9083	(6)	2499	(5)	53
H(2A)	2032	(11)	7844	(6)	3072	(4)	51
H(2B)	244	(11)	7420	(6)	3161	(4)	51
H(3A)	-1209	(9)	5868	(6)	2591	(5)	42
H(3B)	-450	(9)	5021	(6)	2216	(5)	42
H(4A)	-1989	(9)	5402	(5)	1323	(5)	41
H(4B)	-1375	(9)	6664	(5)	1503	(5)	41
H(5A)	6157	(10)	6765	(7)	2242	(5)	47
H(5B)	5991	(10)	6968	(7)	1396	(5)	47
H(6A)	5107	(11)	5145	(7)	1461	(6)	61
H(6B)	4171	(11)	5244	(7)	2173	(6)	61
H(7A)	2262	(11)	5102	(6)	179	(5)	59
H(7B)	3887	(11)	4906	(6)	307	(5)	59
H(8A)	5102	(11)	6688	(7)	222	(5)	55
H(8B)	3878	(11)	6411	(7)	-438	(5)	55
H(11A)	9493	(11)	471	(6)	2943	(5)	57
H(11B)	8651	(11)	-703	(6)	3192	(5)	57
H(12A)	8211	(11)	6	(7)	4352	(5)	57
H(12B)	9987	(11)	406	(7)	4208	(5)	57
H(13N)	9751	(9)	2000	(5)	3881	(4)	50
H(13A)	9815	(11)	2109	(7)	5129	(5)	61
H(13B)	8020	(11)	1581	(7)	5125	(5)	61
H(14A)	8499	(10)	3471	(7)	5261	(5)	59
H(14B)	9470	(10)	3616	(7)	4539	(5)	59
H(14N)	7251	(8)	3664	(5)	4092	(4)	49
H(15N)	6365	(8)	2913	(5)	4615	(4)	49
H(16N)	8898	(8)	3141	(5)	2828	(4)	48
H(17N)	8330	(8)	2207	(5)	2304	(4)	48
H(15A)	7234	(11)	3416	(7)	1846	(5)	55
H(15B)	6886	(11)	3791	(7)	2649	(5)	55
H(16A)	5353	(11)	1789	(7)	1915	(5)	61
H(16B)	4604	(11)	2741	(7)	2110	(5)	61
H(18N)	4637	(9)	2425	(5)	3307	(5)	49
H(17A)	4072	(13)	376	(7)	2689	(7)	68
H(17B)	2815	(13)	989	(7)	2855	(7)	68
H(18A)	2993	(11)	825	(7)	4069	(6)	67
H(18B)	3144	(11)	-303	(7)	3750	(6)	67
H(19N)	5351	(8)	32	(5)	4237	(4)	51
H(20N)	5114	(8)	1002	(5)	4615	(4)	51

11. Anhang

Tab. 5

Bindungsabstände [Å]

Ni(1) - N(1)	2.104	(6)	Ni(1) - N(2)	2.132	(6)
Ni(1) - N(3)	2.124	(6)	Ni(1) - N(4)	2.132	(6)
Ni(1) - N(5)	2.122	(6)	Ni(1) - N(6)	2.107	(6)
Ni(2) - N(11)	2.153	(6)	Ni(2) - N(12)	2.095	(7)
Ni(2) - N(13)	2.166	(6)	Ni(2) - N(14)	2.094	(6)
Ni(2) - N(15)	2.080	(8)	Ni(2) - N(16)	2.193	(6)
N(1) - C(1)	1.467	(11)	N(2) - C(2)	1.482	(9)
N(2) - C(3)	1.482	(9)	N(3) - C(4)	1.467	(9)
N(4) - C(5)	1.460	(11)	N(5) - C(6)	1.481	(11)
N(5) - C(7)	1.477	(11)	N(6) - C(8)	1.467	(10)
N(11) - C(11)	1.499	(12)	N(12) - C(12)	1.456	(10)
N(12) - C(13)	1.474	(10)	N(13) - C(14)	1.469	(11)
N(14) - C(15)	1.488	(11)	N(15) - C(16)	1.501	(11)
N(15) - C(17)	1.439	(10)	N(16) - C(18)	1.462	(12)
C(1) - C(2)	1.512	(12)	C(3) - C(4)	1.492	(11)
C(5) - C(6)	1.505	(11)	C(7) - C(8)	1.493	(11)
C(11) - C(12)	1.502	(12)	C(13) - C(14)	1.498	(13)
C(15) - C(16)	1.492	(12)	C(17) - C(18)	1.483	(14)

Bindungswinkel [°]

N(1) - Ni(1) - N(2)	82.3	(2)	N(1) - Ni(1) - N(3)	93.9	(3)
N(1) - Ni(1) - N(4)	94.3	(3)	N(1) - Ni(1) - N(5)	174.8	(3)
N(1) - Ni(1) - N(6)	93.7	(2)	N(2) - Ni(1) - N(3)	81.7	(2)
N(2) - Ni(1) - N(4)	92.8	(2)	N(2) - Ni(1) - N(5)	101.6	(2)
N(2) - Ni(1) - N(6)	173.5	(3)	N(3) - Ni(1) - N(4)	169.4	(2)
N(3) - Ni(1) - N(5)	90.1	(2)	N(3) - Ni(1) - N(6)	93.5	(2)
N(4) - Ni(1) - N(5)	82.1	(2)	N(4) - Ni(1) - N(6)	92.7	(3)
N(5) - Ni(1) - N(6)	82.7	(2)	N(11) - Ni(2) - N(12)	81.6	(3)
N(11) - Ni(2) - N(13)	160.9	(3)	N(11) - Ni(2) - N(14)	92.4	(3)
N(11) - Ni(2) - N(15)	104.0	(3)	N(11) - Ni(2) - N(16)	86.4	(3)
N(12) - Ni(2) - N(13)	80.5	(3)	N(12) - Ni(2) - N(14)	98.1	(3)
N(12) - Ni(2) - N(15)	174.0	(3)	N(12) - Ni(2) - N(16)	100.2	(3)
N(13) - Ni(2) - N(14)	96.8	(3)	N(13) - Ni(2) - N(15)	93.7	(3)
N(13) - Ni(2) - N(16)	90.1	(3)	N(14) - Ni(2) - N(15)	84.2	(3)
N(14) - Ni(2) - N(16)	161.3	(3)	N(15) - Ni(2) - N(16)	78.0	(3)
C(1) - N(1) - Ni(1)	111.3	(4)	C(2) - N(2) - Ni(1)	107.3	(4)
C(3) - N(2) - Ni(1)	108.7	(5)	C(4) - N(3) - Ni(1)	109.7	(4)
C(5) - N(4) - Ni(1)	109.7	(5)	C(6) - N(5) - Ni(1)	109.7	(5)
C(7) - N(5) - Ni(1)	105.0	(5)	C(8) - N(6) - Ni(1)	111.3	(5)
C(11) - N(11) - Ni(2)	107.1	(5)	C(12) - N(12) - Ni(2)	108.8	(5)
C(13) - N(12) - Ni(2)	107.3	(6)	C(14) - N(13) - Ni(2)	108.3	(5)
C(15) - N(14) - Ni(2)	106.2	(5)	C(16) - N(15) - Ni(2)	107.7	(6)
C(17) - N(15) - Ni(2)	107.0	(6)	C(18) - N(16) - Ni(2)	110.2	(6)
N(1) - C(1) - C(2)	112.4	(7)	N(2) - C(2) - C(1)	110.9	(7)
N(2) - C(3) - C(4)	112.8	(6)	N(3) - C(4) - C(3)	109.3	(7)
N(4) - C(5) - C(6)	111.7	(6)	N(5) - C(7) - C(8)	113.4	(7)
N(5) - C(6) - C(5)	111.8	(6)	N(6) - C(8) - C(7)	110.0	(7)
N(11) - C(11) - C(12)	109.4	(7)	N(12) - C(12) - C(11)	107.8	(7)
N(12) - C(13) - C(14)	106.5	(8)	N(13) - C(14) - C(13)	109.8	(6)
N(14) - C(15) - C(16)	110.2	(7)	N(15) - C(17) - C(18)	110.8	(7)
N(16) - C(18) - C(17)	111.6	(8)	C(2) - N(2) - C(3)	114.9	(6)
C(7) - N(5) - C(6)	116.7	(7)	C(12) - N(12) - C(13)	116.1	(7)
C(15) - C(16) - N(15)	108.6	(7)	C(17) - N(15) - C(16)	116.0	(7)

11. Anhang

Tab. 6

H...S-Bindungen:

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H3N	0.910	2.701	144.15	3.479	S4 [-x+1, -y+1, -z+1]
N3-H4N	0.900	2.585	147.77	3.381	S14 [-x+1, -y+2, -z]
N3-H5N	0.900	2.649	156.17	3.491	S14 [x-1, y-1, z]
N4-H6N	0.900	2.513	160.84	3.376	S11
N4-H7N	0.900	2.680	162.43	3.549	S1
N5-H8N	0.910	2.797	145.36	3.583	S14 [x-1, y-1, z]
N6-H9N	0.900	2.578	155.95	3.420	S14 [-x+1, -y+2, -z]
N6-H10N	0.900	2.712	157.09	3.558	S11
N11-H12N	0.900	2.651	152.50	3.474	S11 [x, y-1, z]
N13-H14N	0.900	2.781	146.71	3.567	S2
N14-H16N	0.900	2.558	160.20	3.418	S4 [-x+2, -y+1, -z+1]
N15-H18N	0.910	2.806	149.61	3.620	S3 [-x+1, -y+1, -z+1]
N16-H19N	0.900	2.678	150.49	3.489	S1 [x, y-1, z]
N16-H20N	0.900	2.847	175.53	3.745	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]

Tab. 7

Bindungsabstände [Å]

Sb(1) - S(1)	2.337 (2)	Sb(1) - S(2)	2.429 (2)
Sb(1) - S(3)	2.453 (2)	Sb(2) - S(2a)	2.483 (2)
Sb(2) - S(3)	2.471 (2)	Sb(2) - S(4)	2.315 (3)
Sb(3) - S(11)	2.328 (2)	Sb(3) - S(12)	2.497 (2)
Sb(4) - S(12a)	2.475 (2)	Sb(3) - S(13)	2.492 (2)
Sb(4) - S(13)	2.426 (2)	Sb(4) - S(14)	2.326 (2)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	104.32 (7)	S(1) - Sb(1) - S(3)	98.20 (7)
S(2) - Sb(1) - S(3)	101.62 (7)	S(2a) - Sb(2) - S(3)	95.09 (7)
S(2a) - Sb(2) - S(4)	99.93 (9)	S(3) - Sb(2) - S(4)	93.90 (9)
S(11) - Sb(3) - S(12)	101.48 (7)	S(11) - Sb(3) - S(13)	99.87 (8)
S(12) - Sb(3) - S(13)	87.92 (7)	S(12a) - Sb(4) - S(13)	99.97 (7)
S(12a) - Sb(4) - S(14)	98.67 (8)	S(13) - Sb(4) - S(14)	100.38 (8)
Sb(1) - S(2) - Sb(2a)	103.62 (7)	Sb(1) - S(3) - Sb(2)	110.88 (7)
Sb(3) - S(12) - Sb(4a)	107.53 (8)	Sb(3) - S(13) - Sb(4)	102.60 (8)

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$		
Formel:	$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Nadeln		
Kristallformat:	3 mm · 0.1 mm · 0.1 mm		
Molekulargewicht:	1321.3 g/mol		
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15		
Berechnete Dichte:	2.799 g/cm ³		
F(000):	4896		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7998 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$		
	a =	33.789 (3)	Å
	b =	8.5697 (4)	Å
	c =	24.6194 (19)	Å
	β =	118.411 (8)	°
	V =	6270.3 (7)	Å ³
	Z =	8	

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$

$$-44 \leq h \leq 44$$

$$-9 \leq k \leq 10$$

$$-32 \leq l \leq 32$$

Messbereich in Phi: 0-180° (225 Bilder a 0.8°)

Belichtungszeit/Bild 3 min.

Phi-Messmodus: Oszillierend

Detektor-Abstand: 60 mm

Indizierung: 7998 Reflexe

Mosaikbreite: 0.008

Integration: Dynamische Profile

Orientierungskontrolle: min.: 80 / max.: 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	26684 gemessene Reflexe
	7061 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	7061 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	6304 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 41.4

$$R_{\text{int.}}: \Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0245$$

Absorptionskorrektur Numerisch mit X-Red und X-Shape; $\mu = 6.22 \text{ mm}^{-1}$; min./max. trans.: 0.3101, 0.5057.

Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:

8 C-, 6 N-, Fe-, 6 Sb-, 0.5O, 10 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
26 H-Atome, isotrope Auslenkungsparameter

287 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter 24.9

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C methylen}), C_{\text{N-H}}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

11. Anhang

Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	$x = 0.000287$ (19)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0377 \cdot P)^2 + 1.2074 \cdot P]$	$P = (\text{Max}(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.002 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.73 min.: -0.77	
R1 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0209
R1 für alle Reflexe		= 0.0253
wR2 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0508
wR2 für alle Reflexe		= 0.0524
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.013
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.013
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	6550 (1)	7617 (1)	6617 (1)	18 (1)
Sb(2)	7331 (1)	4084 (1)	6756 (1)	19 (1)
Sb(3)	6261 (1)	2679 (1)	5454 (1)	20 (1)
Sb(4)	5525 (1)	6206 (1)	5131 (1)	20 (1)
Sb(5)	6581 (1)	11424 (1)	7382 (1)	21 (1)
Sb(6)	5435 (1)	10894 (1)	5721 (1)	21 (1)
S(1)	7253 (1)	6907 (1)	6614 (1)	22 (1)
S(2)	7041 (1)	3261 (1)	5677 (1)	24 (1)
S(3)	5901 (1)	4670 (1)	4638 (1)	28 (1)
S(4)	6099 (1)	8273 (1)	5530 (1)	20 (1)
S(5)	6283 (1)	4129 (1)	6297 (1)	24 (1)
S(6)	6876 (1)	10297 (1)	6743 (1)	23 (1)
S(7)	6909 (1)	9292 (1)	8180 (1)	25 (1)
S(8)	5849 (1)	10248 (1)	6946 (1)	37 (1)
S(9)	5016 (1)	8493 (1)	5526 (1)	22 (1)
S(10)	4887 (1)	12512 (1)	5875 (1)	30 (1)
Fe(1)	5000	7320 (1)	7500	29 (1)
Fe(2)	7500	7500	5000	19 (1)
N(1)	5230 (2)	8951 (7)	8284 (2)	80 (2)
N(2)	5721 (1)	7432 (4)	7804 (1)	37 (1)
N(3)	5074 (1)	5515 (7)	6899 (3)	91 (2)
N(4)	7477 (1)	10110 (4)	5105 (1)	32 (1)
N(5)	7994 (1)	7827 (4)	5993 (1)	26 (1)
N(6)	8135 (1)	7673 (4)	4971 (1)	28 (1)
C(1)	5717 (2)	9235 (9)	8554 (3)	81 (2)
C(2)	5947 (2)	7865 (8)	8458 (2)	69 (2)
C(3)	5859 (1)	5995 (7)	7629 (3)	62 (1)
C(4)	5543 (2)	5625 (8)	6973 (3)	78 (2)
C(5)	7862 (1)	10573 (5)	5696 (2)	34 (1)
C(6)	7924 (1)	9376 (5)	6181 (2)	34 (1)
C(7)	8462 (1)	7630 (5)	6089 (2)	39 (1)
C(8)	8479 (1)	6935 (5)	5542 (2)	37 (1)
O	5201 (6)	2210 (20)	7398 (9)	183 (7)

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

11. Anhang

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

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sb(1)	19 (1)	19 (1)	18 (1)	-2 (1)	10 (1)	-2 (1)
Sb(2)	22 (1)	17 (1)	17 (1)	2 (1)	8 (1)	1 (1)
Sb(3)	18 (1)	17 (1)	25 (1)	-5 (1)	10 (1)	-3 (1)
Sb(4)	17 (1)	20 (1)	21 (1)	-2 (1)	7 (1)	-1 (1)
Sb(5)	20 (1)	21 (1)	17 (1)	-4 (1)	5 (1)	1 (1)
Sb(6)	16 (1)	22 (1)	24 (1)	0 (1)	10 (1)	0 (1)
S(1)	17 (1)	17 (1)	29 (1)	3 (1)	10 (1)	1 (1)
S(2)	18 (1)	35 (1)	21 (1)	-5 (1)	11 (1)	-3 (1)
S(3)	32 (1)	30 (1)	20 (1)	-2 (1)	9 (1)	11 (1)
S(4)	16 (1)	20 (1)	21 (1)	-1 (1)	6 (1)	0 (1)
S(5)	29 (1)	22 (1)	25 (1)	-1 (1)	17 (1)	1 (1)
S(6)	31 (1)	17 (1)	27 (1)	-4 (1)	18 (1)	-5 (1)
S(7)	17 (1)	30 (1)	25 (1)	9 (1)	7 (1)	-1 (1)
S(8)	19 (1)	58 (1)	24 (1)	16 (1)	2 (1)	-6 (1)
S(9)	23 (1)	25 (1)	19 (1)	0 (1)	11 (1)	-3 (1)
S(10)	30 (1)	37 (1)	19 (1)	-1 (1)	9 (1)	15 (1)
Fe(1)	29 (1)	31 (1)	21 (1)	0	7 (1)	0
Fe(2)	16 (1)	22 (1)	19 (1)	3 (1)	8 (1)	2 (1)
N(1)	78 (3)	119 (5)	72 (3)	-66 (3)	60 (2)	-63 (3)
N(2)	35 (2)	44 (2)	30 (2)	10 (1)	13 (1)	-6 (1)
N(3)	39 (2)	101 (4)	100 (4)	-73 (3)	6 (2)	15 (2)
N(4)	33 (1)	27 (2)	40 (2)	8 (1)	21 (1)	4 (1)
N(5)	24 (1)	36 (2)	19 (1)	4 (1)	9 (1)	1 (1)
N(6)	25 (1)	39 (2)	24 (1)	8 (1)	15 (1)	3 (1)
C(1)	76 (3)	126 (6)	56 (3)	-48 (3)	43 (3)	-71 (4)
C(2)	41 (2)	121 (5)	28 (2)	12 (2)	4 (2)	-45 (3)
C(3)	34 (2)	62 (4)	79 (3)	24 (3)	18 (2)	20 (2)
C(4)	54 (3)	73 (5)	101 (5)	-35 (3)	32 (3)	17 (3)
C(5)	35 (2)	24 (2)	49 (2)	-6 (2)	25 (2)	-5 (1)
C(6)	34 (2)	41 (2)	33 (2)	-11 (2)	21 (1)	-9 (1)
C(7)	22 (2)	59 (3)	26 (2)	6 (2)	4 (1)	7 (2)
C(8)	21 (2)	54 (3)	36 (2)	9 (2)	14 (1)	8 (1)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N)	5081	9860	8154	95
H(2N)	5169	8550	8573	95
H(3N)	5766	8223	7593	45
H(4N)	5028	4557	7009	109
H(5N)	4869	5678	6502	109
H(6N)	7490	10597	4790	38
H(7N)	7218	10383	5099	38
H(8N)	7942	7097	6220	32
H(9N)	8116	7174	4637	34
H(10N)	8205	8679	4954	34
H(1A)	5842	9438	8993	98
H(1B)	5769	10149	8364	98
H(2A)	6259	8117	8590	83
H(2B)	5939	6993	8704	83
H(3A)	5859	5149	7892	74
H(3B)	6161	6108	7685	74
H(4A)	5626	4643	6859	94
H(4B)	5555	6437	6707	94
H(5A)	7808	11592	5819	41
H(5B)	8132	10635	5651	41
H(6A)	8182	9657	6570	41
H(6B)	7660	9362	6240	41
H(7A)	8629	6965	6445	47
H(7B)	8609	8640	6179	47
H(8A)	8775	7096	5579	44
H(8B)	8424	5821	5527	44

Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungsabstände [\AA]

Fe(1) - N(1)	2.203 (4)	Fe(1) - N(2)	2.185 (3)
Fe(1) - N(3)	2.236 (4)	Fe(2) - N(4)	2.257 (3)
Fe(2) - N(5)	2.228 (3)	Fe(2) - N(6)	2.187 (3)
N(1) - C(1)	1.473 (6)	N(2) - C(2)	1.464 (6)
N(2) - C(3)	1.452 (6)	N(3) - C(4)	1.509 (7)
N(4) - C(5)	1.472 (5)	N(5) - C(7)	1.493 (4)
N(5) - C(6)	1.460 (5)	N(6) - C(8)	1.473 (4)
C(1) - C(2)	1.487 (10)	C(3) - C(4)	1.486 (8)
C(5) - C(6)	1.511 (5)	C(7) - C(8)	1.498 (5)

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

N(1) - Fe(1) - N(1a)	101.2 (3)	N(1) - Fe(1) - N(2)	78.50 (15)
N(1)a - Fe(1) - N(2)	98.24 (15)	N(1) - Fe(1) - N(3)	156.18 (17)
N(1)a - Fe(1) - N(3)	87.9 (2)	N(2) - Fe(1) - N(2a)	174.93 (19)
N(2)a - Fe(1) - N(3)	105.16 (14)	N(2) - Fe(1) - N(3)	78.44 (14)
N(3) - Fe(1) - N(3a)	92.5 (4)	N(4)a - Fe(2) - N(4)	180.000 (1)
N(4) - Fe(2) - N(5)	78.37 (11)	N(4)a - Fe(2) - N(5)	101.63 (11)
N(4) - Fe(2) - N(6)	91.42 (11)	N(4)a - Fe(2) - N(6)	88.58 (11)
N(5)a - Fe(2) - N(5)	180	N(5) - Fe(2) - N(6)	78.02 (10)
N(5)a - Fe(2) - N(6)	101.98 (10)	N(6)a - Fe(2) - N(6)	180
C(1) - N(1) - Fe(1)	110.7 (3)	C(2) - N(2) - Fe(1)	107.5 (3)
C(3) - N(2) - Fe(1)	108.8 (3)	C(4) - N(3) - Fe(1)	108.5 (3)
C(6) - N(5) - Fe(2)	108.1 (2)	C(7) - N(5) - Fe(2)	110.1 (2)
C(5) - N(4) - Fe(2)	108.5 (2)	C(8) - N(6) - Fe(2)	106.22 (19)
N(1) - C(1) - C(2)	110.6 (4)	N(2) - C(2) - C(1)	109.7 (4)
C(3) - N(2) - C(2)	117.9 (4)	N(2) - C(3) - C(4)	109.8 (4)
C(3) - C(4) - N(3)	108.3 (5)	N(4) - C(5) - C(6)	108.8 (3)
N(5) - C(6) - C(5)	110.5 (3)	C(6) - N(5) - C(7)	111.8 (3)
N(5) - C(7) - C(8)	113.2 (3)	N(6) - C(8) - C(7)	109.8 (3)

Tab. 6

H...S-Bindungen:

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N1-H1N	0.900	2.361	161.21	3.226	O [-x+1, y+1, -z+3/2]
N1-H2N	0.900	2.573	158.67	3.427	S9 [-x+1, y, -z+3/2]
N2-H3N	0.910	2.460	175.46	3.368	S8
N3-H4N	0.900	2.185	157.36	3.036	O
N3-H5N	0.900	2.792	160.47	3.652	S3 [-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H6N	0.900	2.553	149.54	3.360	S2 [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N5-H8N	0.910	2.740	153.55	3.578	S7 [-x+3/2, y-1/2, -z+3/2]
N5-H8N	0.910	2.922	131.21	3.588	S1
N6-H9N	0.900	2.830	131.61	3.493	S1 [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N6-H9N	0.900	2.898	121.13	3.451	S4 [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N6-H10N	0.900	2.959	149.17	3.760	S2 [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]

Tab. 7

Bindungsabstände [Å]

Sb(1) - S(1)	2.4562 (7)	Sb(1) - S(4)	2.4331 (8)
Sb(1) - S(6)	2.5023 (8)	Sb(2) - S(1)	2.4405 (8)
Sb(2) - S(2)	2.4560 (8)	Sb(2) - S(7a)	2.5014 (8)
Sb(3) - S(2)	2.4725 (7)	Sb(3) - S(3)	2.4691 (9)
Sb(3) - S(5)	2.3920 (8)	Sb(4) - S(3)	2.5075 (8)
Sb(4) - S(4)	2.4594 (8)	Sb(4) - S(10a)	2.4491 (8)
Sb(5) - S(6)	2.4283 (8)	Sb(5) - S(7)	2.5209 (8)
Sb(5) - S(8)	2.3976 (8)	Sb(6) - S(8)	2.7111 (9)
Sb(6) - S(9)	2.4131 (8)	Sb(6) - S(9a)	2.7522 (8)
Sb(6) - S(10)	2.4824 (8)		

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(4)	98.88 (3)	S(1) - Sb(1) - S(6)	81.83 (3)
S(4) - Sb(1) - S(6)	86.15 (3)	S(1) - Sb(2) - S(2)	99.76 (3)
S(1) - Sb(2) - S(7a)	88.63 (3)	S(2) - Sb(2) - S(7a)	87.63 (2)
S(2) - Sb(3) - S(3)	95.86 (3)	S(2) - Sb(3) - S(5)	96.51 (3)
S(3) - Sb(3) - S(5)	98.40 (3)	S(3) - Sb(4) - S(4)	94.93 (3)
S(3) - Sb(4) - S(10a)	85.50 (3)	S(4) - Sb(4) - S(10a)	92.37 (3)
S(6) - Sb(5) - S(7)	92.97 (3)	S(6) - Sb(5) - S(8)	101.38 (3)
S(7) - Sb(5) - S(8)	91.26 (3)	S(8) - Sb(6) - S(9)	89.44 (3)
S(8) - Sb(6) - S(9a)	177.81 (2)	S(8) - Sb(6) - S(10)	88.38 (3)
S(9) - Sb(6) - S(9a)	88.87 (3)	S(9) - Sb(6) - S(10)	95.55 (3)
S(9a) - Sb(6) - S(10)	90.41 (3)		
Sb(1) - S(1) - Sb(2)	106.50 (3)	Sb(2) - S(2) - Sb(3)	97.65 (3)
Sb(3) - S(3) - Sb(4)	97.88 (3)	Sb(1) - S(4) - Sb(4)	103.58 (3)
Sb(1) - S(6) - Sb(5)	98.79 (3)	Sb(2a) - S(7) - Sb(5)	99.19 (3)
Sb(5) - S(8) - Sb(6)	106.75 (3)	Sb(6) - S(9) - Sb(6a)	91.13 (3)
Sb(4a) - S(10) - Sb(6)	101.67 (3)		

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:	
Verbindung:	$[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$
Kristall-Farbe, -Habitus:	dunkel grüne Kristalle
Kristallformat:	0.3 mm · 0.02 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	1153.83 g/mol
Raumgruppe:	monoklin $P2_1/c$ - Nr.:14
Berechnete Dichte:	2.319 g/cm ³
F(000):	2200
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 92 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $30^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$ $a = 17.936(4) \text{ \AA}$ $b = 13.442(3) \text{ \AA}$ $c = 14.000(3) \text{ \AA}$ $\beta = 101.73(3)^\circ$ $V = 3305.0(11) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Datensammlung	
Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von $21^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $-25 \leq h \leq 24$ $-12 \leq k \leq 18$ $0 \leq l \leq 19$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1.0 s / max.: 6.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.20 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Reflexe:	18205 gemessene Reflexe 9659 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 9659 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 7932 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	27.72
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0198$
Absorptionskorrektur:	Psiscan mit X-Red / X-Shape; $T_{\text{min.}}$: 0.2767, $T_{\text{max.}}$: 0.4303; $\mu = 4.729 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 4 Sb-, 2 Co-, 8 S-, 8 N, 12 C-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 36 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 307 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	31.4
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 [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C methylen}, \text{C}_{\text{N-H}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome

11. Anhang

LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0270 \cdot P)^2 + 1.67 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.003 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.25 / Min.: -0.76 e/Å ³	
R1 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0236
R1 für alle Reflexe		= 0.0369
wR2 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0521
wR2 für alle Reflexe		= 0.0550
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.037
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.037
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	8584 (1)	3202 (1)	9501 (1)	35 (1)
Sb(2)	9352 (1)	851 (1)	10492 (1)	37 (1)
Sb(3)	3809 (1)	3219 (1)	6882 (1)	35 (1)
Sb(4)	4484 (1)	3943 (1)	9324 (1)	36 (1)
S(1)	9319 (1)	4165 (1)	8597 (1)	36 (1)
S(2)	8753 (1)	1517 (1)	8894 (1)	40 (1)
S(3)	9387 (1)	2805 (1)	11042 (1)	41 (1)
S(4)	9307 (1)	-887 (1)	9476 (1)	38 (1)
S(5)	4380 (1)	3495 (1)	5514 (1)	34 (1)
S(6)	4787 (1)	2470 (1)	8084 (1)	53 (1)
S(7)	4003 (1)	4823 (1)	7755 (1)	32 (1)
S(8)	5806 (1)	4374 (1)	9705 (1)	44 (1)
Co(1)	10601 (1)	3662 (1)	8868 (1)	28 (1)
Co(2)	5700 (1)	3697 (1)	6109 (1)	28 (1)
N(1)	10983 (1)	3645 (2)	10361 (2)	33 (1)
N(2)	11847 (1)	3267 (2)	8976 (2)	34 (1)
N(3)	10950 (1)	4807 (2)	8039 (2)	40 (1)
N(4)	10506 (1)	2213 (2)	8345 (2)	37 (1)
N(5)	5784 (1)	4828 (2)	7151 (2)	38 (1)
N(6)	5939 (1)	4023 (2)	4748 (2)	39 (1)
N(7)	6987 (1)	3930 (2)	6508 (2)	33 (1)
N(8)	6058 (1)	2308 (2)	6644 (2)	42 (1)
C(1)	11765 (2)	3271 (2)	10698 (2)	38 (1)
C(2)	12250 (2)	3531 (2)	9969 (2)	41 (1)
C(3)	12123 (2)	3868 (3)	8238 (2)	49 (1)
C(4)	11788 (2)	4895 (3)	8173 (2)	50 (1)
C(5)	11194 (2)	1872 (2)	8031 (2)	49 (1)
C(6)	11880 (2)	2189 (2)	8777 (2)	47 (1)
C(7)	7333 (2)	2937 (2)	6732 (2)	45 (1)
C(8)	6835 (2)	2313 (2)	7238 (2)	48 (1)
C(9)	6754 (2)	3940 (3)	4725 (2)	53 (1)
C(10)	7203 (2)	4385 (3)	5641 (2)	50 (1)
C(11)	6519 (2)	5344 (2)	7312 (2)	45 (1)
C(12)	7145 (2)	4587 (2)	7363 (2)	43 (1)

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

11. Anhang

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

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sb(1)	26 (1)	39 (1)	39 (1)	0 (1)	3 (1)	6 (1)
Sb(2)	30 (1)	43 (1)	38 (1)	11 (1)	6 (1)	-3 (1)
Sb(3)	34 (1)	36 (1)	36 (1)	-8 (1)	9 (1)	-11 (1)
Sb(4)	40 (1)	42 (1)	27 (1)	5 (1)	8 (1)	3 (1)
S(1)	31 (1)	34 (1)	42 (1)	4 (1)	2 (1)	7 (1)
S(2)	41 (1)	36 (1)	36 (1)	-2 (1)	-5 (1)	1 (1)
S(3)	44 (1)	47 (1)	30 (1)	-4 (1)	3 (1)	1 (1)
S(4)	28 (1)	36 (1)	47 (1)	6 (1)	1 (1)	-4 (1)
S(5)	30 (1)	43 (1)	26 (1)	-5 (1)	2 (1)	1 (1)
S(6)	83 (1)	37 (1)	38 (1)	4 (1)	10 (1)	19 (1)
S(7)	36 (1)	28 (1)	29 (1)	0 (1)	3 (1)	3 (1)
S(8)	37 (1)	59 (1)	34 (1)	-7 (1)	2 (1)	11 (1)
Co(1)	28 (1)	31 (1)	24 (1)	0 (1)	4 (1)	3 (1)
Co(2)	26 (1)	28 (1)	27 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
N(1)	34 (1)	39 (1)	27 (1)	-4 (1)	7 (1)	-1 (1)
N(2)	31 (1)	41 (1)	30 (1)	5 (1)	9 (1)	4 (1)
N(3)	46 (1)	38 (1)	37 (1)	9 (1)	8 (1)	3 (1)
N(4)	39 (1)	39 (1)	31 (1)	-5 (1)	5 (1)	-1 (1)
N(5)	31 (1)	43 (1)	38 (1)	-9 (1)	5 (1)	4 (1)
N(6)	41 (1)	44 (1)	29 (1)	1 (1)	2 (1)	-2 (1)
N(7)	26 (1)	36 (1)	35 (1)	1 (1)	3 (1)	2 (1)
N(8)	40 (1)	34 (1)	50 (1)	5 (1)	1 (1)	1 (1)
C(1)	32 (1)	49 (2)	30 (1)	4 (1)	1 (1)	-2 (1)
C(2)	29 (1)	54 (2)	39 (1)	7 (1)	2 (1)	-4 (1)
C(3)	38 (1)	71 (2)	43 (2)	14 (2)	19 (1)	2 (1)
C(4)	48 (2)	56 (2)	46 (2)	18 (1)	11 (1)	-9 (1)
C(5)	58 (2)	45 (2)	47 (2)	-14 (1)	19 (2)	4 (1)
C(6)	43 (2)	48 (2)	55 (2)	-1 (1)	17 (1)	15 (1)
C(7)	34 (1)	47 (2)	51 (2)	-4 (1)	1 (1)	15 (1)
C(8)	50 (2)	36 (2)	52 (2)	9 (1)	-7 (1)	9 (1)
C(9)	49 (2)	75 (2)	39 (2)	8 (2)	18 (1)	12 (2)
C(10)	32 (1)	68 (2)	53 (2)	11 (2)	15 (1)	-3 (1)
C(11)	40 (1)	35 (1)	55 (2)	-10 (1)	1 (1)	-4 (1)
C(12)	30 (1)	44 (2)	49 (2)	-8 (1)	-7 (1)	-3 (1)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N1)	10664	3266	10627	40
H(2N1)	10958	4269	10588	40
H(1N3)	10760	5388	8204	48
H(2N3)	10752	4696	7404	48
H(1N4)	10108	2175	7837	44
H(2N4)	10410	1805	8816	44
H(1N5)	5718	4565	7719	45
H(2N5)	5409	5273	6955	45
H(1N6)	5781	4646	4579	47
H(2N6)	5674	3605	4303	47
H(1N8)	6039	1886	6140	51
H(2N8)	5735	2080	7009	51
H(1C)	11754	2554	10777	45
H(1D)	11984	3562	11326	45
H(2A)	12361	4237	10002	49
H(2B)	12728	3172	10127	49
H(3A)	11985	3544	7608	59
H(3B)	12673	3913	8408	59
H(4A)	11989	5263	8765	60
H(4B)	11919	5249	7626	60
H(5A)	11216	2157	7401	59
H(5B)	11186	1153	7968	59
H(6A)	11898	1820	9377	57
H(6B)	12339	2041	8539	57
H(7A)	7833	3007	7148	54
H(7B)	7392	2613	6133	54
H(8A)	7031	1639	7319	58
H(8B)	6832	2586	7878	58
H(9A)	6861	4291	4162	64
H(9B)	6892	3247	4677	64
H(10A)	7742	4280	5668	60
H(10B)	7111	5096	5642	60
H(11A)	6594	5719	7916	54
H(11B)	6529	5806	6782	54
H(12A)	7627	4925	7388	52
H(12B)	7186	4195	7953	52

Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]

Sb(1)	-	S(1)	2.3860(9)	Sb(1)	-	S(2)	2.4595(9)
Sb(1)	-	S(3)	2.398(1)	Sb(2)	-	S(2)	2.446(1)
Sb(2)	-	S(3)	2.7340(9)	Sb(2)	-	S(4)a	2.3973(8)
Sb(2)	-	S(4)	2.7285(9)	Sb(3)	-	S(5)	2.3775(9)
Sb(3)	-	S(6)	2.392(1)	Sb(3)	-	S(7)	2.4680(8)
Sb(4)	-	S(6)	2.7599(9)	Sb(4)	-	S(7)	2.4885(8)
Sb(4)	-	S(8)	2.3934(9)	Sb(4)	-	S(8)a	2.7427(9)
Co(1)	-	N(1)	2.063(2)	Co(1)	-	N(2)	2.273(2)
Co(1)	-	N(3)	2.098(2)	Co(1)	-	N(4)	2.077(2)
Co(1)	-	S(1)	2.3521(9)	Co(2)	-	N(5)	2.091(2)
Co(2)	-	N(6)	2.083(2)	Co(2)	-	N(7)	2.283(2)
Co(2)	-	N(8)	2.065(2)	Co(2)	-	S(5)	2.3598(9)
N(1)	-	C(1)	1.475(3)	N(2)	-	C(2)	1.474(4)
N(2)	-	C(3)	1.473(3)	N(2)	-	C(6)	1.479(4)
N(3)	-	C(4)	1.481(4)	N(4)	-	C(5)	1.465(4)
N(5)	-	C(11)	1.466(4)	N(6)	-	C(9)	1.473(4)
N(7)	-	C(7)	1.479(4)	N(7)	-	C(10)	1.479(4)
N(7)	-	C(12)	1.469(4)	N(8)	-	C(8)	1.471(4)
C(1)	-	C(2)	1.509(4)	C(3)	-	C(4)	1.501(5)
C(5)	-	C(6)	1.505(5)	C(7)	-	C(8)	1.502(5)
C(9)	-	C(10)	1.494(5)	C(11)	-	C(12)	1.506(4)

