

**Die solvothermale Synthese von
Mangan- und Zink-Thioantimonaten(III/V):
Immer noch unverstandene
Systeme**

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

vorgelegt von

Michael Schaefer

Kiel, Dezember 2003

Referent:
Koreferent:
Tag der mündlichen Prüfung:
Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

Meiner Familie gewidmet

*Phantasie ist wichtiger als Wissen.
Denn Wissen ist begrenzt.*

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Motivation und Ziel der Arbeit	1
2. Experimentelles	11
2.1 Verwendete Syntheseapparaturen	11
2.2 Aspekte zur Synthese	12
2.3 Aspekte zur Kristallisationskinetik und zum Reaktionsmechanismus	13
2.4 Verwendete Chemikalien und Geräte	17
2.5 Verwendete Programme	18
3. Manganthioantimonate	21
3.1 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von [Mn(Bis(2-Aminoethyl)-(2-Ammoniummethyl)amin)-(Tris(2-Aminoethyl)amin)]SbS ₄	23
3.2 Synthesen, Kristallstrukturen und Eigenschaften von [Mn(Tris(2-Aminoethyl)amin)] ₂ Sb ₂ S ₅ und [Mn(Tris(2-Aminoethyl)amin)] ₂ Mn ₂ Sb ₄ S ₁₀	31
3.3 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von [Mn(Tris(2-Aminoethyl)amin)] ₄ Mn ₂ Sb ₄ S ₁₂	55
3.4 Synthese und Kristallstruktur von [Mn(Diethylentriamin)] ₂ Sb ₄ S ₇ · 0.5 H ₂ O	61
4. Zinkthioantimonate	65
4.1 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von [Zn(Tris(2-Aminoethyl)amin)] ₂ Sb ₄ S ₈ · 0.75 H ₂ O	67
5. In-situ-Untersuchungen solvothermaler Synthesen	78
5.1 In-situ-Untersuchungen am System Mn ₂ Sb ₂ S ₅ · DAP (DAP = 1,3-Diaminopropan)	80
5.2 In-situ-Untersuchungen am System Mn ₂ Sb ₂ S ₅ · L (L = <i>N</i> -Methyl-1,3-Diaminopropan, Diethylentriamin)	89
5.3 In-situ-Untersuchungen am System (1,2-DAPH ₂) ₂ Ge ₉ (OH) ₄ O ₁₈ · 2 H ₂ O (1,2-DAP = 1,2-Diaminopropan)	98

6. Weitere Verbindungen	107
6.1 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{-amin})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$	108
6.2 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{-amin})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	112
6.3 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{-amin})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	118
6.4 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{-amin})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	123
6.5 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{-amin})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	128
6.6 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{((2-Aminoethyl)-Bis(2-Ammoniumethyl)amin)}]\text{Sb}_4\text{S}_7$	133
7. Weitere Untersuchungen zum Ablauf solvothormaler Synthesen	138
7.1 In-situ-Untersuchungen am System Ni-Sb-S-dien (dien = Diethylentriamin)	138
7.2 Ex-situ-Untersuchungen zum Einsatz neuer Quellen für die Solvothormalthese von Thioantimonaten	143
8. Zusammenfassung und Ausblick	148
9. Publikationsliste und Tagungsbeiträge	165
9.1 Publikationsliste	165
9.2 Tagungsbeiträge	166
10. Strukturdaten	167
10.1 Meßprotokoll von $\text{Mn}[\text{(Bis}(2\text{-Aminoethyl})\text{-(2-Ammoniumethyl)amin)-Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin}]\text{SbS}_4$	167
10.2 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$	175
10.3 Meßprotokoll von $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$	183
10.4 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$	191
10.5 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$	199
10.6 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	207
10.7 Meßprotokoll von $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	215

10.8	Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	223
10.9	Meßprotokoll von $[\text{((2-Aminoethyl)-Bis(2-Ammoniumethyl)amin)}]\text{Sb}_4\text{S}_7$	231
10.10	Meßprotokoll von $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$	239
10.11	Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	251
10.12	Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Diethylentriamin})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	259

Danksagung

11. Literatur	269
----------------------	------------

1. Einleitung

1.1 Motivation und Ziel der Arbeit

Die Suche nach neuartigen, maßgeschneiderten Materialien mit bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften wirft immer wieder die Frage auf, wie und auf welchem Wege derartige Substanzen gezielt synthetisiert werden können. Die wichtigste Voraussetzung für eine gezielte Synthese ist ein umfassendes Verständnis der Reaktionen, die zu den Produkten führen. Die erste Voraussetzung dafür ist ein immer besseres Verständnis der Reaktivität der Elemente unter den jeweiligen Synthesebedingungen.

Um ein besseres Verständnis der chemischen Reaktionen zu erhalten, wurden und werden intensiv Reaktionsmechanismen untersucht. In einigen Fällen konnten aus diesen Ergebnissen Prinzipien oder sogar vollständige Reaktionsmechanismen abgeleitet werden.

Die experimentellen Daten werden mit Überlegungen verknüpft und/oder mit einer ausgefeilten Theorie überprüft. Passen die Daten nicht zu den etablierten Theorien (und umgekehrt), müssen diese verbessert oder sogar verworfen werden. In seltenen Fällen sind „falsche“ Überlegungen sogar mit internationalen Preisen ausgezeichnet worden, wie das Beispiel des Atommodells von N. Bohr belegt. Allerdings muß zur Kenntnis genommen werden, daß das Bohr'sche Atommodell dem damaligen Kenntnisstand entsprach und daß auch heute noch viele experimentelle Ergebnisse damit gut erklärt werden können. Oft können „einfache“ Modelle das Verständnis der komplizierten, chemischen Reaktionen verbessern. Anerkannte Prinzipien wurden von Le Châtelier formuliert [1], das Massenwirkungsgesetz ist hilfreich und wichtig [1] und die Mechanismen aus der organischen Chemie sind seit längerem etabliert [2].

Ein großer Anteil der Untersuchungen zum Mechanismus einer Reaktion und dessen Kinetik basiert auf analytischen Ergebnissen: Für die Aufstellung von Mechanismen müssen neben

der genauen Kenntnis von Edukt und Produkt alle möglichen Zwischenprodukte erfaßt und vollständig charakterisiert werden. Das Verständnis der Chemie ist stark an die Entwicklung neuer und aufwendiger analytischer Methoden gebunden. Da die Fortschritte in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts in der Sensortechnik als auch Datenverarbeitung immer größer wurden, konnten kompliziertere und aufwendigere Meßmethoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen eingesetzt werden. Doch auch die Erkenntnisse von Wissenschaftlern aus unterschiedlichen Gebieten, welche sich mit Bindungsenergien, dem Aufbau der Materie sowie allgemeinen Prinzipien zum Aufbau der Materie befaßten, haben die Untersuchungen von Reaktionsmechanismen positiv beeinflußt. Dadurch konnten zum einen Methoden entwickelt werden, die heutzutage routinemäßig angewendet werden. Zum anderen wurden Theorien (MO-/LCAO-Methode) entwickelt, die z. B. die Existenz bzw. Nicht-Existenz von einfachen Molekülen und Verbindungen erklären konnten [1].

Die meisten Reaktionsmechanismen und -kinetiken wurden für Reaktionen der organischen Chemie aufgestellt. Der Vorteil des organischen Chemikers ist, daß seine Edukte gewisse Reaktionszentren aufweisen, welche unter den gewählten Reaktionsbedingungen auf vorhersagbare Weise miteinander reagieren. Diese Reaktionen sind seit Jahrhunderten bekannt und intensiv untersucht worden [2]. Dabei spielt die Art der Bindung in organischen Molekülen eine wesentliche Rolle. Es handelt sich immer um kovalente Bindungen. In den anorganischen Ausgangsmaterialien werden Bindungsverhältnisse gefunden, welche von rein ionischen bis rein metallischen Charakter reichen. Zusätzlich haben die Atome viele unterschiedliche Koordinationszahlen und lokale Umgebungen in den Festkörpern. Deshalb kann keine Produktvorhersage wie in der Organischen Chemie auf der Basis von Reaktionszentren getroffen werden. Außerdem werden erst seit ca. 20-30 Jahren Festkörperreaktionen hinsichtlich ihres Mechanismus untersucht. Um Reaktionsmechanismen anorganischer Festkörper zu untersuchen, werden häufig röntgenographische Methoden wie Pulverdiffraktometrie [3], Einkristallstrukturdiffraktometrie [3], Röntgenfluoreszenzanalyse

[3] sowie thermische Analysemethoden [4] verwendet. Diese sind aber selten in der Lage, lösliche oder amorphe Zwischenstufen in Form von Precusoren/Intermediaten eindeutig zu charakterisieren. Zur Untersuchung solcher Spezies müssen Methoden, welche auf Synchrotron- oder Neutronenstrahlung basieren, eingesetzt werden. Mit der Festkörper-NMR steht ebenfalls eine leistungsfähige Methode zur Verfügung, welche aber an NMR-aktive Kerne gebunden ist. Obwohl die Untersuchung und Aufklärung von Reaktionsmechanismen anorganischer Festkörperreaktionen weitaus komplizierter und aufwendiger ist als die von organischen Reaktionen, steigt die Zahl der Publikationen auf diesem Sektor stetig. Dazu werden immer neuere Meßmethoden entwickelt und etabliert. Eine immer größer werdende Anzahl der Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Reaktionsmechanismen beschreibt die Ergebnisse, die aus sogenannten „in-situ-Untersuchungen“ erhalten wurden. Dabei wird eine Modellreaktion unter Synthesebedingungen zeitaufgelöst mit einer oder mehreren Methoden (siehe Kapitel 2.3) untersucht. Dabei ist darauf zu achten, daß deren Ablauf weder gestört noch verzögert wird.

Eine Modellreaktion sollte folgende „Eigenschaften“ aufweisen:

- Hohe Ausbeuten, um das Produkt neben den Edukten umfassend untersuchen und charakterisieren zu können
- Hohe Reproduzierbarkeit, damit bei Einhaltung bestimmter Synthesebedingungen nur ein Produkt entsteht
- Gemäßigte Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionsschritte, damit alle Ereignisse mit den Meßmethoden zeitaufgelöst erfaßt werden können
- Parameter (wie Temperatur, pH-Wert, Reaktionszeit), die einen Einfluß auf die Reaktion und damit auf das Produkt ausüben, sollten bekannt sein

Die Suche nach derartigen Modellreaktionen kann sehr aufwendig sein, da nicht alle Reaktionen diese Eigenarten aufweisen. Am besten werden solche Modellreaktionen im Labor mit Synthesen unter „ex-situ“ Bedingungen untersucht, bei der die vollständig charakterisierten Edukte unter bestimmten Reaktionsbedingungen zum ebenfalls bekannten Produkt reagieren. Dabei kann der Einfluß variabler Parameter auf die Reaktion hinsichtlich Produktausbeute und –vielfalt sowie Eduktvielfalt beobachtet werden. Deshalb bildet die Synthese von Modellprodukten/-verbindungen den anderen großen Teil im Arbeitsleben eines Chemikers, der sich mit Reaktionsmechanismen beschäftigt.

Die Motivation der vorliegenden Arbeit bestand erstens darin, neue Verbindungen auf der Basis von Thioantimonaten unter solvothermalen Bedingungen zu synthetisieren und umfassend zu charakterisieren und zweitens, die unter solvothermalen Bedingungen ablaufenden Reaktionsmechanismen zu untersuchen und aufzuklären. Der Vorteil der Solvothermalsynthese gegenüber anderen Festkörperreaktionen besteht darin, daß molekulare Bausteine erhalten bleiben und daß oft wenig dicht gepackte Verbindungen gebildet werden können. Die Herstellung industriell genutzter Materialien im Tonnenmaßstab wie z. B. Zeolithe, Quarz oder CrO_2 belegt das synthetische Potential solvothormaler Synthesen [3, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Die Thioantimonate zeichnen sich durch eine große Vielfalt hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch strukturellen Dimensionalität (isoliert, Kette, Schicht, Netzwerk) aus [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]. Das stereochemisch aktive, einsame Elektronenpaar am Antimon wird als wesentliche Voraussetzung für die Vielfalt angesehen [23]. Chalkogenometallate mit offenen Netzwerkstrukturen stoßen auf immer größer werdendes Interesse, da einige dieser Verbindungen Halbleiter sind und besondere Eigenschaften aufweisen [24, 25, 26].

Ich habe mich während meiner Diplom- und Doktorarbeit mit der Synthese $\ddot{U}M$ -haltiger Thioantimonate ($\ddot{U}M$ = Übergangsmetall; speziell Mangan und Zink) unter solvothermalen Bedingungen befaßt. Die gezielte Synthese von Thioantimonaten mit zwei- oder

dreidimensionalen Netzwerkstrukturen stehen im Vordergrund der Arbeit. Eine neue Synthesestrategie mußte entwickelt werden, um diesem Ziel näher zu kommen. Ein Problem, dreidimensionale Netzwerke auf Thioantimonatbasis darzustellen, besteht darin, daß die Sb-S-Sb-Winkel sehr inflexibel sind. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den Oxo-Verbindungen.

Eine Datenbankanalyse von mehreren hundert Thioantimonaten(III) ergab eine Sb-S-Abstandsverteilung mit einem Maximum in einem Bereich zwischen 2.3 und 2.6 Å (Abb. 1.1).

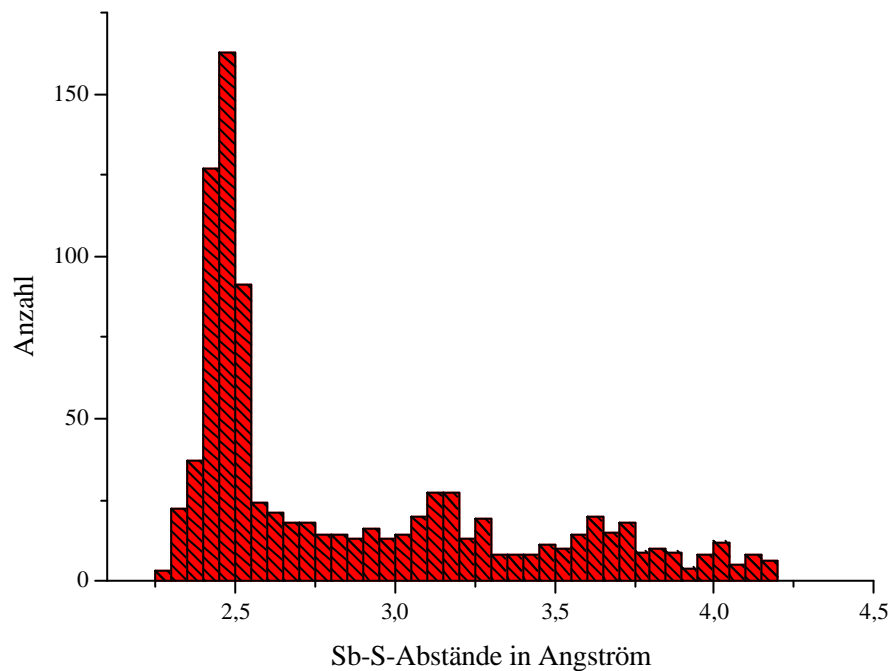


Abb. 1.1 Sb-S-Abstandsverteilung in Thioantimonaten [27]

Bis zu einem Abstand von über 4.2 Å wird in dieser Verteilung keine Lücke beobachtet. In der Literatur werden Sb-S-Abstände oberhalb von etwa 2.6-2.7 Å oft als sekundäre Wechselwirkungen zwischen Antimon und Schwefel bezeichnet.

Die Analyse der Sb-S-Sb-Winkel ergibt eine Verteilung, die ihr Maximum in einem Bereich zwischen 85 und 110° hat (Abb. 1.2).

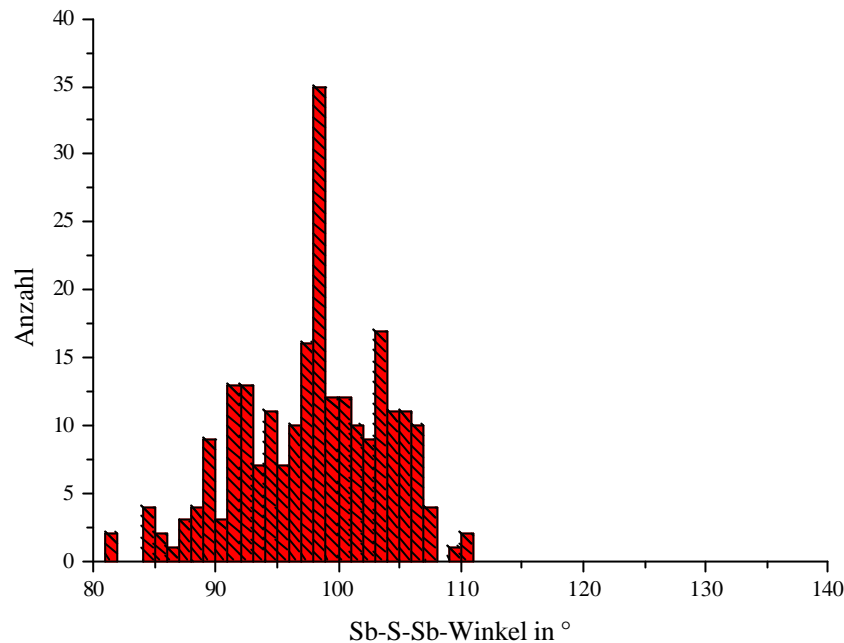


Abb. 1.2 Winkelverteilung von Sb-S-Sb-Einfachbindung in Thioantimonaten [27]. Dabei wurde für den Sb-S-Abstand ein cutoff von 3 Å gewählt.

Trotz der recht weiten Sb-S-Abstandsverteilung liegt wahrscheinlich der Grund dafür, daß die Zahl synthetisierter, dreidimensionaler Thioantimonate klein ist, in dem inflexiblen Winkel um das S-Atom. In natürlich vorkommenden Thioantimonaten (meist als Sulfosalze bezeichnet) werden oft 3D-Strukturen beobachtet. In diesen Sulfosalzen werden neben SbS-Einheiten verschiedene Hauptgruppen- und Nebengruppenelemente gefunden [28, 29]. Ausgehend von diesen Beobachtungen scheint die Integration von $\ddot{\text{U}}\text{M}_x$ -Baueinheiten in die SbS_x -Einheiten eine Möglichkeit zu sein, um eine dreidimensionale Verknüpfung zu erreichen. Die Verwendung von Aminen als Solvent und Strukturdirektoren bei der solvothermalen Synthese ist eine gute Methode, um Übergangsmetallhaltige Thioantimonate darzustellen [30, 31, 32, 33, 34, 35]. Da aber viele Amine stabile, isolierte $[\ddot{\text{U}}\text{M}(\text{Amin})_x]^{y+}$ -Komplexe bilden, mußte ein geeignetes Amin gesucht werden, welches einerseits den zur Lösung der Edukte notwendigen pH-Wert garantiert und andererseits in der Lage ist, Übergangsmetalle wie Fe, Ni, Mn, Zn und Co in der Weise zu komplexieren, daß noch Bindungsstellen am UM^{n+} -Kation zur Bindung an das Thioantimonatnetzwerk frei bleiben.

Ein hohes ÜM:Sb -Verhältnis im finalen Produkt sollte erreicht werden, so daß kooperative, physikalische Phänomene auftreten können. Die Verwendung des Amins tren (tren = Tris(2-Aminoethyl)amin; $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$) erwies sich dabei als sehr erfolgreich, da selbst bei Wirkung als tetradentater Ligand (Bindung aller N-Atome an ein ÜM) bis zu zwei Koordinationsstellen für die Bindung des $\text{UM}^{\text{n}+}$ -Kations an das Thioantimonat-Netzwerk zur Verfügung stehen (Kap. 2, 3, 6). Ein weiterer Teil dieser Arbeit bestand darin, die unter solvothermalen Bedingungen ablaufenden Reaktionsmechanismen (und dessen Kinetik) ausgewählter Verbindungen zu untersuchen und aufzuklären. Dazu wurden zuerst intensive Studien unter ex-situ-Bedingungen durchgeführt. Um das Multiparameterfeld solvothermaler Synthesen einzugrenzen, wurden nur die Parameter *Temperatur* und *Eduktverhältnis* sowie *Lösungsmittelmenge* und *-zusammensetzung* verändert, um deren Einfluß auf die Produktbildung zu untersuchen. Zusätzlich zu den ex-situ-Untersuchungen wurden energiedispersive Pulverröntgenbeugungsuntersuchungen unter in-situ-Bedingungen am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB, DESY, durchgeführt. Der Vorteil dieser Technik liegt darin, Reaktionen unter Realbedingungen zu beobachten, ohne den Reaktionsablauf durch etwaige Probenentnahmen zu stören und/oder zu beeinflussen. Ein weiterer Vorteil ist, daß kristalline Precusoren und/oder Intermediate detektiert werden können. Weiterhin kann der Einfluß einiger Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, pH-Wert, Eduktverhältnis und Lösungsmittel auf den Reaktionsverlauf direkt beobachtet werden. Nachteilig ist allerdings, daß solche Untersuchungen mit einem erheblichen experimentellen und finanziellen Aufwand verbunden sind. Nur mit Synchrotron- und Neutronenquellen, die beispielsweise in Hamburg am DESY oder in Grenoble am ESRF als auch am ILL den Wissenschaftlern aus aller Welt zur Verfügung gestellt werden, können solche in-situ-Experimente erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings müssen mehrere analytische Methoden angewendet werden, um eine Reaktion vollständig untersuchen und den Mechanismus aufklären zu können. An einer Synchrotronstrahlungsquelle können aufgrund

der hohen Strahlintensität geringe Mengen einer kristallinen Verbindung innerhalb von wenigen Minuten oder Sekunden erfaßt werden. Ein Nachteil ist, daß nur die Reaktionen beobachtet werden können, bei denen kristalline Produkte auftreten. Anzumerken ist auch, daß die Justage einer „in-situ-Zelle“ zur Untersuchung solvothormaler Synthesen mehrere Stunden dauern kann, um die optimalen Einstellungen zu erreichen. Das experimentelle Setup wurde am Meßplatz F3 am HASYLAB für diese Untersuchungen installiert (Abbildung 1.3). (Die instrumentelle Spezifikation ist auf der Homepage von DESY angegeben [36]).

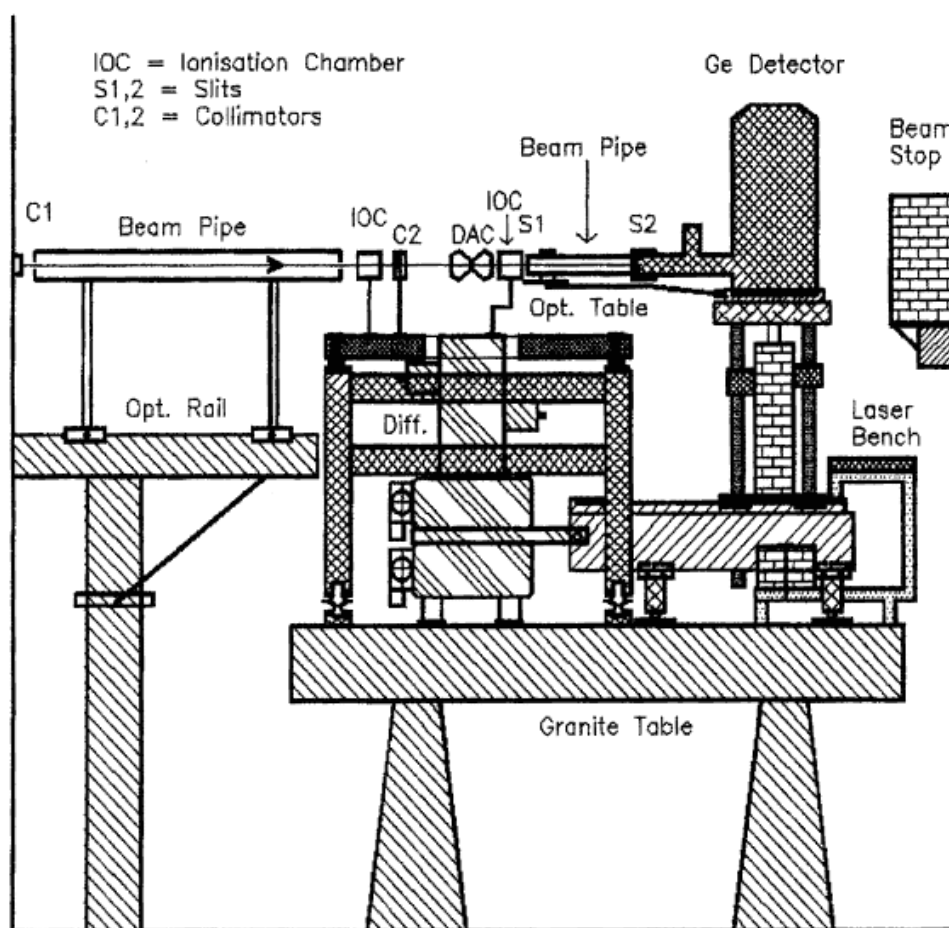


Abb. 1.3 Experimentelles Setup am Meßplatz F3 für EDXRD-Untersuchungen [36]

Die bei der solvothormalen Synthese produktbestimmenden Einzelprozesse finden schon lange vor der eigentlichen Kristallisation zwischen gelösten und pre-organisierten Einheiten in Lösung statt. Die daran beteiligten Spezies können nicht mit Röntgenbeugung erfaßt

werden, so daß eine andere analytische Sonde eingesetzt werden muß. Hier bietet sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an [36, 37, 38, 39, 40]. Vor kurzer Zeit wurden erste orientierende Messungen mit XAS durchgeführt, der Meßplatzaufbau ist in Abbildung 1.4 dargestellt.

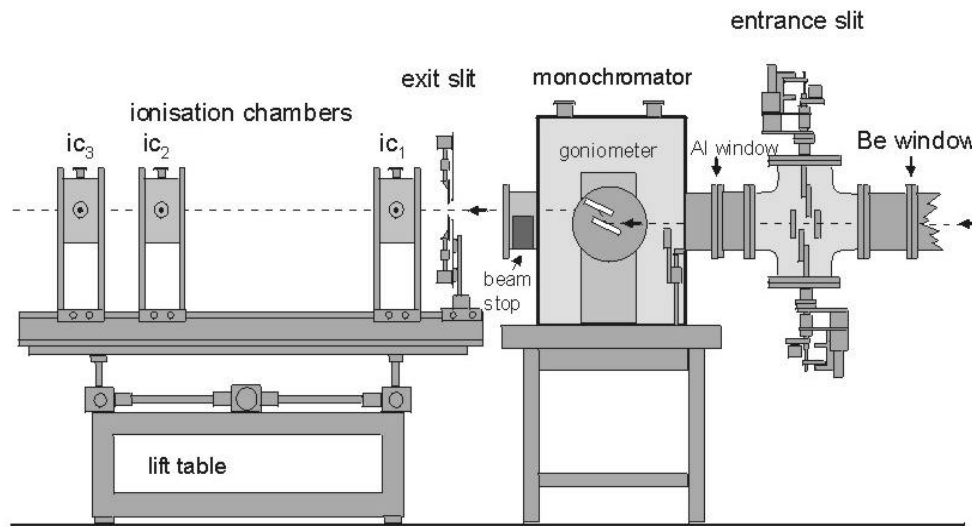


Abb. 1.4 Experimentelles Setup am Meßplatz X1 für XAFS-Untersuchungen [41]

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit werden die Synthesen und Eigenschaften neuer Thioantimonate mit integrierten Übergangsmetallen ÜM (ÜM = Mn, Zn) vorgestellt, die im Rahmen der Promotion bereits veröffentlicht werden konnten bzw. bei den jeweiligen Journalen eingereicht und akzeptiert wurden. Dann werden Ergebnisse vorgestellt, welche den Einsatz neuer Eduktquellen für die „gezielte“ Synthese Mangan-haltiger Thioantimonate beschreibt. Manganthioantimonate unterschiedlicher Zusammensetzung wurden unter solvothermalen Bedingungen mit verschiedenen Aminen umgesetzt und auf diese Weise neue $[\text{Mn}(\text{tren})]_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ - sowie $[\text{Mn}(\text{tren})]_x\text{Mn}_v\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Verbindungen erhalten. Der Vergleich der primären Baueinheiten im Edukt und Produkt geben Hinweise darauf, welche löslichen Spezies bei den Reaktionen auftreten. Die Kenntnis dieser Spezies, die letztendlich zum

kristallinen Produkt führen, ist essentiell für das Verständnis solvothormaler Synthesen und für eine gezielte Synthesestrategie.

Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit den Ergebnissen der in-situ-Untersuchungen an Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ ($L = 1,3$ -Diaminopropan; *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan, Diethylentriamin) sowie an der oxidischen Verbindung $(1,2-DAPH_2)_2Ge_9(OH)_4O_{18} \cdot 2 H_2O$ ($1,2-DAP = 1,2$ -Diaminopropan). Die Synthesen dieser Verbindungen wurden am Meßplatz F3 (HASYLAB, DESY) unter Realbedingungen durchgeführt und mehrere zehntausend in-situ-EDXRD-Spektren aufgenommen und ausgewertet. Die Ergebnisse dazu werden im Kapitel 5 behandelt und vorgestellt.

Weitere Verbindungen und Ergebnisse, welche noch nicht veröffentlicht wurden, werden dann in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellt und diskutiert. Im Kapitel 8 werden eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick gegeben.

2. Experimentelles

2.1 Verwendete Syntheseapparaturen

Die solvothermale Synthese unter Verwendung von Aminen, deren pH-Wert größer 12 ist, erfordert inerte Reaktionsgefäße, die zusätzlich dem autogenen Druck des verwendeten Lösungsmittel standhalten können. Deswegen wurden Stahlautoklaven verwendet, die mit einem Teflongefäß als sogenanntem „schwimmenden Einsatz“ ausgekleidet wurden. Aus Sicherheitsgründen befinden sich im Deckel als auch am Boden Berstscheiben aus dünnerem Stahl. Die Abb. 2.1 zeigt ein Foto dieser Stahlautoklaven mit Teflonbehälter.



Abb. 2.1 Stahlautoklav mit innen liegendem Teflon-Reaktionsgefäß

2.2 Aspekte zur Synthese

Bei allen Reaktionen wurden die in Tabelle 2.1 aufgelisteten Chemikalien verwendet. Diese wurden mit einer Analysenwaage der Fa. Satorius abgewogen und in die Teflonbehälter eingefüllt. Danach wurden das reine Amin oder das Amin und danach das Wasser in entsprechender Menge dazugegeben.

Nachdem das Teflon-Reaktionsgefäß mit einem Deckel verschlossen war, wurde dieses in den Stahlautoklaven gestellt, der wiederum mit einem Deckel verschlossen wurde. Der so vorbereitete Autoklav wurde dann für die angegebene Dauer in einen auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Trockenschrank der Fa. Memmert gestellt. Diese Art der Reaktionsführung ohne mechanische Vermischung konnte durch eine Apparatur, die bereits in meiner Diplomarbeit vorgestellt wurde [42], modifiziert werden. Durch Einbringen eines Teflon-ummantelten Rührstabes in das Reaktionsgefäß und Verwendung eines handelsüblichen Magnetrührers konnte das Reaktionsgemisch während der Reaktion vermischt und damit homogenisiert werden. Der Vorteil dieser Reaktionsführung besteht darin, daß die Reaktionszeit von mehreren Tagen auf wenige Stunden reduziert werden kann. Außerdem können phasenreine Produkte in hohen Ausbeuten erhalten werden. Nachteilig ist aber, daß die Zusammensetzung des Produktes nicht vorhersagbar ist, obwohl unter statischen Bedingungen bei den gewählten Parametern das Produkt bekannt ist. Deshalb muß für diese Art der Reaktionsführung eigens eine Syntheseoptimierung durchgeführt werden. Die Reaktion wurde dann abgebrochen, indem der Stahlautoklav nach der angegebenen Reaktionszeit unregelt innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur abkühlte. Die festen Reaktionsprodukte wurden durch Filtrieren mit einer Keramikfritte bekannter Porösität abgetrennt, mit Wasser und Aceton oder Ethanol gewaschen sowie über Nacht im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Um die verschiedenen Parameter eines ÜM-Sb-S-Amin-Systems „vollständig“ zu erfassen, wurden systematische Synthesereihen durchgeführt. Dabei wurde versucht, die Parameter

Temperatur, Volumen, Eduktverhältnis und Dauer der Reaktion konstant zu halten. Begonnen wurde mit einer empirisch gewählten Einwaage der Ausgangssubstanzen im Verhältnis von 1:1:2.5 mmol. Die bei Verwendung des Amins tren (Tris(2-Aminoethyl)amin; $C_6H_{18}N_4$) gewählte Reaktionstemperatur lag bei $T = 140^\circ\text{C}$. Die verwendeten Volumina (Amin bzw. Amin + Wasser) betragen 3, 5 oder 10 ml. Für jedes Volumen wurden systematische Konzentrationsreihen des Amins im Bereich von 10-100% (mit Schritten von 10%) durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug, soweit nicht anders angegeben, 7 Tage. Somit wurden am Anfang für jedes ÜM-Sb-S-Amin-System insgesamt 30 unterschiedliche Synthesen durchgeführt. Die Systematik dieser Synthesen wurde derart fortgeführt, daß im nächsten Schritt nur das Eduktverhältnis auf 1:2:4 mmol erhöht wurde.

Da die Suche nach neuen Quellen als Edukte für die solvothermale Synthese von Thioantimonaten (neben der Synthese neuer Verbindungen) ein Bestandteil dieser Arbeit war, wurden unterschiedliche Manganthioantimonate mit verschiedenen Aminen oder deren wäßrigen Lösungen umgesetzt. Dabei wurden Reaktionen unter anderen Reaktionsbedingungen durchgeführt, welche in den Kapiteln 3.2, 3.4 sowie 7.2 vorgestellt werden.