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	101.33	(3)	S(1) - Sb(1) - S(3)	107.60	(3)
S(2) - Sb(1) - S(3)	90.71	(3)	S(2) - Sb(2) - S(3)	83.51	(3)
S(2) - Sb(2) - S(4a)	105.18	(4)	S(2) - Sb(2) - S(4)	82.86	(3)
S(3) - Sb(2) - S(4)	165.05	(2)	S(3) - Sb(2) - S(4a)	90.55	(3)
S(4a) - Sb(2) - S(4)	87.14	(3)	S(5) - Sb(3) - S(6)	104.96	(3)
S(5) - Sb(3) - S(7)	102.86	(2)	S(6) - Sb(3) - S(7)	90.57	(3)
S(6) - Sb(4) - S(7)	82.14	(3)	S(6) - Sb(4) - S(8)	90.04	(3)
S(6) - Sb(4) - S(8a)	170.12	(2)	S(7) - Sb(4) - S(8)	103.41	(4)
S(7) - Sb(4) - S(8a)	88.81	(3)	S(8) - Sb(4) - S(8a)	88.19	(3)
Sb(2) - S(2) - Sb(1)	94.74	(3)	Sb(1) - S(3) - Sb(2)	89.14	(2)
Sb(2)a - S(4) - Sb(2)	92.86	(3)	Sb(3) - S(6) - Sb(2)	86.00	(3)
Sb(3) - S(7) - Sb(4)	90.62	(3)	Sb(4) - S(8) - Sb(4)a	91.81	(3)
N(1) - Co(1) - N(2)	79.10	(9)	N(1) - Co(1) - N(3)	119.60	(10)
N(1) - Co(1) - N(4)	109.49	(9)	N(2) - Co(1) - N(3)	78.94	(9)
N(2) - Co(1) - N(4)	79.22	(9)	N(3) - Co(1) - N(4)	120.33	(10)
N(5) - Co(2) - N(6)	119.07	(10)	N(5) - Co(2) - N(7)	78.67	(8)
N(5) - Co(2) - N(8)	115.59	(10)	N(6) - Co(2) - N(7)	78.98	(9)
N(6) - Co(2) - N(8)	114.53	(10)	N(7) - Co(2) - N(8)	79.13	(9)
N(1) - Co(1) - S(1)	106.20	(7)	N(2) - Co(1) - S(1)	173.66	(6)
N(3) - Co(1) - S(1)	95.25	(7)	N(4) - Co(1) - S(1)	101.86	(7)
N(5) - Co(2) - S(5)	104.79	(7)	N(6) - Co(2) - S(5)	94.53	(7)
N(7) - Co(2) - S(5)	173.51	(6)	N(8) - Co(2) - S(5)	103.86	(7)
C(1) - N(1) - Co(1)	115.19	(16)	N(1) - C(1) - C(2)	110.3	(2)
N(2) - C(2) - C(1)	110.1	(2)	C(3) - N(2) - C(2)	111.1	(2)
C(3) - N(2) - C(6)	111.9	(2)	C(2) - N(2) - C(6)	112.4	(2)
C(3) - N(2) - Co(1)	106.93	(17)	C(2) - N(2) - Co(1)	107.02	(16)
C(6) - N(2) - Co(1)	107.05	(17)	N(2) - C(3) - C(4)	111.1	(2)
N(3) - C(4) - C(3)	108.5	(3)	C(4) - N(3) - Co(1)	113.42	(18)
C(5) - N(4) - Co(1)	112.68	(18)	N(4) - C(5) - C(6)	108.9	(2)
N(2) - C(6) - C(5)	110.5	(2)	Co(1) - S(1) - Sb(1)	112.66	(3)
C(11) - N(5) - Co(2)	112.73	(18)	N(5) - C(11) - C(12)	109.0	(2)
N(7) - C(12) - C(11)	110.4	(2)	C(12) - N(7) - C(10)	112.4	(2)
C(12) - N(7) - C(7)	111.5	(2)	C(10) - N(7) - C(7)	112.2	(2)
C(12) - N(7) - Co(2)	107.50	(16)	C(10) - N(7) - Co(2)	106.08	(16)
C(7) - N(7) - Co(2)	106.74	(17)	N(7) - C(7) - C(8)	109.9	(2)
N(8) - C(8) - C(7)	108.8	(2)	C(8) - N(8) - Co(2)	112.90	(18)
C(9) - N(6) - Co(2)	113.22	(18)	N(7) - C(10) - C(9)	110.7	(3)
N(6) - C(9) - C(10)	108.3	(2)	Co(2) - S(5) - Sb(3)	107.37	(3)

Tab. 6

H...S-Bindungen:

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N1-H2N1	0.900	2.492	167.46	3.376	S1 [-x+2, -y+1, -z+2]
N1-H1N1	0.900	2.551	154.95	3.388	S3
N3-H2N3	0.900	2.727	158.61	3.580	S4 [-x+2, y+1/2, -z+3/2]
N3-H1N3	0.900	2.684	163.54	3.556	S3 [-x+2, -y+1, -z+2]
N4-H2N4	0.900	2.647	156.29	3.490	S4 [-x+2, -y, -z+2]
N4-H2N4	0.900	3.021	116.09	3.511	S2
N4-H1N4	0.900	2.583	158.05	3.434	S3 [x, -y+1/2, z-1/2]
N5-H2N5	0.900	2.974	137.99	3.692	S6 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N5-H2N5	0.900	3.022	112.52	3.468	S7
N5-H1N5	0.900	2.765	159.12	3.620	S8
N8-H2N8	0.900	2.543	148.19	3.342	S6
N8-H1N8	0.900	2.597	172.60	3.491	S8 [x, -y+1/2, z-1/2]
N6-H2N6	0.900	2.535	173.25	3.430	S6 [x, -y+1/2, z-1/2]
N6-H1N6	0.900	2.516	164.67	3.392	S5 [-x+1, -y+1, -z+1]

11. Anhang

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$
Kristall-Farbe, -Habitus:	violett Polyeder
Kristallformat:	0.3 mm · 0.02 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	1295.15 g/mol
Raumgruppe:	triclin P-1 IT.-Nr.:2
Berechnete Dichte:	1.483 g/cm ³
F(000):	662
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 128 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 60.04^\circ$
	a = 7.5259 (15) Å
	b = 14.250 (3) Å
	c = 14.565 (3) Å
	$\alpha = 111.79 (3)^\circ$
	$\beta = 90.72 (3)^\circ$
	$\gamma = 90.92 (3)^\circ$
	V = 1449.7 (5) Å ³
	Z = 1

Datensammlung

Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	13 Reflexe im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
	$0 \leq h \leq 10$
	$-20 \leq k \leq 20$
	$-20 \leq l \leq 20$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1.0 s / max.: 6.0 s ($1 \leq l / \sigma(l) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.20 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°
Strukturlösung und Verfeinerung:	

Reflexe:	8715 gemessene Reflexe
	8127 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	8127 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	6772 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 27.72

$$R_{\text{int}}: \frac{\sum |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}|}{[\sum F_o^2]} = 0.0212$$

Absorptionskorrektur: Psiscan mit X-Red / X-Shape; $T_{\text{min}}: 0.2820$, $T_{\text{max}}: 0.3905$; $\mu = 2.2 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:

1 Sb-, 3 Ni-, 4 S-, 9 N, 12 C-Atome anisotrope Auslenkungsparameter

39 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter

262 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 25.8

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.

11. Anhang

Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0686 \cdot P)^2 + 1.7986 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.003 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.33 / Min.: -1.20 e/Å ³	
R1 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0329
R1 für alle Reflexe		= 0.0472
wR2 für Fo>4σ(Fo)		= 0.1225
wR2 für alle Reflexe		= 0.1280
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.161
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.161
Restraints		1

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	8572 (1)	8059 (1)	2005 (1)	27 (1)
S(1)	9973 (1)	9585 (1)	2988 (1)	37 (1)
S(2)	5946 (1)	8429 (1)	1371 (1)	41 (1)
S(3)	10320 (2)	7169 (1)	674 (1)	42 (1)
S(4)	7933 (2)	7096 (1)	2946 (1)	43 (1)
Ni(1)	10000	10000	0	35 (1)
Ni(2)	5000	5000	0	28 (1)
Ni(3)	5000	0	5000	34 (1)
N(1)	12022 (5)	9615 (3)	833 (3)	50 (1)
N(2)	11114 (5)	11467 (3)	720 (3)	45 (1)
N(3)	8382 (6)	10493 (3)	1277 (3)	51 (1)
N(4)	7465 (4)	4946 (2)	720 (3)	37 (1)
N(5)	4150 (5)	3966 (2)	631 (3)	36 (1)
N(6)	4024 (5)	6083 (2)	1346 (3)	37 (1)
N(7)	2848 (5)	909 (3)	4900 (3)	47 (1)
N(8)	6372 (6)	792 (3)	4265 (3)	51 (1)
N(9)	6038 (5)	1200 (3)	6289 (3)	48 (1)
C(1)	13094 (9)	10491 (5)	1335 (7)	89 (3)
C(2)	12910 (8)	11351 (5)	1065 (6)	76 (2)
C(3)	9931 (9)	12070 (4)	1497 (5)	69 (2)
C(4)	8810 (2)	11567 (9)	1974 (11)	63 (3)
C(4')	8247 (16)	11535 (8)	1490 (9)	50 (2)
C(5)	7156 (6)	4448 (3)	1421 (3)	43 (1)
C(6)	5737 (6)	3619 (3)	1006 (4)	44 (1)
C(7)	2791 (7)	4464 (3)	1355 (4)	47 (1)
C(8)	3257 (7)	5571 (4)	1969 (4)	49 (1)
C(9)	3409 (8)	1588 (5)	4414 (4)	62 (1)
C(10)	4989 (10)	1153 (5)	3756 (5)	71 (2)
C(11)	7575 (8)	1549 (5)	4978 (5)	68 (2)
C(12)	6804 (7)	1999 (4)	6004 (4)	61 (1)

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

11. Anhang

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

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sb(1)	26 (1)	22 (1)	28 (1)	5 (1)	1 (1)	0 (1)
S(1)	36 (1)	30 (1)	36 (1)	5 (1)	-6 (1)	-8 (1)
S(2)	29 (1)	37 (1)	55 (1)	14 (1)	-7 (1)	0 (1)
S(3)	45 (1)	36 (1)	43 (1)	11 (1)	15 (1)	14 (1)
S(4)	58 (1)	34 (1)	37 (1)	13 (1)	2 (1)	-7 (1)
Ni(1)	30 (1)	35 (1)	47 (1)	23 (1)	-7 (1)	-6 (1)
Ni(2)	28 (1)	20 (1)	34 (1)	6 (1)	1 (1)	0 (1)
Ni(3)	27 (1)	37 (1)	29 (1)	1 (1)	0 (1)	1 (1)
N(1)	39 (2)	57 (2)	68 (3)	39 (2)	-8 (2)	-3 (2)
N(2)	50 (2)	41 (2)	52 (2)	27 (2)	-10 (2)	-12 (2)
N(3)	46 (2)	51 (2)	61 (3)	29 (2)	-1 (2)	-7 (2)
N(4)	32 (2)	25 (1)	48 (2)	8 (1)	-2 (1)	1 (1)
N(5)	41 (2)	24 (1)	39 (2)	6 (1)	1 (1)	-6 (1)
N(6)	36 (2)	25 (1)	43 (2)	4 (1)	3 (1)	1 (1)
N(7)	38 (2)	52 (2)	38 (2)	2 (2)	-4 (2)	8 (2)
N(8)	50 (2)	49 (2)	49 (2)	9 (2)	17 (2)	6 (2)
N(9)	36 (2)	51 (2)	39 (2)	-6 (2)	0 (2)	3 (2)
C(1)	55 (3)	72 (4)	148 (7)	51 (5)	-56 (4)	-18 (3)
C(2)	56 (3)	73 (4)	108 (5)	49 (4)	-34 (3)	-32 (3)
C(3)	84 (4)	42 (3)	68 (4)	6 (3)	8 (3)	-10 (3)
C(4)	84 (10)	37 (5)	67 (8)	16 (6)	26 (7)	11 (6)
C(4')	56 (6)	43 (5)	51 (6)	16 (5)	5 (5)	17 (4)
C(5)	47 (2)	34 (2)	46 (2)	13 (2)	-9 (2)	3 (2)
C(6)	53 (3)	29 (2)	52 (2)	17 (2)	-3 (2)	0 (2)
C(7)	48 (2)	37 (2)	53 (3)	12 (2)	12 (2)	-9 (2)
C(8)	55 (3)	42 (2)	43 (2)	6 (2)	13 (2)	0 (2)
C(9)	69 (4)	61 (3)	56 (3)	20 (3)	-4 (3)	19 (3)
C(10)	94 (5)	74 (4)	51 (3)	29 (3)	17 (3)	19 (3)
C(11)	52 (3)	54 (3)	87 (4)	12 (3)	18 (3)	-11 (2)
C(12)	48 (3)	44 (3)	67 (3)	-6 (2)	-3 (2)	-3 (2)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N)	11523	9389	1272	60
H(2N)	12693	9122	426	60
H(1A)	14327	10294	1248	107
H(1B)	12859	10704	2036	107
H(2A)	13741	11300	545	91
H(2B)	13232	11955	1632	91
H(3N)	11211	11766	268	54
H(3A)	10661	12567	2006	83
H(3B)	9165	12438	1215	83
H(4A)	7723	11935	2173	76
H(4B)	9417	11557	2563	76
H(4C)	7713	11844	2133	61
H(4D)	7448	11629	1006	61
H(4N)	7234	10451	1082	61
H(5N)	8523	10074	1606	61
H(6N)	8260	4600	270	44
H(7N)	7904	5576	1042	44
H(5A)	6775	4940	2045	52
H(5B)	8252	4158	1540	52
H(6A)	6234	3056	474	53
H(6B)	5388	3379	1521	53
H(8N)	3630	3423	146	43
H(7A)	2638	4101	1796	57
H(7B)	1668	4429	1008	57
H(8A)	2194	5916	2278	59
H(8B)	4104	5607	2489	59
H(9N)	4919	6502	1680	45
H(10N)	3188	6456	1204	45
H(11N)	1940	510	4554	56
H(12N)	2467	1273	5510	56
H(9A)	3739	2243	4908	75
H(9B)	2432	1679	4016	75
H(10A)	4577	597	3168	85
H(10B)	5503	1670	3549	85
H(13N)	7048	345	3795	62
H(11A)	7825	2088	4739	82
H(11B)	8691	1234	5019	82
H(12A)	7732	2362	6477	73
H(12B)	5892	2475	6010	73
H(14N)	5162	1450	6722	58
H(15N)	6878	961	6585	58

Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungsabstände [\AA]

Sb(1) - S(1)	2.3386(13)	Sb(1) - S(2)	2.3210 (12)
Sb(1) - S(3)	2.3216(14)	Sb(1) - S(4)	2.3201 (12)

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(1) - Sb(1) - S(2)	108.09 (5)	S(1) - Sb(1) - S(3)	110.81 (5)
S(1) - Sb(1) - S(4)	110.23 (4)	S(2) - Sb(1) - S(3)	107.48 (5)
S(2) - Sb(1) - S(4)	109.41 (5)	S(3) - Sb(1) - S(4)	110.73 (5)

11. Anhang

Tab. 6

H...S-Bindungen:

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A	
N1-H1N	0.900	2.693	155.02	3.529	S1	
N2-H3N	0.910	2.661	147.86	3.465	S3	[-x+2, -y+2, -z]
N4-H6N	0.900	2.634	146.22	3.419	S3	[-x+2, -y+1, -z]
N5-H8N	0.910	2.768	147.75	3.571	S2	[-x+1, -y+1, -z]
N6-H9N	0.900	2.817	155.58	3.655	S4	
N6-H10N	0.900	2.627	167.17	3.510	S3	[x-1, y, z]
N7-H11N	0.900	2.598	155.26	3.436	S1	[x-1, y-1, z]
N7-H12N	0.900	2.590	155.06	3.427	S4	[-x+1, -y+1, -z+1]
N8-H13N	0.910	2.569	155.04	3.415	S1	[x, y-1, z]
N9-H15N	0.900	2.643	160.08	3.503	S1	[-x+2, -y+1, -z+1]

Tab. 7

Bindungsabstände [Å]

Ni(1) - N(1)	2.136 (4)	Ni(1) - N(2)	2.114 (4)
Ni(1) - N(3)	2.133 (5)	Ni(2) - N(4)	2.136 (3)
Ni(2) - N(5)	2.102 (3)	Ni(2) - N(6)	2.143 (3)
Ni(3) - N(7)	2.127 (4)	Ni(3) - N(8)	2.091 (4)
Ni(3) - N(9)	2.144 (4)	N(1) - C(1)	1.421 (7)
C(1) - C(2)	1.429 (9)	C(2) - N(2)	1.469 (7)
N(2) - C(3)	1.463 (7)	C(3) - C(4)	1.438 (14)
C(3) - C(4')	1.467 (14)	C(4) - N(3)	1.517 (13)
C(4') - N(3)	1.405 (12)	N(4) - C(5)	1.461 (6)
C(5) - C(6)	1.521 (6)	C(6) - N(5)	1.473 (6)
N(5) - C(7)	1.469 (6)	C(7) - C(8)	1.529 (6)
C(8) - N(6)	1.475 (6)	N(7) - C(9)	1.455 (7)
C(9) - C(10)	1.525 (9)	C(10) - N(8)	1.475 (8)
N(8) - C(11)	1.475 (7)	C(11) - C(12)	1.518 (8)
C(12) - N(9)	1.462 (8)		

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

N(1)a - Ni(1) - N(1)	180.0	(0)	N(1) - Ni(1) - N(2)	82.43	(16)
N(1)- Ni(1) - N(2a)	97.57	(16)	N(1) - Ni(1) - N(3)	89.56	(18)
N(1) - Ni(1) - N(3a)	90.44	(18)	N(2a) - Ni(1) - N(2)	180.000	(1)
N(2a) - Ni(1) - N(3)	99.04	(17)	N(2) - Ni(1) - N(3)	80.96	(16)
N(3a) - Ni(1) - N(3)	180.000	(1)	N(4a) - Ni(2) - N(4)	180.0	
N(4) - Ni(2) - N(5)	83.32	(14)	N(4) - Ni(2) - N(5a)	96.68	(14)
N(4) - Ni(2) - N(6)	90.67	(14)	N(4) - Ni(2) - N(6a)	89.33	(14)
N(5) - Ni(2) - N(6)	82.76	(13)	N(5a) - Ni(2) - N(6)	97.24	(13)
N(6) - Ni(2) - N(6a)	180.0		N(7) - Ni(3) - N(7a)	180.0	
N(7) - Ni(3) - N(8)	83.40	(17)	N(7) - Ni(3) - N(8a)	96.60	(17)
N(7a) - Ni(3) - N(9)	89.16	(16)	N(7) - Ni(3) - N(9)	90.84	(16)
N(8a) - Ni(3) - N(8)	180.0		N(8a) - Ni(3) - N(9)	97.19	(17)
N(8) - Ni(3) - N(9)	82.81	(17)	N(9) - Ni(3) - N(9a)	180.0	
C(1) - N(1) - Ni(1)	108.6	(3)	C(2) - N(2) - Ni(1)	107.3	(3)
C(3) - N(2) - Ni(1)	109.7	(3)	C(4) - N(3) - Ni(1)	113.3	(5)
C(4') - N(3) - Ni(1)	103.0	(6)			
C(5) - N(4) - Ni(2)	108.7	(3)	C(6) - N(5) - Ni(2)	107.8	(3)
C(7) - N(5) - Ni(2)	107.2	(3)	C(8) - N(6) - Ni(2)	110.7	(3)
C(9) - N(7) - Ni(3)	110.2	(3)	C(10) - N(8) - Ni(3)	105.4	(4)
C(11) - N(8) - Ni(3)	108.9	(4)	C(12) - N(9) - Ni(3)	109.5	(3)
N(1) - C(1) - C(2)	118.6	(5)	C(1) - C(2) - N(2)	114.2	(5)
C(3) - N(2) - C(2)	114.8	(5)	C(4) - C(3) - N(2)	119.0	(6)
C(4) - C(3) - C(4')	32.2	(7)	N(2) - C(3) - C(4')	112.2	(6)
C(3) - C(4) - N(3)	110.3	(9)	N(3) - C(4') - C(3)	115.3	(8)
C(4') - N(3) - C(4)	31.7	(6)	N(4) - C(5) - C(6)	109.8	(4)
N(5) - C(6) - C(5)	112.6	(3)	C(7) - N(5) - C(6)	116.9	(4)
N(5) - C(7) - C(8)	113.1	(4)	N(6) - C(8) - C(7)	111.0	(4)
N(7) - C(9) - C(10)	110.1	(5)	N(8) - C(10) - C(9)	112.4	(5)
C(11) - N(8) - C(10)	118.1	(5)	N(8) - C(11) - C(12)	112.7	(4)
N(9) - C(12) - C(11)	110.2	(4)			

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$
Formel:	$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Kristalle
Kristallformat:	0.2 mm · 0.2 mm · 0.3 mm
Molekulargewicht:	2945.43 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15
Berechnete Dichte:	2.508 g/cm ³
F(000):	5552.0
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4.2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$
	a = 12.6072 (7) Å
	b = 14.9967 (7) Å
	c = 41.445 (2) Å
	$\beta = 95.371 (6)^\circ$
	V = 7801.4 (7) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$4.2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$

$$-15 \leq h \leq 15$$

$$-18 \leq k \leq 18$$

$$-50 \leq l \leq 50$$

Messbereich in Phi: 0-200° (500 Bilder a 0.4°)

Belichtungszeit/Bild 3 min.

Phi-Messmodus: Oszillierend

Detektor-Abstand: 70 mm

Indizierung: 8000 Reflexe

Mosaikbreite: 0.008

Integration: Dynamische Profile

Orientierungskontrolle: min.: 80 / max.: 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	29577 gemessene Reflexe
	7562 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	7562 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	6705 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 37.45

$$R_{\text{int.}}: \Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0932$$

Absorptionskorrektur $\mu = 5.385 \text{ mm}^{-1}$; $T_{\text{min.}} = 0.4465$, $T_{\text{max.}} = 0.5471$

Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:

15 C-, 7 N-, 2 Ni-, 6 Sb-, 10-, 11 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter

56 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter

383 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter 19.6

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C methylen}), C_{\text{N-H}}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

11. Anhang

LP-Korrektur:	Ja	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0374 \cdot P)^2 + 10.2671 \cdot P]$	$P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.97 min.: -1.06	
R1 für 6705 $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0295
R1 für alle 7562 Reflexe		= 0.0345
wR2 für 6705 $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0701
wR2 für alle 7562 Reflexe		= 0.0727
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.030
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.030
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	8925 (1)	6685 (1)	7183 (1)	38 (1)
Sb(2)	8012 (1)	8888 (1)	6804 (1)	34 (1)
Sb(3)	6489 (1)	7522 (1)	6117 (1)	24 (1)
Sb(4)	4277 (1)	6481 (1)	5591 (1)	24 (1)
Sb(5)	5749 (1)	4200 (1)	5329 (1)	24 (1)
Sb(6)	3867 (1)	3959 (1)	5965 (1)	25 (1)
S(1)	8319 (1)	5804 (1)	7594 (1)	50 (1)
S(2)	10000	7824 (1)	7500	34 (1)
S(3)	7307 (1)	7626 (1)	7088 (1)	49 (1)
S(4)	9091 (1)	7985 (1)	6469 (1)	35 (1)
S(5)	6591 (1)	9152 (1)	6397 (1)	32 (1)
S(6)	7558 (1)	7981 (1)	5685 (1)	31 (1)
S(7)	4776 (1)	8015 (1)	5863 (1)	25 (1)
S(8)	5969 (1)	5948 (1)	5792 (1)	41 (1)
S(9)	4562 (1)	7065 (1)	5056 (1)	51 (1)
S(10)	3951 (1)	4731 (1)	5293 (1)	26 (1)
S(11)	5450 (1)	3217 (1)	5807 (1)	26 (1)
Ni(1)	7861 (1)	3241 (1)	6815 (1)	22 (1)
Ni(2)	0	5000	5000	20 (1)
N(1)	6576 (3)	2326 (2)	6794 (1)	31 (1)
N(2)	8451 (3)	2256 (3)	6505 (1)	35 (1)
N(3)	8808 (3)	2514 (3)	7169 (1)	38 (1)
N(4)	7051 (3)	4138 (2)	6477 (1)	29 (1)
N(5)	7135 (3)	4042 (2)	7148 (1)	31 (1)
N(6)	9143 (3)	4138 (3)	6740 (1)	40 (1)
N(7)	1072 (3)	3930 (2)	5060 (1)	40 (1)
N(8)	-391 (4)	5093 (3)	5482 (1)	40 (1)
N(9)	1289 (3)	5850 (3)	5185 (1)	42 (1)
C(1)	6699 (5)	1619 (4)	6554 (2)	63 (2)
C(2)	7538 (6)	1766 (5)	6352 (2)	65 (2)
C(3)	9435 (13)	1887 (9)	6694 (5)	39 (3)
C(3')	9092 (17)	1576 (11)	6686 (6)	56 (5)
C(4)	9307 (7)	1777 (5)	7033 (2)	83 (3)
C(5)	6506 (4)	4826 (3)	6654 (1)	45 (1)
C(6)	6219 (4)	4493 (3)	6980 (1)	41 (1)
C(7)	7858 (4)	4516 (3)	6284 (1)	41 (1)
C(8)	8816 (4)	4818 (3)	6495 (2)	46 (1)
C(9)	1499 (5)	3701 (5)	4766 (2)	64 (2)
C(10)	-1436 (5)	5547 (5)	5468 (2)	71 (2)
C(11)	683 (17)	5373 (10)	5662 (4)	59 (5)
C(11')	316 (11)	5667 (8)	5691 (3)	36 (3)
C(12)	1196 (10)	6121 (10)	5490 (4)	49 (3)
C(12')	1383 (9)	5654 (10)	5564 (3)	37 (2)
O	10000	4192 (4)	7500	61 (2)

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

11. Anhang

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

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sb(1)	46 (1)	40 (1)	29 (1)	-7 (1)	9 (1)	-5 (1)
Sb(2)	28 (1)	47 (1)	26 (1)	-9 (1)	-1 (1)	-5 (1)
Sb(3)	22 (1)	26 (1)	23 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)
Sb(4)	19 (1)	26 (1)	27 (1)	0 (1)	7 (1)	-2 (1)
Sb(5)	23 (1)	24 (1)	24 (1)	2 (1)	3 (1)	-3 (1)
Sb(6)	24 (1)	26 (1)	25 (1)	-2 (1)	1 (1)	0 (1)
S(1)	74 (1)	37 (1)	43 (1)	-6 (1)	16 (1)	-17 (1)
S(2)	33 (1)	27 (1)	44 (1)	0	9 (1)	0
S(3)	32 (1)	83 (1)	33 (1)	17 (1)	9 (1)	-1 (1)
S(4)	26 (1)	56 (1)	24 (1)	11 (1)	5 (1)	11 (1)
S(5)	30 (1)	30 (1)	35 (1)	-8 (1)	-3 (1)	6 (1)
S(6)	23 (1)	47 (1)	22 (1)	-6 (1)	4 (1)	-7 (1)
S(7)	20 (1)	22 (1)	32 (1)	-4 (1)	2 (1)	3 (1)
S(8)	34 (1)	27 (1)	59 (1)	-12 (1)	-17 (1)	9 (1)
S(9)	108 (1)	20 (1)	26 (1)	1 (1)	12 (1)	-10 (1)
S(10)	24 (1)	26 (1)	29 (1)	4 (1)	2 (1)	-4 (1)
S(11)	24 (1)	31 (1)	24 (1)	8 (1)	4 (1)	3 (1)
Ni(1)	19 (1)	26 (1)	21 (1)	1 (1)	2 (1)	3 (1)
Ni(2)	18 (1)	17 (1)	23 (1)	2 (1)	0 (1)	0 (1)
N(1)	25 (2)	28 (2)	40 (2)	1 (2)	5 (2)	0 (1)
N(2)	36 (2)	39 (2)	31 (2)	1 (2)	9 (2)	10 (2)
N(3)	36 (2)	48 (2)	29 (2)	9 (2)	4 (2)	7 (2)
N(4)	25 (2)	34 (2)	26 (2)	-1 (2)	0 (1)	6 (1)
N(5)	34 (2)	34 (2)	26 (2)	-4 (2)	7 (2)	-5 (2)
N(6)	28 (2)	54 (2)	38 (2)	7 (2)	1 (2)	-12 (2)
N(7)	37 (2)	24 (2)	57 (3)	-2 (2)	-10 (2)	8 (2)
N(8)	59 (3)	33 (2)	29 (2)	2 (2)	8 (2)	-12 (2)
N(9)	32 (2)	28 (2)	65 (3)	-4 (2)	-4 (2)	-7 (2)
C(1)	59 (4)	54 (3)	78 (5)	-39 (3)	21 (3)	-18 (3)
C(2)	74 (4)	65 (4)	61 (4)	-38 (3)	28 (3)	-15 (3)
C(3)	42 (8)	31 (8)	45 (7)	1 (7)	15 (6)	22 (5)
C(3')	72 (13)	41 (10)	56 (8)	4 (9)	2 (10)	27 (8)
C(4)	98 (6)	88 (5)	60 (4)	-5 (4)	-14 (4)	65 (5)
C(5)	46 (3)	40 (3)	49 (3)	9 (2)	13 (2)	22 (2)
C(6)	33 (2)	44 (3)	48 (3)	-6 (2)	12 (2)	11 (2)
C(7)	46 (3)	43 (3)	37 (3)	17 (2)	15 (2)	17 (2)
C(8)	37 (3)	38 (2)	66 (4)	12 (3)	13 (2)	-2 (2)
C(9)	47 (3)	67 (4)	78 (5)	-22 (4)	1 (3)	27 (3)
C(10)	64 (4)	69 (4)	88 (5)	-10 (4)	54 (4)	1 (3)
C(11)	98 (15)	42 (9)	32 (7)	-10 (6)	-13 (8)	23 (9)
C(11')	51 (8)	29 (7)	28 (5)	-12 (5)	1 (5)	-2 (5)
C(12)	37 (6)	51 (7)	56 (8)	-30 (7)	-4 (5)	-8 (6)
C(12')	25 (5)	52 (7)	32 (5)	-4 (5)	-5 (4)	-13 (6)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N1)	6541	2079	6991	37
H(2N1)	5961	2620	6741	37
H(1N2)	8702	2574	6341	42
H(1N3)	9310	2876	7266	45
H(2N3)	8398	2319	7321	45
H(1N4)	6562	3831	6345	34
H(1N5)	6923	3702	7309	37
H(2N5)	7604	4447	7235	37
H(1N6)	9364	4407	6928	48
H(2N6)	9694	3825	6675	48
H(1N7)	1609	4077	5209	48
H(2N7)	736	3454	5134	48
H(1N8)	-509	4524	5546	48
H(1N9)	1908	5554	5179	50
H(2N9)	1310	6331	5056	50
H(1C)	6829	1058	6668	75
H(1D)	6034	1560	6418	75
H(2A)	7253	2091	6161	78
H(2B)	7784	1192	6280	78
H(3A)	9606	1314	6603	46
H(3B)	10028	2286	6671	46
H(3'1)	9765	1514	6593	68
H(3'2)	8723	1009	6663	68
H(4A)	8886	1246	7062	100
H(4B)	10002	1687	7150	100
H(5A)	5862	5010	6524	53
H(5B)	6965	5343	6686	53
H(6A)	6008	4990	7109	50
H(6B)	5623	4082	6949	50
H(7C)	7556	5019	6159	50
H(7D)	8068	4071	6132	50
H(8A)	9397	4932	6363	55
H(8B)	8654	5369	6603	55
H(9A)	1111	3195	4669	77
H(9B)	2238	3524	4813	77
H(10A)	-1550	5771	5681	85
H(10B)	-1997	5121	5405	85
H(11A)	568	5562	5880	71
H(11B)	1159	4863	5679	71
H(11C)	368	5449	5912	43
H(11D)	39	6271	5688	43
H(12A)	759	6654	5489	58
H(12B)	1892	6257	5599	58
H(12C)	1710	5075	5605	44
H(12D)	1837	6099	5676	44

Tab. 5

Bindungsabstände [Å]

Ni(1) - N(1)	2.118	(4)	Ni(1) - N(2)	2.138	(4)
Ni(1) - N(3)	2.105	(4)	Ni(1) - N(4)	2.133	(3)
Ni(1) - N(5)	2.101	(4)	Ni(1) - N(6)	2.148	(4)
Ni(2) - N(7)	2.097	(3)	Ni(2) - N(8)	2.105	(4)
Ni(2) - N(9)	2.150	(4)	N(1) - C(1)	1.473	(7)
N(2) - C(2)	1.460	(7)	N(2) - C(3')	1.47	(2)
N(2) - C(3)	1.51	(2)	N(3) - C(4)	1.415	(8)
N(4) - C(7)	1.468	(6)	N(4) - C(5)	1.472	(6)
N(5) - C(6)	1.459	(6)	N(6) - C(8)	1.468	(6)
N(7) - C(9)	1.417	(8)	N(8) - C(11')	1.46	(1)
N(8) - C(10)	1.480	(8)	N(8) - C(11)	1.54	(2)
N(9) - C(12)	1.34	(1)	N(9) - C(12')	1.59	(1)
C(1) - C(2)	1.428	(9)	C(3) - C(4)	1.44	(2)
C(3') - C(4)	1.47	(2)	C(5) - C(6)	1.516	(7)
C(7) - C(8)	1.495	(8)	C(9) - C(10) _a	1.49	(1)
C(11) - C(12)	1.51	(2)	C(11') - C(12')	1.49	(2)

Bindungswinkel [°]

N(1) - Ni(1) - N(2)	80.54	(15)	N(1) - Ni(1) - N(3)	94.34	(16)
N(1) - Ni(1) - N(4)	93.66	(14)	N(1) - Ni(1) - N(5)	91.11	(15)
N(1) - Ni(1) - N(6)	169.19	(17)	N(2) - Ni(1) - N(3)	81.67	(16)
N(2) - Ni(1) - N(4)	102.25	(14)	N(2) - Ni(1) - N(5)	170.84	(16)
N(2) - Ni(1) - N(6)	92.01	(18)	N(3) - Ni(1) - N(4)	171.58	(16)
N(3) - Ni(1) - N(5)	95.31	(15)	N(3) - Ni(1) - N(6)	92.31	(16)
N(4) - Ni(1) - N(5)	81.91	(14)	N(4) - Ni(1) - N(6)	80.18	(15)
N(5) - Ni(1) - N(6)	96.76	(17)	N(7) - Ni(2) - N(8)	98.31	(18)
N(7) - Ni(2) - N(8) _a	81.69	(18)	N(7) - Ni(2) - N(9)	87.35	(15)
N(7) _a - Ni(2) - N(9)	92.65	(15)	N(8) - Ni(2) - N(9)	81.87	(18)
N(8) _a - Ni(2) - N(9)	98.13	(18)	C(1) - N(1) - Ni(1)	111.5	(3)
C(2) - N(2) - C(3')	104.3	(8)	C(2) - N(2) - C(3)	128.1	(7)
C(3') - N(2) - C(3)	24.6	(7)	C(2) - N(2) - Ni(1)	107.8	(3)
C(3') - N(2) - Ni(1)	112.2	(9)	C(3) - N(2) - Ni(1)	104.8	(7)
C(4) - N(3) - Ni(1)	111.8	(3)	C(7) - N(4) - C(5)	112.4	(4)
C(7) - N(4) - Ni(1)	106.8	(3)	C(5) - N(4) - Ni(1)	109.5	(3)
C(6) - N(5) - Ni(1)	109.0	(3)	C(8) - N(6) - Ni(1)	111.7	(3)
C(9) - N(7) - Ni(2)	112.1	(4)	C(11') - N(8) - C(10)	104.0	(7)
C(10) - N(8) - C(11)	129.2	(7)	C(11') - N(8) - Ni(2)	114.6	(6)
C(10) - N(8) - Ni(2)	106.3	(4)	C(11) - N(8) - Ni(2)	101.8	(8)
C(12) - N(9) - Ni(2)	112.7	(6)	C(12') - N(9) - Ni(2)	103.1	(5)
C(2) - C(1) - N(1)	114.6	(5)	C(1) - C(2) - N(2)	114.8	(5)
C(4) - C(3) - N(2)	112.8	(11)	N(2) - C(3') - C(4)	113.7	(13)
N(3) - C(4) - C(3)	113.2	(8)	N(3) - C(4) - C(3')	120.1	(8)
N(4) - C(5) - C(6)	111.9	(4)	N(5) - C(6) - C(5)	109.5	(4)
N(4) - C(7) - C(8)	111.1	(4)	N(6) - C(8) - C(7)	110.7	(4)
N(7) - C(9) - C(10) _a	112.0	(5)	N(8) - C(10) - C(9) _a	111.6	(5)
C(12) - C(11) - N(8)	111.6	(10)	N(8) - C(11') - C(12')	107.6	(10)
N(9) - C(12) - C(11)	107.3	(10)	C(11') - C(12') - N(9)	111.1	(9)

11. Anhang

Tab. 6

Bindungsabstände [Å]

Sb(1)	-	S(1)	2.339	(2)	Sb(1)	-	S(2)	2.480	(1)
Sb(1)	-	S(3)	2.482	(2)	Sb(2)	-	S(3)	2.440	(2)
Sb(2)	-	S(4)	2.442	(1)	Sb(2)	-	S(5)	2.376	(1)
Sb(3)	-	S(5)	2.703	(1)	Sb(3)	-	S(6)	2.438	(1)
Sb(3)	-	S(7)	2.4280	(9)	Sb(3)	-	S(8)	2.765	(1)
Sb(4)	-	S(7)	2.612	(1)	Sb(4)	-	S(8)	2.356	(1)
Sb(4)	-	S(9)	2.443	(1)	Sb(4)	-	S(10)	2.913	(1)
Sb(5)	-	S(9)b	2.487	(1)	Sb(5)	-	S(10)	2.394	(1)
Sb(5)	-	S(11)	2.524	(1)	Sb(6)	-	S(4)a	2.541	(1)
Sb(6)	-	S(6)a	2.421	(1)	Sb(6)	-	S(11)	2.429	(1)

Bindungswinkel [°]

S(1)	-	Sb(1)	-	S(2)	101.67	(4)	S(1)	-	Sb(1)	-	S(3)	96.71	(5)
S(2)	-	Sb(1)	-	S(3)	95.32	(4)	S(3)	-	Sb(2)	-	S(5)	100.81	(4)
S(4)	-	Sb(2)	-	S(5)	96.42	(4)	S(3)	-	Sb(2)	-	S(4)	95.28	(5)
S(6)	-	Sb(3)	-	S(7)	97.22	(4)	S(5)	-	Sb(3)	-	S(7)	85.14	(3)
S(5)	-	Sb(3)	-	S(6)	92.97	(4)	S(7)	-	Sb(3)	-	S(8)	83.58	(3)
S(6)	-	Sb(3)	-	S(8)	90.37	(4)	S(5)	-	Sb(3)	-	S(8)	168.55	(3)
S(8)	-	Sb(4)	-	S(9)	103.75	(6)	S(7)	-	Sb(4)	-	S(8)	88.44	(3)
S(7)	-	Sb(4)	-	S(9)	91.43	(4)	S(8)	-	Sb(4)	-	S(10)	86.10	(3)
S(9)	-	Sb(4)	-	S(10)	87.96	(3)	S(7)	-	Sb(4)	-	S(10)	174.20	(3)
S(6)a	-	Sb(6)	-	S(11)	97.67	(4)	S(4)a	-	Sb(6)	-	S(6)a	93.66	(4)
S(4)a	-	Sb(6)	-	S(11)	85.84	(4)	S(9)a	-	Sb(5)	-	S(10)	97.01	(5)
S(9)a	-	Sb(5)	-	S(11)	91.82	(4)	S(10)	-	Sb(5)	-	S(11)	91.95	(4)
Sb(1)a	-	S(2)	-	Sb(1)	92.92	(5)	Sb(2)	-	S(3)	-	Sb(1)	100.75	(5)
Sb(2)	-	S(4)	-	Sb(6)a	97.08	(4)	Sb(2)	-	S(5)	-	Sb(3)	98.98	(4)
Sb(6)a	-	S(6)	-	Sb(3)	102.61	(4)	Sb(3)	-	S(7)	-	Sb(4)	94.99	(3)
Sb(4)	-	S(8)	-	Sb(3)	92.77	(4)	Sb(4)	-	S(9)	-	Sb(5)a	106.36	(4)
Sb(5)	-	S(10)	-	Sb(4)	100.25	(3)	Sb(6)	-	S(11)	-	Sb(5)	97.52	(3)

11. Anhang

Einkristallstrukturbestimmung von [Co(tren)]₂Sb₂S₅

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	[Co(tren)] ₂ Sb ₂ S ₅
Formel:	[Co(C ₆ H ₁₈ N ₄) ₂ Sb ₂ S ₅
Kristall-Farbe, -Habitus:	grüne Plättchen
Kristallformat:	3 mm · 0.1 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	814.15 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15
Berechnete Dichte:	2.038 g/cm ³
F(000):	3200
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 4.6° ≤ 2θ ≤ 56.3°
	a = 30.157 (6) Å
	b = 7.7196 (15) Å
	c = 22.875 (8) Å
	β = 94.68 (3) °
	V = 5307.6 (18) Å ³
	Z = 8

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	3.8° ≤ 2θ ≤ 56.3°
	-39 ≤ h ≤ 39
	-9 ≤ k ≤ 9
	-30 ≤ l ≤ 30

Messbereich in Phi: 0-200° (200 Bilder a 1°)

Belichtungszeit/Bild 4 min.

Phi-Messmodus: Oszillierend

Detektor-Abstand: 60 mm

Indizierung: 24623 Reflexe

Mosaikbreite: 0.005

Integration: Dynamische Profile

Orientierungskontrolle: min.: 80 / max.: 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	25642 gemessene Reflexe
	6230 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	6230 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	5248 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)

Durchschnittliches I/σ(I) 29.55

R_{int}: $\sum |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\sum F_o^2] = 0.0412$

Absorptionskorrektur $\mu = 3.653 \text{ mm}^{-1}$; T_{min} = 0.4622, T_{max} = 0.6846

Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F² (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:

12C-, 8N-, 2Co-, 2Sb-, 5S-Atome

anisotrope Auslenkungsparameter

36H-Atome,

isotrope Auslenkungsparameter

263 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter 23.8

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H}(methylen) = 0.97 Å) (d_{N-H}(primär) = 0.90 Å) (d_{N-H}(sekundäre) = 0.91 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U_{iso} = 1.2 × U_{eq}(Cmethylen), CN-H(primär/sekundär)] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

11. Anhang

LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	$x = 0.00049$ (4)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0376 \cdot P)^2 + 0 \cdot P]$	$P = (\text{Max}(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.02 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.59 min.: -0.81	
R1 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0235
R1 für alle Reflexe		= 0.0311
wR2 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0561
wR2 für alle Reflexe		= 0.0586
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.013
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.013
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	1644 (1)	3054 (1)	2741 (1)	25 (1)
Sb(2)	518 (1)	1872 (1)	1941 (1)	29 (1)
S(1)	1996 (1)	5877 (1)	2701 (1)	28 (1)
S(2)	1713 (1)	2489 (1)	3760 (1)	38 (1)
S(3)	855 (1)	4045 (1)	2639 (1)	25 (1)
S(4)	939 (1)	2108 (1)	1134 (1)	59 (1)
S(5)	824 (1)	-761 (1)	2352 (1)	41 (1)
Co(1)	1872 (1)	6567 (1)	1698 (1)	22 (1)
Co(2)	721 (1)	-1170 (1)	3343 (1)	24 (1)
N(1)	1819 (1)	7174 (3)	703 (1)	24 (1)
N(2)	1997 (1)	9208 (3)	1700 (1)	34 (1)
N(3)	2352 (1)	4894 (3)	1388 (1)	33 (1)
N(4)	1202 (1)	6188 (3)	1470 (1)	29 (1)
N(5)	195 (1)	-2943 (3)	3256 (1)	34 (1)
N(6)	660 (1)	-1895 (3)	4294 (1)	30 (1)
N(7)	1366 (1)	-1924 (4)	3596 (1)	47 (1)
N(8)	632 (1)	1243 (3)	3716 (1)	27 (1)
C(1)	2180 (1)	6230 (4)	449 (1)	31 (1)
C(2)	2263 (1)	4527 (4)	757 (1)	36 (1)
C(3)	1380 (1)	6536 (4)	469 (1)	32 (1)
C(4)	1039 (1)	6910 (4)	897 (1)	36 (1)
C(5)	1859 (1)	9053 (4)	638 (1)	35 (1)
C(6)	2157 (1)	9790 (4)	1134 (1)	38 (1)
C(7)	233 (1)	-2809 (4)	4321 (1)	48 (1)
C(8)	141 (1)	-3947 (4)	3792 (1)	45 (1)
C(9)	1038 (1)	-3007 (5)	4472 (1)	52 (1)
C(10)	1455 (1)	-2401 (5)	4213 (1)	50 (1)
C(11)	670 (1)	-277 (4)	4638 (1)	38 (1)
C(12)	452 (1)	1168 (4)	4292 (1)	33 (1)

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

11. Anhang

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	26 (1)	28 (1)	22 (1)	-1 (1)	3 (1)	4 (1)
Sb(2)	28 (1)	30 (1)	26 (1)	-1 (1)	-7 (1)	-2 (1)
S(1)	28 (1)	34 (1)	21 (1)	3 (1)	0 (1)	-1 (1)
S(2)	33 (1)	53 (1)	28 (1)	14 (1)	-6 (1)	-8 (1)
S(3)	27 (1)	26 (1)	23 (1)	-2 (1)	3 (1)	3 (1)
S(4)	122 (1)	36 (1)	22 (1)	-3 (1)	25 (1)	-10 (1)
S(5)	77 (1)	27 (1)	21 (1)	3 (1)	15 (1)	9 (1)
Co(1)	25 (1)	22 (1)	19 (1)	1 (1)	2 (1)	-2 (1)
Co(2)	28 (1)	27 (1)	17 (1)	1 (1)	3 (1)	1 (1)
N(1)	27 (1)	22 (1)	23 (1)	3 (1)	1 (1)	-5 (1)
N(2)	38 (1)	27 (1)	37 (1)	-6 (1)	-5 (1)	-2 (1)
N(3)	40 (1)	32 (1)	28 (1)	5 (1)	5 (1)	9 (1)
N(4)	28 (1)	34 (1)	26 (1)	1 (1)	6 (1)	-5 (1)
N(5)	35 (1)	33 (1)	34 (1)	-9 (1)	1 (1)	-1 (1)
N(6)	39 (1)	28 (1)	22 (1)	4 (1)	4 (1)	1 (1)
N(7)	34 (1)	66 (2)	41 (1)	-5 (1)	6 (1)	14 (1)
N(8)	30 (1)	26 (1)	24 (1)	4 (1)	3 (1)	3 (1)
C(1)	37 (1)	37 (2)	22 (1)	4 (1)	11 (1)	-2 (1)
C(2)	45 (1)	33 (2)	32 (1)	-3 (1)	12 (1)	7 (1)
C(3)	34 (1)	39 (2)	24 (1)	4 (1)	-4 (1)	-8 (1)
C(4)	26 (1)	44 (2)	37 (1)	5 (1)	-2 (1)	0 (1)
C(5)	41 (1)	26 (1)	36 (1)	12 (1)	-1 (1)	-2 (1)
C(6)	42 (1)	22 (1)	48 (2)	9 (1)	-5 (1)	-9 (1)
C(7)	61 (2)	44 (2)	41 (2)	0 (1)	22 (1)	-13 (1)
C(8)	50 (2)	37 (2)	51 (2)	-6 (1)	20 (1)	-13 (1)
C(9)	70 (2)	49 (2)	37 (2)	13 (1)	-3 (1)	23 (2)
C(10)	40 (2)	60 (2)	48 (2)	3 (2)	-11 (1)	16 (1)
C(11)	55 (2)	37 (2)	22 (1)	-1 (1)	2 (1)	5 (1)
C(12)	43 (1)	32 (2)	23 (1)	-4 (1)	7 (1)	5 (1)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N2)	1746	9784	1764	41
H(2N2)	2203	9463	1994	41
H(1N3)	2623	5381	1451	40
H(2N3)	2354	3893	1589	40
H(1N4)	1147	5042	1467	35
H(2N4)	1047	6667	1748	35
H(1N5)	-60	-2364	3157	41
H(2N5)	240	-3680	2962	41
H(1N7)	1434	-2835	3375	56
H(2N7)	1550	-1052	3517	56
H(1N8)	896	1796	3754	32
H(2N8)	446	1870	3472	32
H(1A)	2449	6922	485	38
H(1B)	2101	6026	35	38
H(2A)	2005	3782	692	43
H(2B)	2516	3947	609	43
H(3A)	1395	5298	401	39
H(3B)	1295	7096	98	39
H(4A)	995	8150	930	43
H(4B)	757	6383	763	43
H(5A)	1566	9580	636	41
H(5B)	1979	9317	268	41
H(6A)	2460	9397	1105	45
H(6B)	2154	11045	1114	45
H(7A)	-5	-1971	4338	57
H(7B)	243	-3510	4673	57
H(8A)	345	-4920	3813	54
H(8B)	-160	-4397	3783	54
H(9A)	972	-4185	4346	63
H(9B)	1087	-3007	4897	63
H(10A)	1576	-1409	4432	60
H(10B)	1676	-3317	4247	60
H(11A)	976	31	4755	45
H(11B)	517	-459	4991	45
H(12A)	133	981	4243	39
H(12B)	507	2255	4498	39

11. Anhang

Tab. 5

Bindungsabstände [Å]

Co(1) - S(1)	2.3540 (8)	Sb(1) - S(1)	2.4294 (8)
Sb(1) - S(2)	2.3621 (8)	Sb(1) - S(3)	2.4916 (7)
Sb(2) - S(3)	2.4761 (8)	Sb(2) - S(4)	2.332 (1)
Sb(2) - S(5)	2.3935 (8)	Co(2) - S(5)	2.3337 (8)
Co(1) - N(1)	2.318 (2)	Co(1) - N(2)	2.073 (2)
Co(1) - N(3)	2.107 (2)	Co(1) - N(4)	2.065 (2)
Co(2) - N(5)	2.094 (2)	Co(2) - N(6)	2.268 (2)
Co(2) - N(7)	2.067 (2)	Co(2) - N(8)	2.076 (2)
N(1) - C(5)	1.463 (3)	N(1) - C(1)	1.469 (3)
N(1) - C(3)	1.471 (3)	C(1) - C(2)	1.503 (4)
C(2) - N(3)	1.473 (3)	N(2) - C(6)	1.487 (4)
C(5) - C(6)	1.502 (4)	N(4) - C(4)	1.471 (3)
C(3) - C(4)	1.505 (4)	N(6) - C(9)	1.459 (4)
N(6) - C(7)	1.475 (4)	N(6) - C(11)	1.475 (3)
C(7) - C(8)	1.502 (4)	C(8) - N(5)	1.470 (4)
N(7) - C(10)	1.461 (4)	C(9) - C(10)	1.507 (5)
N(8) - C(12)	1.467 (3)	C(11) - C(12)	1.489 (4)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	101.50 (3)	S(1) - Sb(1) - S(3)	97.91 (2)
S(2) - Sb(1) - S(3)	99.02 (4)	S(3) - Sb(2) - S(4)	103.65 (3)
S(3) - Sb(2) - S(5)	101.38 (3)	S(4) - Sb(2) - S(5)	99.20 (3)
N(1) - Co(1) - S(1)	174.59 (5)	N(2) - Co(1) - S(1)	101.92 (6)
N(3) - Co(1) - S(1)	97.52 (6)	N(4) - Co(1) - S(1)	106.79 (6)
N(5) - Co(2) - S(5)	98.95 (7)	N(6) - Co(2) - S(5)	172.91 (6)
N(7) - Co(2) - S(5)	96.52 (8)	N(8) - Co(2) - S(5)	108.06 (6)
N(1) - Co(1) - N(2)	78.49 (8)	N(1) - Co(1) - N(3)	77.68 (8)
N(1) - Co(1) - N(4)	78.03 (8)	N(2) - Co(1) - N(3)	118.23 (9)
N(2) - Co(1) - N(4)	108.28 (9)	N(3) - Co(1) - N(4)	120.87 (9)
N(5) - Co(2) - N(6)	79.03 (9)	N(5) - Co(2) - N(7)	122.1 (1)
N(5) - Co(2) - N(8)	120.19 (9)	N(6) - Co(2) - N(7)	79.1 (1)
N(6) - Co(2) - N(8)	78.67 (8)	N(7) - Co(2) - N(8)	106.8 (1)
Co(1) - S(1) - Sb(1)	101.84 (3)	Sb(2) - S(3) - Sb(1)	101.00 (3)
Co(2) - S(5) - Sb(2)	114.78 (3)	C(1) - N(1) - Co(1)	107.1 (1)
C(3) - N(1) - Co(1)	106.0 (1)	C(5) - N(1) - Co(1)	107.4 (1)
C(6) - N(2) - Co(1)	111.6 (2)	C(2) - N(3) - Co(1)	111.9 (2)
C(4) - N(4) - Co(1)	114.9 (2)	C(8) - N(5) - Co(2)	113.5 (2)
C(7) - N(6) - Co(2)	107.3 (2)	C(9) - N(6) - Co(2)	106.9 (2)
C(11) - N(6) - Co(2)	107.7 (2)	C(10) - N(7) - Co(2)	115.8 (2)
C(12) - N(8) - Co(2)	113.8 (2)	C(1) - N(1) - C(3)	111.3 (2)
C(1) - N(1) - C(5)	112.5 (2)	C(3) - N(1) - C(5)	111.9 (2)
C(7) - N(6) - C(9)	111.9 (3)	C(9) - N(6) - C(11)	111.6 (2)
C(7) - N(6) - C(11)	111.2 (2)	N(1) - C(1) - C(2)	110.4 (2)
N(3) - C(2) - C(1)	107.6 (2)	N(1) - C(5) - C(6)	110.4 (2)
N(2) - C(6) - C(5)	108.9 (2)	N(1) - C(3) - C(4)	110.1 (2)
N(4) - C(4) - C(3)	108.0 (2)	N(6) - C(7) - C(8)	110.6 (2)
N(5) - C(8) - C(7)	109.7 (2)	N(6) - C(9) - C(10)	111.4 (3)
N(7) - C(10) - C(9)	111.4 (2)	N(6) - C(11) - C(12)	111.2 (2)
N(8) - C(12) - C(11)	109.1 (2)		

11. Anhang

Hydrogen bonds with $H..A < r(A) + 2.000$ Angstroms and $\langle DHA \rangle > 110$ deg.

D-H	d(D-H)	d(H..A)	$\langle DHA \rangle$	d(D..A)	A
N2-H2N2	0.900	2.691	146.46	3.477	S1 [-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]
N7-H1N7	0.900	2.580	145.89	3.364	S1 [x, y-1, z]
N3-H1N3	0.900	2.654	156.13	3.496	S2 [-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]
N7-H2N7	0.900	2.824	141.72	3.574	S2
N8-H1N8	0.900	2.522	162.98	3.393	S2
N4-H2N4	0.900	2.963	110.36	3.383	S3
N8-H2N8	0.900	2.889	116.47	3.388	S3
N5-H2N5	0.900	2.700	140.01	3.438	S3 [x, y-1, z]
N4-H1N4	0.900	2.455	162.04	3.323	S4
N4-H2N4	0.900	2.541	151.87	3.362	S5 [x, y+1, z]
N5-H1N5	0.900	2.786	169.86	3.675	S5 [-x, y, -z+1/2]

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristalldaten:	
Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Formel:	$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Kristalle
Kristallformat:	0.2 mm · 0.06 mm · 0.13 mm
Molekulargewicht:	1324.16 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.:15
Berechnete Dichte:	2.829 g/cm ³
F(000):	4912
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 24 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
	a = 33.595(7) Å
	b = 8.5360(17) Å
	β = 118.41(3) °
	c = 24.651(5) Å
	V = 6218(2) Å ³
	Z = 8
Datensammlung	
Gerät:	CAD4 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ $-42 \leq h \leq 37$ $-10 \leq k \leq 4$ $0 \leq l \leq 31$
Messmodus:	ω -Scan
Messzeit:	min.: 3 s / max.: 180 s pro Reflex ($1 \leq l / \sigma(l) \leq 50$)
Scanbreite:	($1.0 + 0.35 \cdot \tan \theta$) °
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 400 Reflexe oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Reflexe:	9979 gemessene Reflexe 6759 unabhängige Reflexe 0 unterdrückter Reflex 6759 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 5607 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	26.42
$R_{\text{int.}}$:	$\sum F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\sum F_o^2] = 0.021$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert: max. T = 0.6105 / min. T = 0.1918, $\mu = 6.412 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 Ni-, 16 C-, 12 N-, 6 Sb-, 0.5O, 10 S-Atom anisotrope Auslenkungsparameter 287 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	23.9
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen}), \text{CN-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja

11. Anhang

Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4})$ $x = 0.000265$ (13)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0418 \cdot P)^2 + 9,0875 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.09 / Min.: -1.00 e/Å ³	
R1 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0235
R1 für alle Reflexe		= 0.0377
wR2 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0614
wR2 für alle Reflexe		= 0.0654
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.015
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.015
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	6549 (1)	7541 (1)	6623 (1)	23 (1)
Sb(2)	7330 (1)	3987 (1)	6757 (1)	24 (1)
Sb(3)	6255 (1)	2640 (1)	5442 (1)	25 (1)
Sb(4)	5522 (1)	6190 (1)	5122 (1)	24 (1)
Sb(5)	6585 (1)	11363 (1)	7393 (1)	25 (1)
Sb(6)	5434 (1)	10859 (1)	5733 (1)	25 (1)
S(1)	7253 (1)	6824 (1)	6612 (1)	26 (1)
S(2)	7047 (1)	3130 (1)	5684 (1)	29 (1)
S(3)	5923 (1)	4696 (1)	4647 (1)	33 (1)
S(4)	6099 (1)	8255 (1)	5542 (1)	24 (1)
S(5)	6277 (1)	4077 (1)	6292 (1)	29 (1)
S(6)	6884 (1)	10229 (1)	6756 (1)	28 (1)
S(7)	6906 (1)	9207 (1)	8182 (1)	29 (1)
S(8)	5847 (1)	10192 (2)	6952 (1)	41 (1)
S(9)	5003 (1)	8459 (1)	5519 (1)	26 (1)
S(10)	4877 (1)	12490 (1)	5878 (1)	35 (1)
Ni(1)	5000	7322 (1)	7500	30 (1)
Ni(2)	7500	7500	5000	23 (1)
N(1)	5181 (2)	8988 (7)	8219 (2)	62 (2)
N(2)	5695 (1)	7402 (5)	7802 (2)	36 (1)
N(3)	5035 (2)	5549 (7)	6895 (3)	91 (3)
N(4)	7495 (1)	10008 (5)	5078 (2)	35 (1)
N(5)	7973 (1)	7698 (4)	5957 (2)	29 (1)
N(6)	8110 (1)	7588 (5)	4944 (2)	32 (1)
C(1)	5675 (2)	9266 (9)	8509 (3)	70 (2)
C(2)	5918 (2)	7875 (8)	8451 (2)	54 (2)
C(3)	5831 (2)	5912 (7)	7643 (3)	60 (2)
C(4)	5510 (2)	5550 (9)	6987 (4)	88 (3)
C(5)	7876 (2)	10470 (5)	5675 (2)	38 (1)
C(6)	7918 (2)	9280 (6)	6157 (2)	39 (1)
C(7)	8442 (1)	7449 (7)	6066 (2)	43 (1)
C(8)	8464 (1)	6844 (7)	5509 (2)	41 (1)
O	5179 (6)	2230 (20)	7369 (9)	157 (6)

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

11. Anhang

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

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₂	U ₁₃
Sb(1)	26 (1)	23 (1)	22 (1)	-2 (1)	14 (1)	-2 (1)
Sb(2)	28 (1)	21 (1)	22 (1)	2 (1)	11 (1)	1 (1)
Sb(3)	24 (1)	21 (1)	30 (1)	-5 (1)	14 (1)	-3 (1)
Sb(4)	23 (1)	24 (1)	25 (1)	-2 (1)	10 (1)	-2 (1)
Sb(5)	26 (1)	25 (1)	21 (1)	-4 (1)	9 (1)	1 (1)
Sb(6)	23 (1)	27 (1)	28 (1)	1 (1)	14 (1)	0 (1)
S(1)	23 (1)	22 (1)	33 (1)	4 (1)	14 (1)	1 (1)
S(2)	24 (1)	41 (1)	25 (1)	-4 (1)	14 (1)	-3 (1)
S(3)	41 (1)	33 (1)	24 (1)	-1 (1)	15 (1)	12 (1)
S(4)	23 (1)	23 (1)	26 (1)	-1 (1)	11 (1)	0 (1)
S(5)	35 (1)	27 (1)	31 (1)	0 (1)	21 (1)	0 (1)
S(6)	38 (1)	21 (1)	31 (1)	-4 (1)	21 (1)	-6 (1)
S(7)	23 (1)	34 (1)	29 (1)	8 (1)	10 (1)	0 (1)
S(8)	24 (1)	63 (1)	27 (1)	16 (1)	6 (1)	-6 (1)
S(9)	29 (1)	29 (1)	23 (1)	-1 (1)	14 (1)	-4 (1)
S(10)	37 (1)	42 (1)	24 (1)	1 (1)	14 (1)	16 (1)
Ni(1)	31 (1)	30 (1)	22 (1)	0	7 (1)	0
Ni(2)	22 (1)	26 (1)	22 (1)	6 (1)	12 (1)	2 (1)
N(1)	53 (3)	92 (4)	56 (3)	-41 (3)	38 (2)	-36 (3)
N(2)	36 (2)	39 (2)	28 (2)	10 (2)	10 (2)	1 (2)
N(3)	36 (2)	89 (4)	109 (5)	-67 (4)	1 (3)	17 (3)
N(4)	40 (2)	31 (2)	41 (2)	9 (2)	24 (2)	4 (2)
N(5)	27 (2)	39 (2)	24 (2)	4 (2)	15 (1)	-1 (1)
N(6)	29 (2)	45 (2)	26 (2)	7 (2)	17 (2)	1 (2)
C(1)	61 (3)	101 (5)	62 (4)	-50 (4)	41 (3)	-51 (4)
C(2)	41 (3)	88 (4)	26 (2)	5 (3)	9 (2)	-29 (3)
C(3)	37 (3)	49 (3)	77 (4)	6 (3)	13 (3)	18 (2)
C(4)	55 (4)	82 (5)	107 (6)	-57 (5)	21 (4)	18 (3)
C(5)	42 (2)	28 (2)	51 (3)	-6 (2)	28 (2)	-9 (2)
C(6)	42 (2)	46 (3)	35 (2)	-5 (2)	24 (2)	-6 (2)
C(7)	24 (2)	68 (4)	31 (2)	9 (2)	9 (2)	11 (2)
C(8)	28 (2)	59 (3)	37 (2)	10 (2)	16 (2)	9 (2)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N)	5031	9891	8065	75
H(2N)	5107	8626	8501	75
H(1A)	5789	9511	8942	84
H(1B)	5734	10159	8314	84
H(2A)	6232	8133	8586	65
H(2B)	5907	7027	8706	65
H(3N)	5745	8170	7585	43
H(3A)	5825	5084	7908	72
H(3B)	6137	5993	7700	72
H(4A)	5580	4532	6879	106
H(4B)	5538	6328	6721	106
H(4N)	4966	4602	6988	110
H(5N)	4838	5769	6500	110
H(6N)	7522	10459	4767	42
H(7N)	7232	10324	5056	42
H(5A)	7823	11506	5789	46
H(5B)	8154	10500	5645	46
H(6A)	8178	9530	6550	46
H(6B)	7649	9311	6208	46
H(8N)	7906	6968	6171	34
H(7A)	8592	6708	6402	51
H(7B)	8605	8433	6193	51
H(8A)	8760	7070	5547	49
H(8B)	8422	5717	5481	49
H(9N)	8078	7070	4607	38
H(10N)	8184	8588	4919	38

Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungsabstände [\AA]

Ni(1) - N(1)	2.123 (4)	Ni(1) - N(2)	2.087 (4)
Ni(1) - N(3)	2.167 (5)	Ni(2) - N(4)	2.150 (4)
Ni(2) - N(5)	2.132 (3)	Ni(2) - N(6)	2.120 (3)
N(1) - C(1)	1.481 (7)	C(2) - N(2)	1.466 (6)
N(2) - C(3)	1.466 (7)	C(4) - N(3)	1.499 (8)
N(4) - C(5)	1.473 (6)	C(6) - N(5)	1.479 (6)
N(5) - C(7)	1.482 (5)	C(8) - N(6)	1.477 (5)
C(1) - C(2)	1.484 (10)	C(3) - C(4)	1.489 (9)
C(5) - C(6)	1.518 (7)	C(7) - C(8)	1.503 (7)

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

N(1) - Ni(1) - N(1)a	95.9 (3)	N(1) - Ni(1) - N(2)	81.54 (17)
N(1) - Ni(1) - N(2)a	95.93 (17)	N(1) - Ni(1) - N(3)	162.63 (18)
N(1)a - Ni(1) - N(3)	88.9 (3)	N(2) - Ni(1) - N(2)a	176.3 (2)
N(2) - Ni(1) - N(3)	81.36 (17)	N(2) - Ni(1) - N(3)a	101.29 (17)
N(3) - Ni(1) - N(3)a	91.4 (4)	N(4) - Ni(2) - N(5)	81.73 (14)
N(4)a - Ni(2) - N(5)	98.27 (14)	N(4) - Ni(2) - N(6)	91.12 (15)
N(4)a - Ni(2) - N(6)	88.88 (15)	N(5)a - Ni(2) - N(6)	99.50 (13)
N(5) - Ni(2) - N(6)	80.50 (13)		
C(1) - N(1) - Ni(1)	108.7 (3)	N(1) - C(1) - C(2)	111.5 (5)
N(2) - C(2) - C(1)	107.9 (5)	C(2) - N(2) - C(3)	117.9 (4)
C(2) - N(2) - Ni(1)	107.6 (3)	C(3) - N(2) - Ni(1)	108.4 (3)
N(2) - C(3) - C(4)	108.2 (4)	C(3) - C(4) - N(3)	109.5 (6)
C(4) - N(3) - Ni(1)	107.3 (4)		
C(5) - N(4) - Ni(2)	108.4 (3)	N(4) - C(5) - C(6)	108.4 (4)
N(5) - C(6) - C(5)	109.3 (4)	C(6) - N(5) - C(7)	111.1 (4)
C(6) - N(5) - Ni(2)	107.2 (3)	C(7) - N(5) - Ni(2)	111.0 (3)
N(5) - C(7) - C(8)	113.2 (4)	N(6) - C(8) - C(7)	110.2 (4)
C(8) - N(6) - Ni(2)	107.1 (3)		

Tab. 6 Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]

Sb(1) - S(1)	2.4572 (11)	Sb(1) - S(4)	2.4337 (13)
Sb(1) - S(6)	2.5076 (11)	Sb(2) - S(1)	2.4436 (12)
Sb(2) - S(2)	2.4592 (12)	Sb(2) - S(7)a	2.5045 (11)
Sb(3) - S(2)	2.4713 (11)	Sb(3) - S(3)	2.4673 (12)
Sb(3) - S(5)	2.3980 (11)	Sb(4) - S(3)	2.5137 (12)
Sb(4) - S(4)	2.4556 (11)	Sb(4) - S(10)a	2.4488 (13)
Sb(5) - S(6)	2.4299 (11)	Sb(5) - S(7)	2.5173 (12)
Sb(5) - S(8)	2.4020 (13)	Sb(6) - S(8)	2.7048 (14)
Sb(6) - S(9)	2.4177 (11)	Sb(6) - S(9)a	2.7760 (14)
Sb(6) - S(10)	2.4902 (11)		

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(4)	98.55 (4)	S(1) - Sb(1) - S(6)	81.63 (4)
S(4) - Sb(1) - S(6)	85.40 (4)	S(1) - Sb(2) - S(2)	100.20 (4)
S(1) - Sb(2) - S(7)a	88.22 (4)	S(2) - Sb(2) - S(7)a	87.02 (5)
S(2) - Sb(3) - S(3)	95.63 (5)	S(2) - Sb(3) - S(5)	96.94 (4)
S(3) - Sb(3) - S(5)	98.35 (4)	S(3) - Sb(4) - S(4)	93.99 (4)
S(3) - Sb(4) - S(10)a	85.57 (4)	S(4) - Sb(4) - S(10)a	92.22 (5)
S(6) - Sb(5) - S(7)	92.94 (4)	S(6) - Sb(5) - S(8)	101.36 (5)
S(7) - Sb(5) - S(8)	90.91 (5)	S(8) - Sb(6) - S(9)	90.03 (4)
S(8) - Sb(6) - S(9)a	179.04 (3)	S(8) - Sb(6) - S(10)	88.90 (4)
S(9) - Sb(6) - S(9)a	89.45 (4)	S(9) - Sb(6) - S(10)	95.27 (4)
S(9)a - Sb(6) - S(10)	90.34 (4)	Sb(2) - S(1) - Sb(1)	106.33 (4)
Sb(2) - S(2) - Sb(3)	97.51 (5)	Sb(3) - S(3) - Sb(4)	97.45 (4)
Sb(1) - S(4) - Sb(4)	103.65 (5)	Sb(5) - S(6) - Sb(1)	98.71 (4)
Sb(2)a - S(7) - Sb(5)	98.68 (4)	Sb(5) - S(8) - Sb(6)	106.73 (5)
Sb(6) - S(9) - Sb(6)a	90.55 (4)	Sb(4)a - S(10) - Sb(6)	101.66 (4)

11. Anhang

Hydrogen bonds with $H..A < r(A) + 2.000$ Angstroms and $\langle DHA \rangle > 110$ deg.