2.3 Aspekte zur Kristallisationskinetik

Neben der Synthese neuer Thioantimonate und der Suche nach neuen Quellen stellt die Frage nach dem Reaktionsmechanismus und der Kinetik solvothermaler Synthesen den anderen Teil dieser Arbeit dar. Zu Beginn mußte eine geeignete Modellreaktion „gefunden“ werden, die den im ersten Kapitel angegebenen Anforderungen entspricht. Als geeignetes System stellte sich die Synthese der schichtartigen Manganthioantimonate $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ ($L =$ 1,3-Diaminopropan [20], *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan [43], Diethylentriamin [44]) heraus, welche in sehr hohen Ausbeuten als gelbe, polykristalline Produkte nach 3 h unter

mechanischer Vermischung erhalten wurden. Außerdem wurde das komplexe System Ni-Sb-S-dien untersucht. Das Interessante in diesem System ist, daß durch geringe Variation der Synthesebedingungen sieben Nickelthioantimonate unterschiedlicher Zusammensetzung und Dimensionalität erhalten werden können [45]. Des weiteren wurde das oxidische System $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($1,2\text{-DAP} = 1,2\text{-Diaminopropan}$) [46] untersucht. Die Kristallisation dieser Verbindungen wurde am Meßplatz F3 am HASYLAB, DESY, mit energiedispersiver Pulverröntgenbeugung (EDXRD) untersucht. Dazu wurde eine Apparatur in der Werkstatt der Anorganischen Chemie der CAU zu Kiel unter Leitung von Herrn Melzer entworfen, die den Abmessungen am Meßplatz angepaßt wurde. Eine schematische Darstellung dieser Zelle ist in Abbildung 2.2 abgebildet.

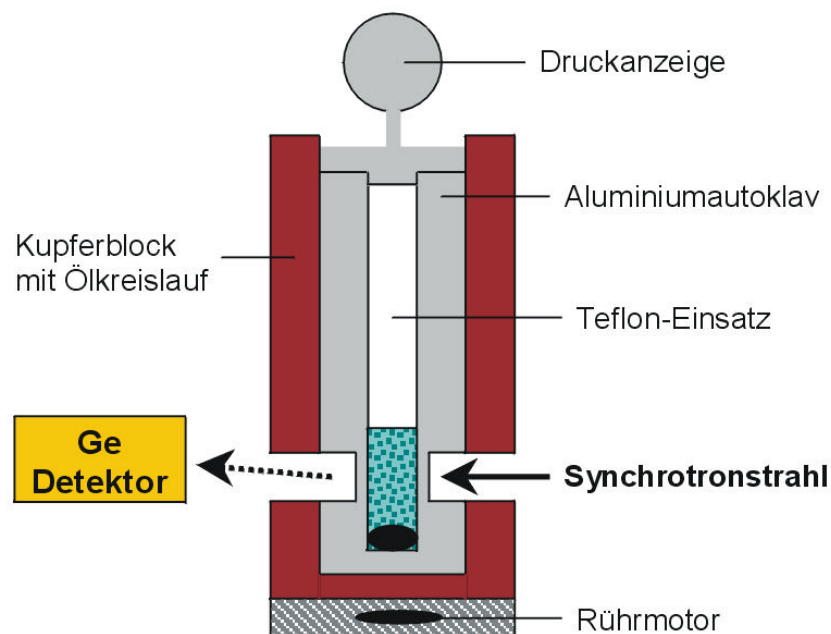


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der verwendeten Apparatur für die in-situ-Experimente

Die verwendeten Autoklaven bestehen im Gegensatz zu den im Labor verwendeten aus Aluminium, damit der Primärstrahl und der reflektierte Strahl nicht vom Autoklavenmaterial absorbiert wird. Außerdem ist durch die Verwendung von Aluminium eine bessere Wärmeleitung gegeben. Durch mechanisches Vermischen mit Teflon-ummantelten Rührpillen

(8*4 mm) kann die Reaktionszeit auf maximal 3 h verkürzt werden. Die Tefloneinsätze haben einen inneren Durchmesser von 10 mm und ein Gesamtvolumen von 7 ml. Beheizt wurden die Autoklaven über einen externen Ölthermostaten der Fa. Julabo. Der Temperaturbereich lag zwischen 100 und 200°C. Die Tefloneinsätze wurden in einem externen Chemielabor mit den Ausgangssubstanzen befüllt, in die Autoklaven gebracht und anschließend innerhalb von wenigen Minuten am Meßplatz bis zur Reaktionstemperatur erhitzt. Die Aufnahmezeiten pro Spektrum lagen, in Abhängigkeit der untersuchten Reaktion, zwischen 60 und 300 s. Da die Zahl der zu beobachtenden Bragg-Reflexe über die Formel $E = 6,199/(d \cdot \sin\theta)$ abhängig vom Detektorwinkel θ ist, erwies sich ein Winkel von $\theta \sim 2^\circ$ als günstig. Damit konnte ein d -Wert-Bereich von $\sim 3\text{--}14 \text{ \AA}$ beobachtet werden. Zusätzlich zu den Bragg-Reflexen konnten die Fluoreszenzlinien des Antimons beobachtet werden, mit denen die Intensitäten der Reflexe normiert werden konnten (Details dazu in Kapitel 5). Das ist notwendig, da der zur Verfügung stehende Synchrotronstrahl innerhalb von ca. 8 h um 40% abnimmt, so daß die integralen Intensitäten der Reflexe abnehmen (Abb. 2.3).

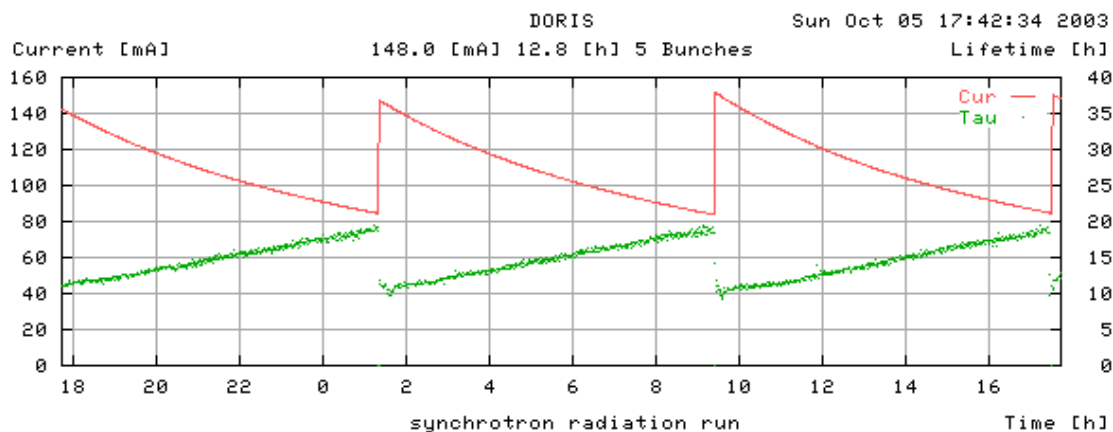


Abb. 2.3 Zeitlicher Verlauf der Intensität der Synchrotronstrahlung (oben)

Die kinetische Analyse wurde durch Anpassen der experimentellen Daten an theoretische Gleichungen durchgeführt, die den Reaktionsfortschritt (α) als Funktion der Zeit (t) beschreiben. In der Literatur sind einige Gleichungen zur Beschreibung von

Festkörperreaktionen publiziert und angewendet worden [47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Am Anfang solcher kinetischer Auswertungen müssen die Intensitäten der einzelnen Reflexe (und, wenn vorhanden, die der Fluoreszenzlinien) bestimmt werden. Danach muß eine Normierung durchgeführt werden, die in zwei Schritten erfolgt: Die Reflexintensitäten werden im ersten Schritt auf die Intensität der K_{α} -Fluoreszenz des Antimons (oder auf die eines anderen, internen Standards) mit $I_n(t) = I_{\text{exp}}/I_{K\alpha}$ normiert. Dies ist wegen der kontinuierlichen Abnahme des Synchrotronstrahles notwendig (Abb. 2.3). Nun erfolgt die Normierung jedes einzelnen Reflexes zum Zeitpunkt t auf die Intensität, wenn die Reaktionszeit gegen unendlich und damit die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Null geht. Dies wird mit der Formel $\alpha(t) = I_n(t)/I_n(t\infty)$ ausgedrückt. Dieser mathematische Formalismus erlaubt die Bestimmung der Werte des Reaktionsfortschritts (α) erhalten. Durch Verwendung der Avrami-Eroféev-Gleichung in der Form $\alpha(t) = 1 - \exp[-(kt)^m]$ können die kinetischen Parameter k (empirischer Reaktionskoeffizient), m (Reaktionsexponent) sowie die Induktionszeit (Zeit bis zum Auftritt erster Kristallite) einer Reaktion bestimmt werden [47, 48, 49]. Für verschiedene Wachstumsmodelle ist der theoretische Wert für m bestimmt worden [61, 62]. Durch eine Umformung dieser Gleichung (Sharp-Hancock-Plot) kann graphisch ermittelt werden, ob die untersuchte Reaktion einem einheitlichen Mechanismus folgt oder nicht [61, 63]. Bei einer Auftragung von $t/t_{0.5}$ über $\alpha(t)$ können die experimentellen Daten mit den theoretischen Modellen graphisch verglichen werden, wobei $t_{0.5}$ der Zeitpunkt ist, wenn $\alpha(t)$ den Wert 0.5 erreicht. Da die Werte für $\alpha(t)$ für alle Modelle im Bereich von $0 < \alpha(t) < 0.5$ sehr eng beieinander liegen, kann erst für höhere Werte graphisch eine Aussage bezüglich des Wachstumsmodells getroffen werden. Obwohl diese Modelle zum Teil für homogene Katalysereaktionen entwickelt worden sind [4], bilden sie ein gutes Hilfsmittel zum Verständnis heterogener Reaktionen.

2.4 Verwendete Chemikalien und Geräte

Die verwendeten, festen Chemikalien wurden mit Pulverröntgenbeugung, die flüssigen mit Raman- und IR-Spektroskopie auf Reinheit überprüft und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Eine Übersicht der verwendeten Substanzen findet sich in Tabelle 2.1 und die Strukturen der verwendeten Amine sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Substanz	Reinheitsgrad	Hersteller
Antimon	99.5%	Merck
Diethylentriamin (dien = $C_4H_{13}N_3$)	97%	Fluka
1,3-Diaminopropan ($C_3H_{10}N_2$)	99%	Fluka
<i>N</i> -Methyl-1,3-Diaminopropan ($C_4H_{12}N_2$)	97%	Fluka
Mangan	99%	Merck
Schwefel		Merck
Tris(2-Aminoethyl)amin (tren = $C_6H_{18}N_4$)	95%	Fluka
Zink	95%	Fluka

Tab. 2.1 Verwendete Chemikalien

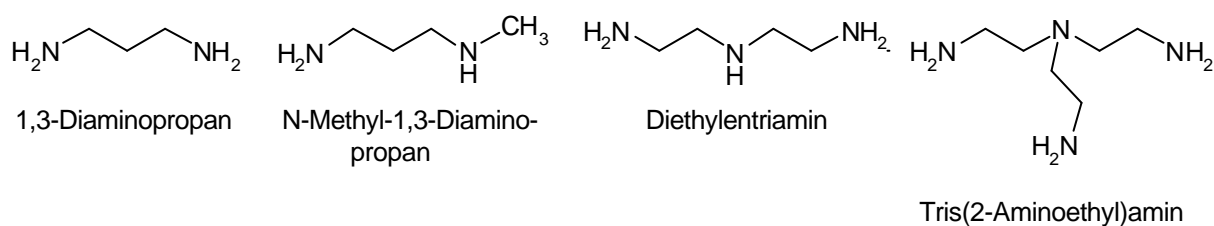


Abb. 2.4 Strukturen der verwendeten Amine

Zur Charakterisierung der Edukte und Produkte wurden mehrere Methoden eingesetzt, die in Tabelle 2.2 mit einigen Kenndaten zusammengefaßt wurden.

Methoden	Gerät/Hersteller	Bemerkungen
Einkristallstrukturanalyse	STOE AED II	Mo-K _a (0.71073 Å), Graphit Monochromator
	Philips PW1100	Mo-K _a (0.71073 Å), Graphit Monochromator
	STOE IPDS	Mo-K _a (0.71073 Å)
Pulverdiffraktometrie	Siemens D5000	Reflexionsgeometrie Cu-K _{a1} (1.54056 Å)
	STOE Stadi-P	Transmissionsgeometrie Cu-K _{a1} (1.54056 Å) Detektor: linearer PSD, Öffnungswinkel 6° und gebogener PSD, Öffnungswinkel 45°
DTA/TG-Untersuchungen	Netzsch STA-409CD	Pt-Rh10 Thermoelement, Gasstrom 75 ml / min; mit QMA 400 Massenspektrometer (Fa. Balzer)
MIR	ATI Mattson Genesis	in KBr-Matrix, 400-4000 cm ⁻¹ , Auflösung: 1 cm ⁻¹
FIR	Bruker IFS 66	in Polyethylen-Matrix, 80-500 cm ⁻¹ , Auflösung: 1 cm ⁻¹
FT-Raman	Bruker IFS 66	Nd/YAG-Laser (1064 nm), 100-3500 cm ⁻¹ , Auflösung: 2 cm ⁻¹
ESEM	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Aufsatz der Fa. EDAX
Elementaranalyse	Eurovector EuroEA Element-analyzer	C-, H-, N-, S-Analyse; He-Trärgas; O ₂ zum Verbrennen bei 1010°C; Detektion über Wärmeleitzone

Tab. 2.2 Verwendete Methoden und Geräte

2.5 Verwendete Programme

Zur Erstellung von Grafiken und Tabellen sowie für Berechnungen wurden neben üblichen DOS- und Windows-basierenden Programmen weitere eingesetzt, die im folgenden aufgelistet und deren Verwendung kurz beschrieben werden.

- Diamond [64]: Mit Hilfe dieses Programmes wurden die Strukturbilder der Verbindungen erstellt
- EDXPowd [65]: Dieses Programm wurde zur Bestimmung der Reflexintensitäten der in-situ-Spektren sowie zur graphischen Darstellung der so erhaltenen Daten verwendet

- ISIS Draw [66]: Mit Hilfe dieses Programmes konnten Strukturen gezeichnet werden
- Netzsch-Programmpaket Netzsch TA4 [67]: Diese Software diente zur Datensammlung und Auswertung der DTA-TG-MS-Daten
- REDU4 [68]: Das Programm REDU4 wurde zur Datenreduzierung von Einkristalldaten verwendet, welche mit einem 4-Kreisdiffraktometer gesammelt wurden
- Recipe [69]: Programm zur Erstellung von Bildern des reziproken Raumes
- SHELXS-97 [70]: Dieses Programm wurde zur Strukturlösung verwendet
- SHELXL-97 [71]: Dieses Programm wurde zur Strukturverfeinerung eines Einkristalldatensatzes verwendet
- Sp2tab [72]: Dieses Programm konvertiert Leerzeichen in Tabulatoren und ist hilfreich bei der Erzeugung von Tabellen aus der Einkristallstrukturanalyse
- Twin [69]: Programm zur Integration von Beugungsintensitäten verzwillingter Kristalle
- WinMCA97 [73]: Mit diesem Programm wurden die erhaltenen in-situ-Spektren vom mca-Format in das ascii-Format umformatiert
- WinXPOW [74]: Das Programmpaket diente der graphischen Darstellung der gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramme. Darüber hinaus konnten gemessene Diffraktogramme mit anderen aus einer Datenbank verglichen werden
- X-Red [75] und X-Shape [76]: Diese beiden Programme dienten der numerischen Absorptionskorrektur, um der unterschiedlichen Absorption des Röntgenstrahles Rechnung zu tragen

Außerdem wurden die Programme „ascdef.txt“, „asctoraw.exe“, „kantokev.exe“, „makeraw.bat“ und „Paulfeed.exe“, verwendet, die ausschließlich der Konvertierung der ascii-formatierten in-situ-Daten dienten. Diese Programme wurden von dem ehemaligen

Mitarbeiter Kim Lukoschus geschrieben und sind nicht käuflich zu erwerben. Erst dadurch ist es möglich, dreidimensionale Bilder mit dem Programmpaket Origin [77] zu erstellen.

3. Manganthioantimonate

Durch die „systematische“ Syntheseplanung konnten insgesamt acht Manganthioantimonate unterschiedlicher Zusammensetzung und struktureller Dimensionalität bei geringer Variation der Synthesebedingungen erhalten werden. Bei einem Mn:Sb:S-Verhältnis von 1:1:2.5 und 1:2:4 mmol wurden nach 7, 14 bzw. 33 d und einer Reaktionstemperatur von 140°C sieben Verbindungen in tren-Lösungen unterschiedlicher Konzentration in Form gelber oder orange gefärbter Kristalle gebildet, von denen vier eine Neutralstruktur aufweisen. In allen konnte die Anbindung von Mangan an das Thioantimonat verwirklicht werden. Durch Einsatz von MnSb_2S_4 als Edukt ist es zudem gelungen, ein weiteres, isoliertes Thioantimonat mit dem Amin Diethylentriamin (dien; $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$) zu synthetisieren. Über die bisher veröffentlichten Verbindungen und deren Eigenschaften wird hier berichtet (siehe auch Kap. 6.2, 6.3 und 6.5). Zuerst werden drei Mn-tren-Thioantimonate vorgestellt, deren Synthesebedingungen sich nur in der Aminkonzentration unterscheiden (bei der Syntheseoptimierung der Verbindung $[\text{Mn}(\text{Bis}(2\text{-Aminoethyl})\text{-}(2\text{-Ammoniumethyl)amin})\text{-}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{SbS}_4$ wurde das Eduktverhältnis von 1:1:2.5 auf 1:1:4 mmol erhöht, wodurch das Produkt phasenrein in hohen Ausbeuten erhalten wird). Danach wird, neben der Struktur und Eigenschaft, die Synthese eines Mn-dien-Thioantimonats beschrieben, welche neue Ideen für die Solvothermalsynthese aufzeigt.

In der Verbindung $[\text{Mn}(\text{Bis}(2\text{-Aminoethyl})\text{-}(2\text{-Ammoniumethyl)amin})\text{-}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{SbS}_4$ wird eine Betain-Struktur gefunden, in der erstmals ein $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4^{3-}]$ -Anion als monodentater Ligand wirkt. In dem neuen Thioantimonat(III) $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ wird ein $[\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}]$ -Anion mit einem ungewöhnlich großen Sb-S-Sb-Winkel von über 134° gefunden. Vermutlich sind starke repulsive Wechselwirkungen für diesen ungewöhnlich großen Winkel verantwortlich. Neben dieser strukturellen Besonderheit zeigt diese Verbindung ein ungewöhnliches thermisches Verhalten, da es in eine andere,

kristalline Verbindung unter Emission eines tren-Liganden transformiert werden kann. Diese neue, amin-ärmere Verbindung konnte als $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ identifiziert werden, welche ebenfalls bei der systematischen Suche nach neuen Manganthioantimonaten in Form orange gefärbter Kristalle dargestellt werden konnte. In der Struktur werden MnS_4 - und SbS_3 -Einheiten gefunden, welche durch Ecken- und Kantenverknüpfung zu einer hetero-metallischen Einheit $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]$ verbunden sind. Dies ist ein schönes Beispiel für die Integration von Mangan in ein Thioantimonatanion. Auch in der Struktur von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ werden MnS_4 -Tetraeder gefunden, die von SbS -Einheiten umgeben sind. Hier wird eine hetero-metallische Einheit der Zusammensetzung $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]$ gebildet, an deren Peripherie sich die vier $[\text{Mn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen befinden. Das durch die Reaktion von MnSb_2S_4 mit dien (Diethylentriamin) erhaltene Thioantimonat(III) $[\text{Mn}(\text{Diethylentriamin})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ weist isolierte $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und schichtartige $[\text{Sb}_4\text{S}_7^{4-}]$ -Anionen auf. Die in Form gelber Quader kristallisierende Verbindung wird phasenrein mit sehr guten Ausbeuten erhalten. Dadurch konnte erstmals gezeigt werden, daß kompliziert aufgebaute Festkörper hilfreiche Startmaterialien für die Solvothermalsynthese von Thioantimonaten darstellen.

3.1 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von [Mn(Bis(2-Aminoethyl)-(2-Ammoniumethyl)amin)-(Tris(2-Aminoethyl)amin)]SbS₄

Das neue Thioantimonat(V) [Mn(Bis(2-Aminoethyl)-(2-Ammoniumethyl)amin)-(Tris(2-Aminoethyl)amin)]SbS₄ wurde unter solvothermalen Bedingungen bei der Reaktion von Mangan (1 mmol), Antimon (1 mmol) und Schwefel (4 mmol) in 5 ml 95%-igem Tris(2-Aminoethyl)amin (tren) bei 140°C nach sieben Tagen in Form gelber Polyeder phasenrein mit sehr guten Ausbeuten erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, $a = 9.578(2) \text{ \AA}$, $b = 11.541(2) \text{ \AA}$, $c = 12.297(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 62.55(1)^\circ$, $\beta = 85.75(1)^\circ$, $\gamma = 89.44(1)^\circ$, $V = 1202.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (Kap. 10.1). Das Mn²⁺-Kation ist von einem vierzähligen tren-Liganden, einem einfach protonierten, einzähligen tren-Liganden sowie einem einzähligen wirkenden [SbS₄³⁻]-Anion verzerrt oktaedrisch umgeben. Dadurch wurde erstmals eine Betain-Struktur bei Thioantimonaten beobachtet. Ein weiteres Merkmal dieser Verbindung ist, daß das Antimonatom in der Oxidationszahl +5 vorliegt, was bisher in nur wenigen Fällen beobachtet worden ist [78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86].

Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität dieser Verbindung wurde ein vierstufiger Massenabbau ($\Delta m_{\text{gesamt}} = 56.3\%$) mit zwei endothermen Ereignissen mit Peaktemperaturen $T_p = 193.6$ und 240.6°C beobachtet. In einem zweiten Experiment wurde nach dem ersten endothermen Peak abgebrochen und es wurde ein orange gefärbtes Abbauprodukt erhalten, welches C 19.4, H 4.6, N 13.9 und S 17.7% enthielt. Dieses Produkt wies ein Mn:Sb:S-Verhältnis von 1:2:6 auf und die Reflexe der unbekanntenen Verbindung konnten mit einer triklinen Zelle mit den Parametern $a = 11.015 \text{ \AA}$, $b = 13.839 \text{ \AA}$, $c = 16.027 \text{ \AA}$, $\alpha = 102.60^\circ$, $\beta = 95.24^\circ$ und $\gamma = 104.93^\circ$, $V = 2275.3 \text{ \AA}^3$ indiziert werden. Im Ramanspektrum wurden intensive Banden bei 390, 372 und 363 cm⁻¹ beobachtet, die in einem typischen Bereich für SbS₄-Tetraeder liegen. Eine weitergehende Strukturlösung ist bisher nicht gelungen.

Solvothermal Synthesis and Crystal Structures of Two Thioantimonate(V) Compounds with the $[\text{SbS}_4]^{3-}$ Anion Acting as a Monodentate Ligand: $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)]\text{SbS}_4$ and $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Michael Schaefer, Lars Engelke, and Wolfgang Bensch*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts Universität

Received May 9th, 2003.

Abstract. The two novel thioantimonate(V) compounds $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)]\text{SbS}_4$ (**I**) and $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**II**) were synthesized under solvothermal conditions by reacting elemental Mn, Sb and S in the stoichiometric ratio in 5 ml tris(2-aminoethyl)amine (tren) at 140 °C or chxn (*trans*-1,2-diaminocyclohexane, aqueous solution 50 %) at 130 °C. Compound **I** crystallises in the triclinic space group $P\bar{1}$, $a = 9.578(2)$, $b = 11.541(2)$, $c = 12.297(2)$ Å, $\alpha = 62.55(1)$, $\beta = 85.75(1)$, $\gamma = 89.44(1)^\circ$, $V = 1202.6(4)$ Å³, $Z = 2$, and **II** in the monoclinic space group $C2/c$, $a = 32.611(2)$, $b = 13.680(1)$, $c = 19.997(1)$ Å, $\beta = 117.237(5)^\circ$, $V = 7931.7(8)$ Å³, $Z = 4$. In **I** the Mn^{2+} cation is surrounded by one tetradentate tren molecule, one

protonated tren acting as a monodentate ligand and a monodentate $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anion yielding a distorted octahedral environment. In **II** one unique Mn^{2+} ion is in an octahedral environment of three bidentate chxn molecules and the second independent Mn^{2+} ion is coordinated by two chxn ligands and two monodentate $[\text{SbS}_4]^{3-}$ units leading to a distorted octahedral surrounding. The compounds were investigated and characterized with thermal and spectroscopic methods.

Keywords: Thioantimonate; Solvothermal synthesis; Thermal stability; Raman spectroscopy

Solvothermale Synthese und Kristallstrukturen zweier Thioantimonat(V)-Verbindungen mit dem einzähnig wirkenden $[\text{SbS}_4]^{3-}$ -Anion: $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)]\text{SbS}_4$ und $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Inhaltsübersicht. Die beiden neuen Thioantimonat(V) $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)(\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_4)]\text{SbS}_4$ (**I**) und $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**II**) werden unter solvothermalen Bedingungen bei der Reaktion von Mangan, Antimon und Schwefel im stöchiometrischen Verhältnis in 5 ml Tris(2-Aminoethyl)amin (tren) bei 140 °C oder chxn (*trans*-1,2-Diaminocyclohexan, 50 %-ige Lösung) bei 130 °C gebildet. Verbindung **I** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9,578(2)$ Å, $b = 11,541(2)$ Å, $c = 12,297(2)$ Å, $\alpha = 62,55(1)^\circ$, $\beta = 85,75(1)^\circ$, $\gamma = 89,44(1)^\circ$, $V = 1202,6(4)$ Å³, $Z = 2$, und **II** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, $a = 32,611(2)$ Å, $b = 13,680(1)$ Å, $c = 19,997(1)$ Å, $\beta =$

$117,237(5)^\circ$, $V = 7931,7(8)$ Å³, $Z = 4$. In **I** ist das Mn^{2+} -Kation von einem vierzähnigen tren-Liganden, einem einfach protonierten, einzähnigen tren-Liganden sowie einem einzähnig wirkenden $[\text{SbS}_4]^{3-}$ -Anion verzerrt oktaedrisch umgeben. In **II** befindet sich ein unabhängiges Mn^{2+} -Ion in einer oktaedrischen Umgebung aus drei zweizähnigen chxn-Liganden, das zweite unabhängige Mn^{2+} -Ion ist verzerrt oktaedrisch von zwei chxn-Liganden sowie zwei einzähnigen $[\text{SbS}_4]^{3-}$ -Einheiten koordiniert. Die Verbindungen wurden mit thermischen und spektroskopischen Methoden untersucht und charakterisiert.

Introduction

During the last few years we have investigated several TM-Sb-S-amine systems (TM = transition metal) with the aim to synthesise new thioantimonates(III) that contain TM^{n+} ions as part of the thioantimonate networks. Thioantimonates(III) with such TM^{n+} ions should exhibit new structural architectures and interesting physico-chemical properties.

* Prof. Dr. W. Bensch
Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel
Olshausenstr. 40
D-24098 Kiel
Fax: +49 (0)431/880 -1520
e-Mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

During the systematic exploration of the systems with TM = Ni and Co applying the amines diethylenetriamine (dien) and tris(2-aminoethyl)amine (tren) we synthesized and characterized several new thioantimonates where TM^{n+} ions were successfully integrated into the Sb_xS_y network, e.g. $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ [1], $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$, $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ [2], $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$, and $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ [3]. A highly interesting result of our experiments is that in only rare cases Sb is oxidized to Sb^{V} under the very basic conditions of the syntheses. In the overwhelming number of compounds antimony is present as Sb^{III} and there are comparatively few examples for thioantimonates(V) [4–12]. In most $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}$ compounds the cations and anions are well separated and interconnection of $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anions was only found in few samples [6, 8–11]. During our systematic

Solvothermal Synthesis and Crystal Structures of Two Thioantimonate(V) Compounds

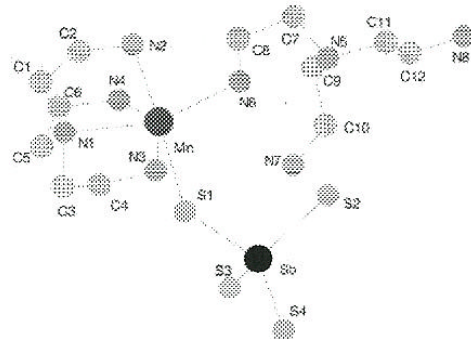


Fig. 1 Crystal structure of $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$ with labelling. The H atoms and the disordered atoms are omitted.

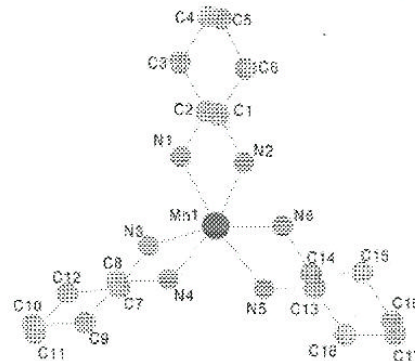


Fig. 2 Structure of the $[\text{Mn}(\text{I})(\text{chxn})_3]^{2+}$ cation in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with labelling. The H atoms and the disordered atoms are omitted.

Table 1 Selected structure parameters ($\text{\AA} / ^\circ$) for $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$ (**I**) and $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**II**). Estimated standard deviations are given in parenthesis.

I			
Sb-S(1)	2.3604 (9)	Sb-S(2)	2.326 (1)
Sb-S(3)	2.319 (1)	Sb-S(4)	2.3148 (9)
Mn-N(1)	2.341 (3)	Mn-N(2)	2.298 (3)
Mn-N(3)	2.238 (3)	Mn-N(4)	2.316 (3)
Mn-N(6)	2.216 (2)	Mn-S(1)	2.653 (1)
S(1)-Sb-S(2)	105.06 (4)	S(1)-Sb-S(3)	108.71 (4)
S(1)-Sb-S(4)	109.37 (3)	S(2)-Sb-S(3)	111.28 (4)
S(2)-Sb-S(4)	110.98 (4)	S(3)-Sb-S(4)	111.22 (4)
Sb-S(1)-Mn	111.87 (3)	N(1)-Mn-N(2)	75.3 (1)
N(1)-Mn-N(3)	77.1 (1)	N(1)-Mn-N(4)	75.4 (1)
N(1)-Mn-N(6)	160.0 (1)	N(1)-Mn-S(1)	102.26 (8)
II			
Sb-S(1)	2.335 (1)	Sb-S(2)	2.348 (1)
Sb-S(3)	2.329 (1)	Sb-S(4)	2.323 (1)
Mn(1)-N(1)	2.283 (3)	Mn(1)-N(2)	2.253 (1)
Mn(1)-N(3)	2.276 (3)	Mn(1)-N(4)	2.316 (3)
Mn(1)-N(5)	2.258 (3)	Mn(1)-N(6)	2.280 (3)
Mn(2)-N(7)	2.235 (4)	Mn(2)-N(8)	2.255 (4)
Mn(2)-S(1)	2.700 (1)		
S(1)-Sb-S(2)	109.56 (4)	S(1)-Sb-S(3)	109.40 (4)
S(1)-Sb-S(4)	108.90 (4)	S(2)-Sb-S(3)	108.51 (4)
S(2)-Sb-S(4)	110.64 (4)	S(3)-Sb-S(4)	109.81 (6)
N(1)-Mn(1)-N(2)	77.3 (1)	N(1)-Mn(1)-N(3)	96.6 (1)
N(1)-Mn(1)-N(4)	91.8 (1)	N(1)-Mn(1)-N(5)	169.3 (1)
N(1)-Mn(1)-N(6)	92.9 (1)	N(7)-Mn(2)-N(8)	77.5 (2)
N(3)-Mn(1)-N(4)	76.0 (1)	N(5)-Mn(1)-N(6)	77.1 (1)
N(7)-Mn(2)-S(1)	85.5 (1)	N(8)-Mn(2)-S(1)	89.8 (1)

investigation of the Mn-Sb-S-tren and Mn-Sb-S-chxn systems we obtained two new thioantimonates(V) $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$ and $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with the $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anion acting as a monodentate ligand. Here we report the syntheses, crystal structures, the thermal stability and the Raman spectra of the new compounds.

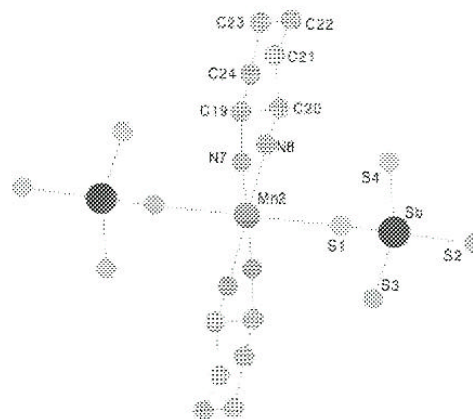


Fig. 3 Structure of the $[\text{Mn}(\text{2})(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2]^{4-}$ anion in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with labelling. The H atoms and the disordered atoms are omitted.

Results

In the two new compounds $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$ (**I**) and $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**II**) the Mn^{2+} ions have an octahedral-like environment. In compound **I** all atoms are on general positions. The Mn^{2+} ion is surrounded by five N atoms from two different tren ligands (Fig. 1). One tren molecule acts as a tetradentate ligand and the other shows a monodentate behavior. The coordination sphere around Mn^{2+} is completed by the S(1) atom of the $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anion (Fig. 1). The Mn-S bond length of 2.653(1) Å is in the normal range. The Mn-N distances vary between 2.216(2) and 2.341(3) Å with N-Mn-N angles ranging from 75.3(1) to 160.0(1)° (Table 1). Angles and distances are comparable with those reported in the literature [13–18] and in **II**. The Mn atom is 0.3247 Å above the

M. Schaefer, L. Engelke, W. Bensch

Table 2 Selected H...S distances (Å) and angles (°) for [Mn(tren)-(trenH)]SbS₄ (**I**) and [Mn(chxn)₃]₂[Mn(chxn)₂(SbS₄)₂]·6H₂O (**II**).

D-H	A	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	Symmetry code
I						
N2-H1N2	S3	0.900	2.810	159.45	3.666	-x+1, -y+1, -z+1
N2-H2N2	S3	0.900	2.488	156.95	3.335	x-1, y, z
N3-H1N3	S3	0.900	2.511	171.89	3.404	
N3-H2N3	S2	0.900	2.613	148.33	3.412	-x+1, -y+1, -z+1
N4-H1N4	S4	0.900	2.756	153.24	3.582	x-1, y, z
N4-H2N4	S4	0.900	2.795	155.34	3.632	-x+1, -y+1, -z+2
N6-H1N6	S3	0.900	2.739	168.39	3.625	-x+1, -y+1, -z+1
N6-H2N6	S2	0.900	2.681	158.02	3.532	
N7-H1N7	S2	0.796	2.651	160.12	3.411	
N7-H2N7	S1	0.841	2.502	143.05	3.214	-x+1, -y+1, -z+2
N7-H3N7	S4	1.018	2.393	148.37	3.303	-x+1, -y+1, -z+2
II						
N2-H2N2	S4	0.900	2.660	163.70	3.533	
N3-H2N3	S2	0.900	2.929	167.94	3.813	
N5-H2N5	S3	0.900	2.593	152.62	3.417	
N6-H1N6	S1	0.900	2.712	156.41	3.555	x, -y+1, z-0.5
N6-H2N6	S2	0.900	2.785	143.38	3.548	x, -y+1, z-0.5
N1-H1N1	O2	0.900	2.263	163.37	3.136	
N3-H1N3	O2	0.900	2.475	149.01	3.279	
N4-H1N4	O1	0.900	2.219	167.01	3.102	
N5-H1N5	O1	0.900	2.361	155.09	3.200	

plane formed by N(2), N(3), N(4) and S(1). We note that tren complexes of transition metal ions are well known but only few manganese compounds with tren (and its derivatives) were synthesized until now [13, 14]. In the [SbS₄]³⁻ anion the Sb-S bond lengths scatter from 2.3148(9) to 2.3604(9) Å and the S-Sb-S angles range from 105.06(4) to 111.28(4)° (Table 1). These values are typical for slightly distorted tetrahedral [SbS₄]³⁻ anions [4, 5, 7, 12]. The monodentate amine is protonated at the N(7) atom and all H atoms bound to this N atom were located in the difference Fourier map. The C-C and C-N bond lengths are as expected for single bonds.

In **II** all atoms except Mn(2) are on general positions. The crystallographically independent Mn(1)²⁺ ion is coordinated by six N atoms of three bidentate amine molecules forming the cationic species of the compound [Mn(chxn)₃]²⁺ (Fig. 2). The Mn(1)-N bonds scatter from 2.253(3) to 2.316(3) Å and the resulting octahedron is distorted with N-Mn-N angles ranging from 76.0(1) and 169.3(1)° (Table 1). Distances and angles agree well with data reported in the literature [13–18] and with the structural parameters in **I**.

The second cation Mn(2)²⁺ is located on a centre of inversion and is surrounded by two chxn ligands and two SbS₄ tetrahedra which are in *trans* position to each other (Fig. 3). Hence, the environment can be derived simply by replacing one chxn ligand of the [Mn(1)(chxn)₃]²⁺ cation by two [SbS₄]³⁻ anions yielding the anionic part of the compound [Mn(chxn)₂(SbS₄)₂]²⁻. The Mn(2)-S(1) bond of 2.700(1) Å is slightly longer than the Mn-S distance in **I** which may be caused by the steric demand of the chxn ligands. The two SbS₄ tetrahedra are generated by the -1

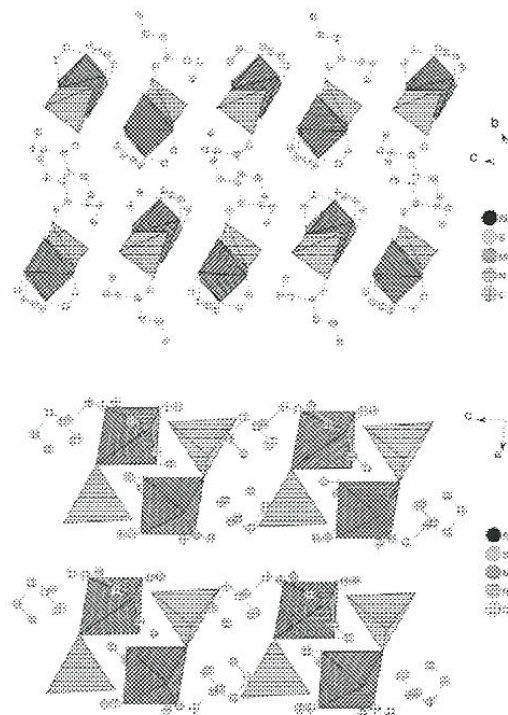


Fig. 4 (top) Arrangement of [Mn(tren)-(trenH)]SbS₄ along the crystallographic *a*-axis; (bottom) Arrangement of [Mn(tren)-(trenH)]SbS₄ along the crystallographic *b*-axis.

symmetry operation and the resulting S-Mn-S angle is 180°. The Sb-S bond lengths are in a narrow range between 2.323(1) and 2.348(1) Å and S-Sb-S angles range from 108.51(4) to 110.64(4)°. These geometrical parameters indicate a less strong distortion of the SbS₄ tetrahedron than in **I**. The Mn(2)-N distances are between 2.235(4) and 2.255(4) Å. A moderate distortion of the Mn(2)N₄S₂ octahedron is indicated by the N-Mn-N/S-Mn-N angles (Table 1).

In both compounds the S atoms are involved in hydrogen bonds to H atoms bound to N atoms (Table 2). Although hydrogen bonding interactions are generally weak, they contribute to the stability of the structures and are important for the determination of the crystal packing.

The molecules in **I** are stacked in a rod-like manner parallel to the crystallographic axes and two different views are shown in Figure 4. Defining the non-bonded end of the tren molecule as the tail and the MnN₅S octahedron as the head of the molecules the neighbored molecules show a head-to-tail orientation within the (100) plane (Fig. 4, top). Looking along the *b*-axis the molecules are arranged in a layer-like fashion with a separation between successive layers of about 3.9 Å (Fig. 4, bottom).

Solvothermal Synthesis and Crystal Structures of Two Thioantimonate(V) Compounds

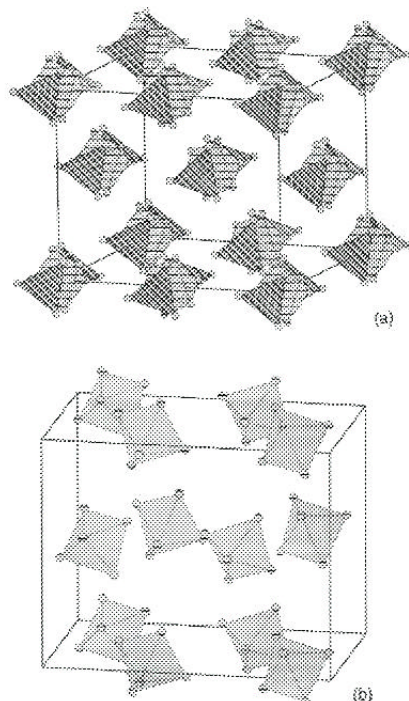


Fig. 5 Arrangement of the $[\text{Mn}(2)(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2]^{4-}$ anions (top) and of the $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$ cations (bottom) in the crystal structure of $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The H atoms, O atoms and the disordered atoms are omitted.

In compound **II** the anions are located on the corners of the unit cell, in the middle of the c -axis, in the centre of the cell and on the ab plane (Fig. 5a). The cations are located in interstices formed by the anions (Fig. 5b). Perpendicular to $\{010\}$ the stacking sequence of each species is ABA (Fig. 6). Due to the sterical demand of the amines the packing of the cations and anions is very open and holes are created which host the water molecules (Fig. 6). The water molecules have several short contacts to N and S atoms indicative for N-H \cdots O and O-H \cdots S hydrogen bonds (see Table 2).

Figure 7 shows the Raman spectra of the title compounds together with that of $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [12] and $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ [7] for comparison. In the spectrum of **I** two intense modes are located at 390 and 372 cm^{-1} with another not fully resolved signal at 363 cm^{-1} whereas for **II** the absorptions are observed at 375 and 356 cm^{-1} . According to the data reported in the literature [19, 20] the energy of the resonances is typical for Sb-S vibrations. In $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ the anions are isolated whereas in **I** and **II** one S atom has a bond to Mn^{2+} . Therefore, the differences observed in the spectra may be due to the different bonding situations in the distinct compounds.

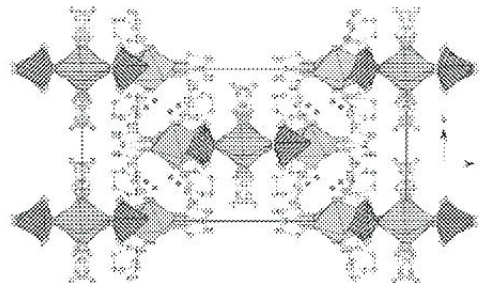


Fig. 6 Arrangement of $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ along the crystallographic a -axis. The H atoms and the disordered atoms are omitted.

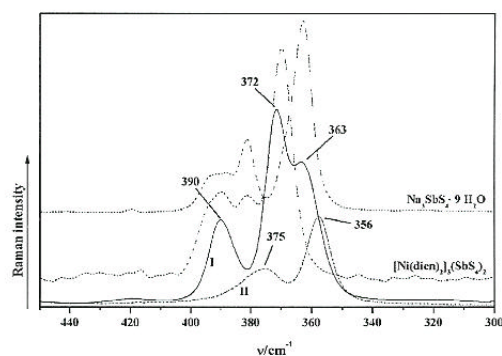


Fig. 7 Raman spectra of $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$ (**I**) and $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**II**) in comparison with other compounds containing $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anions.

The DTA-TG curves of the thermal decomposition reactions of **I** and **II** are depicted in Figure 8. Both compounds decompose in a complex step-wise fashion. For **I** a mass loss starts at about $125\text{ }^\circ\text{C}$ and at least three steps can be identified in the DTG curve until $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 8, top). Each reaction is accompanied by an endothermic signal in the DTA curve ($T_p = 193.6\text{ }^\circ\text{C}$, $T_p = 240.6\text{ }^\circ\text{C}$, and $T_p = 298.4\text{ }^\circ\text{C}$). The total relative mass loss amounts to $-\Delta m = 51.2\%$. Interestingly, elemental Sb and MnS were identified in the X-ray powder diffraction pattern indicating that a complex redox reaction occurs during the thermal degradation. For a better understanding of the decomposition mass spectra were recorded simultaneously during the reaction. In the mass spectrum the signal of H_2S ($m/z = 34$) and fragments of the ligand ($m/z = 99$) were detected. Assuming that both tren ligands and two H_2S molecules are emitted the expected mass change amounts to 54.6% . The difference to the experimental value may be explained by residues of C and N (total: 6.5%) in the grey decomposition product. In a second experiment the reaction was

M. Schaefer, L. Engelke, W. Bensch

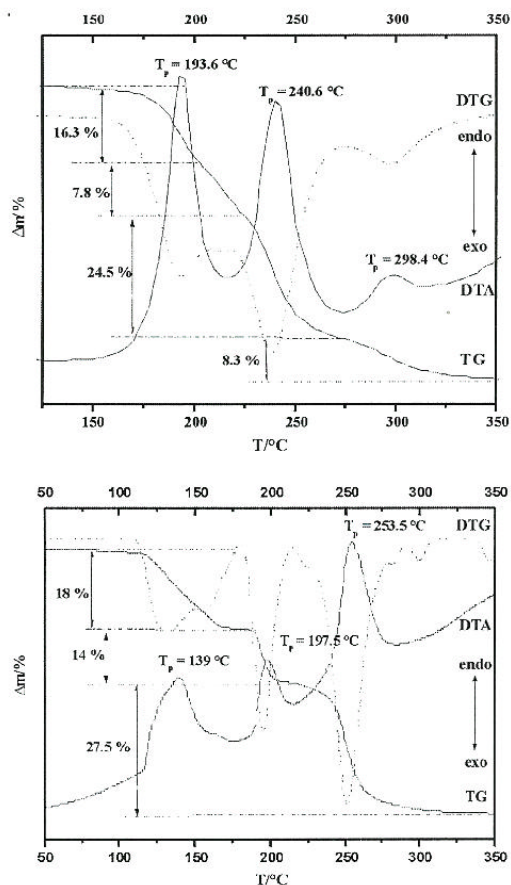


Fig. 8 (top) DTA, TG and DTG (dotted line) curves of $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$ (atmosphere: N_2 ; heating rate: 4 K min^{-1}); (bottom) DTA, TG and DTG (dotted line) curves of $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (atmosphere: N_2 ; heating rate: 4 K min^{-1}).

stopped after the first decomposition step. The orange colored crystalline residue contained 19.4% C, 4.6% H, 13.9% N, 17.7% S and the Mn:Sb:S ratio was determined by EDX to 1:2:6. In the X-ray powder pattern reflections of crystalline MnS and intense reflections of an unknown compound are seen. The reflections could be indexed on the basis of triclinic symmetry with the lattice parameters $a = 11.015 \text{ \AA}$, $b = 13.839 \text{ \AA}$, $c = 16.027 \text{ \AA}$, $\alpha = 102.60^\circ$, $\beta = 95.24^\circ$ and $\gamma = 104.93^\circ$, $V = 2275.3 \text{ \AA}^3$. According to the analyses the first thermal decomposition reaction may be formulated as $2 [\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{N}_8)]\text{SbS}_4 \rightarrow \text{MnS} + [\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_8)]\text{Sb}_2\text{S}_6 + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$.

The thermal decomposition of **II** seems to be more complex as can be seen from the DTG curve (Fig. 8). At least

Table 3 Crystal data and results of the structure refinement for $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$ (**I**) and $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**II**).

Compound	I	II
Crystal system	triclinic	monoclinic
$a / \text{Å}$	9.578 (2)	32.611 (2)
$b / \text{Å}$	11.541 (2)	13.680 (1)
$c / \text{Å}$	12.297 (2)	19.997 (1)
$\alpha / ^\circ$	62.55 (1)	90
$\beta / ^\circ$	85.75 (1)	117.237 (5)
$\gamma / ^\circ$	89.44 (1)	90
$V / \text{Å}^3$	1202.6 (4)	7931.7 (8)
Space group	P-1	C2/c
Z	2	4
Calc. density / g cm^{-3}	1.653	1.409
Crystal color	yellow	yellow
Crystal size / mm	$5 \times 1 \times 1$	$0.2 \times 0.2 \times 0.1$
Molecular weight / g mol^{-1}	598.43	1686.40
μ / mm^{-1}	2.01	1.40
$F(000)$	610	3492
Scan range	$4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
Index range	$-0 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 15$	$-42 \leq h \leq 41$ $-18 \leq k \leq 18$ $-25 \leq l \leq 25$
Reflections collected	5477	36741
Independent reflections	4913	9232
Ref. with $F_o > 4\sigma(F_o)$	3703	6102
R_{int}	0.021	0.0514
weight ^{a)}	$y = 0.0287/z = 0.1871$	$y = 0.0693/z = 6.477$
Temperature/K	293	293
Absorption correction	none	numerical
Min./max. transmission	—	0.7784 / 0.8574
Number of parameters	270	408
R_1 for $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0257	0.0766
wR_2 for all reflections	0.0608	0.1271
G_oF^2	1.018	1.015
Res. elec. density in $e/\text{Å}^3$	0.47 / -0.36	1.07 / -0.63

^{a)} $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (y-P)^2 + zP]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_o^2) / 3$

5 different steps can be identified with a total weight loss of about 59.5%. This experimental value is in good agreement with the expected weight loss assuming the emission of the organic ligands and the water molecules ($-\Delta m = 60.58\%$). The different thermal reactions are accompanied by endothermic signals in the DTA curve. A distinct assignment of the different steps is not an easy task but roughly the first weight change ($T_p = 139^\circ\text{C}$ in the DTA curve) of about 18% is in accordance with the loss of two amine molecules and one water molecule ($-\Delta m = 19.9\%$). The next pronounced step ($T_p = 197.5^\circ\text{C}$) is accompanied by a weight loss of 14% which agrees with the emission of two additional amine molecules ($-\Delta m = 13.54\%$). During the last thermal reaction ($-\Delta m = 27.5\%$, $T_p = 253.5^\circ\text{C}$) the remaining amine molecules are emitted (expected $-\Delta m = 27.1\%$). In two further experiments the decomposition was stopped at 170°C and at 220°C . The EDX analyses of the intermediates showed a Mn:Sb:S ratio of 3:2:7.2 indicating that S was also removed during the thermal reactions. This assumption is supported by the chemical analysis. After the first reaction the material is still crystalline and the X-ray powder pattern is typical for a layered compound and is dominated by a very intense reflection at $d = 13.1 \text{ \AA}$. After the second thermal event the X-ray powder pattern indicates a significantly reduced crystallinity of the residue. In

Solvothermal Synthesis and Crystal Structures of Two Thioantimonate(V) Compounds

Table 4 Atomic coordinates [$\cdot 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] for $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$ (**I**). Estimated standard deviations are given in parenthesis.

	x	y	z	U_{eq}
Mn	2879 (1)	6311 (1)	6230 (1)	29 (1)
Sb	6754 (1)	5125 (1)	7627 (1)	32 (1)
S(1)	4710 (1)	6214 (1)	7785 (1)	37 (1)
S(2)	5964 (1)	3100 (1)	7925 (1)	48 (1)
S(3)	7886 (1)	6325 (1)	5689 (1)	51 (1)
S(4)	8178 (1)	4894 (1)	9152 (1)	44 (1)
N(1)	2442 (3)	8546 (3)	5186 (3)	44 (1)
N(2)	1298 (3)	6489 (3)	4848 (2)	42 (1)
N(3)	4605 (3)	7973 (3)	4723 (2)	43 (1)
N(4)	1353 (3)	6687 (3)	7578 (2)	42 (1)
N(5)	2114 (3)	1690 (2)	9397 (2)	41 (1)
N(6)	2589 (3)	4171 (2)	6966 (2)	36 (1)
N(7)	3883 (4)	3110 (3)	10275 (5)	44 (1)
N(8)	3361 (6)	-1234 (4)	9057 (6)	83 (2)
N(8')	4460 (20)	70 (20)	8920 (20)	93 (7)
C(1)	1263 (4)	8767 (4)	4423 (4)	63 (1)
C(2)	1218 (4)	7823 (4)	3886 (3)	55 (1)
C(3)	3910 (11)	9121 (10)	4717 (8)	48 (2)
C(4)	4590 (10)	8493 (10)	3961 (8)	53 (2)
C(3')	3595 (11)	9199 (9)	4187 (9)	55 (2)
C(4')	4914 (9)	8442 (9)	4515 (9)	52 (2)
C(5)	2117 (4)	8940 (4)	6158 (4)	58 (1)
C(6)	1065 (4)	8073 (4)	7090 (4)	60 (1)
C(7)	1692 (4)	2243 (3)	8474 (4)	55 (1)
C(8)	1257 (4)	3698 (3)	7342 (3)	50 (1)
C(9)	1730 (4)	1872 (4)	10478 (3)	53 (1)
C(10)	2591 (4)	1960 (4)	11099 (3)	54 (1)
C(11)	2286 (4)	289 (3)	9759 (3)	56 (1)
C(12)	3196 (6)	62 (5)	8836 (4)	80 (1)

equivalent isotropic U_{eq} calculated as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

Table 5 Atomic coordinates [$\cdot 10^4$] and isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$] for $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**II**). Estimated standard deviations are given in parenthesis.

	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	7150 (1)	5048 (1)	3479 (1)	39 (1)
Mn(2)	5005	5000	5000	49 (1)
Sb	6346 (1)	4969 (1)	5228 (1)	35 (1)
S(1)	5917 (1)	4842 (1)	5892 (1)	43 (1)
S(2)	7133 (1)	4773 (1)	6058 (1)	45 (1)
S(3)	6124 (1)	3739 (1)	4325 (1)	57 (1)
S(4)	6211 (1)	6489 (1)	4648 (1)	60 (1)
N(1)	7189 (1)	6408 (2)	2849 (2)	47 (1)
N(2)	6474 (1)	5798 (2)	3185 (2)	45 (1)
N(3)	7538 (1)	5684 (3)	4657 (2)	46 (1)
N(4)	7914 (1)	4663 (3)	3826 (2)	45 (1)
N(5)	7020 (1)	3598 (2)	3888 (2)	41 (1)
N(6)	6885 (1)	4095 (2)	2428 (2)	44 (1)
N(7)	4994 (1)	5883 (3)	5926 (3)	66 (1)
N(8)	5103 (1)	6536 (5)	4685 (3)	70 (1)
C(1)	6465 (2)	6783 (4)	2872 (3)	60 (1)
C(2)	6727 (2)	6830 (4)	2436 (3)	63 (1)
C(3)	6722 (2)	7845 (4)	2127 (3)	63 (1)
C(4)	6244 (3)	8241 (5)	1694 (5)	107 (3)
C(5)	5978 (3)	8190 (5)	2098 (4)	99 (2)
C(6)	5984 (2)	7209 (3)	2466 (3)	58 (1)
C(7)	8022 (2)	5338 (4)	5025 (3)	56 (1)
C(8)	8211 (2)	5306 (4)	4463 (3)	57 (1)
C(9)	8718 (2)	4977 (4)	4839 (3)	65 (1)
C(10)	9010 (2)	5638 (5)	5502 (4)	81 (2)
C(11)	8836 (2)	5634 (6)	6057 (3)	92 (2)
C(12)	8329 (2)	5932 (4)	5718 (3)	60 (1)
C(13)	6749 (2)	2953 (3)	3254 (3)	53 (1)
C(14)	6998 (2)	3054 (3)	2647 (3)	50 (1)
C(15)	6629 (2)	2392 (3)	1974 (3)	53 (1)
C(16)	6633 (2)	1323 (4)	2231 (4)	83 (2)
C(17)	6486 (3)	1228 (4)	2814 (4)	86 (2)
C(18)	6742 (2)	1894 (3)	3473 (3)	55 (1)
C(19)	4937 (4)	6948 (9)	5711 (10)	64 (3)
C(19')	5164 (6)	6867 (12)	5961 (10)	94 (6)
C(20)	5246 (5)	7178 (9)	5335 (10)	72 (4)
C(20')	4984 (6)	7198 (10)	5170 (10)	79 (4)
C(21)	5157 (3)	8282 (5)	5110 (6)	122 (3)
C(22)	5334 (9)	8918 (18)	5780 (15)	146 (8)
C(22')	4990 (10)	8924 (19)	5556 (15)	155 (9)
C(23)	5098 (4)	8698 (7)	6234 (9)	182 (6)
C(24)	5053 (3)	7393 (6)	6411 (5)	126 (4)
O(1)	8003 (2)	2558 (3)	4465 (3)	76 (1)
O(2)	7741 (2)	7854 (3)	4177 (3)	77 (1)
O(3)	5546 (3)	5436 (7)	7629 (6)	90 (2)
O(3')	5437 (3)	4908 (9)	7904 (8)	132 (4)

addition, the CHNS content is only roughly in agreement with the above discussed stepwise removal of the different components of the compound. In summary, the thermal decomposition of **II** is more complex involving redox reactions between the constituents of the compound.

Experimental

$[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$: Yellow crystals were obtained reacting elemental Mn (0.055 g; 1 mmol), Sb (0.121 g; 1 mmol) and S (0.128 g; 4 mmol) in 5 ml tren (Fluka; 99%). The mixture was heated to 140 °C for 7 days in a Teflon-lined steel autoclave (inner volume ~30 ml) and was cooled to room temperature in the course of 3 h. The crystalline yellow product (EDAX analysis (at%): Mn/Sb/S: 1.05/1/3.94; CHNS-Analysis (%): C 24.37 (calc 24.09); H 6.23 (6.23); N 18.62 (18.72); S 21 (21.44)) was filtered off, washed with acetone and stored under vacuum. The compound is stable on air for approximately one week and the yield based on Sb is about 80%. The by-product was identified by X-ray powder diffraction as elemental Sb.

$[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Bright yellow crystals were synthesized from elemental Mn (0.82 g; 1.5 mmol), Sb (0.121 g; 1 mmol) and S (0.128 g; 4 mmol) in a solution of 5 ml 50% *trans*-1,2-diaminocyclohexane (Merck; 99%). The mixture was heated to 130 °C for 4 days in a Teflon-lined steel autoclave with an inner volume of ~30 ml. After cooling to room temperature within 4 h the crystalline product was filtered and washed with water and acetone. The compound is stable on air and may also be obtained under stirring conditions within 12 h. The yield of the stirred reaction was 70% based on Sb.

Structure determination

Intensities were collected on STOE AED-II 4-circle-diffractometer for **I** and on IPDS for **II** using monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The intensities were corrected for Lorentz, polarization and absorption effects. Structure solution was performed using SHELXS-97 [21]. Refinement was done against F^2 with SHELXL-97 [22]. All heavy atoms except C(22) and O(3) in **II** were refined with anisotropic displacement parameters. In **I** the N(8) atom of the monodentate tren ligand is partially disordered into two positions and was refined using a split model with an occupation ratio of 80:20 for N(8)/N(8'). The atoms C(3) and C(4) are also disordered with final occupancies of 50:50 for the two split positions. The hydrogen atoms except for that of N(7) were positioned with idealized geometry and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. In **II** the atoms C(19), C(20), C(22) and O(3) are disordered with final occupancies of 50:50 for the two split positions. All hydrogen atoms were positioned with idealized geometry. Technical details of data acquisition and refinement results are summarised in Table 3. Tables 4 and 5 contain the atomic parameters of **I** and **II**.

X-ray powder diffractometry: The X-ray powder patterns were recorded on a STOE Stadi-P diffractometer (Cu-K $_{\alpha 1}$ radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in transmission geometry.

Thermal investigations

DTA-TG-MS measurements were performed simultaneously using the STA-409CD device with Skimmer coupling (Fa. Netzsch) which is equipped with a quadrupole mass spectrometer QMA 400 (max. 512 amu) from Balzers. The MS measurements were performed in the analogue and trend scan mode. All measurements were corrected for buoyancy and current effects and were performed using heating rates of 4 K min^{-1} in Al $_2$ O $_3$ crucibles under a dynamic nitrogen or helium atmosphere (flow-rate: 75 ml min^{-1} , purity: 5.0).

EDX experiments

Scanning electron microscopy investigations and energy dispersive analysis of X-rays (EDX) were conducted with a Philips Environment Scanning Electron Microscope ESEM XL30.

Raman spectroscopy

Raman spectra were recorded in the region 100 to 3500 cm^{-1} with a Bruker IFS 66 Fourier transform Raman spectrometer (wavelength: 541.5 nm)

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structure reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication numbers CCDC 209261 for I and 209260 for II. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: +44-(0)1223-336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Acknowledgements: Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the State of Schleswig-Holstein is gratefully acknowledged. Our thanks are due to I. Jeß for the acquisition of

the single crystal data. We are also thankful to U. Cornelis carrying out the spectroscopic measurements.

References

- [1] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *J. Chem. Soc., Chem. mun.* **2001**, 477.
- [2] R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2518.
- [3] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073.
- [4] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 4.
- [5] M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Poly* **1998**, 18, 101.
- [6] A. Pfitzner, S. Reiser, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 51.
- [7] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* C57, 26.
- [8] R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2001**, C58, m5
- [9] J. A. Hanco, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Comp.* **1998**, 2
- [10] G. L. Schimek, W. T. Pennington, P. T. Wood, J. W. K. *Solid State Chem.* **1996**, 123, 277.
- [11] G. Sakane, K. Hashimoto, M. Takahashi, M. Takeda, T. ahara, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4231.
- [12] K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, *Acta Crystallogr.* B35, 19.
- [13] K. S. Hagen, W. H. Armstrong, H. Hope, *Inorg. Chem.* 27, 969.
- [14] J. Ellermeier, W. Bensch, *Trans. Met. Chem.* **2002**, 27, 7
- [15] E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **19** 457.
- [16] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2001**, 5
- [17] F. Wendland, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* 55b, 871.
- [18] F. Wendland, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg.* **2000**, 626, 456.
- [19] A. Pfitzner, D. Kurowski, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 373
- [20] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfreq* I, Thieme, Stuttgart **1981**, 155.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for the Solut Crystal Structures, University of Göttingen, Germany
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL 97, Program for the Refiner Crystal Structures, University of Göttingen, Germany

3.2 Synthesen, Kristallstrukturen und Eigenschaften von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{-amin})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ und $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$

Die neuen Manganthioantimonate $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (**I**) und $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ (**II**) wurden aus den Elementen in 5 ml tren (**I** = 95, **II** = 40%) bei einer Reaktionstemperatur von 140°C unter solvothermalen Bedingungen nach 7 d erhalten. Die amin-reiche Verbindung **I** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn, $a = 8.6316(4) \text{ \AA}$, $b = 18.988(1) \text{ \AA}$, $c = 16.410(1) \text{ \AA}$, $V = 2689.5(2) \text{ \AA}^3$ (Kap. 10.2). In meiner Diplomarbeit wurde die Struktur in der orthorhombischen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe Pna2₁ verfeinert, welche sich allerdings als falsch erwies. Die amin-arme Verbindung **II** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit $Z = 1$, $a = 8.420(2) \text{ \AA}$, $b = 9.900(2) \text{ \AA}$, $c = 12.430(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.11(3)^\circ$, $\beta = 105.11(3)^\circ$, $\gamma = 91.76(3)^\circ$, $V = 898.6(3) \text{ \AA}^3$ (Kap. 10.5). Bei der thermischen Zersetzung von **I** konnte ein dreistufiger Massenabbau ($\Delta m_{\text{gesamt}} = 27.2\%$) mit zwei endothermen Ereignissen mit Peaktemperaturen $T_{p1} = 232.8$ und $T_{p2} = 298.2^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Die simultan durchgeführte Massenspektrometrie ergab, daß unterhalb von ca. 275°C überwiegend Massen emittiert werden, die Fragmenten des tren-Liganden zuzuordnen sind. Das kristalline Abbauprodukt, welches durch Abbruch der Reaktion nach dem ersten Peak erhalten wurde, konnte als Verbindung **II** mit Verunreinigungen durch elementares Sb identifiziert werden. Damit konnte erstmals das von C. Näther und Mitarbeitern etablierte Konzept des gezielten thermischen Abbaus auf Basis von Koordinationspolymeren erfolgreich auf Thioantimonate angewendet werden [87, 88, 89, 90]. Der Einsatz der amin-armen Verbindung $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ als Edukt in 2 ml reinem tren bei 140°C führte nach 14 d zur Bildung der amin-reichen Verbindung **I** inklusive einer weiteren, unbekannt kristallinen Verbindung. Dies ist das erste Beispiel einer „quasi-reversiblen“ Umwandlung von Thioantimonaten.

Solvothermal Syntheses, Crystal Structures and Thermal Properties of new Manganese Thioantimonates(III): The First Example for the Thermal Transformation of an Amine-rich Thioantimonate into an Amine-poorer Thioantimonate

Michael Schaefer, Christian Näther, Nicolai Lehnert and Wolfgang Bensch*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts Universität

Abstract

Two new neutral thioantimonates(III) were first prepared by the reaction of elemental manganese, antimony and sulphur in tren (tren = tris(2-aminoethyl)amine; $C_6H_{18}N_4$) at 140 °C. In the amine-rich compound $[Mn(tren)]_2Sb_2S_5$ (**1**) the trigonal SbS_3 pyramids are connected via common corners (S(3)) into the tetradentate $[Sb_2S_5]^{4-}$ anion. Four S atoms have bonds to the manganese atoms of the $[Mn(tren)^{2+}]$ cations. A special structural feature is the large Sb-S(3)-Sb(a) angle of 134°. Density functional calculations clearly demonstrate that this large angle results from the steric interactions between the two Mn(tren) sub-units. In the crystal structure of the amine-poorer compound $[Mn(tren)]_2Mn_2Sb_4S_{10}$ (**2**) MnS_4 tetrahedra and SbS_3 pyramids are linked via common corners and edges to form a new hetero-metallic $[Mn_2Sb_4S_{10}]$ core. The $[Mn(C_6H_{18}N_4)^{2+}]$ cations are located at the periphery of the core and are bound to the $[Mn_2Sb_4S_{10}]$ unit via two S atoms. The thermal behavior of both compounds was investigated using simultaneous thermogravimetry, differential thermoanalysis and mass spectroscopy. The amine-richer compound **1** decomposes in three steps upon heating. After the first TG step an intermediate phase is formed, which was identified as the amine-poorer compound **2** by XRD. Reacting compound **2** at 140 °C with in an excess of tren the amine-rich compound **1** is formed.

Keywords: thioantimonate, solvothermal synthesis, crystal structure, thermal behavior, phase transition

Introduction

The solvothermal syntheses of chalcogenidometallates in the presence of amines as structure directing molecules has become of increasing interest. One major goal in this field was the development of strategies for a more rational construction of their structures in order to prepare new compounds like e. g. open framework chalcogenidometallates with organic molecules acting as a space filler and/or charge balancing ions, or condensed frameworks with interesting physical properties. Open frameworks should exhibit dramatically different physical and chemical properties compared to the well established oxidic counterparts. Many thio and seleno compounds with interesting structural features were prepared during the last decade, but in all cases the structure directing molecules could not be removed without a collapse of the materials. Such a removal of the structure directing amines would be not only of interest for the preparation of porous compounds but it can be also assumed that the emission of the structure directors yields a higher degree of condensation of the materials. A few years ago we started to prepare new chalcogenidometallates on the basis of antimony. Several primary SbS_x building blocks are known for such compounds which can be used for the construction of thioantimonate frameworks. In continuing work we started to investigate whether it is possible to incorporate transition metal atoms (TM) into thioantimonate networks. The idea was to compensate the high negative charge of the thioantimonate anions by the TM ions thus yielding charge neutral networks and to alter the physical and chemical properties of such compounds in order to influence their optical and magnetic properties. According to this idea we successfully synthesized a series of compounds with composition

$\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{L}$ (L = 1,3-diaminopropane (dap), methylamine (ma), ethylamine (ea), ethylenediamine (en))^{1,2} showing a layered structure with pores within the layers. But in most cases the usage of e. g. bi- or tridentate amines as the solvents leads to the formation of isolated $\text{TM}(\text{amine})_z^{n+}$ complexes³⁻⁶. Such complexes were found to act as suitable structure directors but the TM^{n+} ions are not bound to the $\text{Sb}_x\text{S}_y^{m-}$ units and no frameworks are formed. Another idea was to alter the physical and chemical properties of thioantimonates by the integration of TM^{n+} ions, i. e. changing the optical and magnetic properties. But applying bi- or tridentate amines as the solvents³⁻⁶ often isolated $\text{TM}(\text{amine})_z^{n+}$ complexes were formed. Such complexes were found to act as suitable structure directors but the TM^{n+} ions are not bound to the $\text{Sb}_x\text{S}_y^{m-}$ units. Very recently we demonstrated that TM^{n+} ions can be integrated into thioantimonate frameworks using an amine like tren (tren = tris(2-aminoethyl)amine) which leaves one or two coordination sites free at the TM^{n+} ions enabling bond formation to the Sb_xS_y network.^{7,8} For instance, $[\text{Fe}(\text{tren})]\text{FeSbS}_4$ is a mixed-valent compound.⁹ The Fe^{3+} ion is part of a protein analogous $[2\text{Fe}^{\text{III}}-2\text{S}]$ -cluster encapsulated within the thioantimonate anion whereas the $\text{Fe}(\text{tren})^{2+}$ cation has one bond to a S atom of the anion. Other exciting examples for the successful incorporation of TM^{n+} ions are $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ and $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$.¹⁰ During our systematical exploration of the Mn-Sb-S-tren system we synthesized the two title compounds $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (**1**) and $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ (**2**). Formally, compound **1** can be regarded as amine-rich and **2** as an amine-poor sample. Following the ideas of Näther et al.¹¹⁻¹⁴, compound **1** was thermally decomposed in a directed way to form compound **2**. This is the first example in the thioantimonate(III) chemistry that thermal decomposition reactions are a promising technique for the synthesis of new compounds. The reaction is of special interest because the degree of condensation increases going from compound **1** to **2** and offers a synthetic approach for the modification of chalcogenidometallate frameworks. In addition, the solvothermal syntheses of chalcogenidometallates are normally performed using the elements as starting materials and

an excess of amines. Very often mixtures of different compounds are obtained and the synthesis of metal rich compounds is difficult to achieve. In such cases thermal decomposition reactions can be an alternative tool for the preparation of large amounts of new compounds which cannot be prepared in solution or which are always obtained as mixtures. Furthermore, the reverse reaction from **2** to **1** was also successful demonstrating that even complex compounds can be used as educts for the synthesis of thioantimonates(III). In compound **1** an unusual large angle around a S atom joining two Sb centers of 134° is observed. Density functional calculation are performed to gain insight whether electronic or sterical effects are responsible for the enlarged angle. In the present contribution we report the syntheses, crystal structures and thermal reactions of the two new manganese thioantimonates(III). The results of the theoretical calculations undertaken for compound **1** are also presented.