D-H	d(D-H)	d(H..A)	$\langle DHA \rangle$	d(D..A)	A
N1-H1N	0.900	2.219	163.90	3.093	O1 [-x+1, y+1, -z+3/2]
N1-H1N	0.900	2.940	115.94	3.431	S8 [-x+1, y, -z+3/2]
N1-H2N	0.900	2.614	161.33	3.478	S9 [-x+1, y, -z+3/2]
N2-H3N	0.910	2.458	177.07	3.367	S8
N3-H4N	0.900	2.200	149.71	3.012	O1
N3-H5N	0.900	2.794	156.06	3.635	S3 [-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H6N	0.900	2.512	153.54	3.342	S2 [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N5-H8N	0.910	2.746	150.79	3.568	S7 [-x+3/2, y-1/2, -z+3/2]
N5-H8N	0.910	2.879	133.57	3.568	S1
N6-H9N	0.900	2.825	129.05	3.463	S1 [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]
N6-H9N	0.900	2.971	116.73	3.470	S4 [-x+3/2, -y+3/2, -z+1]

Einkristallstrukturbestimmung von [Ni(tren)](Sb₂S₄)

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	[Ni(tren)](Sb ₂ S ₄)
Formel:	Ni(C ₆ H ₁₈ N ₄)Sb ₂ S ₄
Kristall-Farbe, -Habitus:	grüne Nadeln
Kristallformat:	0.3 mm · 0.02 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	576.69 g/mol
Raumgruppe:	monoklin P2(1)/n IT.-Nr.:14
Berechnete Dichte:	2.412 g/cm ³
F(000):	1104
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 107 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 31° ≤ 2θ ≤ 39°
	a = 6.906(1) Å
	b = 22.822(5) Å
	c = 10.347(2) Å
	β = 103.17 (3) °
	V = 1587.9 (6) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von 10° ≤ 2θ ≤ 25°
Messbereich:	5.4 ° ≤ 2θ ≤ 56°
	0 ≤ h ≤ 9
	0 ≤ k ≤ 30
	-13 ≤ l ≤ 13
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 1.0 s / max.: 6.0 s (1 ≤ l / σ (l) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.20 + 0.35 · tan θ)°, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Reflexe:	4246 gemessene Reflexe
	3827 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	3827 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	3251 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)

Durchschnittliches I/σ(I) 26.17

R_{int}: $\sum |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\sum F_o^2] = 0.0161$ Absorptionskorrektur: Psiscan mit X-Red / X-Shape; T_{min}: 0.3693, T_{max}: 0.6770; μ = 5.06 mm⁻¹
Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F² (SHELXL-97)Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
2 Sb-, 1 Ni-, 4 S-, 4 N, 6 C-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
18 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter
155 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 24.69

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (methylen)= 0.97 Å) (d_{N-H} 0.90 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U_{iso} = 1.2 × U_{eq}(C_{methylen}, C_{N-H})] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

LP-Korrektur: Ja

11. Anhang

Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	$x = 0.00050(10)$
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0205 \cdot P)^2 + 0.7594 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.005 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.71 / Min.: -0.41 e/Å ³	
R1 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0187
R1 für alle Reflexe		= 0.0306
wR2 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0449
wR2 für alle Reflexe		= 0.0468
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.038
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.038
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	3219 (1)	422 (1)	889 (1)	23 (1)
Sb(2)	-1426 (1)	745 (1)	1986 (1)	23 (1)
S(1)	3388 (1)	335 (1)	3192 (1)	32 (1)
S(2)	5492 (1)	1244 (1)	778 (1)	28 (1)
S(3)	249 (1)	1033 (1)	224 (1)	36 (1)
S(4)	-363 (1)	1479 (1)	3590 (1)	31 (1)
Ni	3383 (1)	1189 (1)	4593 (1)	21 (1)
N(1)	6366 (3)	1035 (1)	5531 (2)	29 (1)
N(2)	3670 (3)	1840 (1)	6080 (2)	27 (1)
N(3)	4041 (4)	1879 (1)	3443 (2)	31 (1)
N(4)	2347 (4)	685 (1)	6001 (2)	33 (1)
C(1)	6786 (5)	1261 (2)	6887 (3)	41 (1)
C(2)	5709 (4)	1830 (2)	6958 (3)	35 (1)
C(3)	4475 (5)	2407 (1)	4266 (3)	37 (1)
C(4)	3320 (5)	2400 (1)	5348 (3)	34 (1)
C(5)	2278 (5)	1043 (2)	7185 (3)	40 (1)
C(6)	2151 (5)	1692 (2)	6826 (3)	38 (1)

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	20 (1)	27 (1)	21 (1)	-6 (1)	4 (1)	0 (1)
Sb(2)	21 (1)	27 (1)	21 (1)	0 (1)	5 (1)	-3 (1)
S(1)	50 (1)	22 (1)	22 (1)	1 (1)	5 (1)	6 (1)
S(2)	21 (1)	34 (1)	30 (1)	2 (1)	4 (1)	-1 (1)
S(3)	26 (1)	60 (1)	25 (1)	15 (1)	10 (1)	14 (1)
S(4)	27 (1)	39 (1)	23 (1)	-7 (1)	1 (1)	0 (1)
Ni	26 (1)	21 (1)	17 (1)	0 (1)	5 (1)	0 (1)
N(1)	28 (1)	29 (1)	30 (1)	2 (1)	7 (1)	4 (1)
N(2)	26 (1)	32 (1)	22 (1)	-7 (1)	0 (1)	4 (1)
N(3)	38 (1)	28 (1)	30 (1)	6 (1)	13 (1)	2 (1)
N(4)	34 (1)	38 (1)	26 (1)	8 (1)	7 (1)	-1 (1)
C(1)	30 (2)	53 (2)	35 (2)	-3 (2)	-2 (1)	6 (1)
C(2)	30 (1)	42 (2)	28 (1)	-9 (1)	-6 (1)	1 (1)
C(3)	37 (2)	25 (1)	44 (2)	5 (1)	1 (1)	-3 (1)
C(4)	38 (2)	27 (1)	33 (2)	-7 (1)	-2 (1)	7 (1)
C(5)	34 (2)	66 (2)	23 (1)	9 (1)	13 (1)	7 (2)
C(6)	35 (2)	57 (2)	22 (1)	-10 (1)	8 (1)	9 (1)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(2N1)	6614	648	5546	35
H(1N1)	7164	1211	5073	35
H(1A)	8207	1323	7196	49
H(1B)	6376	975	7466	49
H(2A)	5614	1897	7867	42
H(2B)	6479	2148	6706	42
H(3A)	4116	2752	3716	44
H(3B)	5888	2426	4664	44
H(4A)	3742	2724	5953	41
H(4B)	1912	2445	4957	41
H(2N3)	5100	1785	3114	38
H(1N3)	3001	1946	2758	38
H(2N4)	1122	548	5636	39
H(1N4)	3157	376	6245	39
H(5A)	3463	971	7876	48
H(5B)	1131	932	7522	48
H(6A)	838	1781	6290	45
H(6B)	2361	1926	7628	45

Tab. 5 Geometrieparameter Ni(tren)[Sb₂S₄]

Bindungsabstände [\AA]

Sb(1) - S(1)	2.3676 (9)	Sb(1) - S(2)	2.4652 (8)
Sb(1) - S(3)	2.4456 (9)	Sb(2) - S(2)a	2.4858 (10)
Sb(2) - S(3)	2.4599 (9)	Sb(2) - S(4)	2.3549 (8)
Ni - S(1)	2.4306 (8)	Ni - N(1)	2.097 (2)
Ni - N(2)	2.115 (2)	Ni - N(3)	2.085 (2)
Ni - N(4)	2.105 (2)	Ni - S(4)	2.6423 (11)
N(1) - C(1)	1.461 (4)	N(2) - C(2)	1.491 (3)
N(2) - C(4)	1.478 (4)	N(2) - C(6)	1.476 (4)
N(3) - C(3)	1.467 (4)	N(4) - C(5)	1.482 (4)
C(1) - C(2)	1.506 (5)	C(3) - C(4)	1.515 (4)
C(5) - C(6)	1.524 (5)		

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(1) - Sb(1) - S(2)	103.03 (3)	S(1) - Sb(1) - S(3)	100.19 (4)
S(2) - Sb(1) - S(3)	93.16 (3)	S(2)a - Sb(2) - S(3)	89.89 (3)
S(2)a - Sb(2) - S(4)	97.02 (3)	S(3) - Sb(2) - S(4)	102.03 (3)
Sb(1) - S(2) - Sb(2)a	96.27 (3)	Sb(1) - S(3) - Sb(2)	98.34 (3)
Sb(2) - S(4) - Ni	102.64 (3)	Sb(1) - S(1) - Ni	121.73 (3)
N(1) - Ni - N(2)	82.03 (9)	N(1) - Ni - N(3)	94.13 (10)
N(1) - Ni - N(4)	92.33 (10)	N(2) - Ni - N(3)	83.61 (10)
N(2) - Ni - N(4)	82.54 (10)	N(3) - Ni - N(4)	163.75 (10)
N(1) - Ni - S(1)	90.39 (7)	N(2) - Ni - S(1)	169.95 (7)
N(3) - Ni - S(1)	103.62 (7)	N(4) - Ni - S(1)	91.22 (8)
N(1) - Ni - S(4)	173.81 (7)	N(2) - Ni - S(4)	91.79 (7)
N(3) - Ni - S(4)	84.74 (8)	N(4) - Ni - S(4)	87.23 (8)
S(1) - Ni - S(4)	95.79 (3)	C(1) - N(1) - Ni	110.17 (18)
C(2) - N(2) - Ni	110.60 (17)	C(3) - N(3) - Ni	109.37 (18)
C(4) - N(2) - Ni	104.88 (16)	C(5) - N(4) - Ni	110.56 (19)
C(6) - N(2) - Ni	105.06 (18)	N(1) - C(1) - C(2)	111.0 (3)
N(2) - C(2) - C(1)	113.0 (2)	C(6) - N(2) - C(4)	114.4 (2)
C(6) - N(2) - C(2)	111.3 (2)	C(4) - N(2) - C(2)	110.3 (2)
N(3) - C(3) - C(4)	110.3 (2)	N(2) - C(4) - C(3)	109.6 (2)
N(4) - C(5) - C(6)	110.2 (2)	N(2) - C(6) - C(5)	110.0 (2)

Tab. 6 intermolekulare S...H Kontakte

D-H	d(D-H)	d(H..A)	\angle DHA	d(D..A)	A
N1-H2N1	0.900	2.594	146.62	3.382	S1 [-x+1, -y, -z+1]
N1-H1N1	0.900	2.615	166.86	3.497	S4 [x+1, y, z]
N3-H2N3	0.900	2.782	133.04	3.459	S2
N4-H1N4	0.900	2.834	161.26	3.697	S1 [-x+1, -y, -z+1]

Einkristallstrukturbestimmung von Co(Tren)Sb₂S₄

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Co(Tren)Sb ₂ S ₄
Formel:	Co(C ₆ H ₁₈ N ₄)Sb ₂ S ₄
Kristall-Farbe, -Habitus:	grüne Kristalle
Kristallformat:	3 mm · 0.1 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	576.91 g/mol
Raumgruppe:	Orthorombisch Pbc _a IT.-Nr.: 61
Berechnete Dichte:	2.345 g/cm ³
F(000):	2200
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7998 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 3.8° ≤ 2θ ≤ 56.3°
	a = 13.886(3) Å
	b = 11.452(2) Å
	c = 20.549(4) Å
	V = 3267.9(11) Å ³
	Z = 8

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	5° ≤ 2θ ≤ 56.° -17 ≤ h ≤ 18 -15 ≤ k ≤ 15 -24 ≤ l ≤ 25

Messbereich in Phi: 0-200° (250 Bilder a 0.8°)

Belichtungszeit/Bild 20 min.

Phi-Messmodus: Oszillierend

Detektor-Abstand: 60 mm

Indizierung: 8000 Reflexe

Mosaikbreite: 0.009

Integration: Dynamische Profile

Orientierungskontrolle: min.: 80 / max.: 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	31348 gemessene Reflexe
	3766 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	3766 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	3345 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)

Durchschnittliches I/σ(I) 35.18

R_{int}: $\sum |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\sum F_o^2] = 0.0300$ Absorptionskorrektur Numerisch mit X-Red und X-Shape; μ = 4.78 mm⁻¹;
min./max. trans.: 0.3609, 0.5848.

Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F² (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:

6 C-, 4 N-, Co-, 2 Sb-, 4 S-Atome

anisotrope Auslenkungsparameter

18 H-Atome,

isotrope Auslenkungsparameter

155 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter 24.29

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H}(methylen) = 0.97 Å) (d_{N-H}(primär) = 0.90 Å) (d_{N-H}(sekundäre) = 0.91 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U_{iso} = 1.2 × U_{eq}(C_{methylen}), C_{N-H}(primär/sekundär)] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

LP-Korrektur: Ja

11. Anhang

Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	$x = 0.000$
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0242 \cdot P)^2 + 2.1033 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.004 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.66 min.: -0.67	
R1 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0197
R1 für alle Reflexe		= 0.0249
wR2 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0437
wR2 für alle Reflexe		= 0.0456
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.072
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.072
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	2534 (1)	3092 (1)	508 (1)	23 (1)
Sb(2)	1023 (1)	5626 (1)	402 (1)	24 (1)
S(1)	3425 (1)	4832 (1)	226 (1)	26 (1)
S(2)	3447 (1)	2292 (1)	1387 (1)	29 (1)
S(3)	1324 (1)	4066 (1)	1198 (1)	24 (1)
S(4)	-670 (1)	5894 (1)	579 (1)	33 (1)
Co	4471 (1)	5227 (1)	1100 (1)	23 (1)
N(1)	5410 (1)	5746 (2)	1952 (1)	29 (1)
N(2)	5491 (2)	3902 (2)	1079 (1)	32 (1)
N(3)	3449 (2)	5310 (2)	1840 (1)	32 (1)
N(4)	5104 (1)	6756 (2)	741 (1)	28 (1)
C(1)	6261 (2)	4988 (3)	1949 (2)	42 (1)
C(2)	5997 (2)	3790 (3)	1705 (2)	44 (1)
C(3)	4828 (2)	5590 (3)	2547 (1)	38 (1)
C(4)	3789 (2)	5916 (3)	2423 (1)	40 (1)
C(5)	5661 (2)	6987 (2)	1851 (1)	39 (1)
C(6)	5890 (2)	7216 (2)	1148 (2)	37 (1)

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	22 (1)	19 (1)	26 (1)	-5 (1)	-1 (1)	3 (1)
Sb(2)	27 (1)	19 (1)	27 (1)	3 (1)	-2 (1)	1 (1)
S(1)	28 (1)	29 (1)	21 (1)	3 (1)	0 (1)	-3 (1)
S(2)	31 (1)	23 (1)	34 (1)	4 (1)	-6 (1)	4 (1)
S(3)	25 (1)	20 (1)	26 (1)	2 (1)	4 (1)	2 (1)
S(4)	27 (1)	36 (1)	37 (1)	-13 (1)	-7 (1)	9 (1)
Co	25 (1)	25 (1)	21 (1)	-1 (1)	-1 (1)	0 (1)
N(1)	28 (1)	37 (1)	23 (1)	1 (1)	-2 (1)	-6 (1)
N(2)	36 (1)	22 (1)	38 (1)	2 (1)	1 (1)	1 (1)
N(3)	29 (1)	39 (1)	26 (1)	-6 (1)	0 (1)	-6 (1)
N(4)	31 (1)	26 (1)	26 (1)	3 (1)	2 (1)	3 (1)
C(1)	29 (1)	60 (2)	37 (2)	6 (1)	-8 (1)	1 (1)
C(2)	42 (1)	39 (2)	52 (2)	17 (1)	-6 (1)	10 (1)
C(3)	39 (1)	56 (2)	21 (1)	1 (1)	-3 (1)	-9 (1)
C(4)	38 (1)	57 (2)	25 (2)	-13 (1)	3 (1)	-7 (1)
C(5)	47 (1)	36 (1)	33 (2)	-6 (1)	-3 (1)	-13 (1)
C(6)	39 (1)	33 (1)	39 (2)	2 (1)	1 (1)	-11 (1)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	6520	4930	2386	51
H(1B)	6753	5324	1671	51
H(2A)	6575	3324	1649	53
H(2B)	5586	3402	2019	53
H(2N2)	5199	3221	984	39
H(1N2)	5922	4051	763	39
H(2N3)	2922	5678	1688	38
H(1N3)	3275	4579	1949	38
H(3C)	5087	6075	2892	46
H(3D)	4864	4782	2687	46
H(4A)	3397	5696	2794	48
H(4B)	3735	6754	2363	48
H(2N4)	5335	6613	340	33
H(1N4)	4645	7308	704	33
H(5A)	6214	7187	2118	46
H(5B)	5126	7476	1985	46
H(6A)	5960	8049	1076	44
H(6B)	6492	6839	1033	44

Bindungsabstände [\AA]

Sb(1) - S(1)	2.4165 (7)	Sb(1) - S(2)	2.3899 (7)
Sb(1) - S(3)	2.4655 (6)	Sb(2) - S(2)a	2.8784 (8)
Sb(2) - S(3)	2.4577 (7)	Sb(2) - S(4)	2.3991 (8)
Sb(2) - S(4)b	2.7084 (7)	S(1) - Co	2.3539 (7)
Co - N(1)	2.263 (2)	Co - N(2)	2.077 (2)
Co - N(3)	2.082 (2)	Co - N(4)	2.092 (2)
N(1) - C(1)	1.466 (4)	N(1) - C(3)	1.475 (3)
N(1) - C(5)	1.478 (3)	C(1) - C(2)	1.506 (5)
C(2) - N(2)	1.471 (4)	N(3) - C(4)	1.464 (3)
C(3) - C(4)	1.512 (4)	N(4) - C(6)	1.474 (3)
C(5) - C(6)	1.502 (4)		

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	103.05	(2)	S(1) - Sb(1) - S(3)	96.53	(2)
S(2) - Sb(1) - S(3)	95.71	(3)	S(2)a - Sb(2) - S(3)	88.31	(2)
S(2)a - Sb(2) - S(4)a	174.951	(19)	S(2)a - Sb(2) - S(4)	93.39	(2)
S(3) - Sb(2) - S(4)	99.15	(2)	S(3) - Sb(2) - S(4)a	93.38	(3)
S(4) - Sb(2) - S(4)a	91.04	(2)	Sb(1) - S(2) - Sb(2)a	81.81	(2)
Sb(2) - S(3) - Sb(1)	93.56	(2)	Co - S(1) - Sb(1)	106.95	(3)
Sb(2) - S(4) - Sb(2)a	88.96	(2)	N(1) - Co - N(2)	79.30	(9)
N(1) - Co - N(3)	79.37	(8)	N(1) - Co - N(4)	79.11	(8)
N(2) - Co - N(3)	120.85	(9)	N(2) - Co - N(4)	108.54	(8)
N(3) - Co - N(4)	120.36	(9)	N(1) - Co - S(1)	175.32	(6)
N(2) - Co - S(1)	105.35	(7)	N(3) - Co - S(1)	98.38	(6)
N(4) - Co - S(1)	98.70	(6)	C(1) - N(1) - Co	107.82	(16)
C(3) - N(1) - Co	107.06	(15)	C(5) - N(1) - Co	106.26	(16)
C(2) - N(2) - Co	111.82	(18)	C(4) - N(3) - Co	113.59	(16)
C(6) - N(4) - Co	114.24	(16)	C(1) - N(1) - C(3)	111.9	(2)
C(1) - N(1) - C(5)	112.2	(2)	C(3) - N(1) - C(5)	111.2	(2)
N(1) - C(1) - C(2)	110.2	(2)	N(2) - C(2) - C(1)	109.2	(2)
N(1) - C(3) - C(4)	110.7	(2)	N(3) - C(4) - C(3)	109.1	(2)
N(1) - C(5) - C(6)	110.6	(2)	N(4) - C(6) - C(5)	109.1	(2)

D-H d(D-H) d(H..A) <DHA d(D..A) A

N2-H2N2	0.900	2.782	131.38	3.444	S2
N2-H2N2	0.900	2.868	139.87	3.603	S4 [-x+1/2, y-1/2, z]
N2-H1N2	0.900	2.566	154.30	3.400	S1 [-x+1, -y+1, -z]
N3-H2N3	0.900	2.723	164.63	3.598	S2 [-x+1/2, y+1/2, z]
N3-H1N3	0.900	2.871	136.54	3.579	S2
N4-H2N4	0.900	2.655	138.23	3.380	S1 [-x+1, -y+1, -z]
N4-H1N4	0.900	2.626	150.24	3.436	S3 [-x+1/2, y+1/2, z]

11. Anhang

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Formel:	$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Nadeln
Kristallformat:	0.3 mm · 0.1 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	6426.54 g/mol
Raumgruppe:	Triklin P-1 IT.-Nr.: 2
Berechnete Dichte:	2.284 g/cm ³
F(000):	3098
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7998 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.1^\circ \leq 2\theta \leq 50.2^\circ$
	a = 8.998 (2) Å
	b = 15.293 (3) Å
	c = 34.434 (7) Å
	$\alpha = 85.51 (3)^\circ$
	$\beta = 84.16 (3)^\circ$
	$\gamma = 83.54 (3)^\circ$
	V = 4672.7 (16) Å ³
	Z = 1

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	$3.6^\circ \leq 2\theta \leq 50.4^\circ$ $-9 \leq h \leq 9$ $-18 \leq k \leq 18$ $-40 \leq l \leq 40$

Messbereich in Phi: 0-200° (400 Bilder a 0.5°)

Belichtungszeit/Bild	15 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	75 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.007
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Reflexe:	35549 gemessene Reflexe 15420 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 15420 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 12408 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 26.15

$R_{\text{int.}}$ $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.057$

Absorptionskorrektur $\mu = 4.519 \text{ mm}^{-1}$; $T_{\text{min}} = 0.5050$, $T_{\text{max}} = 0.5417$

Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
35C-, 27N-, 5Ni-, 11Sb-, 22S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
C(15), 1O, 117H-Atome, isotrope Auslenkungsparameter
901 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter 17.11

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C methylen}), \text{CN-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

11. Anhang

LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0234 \cdot P)^2 + 0 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.03 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.67 min.: -0.90	
R1 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0229
R1 für alle Reflexe		= 0.0353
wR2 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0438
wR2 für alle Reflexe		= 0.0468
Goodness of fit (Alle R.)		= 0.972
Restrained GoF (Alle R.)		= 0.972
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	5865 (1)	4332 (1)	3691 (1)	11 (1)
Sb(2)	5925 (1)	6486 (1)	4151 (1)	13 (1)
Sb(3)	6907 (1)	7603 (1)	3151 (1)	13 (1)
Sb(4)	7249 (1)	8010 (1)	2074 (1)	13 (1)
Sb(5)	6292 (1)	10022 (1)	2681 (1)	12 (1)
Sb(6)	6329 (1)	11996 (1)	3229 (1)	12 (1)
Sb(7)	6383 (1)	12232 (1)	4344 (1)	10 (1)
Sb(8)	6030 (1)	12389 (1)	2134 (1)	13 (1)
Sb(9)	5715 (1)	12535 (1)	1120 (1)	11 (1)
Sb(10)	6153 (1)	11414 (1)	151 (1)	15 (1)
Sb(11)	5433 (1)	13801 (1)	162 (1)	9 (1)
S(1)	4034 (1)	3338 (1)	3709 (1)	15 (1)
S(2)	7891 (1)	3331 (1)	3958 (1)	13 (1)
S(3)	4775 (1)	5078 (1)	4274 (1)	16 (1)
S(4)	8353 (1)	5996 (1)	3901 (1)	19 (1)
S(5)	4774 (1)	6960 (1)	3547 (1)	22 (1)
S(6)	6577 (1)	9004 (1)	3411 (1)	16 (1)
S(7)	5256 (1)	7822 (1)	2609 (1)	17 (1)
S(8)	8900 (1)	6718 (1)	2145 (1)	29 (1)
S(9)	8596 (1)	9003 (1)	2388 (1)	18 (1)
S(10)	8164 (1)	10915 (1)	2852 (1)	14 (1)
S(11)	4230 (1)	11464 (1)	3004 (1)	23 (1)
S(12)	6595 (1)	11117 (1)	3855 (1)	13 (1)
S(13)	8278 (1)	11555 (1)	4722 (1)	14 (1)
S(14)	5822 (1)	10896 (1)	1995 (1)	14 (1)
S(15)	3909 (1)	13132 (1)	1847 (1)	27 (1)
S(16)	7754 (1)	12725 (1)	1525 (1)	16 (1)
S(17)	7722 (1)	12118 (1)	564 (1)	15 (1)
S(18)	5309 (1)	14073 (1)	866 (1)	13 (1)
S(19)	6858 (1)	12025 (1)	-485 (1)	18 (1)
S(20)	3933 (1)	12382 (1)	346 (1)	15 (1)
S(21)	6827 (1)	15346 (1)	10 (1)	13 (1)
Ni(1)	0	5000	5000	9 (1)
Ni(2)	-323 (1)	5748 (1)	918 (1)	10 (1)
Ni(3)	1095 (1)	4461 (1)	2883 (1)	14 (1)
Ni(4)	1487 (1)	10272 (1)	1283 (1)	12 (1)
Ni(5)	11596 (1)	9677 (1)	3980 (1)	10 (1)
N(1)	835 (4)	4353 (2)	4483 (1)	16 (1)
N(2)	-2211 (4)	4748 (2)	4918 (1)	15 (1)
N(3)	-172 (4)	6279 (2)	4741 (1)	13 (1)
N(4)	790 (4)	6298 (2)	397 (1)	18 (1)
N(5)	-2129 (4)	6564 (2)	725 (1)	15 (1)
N(6)	-1988 (4)	5538 (2)	1416 (1)	18 (1)
N(7)	698 (4)	6680 (2)	1226 (1)	17 (1)
N(8)	-801 (4)	4543 (2)	698 (1)	16 (1)
N(9)	1522 (4)	4916 (2)	1089 (1)	13 (1)
N(10)	-1176 (4)	5008 (3)	2886 (1)	25 (1)
N(11)	550 (5)	3829 (2)	2391 (1)	25 (1)
N(12)	823 (5)	3200 (2)	3162 (1)	29 (1)
N(13)	1732 (4)	5707 (2)	2645 (1)	22 (1)
N(14)	3398 (5)	4081 (3)	2746 (1)	29 (1)
N(15)	1337 (4)	4959 (2)	3415 (1)	23 (1)
N(16)	1244 (4)	11203 (2)	807 (1)	20 (1)
N(17)	596 (4)	9471 (2)	897 (1)	14 (1)
N(18)	-789 (4)	10456 (2)	1509 (1)	14 (1)
N(19)	3716 (4)	9778 (2)	1060 (1)	24 (1)
N(20)	1947 (4)	9296 (2)	1748 (1)	21 (1)
N(21)	2139 (5)	11102 (2)	1684 (1)	24 (1)

11. Anhang

N(22)	12732 (4)	9489 (2)	3420 (1)	21 (1)
N(23)	10045 (4)	8961 (2)	3768 (1)	16 (1)
N(24)	10048 (4)	9584 (2)	4500 (1)	14 (1)
N(25)	10515 (4)	10947 (2)	3825 (1)	17 (1)
N(26)	13082 (4)	8622 (2)	4252 (1)	15 (1)
N(27)	13140 (4)	10424 (2)	4173 (1)	13 (1)
C(1)	1082 (6)	3399 (3)	4571 (1)	25 (1)
C(2)	1349 (5)	6546 (2)	4665 (1)	16 (1)
C(3)	-1248 (5)	6824 (3)	4998 (1)	22 (1)
C(4)	-2329 (5)	3797 (2)	5010 (1)	15 (1)
C(5)	-344 (5)	6860 (3)	179 (1)	22 (1)
C(6)	-1525 (5)	7277 (2)	467 (1)	18 (1)
C(7)	-3174 (5)	6839 (3)	1059 (1)	21 (1)
C(8)	-3445 (5)	6022 (3)	1323 (1)	21 (1)
C(9)	2198 (5)	6254 (3)	1318 (1)	18 (1)
C(10)	2091 (5)	5278 (2)	1420 (1)	15 (1)
C(11)	1050 (5)	4019 (2)	1165 (1)	13 (1)
C(12)	358 (5)	3817 (2)	802 (1)	15 (1)
C(13)	-1940 (6)	4578 (4)	2610 (2)	41 (1)
C(14)	-831 (6)	4317 (3)	2263 (1)	33 (1)
C(15)	773 (11)	2842 (5)	2496 (2)	13 (2)
C(15')	-17 (15)	2947 (6)	2505 (3)	32 (2)
C(16)	467 (9)	2622 (3)	2892 (2)	59 (2)
C(17)	3197 (6)	5561 (3)	2417 (1)	34 (1)
C(18)	4217 (6)	4839 (4)	2609 (1)	39 (1)
C(19)	2070 (6)	5754 (3)	3357 (1)	31 (1)
C(20)	1644 (6)	6277 (3)	2983 (2)	32 (1)
C(21)	1370 (5)	10711 (3)	451 (1)	21 (1)
C(22)	366 (5)	9975 (3)	518 (1)	18 (1)
C(23)	-819 (5)	9214 (2)	1100 (1)	15 (1)
C(24)	-1732 (5)	10013 (3)	1274 (1)	17 (1)
C(25)	4380 (5)	9152 (3)	1364 (1)	29 (1)
C(26)	3175 (6)	8663 (3)	1590 (1)	27 (1)
C(27)	2364 (6)	9721 (3)	2088 (1)	27 (1)
C(28)	1760 (6)	10694 (3)	2080 (1)	26 (1)
C(29)	11776 (5)	9036 (3)	3190 (1)	29 (1)
C(30)	10853 (5)	8427 (3)	3463 (1)	25 (1)
C(31)	9298 (5)	8478 (3)	4103 (1)	20 (1)
C(32)	8776 (5)	9136 (3)	4407 (1)	17 (1)
C(33)	11486 (5)	11614 (2)	3905 (1)	18 (1)
C(34)	12342 (5)	11294 (2)	4253 (1)	17 (1)
C(35)	13828 (5)	9935 (2)	4506 (1)	15 (1)
C(36)	14358 (5)	9010 (2)	4385 (1)	16 (1)
O(1)	1930 (30)	7516 (14)	2120 (6)	79 (6)

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

11. Anhang

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	11 (1)	12 (1)	7 (1)	2 (1)	0 (1)	1 (1)
Sb(2)	14 (1)	12 (1)	14 (1)	-4 (1)	0 (1)	1 (1)
Sb(3)	10 (1)	15 (1)	13 (1)	0 (1)	-2 (1)	0 (1)
Sb(4)	16 (1)	15 (1)	8 (1)	-2 (1)	-3 (1)	3 (1)
Sb(5)	11 (1)	13 (1)	11 (1)	-4 (1)	1 (1)	-3 (1)
Sb(6)	14 (1)	15 (1)	9 (1)	-1 (1)	0 (1)	-5 (1)
Sb(7)	9 (1)	12 (1)	8 (1)	-1 (1)	0 (1)	0 (1)
Sb(8)	18 (1)	14 (1)	8 (1)	-2 (1)	-4 (1)	2 (1)
Sb(9)	12 (1)	11 (1)	9 (1)	2 (1)	-2 (1)	-1 (1)
Sb(10)	20 (1)	9 (1)	14 (1)	-1 (1)	0 (1)	0 (1)
Sb(11)	9 (1)	10 (1)	8 (1)	0 (1)	0 (1)	1 (1)
S(1)	12 (1)	17 (1)	17 (1)	0 (1)	-4 (1)	-2 (1)
S(2)	10 (1)	13 (1)	16 (1)	1 (1)	-3 (1)	0 (1)
S(3)	19 (1)	13 (1)	15 (1)	-2 (1)	6 (1)	-1 (1)
S(4)	12 (1)	28 (1)	16 (1)	-4 (1)	-2 (1)	2 (1)
S(5)	14 (1)	24 (1)	25 (1)	12 (1)	-6 (1)	-4 (1)
S(6)	17 (1)	19 (1)	13 (1)	-3 (1)	-2 (1)	-3 (1)
S(7)	13 (1)	24 (1)	15 (1)	-3 (1)	-4 (1)	-5 (1)
S(8)	37 (1)	28 (1)	20 (1)	-12 (1)	-12 (1)	20 (1)
S(9)	13 (1)	20 (1)	20 (1)	-6 (1)	3 (1)	-4 (1)
S(10)	12 (1)	16 (1)	16 (1)	-5 (1)	1 (1)	-4 (1)
S(11)	15 (1)	40 (1)	17 (1)	-12 (1)	1 (1)	-10 (1)
S(12)	18 (1)	12 (1)	11 (1)	-2 (1)	-2 (1)	-3 (1)
S(13)	17 (1)	13 (1)	10 (1)	1 (1)	-4 (1)	3 (1)
S(14)	16 (1)	16 (1)	9 (1)	-3 (1)	-1 (1)	-2 (1)
S(15)	31 (1)	31 (1)	15 (1)	-4 (1)	-8 (1)	18 (1)
S(16)	16 (1)	20 (1)	13 (1)	3 (1)	-4 (1)	-6 (1)
S(17)	12 (1)	19 (1)	12 (1)	-3 (1)	-1 (1)	4 (1)
S(18)	18 (1)	12 (1)	9 (1)	-1 (1)	-2 (1)	1 (1)
S(19)	21 (1)	20 (1)	11 (1)	-5 (1)	2 (1)	0 (1)
S(20)	12 (1)	15 (1)	17 (1)	0 (1)	0 (1)	-4 (1)
S(21)	10 (1)	11 (1)	17 (1)	2 (1)	-5 (1)	-1 (1)
Ni(1)	11 (1)	8 (1)	7 (1)	0 (1)	-1 (1)	-2 (1)
Ni(2)	10 (1)	12 (1)	9 (1)	-3 (1)	-1 (1)	0 (1)
Ni(3)	15 (1)	17 (1)	8 (1)	-2 (1)	-1 (1)	2 (1)
Ni(4)	9 (1)	12 (1)	14 (1)	-2 (1)	0 (1)	-1 (1)
Ni(5)	9 (1)	10 (1)	10 (1)	0 (1)	-2 (1)	0 (1)
N(1)	24 (2)	18 (2)	7 (2)	-3 (1)	1 (1)	-1 (1)
N(2)	15 (2)	15 (2)	14 (2)	-1 (1)	-3 (1)	-2 (1)
N(3)	16 (2)	13 (2)	10 (2)	1 (1)	-5 (1)	-1 (1)
N(4)	17 (2)	22 (2)	15 (2)	-3 (1)	2 (1)	-6 (1)
N(5)	17 (2)	15 (2)	13 (2)	-5 (1)	-5 (1)	1 (1)
N(6)	17 (2)	25 (2)	13 (2)	-1 (1)	-2 (1)	-1 (1)
N(7)	19 (2)	15 (2)	17 (2)	-4 (1)	-6 (1)	3 (1)
N(8)	15 (2)	19 (2)	15 (2)	-2 (1)	-5 (1)	0 (1)
N(9)	11 (2)	14 (2)	15 (2)	-5 (1)	-2 (1)	1 (1)
N(10)	16 (2)	49 (2)	11 (2)	-2 (2)	2 (1)	-8 (2)
N(11)	43 (3)	18 (2)	15 (2)	3 (1)	-3 (2)	-12 (2)
N(12)	37 (3)	25 (2)	21 (2)	9 (2)	3 (2)	5 (2)
N(13)	18 (2)	26 (2)	24 (2)	1 (2)	-8 (2)	-4 (2)
N(14)	30 (3)	41 (2)	13 (2)	-5 (2)	-6 (2)	17 (2)
N(15)	15 (2)	39 (2)	14 (2)	-9 (2)	-4 (1)	8 (2)
N(16)	16 (2)	16 (2)	27 (2)	1 (1)	3 (1)	-3 (1)
N(17)	16 (2)	10 (2)	14 (2)	1 (1)	0 (1)	0 (1)
N(18)	12 (2)	13 (2)	18 (2)	-4 (1)	1 (1)	-1 (1)
N(19)	13 (2)	31 (2)	30 (2)	-9 (2)	1 (2)	-2 (2)
N(20)	21 (2)	20 (2)	22 (2)	-1 (1)	-9 (2)	-3 (1)
N(21)	22 (2)	22 (2)	30 (2)	-8 (2)	-3 (2)	-6 (2)

11. Anhang

N(22)	16 (2)	31 (2)	15 (2)	0 (1)	0 (1)	6 (2)
N(23)	13 (2)	16 (2)	17 (2)	-2 (1)	-6 (1)	2 (1)
N(24)	18 (2)	15 (2)	8 (2)	1 (1)	-4 (1)	1 (1)
N(25)	16 (2)	17 (2)	17 (2)	6 (1)	0 (1)	-1 (1)
N(26)	14 (2)	14 (2)	15 (2)	-2 (1)	-2 (1)	3 (1)
N(27)	10 (2)	14 (2)	15 (2)	3 (1)	1 (1)	-1 (1)
C(1)	32 (3)	16 (2)	25 (2)	-6 (2)	8 (2)	-2 (2)
C(2)	20 (2)	13 (2)	14 (2)	2 (1)	-1 (2)	-5 (2)
C(3)	21 (3)	19 (2)	24 (2)	0 (2)	-2 (2)	9 (2)
C(4)	16 (2)	16 (2)	13 (2)	-1 (2)	-1 (2)	-6 (2)
C(5)	29 (3)	26 (2)	12 (2)	5 (2)	-5 (2)	-11 (2)
C(6)	23 (3)	15 (2)	17 (2)	0 (2)	-11 (2)	5 (2)
C(7)	19 (3)	27 (2)	18 (2)	-13 (2)	-7 (2)	9 (2)
C(8)	10 (2)	35 (2)	18 (2)	-11 (2)	3 (2)	3 (2)
C(9)	13 (2)	21 (2)	21 (2)	-5 (2)	-7 (2)	-2 (2)
C(10)	10 (2)	17 (2)	17 (2)	1 (2)	-6 (2)	2 (2)
C(11)	14 (2)	13 (2)	13 (2)	3 (1)	-5 (2)	-1 (2)
C(12)	14 (2)	11 (2)	21 (2)	-1 (2)	-3 (2)	-2 (2)
C(13)	17 (3)	79 (4)	33 (3)	0 (3)	-4 (2)	-25 (3)
C(14)	33 (3)	50 (3)	23 (2)	-5 (2)	-10 (2)	-20 (2)
C(16)	108 (6)	27 (3)	55 (4)	19 (3)	-55 (4)	-35 (3)
C(17)	22 (3)	48 (3)	33 (3)	4 (2)	-1 (2)	-19 (2)
C(18)	9 (3)	79 (4)	31 (3)	-16 (3)	-4 (2)	1 (2)
C(19)	28 (3)	37 (3)	29 (2)	-13 (2)	-4 (2)	-3 (2)
C(20)	34 (3)	21 (2)	45 (3)	-8 (2)	-13 (2)	-6 (2)
C(21)	21 (3)	27 (2)	13 (2)	5 (2)	3 (2)	-4 (2)
C(22)	23 (3)	21 (2)	10 (2)	-1 (2)	-1 (2)	1 (2)
C(23)	18 (2)	13 (2)	14 (2)	-5 (2)	4 (2)	-3 (2)
C(24)	11 (2)	19 (2)	19 (2)	-3 (2)	-1 (2)	0 (2)
C(25)	22 (3)	32 (2)	33 (2)	-15 (2)	-12 (2)	14 (2)
C(26)	32 (3)	18 (2)	31 (2)	-3 (2)	-20 (2)	7 (2)
C(27)	30 (3)	38 (3)	15 (2)	-5 (2)	-9 (2)	-7 (2)
C(28)	28 (3)	33 (2)	20 (2)	-9 (2)	-4 (2)	-7 (2)
C(29)	21 (3)	46 (3)	17 (2)	-15 (2)	-5 (2)	14 (2)
C(30)	20 (3)	29 (2)	27 (2)	-15 (2)	-10 (2)	5 (2)
C(31)	16 (3)	17 (2)	29 (2)	7 (2)	-11 (2)	-4 (2)
C(32)	13 (2)	19 (2)	20 (2)	9 (2)	-1 (2)	-6 (2)
C(33)	21 (3)	13 (2)	17 (2)	3 (2)	6 (2)	3 (2)
C(34)	13 (2)	10 (2)	29 (2)	-4 (2)	2 (2)	-4 (2)
C(35)	10 (2)	18 (2)	17 (2)	1 (2)	-3 (2)	-5 (2)
C(36)	13 (2)	18 (2)	16 (2)	1 (2)	-1 (2)	0 (2)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	170	4472	4302	20
H(1B)	1704	4557	4383	20
H(1C)	1983	3163	4418	30
H(2C)	242	3125	4497	30
H(3C)	1292	7184	4638	19
H(4C)	1808	6324	4420	19
H(2A)	-2882	5067	5077	18
H(2B)	-2404	4898	4669	18
H(5C)	-2261	6744	4946	27
H(6C)	-1104	7440	4935	27
H(3)	-560	6271	4508	16
H(7C)	-2010	3477	4779	18
H(8C)	-3366	3703	5092	18
H(4A)	1499	6624	456	21
H(4B)	1239	5866	249	21
H(9C)	-800	6505	12	26
H(10C)	133	7314	15	26
H(11C)	-1090	7673	620	22
H(12C)	-2320	7612	332	22
H(5)	-2625	6246	577	17
H(13C)	-4113	7116	969	26
H(14C)	-2746	7259	1200	26
H(15C)	-4035	6189	1562	25
H(16C)	-4005	5643	1193	25
H(6A)	-2083	4959	1462	22
H(6B)	-1693	5738	1632	22
H(17C)	2522	6522	1536	21
H(18C)	2928	6332	1094	21
H(19C)	3072	4980	1468	18
H(20C)	1414	5196	1655	18
H(7A)	793	7182	1074	21
H(7B)	124	6813	1447	21
H(21C)	320	3996	1392	16
H(22C)	1907	3594	1212	16
H(23C)	1134	3751	585	18
H(24C)	-94	3268	850	18
H(8A)	-1712	4407	802	19
H(8B)	-813	4612	437	19
H(9)	2255	4906	886	16
H(10A)	-1644	4934	3128	30
H(10B)	-1216	5590	2819	30
H(57C)	-2767	4977	2519	49
H(58C)	-2345	4057	2739	49
H(59C)	-1297	3954	2101	40
H(60C)	-585	4844	2105	40
H(11)	1282	3936	2196	30
H(61C)	126	2550	2351	16
H(62C)	1805	2624	2416	16
H(63C)	-1105	3005	2516	39
H(64C)	380	2531	2312	39
H(65C)	1001	2047	2951	71
H(66C)	-598	2558	2940	71
H(12A)	1677	2979	3266	35
H(12B)	82	3248	3358	35
H(13)	1044	5947	2481	27
H(67C)	3673	6103	2389	41
H(68C)	3049	5403	2157	41
H(69C)	5056	4655	2423	47

11. Anhang

H(70C)	4615	5063	2829	47
H(14A)	3790	3810	2960	35
H(14B)	3511	3693	2559	35
H(71C)	3150	5605	3341	37
H(72C)	1781	6112	3578	37
H(73C)	629	6564	3027	38
H(74C)	2312	6734	2919	38
H(15A)	427	5073	3546	28
H(15B)	1882	4553	3561	28
H(16A)	343	11524	836	24
H(16B)	1966	11570	791	24
H(25C)	2403	10467	391	25
H(26C)	1073	11105	232	25
H(27C)	-676	10221	517	22
H(28C)	588	9583	307	22
H(17)	1247	8980	855	16
H(18A)	-884	10234	1759	17
H(18B)	-1101	11036	1505	17
H(29C)	-608	8762	1307	19
H(30C)	-1391	8973	917	19
H(31C)	-2092	10422	1066	20
H(32C)	-2597	9828	1439	20
H(19A)	3681	9501	841	29
H(19B)	4284	10227	1002	29
H(33C)	4852	9474	1541	35
H(34C)	5144	8736	1241	35
H(35C)	2786	8286	1419	32
H(36C)	3593	8293	1802	32
H(20)	1116	9013	1821	25
H(37C)	3450	9666	2086	32
H(38C)	1963	9421	2328	32
H(39C)	679	10754	2143	31
H(40C)	2207	10986	2272	31
H(21A)	3132	11149	1643	29
H(21B)	1644	11645	1656	29
H(22A)	12913	10013	3297	26
H(22B)	13617	9160	3443	26
H(41C)	12405	8695	2998	34
H(42C)	11111	9469	3053	34
H(43C)	10150	8174	3320	29
H(44C)	11506	7950	3579	29
H(23)	9343	9349	3656	19
H(45C)	9992	8009	4208	24
H(46C)	8449	8220	4024	24
H(47C)	8007	9569	4308	21
H(48C)	8342	8834	4642	21
H(24A)	10509	9276	4696	17
H(24B)	9718	10127	4577	17
H(49C)	10877	12164	3958	21
H(50C)	12187	11722	3677	21
H(51C)	13052	11704	4291	20
H(52C)	11654	11248	4488	20
H(25A)	10361	10991	3570	21
H(25B)	9618	11034	3966	21
H(26A)	12574	8350	4457	18
H(26B)	13422	8219	4078	18
H(53C)	13098	9913	4733	18
H(54C)	14669	10221	4571	18
H(55C)	15162	9031	4175	19
H(56C)	14742	8650	4605	19
H(27)	13876	10499	3975	16

Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]

Ni(1)	-	N(1)	2.134	(3)	Ni(1)	-	N(2)	2.119	(3)
Ni(1)	-	N(3)	2.081	(3)	N(1)	-	C(1)	1.464	(5)
N(2)	-	C(4)	1.477	(5)	N(3)	-	C(2)	1.464	(5)
N(3)	-	C(3)	1.473	(5)	C(3)	-	C(1)	1.516	(6)
C(4)	-	C(2)	1.519	(5)					
Ni(2)	-	N(4)	2.127	(3)	Ni(2)	-	N(5)	2.068	(3)
Ni(2)	-	N(6)	2.189	(3)	Ni(2)	-	N(7)	2.175	(3)
Ni(2)	-	N(8)	2.148	(3)	Ni(2)	-	N(9)	2.080	(3)
N(4)	-	C(5)	1.484	(5)	N(5)	-	C(6)	1.466	(5)
N(5)	-	C(7)	1.467	(5)	N(6)	-	C(8)	1.483	(5)
N(7)	-	C(9)	1.485	(5)	N(8)	-	C(12)	1.482	(5)
N(9)	-	C(10)	1.469	(5)	C(11)	-	N(9)	1.477	(5)
C(5)	-	C(6)	1.502	(6)	C(7)	-	C(8)	1.514	(6)
C(9)	-	C(10)	1.517	(5)	C(11)	-	C(12)	1.519	(5)
Ni(3)	-	N(10)	2.119	(4)	Ni(3)	-	N(11)	2.141	(4)
Ni(3)	-	N(12)	2.114	(4)	Ni(3)	-	N(13)	2.130	(4)
Ni(3)	-	N(14)	2.104	(4)	Ni(3)	-	N(15)	2.078	(3)
N(10)	-	C(13)	1.463	(6)	C(13)	-	C(14)	1.523	(7)
C(14)	-	N(11)	1.464	(6)	N(11)	-	C(15')	1.51	(2)
N(11)	-	C(15)	1.520	(8)	C(15)	-	C(16)	1.39	(2)
C(15')	-	C(16)	1.48	(2)	C(16)	-	N(12)	1.416	(7)
N(13)	-	C(17)	1.468	(6)	N(13)	-	C(20)	1.499	(6)
C(17)	-	C(18)	1.510	(7)	C(18)	-	N(14)	1.465	(7)
C(19)	-	N(15)	1.438	(6)	C(19)	-	C(20)	1.520	(7)
Ni(4)	-	N(16)	2.097	(3)	Ni(4)	-	N(17)	2.146	(3)
Ni(4)	-	N(18)	2.111	(3)	Ni(4)	-	N(19)	2.150	(4)
Ni(4)	-	N(20)	2.140	(3)	Ni(4)	-	N(21)	2.114	(4)
N(16)	-	C(21)	1.476	(5)	C(21)	-	C(22)	1.509	(6)
C(22)	-	N(17)	1.486	(5)	N(17)	-	C(23)	1.467	(5)
N(18)	-	C(24)	1.478	(5)	C(23)	-	C(24)	1.522	(5)
N(19)	-	C(25)	1.486	(6)	C(25)	-	C(26)	1.503	(7)
C(26)	-	N(20)	1.475	(6)	N(20)	-	C(27)	1.483	(5)
C(27)	-	C(28)	1.525	(6)	C(28)	-	N(21)	1.479	(6)
Ni(5)	-	N(22)	2.113	(3)	Ni(5)	-	N(23)	2.087	(3)
Ni(5)	-	N(24)	2.160	(3)	Ni(5)	-	N(25)	2.127	(3)
Ni(5)	-	N(26)	2.191	(3)	Ni(5)	-	N(27)	2.084	(3)
N(22)	-	C(29)	1.485	(6)	C(29)	-	C(30)	1.523	(7)
C(30)	-	N(23)	1.463	(5)	N(23)	-	C(31)	1.466	(5)
C(31)	-	C(32)	1.513	(6)	C(32)	-	N(24)	1.473	(5)
C(33)	-	N(25)	1.474	(5)	C(33)	-	C(34)	1.510	(6)
C(34)	-	N(27)	1.471	(5)	N(26)	-	C(36)	1.478	(5)
C(35)	-	N(27)	1.471	(5)	C(35)	-	C(36)	1.516	(5)

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

N(1)a - Ni(1) - N(1)	180.00	(9)	N(1) - Ni(1) - N(2)	90.1	(2)
N(1) - Ni(1) - N(3)	96.8	(2)	N(1a) - Ni(1) - N(3)	83.3	(2)
N(2)a - Ni(1) - N(2)	180.00	0(1)	N(2) - Ni(1) - N(3)	96.0	(2)
N(2a) - Ni(1) - N(3)	84.1	(2)	N(3) - Ni(1) - N(3)a	180.1	(2)
C(1) - N(1) - Ni(1)	110.3	(2)	N(1) - C(1) - C(3)a	111.4	(3)
N(3) - C(2) - C(4)a	112.2	(3)	C(4) - N(2) - Ni(1)	108.2	(2)
N(3) - C(3) - C(1)a	113.1	(3)	C(2) - N(3) - C(3)	116.7	(3)
C(2) - N(3) - Ni(1)	107.7	(2)	C(3) - N(3) - Ni(1)	107.4	(2)
N(2) - C(4) - C(2)a	109.8	(3)			
N(4) - Ni(2) - N(5)	82.0	(2)	N(4) - Ni(2) - N(6)	161.9	(2)
N(4) - Ni(2) - N(7)	86.6	(2)	N(4) - Ni(2) - N(8)	98.4	(2)
N(4) - Ni(2) - N(9)	96.2	(2)	N(5) - Ni(2) - N(6)	80.6	(13)
N(5) - Ni(2) - N(7)	99.7	(2)	N(5) - Ni(2) - N(8)	98.5	(2)
N(5) - Ni(2) - N(9)	177.7	(2)	N(6) - Ni(2) - N(7)	91.5	(2)
N(6) - Ni(2) - N(8)	89.1	(2)	N(6) - Ni(2) - N(9)	101.4	(2)
N(7) - Ni(2) - N(8)	161.8	(2)	N(7) - Ni(2) - N(9)	81.6	(2)
N(8) - Ni(2) - N(9)	80.5	(2)	C(5) - N(4) - Ni(2)	108.2	(3)
N(4) - C(5) - C(6)	108.8	(3)	N(5) - C(6) - C(5)	107.6	(3)
C(6) - N(5) - C(7)	116.1	(3)	C(6) - N(5) - Ni(2)	107.5	(3)
C(7) - N(5) - Ni(2)	110.0	(2)	N(5) - C(7) - C(8)	107.6	(3)
N(6) - C(8) - C(7)	109.8	(4)	C(8) - N(6) - Ni(2)	108.4	(2)
N(7) - C(9) - C(10)	108.8	(3)	N(9) - C(10) - C(9)	107.6	(3)
C(9) - N(7) - Ni(2)	107.1	(2)	N(9) - C(11) - C(12)	106.5	(3)
N(8) - C(12) - C(11)	109.8	(3)	C(12) - N(8) - Ni(2)	109.9	(2)
C(10) - N(9) - C(11)	115.5	(3)	C(10) - N(9) - Ni(2)	108.8	(2)
C(11) - N(9) - Ni(2)	107.5	(2)			
N(10) - Ni(3) - N(11)	82.4	(2)	N(10) - Ni(3) - N(12)	100.6	(2)
N(10) - Ni(3) - N(13)	88.1	(2)	N(10) - Ni(3) - N(14)	166.2	(2)
N(10) - Ni(3) - N(15)	92.7	(2)	N(11) - Ni(3) - N(12)	81.6	(2)
N(11) - Ni(3) - N(13)	104.6	(2)	N(11) - Ni(3) - N(14)	90.9	(2)
N(11) - Ni(3) - N(15)	170.2	(2)	N(12) - Ni(3) - N(13)	170.1	(2)
N(12) - Ni(3) - N(14)	90.5	(2)	N(12) - Ni(3) - N(15)	90.9	(2)
N(13) - Ni(3) - N(14)	81.8	(2)	N(13) - Ni(3) - N(15)	83.8	(2)
N(14) - Ni(3) - N(15)	95.7	(2)	C(13) - N(10) - Ni(3)	110.1	(3)
N(10) - C(13) - C(14)	109.6	(4)	N(11) - C(14) - C(13)	111.6	(4)
C(14) - N(11) - C(15')	99.3	(6)	C(14) - N(11) - C(15)	125.4	(5)
C(15') - N(11) - C(15)	27.1	(5)	C(14) - N(11) - Ni(3)	106.7	(3)
C(15') - N(11) - Ni(3)	112.5	(4)	C(15) - N(11) - Ni(3)	106.5	(4)
C(16) - C(15) - N(11)	113.4	(6)	C(16) - C(15') - N(11)	109.2	(7)
C(15) - C(16) - N(12)	118.3	(5)	C(15) - C(16) - C(15')	28.5	(5)
N(12) - C(16) - C(15')	121.9	(5)	C(16) - N(12) - Ni(3)	110.5	(3)
C(17) - N(13) - C(20)	116.9	(4)	C(17) - N(13) - Ni(3)	108.3	(3)
C(20) - N(13) - Ni(3)	106.3	(3)	N(13) - C(17) - C(18)	111.7	(4)
N(14) - C(18) - C(17)	110.7	(4)	C(18) - N(14) - Ni(3)	111.8	(3)
N(15) - C(19) - C(20)	110.7	(4)	N(13) - C(20) - C(19)	112.2	(4)
C(19) - N(15) - Ni(3)	110.9	(3)			
N(16) - Ni(4) - N(18)	95.0	(2)	N(16) - Ni(4) - N(21)	98.5	(2)
N(18) - Ni(4) - N(21)	92.3	(2)	N(16) - Ni(4) - N(20)	174.7	(2)
N(18) - Ni(4) - N(20)	90.3	(2)	N(21) - Ni(4) - N(20)	81.5	(2)
N(16) - Ni(4) - N(17)	81.2	(2)	N(18) - Ni(4) - N(17)	82.0	(2)
N(21) - Ni(4) - N(17)	174.3	(2)	N(20) - Ni(4) - N(17)	99.3	(2)
N(16) - Ni(4) - N(19)	92.8	(2)	N(18) - Ni(4) - N(19)	167.1	(2)
N(21) - Ni(4) - N(19)	96.7	(2)	N(20) - Ni(4) - N(19)	81.9	(2)
N(17) - Ni(4) - N(19)	89.1	(2)	C(21) - N(16) - Ni(4)	107.3	(2)
N(16) - C(21) - C(22)	109.3	(3)	N(17) - C(22) - C(21)	110.5	(3)
C(23) - N(17) - C(22)	112.0	(3)	C(23) - N(17) - Ni(4)	106.1	(2)
C(22) - N(17) - Ni(4)	110.1	(2)	C(24) - N(18) - Ni(4)	110.5	(2)
N(17) - C(23) - C(24)	109.9	(3)	N(18) - C(24) - C(23)	109.8	(3)
C(25) - N(19) - Ni(4)	108.5	(3)	N(19) - C(25) - C(26)	109.9	(4)
N(20) - C(26) - C(25)	109.8	(3)	C(26) - N(20) - C(27)	112.0	(4)

11. Anhang

C(26) - N(20) - Ni(4)	106.5 (3)	C(27) - N(20) - Ni(4)	110.0 (3)
N(20) - C(27) - C(28)	111.3 (3)	N(21) - C(28) - C(27)	108.5 (4)
C(28) - N(21) - Ni(4)	106.7 (3)		
N(27) - Ni(5) - N(23)	177.8 (2)	N(27) - Ni(5) - N(22)	96.4 (1)
N(23) - Ni(5) - N(22)	82.2 (2)	N(27) - Ni(5) - N(25)	82.1 (1)
N(23) - Ni(5) - N(25)	96.2 (2)	N(22) - Ni(5) - N(25)	95.3 (1)
N(27) - Ni(5) - N(24)	100.2 (2)	N(23) - Ni(5) - N(24)	81.3 (1)
N(22) - Ni(5) - N(24)	163.1 (2)	N(25) - Ni(5) - N(24)	89.9 (1)
N(27) - Ni(5) - N(26)	80.2 (2)	N(23) - Ni(5) - N(26)	101.6 (1)
N(22) - Ni(5) - N(26)	91.8 (1)	N(25) - Ni(5) - N(26)	161.6 (1)
N(24) - Ni(5) - N(26)	88.2 (1)	C(29) - N(22) - Ni(5)	108.7 (3)
N(22) - C(29) - C(30)	109.7 (3)	N(23) - C(30) - C(29)	107.1 (3)
C(30) - N(23) - C(31)	116.3 (3)	C(30) - N(23) - Ni(5)	107.5 (3)
C(31) - N(23) - Ni(5)	107.7 (2)	N(23) - C(31) - C(32)	107.0 (3)
N(24) - C(32) - C(31)	110.2 (3)	C(32) - N(24) - Ni(5)	108.0 (2)
N(25) - C(33) - C(34)	109.9 (3)	N(27) - C(34) - C(33)	107.6 (3)
C(33) - N(25) - Ni(5)	108.4 (2)	C(36) - N(26) - Ni(5)	108.8 (2)
N(27) - C(35) - C(36)	107.4 (3)	N(26) - C(36) - C(35)	109.0 (3)
C(34) - N(27) - C(35)	115.6 (3)	C(34) - N(27) - Ni(5)	107.2 (2)
C(35) - N(27) - Ni(5)	108.9 (2)		

Tab. 6

Bindungsabstände [Å]

Sb(1) - S(1)	2.3571 (12)	Sb(1) - S(2)	2.4500 (12)
Sb(1) - S(3)	2.4481 (12)	Sb(2) - S(3)	2.4817 (12)
Sb(2) - S(4)	2.3288 (13)	Sb(2) - S(5)	2.4403 (12)
Sb(3) - S(5)	2.4882 (14)	Sb(3) - S(6)	2.3628 (11)
Sb(3) - S(7)	2.4811 (12)	Sb(4) - S(7)	2.4589 (13)
Sb(4) - S(8)	2.3461 (13)	Sb(4) - S(9)	2.4249 (12)
Sb(5) - S(6)	2.8681 (13)	Sb(5) - S(9)	2.6152 (13)
Sb(5) - S(10)	2.4265 (12)	Sb(5) - S(11)	2.9300 (15)
Sb(5) - S(14)	2.6709 (12)	Sb(6) - S(10)	2.5356 (13)
Sb(6) - S(11)	2.3596 (13)	Sb(6) - S(12)	2.4693 (12)
Sb(7) - S(2)a	2.4960 (13)	Sb(7) - S(12)	2.4682 (12)
Sb(7) - S(13)	2.3475 (12)	Sb(8) - S(14)	2.4005 (11)
Sb(8) - S(15)	2.3730 (13)	Sb(8) - S(16)	2.5325 (13)
Sb(9) - S(16)	2.4701 (12)	Sb(9) - S(17)	2.5619 (13)
Sb(9) - S(18)	2.4461 (11)	Sb(10) - S(17)	2.4826 (12)
Sb(10) - S(19)	2.3649 (12)	Sb(10) - S(20)	2.4187 (13)
Sb(11) - S(18)	2.4800 (10)	Sb(11) - S(20)	2.6827 (12)
Sb(11) - S(21)	2.7883 (12)	Sb(11) - S(21)a	2.3900 (12)

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	99.02 (4)	S(1) - Sb(1) - S(3)	96.10 (4)
S(2) - Sb(1) - S(3)	101.23 (4)	S(3) - Sb(2) - S(4)	101.47 (4)
S(3) - Sb(2) - S(5)	96.19 (4)	S(4) - Sb(2) - S(5)	100.65 (4)
S(5) - Sb(3) - S(6)	97.83 (5)	S(5) - Sb(3) - S(7)	86.24 (4)
S(6) - Sb(3) - S(7)	102.28 (4)	S(7) - Sb(4) - S(8)	103.61 (5)
S(7) - Sb(4) - S(9)	97.16 (4)	S(8) - Sb(4) - S(9)	99.09 (4)
S(6) - Sb(5) - S(9)	87.46 (4)	S(6) - Sb(5) -S(10)	88.67 (4)
S(6) - Sb(5) - S(11)	95.97 (4)	S(6) - Sb(5) -S(14)	175.02 (3)
S(9) - Sb(5) - S(10)	84.91 (4)	S(9) - Sb(5) -S(14)	93.77 (4)
S(10) - Sb(5) - S(14)	96.25 (4)	S(10) - Sb(5) -S(11)	82.14 (4)
S(9) - Sb(5) - S(11)	166.51 (3)	S(11) - Sb(5) -S(14)	83.94 (4)
S(10) - Sb(6) - S(11)	92.54 (4)	S(10) - Sb(6) -S(12)	92.67 (4)
S(11) - Sb(6) - S(12)	102.40 (5)	S(2)a - Sb(7) -S(12)	98.34 (4)
S(2)a - Sb(7) - S(13)	97.48 (4)	S(12) - Sb(7) -S(13)	97.46 (4)
S(14) - Sb(8) - S(15)	100.66 (5)	S(14) - Sb(8) -S(16)	95.20 (4)
S(15) - Sb(8) - S(16)	91.82 (4)	S(16) - Sb(9) -S(17)	88.51 (4)
S(16) - Sb(9) - S(18)	96.78 (4)	S(17) - Sb(9) -S(18)	93.44 (4)
S(17) - Sb(10) - S(19)	102.67 (4)	S(17) - Sb(10) -S(20)	92.34 (4)
S(19) - Sb(10) - S(20)	101.88 (4)	S(18) - Sb(11) -S(20)	89.83 (4)
S(18)a - Sb(11) - S(21)a	100.16 (4)	S(18) - Sb(11) -S(21)	87.06 (4)
S(20) - Sb(11) - S(21)a	90.44 (4)	S(20) - Sb(11) -S(21)	175.52 (3)
S(21)a - Sb(11) - S(21)	86.94 (4)	Sb(1) - S(2) -Sb(7)a	99.89 (4)
Sb(1) - S(3) - Sb(2)	99.88 (4)	Sb(2) - S(5) -Sb(3)	100.48 (5)
Sb(3) - S(6) - Sb(5)	96.70 (4)	Sb(4) - S(7) -Sb(3)	96.89 (4)
Sb(4) - S(9) - Sb(5)	98.65 (4)	Sb(5) - S(10) -Sb(6)	95.96 (4)
Sb(6) - S(11) - Sb(5)	87.68 (4)	Sb(7) - S(12) -Sb(6)	104.03 (4)
Sb(8) - S(14) - Sb(5)	101.91 (4)	Sb(9) - S(16) -Sb(8)	89.39 (4)
Sb(10) - S(17) - Sb(9)	98.97 (4)	Sb(9) - S(18) -Sb(11)	97.71 (4)
Sb(10) - S(20) - Sb(11)	90.79 (4)	Sb(11)a - S(21) -Sb(11)	93.06 (4)

11. Anhang

Hydrogen bonds with H..A < r(A) + 2.000 Angstroms and <DHA > 110 deg.

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N12-H12A	0.900	2.861	145.63	3.639	S1
N14-H14A	0.900	2.649	158.67	3.503	S1
N15-H15B	0.900	2.590	157.15	3.437	S1
N12-H12B	0.900	2.706	177.91	3.606	S2 [x-1, y, z]
N1-H1B	0.900	2.940	164.39	3.815	S3
N2-H2A	0.900	2.681	142.18	3.436	S3 [-x, -y+1, -z+1]
N3-H3	0.910	2.478	170.83	3.379	S4 [x-1, y, z]
N15-H15A	0.900	2.487	155.59	3.327	S4 [x-1, y, z]
N26-H26B	0.900	2.847	174.64	3.744	S5 [x+1, y, z]
N22-H22B	0.900	2.638	150.96	3.453	S6 [x+1, y, z]
N6-H6B	0.900	2.536	163.81	3.410	S8 [x-1, y, z]
N7-H7B	0.900	2.540	161.96	3.407	S8 [x-1, y, z]
N10-H10B	0.900	2.781	138.88	3.509	S8 [x-1, y, z]
N13-H13	0.910	2.485	169.02	3.383	S8 [x-1, y, z]
N20-H20	0.910	2.838	141.82	3.598	S9 [x-1, y, z]
N18-H18A	0.900	2.794	158.31	3.646	S9 [x-1, y, z]
N22-H22A	0.900	2.710	163.78	3.583	S11 [x+1, y, z]
N24-H24A	0.900	2.562	176.92	3.461	S13 [-x+2, -y+2, -z+1]
N24-H24B	0.900	2.470	166.61	3.352	S13
N25-H25B	0.900	2.888	141.54	3.636	S13
N26-H26A	0.900	2.864	142.45	3.619	S13 [-x+2, -y+2, -z+1]
N21-H21A	0.900	2.791	143.93	3.558	S14
N11-H11_a	0.910	2.746	140.27	3.495	S15 [x, y-1, z]
N14-H14B	0.900	2.638	157.86	3.489	S15 [x, y-1, z]
N18-H18B	0.900	2.674	175.19	3.572	S16 [x-1, y, z]
N16-H16A	0.900	2.665	149.90	3.473	S17 [x-1, y, z]
N8-H8A	0.900	2.769	161.09	3.632	S18 [x-1, y-1, z]
N9-H9	0.910	2.893	128.76	3.534	S18 [x, y-1, z]
N4-H4A	0.900	2.686	161.81	3.552	S19 [-x+1, -y+2, -z]
N17-H17	0.910	2.484	157.03	3.341	S19 [-x+1, -y+2, -z]
N19-H19A	0.900	2.829	149.01	3.630	S19 [-x+1, -y+2, -z]
N16-H16B	0.900	2.583	147.11	3.374	S20
N4-H4B	0.900	2.545	160.73	3.408	S21 [-x+1, -y+2, -z]
N5-H5	0.910	2.590	160.42	3.461	S21 [x-1, y-1, z]

Sekundäre Kontakte:

Sb1 - S4	3.730 (2)
Sb1 - S5	4.033 (1)
Sb3 - S4	3.657 (2)
Sb3 - S8	3.996 (2)
Sb3 - S9	3.582 (1)
Sb5 - S7	3.624 (1)
Sb8 - S10	3.741 (1)
Sb8 - S11	3.531 (1)
Sb9 - S14	3.767 (1)
Sb9 - S15	2.989 (1)
Sb9 - S20	3.283 (1)
Sb11 - S17	3.407 (2)
Sb11 - S19	3.682 (2)
Sb6 - S1	3.177 (2)
Sb7 - S1	3.415 (2)

11. Anhang

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{Cl}_2$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{tren})_2]\text{Cl}_2$
Formel:	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)_2\text{Cl}_2$
Kristall-Farbe, -Habitus:	violette Kristalle
Kristallformat:	0.3 mm · 0.02 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	422.10 g/mol
Raumgruppe:	monoklin $P2_1/n$ IT.-Nr.:14
Berechnete Dichte:	1.439 g/cm ³
F(000):	452
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 37 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $19^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ $a = 9.0336(18) \text{ \AA}$ $b = 10.630(2) \text{ \AA}$ $c = 10.717(2) \text{ \AA}$ $\beta = 108.78(3)^\circ$ $V = 974.3(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$

Datensammlung

Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	27 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ $0 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 1$ $-12 \leq l \leq 12$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.5 s / max.: 2.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 3h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.16°
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Reflexe:	2158 gemessene Reflexe 1715 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1715 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1131 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 15.49

$R_{\text{int.}}$ $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0336$

Absorptionskorrektur: Psiscan mit X-Red / X-Shape; T_{min} : 0.81, T_{max} : 0.84; $\mu = 1.28 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
1 Ni-, 2 Cl-, 8 N, 12 C-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
36 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter
114 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 15.04

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

11. Anhang

Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0330 \cdot P)^2 + 0 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.0005 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.29 / Min.: -0.26 e/Å ³	
R1 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0341
R1 für alle Reflexe		= 0.0925
wR2 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0668
wR2 für alle Reflexe		= 0.0764
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.010
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.010
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Ni	0	5000	5000	23 (1)
Cl	6099 (1)	2298 (1)	4326 (1)	47 (1)
N(1)	1849 (3)	5603 (3)	6657 (3)	29 (1)
N(2)	1687 (3)	3569 (3)	4911 (3)	27 (1)
N(3)	988 (4)	5911 (3)	3656 (3)	31 (1)
N(4)	3497 (4)	921 (3)	5570 (3)	37 (1)
C(1)	2947 (4)	4548 (4)	7090 (4)	33 (1)
C(2)	3205 (4)	3926 (4)	5920 (4)	33 (1)
C(3)	1978 (4)	5025 (5)	3196 (4)	39 (1)
C(4)	1791 (5)	3670 (4)	3566 (4)	35 (1)
C(5)	1124 (4)	2307 (4)	5157 (4)	33 (1)
C(6)	1854 (5)	1147 (4)	4774 (4)	38 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni	20 (1)	28 (1)	21 (1)	1 (1)	5 (1)	1 (1)
Cl	48 (1)	43 (1)	57 (1)	-10 (1)	24 (1)	-15 (1)
N(1)	28 (2)	33 (2)	23 (2)	-1 (1)	7 (1)	-1 (2)
N(2)	21 (2)	34 (2)	23 (2)	-2 (1)	3 (1)	1 (1)
N(3)	30 (2)	32 (2)	30 (2)	5 (2)	9 (1)	-1 (2)
N(4)	37 (2)	43 (2)	31 (2)	-1 (2)	12 (1)	11 (2)
C(1)	25 (2)	38 (2)	29 (2)	2 (2)	-2 (2)	1 (2)
C(2)	19 (2)	43 (3)	34 (2)	-3 (2)	3 (2)	4 (2)
C(3)	34 (2)	52 (2)	35 (2)	7 (2)	16 (2)	4 (3)
C(4)	31 (2)	44 (3)	29 (2)	-3 (2)	11 (2)	4 (2)
C(5)	26 (2)	35 (2)	35 (2)	2 (2)	5 (2)	2 (2)
C(6)	41 (2)	34 (2)	38 (2)	-4 (2)	12 (2)	1 (2)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	2336	6268	6444	34
H(1B)	1479	5833	7309	34
H(3A)	212	6203	2958	37
H(3B)	1570	6571	4061	37
H(4A)	3831	227	5281	55
H(4B)	3555	818	6409	55
H(1C)	2530	3941	7565	40
H(2C)	3936	4854	7682	40
H(3C)	3768	4496	5527	40
H(4C)	3840	3179	6206	40
H(5C)	3066	5269	3578	46
H(6C)	1704	5087	2246	46
H(7C)	853	3319	2940	42
H(8C)	2677	3181	3514	42
H(9C)	8	2272	4695	40
H(10C)	1265	2247	6091	40
H(11C)	1241	418	4847	46
H(12C)	1794	1223	3857	46

11. Anhang

Tab. 5 Geometrieparameter von $[\text{Ni}(\text{Tris})_2]^{2+}$

Bindungsabstände [Å]

Ni - N(1)	2.108 (3)	Ni - N(2)	2.176 (3)
Ni - N(3)	2.153 (3)	N(1) - C(1)	1.469 (5)
N(2) - C(4)	1.479 (4)	N(2) - C(5)	1.488 (5)
N(2) - C(2)	1.496 (4)	N(3) - C(3)	1.489 (5)
N(4) - C(6)	1.473 (5)	C(1) - C(2)	1.501 (5)
C(3) - C(4)	1.517 (6)	C(5) - C(6)	1.516 (5)

Bindungswinkel [°]

N(1) - Ni - N(3)'	87.70 (12)	N(1) - Ni - N(3)	92.30(12)
N(3) - Ni - N(2)'	99.30 (12)	N(1) - Ni - N(2)	82.71(11)
N(1)' - Ni - N(2)	97.29 (11)	N(3) - Ni - N(2)	80.70(12)
C(1) - N(1) - Ni	107.8 (2)	C(4) - N(2) - C(5)	111.7(3)
C(4) - N(2) - C(2)	110.8 (3)	C(5) - N(2) - C(2)	112.7(3)
C(4) - N(2) - Ni	104.9 (2)	C(5) - N(2) - Ni	109.8(2)
C(2) - N(2) - Ni	106.4 (2)	C(3) - N(3) - Ni	111.1(3)
N(1) - C(1) - C(2)	110.0 (3)	N(2) - C(2) - C(1)	111.3(3)
N(3) - C(3) - C(4)	112.7 (3)	N(2) - C(4) - C(3)	111.7(3)
N(2) - C(5) - C(6)	118.9 (3)	N(4) - C(6) - C(5)	114.9(3)

Tab. 6 intermolekulare S...H Kontakte

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N1-H1A	0.900	2.399	167.56	3.284	Cl [-x+1, -y+1, -z+1]
N1-H1B	0.900	2.268	154.50	3.105	N4 [-x+1/2, y+1/2, -z+3/2]
N3-H3A	0.900	2.623	157.82	3.473	Cl [-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]
N3-H3B	0.900	2.554	156.84	3.400	Cl [-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H4A	0.890	2.714	139.39	3.439	Cl [-x+1, -y, -z+1]
N4-H4B	0.890	2.229	167.77	3.105	N1 [-x+1/2, y-1/2, -z+3/2]

11. Anhang

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Formel:	$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Stäbchen
Kristallformat:	3 mm · 1 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	992.48 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin $P2_1/c$ IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	2.464 g/cm^3
F(000):	1872
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 137 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $23.4^\circ \leq 2\theta \leq 43.5^\circ$
	a = 9.6026 (19) Å
	b = 16.137 (3) Å
	c = 17.272 (4) Å
	β = 91.68 (3) °
	V = 2675.3 (9) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von $23.3^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $0 \leq h \leq 12$ $-21 \leq k \leq 1$ $-22 \leq l \leq 22$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.5 s / max.: 2.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.20 + 0.5 \cdot \tan \theta)^\circ$, (38 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.16°
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Reflexe:	7559 gemessene Reflexe 6466 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 6466 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 5352 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 27.11

$R_{\text{int.}}$ $\sum |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\sum F_o^2] = 0.0399$

Absorptionskorrektur Numerisch mit X-Red und X-Shape; $\mu = 5.238 \text{ mm}^{-1}$;
 min./max. trans.: 0.4018, 0.5600.

Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 8C-, 6N-, Ni-, 4Sb-, 1O-, 7S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
 26 H-Atome, isotrope Auslenkungsparameter
 245 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter 26.4

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen}), \text{CN-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

11. Anhang

LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	$x = 0.00046$ (5)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0389 \cdot P)^2 + 3.2408 \cdot P]$	$P = (\text{Max}(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.002 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.90 min.: -0.82	
R1 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0286
R1 für alle Reflexe		= 0.0420
wR2 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0701
wR2 für alle Reflexe		= 0.0738
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.059
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.059
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	-198 (1)	8785 (1)	7438 (1)	26 (1)
Sb(2)	118 (1)	6423 (1)	7582 (1)	26 (1)
Sb(3)	3290 (1)	5235 (1)	7746 (1)	29 (1)
Sb(4)	7073 (1)	4867 (1)	7559 (1)	30 (1)
Ni	5921 (1)	7285 (1)	4902 (1)	28 (1)
S(1)	623 (1)	9722 (1)	6473 (1)	31 (1)
S(2)	-2682 (1)	8778 (1)	7089 (1)	35 (1)
S(3)	243 (1)	7554 (1)	6625 (1)	33 (1)
S(4)	-2424 (1)	6342 (1)	7392 (1)	34 (1)
S(5)	1005 (1)	5429 (1)	6703 (1)	32 (1)
S(6)	4758 (1)	5166 (1)	6656 (1)	31 (1)
S(7)	5557 (1)	4866 (1)	8629 (1)	36 (1)
N(1)	3764 (4)	7395 (2)	4726 (2)	37 (1)
N(2)	5812 (5)	7215 (3)	3648 (2)	45 (1)
N(3)	5325 (4)	7288 (2)	6081 (2)	34 (1)
N(4)	8065 (4)	7174 (3)	5060 (2)	41 (1)
N(5)	6450 (5)	8565 (3)	4890 (2)	52 (1)
N(6)	6107 (4)	5953 (2)	4954 (2)	40 (1)
C(1)	3798 (5)	7388 (3)	6122 (3)	40 (1)
C(2)	3112 (5)	7013 (4)	5397 (3)	44 (1)
C(3)	3388 (6)	7018 (4)	3968 (3)	49 (1)
C(4)	4376 (6)	7359 (4)	3377 (3)	54 (1)
C(5)	7570 (6)	5728 (3)	5138 (3)	52 (1)
C(6)	8515 (6)	6355 (4)	4796 (3)	58 (2)
C(7)	8689 (6)	7874 (4)	4665 (3)	59 (2)
C(8)	7970 (7)	8662 (4)	4930 (3)	65 (2)
O	2234 (7)	9065 (4)	4738 (3)	112 (2)

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

11. Anhang

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	23 (1)	25 (1)	30 (1)	4 (1)	0 (1)	-2 (1)
Sb(2)	22 (1)	26 (1)	32 (1)	-5 (1)	-3 (1)	3 (1)
Sb(3)	29 (1)	24 (1)	35 (1)	-2 (1)	5 (1)	1 (1)
Sb(4)	27 (1)	26 (1)	35 (1)	-4 (1)	1 (1)	2 (1)
S(1)	36 (1)	27 (1)	31 (1)	3 (1)	-1 (1)	-9 (1)
S(2)	21 (1)	28 (1)	56 (1)	-15 (1)	2 (1)	-2 (1)
S(3)	35 (1)	24 (1)	40 (1)	0 (1)	8 (1)	4 (1)
S(4)	21 (1)	30 (1)	52 (1)	8 (1)	-2 (1)	2 (1)
S(5)	41 (1)	25 (1)	31 (1)	-1 (1)	2 (1)	9 (1)
S(6)	25 (1)	41 (1)	27 (1)	4 (1)	0 (1)	-5 (1)
S(7)	26 (1)	50 (1)	31 (1)	6 (1)	-3 (1)	-4 (1)
Ni	34 (1)	28 (1)	22 (1)	0 (1)	0 (1)	-6 (1)
N(1)	40 (2)	42 (2)	29 (2)	-5 (2)	-6 (2)	2 (2)
N(2)	57 (3)	50 (2)	29 (2)	1 (2)	5 (2)	-6 (2)
N(3)	39 (2)	38 (2)	25 (2)	-1 (2)	-4 (1)	-6 (2)
N(4)	34 (2)	58 (3)	32 (2)	5 (2)	2 (2)	-10 (2)
N(5)	84 (3)	32 (2)	38 (2)	5 (2)	3 (2)	-8 (2)
N(6)	55 (2)	33 (2)	33 (2)	-2 (2)	5 (2)	-3 (2)
C(1)	40 (2)	49 (3)	31 (2)	-4 (2)	6 (2)	2 (2)
C(2)	32 (2)	57 (3)	42 (3)	-4 (2)	0 (2)	-2 (2)
C(3)	54 (3)	58 (3)	35 (2)	-12 (2)	-16 (2)	5 (3)
C(4)	78 (4)	55 (3)	29 (2)	2 (2)	-16 (2)	4 (3)
C(5)	67 (4)	44 (3)	44 (3)	1 (2)	1 (2)	17 (3)
C(6)	46 (3)	81 (4)	48 (3)	-9 (3)	7 (2)	15 (3)
C(7)	47 (3)	84 (4)	46 (3)	17 (3)	6 (2)	-22 (3)
C(8)	90 (5)	55 (3)	50 (3)	12 (3)	-9 (3)	-47 (3)
O	157 (6)	98 (5)	81 (4)	-17 (3)	4 (4)	44 (4)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N1)	3537	7942	4711	44
H(1N2)	6375	7599	3446	54
H(2N2)	6096	6712	3492	54
H(1N3)	5586	6809	6309	40
H(2N3)	5756	7706	6336	40
H(1N4)	8277	7217	5575	50
H(1N5)	6104	8801	4453	62
H(2N5)	6072	8822	5296	62
H(1N6)	5552	5751	5320	48
H(2N6)	5837	5731	4495	48
H(2A)	3564	7971	6156	48
H(2B)	3464	7111	6579	48
H(1A)	3250	6418	5391	52
H(1B)	2119	7125	5384	52
H(3A)	2434	7155	3820	59
H(3B)	3472	6420	3998	59
H(4A)	4210	7086	2882	65
H(4B)	4217	7948	3308	65
H(5A)	7769	5184	4929	62
H(5B)	7724	5708	5695	62
H(6A)	9471	6252	4965	70
H(6B)	8458	6327	4235	70
H(7A)	8568	7811	4108	71
H(7B)	9679	7901	4791	71
H(8A)	8268	8788	5459	78
H(8B)	8237	9122	4604	78

Geometrieparameter

Bindungsabstände [\AA]

Ni	-	N(1)	2.092 (4)	Ni	-	N(2)	2.170 (4)
Ni	-	N(4)	2.076 (4)	Ni	-	N(3)	2.131 (4)
Ni	-	N(5)	2.129 (4)	Ni	-	N(6)	2.158 (4)
N(1)	-	C(2)	1.469 (6)	N(1)	-	C(3)	1.478 (6)
N(2)	-	C(4)	1.460 (7)	N(3)	-	C(1)	1.478 (6)
N(4)	-	C(7)	1.458 (7)	N(4)	-	C(6)	1.467 (8)
N(5)	-	C(8)	1.467 (8)	N(6)	-	C(5)	1.477 (7)
C(1)	-	C(2)	1.522 (6)	C(3)	-	C(4)	1.517 (8)
C(5)	-	C(6)	1.493 (8)	C(7)	-	C(8)	1.52 (1)

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

N(1) - Ni - N(2)	80.8	(2)	N(1) - Ni - N(3)	81.2	(2)
N(1) - Ni - N(4)	179.2	(2)	N(1) - Ni - N(5)	98.7	(2)
N(1) - Ni - N(6)	99.9	(2)	N(2) - Ni - N(3)	161.5	(2)
N(2) - Ni - N(4)	98.4	(2)	N(2) - Ni - N(5)	92.6	(2)
N(2) - Ni - N(6)	89.5	(2)	N(3) - Ni - N(4)	99.7	(2)
N(3) - Ni - N(5)	94.5	(2)	N(3) - Ni - N(6)	89.3	(2)
N(4) - Ni - N(5)	81.3	(2)	N(4) - Ni - N(6)	80.1	(2)
N(5) - Ni - N(6)	161.4	(2)			
C(2) - N(1) - C(3)	115.3	(4)	C(2) - N(1) - Ni	107.0	(3)
C(3) - N(1) - Ni	108.0	(3)	C(4) - N(2) - Ni	109.2	(3)
C(1) - N(3) - Ni	109.9	(3)	C(7) - N(4) - C(6)	115.0	(5)
C(7) - N(4) - Ni	106.9	(4)	C(6) - N(4) - Ni	109.7	(3)
C(8) - N(5) - Ni	109.9	(4)	C(5) - N(6) - Ni	109.3	(3)
N(3) - C(1) - C(2)	108.9	(4)	N(1) - C(2) - C(1)	107.3	(4)
N(1) - C(3) - C(4)	107.8	(4)	N(2) - C(4) - C(3)	109.3	(4)
N(6) - C(5) - C(6)	109.5	(4)	N(4) - C(6) - C(5)	107.4	(4)
N(4) - C(7) - C(8)	108.0	(5)	N(5) - C(8) - C(7)	110.8	(4)

Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]

Sb(1) - S(1)	2.401	(1)	Sb(1) - S(2)	2.443	(1)
Sb(1) - S(3)	2.477	(1)	Sb(2) - S(3)	2.468	(1)
Sb(2) - S(4)	2.457	(1)	Sb(2) - S(5)	2.385	(1)
Sb(3) - S(2)a	2.440	(1)	Sb(3) - S(5)	2.815	(1)
Sb(3) - S(6)	2.387	(1)	Sb(3) - S(7)	2.689	(1)
Sb(4) - S(1)a	2.743	(1)	Sb(4) - S(4)a	2.447	(1)
Sb(4) - S(6)	2.721	(1)	Sb(4) - S(7)	2.386	(1)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	99.75	(5)	S(1) - Sb(1) - S(3)	92.65	(4)
S(2) - Sb(1) - S(3)	92.22	(4)	S(3) - Sb(2) - S(4)	91.00	(4)
S(3) - Sb(2) - S(5)	92.59	(4)	S(4) - Sb(2) - S(5)	104.52	(4)
S(2)a - Sb(3) - S(6)	101.30	(4)	S(6) - Sb(3) - S(7)	87.14	(4)
S(2)a - Sb(3) - S(7)	85.01	(4)	S(5) - Sb(3) - S(6)	88.15	(4)
S(2)a - Sb(3) - S(5)	89.84	(4)	S(5) - Sb(3) - S(7)	172.21	(4)
S(4)a - Sb(4) - S(7)	102.68	(4)	S(6) - Sb(4) - S(7)	86.42	(4)
S(4)a - Sb(4) - S(6)	85.45	(4)	S(1)a - Sb(4) - S(7)	91.57	(4)
S(1)a - Sb(4) - S(4)a	89.83	(3)	S(1)a - Sb(4) - S(6)	174.33	(3)
Sb(1) - S(1) - Sb(4)a	84.62	(4)	Sb(3)a - S(2) - Sb(1)	101.68	(4)
Sb(2) - S(3) - Sb(1)	101.55	(4)	Sb(4)a - S(4) - Sb(2)	103.58	(4)
Sb(2) - S(5) - Sb(3)	87.34	(4)	Sb(3) - S(6) - Sb(4)	92.72	(4)
Sb(4) - S(7) - Sb(3)	93.58	(4)			

Hydrogen bonds with $H..A < r(A) + 2.000$ Angstroms and $\langle DHA \rangle > 110$ deg.

D-H	d(D-H)	d(H..A)	$\langle DHA \rangle$	d(D..A)	A
N1-H1N1	0.910	2.203	158.96	3.070	O
N2-H1N2	0.900	2.772	160.99	3.635	S4 [x+1, -y+3/2, z-1/2]
N3-H1N3	0.900	2.838	144.97	3.612	S6
N3-H2N3	0.900	2.612	171.69	3.505	S2 [x+1, y, z]
N4-H1N4	0.910	2.635	145.52	3.424	S3 [x+1, y, z]
N5-H1N5	0.900	2.624	149.82	3.432	S7 [x, -y+3/2, z-1/2]
N5-H2N5	0.900	2.983	167.24	3.866	S7 [-x+1, y+1/2, -z+3/2]
N6-H1N6	0.900	2.627	160.16	3.487	S6
N6-H2N6	0.900	2.511	168.15	3.397	S6 [-x+1, -y+1, -z+1]

11. Anhang

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$
Formel:	$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Plättchen
Kristallformat:	1 mm · 1 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	1305.66 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin P2(1)/c IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	2.117 g/cm ³
F(000):	2544
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 107 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $22.1^\circ \leq 2\theta \leq 38.5^\circ$
	a = 11.743 (2) Å
	b = 11.358 (2) Å
	c = 30.878 (6) Å
	β = 95.78 (3) °
	V = 4097.5 (14) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von $23.1^\circ \leq 2\theta \leq 29.9^\circ$
Messbereich:	$3.4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$
	0 ≤ h ≤ 15
	-14 ≤ k ≤ 8
	-40 ≤ l ≤ 39

Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.5 s / max.: 2.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.20 + 0.5 \cdot \tan \theta$)°, (30 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Reflexe:	17068 gemessene Reflexe
	9436 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	9436 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	8164 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 31.51

$$R_{\text{int.}}: \sum |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\sum F_o^2] = 0.0327$$

Absorptionskorrektur Numerisch mit X-Red und X-Shape; $\mu = 3.99 \text{ mm}^{-1}$; min./max. trans.: 0.4949, 0.5786.

Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 16C-, 12N-, 2Ni-, 4Sb-, 9S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
 52 H-Atome, isotrope Auslenkungsparameter
 425 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter 22.2

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C methylen}), \text{CN-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

11. Anhang

LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	$x = 0.00196$ (6)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0314 \cdot P)^2 + 5.4838 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.002 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 2.54 min.: -1.35	
R1 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0260
R1 für alle Reflexe		= 0.0344
wR2 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0654
wR2 für alle Reflexe		= 0.0682
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_O^2 - F_C^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.043
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.058
Restraints		12

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	2661 (1)	5425 (1)	1112 (1)	26 (1)
Sb(2)	1685 (1)	5192 (1)	2192 (1)	25 (1)
Sb(3)	1759 (1)	5458 (1)	3410 (1)	34 (1)
Sb(4)	-268 (1)	2692 (1)	2423 (1)	30 (1)
Ni(1)	7053 (1)	5400 (1)	3561 (1)	32 (1)
Ni(2)	7812 (1)	4919 (1)	831 (1)	29 (1)
S(1)	2029 (1)	3916 (1)	642 (1)	42 (1)
S(2)	4048 (1)	6581 (1)	855 (1)	43 (1)
S(3)	1133 (1)	6585 (1)	1272 (1)	37 (1)
S(4)	3488 (1)	4639 (1)	1790 (1)	33 (1)
S(5)	677 (1)	3521 (1)	1824 (1)	28 (1)
S(6)	2404 (1)	4094 (1)	2848 (1)	36 (1)
S(7)	3363 (1)	5536 (1)	3919 (1)	48 (1)
S(8)	2095 (1)	7338 (1)	3042 (1)	40 (1)
S(9)	444 (1)	729 (1)	2407 (1)	34 (1)
N(1)	5454 (3)	4873 (3)	3245 (1)	37 (1)
N(2)	7638 (3)	4003 (3)	3178 (1)	48 (1)
N(3)	6987 (3)	6612 (3)	3046 (1)	46 (1)
N(4)	6235 (3)	6530 (3)	3978 (1)	43 (1)
N(5)	7257 (3)	4339 (3)	4141 (1)	39 (1)
N(6)	8737 (3)	5942 (4)	3801 (1)	54 (1)
N(7)	8967 (3)	3487 (3)	846 (1)	47 (1)
N(8)	6383 (3)	3969 (4)	1048 (1)	52 (1)
N(9)	7163 (3)	4094 (3)	232 (1)	41 (1)
N(10)	8383 (3)	5443 (4)	1461 (1)	50 (1)
N(11)	8918 (3)	6018 (3)	489 (1)	42 (1)
N(12)	6889 (3)	6526 (3)	835 (1)	38 (1)
C(1)	5108 (4)	5756 (5)	2907 (2)	59 (1)
C(2)	6077 (5)	6283 (6)	2711 (2)	74 (2)
C(3)	5573 (4)	3641 (5)	3099 (2)	61 (1)
C(4)	6678 (5)	3474 (5)	2913 (2)	72 (2)
C(5)	8429 (4)	4451 (4)	4346 (2)	53 (1)
C(6)	9019 (8)	5545 (11)	4245 (4)	62 (3)
C(6')	9239 (7)	4910 (8)	4039 (3)	43 (2)
C(7)	6302 (4)	6062 (4)	4420 (1)	50 (1)
C(8)	6373 (4)	4734 (4)	4421 (2)	48 (1)
C(9)	8183 (7)	3351 (7)	94 (2)	46 (2)
C(9')	7657 (11)	2982 (10)	201 (5)	59 (3)
C(10)	8778 (5)	2797 (6)	453 (2)	76 (2)
C(11)	6235 (6)	3251 (7)	294 (2)	36 (2)
C(11')	5870 (6)	4084 (9)	274 (3)	49 (2)
C(12)	5616 (4)	3659 (5)	667 (2)	61 (1)
C(13)	7452 (6)	6190 (6)	1618 (2)	47 (1)
C(13')	8140 (13)	6755 (17)	1515 (5)	53 (4)
C(14)	7100 (4)	7063 (5)	1272 (1)	54 (1)
C(15)	7244 (4)	7282 (4)	486 (1)	49 (1)
C(16)	8524 (4)	7248 (4)	478 (2)	53 (1)

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

11. Anhang

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	27 (1)	24 (1)	27 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)
Sb(2)	28 (1)	20 (1)	27 (1)	-1 (1)	2 (1)	-3 (1)
Sb(3)	29 (1)	43 (1)	31 (1)	-5 (1)	4 (1)	0 (1)
Sb(4)	34 (1)	25 (1)	31 (1)	0 (1)	7 (1)	-3 (1)
Ni(1)	34 (1)	22 (1)	40 (1)	1 (1)	3 (1)	1 (1)
Ni(2)	27 (1)	33 (1)	26 (1)	1 (1)	0 (1)	1 (1)
S(1)	57 (1)	33 (1)	34 (1)	-7 (1)	-1 (1)	-3 (1)
S(2)	38 (1)	41 (1)	52 (1)	9 (1)	15 (1)	-5 (1)
S(3)	29 (1)	31 (1)	51 (1)	-4 (1)	1 (1)	5 (1)
S(4)	29 (1)	38 (1)	32 (1)	6 (1)	1 (1)	3 (1)
S(5)	33 (1)	25 (1)	27 (1)	-4 (1)	3 (1)	-6 (1)
S(6)	44 (1)	32 (1)	31 (1)	0 (1)	-3 (1)	6 (1)
S(7)	43 (1)	62 (1)	37 (1)	-12 (1)	-7 (1)	5 (1)
S(8)	30 (1)	31 (1)	58 (1)	-8 (1)	-1 (1)	1 (1)
S(9)	34 (1)	25 (1)	44 (1)	7 (1)	2 (1)	1 (1)
N(1)	34 (2)	35 (2)	44 (2)	-6 (1)	9 (1)	-2 (1)
N(2)	54 (2)	40 (2)	54 (2)	4 (2)	22 (2)	17 (2)
N(3)	44 (2)	33 (2)	60 (2)	12 (2)	6 (2)	0 (1)
N(4)	41 (2)	32 (2)	54 (2)	-10 (2)	2 (1)	3 (1)
N(5)	43 (2)	24 (1)	50 (2)	-1 (1)	2 (1)	-2 (1)
N(6)	34 (2)	48 (2)	80 (3)	20 (2)	3 (2)	-4 (2)
N(7)	51 (2)	47 (2)	42 (2)	-1 (2)	-4 (1)	17 (2)
N(8)	51 (2)	61 (2)	46 (2)	15 (2)	13 (2)	-6 (2)
N(9)	44 (2)	46 (2)	32 (2)	3 (1)	-3 (1)	-12 (2)
N(10)	50 (2)	60 (2)	36 (2)	-6 (2)	-8 (1)	21 (2)
N(11)	34 (2)	52 (2)	40 (2)	-1 (2)	3 (1)	-9 (2)
N(12)	36 (2)	42 (2)	34 (2)	-4 (1)	-3 (1)	9 (1)
C(1)	41 (2)	72 (3)	63 (3)	17 (3)	-7 (2)	0 (2)
C(2)	69 (3)	81 (4)	69 (3)	32 (3)	-12 (3)	-15 (3)
C(3)	56 (3)	47 (3)	79 (3)	-28 (2)	-2 (2)	-3 (2)
C(4)	80 (3)	66 (3)	66 (3)	-36 (3)	-6 (3)	22 (3)
C(5)	48 (2)	47 (2)	61 (3)	11 (2)	-8 (2)	-1 (2)
C(6)	40 (5)	62 (6)	81 (7)	0 (6)	-7 (5)	-10 (5)
C(6')	32 (4)	36 (4)	61 (5)	2 (4)	11 (3)	2 (3)
C(7)	55 (2)	48 (2)	48 (2)	-7 (2)	8 (2)	9 (2)
C(8)	50 (2)	48 (2)	49 (2)	4 (2)	15 (2)	2 (2)
C(9)	67 (5)	35 (4)	34 (3)	-4 (3)	-2 (3)	-2 (4)
C(9')	70 (9)	29 (6)	71 (9)	-21 (6)	-21 (7)	9 (6)
C(10)	56 (3)	96 (5)	74 (3)	-41 (3)	-8 (2)	22 (3)
C(11)	45 (4)	30 (4)	32 (3)	-1 (3)	-4 (3)	-10 (3)
C(11')	43 (4)	47 (5)	54 (5)	-9 (4)	-8 (4)	-6 (4)
C(12)	35 (2)	63 (3)	85 (3)	-23 (3)	11 (2)	-13 (2)
C(13)	57 (4)	52 (4)	32 (3)	-10 (3)	4 (3)	9 (3)
C(13')	43 (7)	71 (11)	43 (7)	-12 (7)	-6 (6)	23 (8)
C(14)	66 (3)	54 (3)	38 (2)	-13 (2)	-4 (2)	16 (2)
C(15)	63 (3)	40 (2)	43 (2)	7 (2)	-2 (2)	7 (2)
C(16)	63 (3)	46 (2)	49 (2)	6 (2)	3 (2)	-18 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 + k^2 \cdot b^2 + l^2 \cdot c^2 + 2hka \cdot b + 2hkl \cdot a \cdot c + 2kbl \cdot a \cdot c)$

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N1)	4933	4885	3444	45
H(1N2)	8148	4284	3005	58
H(2N2)	7989	3453	3354	58
H(1N3)	6855	7339	3146	55
H(2N3)	7663	6621	2932	55
H(1N4)	6569	7243	3983	51
H(2N4)	5496	6618	3875	51
H(1N5)	7124	3573	4066	47
H(1N6)	9244	5642	3630	65
H(2N6)	8784	6732	3790	65
H(3N6)	9146	6135	3580	65
H(4N6)	8713	6566	3979	65
H(1N7)	9690	3760	875	56
H(2N7)	8874	3028	1077	56
H(1N8)	6630	3314	1192	62
H(2N8)	6015	4421	1228	62
H(1N9)	6932	4640	26	50
H(2N9)	7315	4549	2	50
HN10	8517	4811	1635	59
HN11	9035	5860	1463	59
HN12	8023	5024	1654	59
HN13	9140	5309	1514	59
HN12	9636	5981	621	50
HN13	8930	5751	215	50
HN14	6128	6369	779	46
H(1A)	4601	5385	2679	71
H(1B)	4681	6376	3034	71
H(2A)	6371	5724	2513	89
H(2B)	5819	6976	2546	89
H(3A)	4947	3451	2881	74
H(3B)	5535	3112	3344	74
H(4A)	6820	2638	2884	86
H(4B)	6625	3819	2624	86
H(5A)	8872	3790	4255	64
H(5B)	8416	4398	4659	64
H(5C)	8694	3687	4454	64
H(5D)	8435	4979	4593	64
H(6A)	8818	6158	4443	74
H(6B)	9839	5420	4296	74
H(6C)	9957	5132	4202	51
H(6D)	9396	4298	3835	51
H(7A)	5631	6306	4556	60
H(7B)	6972	6382	4589	60
H(8A)	6567	4453	4716	58
H(8B)	5636	4405	4313	58
H(9A)	7896	2761	-116	55
H(9B)	8702	3861	-45	55
H(9C)	7742	2830	-103	71
H(9D)	7128	2401	294	71
H(10A)	9517	2549	370	91
H(10B)	8361	2092	517	91
H(10C)	8852	1970	529	91
H(10D)	9375	2983	268	91
H(11A)	6553	2472	354	44
H(11B)	5709	3207	31	44
H(11C)	5576	4880	237	58
H(11D)	5490	3603	44	58
H(12A)	5153	4339	576	73

11. Anhang

H(12B)	5104	3040	744	73
H(12C)	5586	2807	647	73
H(12D)	4855	3929	714	73
H(13C)	6805	5703	1675	57
H(13D)	7730	6591	1885	57
H(13A)	8094	6931	1820	64
H(13B)	8760	7215	1416	64
H(14A)	6408	7456	1342	64
H(14B)	7694	7655	1267	64
H(14C)	7079	7913	1239	64
H(14D)	6476	6844	1439	64
H(15A)	7003	8085	532	59
H(15B)	6876	7017	208	59
H(16A)	8731	7629	216	64
H(16B)	8891	7671	727	64

Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]

Ni(1)	-	N(1)	2.113 (3)	Ni(1)	-	N(2)	2.133 (3)
Ni(1)	-	N(3)	2.098 (3)	Ni(1)	-	N(4)	2.116 (3)
Ni(1)	-	N(5)	2.151 (3)	Ni(1)	-	N(6)	2.132 (4)
Ni(2)	-	N(7)	2.115 (3)	Ni(2)	-	N(8)	2.157 (3)
Ni(2)	-	N(9)	2.144 (3)	Ni(2)	-	N(10)	2.081 (3)
Ni(2)	-	N(11)	2.154 (3)	Ni(2)	-	N(12)	2.124 (3)
N(1)	-	C(1)	1.476 (6)	N(1)	-	C(3)	1.481 (5)
N(2)	-	C(4)	1.455 (6)	N(3)	-	C(2)	1.459 (6)
N(4)	-	C(7)	1.459 (5)	N(5)	-	C(5)	1.462 (5)
N(5)	-	C(8)	1.485 (5)	N(6)	-	C(6)	1.45 (1)
N(6)	-	C(6')	1.475 (9)	N(7)	-	C(10)	1.444 (6)
N(8)	-	C(12)	1.451 (6)	N(9)	-	C(9')	1.40 (1)
N(9)	-	C(11)	1.477 (7)	N(9)	-	C(11')	1.537 (8)
N(9)	-	C(9)	1.560 (8)	N(10)	-	C(13)	1.502 (7)
N(10)	-	C(13')	1.53 (2)	N(12)	-	C(15)	1.469 (5)
N(12)	-	C(14)	1.481 (5)	C(1)	-	C(2)	1.469 (7)
C(3)	-	C(4)	1.483 (7)	C(5)	-	C(6)	1.47 (1)
C(5)	-	C(6')	1.500 (9)	C(7)	-	C(8)	1.511 (7)
C(9)	-	C(10)	1.398 (8)	C(9')	-	C(10)	1.48 (1)
C(11)	-	C(12)	1.497 (8)	C(11')	-	C(12)	1.365 (9)
C(13)	-	C(14)	1.485 (8)	C(13')	-	C(14)	1.41 (1)
C(16)	-	N(11)	1.471 (6)	C(16)	-	C(15)	1.506 (6)

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

N(1)	-	Ni(1)	-	N(2)	81.6	(1)	N(1)	-	Ni(1)	-	N(3)	82.7	(1)
N(1)	-	Ni(1)	-	N(4)	91.0	(1)	N(1)	-	Ni(1)	-	N(5)	104.2	(1)
N(1)	-	Ni(1)	-	N(6)	172.9	(2)	N(2)	-	Ni(1)	-	N(3)	93.3	(2)
N(2)	-	Ni(1)	-	N(4)	168.4	(1)	N(2)	-	Ni(1)	-	N(5)	91.7	(1)
N(2)	-	Ni(1)	-	N(6)	93.9	(2)	N(3)	-	Ni(1)	-	N(4)	94.6	(1)
N(3)	-	Ni(1)	-	N(5)	172.1	(1)	N(3)	-	Ni(1)	-	N(6)	92.0	(1)
N(4)	-	Ni(1)	-	N(5)	81.5	(1)	N(4)	-	Ni(1)	-	N(6)	94.3	(2)
N(5)	-	Ni(1)	-	N(6)	81.4	(1)	N(7)	-	Ni(2)	-	N(8)	97.3	(2)
N(7)	-	Ni(2)	-	N(9)	81.6	(1)	N(7)	-	Ni(2)	-	N(10)	93.1	(1)
N(7)	-	Ni(2)	-	N(11)	92.2	(2)	N(7)	-	Ni(2)	-	N(12)	170.9	(1)
N(8)	-	Ni(2)	-	N(9)	80.1	(1)	N(8)	-	Ni(2)	-	N(10)	92.4	(2)
N(8)	-	Ni(2)	-	N(11)	165.5	(1)	N(8)	-	Ni(2)	-	N(12)	90.8	(2)
N(9)	-	Ni(2)	-	N(10)	170.1	(2)	N(9)	-	Ni(2)	-	N(11)	90.6	(1)
N(9)	-	Ni(2)	-	N(12)	104.0	(1)	N(10)	-	Ni(2)	-	N(11)	98.0	(2)
N(10)	-	Ni(2)	-	N(12)	82.3	(1)	N(11)	-	Ni(2)	-	N(12)	80.7	(1)
N(11)	-	C(16)	-	C(15)	109.6	(4)	C(1)	-	N(1)	-	C(3)	117.0	(4)
C(1)	-	N(1)	-	Ni(1)	107.6	(3)	C(3)	-	N(1)	-	Ni(1)	107.6	(3)
C(4)	-	N(2)	-	Ni(1)	110.2	(3)	C(2)	-	N(3)	-	Ni(1)	109.7	(3)
C(7)	-	N(4)	-	Ni(1)	111.3	(3)	C(5)	-	N(5)	-	C(8)	113.9	(4)
C(5)	-	N(5)	-	Ni(1)	109.4	(3)	C(8)	-	N(5)	-	Ni(1)	106.8	(2)
C(6)	-	N(6)	-	Ni(1)	110.7	(4)	C(6')	-	N(6)	-	Ni(1)	104.8	(4)
C(10)	-	N(7)	-	Ni(2)	110.8	(3)	C(12)	-	N(8)	-	Ni(2)	108.0	(3)
C(9')	-	N(9)	-	C(11)	74.9	(7)	C(9')	-	N(9)	-	C(11')	114.9	(8)
C(11)	-	N(9)	-	C(9)	106.3	(5)	C(11')	-	N(9)	-	C(9)	144.3	(5)
C(9')	-	N(9)	-	Ni(2)	109.9	(5)	C(11)	-	N(9)	-	Ni(2)	112.1	(3)
C(11')	-	N(9)	-	Ni(2)	101.5	(4)	C(9)	-	N(9)	-	Ni(2)	104.9	(3)
C(13)	-	N(10)	-	Ni(2)	106.6	(3)	C(13')	-	N(10)	-	Ni(2)	109.5	(6)
C(16)	-	N(11)	-	Ni(2)	111.0	(3)	C(15)	-	N(12)	-	C(14)	113.2	(4)
C(15)	-	N(12)	-	Ni(2)	108.4	(2)	C(14)	-	N(12)	-	Ni(2)	108.7	(2)
C(2)	-	C(1)	-	N(1)	113.5	(4)	N(3)	-	C(2)	-	C(1)	110.9	(4)
N(1)	-	C(3)	-	C(4)	110.6	(4)	N(2)	-	C(4)	-	C(3)	112.7	(4)
N(5)	-	C(5)	-	C(6)	115.2	(5)	N(5)	-	C(5)	-	C(6')	112.7	(5)
N(6)	-	C(6)	-	C(5)	113.2	(7)	N(6)	-	C(6')	-	C(5)	110.1	(5)
N(4)	-	C(7)	-	C(8)	111.2	(3)	N(5)	-	C(8)	-	C(7)	110.0	(3)
C(10)	-	C(9)	-	N(9)	111.3	(5)	N(9)	-	C(9')	-	C(10)	116.6	(8)
C(9)	-	C(10)	-	N(7)	116.4	(5)	N(7)	-	C(10)	-	C(9')	114.8	(6)
N(9)	-	C(11)	-	C(12)	108.6	(5)	C(12)	-	C(11')	-	N(9)	112.6	(6)
C(11')	-	C(12)	-	N(8)	117.4	(5)	N(8)	-	C(12)	-	C(11)	112.9	(4)
C(14)	-	C(13)	-	N(10)	107.8	(4)	C(14)	-	C(13')	-	N(10)	110	(1)
C(13')	-	C(14)	-	N(12)	116.1	(7)	N(12)	-	C(14)	-	C(13)	112.9	(4)
N(12)	-	C(15)	-	C(16)	110.8	(3)							

Tab. 5 Geometrieparameter
Bindungsabstände [Å]

Sb(1)	-	S(1)	2.318	(1)	Sb(1)	-	S(2)	2.294	(1)
Sb(1)	-	S(3)	2.320	(1)	Sb(1)	-	S(4)	2.390	(1)
Sb(2)	-	S(4)	2.637	(1)	Sb(2)	-	S(5)	2.4539	(9)
Sb(2)	-	S(6)	2.456	(1)	Sb(3)	-	S(6)	2.499	(1)
Sb(3)	-	S(7)	2.331	(1)	Sb(3)	-	S(8)	2.469	(1)
Sb(4)	-	S(5)	2.438	(1)	Sb(4)	-	S(8)a	2.492	(1)
Sb(4)	-	S(9)	2.383	(1)					

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	113.64 (4)	S(1) - Sb(1) - S(3)	110.33 (4)
S(1) - Sb(1) - S(4)	110.36 (4)	S(2) - Sb(1) - S(3)	109.86 (4)
S(2) - Sb(1) - S(4)	106.02 (4)	S(3) - Sb(1) - S(4)	106.30 (4)
S(4) - Sb(2) - S(5)	88.33 (3)	S(4) - Sb(2) - S(6)	92.39 (3)
S(5) - Sb(2) - S(6)	95.64 (4)	S(6) - Sb(3) - S(7)	102.21 (4)
S(6) - Sb(3) - S(8)	98.27 (4)	S(7) - Sb(3) - S(8)	96.97 (4)
S(5) - Sb(4) - S(8)a	93.24 (4)	S(5) - Sb(4) - S(9)	99.14 (3)
S(8)a - Sb(4) - S(9)	96.95 (3)	Sb(1) - S(4) - Sb(2)	92.78 (3)
Sb(2) - S(6) - Sb(3)	98.89 (4)	Sb(3) - S(8) - Sb(4)a	103.65 (4)
Sb(4) - S(5) - Sb(2)	100.57 (3)		

Hydrogen bonds with H..A < r(A) + 2.000 Angstroms and <DHA > 110 deg.

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N1-H1N1	0.910	2.577	163.13	3.458	S7
N2-H1N2	0.900	2.735	163.54	3.607	S9 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N2-H2N2	0.900	2.581	168.19	3.467	S3 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N3-H1N3	0.900	2.654	164.09	3.528	S4 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N3-H2N3	0.900	2.745	157.69	3.594	S9 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N3-H2N3	0.900	2.955	119.57	3.488	S5 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N4-H1N4	0.900	2.697	152.49	3.520	S1 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N4-H2N4	0.900	2.806	140.19	3.544	S7
N5-H1N5	0.910	2.672	149.79	3.488	S2 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N6-H2N6_a	0.900	2.894	137.83	3.612	S5 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N6-H3N6_b	0.900	2.999	126.88	3.612	S5 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N7-H1N7	0.900	2.913	154.18	3.744	S1 [x+1, y, z]
N7-H2N7	0.900	3.022	111.57	3.456	S5 [x+1, y, z]
N8-H1N8	0.900	2.889	146.80	3.676	S8 [-x+1, y-1/2, -z+1/2]
N9-H1N9_a	0.910	2.992	137.95	3.718	S1 [-x+1, -y+1, -z]
N9-H2N9_b	0.910	2.812	173.55	3.718	S1 [-x+1, -y+1, -z]
N10-HN10_a	0.900	2.936	127.77	3.560	S5 [x+1, y, z]
N10-HN11_a	0.900	2.717	161.44	3.582	S3 [x+1, y, z]
N10-HN13_b	0.900	2.820	140.31	3.560	S5 [x+1, y, z]
N10-HN13_b	0.900	2.913	132.36	3.582	S3 [x+1, y, z]
N11-HN12	0.900	2.624	149.36	3.429	S3 [x+1, y, z]
N11-HN13	0.900	2.797	143.25	3.559	S1 [-x+1, -y+1, -z]
N12-HN14	0.910	2.489	156.59	3.344	S2

Sekundäre Kontakte:

Sb1 - S5	3.998 (1)
Sb2 - S3	3.259 (1)
Sb2 - S8	3.580 (1)
Sb3 - S9	3.441 (1)
Sb4 - S6	3.643 (1)
Sb4 - S9	3.499 (1)

11. Anhang

Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristalldaten:

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2[\text{Ni}(\text{tren})(\text{en})]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$				
Formel:	$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)_2]_2[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$				
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Kristalle				
Kristallformat:	0.3 mm · 0.1 mm · 0.13 mm				
Molekulargewicht:	2723.47 g/mol				
Raumgruppe:	Triklin P1 IT.-Nr.:1				
Berechnete Dichte:	2.014 g/cm ³				
F(000):	1338				
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 96 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $10^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$				
	a =	9.4240(19) Å	α =	102.46(3)°	
	b =	13.010(3) Å	β =	96.11(3)°	
	c =	18.883(4) Å	γ =	90.92(3)°	
	V =	2246.1(8) Å ³			
	Z =	1			

Datensammlung

Gerät:	CAD4 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von $19^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$
Messbereich:	$4.2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ $-11 \leq h \leq 3$ $-15 \leq k \leq 15$ $-23 \leq l \leq 23$

Messmodus:	ω-Scan
Messzeit:	min.: 3 s / max.: 180 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.3 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	4 Reflexe alle 300 Reflexe
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Reflexe:	12488 gemessene Reflexe 12487 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 12487 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet 10518 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 18.80

$R_{\text{int.}}$ $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.00000$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
4 Ni-, 40 C-, 26 N-, 8 Sb-, 0.25O, 16 S-Atom anisotrope Auslenkungsparameter
2N, 124H-Atome, isotrope Auslenkungsparameter
872 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 12.06

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C methylen}), \text{CN-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

LP-Korrektur: Ja
Extinktionskorrektur: keine

11. Anhang

Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0608 \cdot P)^2 + 2,0767 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.19 / Min.: -1.46 e/Å ³	
R1 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0368
R1 für alle Reflexe		= 0.0610
wR2 für Fo>4σ(Fo)		= 0.0900
wR2 für alle Reflexe		= 0.0983
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.063
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.063
Restraints		3

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	8339 (1)	8513 (1)	6497 (1)	28 (1)
Sb(2)	5471 (1)	6190 (1)	6211 (1)	29 (1)
Sb(3)	4644 (1)	3503 (1)	6566 (1)	25 (1)
Sb(4)	7381 (1)	1248 (1)	6142 (1)	29 (1)
Sb(5)	3726 (1)	8136 (1)	10924 (1)	31 (1)
Sb(6)	3440 (1)	5159 (1)	11216 (1)	28 (1)
Sb(7)	775 (1)	2755 (1)	10908 (1)	28 (1)
Sb(8)	2234 (1)	837 (1)	11907 (1)	33 (1)
S(1)	6243 (3)	9580 (2)	6288 (2)	32 (1)
S(2)	7936 (4)	8234 (2)	7633 (2)	39 (1)
S(3)	7405 (4)	6851 (2)	5631 (2)	36 (1)
S(4)	3781 (4)	5610 (2)	5195 (2)	39 (1)
S(5)	6681 (3)	4520 (2)	6278 (1)	30 (1)
S(6)	5585 (4)	3226 (2)	7685 (1)	38 (1)
S(7)	5017 (3)	1815 (2)	5714 (1)	32 (1)
S(8)	8355 (4)	723 (3)	5047 (2)	44 (1)
S(9)	1643 (4)	9276 (2)	10935 (2)	47 (1)
S(10)	3615 (4)	7584 (2)	9658 (2)	38 (1)
S(11)	2176 (4)	6816 (2)	11272 (2)	36 (1)
S(12)	5087 (3)	5536 (2)	12265 (2)	35 (1)
S(13)	1338 (4)	4510 (2)	11680 (2)	37 (1)
S(14)	1013 (4)	2893 (2)	9727 (2)	40 (1)
S(15)	3096 (4)	2023 (2)	11189 (2)	37 (1)
S(16)	4459 (4)	470 (2)	12428 (2)	44 (1)
Ni(1)	-502 (2)	5586 (1)	8726 (1)	20 (1)
Ni(2)	4546 (2)	575 (1)	8777 (1)	24 (1)
Ni(3)	6935 (2)	3375 (1)	13862 (1)	25 (1)
Ni(4)	3873 (2)	8327 (1)	4046 (1)	26 (1)
N(1)	-2434 (10)	5829 (7)	8105 (5)	30 (2)
N(2)	-42 (10)	7221 (6)	8986 (5)	29 (2)
N(3)	-1804 (10)	5981 (7)	9610 (4)	28 (2)
N(4)	-1970 (30)	6230 (20)	11409 (15)	92 (8)
N(4')	-2430 (40)	4650 (30)	11144 (19)	71 (9)
N(5)	-983 (11)	3941 (7)	8467 (5)	31 (2)
N(6)	1397 (11)	5338 (7)	9339 (5)	29 (2)
N(7)	760 (11)	5190 (7)	7821 (5)	27 (2)
N(8)	1060 (15)	6529 (10)	6258 (6)	58 (4)
N(9)	4253 (12)	2222 (7)	9075 (5)	35 (2)
N(10)	6120 (10)	827 (6)	8129 (5)	29 (2)
N(11)	6301 (11)	946 (7)	9628 (5)	31 (2)
N(12)	7210 (30)	-150 (20)	11342 (15)	77 (8)
N(12')	7400 (40)	-550 (30)	11188 (19)	52 (8)
N(13)	2951 (11)	297 (8)	9432 (5)	35 (2)
N(14)	4839 (11)	-1081 (7)	8469 (5)	33 (2)
N(15)	2773 (11)	216 (7)	7910 (5)	31 (2)
N(16)	1651 (18)	1585 (11)	6366 (7)	77 (5)
N(17)	7163 (13)	1716 (7)	13587 (5)	42 (3)
N(18)	6997 (11)	5038 (7)	13868 (5)	33 (2)
N(19)	8762 (11)	3397 (8)	13308 (5)	40 (2)
N(20)	8470 (12)	3507 (9)	14786 (5)	45 (3)
N(21)	5236 (10)	3239 (7)	12977 (5)	30 (2)
N(22)	5214 (10)	3351 (7)	14457 (4)	30 (2)
N(23)	3529 (11)	6679 (6)	3758 (5)	34 (2)
N(24)	3589 (11)	9982 (7)	4112 (5)	31 (2)
N(25)	1603 (11)	8303 (7)	3821 (5)	32 (2)
N(26)	3359 (13)	8354 (8)	5100 (5)	44 (3)
N(27)	4551 (11)	8238 (7)	2987 (4)	30 (2)
N(28)	6071 (12)	8405 (8)	4350 (5)	42 (3)