Table 1. Crystallographic Data for [Mn(tren)]₂Sb₂S₅ (**1**) and [Mn(tren)]₂Mn₂Sb₄S₁₀ (**2**)

	1	2
Crystal system	orthorhombic	triclinic
a / Å	8.6313 (4)	8.420 (2)
b / Å	18.988 (1)	9.900 (2)
c / Å	16.410 (1)	11.430 (2)
α / °	90	101.11 (3)
β / °	90	105.27 (3)
γ / °	90	91.76 (3)
V / Å ³	2689.5 (2)	898.6 (3)
Space group	Pbcn	P-1
T / °C	20	20
Z	8	1
Calc. density / g cm ⁻³	1.991	2.439
μ / mm ⁻¹	3.31	4.92
Molecular weight	403.08	1319.85
R ₁ for F _o >4σ(F _o) ^a	0.0290	0.0202
wR ₂ for all reflections ^b	0.0726	0.0526

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Experimental Section

Synthesis of 1. Orange-colored plates of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ were synthesized using elemental Mn (54.9 mg; 1 mmol), Sb (121.76 mg; 1 mmol) and S (80 mg; 2.5 mmol) in 95 % tren (5 mL; 33.4 mmol). The mixture was heated to 140 °C for 7 days in a Teflon-lined steel autoclave with an inner volume of approximately 30 mL and cooled within 3 h to room temperature. The product was filtered off, washed with acetone and stored under vacuum. The yield based on Mn is about 60 %. As by-products $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$ ⁷ and crystalline Sb were identified by XRD. C, H, N, S analysis of hand picked and powdered crystals. found: C: 17.2 %; H: 4.4 %; N: 13.2 %; S: 18.0 %; calcd.: C: 17.9 %; H: 4.5 %; N: 13.9 %; S: 19.9 %.

Synthesis of 2. $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ was obtained from elemental Mn (54.9 mg; 1 mmol), Sb (121.76 mg; 1 mmol) and S (80 mg; 2.5 mmol) in an aqueous solution of 40 % tren (5 mL; 13.4 mmol) at 140 °C in a Teflon-lined steel autoclave (~30 mL). After 7 days the mixture was cooled within 3 h to room temperature and the orange-colored squares were filtered off, washed with acetone and stored under vacuum. The yield based on Mn is about 80 %. Besides the title compound an unknown amorphous phase and crystalline Sb were observed by XRD. C, H, N, S analysis of hand picked and powdered crystals. found: C: 10.8 %; H: 2.8 %; N: 8.4 %; S: 23.6 %; calcd.: C: 10.9 %; H: 2.8 %; N: 8.5 %; S: 24.3 %.

Crystal structure determination. All data were collected using an Imaging Plate Diffraction System (IPDS) from STOE & CIE (graphite monochromated Mo- K_α radiation; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The measurements were carried out at 293 K. The structure solutions were performed using SHELXS-97.¹⁵ The structure refinements were done against F^2 using SHELXL-97.¹⁶ For compound **1** a numerical absorption correction was applied using X-Red¹⁷ and X-Shape.¹⁸ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined with individual isotropic displacement parameters using the riding model. The crystals of compound **2** were always non-

merohedrally twinned which was seen by the inspection of the reciprocal space using the program recipe from STOE & CIE. The reflections of both individuals were indexed and integrated separately using the programs recipe and twin.¹⁹ Crystal data and results of the structure refinement as well as selected bond lengths and angles are found in Table 1 and 2.

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Mn(tren)]₂Sb₂S₅ (**1**) and [Mn(tren)]₂Mn₂Sb₄S₁₀ (**2**). Estimated standard deviations are given in parentheses.

1			
Sb-S(1)	2.3980(8)	Sb-S(2)	2.3589(7)
Sb-S(3)	2.4725(5)	Mn-S(1)	2.5006(9)
Mn-S(2)	2.7036(8)	Mn-N(1)	2.334(3)
Mn-N(2)	2.250(3)	Mn-N(3)	2.280(3)
Mn-N(4)	2.341(3)		
Sb-S(3)-Sb ^a	134.06(5)	S(1)-Sb-S(2)	98.07(3)
S(1)-Sb-S(3)	102.90(2)	S(2)-Sb-S(3)	107.79(3)
N(1)-Mn-S(1)	173.82(8)	N(1)-Mn-S(2)	98.97(8)
N(2)-Mn-S(1)	104.29(8)	N(2)-Mn-S(2)	86.33(7)
N(3)-Mn-S(1)	105.52(8)	N(3)-Mn-S(2)	86.37(7)
N(4)-Mn-S(1)	97.97(8)	N(4)-Mn-S(2)	174.07(8)
2			
Sb(1)-S(1)	2.3962(9)	Sb(1)-S(2)	2.4196(8)
Sb(1)-S(3)	2.4831(9)	Sb(2)-S(3)	2.4673(9)
Sb(2)-S(4)	2.466(1)	Sb(2)-S(5)	2.365(1)
Mn(1)-S(1)	2.4805(9)	Mn(1)-S(2)	2.836(1)
Mn(2)-S(2)	2.4693(9)	Mn(2)-S(4)	2.569(1)
Mn(2)-S(4) ^b	2.4953(9)	Mn(2)-S(5)	2.478(1)
Mn(1)-N(1)	2.326(2)	Mn(1)-N(2)	2.243(2)
Mn(1)-N(3)	2.269(2)	Mn(1)-N(4)	2.284(3)
long Sb-S bonds			
Sb(1)-Sb(2) ^c	3.565(1)	Sb(1)-S(4) ^c	3.676(1)
Sb(2)-S(2) ^c	3.897(2)		
Sb(1)-S(3)-Sb(2)	108.17(4)	S(1)-Sb(1)-S(2)	97.19(4)
S(1)-Sb(1)-S(3)	92.72(4)	S(2)-Sb(1)-S(3)	91.73(4)
S(3)-Sb(2)-S(4)	95.87(4)	S(3)-Sb(2)-S(5)	94.26(4)
S(4)-Sb(2)-S(5)	94.17(4)	Mn(1)-S(2)-Mn(2)	114.53(4)
N(1)-Mn(1)-S(1)	173.47(7)	N(1)-Mn(1)-S(2)	99.52(8)
N(2)-Mn(1)-S(1)	100.69(7)	N(2)-Mn(1)-S(2)	83.03(7)
N(3)-Mn(1)-S(1)	107.86(7)	N(3)-Mn(1)-S(2)	87.70(8)
N(4)-Mn(1)-S(1)	97.04(8)	N(4)-Mn(1)-S(2)	175.84(8)

Symmetry codes: a: 1-x, y, 0.5-z; b: 2-x, 1-y, 1-z; c: 1-x, 1-y, 1-z

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structure reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC 213776 **1**, no. CCDC 213777 **2**. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1 EZ, UK [Fax: +44-(0)1223-336033 or email: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

X-ray Powder Diffraction. The X-ray powder patterns were recorded in transmission geometry using a STOE Stadi-P diffractometer with a position sensitive detector (PSD) (Cu- K_{α} radiation, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$).

Table 3. Comparison of experimental and calculated geometric parameters of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$.

Parameter	X-Ray ^a	Opt ^a	Parameter	X-Ray ^a	Opt ^a
Sb-S(1)	2.3980	2.514	Sb-S3-Sb ^b	134	123
Sb-S(2)	2.3589	2.553	Hydrogen Bonds		
Sb-S(3)	2.4725	2.579	H2N(2)-S(2)	3.077	2.64
Mn-S(1)	2.5006	2.537	H1N(3)-S(2)	2.670	2.54
Mn-S(2)	2.7036	2.658	H2N(2) ^b -S(2) ^b	2.541	2.36
Sb ^b -S(1) ^b	2.3980	2.546	H1N(3) ^b -S(2) ^b	2.670	2.47
Sb ^b -S(2) ^b	2.3589	2.500			
Sb ^b -S(3)	2.4725	2.627			
Mn ^b -S(1) ^b	2.5006	2.689			
Mn ^b -S(2) ^b	2.7036	2.570			

^a Bond lengths in \AA , angles in degrees

^b Symmetry code: 1-x, y, 0.5-z

Thermal Behavior. DTA-TG-MS measurements were performed simultaneously using the STA-409CD with Skimmer coupling from Netzsch, which is equipped with a quadrupole mass spectrometer QMA 400 (max. 512 amu) from Balzers. The MS measurements were performed in analog and trend scan mode. All measurements were corrected according to

buoyancy and current effects and were performed using heating rates of 4 K/min in Al₂O₃ crucibles under a dynamic helium atmosphere (flow-rate: 75 mL/min, purity: 4.6).

Elemental Analysis. These investigations were performed using an EuroEA Elemental Analyzer from Eurovector.

Density Functional Calculations. Spin-unrestricted DFT calculations using Becke's three parameter hybrid functional with the correlation functional of Lee, Yang and Parr (B3LYP)²⁰ were performed with the program package Gaussian 98.²¹ The applied LanL2DZ basis set uses Dunning/Huzinaga full double zeta (D95)²² basis functions on first row and Los Alamos effective core potentials plus DZ functions on all other atoms.²³ The structure of the discrete dimer [Mn(tren)]₂Sb₂S₅ (tren = tris(2-aminoethyl)amine; cf. Figure 1) was fully optimized in C₁ symmetry. The higher symmetry of the crystal structure has not been used in the calculations in order to fully explore the geometric flexibility of the dimer independent of crystal packing effects, etc. As described in the Results and Discussion Section, this leads to slight distortions which are due to the formation of extra hydrogen bonds in the gas phase, but no severe changes of the overall structure occur. From experiment it is known that the magnetic interaction between the two high-spin Mn²⁺ ions (both S = 5/2) through the [Sb₂S₅]⁴⁻ bridge is weak. For the calculations, the ferromagnetical coupling scheme giving rise to a total spin of S = 5 for the dimer has been used. The calculated second derivatives show that the optimized structure represents a global minimum. Restricted potential energy surface (PES) scans along the Sb-S-Sb angle, where S is the central bridging sulfur, have also been performed with B3LYP/LanL2DZ for both the X-ray and the DFT optimized structure. In addition, the dependence of the above mentioned Sb-S-Sb angle on the bulkiness of the coordinated fragment (here: Mn(tren)) has been studied. Accordingly, structures have been calculated for the anion [Sb₂S₅]⁴⁻ as well as the hypothetical models [(Ni(NH₃)₂)₂Sb₂S₅ and [Ni(tma)₂]₂Sb₂S₅ (tma = trimethylamine) with sterically less demanding metal(ligand) units bound to [Sb₂S₅]⁴⁻. These calculations have been performed in C₁ symmetry using

B3LYP/LanL2DZ. Nickel(II) was chosen in these calculations, because it has a lower coordination number than Mn(II) and it has a closed shell ($S = 0$) electron configuration. The obtained structures of the $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ unit in the Ni(II)-ammonia and the Ni(II)-tma complexes are comparable to that of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$, whereas $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ itself has a linear structure due to the strong Coulomb repulsion of the terminal negative charges.

Results and Discussion

The amine-rich compound $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (**1**) crystallizes in the orthorhombic space group $Pbcn$ with eight formula units in the unit cell. The crystallographically independent manganese atom is surrounded by four nitrogen atoms of the tren ligand and two sulphur atoms of the anion within a distorted octahedron MnN_4S_2 (Fig. 1 and Table 2). $\text{Mn}(\text{tren})$ complexes and its derivatives have been known and studied for a long time and some new manganese compounds were synthesized also in the last few years.²⁴⁻²⁶

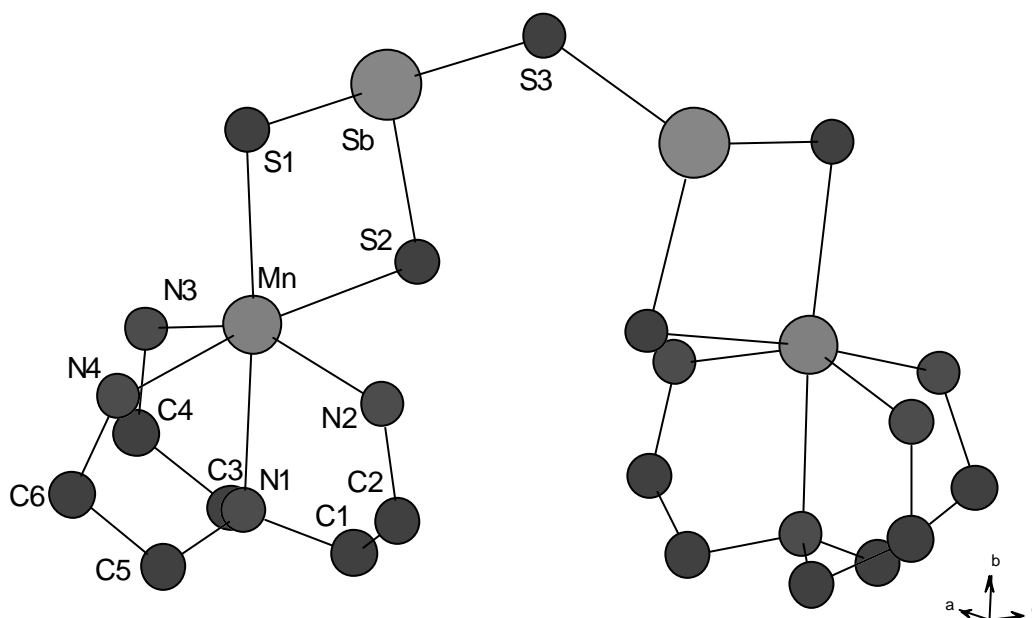


Figure 1. Crystal structure of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (**1**) with labeling. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The Sb atom has short bonds to three S atoms forming the well known SbS_3 trigonal.^{1-6,8-10,27-37} The S(3) atom is located on a two-fold axis and the two SbS_3 pyramids are connected via this S atom forming the unusual tetradentate $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ anion. We note that the $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ anion was observed in only few compounds,^{1,2,37-39} but never acting in such a manner as a multi-dentate ligand. The other four S atoms of the anion are bound to the two Mn atoms forming two four-membered MnSbS_2 rings which are almost coplanar to each other (mean deviation from least-squares plane: 0.0331 Å; angle between the planes: 0.8°). We note that four-membered MnSbS_2 rings are rare and only few examples exist.^{1,2,8,30}

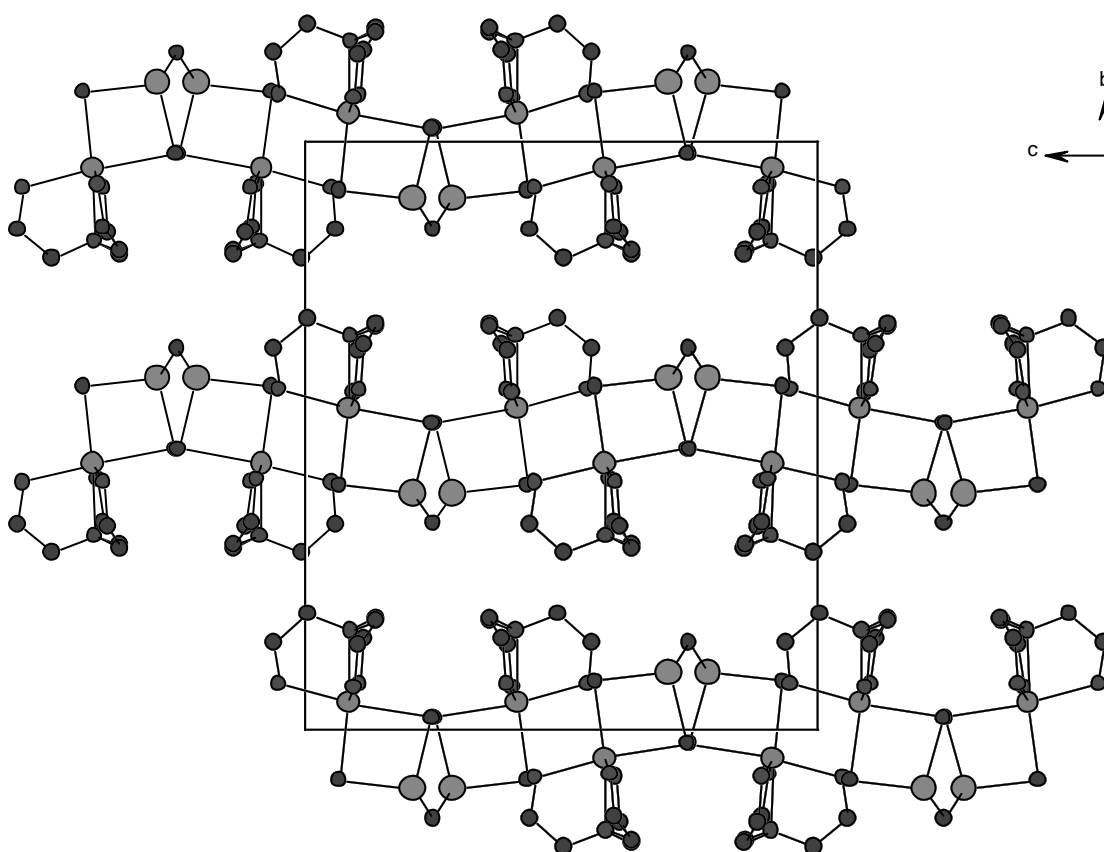


Figure 2. Arrangement of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ in the structure. H atoms are omitted for clarity.

The Mn-N bonds vary between 2.250 (3) and 2.341 (8) Å. The longer bonds are in *trans* position to the Mn-S bonds. The Mn-S distances range from 2.5006 (9) to 2.7036 (8) Å. The S(1) atom is within the distorted rectangular plane of the octahedron and the elongation of the

Mn-S(1) bond is due to sterical requirements (Table 2, Fig. 1). A shorter Mn-S(2) distance would lead to strong repulsive interactions between N(2)H2...S(2) which is energetically not favorable.

The Sb-S distances between 2.3589 (7) and 2.4725 (5) Å are similar with the data for SbS₃ units reported in the literature. The S-Sb-S angles are in the typical range from 98.07 (9) to 107.79 (3)°. A highly interesting feature of the anion is the very large Sb-S(3)-Sb(a) angle of 134.06 (5)° (Fig. 1). Normally, the angles around S atoms are in the range from 90 to 110°. A detailed analysis of the geometry demonstrates that an angle about S(3) which is in the typical range would bring the two Mn(tren) units too close together. We note that the actual geometry yields a short intramolecular H...S distance of 2.541 Å (N(2)H2...S(2a), angle 154.34°). The [Mn(tren)]₂Sb₂S₅ molecules are stacked onto each other along [100] and due to the glide plane the orientation of neighbored rods shows an up-down alternation along [001] (see Fig. 2). Between adjacent molecules intermolecular H...S separations ranging from 2.582 to 3.018 Å indicate hydrogen bonding.

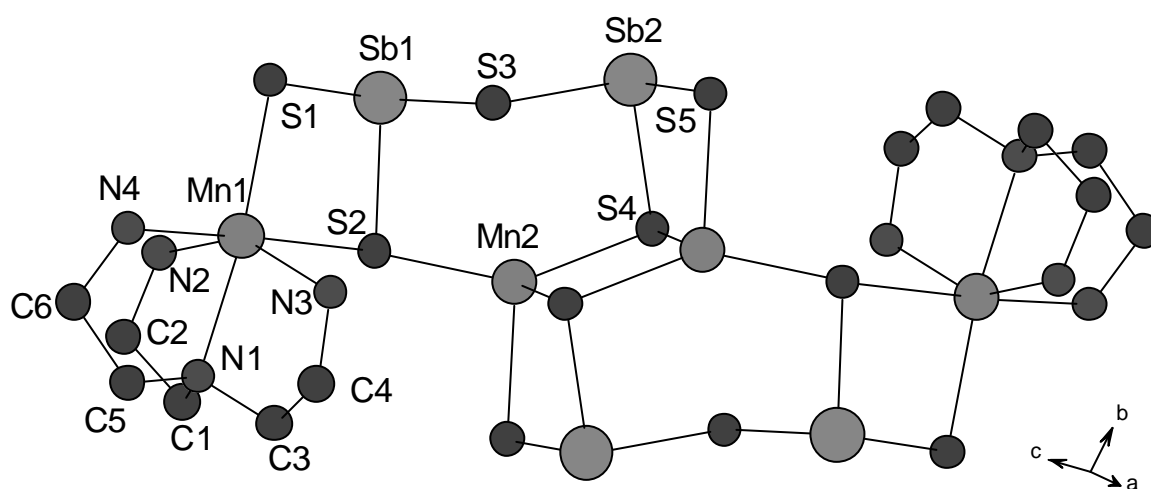


Figure 3. Crystal structure of [Mn(tren)]₂Mn₂Sb₄S₁₀ (**2**) with labeling. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The amine-poorer compound $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ (**2**) crystallizes in the triclinic space group P-1 with one formula unit in the unit cell. Two crystallographically independent Mn, two Sb and five S atoms are found (Fig. 3 and Table 2). Mn(1) is coordinated by four N atoms of the tren ligand and two S atoms of the anion being in a distorted octahedral environment, $\text{Mn}(1)\text{N}_4\text{S}_2$ (Fig. 3). The Mn(2) atom is surrounded by four S atoms forming a distorted tetrahedron, $\text{Mn}(2)\text{S}_4$. The two Sb atoms form typical SbS_3 trigonal pyramids. The structure of **2** is formed by the interconnection of these primary building units. The $\text{Sb}(1)\text{S}_3$ unit shares a common edge with the $\text{Mn}(1)\text{N}_4\text{S}_2$ octahedron to form an almost planar four-membered ring $\text{Mn}(1)\text{Sb}(1)\text{S}_2$ (mean deviation from the best plane: 0.0137 Å). Further condensation of the $\text{Sb}(1)\text{S}_3$ unit occurs via common corners with the $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ pyramid and the $\text{Mn}(2)\text{S}_4$ tetrahedron. In addition, the $\text{Mn}(2)\text{S}_4$ tetrahedron and the $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ pyramid have a common corner (S(4)) yielding a puckered six-membered heteroring ($\text{Mn}(2)\text{Sb}_2\text{S}_3$). The remaining part of the structure is generated by the center of inversion and three further four-membered rings are formed. The mean deviation from the best plane for $\text{Mn}(2a)\text{Sb}(2)\text{S}_2$ is 0.1511 Å. The angle between $\text{Mn}(1)\text{Sb}(1)\text{S}_2$ and $\text{Mn}(2a)\text{Sb}(2)\text{S}_2$ is about 76.7°.

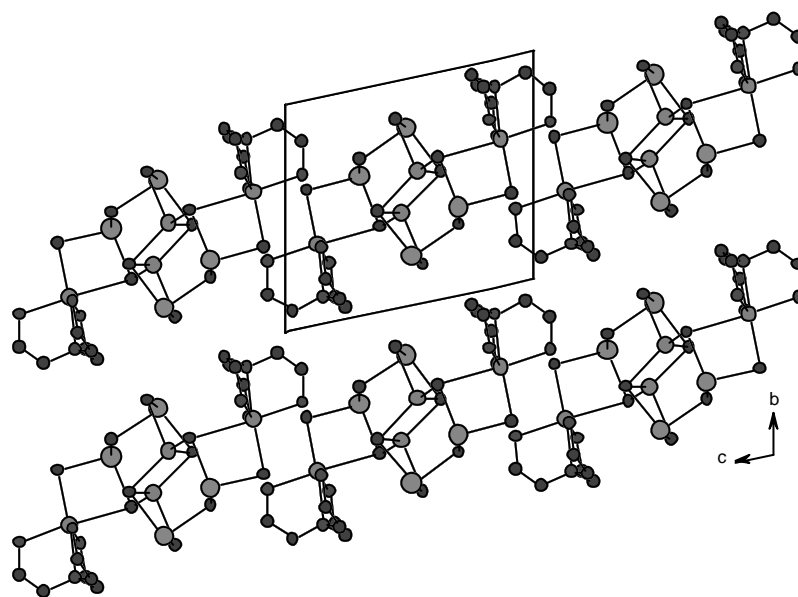


Figure 4. Arrangement of the $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ molecules in the structure. The H atoms and disordered C atoms are omitted for clarity.

Some special features of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ should be highlighted here: The S(2) atom is connected to three metal atoms (two Mn and one Sb). Five four-membered and a six-membered hetero-ring are essential parts of the structure. In addition, neglecting the organic ligands the structure consists of a $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]$ core formed by the interconnection of the MnS_4 tetrahedra and the SbS_3 pyramids. This core may be viewed as a complex tetradentate ligand which is bound to two further Mn^{2+} ions and such a manganese(II)-thioantimonate(III) core is very unusual and was never reported before.

The Mn-N bond lengths range from 2.243 (2) to 2.326 (2) Å with the longer bonds being in *trans* position to the Mn-S bonds. The Mn(1)-S distances are very different: 2.4805 (9) Å for Mn(1)-S(1) and 2.836 (1) Å for Mn(1)-S(2). The S(2) atom is located in the distorted rectangular plane of the octahedron, and a shorter Mn(1)-S(2) bond has several consequences. The interatomic separation between S(2) and N(2) would be shortened leading to repulsive interactions, and the Mn(2)-S(2) bond length would be enlarged weaken this bond (Table 2, Fig. 3). The Mn(2)-S bonds with distances (2.4693 (9) - 2.569 (1)) are similar with the reported distances for interconnected MnS_4 tetrahedra.⁴⁰⁻⁴² The $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ molecules are stacked along [001] in a way that a layer-like arrangement is formed (Fig. 4). Several relatively short intermolecular S...N separations may be regarded as weak hydrogen interactions (N-H...S distances between 2.501 and 2.787 Å). The Sb-S bond lengths are between 2.365 (1) and 2.4831 (1) Å with S-Sb-S angles ranging from 91.73 (4) to 97.19 (4)° both being in agreement with the data reported in the literature.

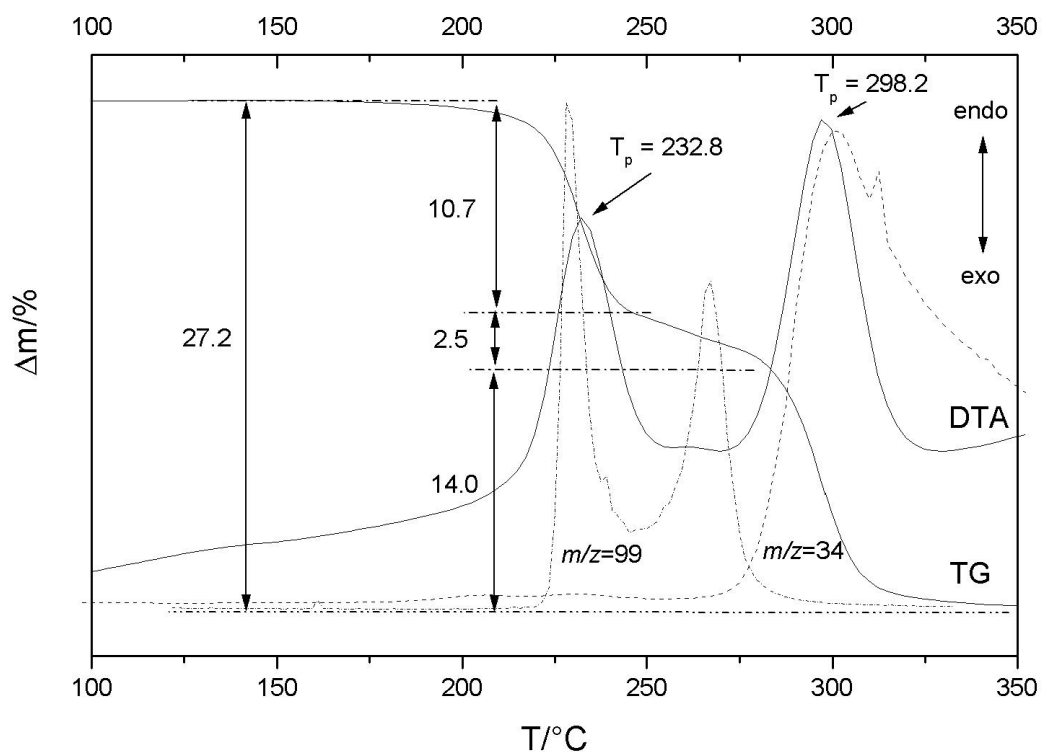


Figure 5. DTA, TG and MS curves for $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (T_p = peak temperature; $m/z = 34$ (H_2S); $m/z = 99$ (tren)).

Thermoanalytical investigations. On heating compound **1** at 4 K/min to 350 °C two strong endothermic events are observed at peak temperatures of about $T_{p1} = 233$ and $T_{p2} = 298$ °C in the DTA curve. They are accompanied by three steps in the TG curve (Fig. 5). The total mass loss amounts to 27.2 %. In the grey residue elemental Sb, Sb_2S_3 and MnS were identified with XRD. Small amounts of organic residue were also found (CHN_{sum} : 2.7 %). The mass change during the first step suggests that the tren molecule is emitted in a well-defined way. To support this assumption MS spectra were measured simultaneously during the thermal decomposition reactions. In agreement with our assumption up to 270 °C the fragment of tris(2-aminoethyl)amine ($m/z = 99$) could be detected. To acquire more information about this well defined emission of one tren molecule in another run the DTA-TG experiment was stopped after the first step. The X-ray powder pattern of the green colored intermediate

showed the reflections of compound **2** together with some weak reflections of elemental Sb. According to the MS data during the second decomposition tren as well as H₂S are released (Fig. 5). Therefore we suggest that [Mn(tren)]₂Sb₂S₅ decomposes during the first step in the following way: $2 [\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \rightarrow [\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10} + 2 \text{tren}$. An interesting structural aspect is that the structure of **2** can be decomposed into two fragments with composition [Mn(tren)]MnSb₂S₅ of compound **1** by removing the tren ligand around one Mn atom.

Figure 6 shows the thermal decomposition of [Mn(tren)]₂Mn₂Sb₄S₁₀ at 4 K/min until 350 °C. One strong endothermic event occurs at $T_p = 307$ °C. The experimental mass loss of 21.3 % is in agreement with that expected for the removal of both tren ligands ($-\Delta m(\text{tren})_{\text{theo}} = 22.2$ %).

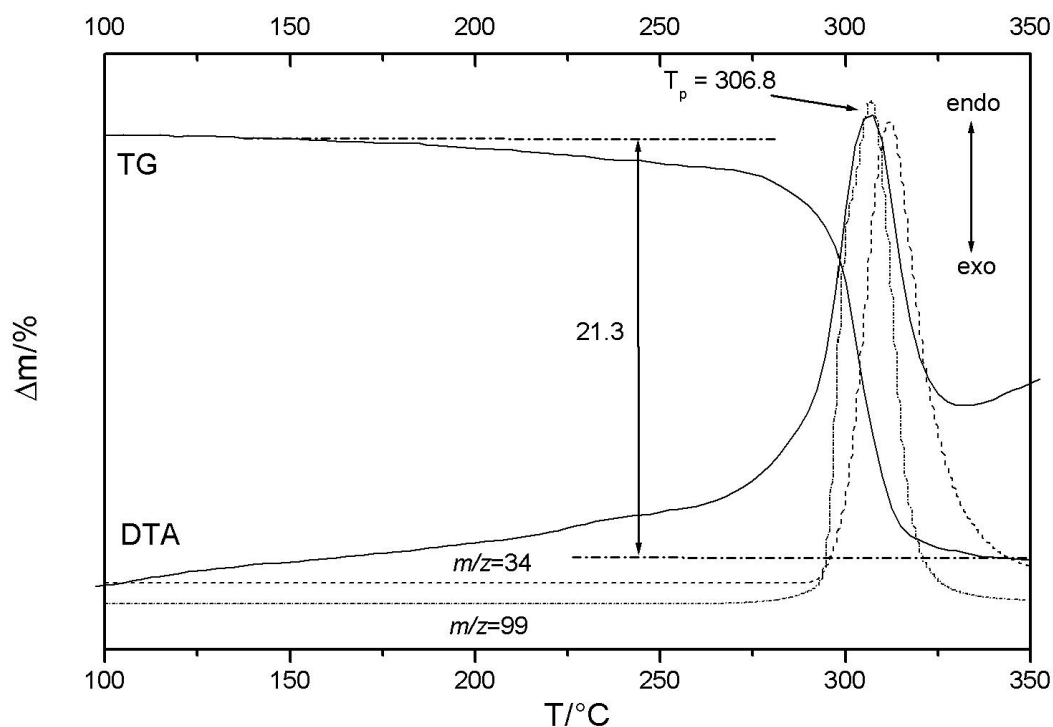


Figure 6. DTA , TG and MS curves for [Mn(tren)]₂Mn₂Sb₄S₁₀ (T_p = peak temperature; $m/z = 34$ (H₂S); $m/z = 99$ (tren)).