11. Anhang

C(1)	-3300 (13)	5740 (10)	9251 (7)	39 (3)
C(2)	-3569 (13)	6091 (10)	8554 (7)	40 (3)
C(3)	-1499 (17)	7078 (9)	9978 (7)	46 (3)
C(4)	-1033 (17)	7760 (9)	9477 (7)	46 (3)
C(5)	-1546 (15)	5305 (11)	10166 (6)	44 (3)
C(6)	-2461 (18)	5415 (13)	10787 (7)	60 (4)
C(7)	302 (15)	4079 (10)	7433 (6)	44 (3)
C(8)	-131 (15)	3392 (8)	7902 (6)	36 (3)
C(9)	2261 (13)	5276 (10)	8162 (6)	34 (3)
C(10)	2478 (13)	4911 (9)	8859 (6)	32 (3)
C(11)	553 (15)	5915 (9)	7332 (6)	39 (3)
C(12)	1425 (17)	5734 (11)	6684 (7)	49 (4)
C(13)	6199 (16)	2052 (9)	10024 (7)	47 (3)
C(14)	5482 (18)	2728 (10)	9575 (8)	57 (4)
C(15)	7583 (13)	746 (10)	9244 (6)	37 (3)
C(16)	7533 (13)	1130 (9)	8579 (7)	39 (3)
C(17)	6279 (15)	291 (10)	10186 (7)	44 (3)
C(18)	7495 (18)	413 (15)	10788 (8)	67 (5)
C(19)	1446 (15)	320 (11)	8297 (7)	46 (3)
C(20)	1590 (13)	-62 (9)	8977 (7)	39 (3)
C(21)	3000 (20)	-849 (10)	7494 (7)	58 (4)
C(22)	3722 (19)	-1570 (10)	7897 (8)	61 (4)
C(23)	2735 (16)	968 (11)	7423 (7)	48 (3)
C(24)	1446 (15)	876 (12)	6838 (7)	53 (4)
C(25)	8697 (18)	2374 (13)	12793 (8)	65 (4)
C(26)	8412 (18)	1509 (10)	13157 (8)	55 (4)
C(27)	10048 (15)	3539 (12)	13856 (8)	53 (4)
C(28)	9807 (18)	3928 (18)	14613 (8)	81 (6)
C(29)	8615 (14)	4300 (11)	12949 (8)	51 (4)
C(30)	8206 (15)	5276 (10)	13486 (8)	52 (4)
C(31)	3871 (14)	3458 (9)	13290 (6)	40 (3)
C(32)	3915 (13)	2966 (10)	13950 (6)	39 (3)
C(33)	1208 (14)	7307 (9)	3308 (6)	37 (3)
C(34)	1991 (16)	6406 (10)	3542 (7)	47 (3)
C(35)	1253 (16)	9232 (10)	3518 (7)	50 (3)
C(36)	2121 (16)	10213 (9)	3992 (7)	48 (3)
C(37)	923 (14)	8348 (10)	4510 (7)	42 (3)
C(38)	1989 (18)	8722 (13)	5211 (7)	60 (4)
C(39)	6111 (14)	8427 (10)	3083 (7)	42 (3)
C(40)	6778 (15)	7995 (10)	3700 (7)	48 (3)
O	9080 (30)	-1630 (20)	11974 (14)	40 (7)

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

11. Anhang

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

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₂	U ₁₃
Sb(1)	27 (1)	26 (1)	29 (1)	6 (1)	0 (1)	-5 (1)
Sb(2)	36 (1)	26 (1)	25 (1)	2 (1)	5 (1)	1 (1)
Sb(3)	25 (1)	24 (1)	27 (1)	5 (1)	2 (1)	3 (1)
Sb(4)	30 (1)	27 (1)	27 (1)	2 (1)	-4 (1)	-2 (1)
Sb(5)	32 (1)	28 (1)	30 (1)	3 (1)	-6 (1)	-5 (1)
Sb(6)	29 (1)	31 (1)	22 (1)	2 (1)	4 (1)	0 (1)
Sb(7)	28 (1)	26 (1)	30 (1)	8 (1)	0 (1)	-7 (1)
Sb(8)	47 (1)	27 (1)	27 (1)	7 (1)	6 (1)	8 (1)
S(1)	34 (2)	30 (1)	33 (1)	10 (1)	0 (1)	1 (1)
S(2)	51 (2)	40 (2)	27 (1)	11 (1)	0 (1)	10 (2)
S(3)	47 (2)	28 (1)	32 (1)	0 (1)	8 (1)	-5 (1)
S(4)	39 (2)	41 (2)	35 (2)	10 (1)	-5 (1)	3 (1)
S(5)	31 (2)	33 (1)	27 (1)	10 (1)	1 (1)	-3 (1)
S(6)	44 (2)	42 (2)	27 (1)	12 (1)	-5 (1)	-16 (2)
S(7)	36 (2)	25 (1)	30 (1)	1 (1)	-6 (1)	2 (1)
S(8)	43 (2)	51 (2)	42 (2)	16 (1)	14 (2)	7 (2)
S(9)	42 (2)	30 (1)	59 (2)	-1 (1)	-14 (2)	0 (1)
S(10)	40 (2)	38 (2)	34 (1)	5 (1)	8 (1)	-5 (1)
S(11)	38 (2)	36 (1)	36 (1)	16 (1)	2 (1)	2 (1)
S(12)	31 (2)	43 (2)	30 (1)	7 (1)	-1 (1)	2 (1)
S(13)	38 (2)	32 (1)	39 (2)	-1 (1)	16 (1)	-4 (1)
S(14)	49 (2)	44 (2)	28 (1)	14 (1)	2 (1)	10 (2)
S(15)	40 (2)	35 (1)	38 (2)	13 (1)	0 (1)	3 (1)
S(16)	61 (2)	30 (1)	37 (2)	9 (1)	-19 (2)	-2 (2)
Ni(1)	16 (1)	21 (1)	21 (1)	3 (1)	0 (1)	-1 (1)
Ni(2)	18 (1)	24 (1)	27 (1)	0 (1)	3 (1)	-3 (1)
Ni(3)	19 (1)	29 (1)	24 (1)	4 (1)	2 (1)	2 (1)
Ni(4)	25 (1)	27 (1)	23 (1)	4 (1)	-3 (1)	-3 (1)
N(1)	28 (6)	32 (5)	25 (4)	2 (4)	-11 (4)	2 (4)
N(2)	24 (5)	27 (4)	33 (5)	5 (4)	-2 (4)	-1 (4)
N(3)	26 (5)	35 (5)	24 (4)	5 (4)	8 (4)	-3 (4)
N(5)	24 (5)	29 (4)	37 (5)	3 (4)	-8 (4)	-6 (4)
N(6)	26 (5)	31 (5)	28 (4)	6 (4)	-9 (4)	4 (4)
N(7)	27 (5)	29 (4)	26 (4)	6 (3)	3 (4)	-4 (4)
N(8)	77 (10)	72 (8)	38 (6)	28 (5)	22 (6)	29 (7)
N(9)	35 (6)	33 (5)	41 (5)	17 (4)	3 (5)	4 (5)
N(10)	27 (5)	22 (4)	36 (5)	3 (3)	3 (4)	-3 (4)
N(11)	30 (6)	29 (4)	31 (5)	4 (4)	-2 (4)	-4 (4)
N(13)	33 (6)	41 (5)	33 (5)	3 (4)	15 (4)	-6 (5)
N(14)	33 (6)	29 (4)	37 (5)	5 (4)	13 (5)	2 (4)
N(15)	26 (5)	34 (5)	28 (4)	-2 (4)	0 (4)	-9 (4)
N(16)	81 (11)	93 (10)	54 (7)	31 (7)	-35 (7)	-12 (9)
N(17)	53 (7)	29 (5)	39 (5)	2 (4)	-16 (5)	9 (5)
N(18)	32 (6)	30 (5)	35 (5)	0 (4)	1 (4)	4 (4)
N(19)	27 (6)	54 (6)	37 (5)	4 (4)	9 (5)	9 (5)
N(20)	35 (6)	64 (7)	30 (5)	6 (5)	-9 (5)	-1 (6)
N(21)	28 (5)	34 (5)	25 (4)	-1 (3)	5 (4)	1 (4)
N(22)	27 (5)	34 (5)	27 (4)	3 (4)	-1 (4)	-7 (4)
N(23)	40 (6)	25 (4)	38 (5)	10 (4)	6 (5)	6 (4)
N(24)	31 (6)	30 (4)	30 (4)	0 (3)	1 (4)	-1 (4)
N(25)	32 (6)	26 (4)	37 (5)	7 (4)	1 (4)	-3 (4)
N(26)	48 (7)	45 (6)	36 (5)	7 (4)	-2 (5)	-6 (5)
N(27)	37 (6)	25 (4)	27 (4)	4 (3)	-2 (4)	-7 (4)
N(28)	37 (6)	44 (5)	36 (5)	-2 (4)	-17 (5)	8 (5)
C(1)	19 (6)	54 (7)	43 (6)	6 (5)	5 (5)	6 (6)
C(2)	20 (6)	50 (7)	45 (7)	3 (5)	-6 (5)	3 (6)
C(3)	62 (10)	31 (6)	41 (6)	-5 (5)	16 (7)	-8 (6)
C(4)	52 (9)	28 (6)	49 (7)	-13 (5)	12 (7)	-3 (6)

11. Anhang

C(5)	36 (8)	70 (9)	29 (6)	19 (6)	10 (6)	6 (7)
C(6)	56 (11)	80 (10)	43 (7)	11 (7)	6 (7)	-3 (9)
C(7)	41 (8)	53 (7)	30 (6)	-5 (5)	2 (6)	-18 (6)
C(8)	37 (7)	27 (5)	39 (6)	-5 (4)	5 (6)	6 (5)
C(9)	20 (6)	47 (6)	34 (6)	5 (5)	6 (5)	0 (5)
C(10)	20 (6)	36 (6)	34 (6)	-1 (4)	-3 (5)	8 (5)
C(11)	37 (8)	37 (6)	44 (7)	10 (5)	0 (6)	15 (6)
C(12)	54 (9)	63 (8)	43 (7)	29 (6)	25 (7)	26 (8)
C(13)	44 (8)	35 (6)	49 (7)	-15 (5)	-2 (6)	-5 (6)
C(14)	57 (10)	28 (6)	73 (9)	-6 (6)	-13 (8)	-16 (7)
C(15)	16 (6)	49 (7)	42 (6)	6 (5)	1 (5)	1 (5)
C(16)	23 (6)	37 (6)	56 (7)	5 (5)	11 (6)	-11 (5)
C(17)	37 (8)	51 (7)	49 (7)	18 (6)	8 (6)	0 (6)
C(18)	45 (10)	106 (13)	55 (9)	36 (9)	-4 (7)	-18 (9)
C(19)	34 (8)	59 (8)	45 (7)	10 (6)	8 (6)	-5 (7)
C(20)	22 (6)	40 (6)	53 (7)	11 (5)	2 (6)	-12 (5)
C(21)	88 (13)	37 (7)	43 (7)	-2 (5)	0 (8)	2 (8)
C(22)	72 (12)	32 (6)	65 (9)	-10 (6)	-15 (8)	0 (7)
C(23)	43 (9)	52 (7)	44 (7)	-2 (6)	1 (6)	-6 (7)
C(24)	29 (8)	72 (9)	52 (8)	4 (7)	0 (6)	-7 (7)
C(25)	54 (10)	90 (11)	47 (7)	-1 (7)	20 (7)	31 (9)
C(26)	60 (10)	37 (7)	61 (8)	-1 (6)	1 (8)	15 (7)
C(27)	25 (7)	69 (9)	65 (9)	17 (7)	-9 (7)	4 (7)
C(28)	38 (9)	153 (18)	47 (8)	13 (10)	-3 (7)	-9 (11)
C(29)	19 (7)	86 (10)	62 (8)	44 (8)	9 (6)	1 (7)
C(30)	30 (8)	44 (7)	82 (10)	22 (7)	-5 (7)	5 (6)
C(31)	30 (7)	40 (6)	43 (6)	2 (5)	-8 (6)	8 (6)
C(32)	25 (7)	48 (7)	44 (6)	10 (5)	5 (5)	-13 (6)
C(33)	31 (7)	42 (6)	28 (5)	-8 (5)	-4 (5)	-16 (5)
C(34)	56 (10)	40 (7)	40 (7)	3 (5)	5 (7)	-19 (7)
C(35)	35 (8)	56 (8)	57 (8)	8 (6)	-3 (7)	12 (7)
C(36)	61 (10)	38 (6)	41 (6)	-2 (5)	7 (7)	7 (7)
C(37)	31 (7)	43 (7)	51 (7)	0 (5)	16 (6)	0 (6)
C(38)	58 (11)	83 (11)	36 (7)	9 (7)	5 (7)	9 (9)
C(39)	36 (8)	42 (7)	54 (7)	21 (6)	6 (6)	8 (6)
C(40)	33 (8)	39 (6)	67 (8)	11 (6)	-9 (7)	2 (6)
O	26 (15)	59 (17)	43 (14)	22 (13)	13 (12)	38 (14)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	-2289	6353	7875	36
H(1B)	-2691	5240	7764	36
H(2A)	860	7353	9202	35
H(2B)	-115	7468	8574	35
H(4A)	-2567	6247	11747	137
H(4B)	-1974	6848	11275	137
H(4'1)	-2998	4807	11494	107
H(4'2)	-1537	4599	11343	107
H(5A)	-804	3684	8872	38
H(5B)	-1918	3821	8308	38
H(6A)	1734	5951	9634	35
H(6B)	1221	4884	9621	35
H(8A)	1567	6430	5879	87
H(8B)	1272	7167	6538	87
H(9A)	4165	2494	8674	43
H(9B)	3449	2341	9293	43
H(10A)	6205	235	7789	35
H(10B)	5861	1342	7897	35
H(12A)	7957	-43	11683	116
H(12B)	7100	-831	11135	116
H(12D)	8110	-487	11547	78
H(12E)	7478	-1144	10860	78
H(13A)	3237	-196	9679	43
H(13B)	2823	893	9758	43
H(14A)	5700	-1195	8306	39
H(14B)	4812	-1371	8859	39
H(16A)	900	1522	6030	116
H(16B)	2435	1418	6149	116
H(17A)	7310	1462	13995	51
H(17B)	6365	1397	13320	51
H(18A)	6174	5210	13641	40
H(18B)	7103	5417	14330	40
H(20A)	8169	3940	15175	54
H(20B)	8601	2871	14892	54
H(21A)	5404	3702	12701	36
H(21B)	5193	2585	12693	36
H(22A)	5383	2925	14771	36
H(22B)	5089	4003	14716	36
H(23A)	4026	6408	3384	40
H(23B)	3840	6398	4139	40
H(24A)	3959	10346	4556	38
H(24B)	4068	10193	3778	38
H(26A)	3411	7700	5183	52
H(26B)	4008	8771	5425	52
H(27A)	4317	7599	2699	36
H(27B)	4123	8727	2775	36
H(28A)	6372	9077	4544	50
H(28B)	6285	8020	4687	50
H(1A)	-3497	4986	9158	47
H(1B)	-3955	6080	9583	47
H(2A)	-4458	5762	8290	48
H(2B)	-3672	6848	8657	48
H(3A)	-751	7110	10378	55
H(3B)	-2347	7362	10184	55
H(4A)	-1869	7942	9189	55
H(4B)	-575	8409	9769	55
H(5A)	-560	5435	10380	52
H(5B)	-1638	4575	9902	52
H(6A)	-3428	5553	10610	72

11. Anhang

H(6B)	-2493	4750	10941	72
H(6C)	-2171	6068	11134	72
H(6D)	-3443	5478	10594	72
H(7A)	-491	4105	7066	53
H(7B)	1086	3762	7181	53
H(8A)	716	3133	8135	43
H(8B)	-686	2789	7603	43
H(9A)	2598	6006	8252	41
H(9B)	2842	4866	7818	41
H(10A)	2412	4147	8757	38
H(10B)	3424	5139	9103	38
H(11A)	776	6625	7616	47
H(11B)	-451	5878	7146	47
H(12A)	2437	5794	6854	59
H(12B)	1208	5033	6383	59
H(13A)	5682	2059	10443	56
H(13B)	7154	2346	10205	56
H(14A)	5166	3346	9897	68
H(14B)	6172	2964	9293	68
H(15A)	8408	1073	9570	44
H(15B)	7715	-8	9127	44
H(16A)	8296	835	8302	47
H(16B)	7672	1891	8697	47
H(17A)	6212	-442	9930	53
H(17B)	5406	431	10414	53
H(18A)	8353	152	10580	80
H(18B)	7669	1154	11011	80
H(18C)	7438	1075	11135	80
H(18D)	8399	416	10586	80
H(19A)	1206	1055	8407	55
H(19B)	661	-71	7971	55
H(20A)	1526	-826	8859	46
H(20B)	805	185	9253	46
H(21A)	2073	-1170	7276	70
H(21B)	3547	-784	7099	70
H(22A)	3014	-1911	8116	73
H(22B)	4138	-2114	7554	73
H(23A)	3593	891	7178	58
H(23B)	2778	1675	7725	58
H(24A)	1332	158	6553	64
H(24B)	585	1044	7071	64
H(25A)	9595	2268	12586	78
H(25B)	7947	2366	12398	78
H(26A)	9252	1424	13481	66
H(26B)	8227	858	12793	66
H(27A)	10498	2867	13816	64
H(27B)	10719	4024	13729	64
H(28A)	9790	4691	14713	97
H(28B)	10595	3738	14927	97
H(29A)	7887	4128	12533	61
H(29B)	9511	4443	12772	61
H(30A)	9022	5539	13842	62
H(30B)	7950	5824	13225	62
H(31A)	3074	3155	12933	47
H(31B)	3759	4212	13433	47
H(32A)	3073	3148	14198	47
H(32B)	3915	2205	13794	47
H(33A)	1436	7355	2826	44
H(33B)	186	7170	3278	44
H(34A)	1571	6231	3951	56
H(34B)	1880	5789	3143	56
H(35A)	239	9349	3516	61

11. Anhang

H(35B)	1485	9114	3019	61
H(36A)	2033	10795	3746	58
H(36B)	1740	10422	4457	58
H(37A)	527	7654	4508	51
H(37B)	141	8825	4522	51
H(38A)	2037	9485	5345	72
H(38B)	1650	8463	5610	72
H(39A)	6333	9178	3177	51
H(39B)	6501	8096	2638	51
H(40A)	6683	7232	3577	57
H(40B)	7787	8196	3795	57

Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]

Ni(1) - N(1)	2.124 (9)	Ni(1) - N(2)	2.104 (8)
Ni(1) - N(3)	2.155 (9)	Ni(1) - N(5)	2.120 (9)
Ni(1) - N(6)	2.095 (9)	Ni(1) - N(7)	2.161 (9)
N(1) - C(2)	1.434 (16)	N(2) - C(4)	1.466 (15)
N(3) - C(3)	1.455 (14)	N(3) - C(1)	1.495 (15)
N(3) - C(5)	1.513 (14)	N(4) - C(6)	1.43 (3)
N(4') - C(6)	1.32 (3)	N(5) - C(8)	1.472 (14)
N(6) - C(10)	1.472 (14)	N(7) - C(11)	1.457 (14)
N(7) - C(9)	1.482 (15)	N(7) - C(7)	1.507 (14)
N(8) - C(12)	1.466 (15)	C(1) - C(2)	1.483 (17)
C(3) - C(4)	1.522 (18)	C(5) - C(6)	1.513 (18)
C(7) - C(8)	1.468 (17)	C(9) - C(10)	1.489 (16)
C(11) - C(12)	1.525 (17)		

Bindungswinkel [°]

N(1) - Ni(1) - N(2)	89.7 (4)	N(1) - Ni(1) - N(3)	81.8 (4)
N(1) - Ni(1) - N(5)	90.0 (4)	N(1) - Ni(1) - N(6)	179.6 (4)
N(1) - Ni(1) - N(7)	96.8 (4)	N(2) - Ni(1) - N(3)	82.6 (3)
N(2) - Ni(1) - N(5)	179.5 (4)	N(2) - Ni(1) - N(6)	90.6 (4)
N(2) - Ni(1) - N(7)	97.6 (3)	N(3) - Ni(1) - N(5)	97.0 (4)
N(3) - Ni(1) - N(6)	98.0 (4)	N(3) - Ni(1) - N(7)	178.7 (4)
N(5) - Ni(1) - N(6)	89.7 (4)	N(5) - Ni(1) - N(7)	82.9 (3)
N(6) - Ni(1) - N(7)	83.3 (4)	C(2) - N(1) - Ni(1)	112.0 (7)
C(4) - N(2) - Ni(1)	110.4 (7)	C(3) - N(3) - C(1)	114.7 (10)
C(3) - N(3) - C(5)	108.5 (9)	C(1) - N(3) - C(5)	107.5 (9)
C(3) - N(3) - Ni(1)	108.9 (7)	C(1) - N(3) - Ni(1)	104.2 (6)
C(5) - N(3) - Ni(1)	113.1 (7)	C(8) - N(5) - Ni(1)	111.2 (7)
C(10) - N(6) - Ni(1)	110.8 (6)	C(11) - N(7) - C(9)	110.1 (9)
C(11) - N(7) - C(7)	111.3 (9)	C(9) - N(7) - C(7)	112.4 (9)
C(11) - N(7) - Ni(1)	111.7 (7)	C(9) - N(7) - Ni(1)	104.9 (6)
C(7) - N(7) - Ni(1)	106.1 (7)	C(2) - C(1) - N(3)	113.3 (10)
N(1) - C(2) - C(1)	111.8 (10)	N(3) - C(3) - C(4)	113.2 (9)
N(2) - C(4) - C(3)	111.8 (10)	N(3) - C(5) - C(6)	119.9 (12)
N(4') - C(6) - N(4)	96 (2)	N(4') - C(6) - C(5)	117 (2)
N(4) - C(6) - C(5)	114.3 (18)	C(8) - C(7) - N(7)	115.4 (9)
C(7) - C(8) - N(5)	112.2 (9)	N(7) - C(9) - C(10)	114.5 (10)
N(6) - C(10) - C(9)	110.6 (9)	N(7) - C(11) - C(12)	116.5 (10)
N(8) - C(12) - C(11)	108.3 (10)		

11. Anhang

Bindungsabstände [Å]

Ni(2) - N(9)	2.125 (9)	Ni(2) - N(10)	2.085 (10)
Ni(2) - N(11)	2.152 (9)	Ni(2) - N(13)	2.120 (10)
Ni(2) - N(14)	2.138 (9)	Ni(2) - N(15)	2.180 (9)
N(9) - C(14)	1.463 (16)	N(10) - C(16)	1.499 (15)
N(11) - C(15)	1.473 (15)	N(11) - C(13)	1.481 (14)
N(11) - C(17)	1.493 (14)	N(12) - C(18)	1.44 (3)
N(12') - C(18)	1.60 (4)	N(13) - C(20)	1.474 (15)
N(14) - C(22)	1.455 (17)	N(15) - C(21)	1.468 (15)
N(15) - C(23)	1.479 (16)	N(15) - C(19)	1.508 (16)
N(16) - C(24)	1.437 (18)	C(13) - C(14)	1.47 (2)
C(15) - C(16)	1.444 (16)	C(17) - C(18)	1.506 (19)
C(19) - C(20)	1.466 (17)	C(21) - C(22)	1.465 (19)
C(23) - C(24)	1.537 (19)		

Bindungswinkel [°]

N(9) - Ni(2) - N(10)	90.6 (4)	N(9) - Ni(2) - N(11)	82.8 (4)
N(9) - Ni(2) - N(13)	90.2 (4)	N(9) - Ni(2) - N(14)	179.6 (4)
N(9) - Ni(2) - N(15)	96.7 (4)	N(10) - Ni(2) - N(11)	82.3 (4)
N(10) - Ni(2) - N(13)	179.2 (4)	N(10) - Ni(2) - N(14)	89.2 (4)
N(10) - Ni(2) - N(15)	97.3 (4)	N(11) - Ni(2) - N(13)	97.7 (4)
N(11) - Ni(2) - N(14)	97.5 (4)	N(11) - Ni(2) - N(15)	179.3 (4)
N(13) - Ni(2) - N(14)	90.1 (4)	N(13) - Ni(2) - N(15)	82.6 (4)
N(14) - Ni(2) - N(15)	83.0 (4)	C(14) - Ni(2) - N(9)	109.3 (8)
C(16) - Ni(2) - N(10)	111.2 (7)	C(15) - Ni(2) - N(11)	114.3 (10)
C(15) - Ni(2) - N(11)	110.3 (9)	C(13) - Ni(2) - N(11)	106.1 (9)
C(15) - Ni(2) - Ni(2)	104.4 (7)	C(13) - Ni(2) - Ni(2)	108.4 (7)
C(17) - Ni(2) - Ni(2)	113.4 (8)	C(20) - Ni(2) - N(13)	110.7 (7)
C(22) - Ni(2) - Ni(2)	109.9 (8)	C(21) - Ni(2) - N(15)	109.8 (9)
C(21) - Ni(2) - C(19)	115.0 (11)	C(23) - Ni(2) - N(15)	108.9 (10)
C(21) - Ni(2) - Ni(2)	105.8 (8)	C(23) - Ni(2) - Ni(2)	112.1 (7)
C(19) - Ni(2) - Ni(2)	105.1 (7)	C(14) - Ni(2) - C(13)	113.8 (10)
N(9) - C(14) - C(13)	114.7 (10)	C(16) - Ni(2) - C(15)	114.4 (10)
C(15) - C(16) - N(10)	110.1 (10)	N(11) - C(17) - C(18)	119.3 (12)
N(12) - C(18) - C(17)	112.3 (17)	N(12) - C(18) - N(12')	21.2 (16)
C(17) - C(18) - N(12')	108.8 (17)	C(20) - C(19) - N(15)	113.8 (11)
C(19) - C(20) - N(13)	112.6 (10)	C(22) - C(21) - N(15)	116.9 (11)
N(14) - C(22) - C(21)	115.0 (11)	N(15) - C(23) - C(24)	117.4 (12)
N(16) - C(24) - C(23)	110.1 (12)		

Bindungsabstände [Å]

Ni(3) - N(17)	2.127 (9)	Ni(3) - N(18)	2.162 (9)
Ni(3) - N(19)	2.111 (10)	Ni(3) - N(20)	2.119 (10)
Ni(3) - N(21)	2.163 (9)	Ni(3) - N(22)	2.072 (9)
N(17) - C(26)	1.495 (18)	N(18) - C(30)	1.474 (17)
N(19) - C(25)	1.465 (17)	N(19) - C(29)	1.479 (16)
N(19) - C(27)	1.489 (16)	N(20) - C(28)	1.46 (2)
N(21) - C(31)	1.479 (15)	N(22) - C(32)	1.480 (14)
C(25) - C(26)	1.47 (2)	C(27) - C(28)	1.45 (2)
C(29) - C(30)	1.53 (2)	C(31) - C(32)	1.517 (16)

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

N(17) - Ni(3) - N(18)	163.8 (4)	N(17) - Ni(3) -N(19)	83.0 (4)
N(17) - Ni(3) - N(20)	90.6 (4)	N(17) - Ni(3) -N(21)	90.0 (4)
N(17) - Ni(3) - N(22)	96.7 (4)	N(18) - Ni(3) -N(19)	82.6 (4)
N(18) - Ni(3) - N(20)	95.0 (4)	N(18) - Ni(3) -N(21)	85.6 (4)
N(18) - Ni(3) - N(22)	98.0 (4)	N(19) - Ni(3) -N(20)	83.1 (4)
N(19) - Ni(3) - N(21)	101.5 (4)	N(19) - Ni(3) -N(22)	176.9 (4)
N(20) - Ni(3) - N(22)	93.8 (4)	N(20) - Ni(3) -N(21)	175.4 (4)
N(21) - Ni(3) - N(22)	81.6 (3)	C(26) - Ni(3) -N(17)	107.8 (8)
C(30) - Ni(18) - Ni(3)	108.8 (7)	C(25) - Ni(19) -C(29)	113.5 (11)
C(25) - Ni(19) - C(27)	112.4 (11)	C(29) - Ni(19) -C(27)	111.5 (11)
C(25) - Ni(19) - Ni(3)	104.7 (9)	C(29) - Ni(19) - Ni(3)	105.8 (7)
C(27) - Ni(19) - Ni(3)	108.2 (8)	C(28) - Ni(20) - Ni(3)	107.9 (8)
C(31) - Ni(21) - Ni(3)	108.7 (6)	C(32) - Ni(22) - Ni(3)	109.2 (7)
N(19) - C(25) - C(26)	111.1 (11)	C(25) - C(26) -N(17)	111.7 (11)
C(28) - C(27) - N(19)	116.3 (13)	C(27) - C(28) -N(20)	112.6 (14)
N(19) - C(29) - C(30)	110.3 (11)	N(18) - C(30) -C(29)	111.4 (10)
N(21) - C(31) - C(32)	107.1 (10)	N(22) - C(32) -C(31)	110.0 (9)

Bindungsabstände [Å]

Ni(4) - N(23)	2.106 (8)	Ni(4) - N(24)	2.152 (9)
Ni(4) - N(25)	2.134 (10)	Ni(4) - N(26)	2.091 (10)
Ni(4) - N(27)	2.144 (9)	Ni(4) - N(28)	2.085 (11)
N(23) - C(34)	1.479 (17)	N(24) - C(36)	1.425 (17)
N(25) - C(33)	1.457 (13)	N(25) - C(35)	1.472 (16)
N(25) - C(37)	1.502 (15)	N(26) - C(38)	1.405 (19)
N(27) - C(39)	1.472 (16)	N(28) - C(40)	1.462 (18)
C(33) - C(34)	1.517 (18)	C(35) - C(36)	1.555 (18)
C(37) - C(38)	1.556 (19)	C(39) - C(40)	1.487 (17)

Bindungswinkel [°]

N(23) - Ni(4) - N(24)	161.4 (4)	N(23) - Ni(4) -N(25)	82.6 (4)
N(23) - Ni(4) - N(26)	90.7 (4)	N(23) - Ni(4) -N(27)	87.7 (3)
N(23) - Ni(4) - N(28)	99.4 (4)	N(24) - Ni(4) -N(25)	80.7 (4)
N(24) - Ni(4) - N(26)	95.0 (4)	N(24) - Ni(4) -N(27)	87.8 (3)
N(24) - Ni(4) - N(28)	97.9 (4)	N(25) - Ni(4) -N(26)	81.8 (4)
N(25) - Ni(4) - N(27)	102.2 (4)	N(25) - Ni(4) -N(28)	175.5 (4)
N(26) - Ni(4) - N(27)	175.5 (4)	N(26) - Ni(4) -N(28)	94.1 (4)
N(27) - Ni(4) - N(28)	81.9 (4)	C(34) - Ni(23) - Ni(4)	110.2 (7)
C(36) - Ni(24) - Ni(4)	112.0 (7)	C(33) - Ni(25) -C(35)	113.4 (9)
C(33) - Ni(25) - C(37)	110.1 (9)	C(35) - Ni(25) -C(37)	110.5 (10)
C(33) - Ni(25) - Ni(4)	105.7 (7)	C(35) - Ni(25) - Ni(4)	106.9 (8)
C(37) - Ni(25) - Ni(4)	110.1 (7)	C(38) - Ni(26) - Ni(4)	112.8 (8)
C(39) - Ni(27) - Ni(4)	107.7 (7)	C(40) - Ni(28) - Ni(4)	108.4 (7)
N(25) - C(33) - C(34)	111.1 (9)	N(23) - C(34) -C(33)	111.5 (10)
N(25) - C(35) - C(36)	109.4 (10)	N(24) - C(36) -C(35)	110.3 (10)
N(25) - C(37) - C(38)	112.9 (11)	N(26) - C(38) -C(37)	111.1 (11)
N(27) - C(39) - C(40)	110.7 (10)	N(28) - C(40) -C(39)	109.2 (11)

11. Anhang

Tab. 6 Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]

Sb(1) - S(1)	2.479	(3)	Sb(1) - S(2)	2.320	(3)
Sb(1) - S(3)	2.496	(3)	Sb(2) - S(3)	2.458	(3)
Sb(2) - S(4)	2.340	(3)	Sb(2) - S(5)	2.490	(3)
Sb(3) - S(5)	2.487	(3)	Sb(3) - S(6)	2.308	(3)
Sb(3) - S(7)	2.481	(3)	Sb(4) - S(1)a	2.487	(3)
Sb(4) - S(7)	2.467	(3)	Sb(4) - S(8)	2.323	(3)
Sb(5) - S(9)	2.478	(4)	Sb(5) - S(10)	2.333	(3)
Sb(5) - S(11)	2.474	(3)	Sb(6) - S(11)	2.467	(3)
Sb(6) - S(12)	2.340	(3)	Sb(6) - S(13)	2.457	(3)
Sb(7) - S(13)	2.445	(3)	Sb(7) - S(14)	2.309	(3)
Sb(7) - S(15)	2.451	(3)	Sb(8) - S(16)	2.322	(4)
Sb(8) - S(9)a	2.437	(3)	Sb(8) - S(15)	2.444	(3)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	98.41	(11)	S(2) - Sb(1) - S(3)	103.99	(11)
S(1) - Sb(1) - S(3)	96.85	(11)	S(3) - Sb(2) - S(4)	100.42	(11)
S(4) - Sb(2) - S(5)	100.75	(11)	S(3) - Sb(2) - S(5)	92.89	(10)
S(6) - Sb(3) - S(7)	103.27	(10)	S(5) - Sb(3) - S(6)	99.63	(11)
S(5) - Sb(3) - S(7)	96.95	(10)	S(7) - Sb(4) - S(8)	101.22	(11)
S(8) - Sb(4) - S(1)a	102.40	(11)	S(7) - Sb(4) - S(1)a	89.52	(10)
Sb(1) - S(1) - Sb(4)a	102.22	(12)	Sb(2) - S(3) - Sb(1)	105.05	(11)
Sb(3) - S(5) - Sb(2)	98.93	(11)	Sb(4) - S(7) - Sb(3)	105.78	(10)
S(9) - Sb(5) - S(10)	96.57	(12)	S(9) - Sb(5) - S(11)	87.67	(12)
S(10) - Sb(5) - S(11)	103.52	(11)	S(11) - Sb(6) - S(12)	103.26	(11)
S(11) - Sb(6) - S(13)	85.95	(11)	S(12) - Sb(6) - S(13)	101.79	(11)
S(13) - Sb(7) - S(14)	106.43	(11)	S(13) - Sb(7) - S(15)	96.16	(11)
S(14) - Sb(7) - S(15)	98.53	(12)	S(9)a - Sb(8) - S(15)	99.31	(12)
S(9)a - Sb(8) - S(16)	102.54	(12)	S(15) - Sb(8) - S(16)	96.72	(12)
Sb(6) - S(11) - Sb(5)	109.56	(13)	Sb(7) - S(13) - Sb(6)	104.77	(11)
Sb(8)a - S(9) - Sb(5)	107.28	(13)	Sb(8) - S(15) - Sb(7)	96.12	(12)

Hydrogen bonds with $H..A < r(A) + 2.000$ Angstroms and $\langle DHA \rangle > 110$ deg.