Additional mass spectroscopy demonstrates that the thermal decomposition of **2** is accompanied by the emission of tren and H₂S. In the grey residue elemental Sb, Sb₂S₃ and MnS could be identified with XRD and small amounts of organic residues were also found (CHN_{sum}: 2.4 %). Formally, the reaction can be described as: [Mn(tren)]₂Mn₂Sb₄S₁₀ → 4 MnS + 3 Sb + 1 Sb₂S₃ + 3 H₂S + 2 tren. We want to stress here that the thermal decomposition is complex due to redox reactions leading to the formation of elemental Sb.

Synthetic Aspects. Based on the results of the thermal decomposition reaction of compound **1** the amine-poorer compound [Mn(tren)]₂Mn₂Sb₄S₁₀ (50 mg; 0.038 mmol) was used as the source in a solvothermal synthesis applying 2 mL of tren and heating the mixture at 140 °C. After 14 days compound **1** was obtained in a good yield as a crystalline powder besides an unknown crystalline product.

Density-Functional Calculations. The obtained structure of [Mn(tren)]₂Sb₂S₅ from DFT calculations is shown in Figure 7, right and key structural parameters are compared to experiment in Table 3. The overall structure calculated with DFT is quite similar to the experimentally determined one (Figure 7, left). Bond lengths of the Mn₂Sb₂S₅ subunit are in general obtained about 0.1 Å too long, which is not unusual for heavy atoms in non-relativistic calculations. In the crystal structure, the two MnSbS₂ planes (MnSbS(1)S(2) and the symmetry related plane in Figure 7) are planar and parallel to each other, resulting in an effective C₂ symmetry of the molecule (vide supra). In contrast, the calculated structure is only of C₁ symmetry (Experimental Section). This is due to the formation of new hydrogen bridges in the gas phase as indicated in Table 3, that lead to a distortion of the structure.

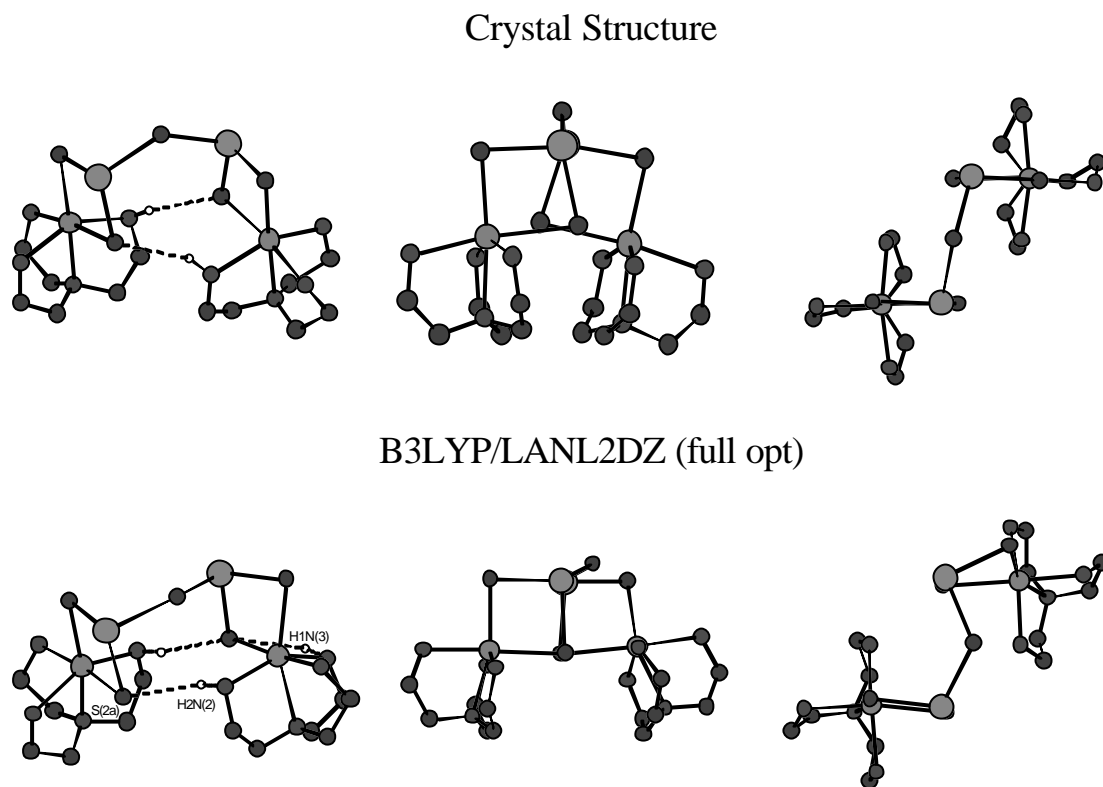


Figure 7. Comparison of the crystal structure (top) and the fully optimized structure (B3LYP/LANL2DZ) (bottom) of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$. Hydrogen atoms involved in hydrogen bridges are shown as white spheres; all others are omitted for clarity.

In particular, the Mn(a)Sb(a)S(1a)S(2a) square is somewhat distorted from planarity, allowing the H2N(2)-S(2a) bridge to become extremely short (only 2.36 Å). This leads to a more open structure in the calculation (see Figure 7) as compared to experiment. Correspondingly, the Sb-S(3)-Sb(a) angle is reduced from 134° in the crystal structure to 123° in the calculation. This observation leads to the hypothesis that the large value of the Sb-S(3)-Sb(a) angle in compound **1** is related to the steric demand of the coordinated Mn(tren) subunit. To quantitatively estimate the energetics along the Sb-S(3)-Sb(a) coordinate, restricted PES scans have been performed for both the experimental and the calculated structure of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$. Importantly, the PES for the crystal structure presented in Figure 8 shows that an Sb-S(3)-Sb(a) angle of 130° to 140° represents the actual energy

minimum along this coordinate when all other geometric parameters are fixed. This is in very good agreement with the experimental value of 134° . Furthermore, the energy required for an enlargement of this angle to even 150° is still below 10 kcal/mol, which shows that this is an energetically soft coordinate. A decrease of the Sb-S(3)-Sb(a) angle below 130° is very unfavorable due to steric interactions between the two Mn(tren) subunits. The PES for the optimized structure is qualitatively identical (Figure 8), but the minimum is shifted to 123° in accordance with the more open geometry of the complex. In order to further explore the relationship between the Sb-S(3)-Sb(a) angle and the steric demand of the coordinated metal fragment, calculations have been performed on smaller, hypothetical systems. Geometry optimization of the sterically less crowded model $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ leads to an overall structure that is comparable to $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$, but with an Sb-S-Sb angle of only 113° . This further supports the conclusion that the large value of the Sb-S-Sb coordinate in $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ is due to steric strain. It also shows that the overall geometric structure of $[\text{TM}(\text{L})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ complexes (TM = transition metal; L = ligand(s)) as shown in Figure 7 is independent of the paramagnetism of Mn(II). The obtained structure of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ shows severe distortions due to strong hydrogen bonds between the terminal (negatively charged) sulfur atoms of the $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ subunit and NH_3 groups coordinated to Ni. In order to further explore this point, calculations have been performed on the model $[\text{Ni}(\text{tma})_2]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (tma = trimethylamine), where no such hydrogen bonds can be formed. Indeed, this leads to a much more open structure where the $\text{Ni}(\text{tma})_2$ subunits are rotated away from each other and the Sb-S-Sb angle decreases further to 103° .

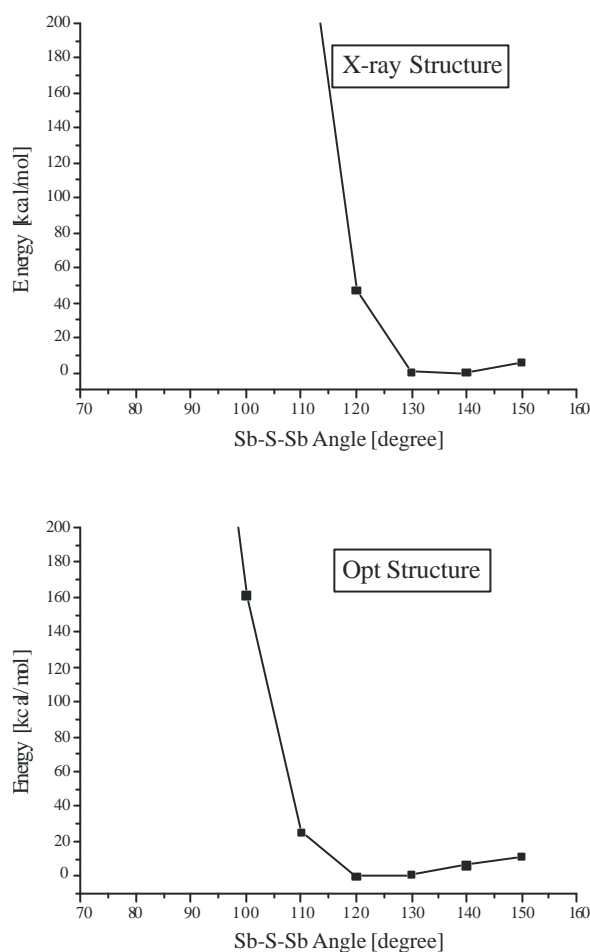


Figure 8. Potential Energy Surface (PES) Scans along the central Sb-S-Sb angle of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ for the crystal structure (top) and the fully optimized structure (bottom).

Conclusions

The major aim of our work is the understanding of the influence of different parameters which determine the product formation under solvothermal conditions. In addition, structure-property relation is another important part of our investigations. The final goal of the work is the optimization of the syntheses to reach a state where a more directed synthesis of thioantimonates(III) is possible. In the present paper we demonstrated that the solvothermal route allows the preparation of $\text{TM}^{\text{n}+}$ containing thioantimonates(III). Furthermore, we showed that the directed thermal decomposition of a suitable precursor material like $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ is a new synthetic approach in the thioantimonate(III) chemistry. It must be noted that normally the starting thioantimonates(III) are fully destroyed during such thermal

reactions. Hence, the observation that a well crystallized new compound is formed applying the directed thermal decomposition is unique in the field of thioantimonate(III) chemistry. In further experiments we presented evidences that the product of the thermal reaction can be used as a starting material for the synthesis of thioantimonate(III) compounds. In the present case the solvothermal treatment of $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ with tren leads to a full conversion into the starting compound $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$. This is the first example that even complex thioantimonates(III) can be used as sources for the synthesis of new compounds. Further experiments are under way to find suitable new starting compounds for the synthesis of thioantimonates with a high Mn:Sb ratio.

In the theoretical calculations using crystal structures of several $[\text{TM}(\text{L})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ complexes (vide supra) evidences are presented that the structure obtained for $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ represents a general structural motif for such $[\text{TM}(\text{L})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ systems. This is due to the formation of strong hydrogen bonds, which form a bridge between a Mn(tren) unit and an opposed sulfur.

Acknowledgements. The work has been supported by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). We also thank Inke Jeß for the acquisition of the single crystal data and Jan Greve for the thermal measurements.

Supporting Information Available: Tables of atomic coordinates, isotropic and anisotropic displacement parameters, full bond lengths and angles including details of the structure determination. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Bensch, W.; Schur, M. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 1149.
- (2) Schur, M.; Bensch, W. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1.
- (3) Bensch, W.; Näther, C.; Stähler, R. *Chem. Commun.* **2001**, 477.
- (4) Stähler, R.; Näther, C.; Bensch, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835.
- (5) Stähler, R.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1657.
- (6) Stähler, R.; Näther, C.; Bensch, W. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2001**, *57*, 26.
- (7) Schaefer, M.; Engelke, L.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1912.
- (8) Schaefer, M.; Bensch, W. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1135.
- (9) Kiebach, R.; Bensch, W.; Hoffmann, R.-D.; Pöttgen, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 532.
- (10) Stähler, R.; Bensch, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073.
- (11) Näther, C.; Wriedt, C. M.; Jeß, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 394.
- (12) Näther, C.; Jeß, I.; Studzinski, H. *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 997.
- (13) Näther, C.; Jeß, I. *Monatsh. Chem.* **2002**, *132*, 897.
- (14) Näther, C.; Jeß, I. *J. Solid State Chem.* **2002**, *169*, 103.
- (15) Sheldrick, G. M. *SHELXS-97; Program for Crystal Structure Determination*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (16) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97; Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (17) Stoe & Cie, *X-Red32 V 1.11 Software*; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 1998.
- (18) Stoe & Cie, *X-Shape V 1.03 Software*; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 1998.
- (19) Stoe & Cie, *IPDS Program Package*, V. 2.89, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 1998.

- (20) a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372; c) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- (21) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98 Rev. A.11*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 2001.
- (22) Dunning, T. H., Jr.; Hay, P. J.; Schaefer, III., H. F., Ed.; Plenum: New York, 1976.
- (23) a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270 and 299; b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
- (24) Sime, R. J.; Dodge, R. P.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Inorg. Chem.* **1971**, 3, 537.
- (25) Ciampolini, M.; Nardi, N. *Inorg. Chem.* **1966**, 1, 41.
- (26) Ellermeier, J.; Bensch, W. *Trans. Met. Chem.* **2002**, 27, 763.
- (27) Wang, X.; Liebau, F. *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 385.
- (28) Powell, A. V.; Paniagua, R.; Vaqueiro, P.; Chippindale, A. M. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1220.
- (29) Powell, A. V.; Boissiere, S.; Chippindale, A. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4192.
- (30) Pfitzner, A.; Kurowski, D. *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 373.

- (31) Powell, A. V.; Boissière, S.; Chippindale, A. M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 182.
- (32) Sheldrick, W. S.; Häusler, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 105.
- (33) Oliver-Fourcade, J.; Izghouti, L.; Philippot, E. *Rev. Chim. Min.* **1981**, *18*, 207.
- (34) Graf, H. A.; Schäfer, H. *Z. Naturforsch.* **1972**, *27b*, 735.
- (35) Cordier, G.; Schäfer, H. *Rev. Chim. Min.* **1981**, *18*, 218.
- (36) Dörrscheidt, W.; Schäfer, H. *Z. Naturforsch.* **1981**, *86b*, 410.
- (37) Skowron, A.; Brown, I. D. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 531.
- (38) Smith, P. P. K.; Hyde, B. G. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1983**, *39*, 1498.
- (39) Stähler, R.; Bensch, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2518.
- (40) Bronger, W.; Böttcher, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *390*, 1.
- (41) Bronger, W.; Balk-Hardtdegen, H.; Schmitz, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *574*, 99.
- (42) Bronger, W.; Böhmer, M.; Schmitz, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 6.

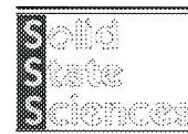
3.3 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl-amin})_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12})]$

Das neue Thioantimonat(III) $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ wurde unter solvothermalen Bedingungen aus den Elementen Mn, Sb und S in einer wäßrigen tren-Lösung (5 ml, 70%) als orange Polyeder erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, $a = 11.787(2) \text{ \AA}$, $b = 11.914(2) \text{ \AA}$, $c = 12.842(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.95(3)^\circ$, $\beta = 103.19(3)^\circ$, $\gamma = 116.05(3)^\circ$, $V = 1452.4(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$ (Kap. 10.4). Die Kristallstruktur wird durch verzerrte MnN_4S_2 -Oktaeder, MnS_4 -Tetraeder und SbS_3 -Pyramiden aufgebaut, welche durch gemeinsame Ecken und Kanten miteinander verknüpft sind. Im Zentrum der Struktur wird eine hetero-metallische $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]$ -Einheit gebildet, welche erstmals in Thioantimonaten beobachtet wird. Die $[\text{Mn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen sind an der Peripherie der hetero-metallischen Einheit lokalisiert und über zwei S-Atome an den $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]$ -Core gebunden. Interessante Merkmale dieser Neutralverbindung sind ungewöhnlich aufgeweitete Mn-S-Mn-Winkel. Wahrscheinlich bewirken abstoßende Wechselwirkungen zwischen den $\text{Mn}(\text{tren})$ -Subeinheiten und den MnS_4 -Tetraedern diese Aufweitung. Weitere interessante Strukturmerkmale sind MnSbS_2 -Heteroringe und ein $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ -Heteroring im Zentrum des Moleküls.

Die thermische Zersetzung erfolgt in einem Schritt bei einer Peaktemperatur $T_p = 287^\circ\text{C}$. Der einstufige Massenabbau beträgt 33.5%. Im schwarzen Abbauprodukt konnten MnS , Sb_2S_3 und elementares Sb mit Pulverröntgenbeugung identifiziert werden. Die Bildung dieser drei Produkte deutet auf einen komplizierten Redox-Prozeß bei dem thermischen Abbau hin.

Available online at www.sciencedirect.com

Solid State Sciences 5 (2003) 1135–1139

www.elsevier.com/locate/ssscc

Solvothermal synthesis, crystal structure and properties of $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ containing the new hetero-metallic $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]$ core

Michael Schaefer, Christian Näther, Wolfgang Bensch*

Institute of Inorganic Chemistry, Universität Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany

Received 4 February 2003; received in revised form 26 March 2003; accepted 1 April 2003

Abstract

The novel thioantimonate(III) $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ was synthesised under solvothermal conditions by reacting Mn, Sb and S in an aqueous solution of tren (= tris(2-aminoethyl)amine). In the structure MnS_4 tetrahedra and SbS_3 pyramids are linked via common corners and edges to form a new hetero-metallic $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]$ core. The $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]^{2+}$ cations are located at the periphery of the core and are bound to the $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]$ unit via two S atoms. Interesting features of the structure are two large angles around S atoms connecting neighboured MnS_4 tetrahedra. The competition between interatomic bonding interactions and steric requirements are responsible for this observation. The thermal decomposition proceeds in one step involving a complex redox reaction.

© 2003 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

Keywords: Thioantimonate; Solvothermal synthesis; Crystal structure; Thermal behaviour

1. Introduction

Syntheses of thioantimonate(III) moieties with large cavities are best done using organic molecules as structure directing molecules and about 50 different thioantimonates(III) exhibiting different degrees of condensation and dimensionalities were reported in the literature [1–6]. The incorporation of TM ions (TM = transition metal) into the anionic Sb_xS_y framework should enhance the structural diversity as well as the physico-chemical properties. For the syntheses of the thioantimonates(III) amines are applied which often coordinate to the TM thus forming isolated $\text{TM}(\text{amine})_2^{n+}$ complexes and $\text{Sb}_x\text{S}_y^{m-}$ units. To prevent the formation of TM free thioantimonate(III) anions an amine must be chosen which leaves one or two coordination sites free at the TM ion enabling bond formation to the Sb_xS_y network. A good candidate is the tetradentate ligand tris(2-aminoethyl)amine (tren) which coordinates different transition metal ions [7–9]. Recently, we demonstrated that TM cations can be integrated into the thioantimonate(III) network using tren as the amine [10,11]. During our con-

tinuing work in the field of the syntheses of TM containing thioantimonates(III) the compound $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ with the new and unusual $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]$ core was obtained. The present contribution reports the synthesis, the crystal structure and the thermal properties of this new compound.

2. Experimental

2.1. Synthesis

Orange-coloured squares of $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ were synthesised from elemental Mn (54.9 mg; 1 mmol), Sb (121.76 mg; 1 mmol) and S (80 mg; 2.5 mmol) in an aqueous solution of 70% tren (5 ml; 23.4 mmol). The mixture was heated to 140 °C for 7 days in a Teflon-lined steel autoclave (~ 30 ml) and cooled within 3 h to room temperature. The product was filtered off, washed with acetone and stored under vacuum. The yield based on Mn is about 35%. Besides the title compound an unknown amorphous phase and crystalline Sb were observed. We are currently investigating whether the compound is obtained applying a stoichiometric educt ratio and whether the sample crystallises changing the temperature. C, H, N, S analysis: found: C: 15.6%; H: 4.0%;

* Corresponding author.

E-mail address: wbensch@ac.uni-kiel.de (W. Bensch).

N: 12.1%; S: 21.3%; calc.: C: 16.1%; H: 4.1%; N: 12.6%; S: 21.5%.

2.2. Crystallography

The data were collected with a Enraf-Nonius CAD-4-circle-diffractometer. The structure was solved with direct methods using SHELXS-97 [12] and structure refinement performed against F^2 using SHELXL-97 [13]. The data were corrected for absorption effects using Psi-scan reflections. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were positioned with idealised geometry and refined with individual isotropic displacement parameters using the riding model. Crystal data and results of the structure refinement as well as lists with atomic coordinates and bond lengths and angles are found in Tables 1, 2 and 3.

The supplementary material has been sent to the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, as supplementary material No. CCDC 197352 and can be obtained by contacting the CCDC (quoting the article details and the corresponding CCDC number).

2.3. Thermoanalytical measurements

Thermal properties of the compound were investigated using the DTA/TG-device STA-409CD from Netzsch. The sample was heated under a dynamic nitrogen atmosphere

Table 1
Technical details of data acquisition and some refinement results for $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$

Crystal system	triclinic
a (Å)	11.787(2)
b (Å)	11.914(2)
c (Å)	12.842(3)
α (deg)	103.95(3)
β (deg)	103.19(3)
γ (deg)	116.05(3)
V (Å ³)	1452.4(5)
Space group	$P-1$
Z	1
Calc. density (g cm ⁻³)	2.042
Crystal colour	orange
Crystal size (mm)	0.2 × 0.2 × 0.3
μ (mm ⁻¹)	3.554
$F(000)$	874
Scan range	6° ≤ 2 θ ≤ 60°
Index range	0 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 15 -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	8501
Independent reflections	8119
R_{int}	0.0107
Temperature (K)	298
Min/max transmission	0.4258/0.5147
Refl. with $F_0 > 4\sigma(F_0)$	6661
Number of parameters	298
R_1 for $F_0 > 4\sigma(F_0)$	0.0276
wR_2 for all reflections	0.0670
GoF	1.057

in an Al₂O₃ crucible (heating rate: 4 °C min⁻¹, temperature range: 50 to 350 °C, mass: 18.1 mg, flow-rate: 75 ml min⁻¹, N₂ purity: 5.0). All measurements were corrected for buoyancy and current effects. DTA-TG-MS measurements were performed simultaneously using the STA-409CD device (Netzsch, Skimmer coupling, QMA 400 mass spectrometer from Balzers, max. 512 amu). The measurements were performed under a flowing He atmosphere (heating rate: 4 °C min⁻¹, temperature range: 50 to 350 °C, mass: 20.5 mg, flow-rate: 75 ml min⁻¹, He purity: 4.6).

2.4. X-ray powder diffractometry

The X-ray powder patterns were recorded on a STOE Stadi-P diffractometer (Cu- $K_{\alpha 1}$ radiation, $\lambda = 1.540598$ Å) in transmission geometry.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

In the structure of the title compound $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ three crystallographically independent Mn, two Sb and six S atoms are found (Fig. 1 and Table 2). Mn(1) and Mn(2) are both coordinated by four N atoms of a tren ligand and two S atoms of the anion yielding distorted octahedral environments, Mn(1,2)N₄S₂ (Fig. 1). Note that tetracoordinated tren complexes (and its derivatives) of transition metals have been known for a long time and have been intensively studied [14,15]. The Mn(3) atom is in a distorted tetrahedral environment of four S atoms (Mn(3)S₄). The two Sb atoms have short bonds to 3 S atoms to form the well known SbS₃ trigonal pyramids [16–18]. The structure of the title compound is constructed by the interconnection of these primary units. The Sb(1)S₃ unit shares a common edge (S(1), S(2)) with the Mn(1)N₄S₂

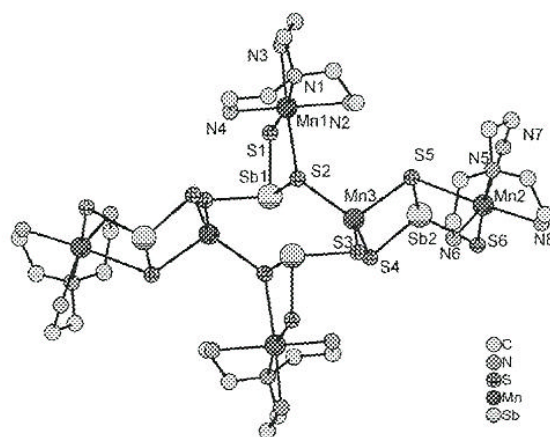


Fig. 1. Crystal structure of $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ (hydrogen atoms are omitted for clarity).

Table 2

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$. Estimated standard deviations are given in parentheses. The equivalent isotropic displacement parameter is defined as one third of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Sb(1)	6482(1)	7278(1)	−245(1)	33(1)
Sb(2)	10 236(1)	8071(1)	3572(1)	37(1)
Mn(1)	5425(1)	8901(1)	1574(1)	26(1)
Mn(2)	9545(1)	7052(1)	5812(1)	33(1)
Mn(3)	6889(1)	5945(1)	2054(1)	33(1)
S(1)	6932(1)	9578(1)	472(1)	33(1)
S(2)	5373(1)	6566(1)	1046(1)	28(1)
S(3)	5493(1)	3708(1)	1999(1)	58(1)
S(4)	8939(1)	6260(2)	1708(1)	71(1)
S(5)	8299(1)	7689(1)	4119(1)	32(1)
S(6)	11 195(1)	7248(1)	4847(1)	36(1)
N(1)	3836(3)	8444(3)	2467(3)	43(1)
C(1)	4374(8)	8594(9)	3657(6)	41(2)
C(2)	5496(10)	8290(9)	3784(7)	39(2)
C(1')	4471(9)	7991(8)	3372(6)	42(2)
C(2')	5951(9)	9046(10)	4098(6)	44(2)
N(2)	6636(3)	9310(3)	3408(2)	41(1)
C(3)	3563(5)	9542(5)	2673(5)	76(2)
C(4)	4789(4)	10 899(4)	2994(4)	53(1)
N(3)	5405(4)	10 841(3)	2145(3)	50(1)
C(5)	2611(4)	7138(4)	1613(4)	60(1)
C(6)	2191(4)	7144(5)	425(4)	67(1)
N(4)	3349(3)	7728(3)	93(2)	48(1)
N(5)	8050(3)	6769(3)	6794(3)	47(1)
C(7)	6689(4)	5713(4)	5887(4)	56(1)
C(8)	6662(4)	4514(4)	5173(3)	53(1)
N(6)	7787(3)	4909(3)	4769(2)	40(1)
C(9)	8093(4)	8078(4)	7182(4)	56(1)
C(10)	9504(4)	9253(4)	7749(4)	54(1)
N(7)	10 299(3)	9192(3)	7022(2)	38(1)
C(11)	8431(5)	6406(5)	7739(4)	61(1)
C(12)	9322(6)	5855(5)	7678(4)	78(2)
N(8)	10 412(4)	6525(4)	7280(3)	69(1)

octahedron yielding the four-membered ring Mn(1)Sb(1)S₂. In addition, Sb(1)S₃ and Mn(3)S₄ are joined by a common corner (S(2)). The Mn(3)S₄ tetrahedron is connected to the Sb(2)S₃ pyramid by a common edge (S(4), S(5)) to form another four-membered ring (Mn(3)Sb(2)S₂). Two S atoms of the Sb(2)S₃ unit are bound to the Mn(2) atom yielding the third heteroring (Mn(2)Sb(2)S₂) in the structure and completing the asymmetric part of the structure. The remaining part of the structure is generated by the center of inversion. Some special features of the structure should be highlighted here. The atoms S(2) and S(5) connect three metal atoms (two Mn and one Sb). Furthermore, to the best of our knowledge four-membered MnSbS₂ heterorings were observed only in a few cases [19–21]. Finally, in the central part of the structure a Mn₂Sb₂S₄ heteroring is found adopting a distorted chair conformation. The ring has a diameter of about 6.72×3.62 Å. Neglecting the organic part of the structure a $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]^{8-}$ anion is formed by the interconnection of the MnS₄ tetrahedra and the SbS₃ pyramids. Such a complex manganese(II)-thioantimonate(III) anion was never reported before.

The Mn(1)–N distances vary between 2.262(3) and 2.346(3) Å and the Mn(2)–N distances range from 2.246(3)

to 2.347(3) Å. These values are in good agreement with those reported in the literature [19,20,22]. The Mn(1)–S(1) and Mn(1)–S(2) distances of 2.500(1) and 2.669(1) Å are very different and for Mn(2) the difference between the shorter and longer Mn(2)–S bond is even larger (Mn(2)–S(6): 2.492(1) and Mn(2)–S(5): 2.789(1) Å). Using the ionic radii ($r(\text{Mn}^{2+}) = 0.97$ Å, $r(\text{S}^{2-}) = 1.70$ Å) the long Mn(2)–S(5) bond length indicates a weakened interaction. The long Mn–S distances are formed to the S atoms which are each at one apex of the octahedra. Interesting features of the structure are the two large angles Mn(1)–S(2)–Mn(3) of 130.92(5)° and Mn(2)–S(5)–Mn(3) of 119.94(4)°. We note that in compounds with interconnected MnS₄ tetrahedra the Mn–S–Mn angles vary between about 70 and 115° [23–25]. An analysis of the geometry of the cations gives several hints why the Mn(1)–S(2) and Mn(2)–S(5) distances are elongated and why the angles around S(2) and S(5) are so large. For S(2) the shortest contacts to N atoms of the tren ligand and bonded to Mn(1) are 3.315 and 3.389 Å and for S(5) the S···N distances are 3.424 and 3.441 Å. In addition, S(5) is only 3.429 Å apart from N(2) of the tren ligand coordinated to Mn(1). An angle Mn(1)–S(2)–Mn(3) around about 110° requires a movement of S(5) towards N(2) which is

Table 3
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$. Estimated standard deviations are given in parentheses

Sb(1)–S(1)	2.433(1)	Sb(1)–S(2)	2.422(1)
Sb(1)–S(3) ^a	2.409(2)	Sb(2)–S(4)	2.379(2)
Sb(2)–S(5)	2.427(1)	Sb(2)–S(6)	2.413(1)
Mn(1)–S(1)	2.500(1)	Mn(1)–S(2)	2.669(1)
Mn(2)–S(5)	2.789(1)	Mn(2)–S(6)	2.492(1)
Mn(3)–S(2)	2.447(1)	Mn(3)–S(3)	2.412(1)
Mn(3)–S(4)	2.440(1)	Mn(3)–S(5)	2.533(2)
Mn(1)–N(1)	2.346(3)	Mn(1)–N(2)	2.264(3)
Mn(1)–N(3)	2.262(3)	Mn(1)–N(4)	2.269(3)
Mn(2)–N(5)	2.347(3)	Mn(2)–N(6)	2.246(3)
Mn(2)–N(7)	2.275(3)	Mn(2)–N(8)	2.292(3)
S(1)–Sb(1)–S(2)	95.39(4)	S(1)–Sb(1)–S(3) ^a	99.24(5)
S(2)–Sb(1)–S(3) ^a	100.04(4)	S(4)–Sb(2)–S(5)	95.74(5)
S(4)–Sb(2)–S(6)	106.65(5)	S(5)–Sb(2)–S(6)	97.10(3)
S(1)–Mn(1)–S(2)	87.96(4)	S(2)–Mn(3)–S(3)	108.09(5)
S(2)–Mn(3)–S(4)	122.76(4)	S(2)–Mn(3)–S(5)	109.08(4)
S(3)–Mn(3)–S(5)	111.62(5)	S(3)–Mn(3)–S(4)	112.50(6)
S(4)–Mn(3)–S(5)	91.59(5)	S(5)–Mn(2)–S(6)	86.60(3)
Sb(1)–S(1)–Mn(1)	89.27(4)	Sb(1)–S(2)–Mn(1)	85.67(3)
Sb(1)–S(2)–Mn(3)	99.20(3)	Sb(1)–S(3)–Mn(3)	101.88(6)
Sb(2)–S(4)–Mn(3)	87.55(5)	Sb(2)–S(5)–Mn(2)	84.18(3)
Sb(2)–S(5)–Mn(3)	84.45(5)	Sb(2)–S(6)–Mn(2)	91.24(3)
Mn(1)–S(2)–Mn(3)	130.92(5)	Mn(2)–S(5)–Mn(3)	119.94(4)

Symmetry code:

^a $1 - x, 1 - y, -z$.

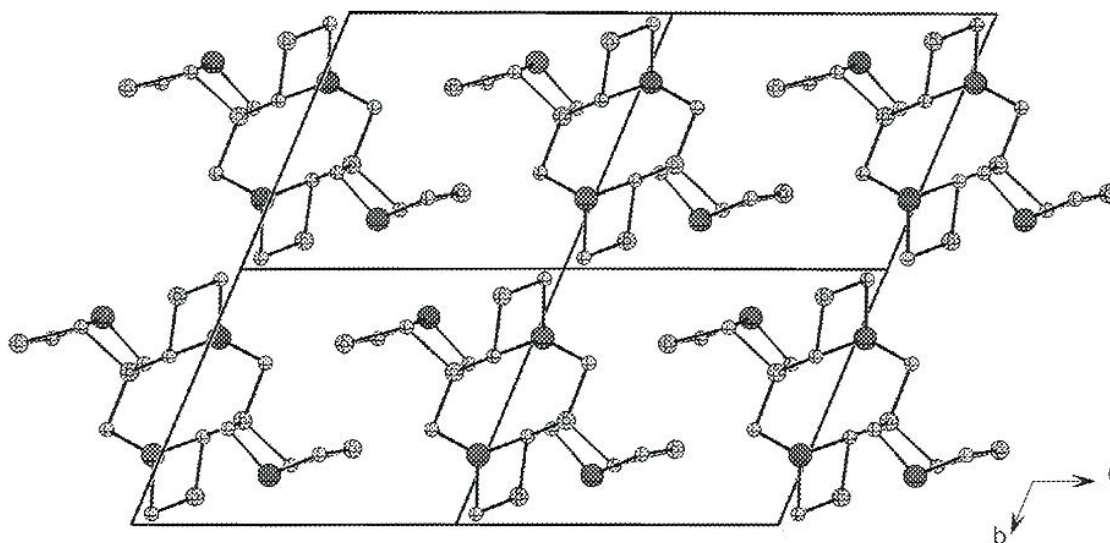


Fig. 2. The arrangement of the molecules of $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ in the crystal structure with view along $[100]$ (the organic ligands are omitted for clarity).

energetically less favourable. Similarly, an angle Mn(2)–S(5)–Mn(3) being in the ‘normal’ range would shorten the S(3)–N(6) separation which increases the repulsive interaction. In summary, a complex pattern of interatomic attractive and repulsive interactions leads to the observed unusual large angles around S(2) and S(5).

For silicates strong deviations of the Si–O–Si angles from the strain free angle of about 140° are accompanied by an enhanced isotropic (U_{eq}) and/or anisotropic displacement

parameter. For S(2) and S(5) the U_{eq} and U_{ij} values are comparable with those of the other atoms. Hence, a straightforward relationship as for silicates is not obvious, and a rigorous analysis of many thioantimonates(III) is required to establish such a relation. The Mn(3)–S bond lengths are between 2.412(1) and 2.533(2) Å being typical for Mn–S bonds in a tetrahedral environment [23–28]. The geometrical constraints discussed above affect also the angles S–Mn(3)–S which scatter from $91.59(5)$ to $122.76(4)^\circ$ over a rather

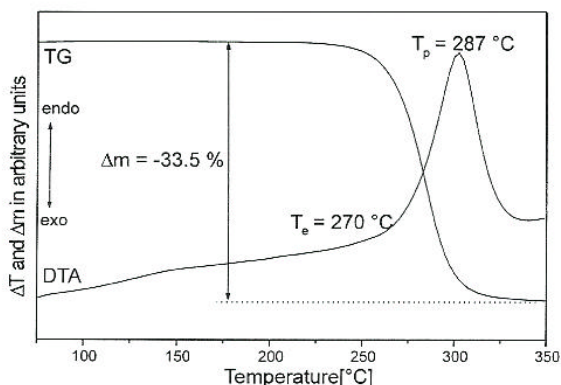


Fig. 3. DTA and TG curves for $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ (T_p = peak temperature, T_e = extrapolated onset temperature).

large range and indicate a significant distortion of the tetrahedron.

The Sb–S bonds are in the range from 2.379(2) to 2.433(1) Å with angles between 95.39(4) and 106.65(5)°. These values are in the typical range found for SbS_3 pyramids [16–20,22,29–32]. The molecules are stacked into rods parallel to [100] giving rise to the formation of pseudo-layers (Fig. 2). The central part of the pseudo-layers is formed by the $\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ assemblies that are encapsulated by the organic ligands. There are no short contacts between neighbouring molecules below about 4.2 Å.

3.2. Thermal properties

The DTA-TG curve is shown in Fig. 3. On heating decomposition of the title compound starts at about 270 °C which is accompanied by one strong endothermic event at $T_p = 287$ °C. The experimental mass loss of 33.5% is in rough agreement with that expected for the removal of the tren ligand ($-\Delta m(\text{tren})_{\text{theo}} = 32.8\%$). Further investigations with mass spectroscopy show that the organic part (fragments of tren: $m/z = 18, 99$) as well as H_2S ($m/z = 34$) are emitted during the thermal reaction. In the grey residue small amounts of C, H, and N were found (C: 1.6%; H: 0.2%; N: 0.5%; CHN_{sum} : 2.3%). Elemental Sb, Sb_2S_3 and MnS were identified by X-ray powder diffraction. Obviously, the thermal decomposition is more complex involving redox reactions leading to the formation of elemental Sb. Based on the results of X-ray powder diffraction and the MS experiments the decomposition reaction can be described as: $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12} \rightarrow 6\text{MnS} + \text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{S} + \text{organic fragment}$.

4. Conclusion

Here we presented the synthesis and characterisation of a new thioantimonate(III) $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$. The

connection pattern of MnS_4 tetrahedra and SbS_3 pyramids yields as a central structural motif the hetero-metallic $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]$ core. We are currently exploring the possibility to assemble the different building blocks in different ways by systematically changing the experimental conditions. The aim of the work is to enhance the Mn:Sb ratio leading to the formation of compounds with interesting magnetic properties.

Acknowledgements

The work has been supported by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). We also thank I. Jeß for the acquisition of the single crystal data.

References

- [1] G. Cordier, H. Schäfer, *Rev. Chim. Min.* 18 (1981) 218.
- [2] W. Dörrscheidt, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* 36b (1981) 410.
- [3] A.V. Powell, S. Boissiere, A.M. Chippindale, *Chem. Mater.* 12 (2000) 182.
- [4] W.S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 557 (1988) 105.
- [5] J. Olivier-Fourcade, L. Izghouti, E. Philippot, *Revue de Chimie Minérale* 18 (1981) 207.
- [6] H.A. Graf, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* 27b (1972) 735.
- [7] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 41.
- [8] J. Ellermeier, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* 56b (2001) 611.
- [9] J. Ellermeier, R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr. C* 58 (2002) m70.
- [10] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 3073.
- [11] R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 2518.
- [12] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, University Göttingen, 1997.
- [13] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, University Göttingen, 1997.
- [14] R.J. Sime, R.P. Dodge, A. Zalkin, D.H. Templeton, *Inorg. Chem.* 3 (1971) 537.
- [15] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1150.
- [16] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* 111 (1994) 385.
- [17] A.V. Powell, R. Paniagua, P. Vaquero, A.M. Chippindale, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1220.
- [18] A.V. Powell, S. Boissiere, A.M. Chippindale, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 22 (2000) 4195.
- [19] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 1149.
- [20] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* 56b (2001) 79.
- [21] D. Kurowski, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* 215 (2000) 373.
- [22] M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* 57b (2002) 1.
- [23] W. Bronger, H. Balk-Hardtdegen, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 574 (1989) 99.
- [24] W. Bronger, M. Böhmer, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 6.
- [25] W. Bronger, *Angew. Chem.* 78 (1966) 113.
- [26] W. Bronger, U. Hendriks, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 559 (1988) 95.
- [27] F. Mehmed, H. Haraldsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 235 (1938) 193.
- [28] L. Corliss, N. Elliot, J. Hastings, *Phys. Rev. B* 104 (1956) 924.
- [29] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2001) 477.
- [30] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1835.
- [31] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr. Sect. C* 57 (2001) 26.
- [32] R. Stähler, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 1657.

3.4 Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{Diethylentriamin})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

Die Synthese von $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ erfolgte nicht aus den Elementen, sondern als Edukt wurde erstmals die Manganverbindung MnSb_2S_4 verwendet, welche von Pfitzner et al. hergestellt wurde [15]. Nach 14 d Reaktionszeit mit 3 ml einer 100%-igen dien-Lösung (dien = Diethylentriamin) wurden bei einer Reaktionstemperatur von 130°C gelbe Polyeder in hohen Ausbeuten erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 9.722(2) \text{ \AA}$, $b = 16.113(3) \text{ \AA}$, $c = 17.339(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.88(3)^\circ$, $V = 2714.6(9) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ (Kap. 10.12). Die Verbindung ist isostrukturell zu $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, welche von R. Stähler erstmals beschrieben wurde [18]. Die Struktur von $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ wird aus isolierten $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen, welche in der *mer*-Konfiguration vorliegen, und $[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Anionen, welche durch Ecken- und Kantenverknüpfungen der SbS_3 -Pyramiden und SbS_4 -Einheiten aufgebaut werden, gebildet. Die Verknüpfungsmodi der primären SbS -Einheiten führen zur Bildung von Sb_2S_2 -, Sb_4S_4 - und Sb_8S_8 -Ringen. Die Anionen sind zu Schichten in der (010)-Ebene miteinander verknüpft. Die $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und die Wassermoleküle werden unter- und oberhalb der Sb_8S_8 -Ringe gefunden.

Mit dieser Synthese konnte nachgewiesen werden, daß Manganthioantimonate selbst zur Synthese von Thioantimonaten verwendet werden können. Der Einsatz komplexer Quellen wie MnSb_2S_4 bei solvothermalen Synthesen kann zu neuartigen und interessanten Produkten führen, welche aus den Elementen nicht erhalten werden können. Außerdem bietet diese Synthese eine Möglichkeit, die wichtigen, gelösten Spezies, die zur Bildung der finalen Produkte führen, „aufzuspüren und zu identifizieren“. Ein genauer Vergleich der primären Baueinheiten von Edukt und Produkt könnte wichtige Hinweise liefern. Bei der Verbindung MnSb_2S_4 müssen die MnS_6 -Einheiten vollständig aufgelöst worden sein. Zusätzlich wurde die Koordination einiger SbS_3 -Einheiten um ein Schwefelatom erhöht, was zur Bildung von SbS_4 -Gruppen im finalen Produkt führte.

Michael Schaefer,^a Daniel Kurowski,^b Arno Pfitzner,^b Christian Näther^a and Wolfgang Bensch^a

^aInstitut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel, Germany, and ^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg, Germany

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.008 \text{ \AA}$
H-atom completeness 97%
Disorder in solvent or counterion
R factor = 0.028
wR factor = 0.083
Data-to-parameter ratio = 26.6

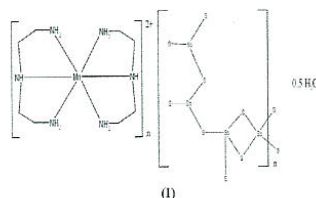
For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

[Tris(2-aminoethyl)amine]manganese(II) heptasulfidotetraantimony(III) hemihydrate

Yellow crystals of the title compound, $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (dien = diethylenetriamine = $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$) were synthesized under solvothermal conditions by reacting MnSb_2S_4 with pure dien. The Mn^{2+} ion is in an octahedral environment of six N atoms of the tridentate dien molecules. The $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ units, and anions are joined together to form two-dimensional layers. In the layered anion, Sb_2S_2 , Sb_4S_4 and Sb_8S_8 heterorings are found.

Comment

Until now, more than a dozen thioantimonates(III) with the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion with different dimensionalities have been reported (Sheldrick & Häusler, 1988; Dittmar & Schäfer, 1978*a,b*; Cordier *et al.*, 1984; Dittmar & Schäfer, 1977; Bensch & Schur, 1997; Stephan & Kanatzidis, 1997). For example, in $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (Graf & Schäfer, 1972), a three-dimensional network is observed. Incorporation of water yields a layered $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion (Eisenmann & Schäfer, 1979). To the best of our knowledge, most of the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ compounds were prepared by reacting elements under solvothermal conditions or in a reactive flux. During our systematic search for new materials which are suitable as educts for solvothermal reactions, we synthesized the layered compound $[\text{Mn}(\text{dien})_2] \cdot \text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (I), applying the ternary compound MnSb_2S_4 and dien as the solvent.



The structure of (I) is composed of isolated $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ cations and layered $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anions (Fig. 1). The Mn^{2+} ion is surrounded by six N atoms of two dien ligands forming a distorted octahedron (MnN_6), which adopts the *mer* configuration. The Mn–N distances range from 2.241 (4) to 2.326 (4) Å, with N–Mn–N angles between 75.2 (1) and 176.2 (1)°. All values are in the normal ranges for MnN_6 octahedra (von Zelewsky, 1996; Ellermeier & Bensch, 2002; Schaefer *et al.*, 2003). In the anionic part of the structure, two SbS_3 trigonal pyramids and two SbS_4 units are the primary building units. Both SbS_3 moieties share a common corner, forming an Sb_2S_5 unit. The Sb–S bond lengths vary between 2.388 (1) and 2.479 (1) Å, with S–Sb–S angles between 90.01 (3) and 104.79 (4)°. The two SbS_4 units share a common

metal-organic papers

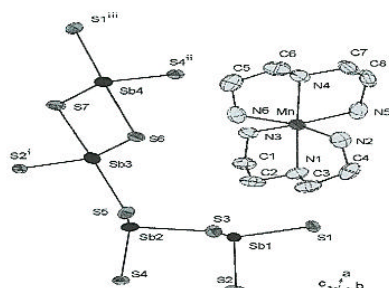


Figure 1

The asymmetric unit of $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, together with some symmetry-equivalent S atoms to complete the coordination of Sb. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The symmetry codes are given in Table 1. H atoms have been omitted.

edge, forming an Sb_2S_2 hetero-ring within a Sb_2S_6 unit. In both SbS_4 units, two longer distances are found [2.692 (1) and 2.832 (1) Å for Sb3, and 2.728 (1) and 2.746 (1) Å for Sb4]. The longer separations are in *trans*-position to each other, with angles of 171.92 (3)° for S5–Sb3–S7 and 174.53 (3)° for S6–Sb4–S1ⁱⁱⁱ (see Table 1). Angles and distances are comparable with those reported in the literature (Sheldrick & Häusler, 1988; Dittmar & Schäfer, 1978*a,b*; Cordier *et al.*, 1984; Schur & Bensch, 1997). The secondary building blocks Sb_2S_5 and Sb_2S_6 share a common corner (S5) and further condensation leads to Sb_4S_4 and Sb_8S_8 rings. The eight-membered rings are fused to each other parallel to the *a* and *b* axis (Fig. 2). The *mer*- $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ cations and the water molecules are found above and below the Sb_8S_8 hetero-rings. The coordination numbers of the Sb1 and Sb2 atoms are enhanced from three to four by S atoms at longer distances of 3.118 (1) and 3.264 (1) Å, respectively. We note that (I) is isostructural with $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Stähler *et al.*, 2003). The unit-cell volume of the latter compound is 40 Å³ smaller than that of the title compound.

Experimental

$[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ was obtained in nearly 30% yield by the reaction of MnSb_2S_4 (Pfitzner & Kurowski, 2000) (0.100 g, 0.234 mmol) in a pure solution of 3 ml dien (99%) (Merck). The mixture was heated in Teflon-lined steel autoclaves with an inner volume of 30 ml for 14 d at 403 K and then cooled to room temperature within 3 h. After washing with water, dried under vacuum, yellow crystals of $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ were obtained. The compound is stable in air and water. Analysis calculated for $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C 9.78, H 2.87, N 8.55, S 22.84%; found: C 9.59, H 2.61, N 8.75, S 22.15%.

Crystal data

$[\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3)_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
 $M_r = 980.71$
 Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 9.7216$ (19) Å
 $b = 16.113$ (3) Å
 $c = 17.339$ (4) Å
 $\beta = 91.88$ (3)°
 $V = 2714.6$ (9) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 2.400$ Mg m⁻³
 $\text{Mo K}\alpha$ radiation
 Cell parameters from 8000 reflections
 $\theta = 2.5$ – 28°
 $\mu = 4.93$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
 Polyhedron, yellow
 $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm

Data collection

Stoe IPDS diffractometer
 φ scans
 Absorption correction: numerical
 $[X\text{-SHAPE}$ (Stoe & Cie, 1998)
 and $X\text{-RED}$ (Stoe & Cie, 1998)]
 $T_{\text{min}} = 0.390$, $T_{\text{max}} = 0.609$
 31130 measured reflections

6508 independent reflections
 5824 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.032$
 $\theta_{\text{max}} = 28.0^\circ$
 $h = -12 \rightarrow 12$
 $k = -21 \rightarrow 21$
 $l = -22 \rightarrow 22$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.028$
 $wR(F^2) = 0.083$
 $S = 1.05$
 6508 reflections
 245 parameters
 H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0547P)^2 + 3.6221P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.25$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.12$ e Å⁻³
 Extinction correction: *SHELXL97*
 Extinction coefficient: 0.00169 (13)

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

Mn–N4	2.241 (4)	Sb3–S6	2.3893 (12)
Mn–N2	2.256 (4)	Sb3–S2 ⁱ	2.4451 (11)
Mn–N5	2.259 (4)	Sb3–S7	2.6917 (13)
Mn–N1	2.270 (4)	Sb3–S5	2.8322 (13)
Mn–N3	2.320 (4)	Sb4–S7	2.3907 (13)
Mn–N6	2.326 (4)	Sb4–S4 ⁱⁱ	2.4495 (11)
Sb1–S1	2.4076 (10)	Sb4–S1 ⁱⁱⁱ	2.7279 (13)
Sb1–S2	2.4539 (11)	Sb4–S6	2.7459 (13)
Sb1–S3	2.4790 (10)	S1–Sb4 ^{iv}	2.7279 (13)
Sb2–S5	2.3883 (10)	S2–Sb3 ^v	2.4451 (11)
Sb2–S4	2.4682 (11)	S4–Sb4 ^{vi}	2.4495 (11)
Sb2–S3	2.4701 (10)		
N4–Mn–N2	107.09 (13)	S1–Sb1–S2	99.30 (4)
N4–Mn–N5	77.15 (16)	S1–Sb1–S3	92.19 (4)
N2–Mn–N5	98.22 (16)	S2–Sb1–S3	92.35 (4)
N4–Mn–N1	176.26 (13)	S5–Sb2–S4	104.82 (4)
N2–Mn–N1	76.64 (13)	S5–Sb2–S3	92.03 (4)
N5–Mn–N1	102.89 (16)	S4–Sb2–S3	91.09 (4)
N4–Mn–N3	100.00 (15)	S6–Sb3–S7	87.18 (4)
N2–Mn–N3	152.13 (15)	S6–Sb3–S5	87.83 (4)
N5–Mn–N3	93.99 (16)	S7–Sb3–S5	171.94 (3)
N1–Mn–N3	76.26 (15)	S7–Sb4–S6	85.92 (4)
N4–Mn–N6	75.19 (15)	Sb2–S3–Sb1	102.56 (4)
N2–Mn–N6	90.53 (14)	Sb2–S5–Sb3	88.68 (3)
N5–Mn–N6	152.33 (17)	Sb3–S6–Sb4	92.68 (4)
N1–Mn–N6	104.66 (15)	Sb4–S7–Sb3	94.02 (4)
N3–Mn–N6	90.12 (15)		

Symmetry codes: (i) $-x, y - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - z$; (ii) $1 + x, y, z$; (iii) $1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - z$; (iv) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; (v) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; (vi) $x - 1, y, z$.

The H atoms were positioned with idealized geometry [C–H(methylene) = 0.97 Å and N–H(amine) = 0.90 Å] and refined with fixed isotropic displacement parameters [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}\text{C(methylene)}$ and $\text{C(amine)} = 1.2U_{\text{eq}}\text{N(amine)}$] using a riding model.

Data collection: *IPDS* (Stoe & Cie, 1998); cell refinement: *IPDS*; data reduction: *IPDS*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 1999); software used to prepare material for publication: *CIFTAB* (Sheldrick, 1997).

Financial support by the state of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged.

metal-organic papers

References

- Bensch, W. & Schur, M. (1997). *Z. Naturforsch. Teil B*, **52**, 405–409.
- Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Release 2.1e. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Cordier, G., Schäfer, H. & Schwidetzky, C. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B*, **39**, 131–134.
- Dittmar, G. & Schäfer, H. (1977). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **437**, 183–187.
- Dittmar, G. & Schäfer, H. (1978a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 93–97.
- Dittmar, G. & Schäfer, H. (1978b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 98–102.
- Eisenmann, B. & Schäfer, H. (1979). *Z. Naturforsch. Teil B*, **34**, 383–385.
- Ellermeier, J. & Bensch, W. (2002). *Monatsh. Chem.* **133**, 945–957.
- Graf, H. A. & Schäfer, H. (1972). *Z. Naturforsch. Teil B*, **27**, 735–739.
- Pfützner, A. & Kurowski, D. (2000). *Z. Kristallogr.* **215**, 373–376.
- Schaefer, M., Näther, C. & Bensch, W. (2003). *Solid State Sci.* **5**, 1135–1139.
- Schur, M. & Bensch, W. (1997). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, 457–466.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97*, *SHELXL97* and *CIFTAB*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, W. S. & Häusler, H.-J. (1988). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **557**, 105–111.
- Stähler, R., Näther, C. & Bensch, W. (2003). *J. Solid State Chem.* **174**, 264–275.
- Stephan, H.-O. & Kanatzidis, M. G. (1997). *Inorg. Chem.* **36**, 6050–6057.
- Stoe & Cie (1998). *X-SHAPE* (Version 1.03), *X-RED* (Version 1.11) and *IPDS* (Version 2.89). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Zelewsky, A. von (1996). *Stereochemistry of Coordination Compounds*. Chichester: Wiley.

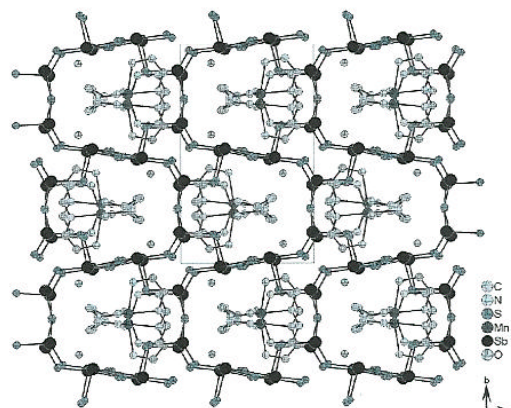


Figure 2
Arrangement of the cations and anions in $[\text{Mn}(\text{dicn})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, viewed along $[001]$. The cations are located above and below the Sb_4S_7 rings. The H atoms of the dien ligands have been omitted for clarity.

4. Zinkthioantimonate

Das Ziel der Synthesen mit Zink war unter anderem, die vorher erfolgreich angewendete Synthesestrategie auf andere Übergangsmetalle auszuweiten. Eine wichtige Frage der Arbeiten war, ob durch das jeweilige Übergangsmetallkation ein Einfluß auf die Thioantimonatstruktur zu beobachten ist. Des weiteren sollten Vergleiche zwischen den Strukturen und der Eigenschaft ähnlicher Mangan- und Zinkverbindungen durchgeführt werden. Daraus sollten entweder gewisse Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erstellt und/oder allgemeine Erkenntnisse aus diesen Vergleichen gezogen werden können. Es sollte auch geprüft werden, ob Zinkthioantimonate besondere Eigenschaften aufweisen, da z. B. die binäre Verbindung ZnS, dotiert mit Ag oder Cu, eine breite technische Anwendung in Leuchtschirmen zur Sichtbarmachung ionisierender Strahlung findet [1]. Die Synthesen wurden wiederum mit einem Zn:Sb:S-Verhältnis von 1:1:2:5 und 1:2:4 mmol in 3, 5 und 10 ml tren-Lösungen unterschiedlicher Konzentration begonnen. Die Reaktionstemperatur betrug 140°C und die Reaktionsdauer 7 d.

Obwohl Zinksulfid recht stabil ist und damit die Gefahr bestand, ausschließlich ZnS als Reaktionsprodukt zu erhalten, konnten erstmals Zinkthioantimonate dargestellt werden. Dieser Erfolg spricht für die Syntheseüberlegungen, welche auch auf andere Übergangsmetalle angewendet werden können. Dennoch darf nicht verschwiegen werden, daß die Zahl an neuen Zinkverbindungen nicht so groß ist wie bei den Synthesen mit Mangan. Oftmals wurden Produkte erhalten, deren Konsistenz eher als „gummiartig“ zu beschreiben ist.

Die Neutralverbindung $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{ H}_2\text{O}$ wird durch ein $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anion aufgebaut, das über zwei Schwefelatome die beiden $[\text{Zn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen bindet. In dem neuen Thioantimonat(III) $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ wird ein kettenartiges $[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Anion gefunden, welches eine Heterocubaneinheit enthält. Die Verbindung ist isostrukturell zu der

formelgleichen Manganverbindung. Das durch die Reaktion der Elemente mit tren erhaltene Thioantimonat(III) $[\text{Zn}(\text{tren})_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}]$ weist zwei schichtartige, kristallographisch unabhängige $[\text{Sb}_6\text{S}_{11}]^{4-}$ -Anionen auf, die über Schwefelatome an die Zinkatome gebunden sind. Die Verbindung kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe Pn und weist eine besondere optische Eigenschaft auf: Sie zeigt einen nichtlinearen optischen Effekt, der sich durch eine Frequenzverdopplung des eingestrahnten Laserlichtes bemerkbar macht. In allen Verbindungen befindet sich Zink in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung aus vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und einem Schwefelatom des Thioantimonatanions. Die bisher unveröffentlichten Ergebnisse werden im Kapitel 6.1 bzw. 6.4 beschrieben.

4.1 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{-amin})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$

Mit dem Amin tren (tren = Tris(2-Aminoethyl)amin) als Solvent konnte erstmals ein Zinkthioantimonat bei einer solvothermalen Synthese dargestellt werden. Die Neutralverbindung $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ wurde in einer wäßrigen tren-Lösung (5 ml, 50%) bei 140°C nach 7 Tagen in Form gelber Polyeder erhalten. $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 13.0247(7)$, $b = 22.308(2)$, $c = 12.1776(6)$ Å, $\beta = 105.352(6)^\circ$, $V = 3412.0(3)$ Å³ und $Z = 4$ (Kap. 10.3). Die Struktur wird von zwei $[\text{Zn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen und einem $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anion aufgebaut, wobei die Kationen jeweils über ein Schwefel-Atom an das $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anion gebunden sind. Die Zinkatome befinden sich in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung aus vier Stickstoffatomen des tren-Liganden sowie einem Schwefelatom des Thioantimonatanions. Das $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anion wird durch Ecken- und Kantenverknüpfung von drei SbS_3 -Pyramiden und einer SbS_4 -Einheit gebildet. Zwei Sb_2S_2 -Heteroringe (sekundäre Baueinheiten) weichen geringfügig von einer idealisierten Ebene ab. Unter Einbeziehung langer Sb-S-Abstände bis 3.8 Å wird einerseits ein dritter Sb_2S_2 -Heteroring ausgebildet, andererseits werden die isolierten Moleküle zu gewellten Ketten entlang [001] verknüpft.

In dem Ramanspektrum werden Resonanzen im Bereich zwischen 375 und 319 cm^{-1} beobachtet, welche der symmetrischen Zn-S-Streckschwingung sowie den Moden der SbS -Einheiten zuzuordnen sind. Die thermische Zersetzung beginnt bei ca. 240°C und erfolgt in einem Schritt mit einem Massenabbau von $\Delta m = 22.6\%$, wobei zwei endotherme Ereignisse auftreten. Als Abbauprodukte konnten ZnS und Sb_2S_3 identifiziert werden.

Monatshefte für Chemie (2004)
DOI 10.1007/s00706-003-0140-z

Monatshefte für Chemie
Chemical Monthly
Printed in Austria

Solvothermal Synthesis, Crystal Structure, and Properties of the First Zinc Containing Thioantimonate(III) $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$

Michael Schaefer, Christian Näther, and Wolfgang Bensch*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel, D-24098-Kiel, Germany

Received October 8, 2003; accepted (revised) November 10, 2003

Published online February 5, 2004 © Springer-Verlag 2004

Summary. Yellow crystals of the title compound were obtained under solvothermal conditions reacting elemental Zn, Sb, and S in a solution of tris(2-aminoethyl)amine (= *tren*) and water. The compound crystallises in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 13.0247(7)$, $b = 22.308(2)$, $c = 12.1776(6)$ Å, and $\beta = 105.352(6)^\circ$. In the structure of $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ two $[\text{Zn}(\text{tren})]^{2+}$ cations are bound to the $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ anion via S atoms. The Zn^{2+} ions are in a trigonal bipyramidal environment of four N atoms of the tetradentate *tren* ligand and one S atom of the $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ anion. The anion is formed by SbS_3 and SbS_4 units which share common corners and edges. The interconnection mode yields three different non-planar Sb_2S_2 heterorings. The shortest intermolecular Sb–S distance amounts to about 3.7 Å, and taking this long separation into account undulated chains running along [001] are formed with the water molecules residing in the pocket-like cavities. Upon heating the compound decomposes in one step starting at about 240°C. The final decomposition product was identified as ZnS and Sb_2S_3 by X-ray powder diffractometry. Additionally, spectroscopic data as well as synthetic procedures for $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ are reported.

Keywords. Thioantimonates; Solvothermal synthesis; Crystal structure; Physical properties.

Introduction

The thioantimonates(III) are an attractive group of compounds because different degrees of condensation and dimensionalities are observed [1–10]. Many thioantimonates(III) are synthesised under solvothermal conditions applying amines as solvents and structure directing molecules. A few years ago we started investigations whether transition metal cations (TM^{n+}) can be incorporated into the thioantimonate(III) networks with the final goal to enhance the structural diversity and to modify

* Corresponding author. E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

M. Schaefer et al.

the physical properties. The main problem is that the overwhelming number of amines form very stable isolated $[TM(\text{amine})]^{n+}$ cations which cannot form bonds to the S atoms of the thioantimonate(III) anions. There are two different approaches which may overcome this problem. One way is to choose cations like Mn^{2+} or Fe^{2+} that have a comparable affinity to S and N atoms. Using Mn we successfully synthesised a series of compounds with the general formula $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ ($L = 2$ ethylamine, 2 methylamine, 2 ethylenediamine, 1,3-diaminopropane) [10–12]. In these compounds one of the unique Mn^{2+} ions is coordinated by six S atoms and the second by four S and two N atoms. Despite the more than 60 fold excess of the amine with respect to S the Mn^{2+} cations form bonds to both the S and N atoms reflecting the similar affinity of this cation to these two atoms. The concept of “similar affinity” does not work for other TM^{n+} ions. Therefore, a different strategy must be chosen. This strategy relies on the electronic configuration of the transition metal cation and the sterical requirements of a suitable amine which both forces that the $[TM(\text{amine})]^{n+}$ complex has free coordination sites to form bonds to the S atoms of the thioantimonate network. Simply, applying a tetradentate amine and Ni^{2+} with the d^8 electronic configuration the Ni^{2+} ion prefers an octahedral environment and the geometrical requirements of the amine let two positions at the Ni^{2+} free for bond formation to S atoms of the thioantimonate. For Co^{2+} with a d^7 configuration the octahedral and trigonal bipyramidal environment is energetically comparable. Hence, the steric demands of the amine forces whether the former or latter coordination is adopted by Co^{2+} . Using the tetradentate ligand tris(2-aminoethyl)amine (= *tren*) we synthesised several new TM^{n+} containing thioantimonates like $Co(C_6H_{18}N_4)_2Sb_4S_8$ [13], $[Co(C_6H_{18}N_4)]_2Sb_2S_5$ [13], $[Co(C_6H_{18}N_4)]Sb_2S_4$ [14], $[Ni(C_6H_{18}N_4)]Sb_2S_4$ [14], and $[Fe(C_6H_{18}N_4)]_2FeSbS_4$ [15] demonstrating that our synthesis strategy works. Very recently, we presented that TM^{n+} containing thioantimonates(III) exhibit an interesting thermal behaviour [16]. Starting with an amine rich Mn-thioantimonate(III) the directed thermal decomposition yields an amine poorer compound. This is a new synthetic route which was established for coordination polymers [17–20]. Until now no investigations were reported with TM^{2+} ions with a d^{10} electronic configuration. We note that in antimony sulfosalts elements like Zn are present besides other transition metals as Ag, Fe, and Cu.

Based on the ideas presented above we explored the Zn–Sb–S system applying *tren* as the amine ligand. Here we report on the synthesis and properties of the first Zn thioantimonate(III), $[Zn(\textit{tren})]_2Sb_4S_8 \cdot 0.75 H_2O$.

Results and Discussion

The new compound $[Zn(\textit{tren})]_2Sb_4S_8 \cdot 0.75 H_2O$ (*tren* = tris(2-aminoethyl)amine) crystallises in the monoclinic space group $P2_1/c$ with four formula units in the unit cell (Table 1). All atoms are located on general positions. The primary building units are distorted ZnN_4S trigonal bipyramids, SbS_3 trigonal pyramids, and SbS_4 units. Both crystallographically independent Zn atoms are in a distorted trigonal bipyramidal environment (ZnN_4S) of the four N atoms of the *tren* ligand and one S atom from the thioantimonate(III) anion (Fig. 1).

The Zn–S distances of 2.385(1) Å for Zn(1)–S(1) and 2.381(1) Å for Zn(2)–S(8) are nearly equal and are similar to those reported in the literature [21].