D-H d(D-H) d(H..A) $\langle DHA \rangle$ d(D..A) A

N10-H10A	0.900	2.783	139.98	3.520	S1 [x, y-1, z]
N26-H26B	0.900	2.580	166.21	3.461	S1
N1-H1A	0.900	2.595	160.54	3.456	S2 [x-1, y, z]
N2-H2B	0.900	2.766	142.12	3.520	S2 [x-1, y, z]
N14-H14A	0.900	2.611	169.47	3.500	S2 [x, y-1, z]
N28-H28B	0.900	2.725	169.81	3.614	S3
N18-H18B	0.900	2.731	170.46	3.621	S3 [x, y, z+1]
N8-H8A	0.890	2.685	151.25	3.492	S4
N26-H26A	0.900	2.750	169.37	3.639	S4
N23-H23B	0.900	2.435	159.79	3.294	S4
N22-H22B	0.900	2.492	157.54	3.342	S4 [x, y, z+1]
N20-H20A	0.900	2.618	157.10	3.464	S5 [x, y, z+1]
N1-H1B	0.900	2.755	141.99	3.509	S5 [x-1, y, z]
N1-H1B	0.900	3.029	136.03	3.729	S6 [x-1, y, z]
N5-H5B	0.900	2.546	169.93	3.436	S6 [x-1, y, z]
N9-H9A	0.900	2.727	145.59	3.507	S6
N10-H10B	0.900	2.580	158.50	3.434	S6
N16-H16B	0.890	2.726	155.21	3.554	S7
N24-H24A	0.900	2.664	166.15	3.545	S7 [x, y+1, z]
N22-H22A	0.900	2.568	161.54	3.434	S7 [x, y, z+1]

11. Anhang

N16-H16A	0.890	2.901	163.07	3.762	S8 [x-1, y, z]
N17-H17A	0.900	2.506	165.46	3.385	S8 [x, y, z+1]
N20-H20B	0.900	2.880	166.38	3.761	S8 [x, y, z+1]
N28-H28A	0.900	2.756	155.83	3.596	S8 [x, y+1, z]
N6-H6A	0.900	2.734	139.80	3.471	S10
N2-H2A	0.900	2.638	171.79	3.531	S10
N13-H13A	0.900	2.909	147.79	3.701	S10 [x, y-1, z]
N14-H14B	0.900	2.569	154.09	3.401	S10 [x, y-1, z]
N18-H18A	0.900	2.813	139.03	3.542	S12
N21-H21A	0.900	2.699	154.34	3.531	S12
N4-H4A_a	0.890	2.736	152.91	3.551	S12 [x-1, y, z]
N23-H23A	0.900	2.491	172.08	3.385	S12 [x, y, z-1]
N27-H27A	0.900	2.764	146.75	3.552	S12 [x, y, z-1]
N4'-H4'1_b	0.890	2.508	164.93	3.375	S12 [x-1, y, z]
N4'-H4'2_b	0.890	2.727	167.92	3.602	S13
N5-H5A	0.900	2.604	148.50	3.404	S14
N6-H6B	0.900	2.647	146.95	3.436	S14
N9-H9B	0.900	2.580	168.75	3.467	S14
N13-H13B	0.900	2.766	149.54	3.571	S15
N17-H17B	0.900	2.435	170.23	3.326	S16
N24-H24B	0.900	2.712	155.38	3.550	S16 [x, y+1, z-1]
N21-H21B	0.900	2.753	151.33	3.569	S16
N27-H27B	0.900	2.517	145.08	3.295	S16 [x, y+1, z-1]
N12-H12A_a	0.890	2.475	116.93	2.986	O
N12'-H12D_b	0.890	2.026	128.84	2.676	O
N4-H4B_a	0.890	2.276	124.42	2.874	O [x-1, y+1, z]

Einkristallstrukturbestimmung von [Ni(tren)]SbS₄PAH⁺

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:	
Verbindung:	[Ni(tren)]SbS ₄ ·PAH ⁺
Formel:	Ni(C ₆ H ₁₈ N ₄)SbS ₄ ·C ₃ H ₇ NH ₃ ⁺
Kristall-Farbe, -Habitus:	türkise Quader
Kristallformat:	0.1 mm · 0.02 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	515.06 g/mol
Raumgruppe:	triklin P-1/ IT.-Nr.:2
Berechnete Dichte:	1.782 g/cm ³
F(000):	520
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 108 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 30.7° ≤ 2θ ≤ 38.9°
	a = 7.571(2) Å
	b = 11.303(2) Å
	c = 12.605(3) Å
	α = 63.98(3) °
	β = 84.49(3) °
	γ = 82.26(3) °
	V = 959.7(3) Å ³
	Z = 2
Datensammlung	
Gerät:	Philips PW1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 29.5°
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 56.04°
	0 ≤ h ≤ 9
	-14 ≤ k ≤ 14
	-16 ≤ l ≤ 16
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 4.0 s (1 ≤ l / σ (l) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Reflexe:	4974 gemessene Reflexe
	4625 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	4625 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	3940 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	27.07
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0130
Absorptionskorrektur:	Psiscan mit X-Red / X-Shape; T _{min} : 0.6129, T _{max} : 0.7197; μ = 2.821 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-92)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:
	Sb-, Ni-, 4 S-, 5 N, 9 C-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
	28 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter
	182 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	25.4

11. Anhang

Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (methylen)= 0.97 Å) (d_{N-H} 0.90 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{methylen}, C_{N-H})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren: LP-Korrektur:	Für Neutralatome Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.0008(3)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_O^2) + (0.0216 \cdot P)^2 + 0.3773 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_O^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.002 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.72 / Min.: -0.44 e/Å ³	
R1 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0194
R1 für alle Reflexe		= 0.0313
wR2 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0473
wR2 für alle Reflexe		= 0.0497
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.021
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.021
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb	7424 (1)	6881 (1)	6648 (1)	28 (1)
S(1)	5054 (1)	6664 (1)	5696 (1)	33 (1)
S(2)	7410 (1)	4869 (1)	8331 (1)	42 (1)
S(3)	6677 (1)	8758 (1)	6965 (1)	39 (1)
S(4)	10070 (1)	7043 (1)	5544 (1)	51 (1)
Ni	4812 (1)	4444 (1)	7260 (1)	28 (1)
N(1)	4546 (3)	2485 (2)	8545 (2)	34 (1)
N(2)	2759 (2)	4087 (2)	6478 (2)	34 (1)
N(3)	3009 (3)	4915 (2)	8435 (2)	46 (1)
N(4)	6884 (3)	3488 (2)	6584 (2)	36 (1)
N(5)	2448 (3)	9160 (2)	5848 (2)	56 (1)
C(1)	3142 (3)	1939 (2)	8194 (2)	41 (1)
C(2)	1819 (3)	2989 (2)	7360 (2)	40 (1)
C(3)	4072 (4)	2608 (3)	9662 (2)	50 (1)
C(4)	2578 (4)	3703 (3)	9490 (2)	54 (1)
C(5)	6309 (3)	1740 (2)	8547 (2)	44 (1)
C(6)	7005 (3)	2050 (2)	7291 (2)	44 (1)
C(7)	1582 (4)	9571 (3)	6741 (2)	46 (1)
C(8)	1566 (4)	8430 (3)	7949 (3)	55 (1)
C(9)	626 (5)	8839 (4)	8875 (3)	73 (1)

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	27 (1)	25 (1)	33 (1)	-12 (1)	-3 (1)	-6 (1)
S(1)	36 (1)	31 (1)	34 (1)	-12 (1)	-9 (1)	-6 (1)
S(2)	57 (1)	32 (1)	35 (1)	-9 (1)	-12 (1)	-9 (1)
S(3)	43 (1)	34 (1)	48 (1)	-24 (1)	-4 (1)	-4 (1)
S(4)	35 (1)	44 (1)	67 (1)	-22 (1)	14 (1)	-5 (1)
Ni	30 (1)	25 (1)	30 (1)	-11 (1)	-2 (1)	-6 (1)
N(1)	40 (1)	29 (1)	32 (1)	-11 (1)	-2 (1)	-9 (1)
N(2)	33 (1)	34 (1)	38 (1)	-16 (1)	-5 (1)	-3 (1)
N(3)	50 (1)	42 (1)	53 (1)	-29 (1)	4 (1)	-8 (1)
N(4)	35 (1)	37 (1)	37 (1)	-17 (1)	0 (1)	-5 (1)
N(5)	56 (1)	41 (1)	57 (1)	-14 (1)	11 (1)	-1 (1)
C(1)	45 (1)	33 (1)	48 (1)	-18 (1)	-1 (1)	-15 (1)
C(2)	33 (1)	43 (1)	51 (1)	-25 (1)	0 (1)	-12 (1)
C(3)	71 (2)	46 (1)	30 (1)	-12 (1)	4 (1)	-21 (1)
C(4)	69 (2)	58 (2)	45 (2)	-32 (1)	17 (1)	-21 (1)
C(5)	46 (1)	28 (1)	47 (1)	-6 (1)	-12 (1)	-1 (1)
C(6)	41 (1)	33 (1)	57 (2)	-21 (1)	-3 (1)	4 (1)
C(7)	49 (1)	36 (1)	51 (2)	-17 (1)	-6 (1)	-5 (1)
C(8)	43 (1)	49 (2)	57 (2)	-7 (1)	-6 (1)	-5 (1)
C(9)	91 (3)	78 (2)	52 (2)	-22 (2)	1 (2)	-38 (2)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N2)	1987	4821	6174	41
H(2N2)	3215	3885	5885	41
H(1N3)	3493	5449	8661	55
H(2N3)	2001	5352	8065	55
H(1N4)	6677	3682	5830	43
H(2N4)	7927	3784	6589	43
H(1N5)	2436	9855	5145	83
H(2N5)	1862	8541	5822	83
H(3N5)	3570	8833	6035	83
H(1A)	2497	1374	8900	49
H(1B)	3713	1393	7816	49
H(2C)	1202	2606	6965	48
H(2D)	938	3317	7805	48
H(3C)	5111	2798	9932	59
H(3D)	3703	1777	10264	59
H(4C)	1468	3432	9387	65
H(4D)	2429	3878	10182	65
H(5A)	6207	798	8979	52
H(5B)	7145	1974	8943	52
H(6A)	8237	1675	7298	52
H(6B)	6307	1659	6946	52
H(7A)	365	9941	6527	55
H(7B)	2209	10256	6757	55
H(8A)	2784	8075	8170	66
H(8B)	968	7735	7926	66
H(9A)	643	8086	9632	110
H(9B)	-587	9175	8667	110
H(9C)	1228	9515	8911	110

Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungsabstände [\AA]

Sb - S(1)	2.3468 (8)	Sb - S(2)	2.333 (1)
Sb - S(3)	2.3149 (8)	Sb - S(4)	2.307 (1)
Ni - S(1)	2.436 (1)	Ni - S(2)	2.6936 (9)
Ni - N(1)	2.116 (2)	Ni - N(2)	2.088 (2)
Ni - N(3)	2.109 (2)	Ni - N(4)	2.110 (2)
N(1) - C(1)	1.488 (3)	N(1) - C(3)	1.481 (3)
N(1) - C(5)	1.478 (3)	N(2) - C(2)	1.469 (3)
N(3) - C(4)	1.480 (4)	N(4) - C(6)	1.466 (3)
C(1) - C(2)	1.518 (4)	C(3) - C(4)	1.514 (4)
C(5) - C(6)	1.520 (4)		

11. Anhang

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb - S(2)	98.54 (4)	S(1) - Sb - S(3)	107.58 (3)
S(1) - Sb - S(4)	111.90 (3)	S(2) - Sb - S(3)	115.67 (3)
S(2) - Sb - S(4)	112.23 (4)	S(3) - Sb - S(4)	110.31 (4)
Sb - S(1) - Ni	89.83 (4)	Sb - S(2) - Ni	84.10 (4)
N(2) - Ni - N(3)	92.28 (8)	N(2) - Ni - N(4)	95.54 (8)
N(3) - Ni - N(4)	162.13 (9)	N(1) - Ni - N(2)	83.10 (8)
N(1) - Ni - N(3)	82.46 (9)	N(1) - Ni - N(4)	82.55 (8)
N(1) - Ni - S(1)	176.65 (5)	N(2) - Ni - S(1)	93.94 (6)
N(3) - Ni - S(1)	99.25 (7)	N(4) - Ni - S(1)	96.23 (6)
N(1) - Ni - S(2)	95.66 (6)	N(2) - Ni - S(2)	178.31 (6)
N(3) - Ni - S(2)	86.41 (7)	N(4) - Ni - S(2)	85.43 (6)
S(1) - Ni - S(2)	87.33 (4)	C(3) - N(1) - C(5)	113.3 (2)
C(1) - N(1) - C(5)	110.9 (2)	C(1) - N(1) - C(3)	112.9 (2)
C(5) - N(1) - Ni	105.4 (1)	C(3) - N(1) - Ni	104.7 (1)
C(1) - N(1) - Ni	109.1 (1)	C(2) - N(2) - Ni	110.1 (1)
C(4) - N(3) - Ni	110.9 (2)	C(6) - N(4) - Ni	110.7 (2)
N(1) - C(1) - C(2)	113.9 (2)	N(2) - C(2) - C(1)	109.9 (2)
N(1) - C(3) - C(4)	110.8 (2)	N(3) - C(4) - C(3)	109.4 (2)
N(1) - C(5) - C(6)	110.6 (2)	N(4) - C(6) - C(5)	109.6 (2)

Tab. 6 Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]; Bindungswinkel [°]

N(5) - C(7)	1.465 (3)
C(7) - C(8)	1.504 (4)
C(8) - C(9)	1.519(5)
N(5) - C(7) - C(8)	111.6 (2)
C(7) - C(8) - C(9)	112.0 (3)

Tab. 7 intermolekulare S...H Kontakte

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H1N2	0.900	2.556	169.58	3.445	S4 [x-1, y, z]
N2-H2N2	0.900	2.538	171.53	3.431	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H1N4	0.900	2.619	149.99	3.428	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N5-H1N5	0.890	2.503	158.48	3.347	S3 [-x+1, -y+2, -z+1]
N5-H2N5	0.890	2.463	173.19	3.348	S4 [x-1, y, z]
N5-H3N5	0.890	2.702	152.38	3.515	S3
N5-H3N5	0.890	2.745	120.19	3.284	S1

Einkristallstrukturbestimmung von [Co(tren)]Sb₄S₇

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	[Co(tren)]Sb ₄ S ₇
Formel:	[Ni(C ₆ H ₁₈ N ₄)]Sb ₄ S ₇
Kristall-Farbe, -Habitus:	grüne Nadeln
Kristallformat:	0.3 mm · 0.2 mm · 0.2 mm
Molekulargewicht:	916.59 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin P2 ₁ /n IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	2.802 g/cm ³
F(000):	1700
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$
	a = 7.962(2) Å
	b = 10.541(2) Å
	c = 25.897(5) Å
	β = 90.90(3) °
	V = 2173.0(8)Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 56.4^\circ$ -10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -34 ≤ l ≤ 34

Messbereich in Phi: 0-200° (250 Bilder a 0.8°)

Belichtungszeit/Bild	1 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.007
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	18105 gemessene Reflexe 5259 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 4821 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 4821 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
----------	--

Durchschnittliches I/σ(I) 46.25

R_{int}: $\sum |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\sum F_o^2] = 0.0326$ Absorptionskorrektur $\mu = 6.33 \text{ mm}^{-1}$; $T_{\text{min}} = 0.3379$, $T_{\text{max}} = 0.4591$

Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6C-, 4N-, Co, 4Sb-, 7S-Atome 18H-Atome, 200 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
------------	--	--

Reflexe pro Parameter 26.295

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C methylen}), \text{CN-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

11. Anhang

LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	0.0060(2)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0556 \cdot P)^2 + 4.4078 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.03 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 1.18 min.: -1.01	
R1 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0310
R1 für alle Reflexe		= 0.0341
wR2 für $F_o > 4\sigma(F_o)$		= 0.0823
wR2 für alle Reflexe		= 0.0845
Goodness of fit (Alle R.)		= 1.041
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.041
Restraints		0

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	7247 (1)	7274 (1)	5970 (1)	20 (1)
Sb(2)	5511 (1)	6635 (1)	7315 (1)	26 (1)
Sb(3)	1135 (1)	7932 (1)	6841 (1)	22 (1)
Sb(4)	4422 (1)	9955 (1)	7451 (1)	26 (1)
Co	7376 (1)	3828 (1)	5535 (1)	22 (1)
S(1)	7273 (2)	5925 (1)	5222 (1)	27 (1)
S(2)	7650 (1)	5718 (1)	6645 (1)	25 (1)
S(3)	10172 (2)	7985 (1)	5930 (1)	35 (1)
S(4)	3423 (1)	6452 (1)	6613 (1)	28 (1)
S(5)	6816 (1)	8695 (1)	7134 (1)	29 (1)
S(6)	3270 (2)	8140 (1)	7854 (1)	31 (1)
S(7)	2595 (2)	9909 (1)	6676 (1)	32 (1)
N(1)	7549 (5)	1739 (3)	5747 (1)	26 (1)
N(2)	9873 (5)	3716 (4)	5785 (2)	31 (1)
N(3)	6797 (5)	2989 (4)	4831 (1)	31 (1)
N(4)	5284 (5)	3618 (4)	6000 (2)	33 (1)
C(1)	7562 (6)	1025 (4)	5260 (2)	30 (1)
C(2)	6356 (7)	1635 (4)	4871 (2)	34 (1)
C(3)	9149 (6)	1582 (5)	6040 (2)	35 (1)
C(4)	10496 (6)	2401 (5)	5819 (2)	34 (1)
C(5)	6088 (7)	1415 (4)	6065 (2)	37 (1)
C(6)	5532 (7)	2564 (5)	6369 (2)	40 (1)

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

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	19 (1)	20 (1)	23 (1)	-1 (1)	-4 (1)	2 (1)
Sb(2)	27 (1)	28 (1)	23 (1)	5 (1)	0 (1)	7 (1)
Sb(3)	17 (1)	21 (1)	27 (1)	2 (1)	1 (1)	-1 (1)
Sb(4)	25 (1)	24 (1)	28 (1)	-6 (1)	-3 (1)	2 (1)
Co	21 (1)	21 (1)	23 (1)	1 (1)	0 (1)	-1 (1)
S(1)	37 (1)	22 (1)	20 (1)	0 (1)	-2 (1)	-1 (1)
S(2)	25 (1)	27 (1)	23 (1)	1 (1)	-1 (1)	8 (1)
S(3)	25 (1)	52 (1)	28 (1)	2 (1)	-2 (1)	-12 (1)
S(4)	24 (1)	26 (1)	35 (1)	-6 (1)	-2 (1)	4 (1)
S(5)	23 (1)	33 (1)	32 (1)	-7 (1)	2 (1)	-1 (1)
S(6)	36 (1)	35 (1)	24 (1)	2 (1)	9 (1)	5 (1)
S(7)	33 (1)	23 (1)	40 (1)	10 (1)	-15 (1)	-8 (1)
N(1)	27 (2)	26 (2)	25 (2)	7 (1)	0 (1)	0 (1)
N(2)	24 (2)	34 (2)	36 (2)	1 (2)	-1 (2)	-6 (2)
N(3)	38 (2)	31 (2)	23 (2)	-1 (1)	-7 (2)	5 (2)
N(4)	28 (2)	29 (2)	42 (2)	-4 (2)	11 (2)	-4 (2)
C(1)	32 (2)	23 (2)	34 (2)	2 (2)	2 (2)	2 (2)
C(2)	38 (3)	27 (2)	37 (2)	-7 (2)	-11 (2)	1 (2)
C(3)	34 (3)	34 (2)	35 (2)	13 (2)	-4 (2)	8 (2)
C(4)	22 (2)	42 (3)	37 (2)	4 (2)	-4 (2)	7 (2)
C(5)	40 (3)	24 (2)	46 (3)	8 (2)	11 (2)	-9 (2)
C(6)	40 (3)	39 (3)	42 (3)	3 (2)	16 (2)	-7 (2)

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

11. Anhang

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N2)	10519	4155	5566	37
H(2N2)	9972	4082	6098	37
H(1N3)	5930	3408	4684	37
H(2N3)	7685	3069	4622	37
H(1N4)	5107	4342	6175	39
H(2N4)	4370	3464	5801	39
H(1A)	7228	154	5322	36
H(1B)	8689	1019	5123	36
H(2A)	6453	1227	4537	41
H(2B)	5207	1544	4985	41
H(3A)	9496	700	6028	42
H(3B)	8983	1808	6399	42
H(4A)	11495	2367	6037	41
H(4B)	10786	2098	5478	41
H(5A)	6387	733	6301	44
H(5B)	5172	1123	5844	44
H(6A)	4492	2382	6544	48
H(6B)	6380	2788	6626	48

Tab. 5

Bindungsabstände [\AA]

Sb(1) - S(1)	2.402(1)	Sb(1) - S(2)	2.415(1)
Sb(1) - S(3)	2.451(1)	Sb(2) - S(2)	2.633(1)
Sb(2) - S(4)	2.451(1)	Sb(2) - S(5)	2.455(1)
Sb(2) - S(6)	2.781(1)	Sb(3) - S(3) ^a	2.471(1)
Sb(3) - S(4)	2.476(1)	Sb(3) - S(7)	2.428(1)
Sb(4) - S(5)	2.474(1)	Sb(4) - S(6)	2.371(1)
Sb(4) - S(7)	2.462(1)	Co - N(1)	2.273(4)
Co - N(2)	2.085(4)	Co - N(3)	2.071(4)
Co - N(4)	2.083(4)	Co - S(1)	2.355(1)
N(1) - C(1)	1.468(6)	N(1) - C(5)	1.476(6)
N(1) - C(3)	1.482(6)	N(2) - C(4)	1.474(6)
N(3) - C(2)	1.474(6)	N(4) - C(6)	1.476(7)
C(1) - C(2)	1.524(6)	C(3) - C(4)	1.498(7)
C(5) - C(6)	1.514(7)		

11. Anhang

Tab. 6

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	100.32 (4)	S(1) - Sb(1) - S(3)	97.25 (5)
S(2) - Sb(1) - S(3)	97.05 (5)	S(2) - Sb(2) - S(4)	85.51 (4)
S(2) - Sb(2) - S(5)	85.37 (4)	S(2) - Sb(2) - S(6)	165.27 (3)
S(4) - Sb(2) - S(5)	102.26 (4)	S(4) - Sb(2) - S(6)	89.08 (4)
S(5) - Sb(2) - S(6)	82.41 (4)	S(3)a - Sb(3) - S(4)	90.31 (5)
S(3)a - Sb(3) - S(7)	87.38 (4)	S(4) - Sb(3) - S(7)	98.21 (5)
S(5) - Sb(4) - S(6)	91.04 (4)	S(5) - Sb(4) - S(7)	99.59 (5)
S(6) - Sb(4) - S(7)	96.65 (4)	Co - S(1) - Sb(1)	106.22 (4)
Sb(1) - S(2) - Sb(2)	98.48 (4)	Sb(1) - S(3) - Sb(3)a	103.48 (5)
Sb(2) - S(4) - Sb(3)	105.50 (4)	Sb(2) - S(5) - Sb(4)	94.67 (4)
Sb(4) - S(6) - Sb(2)	89.05 (4)	Sb(3) - S(7) - Sb(4)	98.70 (4)
N(1) - Co - S(1)	173.7 (1)	N(2) - Co - S(1)	100.9 (1)
N(3) - Co - S(1)	95.3 (1)	N(4) - Co - S(1)	106.0 (1)
N(1) - Co - N(2)	79.4 (2)	N(1) - Co - N(3)	79.1 (1)
N(1) - Co - N(4)	78.6 (2)	N(2) - Co - N(3)	116.6 (2)
N(2) - Co - N(4)	125.5 (2)	N(3) - Co - N(4)	107.1 (2)
C(1) - N(1) - C(5)	112.2 (4)	C(1) - N(1) - C(3)	111.4 (4)
C(5) - N(1) - C(3)	111.5 (4)	C(1) - N(1) - Co	106.9 (2)
C(5) - N(1) - Co	108.3 (3)	C(3) - N(1) - Co	106.3 (3)
C(4) - N(2) - Co	112.9 (3)	C(2) - N(3) - Co	113.7 (3)
C(6) - N(4) - Co	110.7 (3)	N(1) - C(1) - C(2)	109.8 (4)
N(3) - C(2) - C(1)	107.8 (4)	N(1) - C(3) - C(4)	110.7 (4)
N(2) - C(4) - C(3)	108.8 (4)	N(1) - C(5) - C(6)	110.1 (4)
N(4) - C(6) - C(5)	107.7 (4)		

Tab. 7

Hydrogen bonds with $H..A < r(A) + 2.000$ Angstroms and $\langle DHA \rangle > 110$ deg.

D-H	d(D-H)	d(H..A)	$\langle DHA \rangle$	d(D..A)	A
N2-H1N2	0.900	2.717	147.26	3.507	S1 [-x+2, -y+1, -z+1]
N4-H2N4	0.900	3.007	143.47	3.768	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N3-H1N3	0.900	2.660	145.22	3.438	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N2-H2N2	0.900	2.912	130.14	3.560	S2
N4-H1N4	0.900	2.758	123.29	3.338	S2
N3-H2N3	0.900	2.503	148.23	3.302	S3 [-x+2, -y+1, -z+1]
N4-H1N4	0.900	2.843	160.59	3.704	S4

Tab. 8

Sekundäre Kontakte:

Sb(1) - S(4)	3.599(2)
Sb(1) - S(5)	3.389(1)
Sb(3) - S(2)	3.654(1)
Sb(3) - S(5)	3.624(1)
Sb(3) - S(6)	3.113(2)
Sb(4) - S(2)	3.374(1)
Sb(4) - S(4)	3.696(2)

12. Literaturverzeichnis

- [1] X. Wang, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 437.
- [2] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 211.
- [3] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 206.
- [4] A. V. Powell, R. Paniagua, P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1220.
- [5] X. Wang, F. Liebau, *Acta Crystallogr.* **1996**, B52, 7.
- [6] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 437, 183.
- [7] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 211.
- [8] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441, 98.
- [9] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, B34, 383.
- [10] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Z. Naturforsch.* **1984**, B39, 131.
- [11] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441, 93.
- [12] W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3041.
- [13] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1972**, B27, 735.
- [14] K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1637.
- [15] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2002**, im Druck.
- [16] J. O.-Fourcade, L. Izghouti, E. Philippot, *Revue de Chimie Minerale* **1981**, 18, 207.
- [17] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London **1982**.
- [18] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 373.
- [19] M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 111.
- [20] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3466.
- [21] M. A. Camblor, M.-J. D.-Cabanas, J. P.-Pariante, S. J. Teat, W. Clegg, I. J. Shannon, P. Lightfoot, P. A. Wright, R. E. Morris, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2234.
- [22] H. -O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12226.
- [23] H. -O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6050.
- [24] R. C. Hynes, C. J. Willis, J. J. Vittal, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 1879.
- [25] J. Ellermeier, R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, m70.
- [26] R. J. Francis, S. J. Price, J. S. O. Evans, S. O'Brien, D. O'Hare, S. M. Clark, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2102.
- [27] J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38(24), 3588.
- [28] M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3896.

- [29] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017.
- [30] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie Weinheim **1962**.
- [31] E. U. Franck, *Int. Corros. Conf. Ser.* **1973**, 109.
- [32] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, **2. Aufl.**, VCH, Weinheim **1990**.
- [33] G. W. Morey, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, 36, 215.
- [34] S. D. Haman, *Phys. Chem. Earth* **1981**, 13/14, 89.
- [35] K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 1005.
- [36] E. U. Franck, *Int. Corros. Conf. Ser.* **1973**, 109.
- [37] E. U. Franck, *Pure Appl. Chem.* **1970**, 24, 13.
- [38] K. Tödheide in F. Franks (Hrsg.), *Water, a Comprehensive Treatise*, Vol. 1, Plenum, New York, **1972**, 463.
- [39] R. A. Laudise, *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, 3, 1.
- [40] H. C. Helgeson, *Phys. Chem. Earth* **1981**, 13/14, 133.
- [41] J. W. Cobble, *Rapp. Tech. Cent. Belge Etude Corros* **1982**, 142, 119.
- [42] I. L. Khodakovsky in S. Somiya (Hrsg.), *Proc. 1st Int. Symp. Hydrotherm. React. 1982*, Gakujutsu Bunken Fukyu-kai **1983**, 76.
- [43] G. Strübel, *Z. Dtsch. Gemmol. Ges.* **1975**, 24, 138.
- [44] O. Buresch, H. G. von Schnering, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, 319, 418.
- [45] L. N. Demianets, A. N. Lobachev, *Curr. Top. Mater. Sci.* **1981**, 483.
- [46] M. Schaefer, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2000**.
- [47] J. B. Parise, Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 219.
- [48] J. S. O. Evans, R. J. Francis, D. O'Hare, S. J. Price, S. M. Clark, J. Flaherty, J. Gordon, A. Nield, C.C. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, 66, 2442.
- [49] S. M. Clark, P. Irvin, J. Flaherty, T. Rathbone, H. V. Wong, J. S. O. Evans, D. O'Hare, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, 65, 2210.
- [50] R. I. Walton, D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **2000**, 2283.
- [51] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Grundlagen der Anorganischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**, s.77ff.
- [52] J. O.- Fourcade, A. Ibanez, J. C. Jumas, M. Maurin, I. Lefebvre, P. Lippens, M. Lannoo, G. Allan, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 366.
- [53] A. Pfitzner, D. Kurowski, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215,373.

- [54] R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, im Druck.
- [55] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim, **1962**.
- [56] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 44.
- [57] R. Stähler, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1657.
- [58] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *J. Solid State Chem.* **1984**, 54, 84.
- [59] T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1205.
- [60] M. Schur, W. Bensch, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, t34, 457.
- [61] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835.
- [62] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073.
- [63] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 105.
- [64] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 211.
- [65] M. Schur, *Doktorarbeit*, Frankfurt am Main, **1999**.
- [66] I. P. Deineko, Y. K. Egorov-Tismenko, V. D. Spitsina, M. A. Simonov, N. V. Belov, N. V. Danka, **1980**, 254, 877.
- [67] A. V. Powell, S. Boissiere, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 182.
- [68] J. M. Kisenyi, G. R. Willey, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1073.
- [69] A. Lipka, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 1548.
- [70] M. Hall, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1095.
- [71] U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 149.
- [72] F. Cariati, A. Panzanelli, L. Antolini, L. Menabue, G. C. Pellancani, G. Marcotrigiano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 909.
- [73] J. M. Carola, D. D. Freedman, K. L. McLaughlin, *Cryst. Struct. Commun.* **1976**, 5, 393.
- [74] Y. Ko, K. Tan, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 493.
- [75] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1446.
- [76] K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, J. B. Park, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2510.
- [77] K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 172.
- [78] M. G. Kanatzidis, *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, **1994**, 159, 93.
- [79] W. Bensch, M. Schur, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 405.
- [80] A. Puls, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2000**.
- [81] R. Stähler, M. Schaefer, W. -R. Kiebach, W. Bensch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, in Arbeit.
- [82] G. Cordier, H. Schäfer, *Rev. Chim. Min.* **1981**, 18, 218.

- [83] W. Dörrscheidt, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 410.
- [84] J. -C. Jumas, J. O.- Fourcade, N. Rey, E. Philippot, *Rev. Chim. Miner.* **1985**, 22, 651.
- [85] M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron* **1998**, 18, 101.
- [86] X. Wang, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 820.
- [87] U. Simon, F. Schüth, S. Schunk, F. Liebau, *Angew. Chem.* **1996**, 109, 1138.
- [88] X. Wang, F. Liebau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, t35, 27.
- [89] R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2518.
- [90] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Rev. Chim. Mineral.* **1985**, 22, 722.
- [91] R. W. Kiebach, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2002**.
- [92] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 477.
- [93] A. S. Kanishcheva, Y. N. Michailov, V. G. Kuznetsov, V. M. Batoy, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1980**, 251, 603.
- [94] A. Skowron, I. D. Brown, *Acta Crystallogr.* **1994**, B50, 524.
- [95] K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 380.
- [96] T. Srikrishnan, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1975**, 141, 174.
- [97] X. Wang, A. J. Jacobson, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1998**, 140, 387.
- [98] M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1.
- [99] M. Brorson, T. Damhus, C. Schaffer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1569.
- [100] F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1934**, 466.
- [101] G. H. Searle, D. A. House, *Aust. J. Chem.* **1987**, 40, 361.
- [102] Y. Yoshikawa, K. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 179.
- [103] G. H. Searle, S. F. Lincoln, F. R. Keene, S. G. Teague, D. G. Rowe, *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 1221.
- [104] F. R. Keene, G. H. Searle, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 148.
- [105] F. S. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1969**, 883.
- [106] A. K. Mukherjee, S. Koner, A. Ghosh, N. R. Chaudhuri, M. Mukherjee, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2367.
- [107] S. Koner, A. Ghosh, N. R. Chaudhuri, *Trans. Met. Chem.* **1990**, 15, 394.
- [108] P. Román, C. G.-Miralles, A. Luque, J. I. Beitia, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3741.
- [109] S. Koner, A. Ghosh, N. R. Chaudhuri, *Trans. Met. Chem.* **1988**, 13, 291.
- [110] A. Mondal, I. R. Laskar, N. R. Chaudhuri, *Trans. Met. Chem.* **1999**, 24, 282.
- [111] V. Rodriguez, J. M. Gutiérrez, P. Vitoria, A. Luque, P. Román, M. M.-Ripoll, *Inorg. Chimica Acta* **1999**, 290, 57.

- [112] K. Okiyama, S. Sato, Y. Saito, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 2389.
- [113] D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White, J. A. Bertrand, *J. Solid State Chem.* **1996**, 125, 228.
- [114] D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta.* **1989**, 157, 15.
- [115] K. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2889.
- [116] F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. A.* **1969**, 2233.
- [117] P. G. Hodgson, B. R. Penfold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1870.
- [118] J. Ellermeier, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2002**, 133, 945.
- [119] R. Stähler, Diplomarbeit, *Universität Kiel*, **2000**.
- [120] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 26.
- [121] L. Engelke, *Doktorarbeit*, Universität Kiel, **2002**.
- [122] J. A. Hanko, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Comp.* **1998**, 280, 71.
- [123] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1995**.
- [124] H. H. Schmidtke, D. Garthoff, *Inorg. Chimica Acta* **1968**, 357.
- [125] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 2032.
- [126] Mereiter, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 19.
- [127] G. Sakane, K. Hashimoto, M. Takahashi, M. Takeda, T. Shibahara, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4231.
- [128] J. Olivier-Fourcade, P. -E. Lippens, J. -C. Jumas, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, 30, 139.
- [129] J. G. Stevens, R. H. Herber, *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, Plenum Press, **1984**, 319ff.
- [130] R. Stähler, B.-D. Mosel, H. Eckert, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4671.
- [131] L. Ballester, A. Gutierrez, M. F. Perinan, U. Amador, M. T. Azcondo, A. E. Sanchez, C. Bellitto, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 6390.
- [132] X. Wang, *Eur. J. Solid State*, **1995**, 32, 303.
- [133] T. M. Martin, G. L. Schimek, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 501.
- [134] P. P. Paul, T. B. Rauchfuß, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3316.
- [135] A. Pfitzner, S. Reiser, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 51.
- [136] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 67.
- [137] K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 19.
- [138] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, eingereicht.

- [139] F.H. Allen, C.M. Bird, R.S. Rowland, P.R. Raithby, *Acta Crystallogr.* **1997**, 53b, 696.
- [140] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publ. **1999**, 227.
- [141] J. A. Hanko, M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 725.
- [142] Crook, Jambor, *Can. Mineral.* **1979**, 17, 107.
- [143] R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, im Druck.
- [144] M. Liu-Gonzalez, F. Sanz-Ruiz, E. E. Chufan, J. C. Pedregosa, J. Borrás-Tortonda, *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 1132.
- [145] Bruker, *Shelxtl Version 5.1*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA **1998**.
- [146] G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1689.
- [147] M. Schaefer, W. Bensch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, eingereicht.
- [148] P. Lemoine, D. Carre, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 1281.
- [149] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *Rev. Chim. Miner.* **1982**, 19, 179.
- [150] S. Jovic, P. Le Boterf, F. Bodenan, G. Ouvrard, *C.R.Acad.Sci. Paris* **1994**, 318, 893.
- [151] L. Engelke, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2936.
- [152] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 385.
- [153] G. L. Schimek, J. W. Kolis, G. J. Long, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2776.
- [154] A. Pfitzner, M. Evain, V. Petricek, *Acta Crystallogr.* **1997**, B53, 337.
- [155] J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. N. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, 49, 379.
- [156] J. D. Hancock, J. H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55, 74.
- [157] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103.
- [158] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212.
- [159] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177.
- [160] B.V. Eroféev, *C. R. Dokl. Akad. Sci. URSS* **1946**, 52, 511.
- [161] I. Bernal, Jiwen Cai, S. S. Massoud, S. F. Watkins, F. R. Fronczek, *J. Coord. Chem.* **1996**, 38, 165.
- [162] Y. Dupre, E. Bartscherer, J. Sander, V. Huch, K. Hegetschweiler, *Z. Kristallogr. - New Crystal Structures* **1999**, 214, 407.
- [163] H. Chun, W. G. Jackson, J. A. McKeon, F. B. Somoza, I. Bernal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 189.
- [164] K. -I. Okamoto, T. Konno, J. Hidaka, *Acta Crystallogr.* **1990**, C46, 216.
- [165] F. Březina, Z. Smékal, Z. Trávníček, Z. Šindelář, R. Pastorek, J. Marek, *Polyhedron* **1997**, 16, 1331 .

- [166] I. Castro, M. L. Calatayud, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 811.
- [167] D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2056.
- [168] N. W. Alcock, I. I. Creaser, N. J. Curtis, L. Roecker, A. M. Sargeson, A. C. Willis, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 643.
- [169] K. Yamanari, M. Mori, S. Dogi, A. Fuyuhiko, *Chem. Lett.* **1993**, 1855.
- [170] K. Yamanari, M. Mori, S. Dogi, A. Fuyuhiko, *Inorg Chem.* **1994**, *33*, 4807.
- [171] V. M. Masters, P. V. Bernhardt, L. R. Gahan, B. Moubaraki, K. S. Murray, K. J. Berry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2323.
- [172] G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4779.
- [173] J. C. M. Rivas, L. Brammer, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 757.
- [174] J. Ellermeier, W. Bensch, *Trans. Met. Chem.* **2002**, *27*, 763.
- [175] R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m537.
- [176] J. Ellermeier, R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m70.
- [177] G. L. Schimek, W. T. Pennington, P. T. Wood, J. W. Kolis, *J. Solid. State Chem.* **1996**, *123*, 277.
- [178] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart, **1981**, s.437.
- [179] M. Zehnder, U. Thewalt, S. Fallab, *Helv. Chim. Acta.* **1979**, *62*, 2099.
- [180] R. Demuth, F. Koba, *Grundlagen Komplexchem.* **1992**, *2*, 145.
- [181] K. M. A. Malik, S. Mitra, R. K. Singh, *J. Chem. Cryst.* **1999**, *29*, 877.
- [182] M. Kojima, F. M. Akhter, K. Nakajima, Y. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2889.
- [183] S. Ohba, Y. Saito, *Acta Crystallogr.* **1984**, *40*, 398.
- [184] R. Wen, I. Bernal, F. Somoza, Weijia Li, F. R. Fronczek, *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, *282*, 96.
- [185] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 718.
- [186] J. Ellermeier, *Doktorarbeit, Universität Kiel*, **2002**.
- [187] G. A. Bottomley, L. G. Glossop, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 285.