First Zinc Containing Thioantimonate(III)

Table 1. Technical details of data acquisition and selected refinement results for $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$

space group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	13.0247(7)
$b/\text{\AA}$	22.308(2)
$c/\text{\AA}$	12.1776(6)
$\beta/^\circ$	105.352(6)
$V/\text{\AA}^3$	3412.0(3)
Z	4
T/K	293
μ/mm^{-1}	5.02
$\text{MM}/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1178.71
density (calc.)/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.295
2θ range/ $^\circ$	5–54
data collected	29718
unique data	7072
data ($F_o > 4.0 \sigma(F_o)$)	5831
R_{int}	0.0334
$\Delta\rho [e/\text{\AA}^3]$	–0.71/0.77
$R1 (F_o > 4.0 \sigma(F_o))^a$	0.0270
$wR2$ (all data) ^b	0.0650
Goodness of Fit	1.078

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^b $wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (y \cdot P)^2 + z \cdot P]$, $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$, $y = 0.0367$, $z = 1.2288$

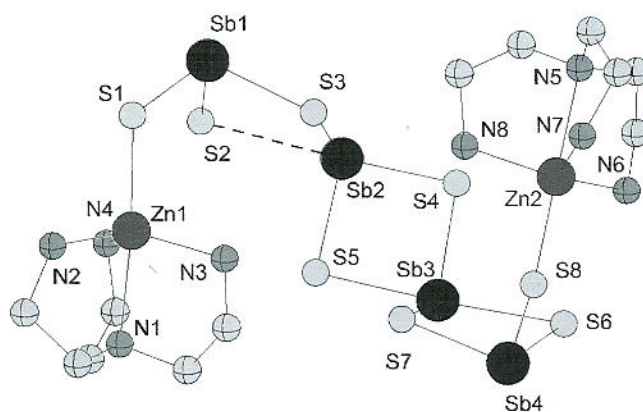


Fig. 1. View of $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ with labelling; the long Sb(2)–S(2) bond of about 3 Å is shown as dotted line; the disordered atoms, the hydrogen atoms, and the oxygen atoms are omitted for clarity

The Zn–N bond lengths vary between 2.062(4) and 2.344(3) Å and are in the range reported for Zn–tren complexes except for the longer distances [22–25]. The longer Zn–N bonds (Zn(1)–N(1) = 2.318(3) Å and Zn(2)–N(5) = 2.344(3) Å) are in *trans* position to the Zn–S bonds (Table 3). The angles around the Zn atoms deviate from

M. Schaefer et al.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Zn(1)	−808(1)	6055(1)	5061(1)	31(1)
Zn(2)	6294(1)	5455(1)	6831(1)	32(1)
Sb(1)	439(1)	5479(1)	8225(1)	36(1)
Sb(2)	2358(1)	6736(1)	8509(1)	42(1)
Sb(3)	3885(1)	7407(1)	6736(1)	44(1)
Sb(4)	5276(1)	6853(1)	4711(1)	41(1)
S(1)	−662(1)	5244(1)	6370(1)	42(1)
S(2)	79(1)	6501(1)	8462(1)	48(1)
S(3)	2161(1)	5699(1)	7795(1)	45(1)
S(4)	4282(1)	6712(1)	8324(1)	50(1)
S(5)	1875(1)	7312(1)	6776(1)	44(1)
S(6)	6012(1)	7312(1)	6513(1)	54(1)
S(7)	3524(1)	6724(1)	5107(1)	53(1)
S(8)	5927(1)	5835(1)	4940(1)	41(1)
N(1)	−1089(2)	6759(1)	3611(2)	30(1)
C(1)	−12(3)	6951(2)	3582(3)	37(1)
C(2)	751(3)	6426(2)	3824(3)	37(1)
N(2)	−1953(3)	5620(2)	3763(3)	46(1)
C(3)	−1666(3)	6456(2)	2558(3)	40(1)
C(4)	−2453(4)	6009(2)	2790(3)	48(1)
N(3)	727(3)	6148(2)	4920(3)	40(1)
C(5)	−1707(3)	7244(2)	3946(3)	40(1)
C(6)	−1373(4)	7331(2)	5227(4)	46(1)
N(4)	−1416(3)	6758(2)	5808(3)	41(1)
N(5)	6700(3)	5015(2)	8643(3)	39(1)
C(7)	7534(4)	5389(2)	9359(4)	52(1)
C(8)	7375(4)	6043(2)	9023(4)	56(1)
N(6)	7276(3)	6099(2)	7794(3)	46(1)
C(9)	7030(6)	4399(2)	8523(4)	71(2)
C(10)	7541(8)	4327(4)	7582(9)	47(2)
C(10')	6968(15)	4180(6)	7453(11)	54(4)
N(7)	6936(3)	4631(2)	6532(3)	46(1)
C(11)	5703(4)	5043(2)	8991(3)	47(1)
C(12)	4741(4)	4967(2)	8004(4)	47(1)
N(8)	4784(3)	5378(2)	7069(3)	46(1)
O(1)	403(7)	6390(3)	1134(5)	69(2)
O(2)	5492(12)	6311(5)	10811(10)	58(4)

The equivalent isotropic displacement parameter U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor

the ideal value of a trigonal bipyramidal environment and spread from 78.6(1) to 175.77(8)°. The Zn(1) atom is 0.3793 Å above the plane formed by N(2), N(3), and N(4), and Zn(2) lies 0.4020 Å above the plane built by N(6), N(7), and N(8). The Sb(1), Sb(2), and Sb(4) atoms are coordinated by three S atoms to form trigonal pyramids whereas Sb(3) has four S atoms as nearest neighbours. The $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$

First Zinc Containing Thioantimonate(III)

anion is constructed in the following way: In the central part of the anion the $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ pyramid shares a common edge with the $\text{Sb}(3)\text{S}_4$ unit forming a Sb_2S_2 heteroring. The $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ moiety shares one S atom with the $\text{Sb}(1)\text{S}_3$ unit, and finally the $\text{Sb}(3)\text{S}_4$ moiety is joined to the $\text{Sb}(4)\text{S}_3$ unit via a common edge to form a second Sb_2S_2 heteroring. The rings are not planar with mean deviations from the least-squares planes of 0.0787 Å ($\text{Sb}(2)\text{--S}(4)\text{--S}(5)\text{--Sb}(3)$) and 0.1409 Å ($\text{Sb}(3)\text{--S}(6)\text{--S}(7)\text{--Sb}(4)$). The angle between the two planes amounts to 68.2° (Fig. 1). The terminal S atoms of the anion (S(1) and S(8)) each have a bond to the Zn^{2+} ions.

The Sb–S distances in the SbS_3 pyramids range from 2.361(1) to 2.574(1) Å and are typical for Sb–S single bonds [1–5, 7, 10–16]. Interestingly, the $\text{Sb}(3)\text{S}_4$ unit has two short bonds (2.425(1), 2.446(1) Å) and two relatively long separations of 2.638(1) and 2.863(1) Å, respectively. We note that the two long Sb–S distances are nearly *trans* to each other (see Table 3). The SbS_4 unit with two short and two longer Sb–S distances is not uncommon and is often found in thioantimonates(III) exhibiting different compositions and dimensionalities [26–28].

The S–Sb–S angles are between 81.93(4) and 170.18(3)°. The structure becomes more complex when secondary Sb–S bonds up to 3.8 Å are considered. The Sb(1) atom has one contact to S(2) of 3.000(1) Å forming a SbS_4 unit. Considering this long distance as a weak bond another Sb_2S_2 heteroring may be identified (mean deviation from least-squares plane: 0.1498 Å; angle to the $\text{Sb}(2)\text{--S}(4)\text{--S}(5)\text{--Sb}(3)$ plane: 67.2°; angle to the $\text{Sb}(3)\text{--S}(6)\text{--S}(7)\text{--Sb}(4)$ plane: 135.3°). If the long $\text{Sb}(4)\text{--S}(4a)$ separation of 3.691(1) Å is treated as a weak contact the individual molecules are interconnected into an undulated chain which is directed along [001] (Fig. 2). The arrangement of the undulated chains yields pocket-like

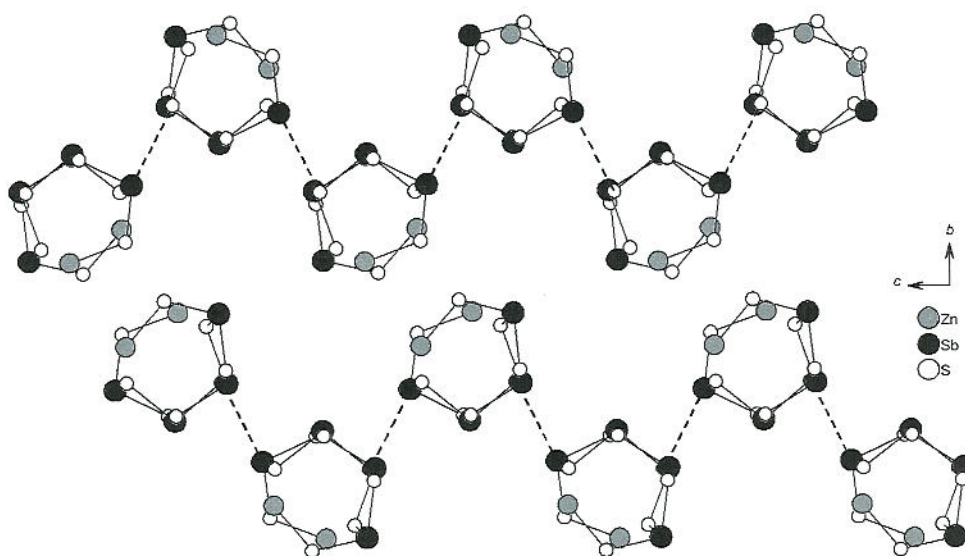


Fig. 2. The crystal structure of the title compound viewed along the crystallographic *a*-axis with the long $\text{Sb}(4)\text{--S}(4a)$ separations of about 3.7 Å shown as dotted lines; the organic ligand and the water molecules are omitted for clarity

M. Schaefer et al.

Table 3. Selected distances (Å) and angles (°) for $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$

Sb(1)–S(1)	2.391(1)	Sb(1)–S(2)	2.361(1)
Sb(1)–S(3)	2.484(1)	Sb(2)–S(2)	3.000(1)
Sb(2)–S(3)	2.461(1)	Sb(2)–S(4)	2.574(1)
Sb(2)–S(5)	2.408(1)	Sb(3)–S(4)	2.425(1)
Sb(3)–S(5)	2.638(1)	Sb(3)–S(6)	2.863(1)
Sb(3)–S(7)	2.446(1)	Sb(4)–S(4) ^a	3.691(1)
Sb(4)–S(6)	2.381(1)	Sb(4)–S(7)	2.471(1)
Sb(4)–S(8)	2.415(1)		
Zn(1)–S(1)	2.385(1)	Zn(2)–S(8)	2.381(1)
Zn(1)–N(1)	2.318(3)	Zn(1)–N(2)	2.101(3)
Zn(1)–N(3)	2.062(4)	Zn(1)–N(4)	2.072(3)
Zn(2)–N(5)	2.344(3)	Zn(2)–N(6)	2.070(4)
Zn(2)–N(7)	2.089(3)	Zn(2)–N(8)	2.071(4)
S(1)–Sb(1)–S(2)	103.80(4)	S(1)–Sb(1)–S(3)	101.14(4)
S(2)–Sb(1)–S(3)	93.15(4)	S(3)–Sb(2)–S(4)	87.86(4)
S(3)–Sb(2)–S(5)	102.32(4)	S(4)–Sb(2)–S(5)	88.21(4)
S(4)–Sb(3)–S(5)	86.41(4)	S(4)–Sb(3)–S(6)	91.21(4)
S(4)–Sb(3)–S(7)	101.72(5)	S(5)–Sb(3)–S(6)	170.18(3)
S(5)–Sb(3)–S(7)	89.23(4)	S(6)–Sb(3)–S(7)	81.93(4)
S(6)–Sb(4)–S(8)	104.75(4)	S(6)–Sb(4)–S(7)	92.16(4)
S(7)–Sb(4)–S(8)	100.48(4)		
N(1)–Zn(1)–N(2)	78.6(1)	N(1)–Zn(1)–N(3)	80.2(1)
N(1)–Zn(1)–N(4)	79.6(1)	N(2)–Zn(1)–N(3)	119.7(2)
N(2)–Zn(1)–N(4)	113.7(2)	N(3)–Zn(1)–N(4)	116.9(2)
N(1)–Zn(1)–S(1)	172.44(8)	N(2)–Zn(1)–S(1)	93.9(1)
N(3)–Zn(1)–S(1)	102.99(9)	N(4)–Zn(1)–S(1)	104.59(9)
N(5)–Zn(2)–N(6)	78.8(1)	N(5)–Zn(2)–N(7)	78.2(1)
N(5)–Zn(2)–N(8)	79.6(1)	N(6)–Zn(2)–N(7)	119.6(2)
N(6)–Zn(2)–N(8)	116.4(2)	N(7)–Zn(2)–N(8)	113.0(2)
N(6)–Zn(2)–S(8)	103.7(1)	N(8)–Zn(2)–S(8)	102.1(1)
N(7)–Zn(2)–S(8)	97.6(1)	N(5)–Zn(2)–S(8)	175.77(8)
Zn(1)–S(1)–Sb(1)	112.78(4)	Zn(2)–S(8)–Sb(4)	114.90(4)

^a Symmetry code: $x, 1.5-y, z-0.5$

cavities where the water molecules are located. Several short $\text{S} \cdots \text{N}$ separations (Table 4) indicate hydrogen bonding which may contribute to the stability of the compound despite the fact that $\text{S} \cdots \text{H}$ bonds are weak.

Table 4. Hydrogen bond parameters for $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$

$D-H$	A	$d(D-H)$	$d(H \cdots A)$	$\angle DHA$	$d(D \cdots A)$	
N3–H1N3	S5	0.900	2.638(3)	162.16(0)	3.506(6)	
N4–H2N4	S2	0.900	2.493(8)	159.95(0)	3.352(1)	
N6–H1N6	S2	0.900	2.877(5)	142.98(1)	3.637(5)	$[x+1, y, z]$
N6–H2N6	S6	0.900	2.453(4)	165.16(1)	3.331(4)	
N8–H1N8	S4	0.900	2.620(1)	161.27(0)	3.485(2)	

First Zinc Containing Thioantimonate(III)

Compounds with general composition $[TM(\text{amine})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ are very rare and to the best of our knowledge only three examples exist. In $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ (*dien* = diethylenetriamine) the two crystallographically independent $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ cations and the two crystallographically independent $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ anions are isolated [29]. The $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ anions are formed by the interconnection of four pyramidal SbS_3 units sharing common corners. The main feature of the anions is a Sb_4S_4 heteroring in a chair-like conformation. An isolated $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ ring anion is also found in $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (*pn* = 1,2-diaminopropane) [30]. A comparable anionic part to the presented compound is found in $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ where the $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ anions are bound to the $[\text{Co}(\text{tren})]^{2+}$ cations through the terminal S atoms [13]. The $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ anions are also constructed from SbS_3 and SbS_4 units by sharing common corners and edges forming three Sb_2S_2 heterorings. We note that the conformations of the $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ anions in the Zn and Co compound are quite different. In the latter compound the mean root square deviations from planarity amount to 0.1132 and 0.2701 Å in the two crystallographically independent molecules with angles between the Sb_2S_2 rings of 110.6 and 115.8°, respectively. Due to symmetry reasons one ring in each molecule of $[\text{Co}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ is planar. The mean deviations from the best planes as well as the angles between the Sb_2S_2 are significantly larger than in the Zn thioantimonate.

In the Raman spectra intensive bands are located between 375 and 319 cm^{-1} (Fig. 3). The strongest resonance at 356 cm^{-1} may be due to the Zn–S symmetric stretch vibration. The assignment of the other resonances is not straightforward, but according to the literature the band located at 375 cm^{-1} could be assigned to the $\text{Sb}(1,4)\text{S}_3$ units [14, 31]. The resonance with lower frequency at 319 cm^{-1} is due to the $\text{Sb}(3)\text{S}_4$ unit. The other absorption at 346 and 338 cm^{-1} may be caused by the $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ unit which has an elongated bond to S(2) with 3 Å.

Figure 4 shows the DTA-TG-DTG curves recorded during thermal decomposition of the sample. Just above 125°C decomposition starts which may be caused by

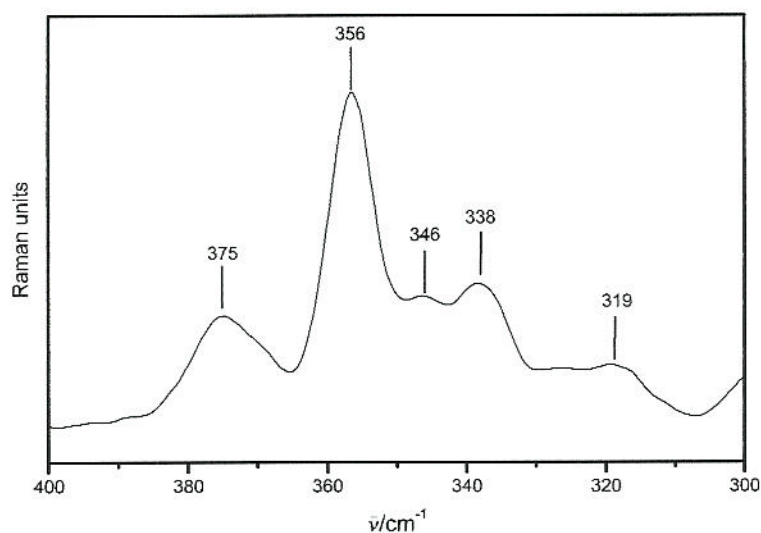


Fig. 3. Raman spectra of $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$

M. Schaefer et al.

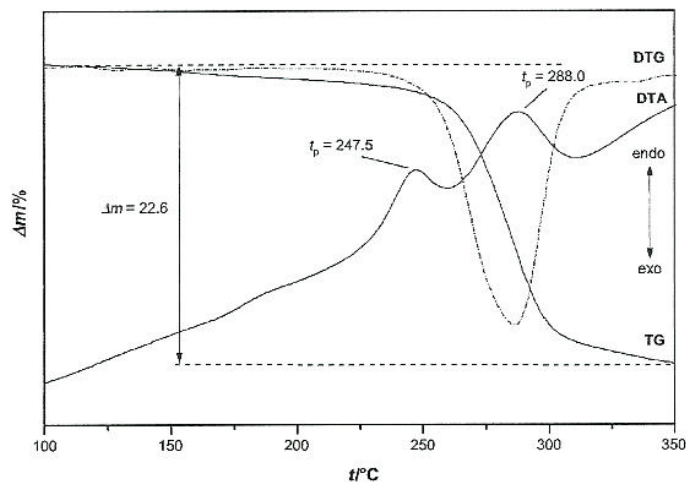


Fig. 4. DTA-TG-DTG curves of $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ obtained in nitrogen atmosphere with a heating rate of 4 K/min; t_p are the peak temperatures in $^\circ\text{C}$ and the weight loss is given in %

the removal of the water molecules. A strong weight loss starts at about 240°C and extends up to 350°C . At the beginning of the weight change an endothermic event is seen in the DTA curve with a peak temperature $t_p = 247^\circ\text{C}$. A second endothermic signal follows at $t_2 = 288^\circ\text{C}$ (Fig. 4). The DTG curve gave no hints for a two step reaction and hence the nature of the first endothermic event is not clear. The total weight loss amounts to 22.6% and is lower than expected for the removal of only two *tren* molecules and the water molecule (26.0%). But in the grey residue a total of 3.9% of C and N was found explaining the difference. In the X-ray powder pattern ZnS and Sb_2S_3 could be unambiguously identified. Formally, the decomposition of $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ may be described by the equation: $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ZnS} + 2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 0.75 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{tren}$.

Experimental

Physical Methods

Thermal investigations were performed on a Netzsch STA-409CD DTA-TG measurement device. All measurements were corrected for buoyancy and current effects. They were performed using a heating rate of 4 K/min in Al_2O_3 crucibles under a dynamic nitrogen atmosphere (flow rate: $75 \text{ cm}^3/\text{min}$, purity: 5.0; sample weight: 12.6 mg). Raman spectra were measured in the region from $\bar{\nu} = 100$ to 3500 cm^{-1} with a Bruker IFS 66 Fourier transform Raman spectrometer. The X-ray powder patterns were recorded on a STOE Stadi-P diffractometer ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ radiation, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) in transmission geometry. The elemental analysis was performed using an EuroEA Elemental Analyser from Eurovector and the EDX spectra were measured with an Environmental Scanning Electron Microscope ESEM XL30 from Philips being equipped with an EDAX microanalysis system.

Synthesis

Yellow coloured square-like crystals of $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ were synthesised from elemental Zn (65.38 mg, 1 mmol), Sb (121.75 mg, 1 mmol) and S (80 mg, 2.5 mmol) in an aqueous solution of

First Zinc Containing Thioantimonate(III)

50% *tren* (5 cm³; 16.7 mmol). The mixture was heated to 140°C for 7 days in a Teflon-lined steel autoclave (~30 cm³) and cooled within 3 h to room temperature. The product was filtered off, washed with acetone, and stored under vacuum. The yield based on Zn is about 35%. Besides the title compound an unknown amorphous phase and crystalline Sb were observed. The EDX analysis of [Zn(*tren*)]₂Sb₄S₈·0.75 H₂O gave a Zn:Sb:S ratio of 1:2.08:3.97. C, H, N, S analysis: calc.: C 12.23, H 3.08, N 9.51, S 21.77%; found: C 11.85, H 3.15, N 9.03, S 20.98%.

Crystallography

The intensity data were collected with an Image Plate Diffraction System (Fa. STOE). The raw intensities were treated in the usual way and were corrected for absorption effects using X-Red [32] and X-Shape [33]. The structure was solved with direct methods using SHELXS-97 [34] and structure refinement was performed against F^2 using SHELXL-97 [35]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The C(10) atom is disordered over two positions and was refined using a split model with anisotropic displacement parameters and varying site occupation factors of 60:40%. Both crystallographic independent O atoms were refined anisotropically with site occupation factors of 50% for O(1) and 25% for O(2). The hydrogen atoms were positioned with idealised geometry and refined with individual isotropic displacement parameters using the riding model. The O–H hydrogen atoms were not considered. Crystal data, results of the structure refinement, as well as lists with atomic coordinates, bond lengths, and angles are found in Tables 1, 2, 3, and 4.

The supplementary material has been sent to the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, as supplementary material No. CCDC 215365 and can be obtained by contacting the CCDC (quoting the article details and the corresponding CCDC number).

Acknowledgements

Financial support by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged. We also thank *I. Jeß* for the acquisition of the single crystal data and *U. Cornelissen* for the spectroscopic investigations.

References

- [1] Cordier G, Schäfer H (1981) *Rev Chim Miner* **18**: 218
- [2] Dörrscheidt W, Schäfer H (1981) *Z Naturforsch* **86 b**: 410
- [3] Powell AV, Boissière S, Chippindale AM (2000) *Chem Mater* **12**: 182
- [4] Sheldrick WS, Häusler H-J (1988) *Z Anorg Allg Chem* **557**: 105
- [5] Pfitzner A, Kurowski D (2000) *Z Kristallogr* **215**: 373
- [6] Oliver-Fourcade J, Izghouti J, Philippot E (1981) *Rev Chim Miner* **18**: 207
- [7] Graf HA, Schäfer H (1972) *Z Naturforsch* **27 b**: 735
- [8] Stähler R, Näther C, Bensch W (2003) *J Solid State Chem* **174**: 264
- [9] Stähler R, Bensch W (2002) *Z Anorg Allg Chem* **628**: 1657
- [10] Bensch W, Schur M (1996) *Eur J Solid State Inorg Chem* **33**: 1149
- [11] Schur M, Näther C, Bensch W (2001) *Z Naturforsch* **56 b**: 79
- [12] Schur M, Bensch W (2002) *Z Naturforsch* **57 b**: 1
- [13] Stähler R, Bensch W (2001) *J Chem Soc Dalton Trans* 2518
- [14] Stähler R, Bensch W (2001) *Eur J Inorg Chem* 3073
- [15] Kiebach R, Näther C, Bensch W (2002) *Z Anorg Allg Chem* **628**: 2176
- [16] Schaefer M, Näther C, Lehnert N, Bensch W (2003) *Inorg Chem*, submitted
- [17] Näther C, Jeß I (2002) *J Solid State Chem* **169**: 103
- [18] Näther C, Jeß I (2002) *Monatsh Chem* **132**: 897

M. Schaefer et al.: First Zinc Containing Thioantimonate(III)

- [19] Näther C, Jeß I, Studzinski H (2001) *Z Naturforsch* **56 b**: 997
- [20] Näther C, Wriedt M, Jeß I (2002) *Z Anorg Allg Chem* **628**: 394
- [21] Klepp KO, Bronger W (1983) *Rev Chim Miner* **20**: 682
- [22] Sime RJ, Dodge RP, Zalkin A, Templeton DH (1971) *Inorg Chem* **10**: 537
- [23] Marzotto A, Clemente DA, Valle G (1994) *Acta Crystallogr* **c50**: 1451
- [24] Andreetti GD, Jain PC, Lingafelter EC (1969) *J Am Chem Soc* **91**: 4112
- [25] di Vaira M, Orioli PL (1968) *Acta Crystallogr* **B24**: 1269
- [26] Schimek GL, Kolis JW (1997) *Inorg Chem* **36**: 1689
- [27] Volk K, Schäfer H (1979) *Z Naturforsch* **34 b**: 1637
- [28] Wang X, Liebau F (1994) *J Solid State Chem* **111**: 385
- [29] Bensch W, Näther C, Stähler R (2001) *Chem Commun* 477
- [30] Engelke L, Bensch W (2003) *Acta Crystallogr* **E59**: m378
- [31] Pfitzner A (1997) *Chem Eur J* **3**: 2032
- [32] X-Red (1998) Program for data correction and data reduction. Version 1.11, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany
- [33] X-Shape (1998) Program for numerical absorption correction. Version 1.03, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany
- [34] Sheldrick GM (1997) SHELXS97. Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany
- [35] Sheldrick GM (1997) SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany

5. In-situ-Untersuchungen solvothermalen Synthesen

Die hier vorgestellten in-situ-Untersuchungen wurden am Meßplatz F3 mit energiedispersiver Pulverröntgenbeugung (EDXRD) am HASYLAB, DESY in Hamburg durchgeführt. Die Aufnahmezeiten der Spektren betragen 120 bzw. 300 Sekunden. Dazu wurde die in Abschnitt 2.3 vorgestellte Apparatur verwendet. Untersucht wurden die Reaktionen der Bildung von $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = 1,3\text{-Diaminopropan}$ [20], *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan [43], Diethylentriamin [44]), $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1,2-DAP = 1,2-Diaminopropan) [46].

In den Verbindungen $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ befindet sich Mangan in zwei unterschiedlichen Umgebungen. Trotz 60-fachem Überschusses an Amin wird eine reine Schwefelumgebung um eines der beiden unabhängigen Manganatome gefunden. Dieses völlig unverstandene strukturelle Merkmal war ein Aspekt, dieses System mit in-situ-EDXRD genauer zu untersuchen. Des weiteren sollte untersucht werden, ob die Kristallisationsreaktionen dieser isotypen Verbindungen Gemeinsamkeiten aufweisen. Dazu wurden temperaturabhängige Reaktionen zeitaufgelöst untersucht und die Kristallisationskinetik in einem Temperaturbereich von 105°C bis 130°C bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß die Kristallisation dieser isotypen Verbindungen temperaturabhängig ist. Weiterhin war von Interesse, ob die kristallisierten Verbindungen des Typs $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ mit einem der anderen Amine zu einem der anderen $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ -Produkte umgesetzt werden können. Durch die „Konkurrenz“ sollte entschieden werden, welche der drei Verbindungen die schnellere Kristallisation aufweist und welche die möglicherweise thermodynamisch stabilere ist. Dazu wurden zu Reaktionsmischungen einer $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ -Verbindung 1 ml eines anderen L-Amins zugesetzt und diese Umsetzungen bei unterschiedlichen Temperaturen in-situ untersucht. Außerdem wurden Reaktionen durchgeführt, bei denen zwei Amine (mit unterschiedlichen

Volumenverhältnissen) neben den Elementen Mn, Sb und S vorgelegt wurden. Unter den gewählten Bedingungen ist die $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{dien}$ -Verbindung die stabilste.

Die Synthese der oxidischen Verbindung $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde untersucht, da die Verbindung im Gegensatz zu den schichtartigen $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ -Verbindungen ein dreidimensionales Netzwerk aufweist. Es stellte sich außerdem die Frage, ob die Ergebnisse der Untersuchungen an den sulfidischen Systemen mit denen dieses oxidischen Systems verglichen werden können. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die Induktionszeit durch Zugabe von Kristallkeimen dieser Verbindung zu dem Ausgangsgemisch verringert wird.

5.1 In-situ-Untersuchungen am System $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ (DAP = 1,3-Diaminopropan)

Die Synthese der schichtartigen Verbindung $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ wurde in einem Temperaturbereich zwischen 105 und 130°C mit EDXRD zeitaufgelöst untersucht. Die Elemente Mn, Sb und S wurden in einem Verhältnis von 0.5:0.5:1.25 mmol mit 2 ml 70%-iger DAP-Lösung unter Rühren umgesetzt. Die Aufnahmezeiten betragen pro Spektrum 300 Sekunden. Die Synthese war nach maximal 3 h beendet, was auf eine schnelle Reaktion hindeutet. Die Auftragung von α (Reaktionsfortschritt) gegen die Zeit t ergibt einen sigmoidalen Verlauf im gewählten Temperaturbereich. Eine Analyse der zeitlichen Änderung der Intensität ausgewählter Produktreflexe deutet auf ein isotropes Wachstum, so daß ein Wachstum in allen Raumrichtungen angenommen werden kann. Sowohl die Auswertung der Kinetik mit Sharp-Hancock-Plots als auch die Anpassung an die bekannten kinetischen Modelle ergibt, daß zwischen 105 und 125°C ein einheitlicher Mechanismus sehr wahrscheinlich ist und daß die Zeit, bis erste Kristallite gebildet werden, mit zunehmender Temperatur kürzer wird. Als Wachstumsmodelle kommen entweder die Phasengrenzenkontrollierten Modelle R2 und R3 oder das Modell erster Ordnung in Frage. Einige Besonderheiten seien hier angemerkt: Bei einer Reaktionstemperatur von 130°C ist ein Mechanismuswechsel bei $\alpha = 0.75$ zu beobachten, wobei der Übergang Phasengrenzenkontrolle \mapsto Diffusionskontrolle beobachtet wird. Wird die Reaktionstemperatur auf 105°C erniedrigt, können die Reflexe von zwei kristallinen Verbindungen vor der Bildung des finalen Produktes beobachtet werden. Mit weiteren Experimenten sollte die Natur dieser Verbindungen erfaßt werden. Dabei stellte sich heraus, daß die erste kristalline Substanz ein Precursor aus Mangan und Schwefel ist. Ein Abbruch auf der Stufe der zweiten Verbindung ergab, daß sich dieses Intermediat aus Mn, Sb und S zusammensetzt.

In Situ X-ray Diffraction Studies of the Crystallization of Layered Manganese Thioantimonates(III) under Hydrothermal Conditions

L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, and W. Bensch*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel, Germany

Received November 27, 2000. Revised Manuscript Received January 31, 2001

The solvothermal synthesis of the layered compound $Mn_2Sb_2S_5$ -DAP (DAP = 1,3-diaminopropane) has been studied using in situ energy-dispersive X-ray diffraction. The results clearly demonstrate that the induction time strongly depends on the reaction temperature. At lower temperatures two crystalline intermediates could be detected. The decay of the second intermediate and the product growth show a strong correlation. A detailed analysis of the extent of reaction α suggests that a small fraction of the intermediate is either dissolved or converted into an amorphous state. The experimentally determined extent of reaction α versus time was compared with various theoretical models. The reaction exponents indicate similar mechanisms for temperatures between 105 and 125 °C. The best agreement is obtained with a first-order reaction and/or phase-boundary-controlled mechanisms. A rigorous analysis reveals that it is highly likely that with increasing α the mechanism changes, suggesting consecutive and/or parallel kinetics as the reaction proceeds. At 130 °C and $\alpha > 0.75$ a three-dimensional diffusion-controlled process dominates.

Introduction

The number of scientific contributions dealing with the solvothermal synthesis and characterization of new porous materials is still growing and every year about 1000 research papers are published. New materials exhibiting unusual structural architectures and properties are regularly being discovered.^{1–5} Many of these materials show unique physicochemical and catalytic properties and in the overwhelming cases oxides are the basis for these materials. The structural diversity and the interesting properties of thio- and selenometalates prepared under solvothermal conditions were recently reviewed by Sheldrick and Wachold.⁶

It must be noted that the processes leading to the formation and crystallization of porous materials under solvothermal conditions are very complex and poorly understood.⁷ The mechanistic understanding of the formation of the framework materials is essential for more rational syntheses. Compared to the large number of contributions describing the syntheses and characterization of new framework materials the number of papers devoted to investigations of the mechanisms and/or kinetics of these materials is relatively low. The first study of a zeolite crystallization using in situ energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD) was done in 1992.⁸

Since then, different systems were investigated with in situ EDXRD.^{9–14}

It was demonstrated in several contributions that in situ EDXRD using synchrotron radiation is a powerful method for studying kinetics and mechanism crystallization processes.^{11,13,14} Direct observation of several advantages over conventional ex situ technique such as angular-dispersive X-ray diffraction (ADXRD) commonly applied in the laboratories. The in situ approach allows continuous monitoring of the synthesis and much more data are obtained for one reaction compared to ex situ experiments. Most important that no quenching or further processing of the sample is necessary, thus reducing the risk of alterations that may occur during such manipulations. Therefore, a high reproducibility of the results is achieved as these conditions depend on the precise reaction conditions. Another important advantage of the in situ technique is the possibility of observing the formation of intermediate phases and their transformation into the final product. Finally, energy dispersive diffraction allows monitoring at short time scales, for example, minutes instead of hours, using conventional detectors for angular-dispersive X-ray powder diffraction.

Up to now such in situ experiments were mainly restricted to oxidic systems and only one study

(1) Barrer, R. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*; Academic Press: London, 1982.

(2) Davis, M.; Lobo, R. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.

(3) Weller, M.; Dann, S. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 137.

(4) Bensch, W.; Schur, M. *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 405.

(5) Schur, M.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 310.

(6) Sheldrick, W.; Wachold, M. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214.

(7) Francis, R.; O'Hare, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3133.

(8) Munn, J.; Barnes, P.; Hausermann, D.; Axon, A.; Klinowski, J. *Phase Transitions* **1992**, *39*, 129.

(9) Evans, J.; Price, S.; Wong, H.; O'Hare, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10837.

(10) Francis, R.; O'Brien, S.; Fogg, A.; Halasymani, P.; O'Hare, D.; Loiseau, T.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1002.

(11) Norby, P.; Hanson, J. *Catal. Today* **1998**, *39*, 301.

(12) Walton, R.; Loiseau, T.; O'Hare, D.; Férey, G. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 320.

(13) O'Brien, S.; Francis, R.; Fogg, A.; O'Hare, D.; Okazaki, K.; Koruda, K. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1822.

(14) Christensen, A.; Jensen, T.; Norby, P.; Hanson, J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1688.

1384 *Chem. Mater.*, Vol. 13, No. 4, 2001

Engelke et al.

performed on a sulfide, that is, on $(\text{NMe}_4)_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (denoted as TMA-SnS-1).¹⁵

Recently, we have synthesized and characterized a series of layered thioantimonate(III) compounds with composition $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ with L = 2-methylamine (MA), 2-ethylamine (EA), 2-propylamine (PA), 1,3-diaminopropane (DAP), and *N*-methyl-1,3-diaminopropane (MDAP).^{16,17} Their crystal structures have been described in detail; therefore, only a short description is given here. The primary building units of the topologically identical $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ frameworks are MnX_6 octahedra (MnS_6 and MnS_4N_2) and trigonal SbS_3 pyramids. Taking into account the commonly observed long Sb-S bonds above 2.8 Å, $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ hetero-cuban-like assemblies are formed as secondary building units. These in turn are joined into mesh-like layers in the (100) plane (Figure 1a) with pores exhibiting an ellipsoidal shape. The amines are neutral ligands bound to one of the manganese atoms. One-half of the N atoms of the amino ligands is directed into the pores, the other half perpendicular to the layers (Figure 1b). It is emphasized that in contrast to the majority of the frameworks considered here including the layered SnS phases the $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ network is charge neutral. Thus, the layers are held together basically by weak van der Waals forces of the alkyl groups of the amino ligands. This is a fundamental difference compared to TMA-SnS-1 that is composed of anionic layers and organic ammonium ions between the layers. The formation of this compound has been reported to proceed via a lamellar precursor.¹⁵

The aim of our in situ EDXRD studies was to explore whether the formation of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ proceeds via a comparable or a different pathway as in the case of TMA-SnS-1. Furthermore, the influence of the reaction temperature was investigated with respect to the kinetics of product growth. These data are essential to understand the fundamental steps of solvothermal syntheses and are a prerequisite for more directional syntheses.

Experimental Section

The title compounds are obtained by reacting elemental Mn (Heraeus 99.9%, 150 mesh), Sb (Heraeus 99.99%, <80μ) and S (Fluka, purum p.a.) in an aqueous solution of the amine (70 vol %). Extensive preliminary investigations of the syntheses performed in the laboratory showed that the compounds form in a wide temperature range from room temperature up to approximately 170 °C. However, at temperatures above 130 °C alkylammonium thioantimonates of composition $\text{A}_5\text{Sb}_2\text{S}_4$ (A = alkylamines) are observed as byproducts.¹⁷ On the other hand, syntheses at temperatures below 100 °C require several days for completion. The reaction was studied at 105, 110, 120, 125, and 130 °C under isothermal conditions.

For the in situ investigations autoclaves with Teflon liners with an internal diameter of 10 mm and a volume of 7 mL were used. The external diameter was 30 mm and the wall thickness 10 mm to decelerate the heating of the reaction mixture and to accommodate the heating jacket (see below). Independent measurements demonstrated that the delay time until reaction temperature was reached was only about 3 min. At the points where the beam passes the autoclave its thickness was machined down to 0.5 mm.

(15) Francis, R.; Price, S.; Evans, J.; O'Brien, S.; O'Hare, D. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2102.

(16) Bensch, W.; Schur, M. *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* **1996**, *1149*.

(17) Schur, M. Ph.D. Thesis, Frankfurt, 1999.

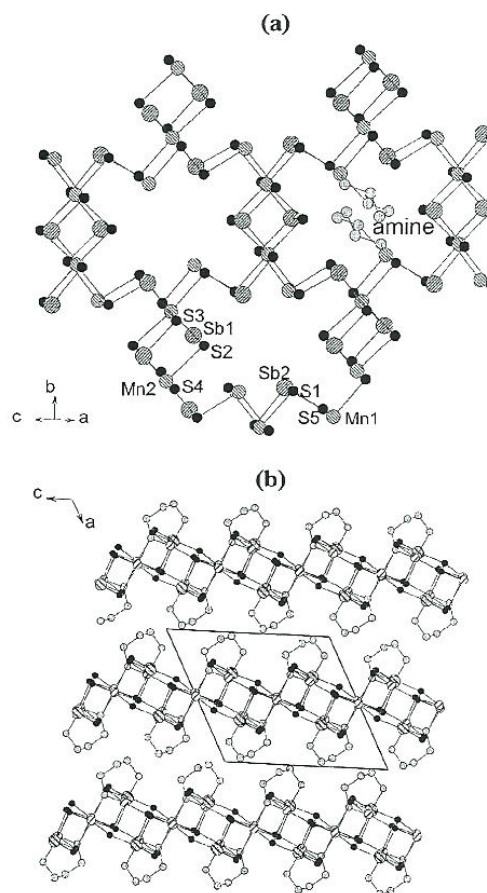


Figure 1. (a) The crystal structure of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ viewed along the (100) plane. (b) Arrangement of the layers of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$.

The in situ measurements were carried out at the HASY-LAB-Beamline F3, receiving white synchrotron radiation from a bending magnet with a critical energy of 16.4 keV. The complete reaction cell is shown in Figure 2. The autoclave is fitted with a PARR gage block assembly with a valve and safety rupture disk. Heating was conducted with a self-made heating jacket fitted to the autoclave, consisting of a copper block with appropriate windows for the beam and internal oil circulation connected to a thermostat (JULABO). The temperature was controlled by a thermocouple within the copper block next to the autoclave and regulated to an accuracy of ± 1 K. The reactants were intensively mixed by a magnetic stirrer. The whole assembly was adapted to the desk at the beamline. The desk allows both vertical and horizontal adjustment of the cell. The diffracted beam was monitored with a nitrogen-cooled germanium detector. The energy range encloses the range from 13.5 to 65 keV. The number of observable Bragg reflections depends on the detector angle. For our experiments the angle was adjusted at $\Theta = 1.96^\circ$, giving an observable d spacing range of 2.8–13.4 Å including the two Sb resonances $K_\alpha = 26.34$ keV and $K_\beta = 29.55$ keV. The most intense (100) reflection of the product is near the intensity maximum.

The amounts of reactants used for the in situ investigation were 0.5 mmol of the solid elements in the stoichiometric ratio

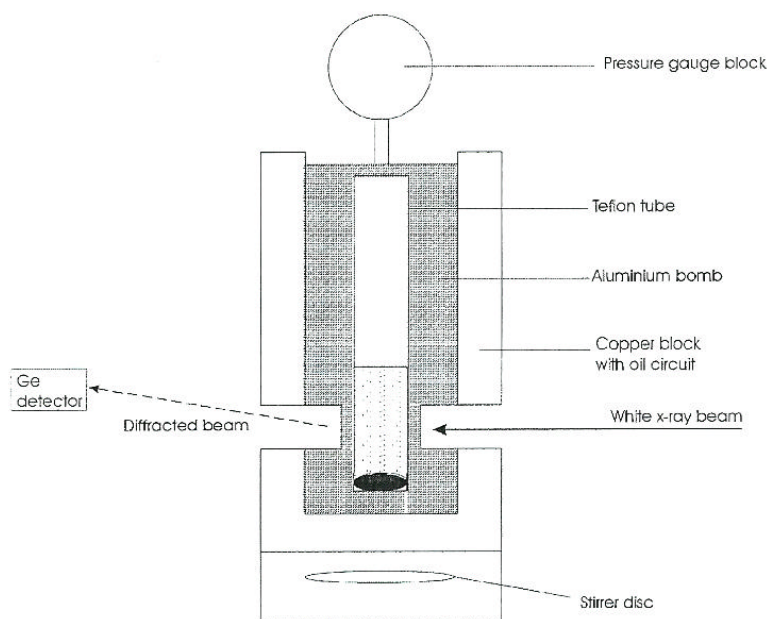


Figure 2. Apparatus used for the in situ experiments.

(27.5 mg of Mn, 61 mg of Sb, 40 mg of S) and 2 mL of amine solution. The delay time between the addition of the amine solution and introduction of the cell into the copper block, which was preheated to the desired reaction temperature in advance, was about 3 min, followed by 1 min until data collection was started. Equilibration of the block-cell assembly to the reaction temperature was <3–4 min, shorter than the induction times observed for the reactions. X-ray diffraction powder patterns were recorded with acquisition times of 300 s. This time period emerged suitable for obtaining sufficient counting statistics and yet short enough for kinetic studies. All spectra were evaluated with the STOE WinXPow and Origin5.0 program packages. The reflection profiles were modeled with a pseudo-Voigt peak shape. To account for the changes of the incident beam power, the intensities of the product reflections were normalized against the peak intensities of the Sb K_{α} resonance peak.

Results

In the energy range chosen several reflections of the product are monitored simultaneously (Figure 3). A typical result of the time-dependent evolution of the diffraction patterns is shown in Figure 4. The antimony resonances and the (100) reflection of elemental antimony found at $d = 3.11 \text{ \AA}$ ($E = 58.3 \text{ keV}$, not shown in Figure 4) are immediately visible at the beginning of the experiments. After an induction time that strongly depends on temperature product peaks start to grow. The peak with highest intensity is the (100) reflection corresponding to the interlayer spacing of 9.52 \AA .

A quantitative analysis of the growth rates demonstrates identical behavior for different reflections at all temperatures investigated. This is depicted in Figure 5 for the most intense (100) and the considerably weaker (-111) reflection recorded at 120 $^{\circ}\text{C}$ and confirms an isotropic crystallite growth.

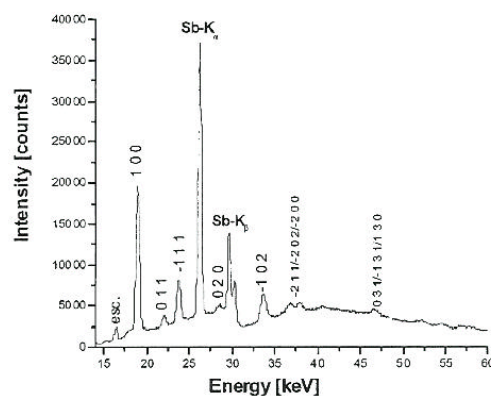


Figure 3. Energy-dispersive diffraction pattern of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$. The indices of the reflections and the Sb fluorescence lines are marked. The peak marked with esc. is an escape peak of the Sb fluorescence.

When the temperature was lowered to 105 $^{\circ}\text{C}$, several additional reflections could be detected, thus indicating the formation of crystalline intermediate phases (Figure 6). During the first 10 min the reflections of a crystalline intermediate with the most intense reflection at $d \approx 6.30 \text{ \AA}$ are detected. After several minutes the intensity of the reflections disappeared and reflections of a new phase started to grow with the most intense signal at $d = 9.06 \text{ \AA}$ being near the (100) line of the product. The intensity of the lines of this intermediate exhibit no significant alterations until product growth starts. With increasing product formation the intensities of the reflections of the intermediate decreases (Figure 7). We

1386 Chem. Mater., Vol. 13, No. 4, 2001

Engelke et al.

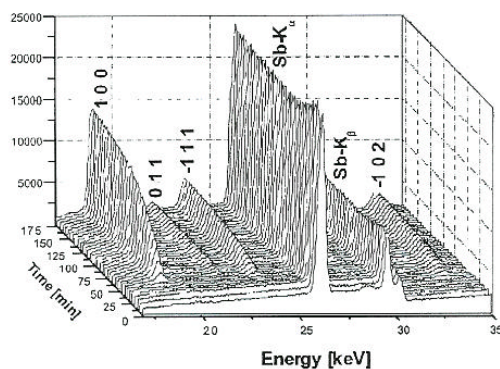


Figure 4. Time-resolved powder pattern recorded at 110 °C. The indices of the most intense lines of the product phase and the Sb fluorescence lines are marked.

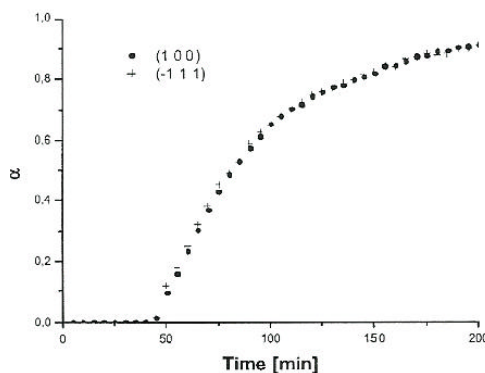


Figure 5. Extent of reaction α versus time for reflections (100) and (-111) at 110 °C.

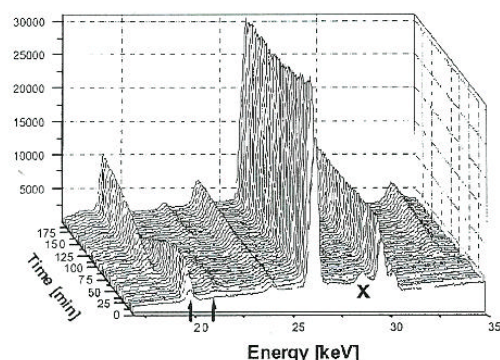


Figure 6. Occurrence of the two crystalline intermediates in the pattern recorded at 105 °C. The marked lines are the most intense lines of the first (cross) and second (arrows) intermediate, respectively.

note that this second intermediate phase could only be detected at temperatures below 105 °C. We cannot exclude that it exists over the whole temperature range. One possibility that the phase is not seen at $T > 105$ °C may be the very short lifetime at elevated temperatures. Additionally, it cannot be ruled out that this

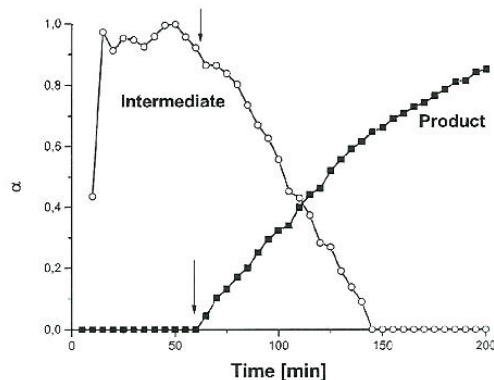


Figure 7. Plot of the extent of reaction α for the second crystalline intermediate and the product extracted from the measurement at 105 °C.

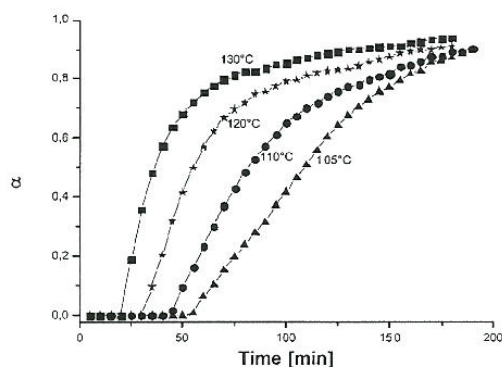


Figure 8. Extent of reaction α versus time for the (100) reflection at different reaction temperatures.

Table 1. Rate Constants k and Exponents m Obtained by the Analysis with Sharp-Hancock Plots

reaction temperature	t_0 [min]	$t_{0.5}$ [min]	rate constant k [s^{-1}]	exponent (order) m
105 °C	60(5)	124	$2.02(2) \times 10^{-4}$	1.21(2)
110 °C	45(5)	72.5	$2.61(2) \times 10^{-4}$	1.17(1)
120 °C	30(5)	52.5	$3.58(5) \times 10^{-4}$	1.15(4)
125 °C	25(5)	41.5	$4.67(2) \times 10^{-4}$	1.10(1)
130 °C ($\alpha < 0.75$)	20(5)	32.5	$6.28(2) \times 10^{-4}$	1.02(3)
130 °C ($\alpha > 0.75$)			$8.47(3) \times 10^{-4}$	0.56(2)

intermediate is not crystalline at higher temperatures. Until now, attempts to trap the two intermediate phases by quenching the reaction mixture and subsequent workup were unsuccessful, indicating that both are decomposed during the cooling procedure or by the following manipulations.

One feature of the crystallization is immediately obvious from Figure 8. The induction time, t_0 , which is the time for nucleation, is very short for the highest temperatures applied and increases up to about 60 min at 105 °C (Table 1).

Kinetic Analysis. Kinetic studies are useful because quantitative information such as half-lives and rate constants, about the reactions and the factors influencing them can be obtained. Furthermore, mechanistic information about the reactions studied can be inferred.

Table 2. Functional Forms of Rate Equations Used in Solid State Reactions

growth model ^{24,26}	rate equation = kt	exponent m
	Diffusion-Controlled	
D1(α)	$\alpha^2 = 0.25(t/t_{0.5})$	0.62
D2(α)	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = 0.1534(t/t_{0.5})$	
D3(α) [Jander]	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = 0.0425(t/t_{0.5})$	0.57
D4(α) [Ginstling-Brounshtein]	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = 0.0367(t/t_{0.5})$	
	Phase-Boundary-Controlled	
R2(α)	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 0.2929(t/t_{0.5})$	1.04
R3(α)	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.2063(t/t_{0.5})$	1.08
	First Order	
F1(α)	$[-\ln(1 - \alpha)] = 0.6931(t/t_{0.5})$	1.00
	Nucleation [Avrami-Erofeev]	
A2(α)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = 0.8326(t/t_{0.5})$	2.00
A3(α)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = 0.885(t/t_{0.5})$	3.00

Kinetic analysis is performed by fitting the experimental data to a theoretical expression relating the extent of reaction α and time. Several kinetic expressions applied to solid-state kinetics are reported, and the general shape of their curves is well documented^{10,18} (see Table 2).

In the first step of such an analysis the intensity data must be normalized to the theoretical value reached at the end of the reaction ($t = \infty$, $\alpha = 1$). Two steps are necessary to perform the normalization. First, the previously integrated intensities at a time t are divided by the intensity of the Sb K_{α} resonance peak at the same time to get the normalized intensity relative to the beam intensity:

$$I_n(t) = I_{\text{exp}}/I_{\text{SbK}\alpha}$$

Now the extent of reaction $\alpha(t)$ given as the ratio of the normalized intensity at time t to the intensity at time t_{∞} is calculated according to

$$\alpha(t) = I_n(t)/I_n(t_{\infty})$$

The kinetic parameters are then obtained by applying the formula

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-(kt)^m]$$

with the empirical reaction rate coefficient k and the reaction exponent m . This is the so-called Avrami-Erofeev expression¹⁹⁻²¹ that was widely used by several authors.^{12,22,23} An evaluation of the normalized intensities can be performed after conversion of the formula to

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = m \cdot \ln(k) + m \cdot \ln(t)$$

When $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ versus $\ln(t)$ is plotted, which is the so-called Sharp-Hancock plot,¹⁸ a straight line is obtained for that part of the reaction, which follows the same mechanism. From the slope of the curve the reaction exponent m could be evaluated and the intercept with the y axis gives the rate constant k [s^{-1}]. The kinetic evaluation was performed after subtracting the induction time t_0 from the time t .

In Table 1 the values for the reaction exponent m and the rate constants k are listed for the different reaction temperatures. The data together with the time-resolved growths of the most intense peaks at different reaction temperatures (see Figure 8) emphasize the very fast kinetics of the crystallization and the very short half-life of crystallization $t_{0.5}$ (see Table 1). Increasing the temperature from 105 to 130 °C leads to a significant enhancement of the reaction.

The analysis of the kinetic curves was initially done by fitting the intensity data to the Avrami-Erofeev equation using a least-squares algorithm. Between 105 and 125 °C the exponent m drops from about 1.3 to 1.1. The values obtained were reproducible and for several reactions performed under identical conditions values for m in the range between 1.27(2) and 1.08(2) were obtained. Note that the value of m is very sensitive to the choice of the induction time t_0 . At 130 °C the fit was not very good, suggesting that the crystallization does not proceed via one consistent mechanism. The values for the exponents are slightly larger than the values expected for the models F1, R2, or R3 (see Tables 1 and 2).

A more rigorous analysis was performed by testing all models listed in Table 2.^{24,25} In addition, the uniformity of the mechanism was examined with a Sharp-Hancock plot as described above. For temperatures up to 125 °C quite good linearity was found, which indicates a consistent mechanism over the whole reaction range (Figure 9). The exponent m ranges from 1.21(2) at 105 °C to 1.10(1) at 125 °C.

At 130 °C the two different regions $\alpha < 0.75$ and $\alpha > 0.75$ can be distinguished. In the first region the exponent m is 1.02(3) and for $\alpha > 0.75$ it drops to 0.56(2) (Figure 10). This observation suggests that the mechanism changes at higher temperatures, and the low value for the exponent for $\alpha > 0.75$ suggests that the crystallization of the compound under these conditions is a diffusion-controlled process.

On the basis of the above presented results a decision about what model is valid for the crystallization kinetics cannot be drawn. Another way to try to find the correct model is to plot the experimental $t/t_{0.5}$ ($t_{0.5}$ is the reaction time at $\alpha = 0.5$) data versus α , allowing a direct comparison with the different models under consideration.²⁴ For temperatures up to 125 °C a good agreement

(18) Hancock, J.; Sharp, J. *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55*, 74.

(19) Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103.

(20) Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212.

(21) Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 177.

(22) Fogg, A.; O'Hare, D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1771.

(23) Thompson, R. *Zeolites* **1992**, *12*, 680.

(24) Sharp, J.; Brindley, G.; Achar, B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, *49*, 379.

(25) Hulbert, S. *Br. Ceram. Soc.* **1989**, *6*, 11.

1388 *Chem. Mater.*, Vol. 13, No. 4, 2001

Engelke et al.

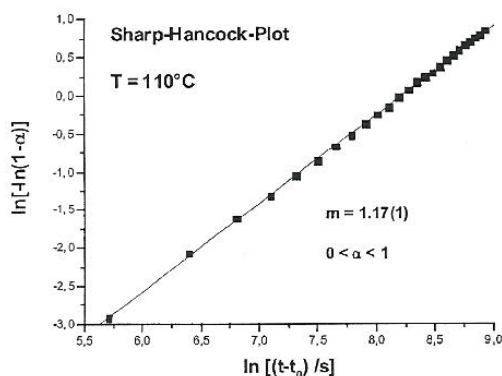


Figure 9. Sharp-Hancock plot for the data obtained at $T = 110$ °C. For further details, see text.

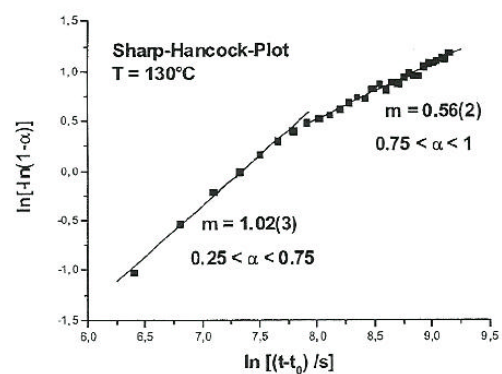


Figure 10. Sharp-Hancock plot for the data obtained at $T = 130$ °C. For further details, see text.

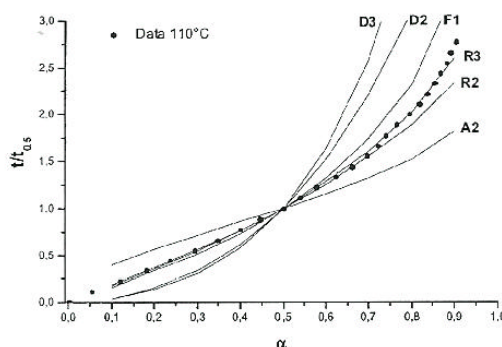


Figure 11. Comparison of the evolution of experimental $t/t_{0.5}$ data as a function of α (black dots) with different theoretical kinetic models for $T = 110$ °C. The letters with the numbers are the abbreviations of the different models listed in Table 2.

with the models F1, R2, and R3 is obtained (Figure 11). All other models that must be considered can be rejected. It is obvious from Figure 11 that up to $\alpha = 0.5$ the three models are identical and no distinction is possible. But above $\alpha = 0.5$ the curves start to diverge moderately and a distinction between the three models

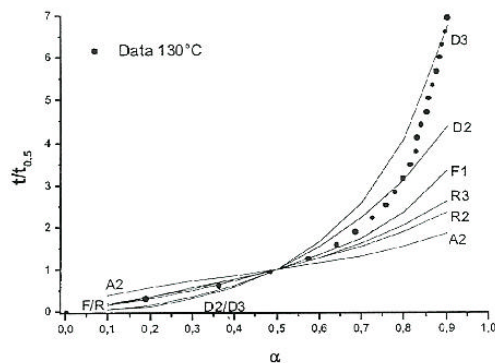


Figure 12. Comparison of the evolution of experimental $t/t_{0.5}$ data as a function of α (black dots) with different theoretical kinetic models for $T = 130$ °C. The letters with the numbers are the abbreviations of the different models listed in Table 2.

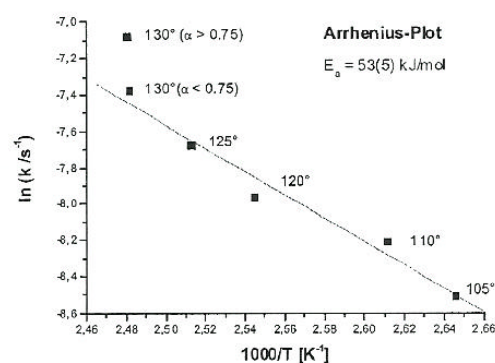


Figure 13. The Arrhenius plot to estimate the activation energy for nucleation. Note that the value $\ln(k)$ for $T = 130$ °C and $\alpha > 0.75$ is far away from the straight line.

seems to be possible. For the data obtained at $T = 110$ °C the crystallization kinetics seem to follow model R2 or R3. The situation is different for the data derived at 130 °C. Above about $\alpha = 0.65$ a significant deviation from the theoretical curves of R2/R3 is seen and at the highest α values the limit of the three-dimensional diffusion-controlled model D3 seems to be reached (Figure 12).

When the values for the rate constant k are inspected, a significant increase with increasing temperature is obtained, and for $\alpha < 0.75$ at 130 °C it is about 3 times larger than that at 105 °C.

The activation energy of crystallization is calculated with the Arrhenius equation $\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT$. As was shown above the mechanism at 130 °C changes at $\alpha > 0.75$; only the k value obtained for $\alpha < 0.75$ was taken into account. From the slope of the plot of $\ln(k)$ against $1/T$ an activation energy of $E_a = 53(5)$ kJ/mol was obtained (Figure 13).

Discussion

At the beginning of this section it is essential to remember that the first principal steps of the reaction

are multicomponent heterogeneous reactions with different interactions, chemical equilibria, reactions, nucleation, and growth processes. Despite the complexity of hydrothermal crystallization processes the results presented above allow several important conclusions to be drawn.

The temperature strongly influences the so-called induction time t_0 and the velocity of product formation. One should keep in mind that only crystals being larger than a critical size contribute to the observed intensities. Consequently, the measured induction periods represent the time until such large crystallites are formed and give no information about processes such as nucleation. Generally, with increasing temperatures the rate of product growth is enhanced and the kinetics are significantly accelerated.

Between 105 and 130 °C the EDXRD spectra show only reflections of the desired product (together with Sb fluorescence lines) and the reflections of the first intermediate, which disappear after about 10 min. Below 105 °C one additional crystalline phase occurs that starts to grow after several minutes. The intensity of the most intense line of this phase exhibits no significant alterations during the first 30 min and starts to decrease when the first reflections of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ -DAP occur. The observation of the formation of two crystalline intermediates during the synthesis is clearly of central importance for the understanding of the processes occurring during the formation of the thioantimonate.

With respect to the transformation of the intermediate into the final product, several possibilities must be considered:

(i) Direct solid–solid transformation, no amorphous intermediate, no dissolved phases are involved in the process.

(ii) The intermediate is completely converted into an amorphous phase and the product nucleates and crystallizes subsequently.

(iii) The intermediate is completely dissolved and the product nucleates and crystallizes from the solution.

(iv) Two completely separate processes of the formation of the intermediate and the product occur.

Inspection of Figure 7 gives evidence that the decay of the intensities of the second intermediate phase is highly correlated with the growth of the thioantimonate phase. The onset of the decay occurs simultaneously with the onset of crystallization of the product phase. Therefore, possibility (iv) can be immediately ruled out. Because the curves cross at about $\alpha = 0.4$, it must be assumed that an appreciable amount of the intermediate is either dissolved or converted into an amorphous state. This assumption is further supported by the observation that the reflections of the intermediate disappear before the product reaches $\alpha \approx 1$. The analysis of the fwhm of the most intense reflection of the intermediate reveals no significant change until about 130 min of reaction time and significantly increases above this time. This result suggests that there is no significant loss of crystallinity of the intermediate as the reaction progresses until 130 min, followed by dissolution and/or transformation into the amorphous state. Therefore, it is highly likely that the transformation of the intermediate proceeds via one of the two

mechanisms, (ii) or (iii). To fully distinguish between these two possibilities, other in situ measurements are necessary. During the syntheses of aluminophosphates intermediates were detected by in situ NMR experiments.^{26,27} But it is obvious that the Mn–Sb–S system is not suitable for such NMR investigations and other techniques such as for instance in situ Raman spectroscopy or in situ XAS may provide the information necessary to understand what happens during the transformation of the intermediate into the final product.

The Sharp–Hancock analysis of the data obtained at different temperatures suggest uniform kinetics of crystallization for temperatures between 105 and 125 °C. At 130 °C the kinetics change at larger α values, and when the temperature is raised above 130 °C, a manganese free product is formed. The reaction exponents m derived for the different temperatures are between about 1.25 (105 °C) and 1.0 (130 °C, $\alpha < 0.75$) with a significantly lower value of 0.56 at 130 °C for $\alpha > 0.75$.

Within the framework of nucleation and growth models the exponent m may be explained with the following model. At lower temperatures and for the first part of reaction at 130 °C the rate of formation of nucleation sites is the most important step and determines the overall rate of crystallization. The rate of growth on the surface of the crystals as well as the transportation rate of the reactive species through the solution to the nucleation sites seem to be less important. With increasing temperature the exponent m decreases, suggesting a successive change of the mechanism with a diffusion-limited mechanism reached at 130 °C for $\alpha > 0.75$. The formation of nucleation sites increases and the reaction produces enough nucleation sites. The rate of reaction for the remaining reaction depends on how fast the material diffuses to the places of crystallization, and the second step is diffusion-limited. The strong increase of the rate constant k with temperature seems to support the conclusions.

The mechanisms discussed must be viewed as ideal borderline cases. One should keep in mind that an interpretation of the exponent m is not straightforward and the discrimination between different mechanisms is not unambiguous and the occurrence of consecutive mechanisms is highly likely. As is obvious from Figure 11 at 110 °C the kinetics follow R2 and/or R3 for $\alpha = 0.5–0.875$ and significantly deviate from the theoretical curves for $\alpha > 0.875$. On the other hand, the data obtained at 130 °C (see Figure 12) start to deviate from the curves of the R2 and R3 mechanisms at $\alpha \approx 0.65$ and seem to follow the curves of the diffusion-controlled mechanisms D2 or D3.

For polycrystalline powders particles of uniform size and shape are required, which is a condition that can seldom be satisfied.²⁴ But it must be noted that, in most contributions dealing with the kinetics of crystallization, intercalation, and calcination reactions, the analyses were performed on the basis of the Avrami equations and/or Sharp–Hancock plots.^{7,9,10,12,14,22,28–32} Therefore,

(26) Koch, E. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 185.

(27) Yu, L.; Pang, W.; Li, L. *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 241.

(28) Francis, R.; Price, S.; O'Brien, S.; Fogg, A.; O'Hare, D.; Loiseau, T.; Férey, G. *Chem. Commun.* **1997**, 521.

1390 *Chem. Mater.*, Vol. 13, No. 4, 2001

Engelke et al.

the analysis given above is widely accepted in the scientific community.

It is well-known that the application of the Arrhenius equation to solid-state kinetics is a very crude method and the activation energies extracted contain little physical meaning but are important for the comparison with other systems. Again, we want to note that in many contributions dealing with in situ investigations of the crystallization of porous materials under hydrothermal conditions activation energies of nucleation and crystal growth were derived by applying the Arrhenius equation. According to the discussion presented in ref 12, one should distinguish between the energy for nucleation and the energy for the crystal growth. The former is obtained using the time t_0 and the latter $t_{0.5}$. For the system under investigation E_a amounts to 53(5) kJ/mol using t_0 and is about one-third of the values reported for MnAPO-5 (AFI)¹³ or for the synthesis of hydroxysodalite.³³ Keeping in mind that the Si–O/Al–O bond energies are appreciably larger than those of Mn–S/Sb–S, the magnitude of the E_a estimated with the Arrhenius plot seems to be reasonable.

Conclusion

Using in situ EDXRD, we have directly monitored in real time the synthesis of the layered thioantimonate

(29) Davies, A.; Sankar, G.; Catlow, C.; Clark, S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10115.

(30) Walton, R.; Smith, R.; Millange, F.; Clark, I.; Sinclair, D.; O'Hare, D. *Chem. Commun.* **2000**, 1267.

(31) Millange, F.; Walton, R.; O'Hare, D. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1713.

(32) Parise, J.; Tan, K.; Norby, P.; Ko, Y.; Cahill, C. *Mater. Res. Soc. Symp.* **1997**, *453*, 103.

(33) Gualtieri, A.; Norby, P.; Artioli, G.; Hanson, J. *Microporous Mater.* **1997**, *9*, 189.

$\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DAP}$. The results clearly demonstrate the complexity of solvothermal syntheses and the power of the in situ method. Because of the high time resolution and the quality of the data, kinetic parameters could be extracted and models of the dominating mechanisms of the crystallization could be confirmed. The analyses beyond the so-called Sharp–Hancock plot demonstrate that not only one mechanism is present but also consecutive and/or parallel mechanisms occur as a function of the extent of reaction. The in situ EDXRD experiments at lower temperatures enabled us to identify two different unknown crystalline intermediates/precursors occurring during the synthesis of the thioantimonate. This is an important observation that could not be made by applying the conventional ex situ techniques.

In future projects several efforts are necessary to identify the compositions and structures of the intermediate phases. These compounds may be useful precursors for the syntheses of new thioantimonate compounds. In addition, combined EXAFS/EDXRD experiments are planned to get a better understanding of what happens in solution before crystallization starts. The influence of other parameters such as the nature of the educt, the concentration and kind of the amine, and the grain size of the elements applied are the subject of further studies.

Acknowledgment. We gratefully acknowledge the financial support by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Many thanks also go to Dr. Felix Porsch from HASYLAB.

CM001234K

5.2 In-situ-Untersuchungen am System $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ (L = *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan, Diethylentriamin)

Die in-situ-EDXRD-Untersuchungen an den isostrukturellen, schichtartigen Thioantimonaten der Zusammensetzung $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ (L = Amin) zeigt das enorme Potential dieser Methode. Bei Einsatz von L = 1,3-Diaminopropan konnten bei $T = 105^\circ\text{C}$ zwei kristalline Substanzen beobachtet werden, welche sich im Laufe der Reaktion zugunsten des finalen Produktes umwandeln. Bei der Reaktion mit L = *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan dagegen konnten selbst bei weiterer Erniedrigung der Temperatur keine kristallinen Verbindungen vor der Produktkristallisation beobachtet werden. Dagegen war eine starke Abnahme der Induktionszeit im Vergleich zu L = 1,3-Diaminopropan erkennbar, so daß eine schnellere Reaktion vermutet werden kann. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Kristallisation bei Temperaturen höher als 100°C durch einen Nukleations-kontrollierten Prozeß für $\alpha < 0.8$ bestimmt wird. Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt α wurde ein Wechsel zu einer Diffusionskontrolle beobachtet.

Bei der Synthese von $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{dien}$ (dien = Diethylentriamin) konnten insgesamt drei kristalline Verbindungen detektiert werden. Die Induktionszeit war deutlich länger als bei L = 1,3-Diaminopropan und L = *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan. Trotzdem verlief die Kristallisation des Produkts schneller als die Reaktionen mit L = 1,3-Diaminopropan und *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan. Die Auswertung der Daten deutet auf eine Diffusionskontrolle hin. Die Umsetzungen von Amin-Produkt-Suspensionen mit den anderen L-Aminen als auch die Reaktionen der Elemente mit Aminmischungen ergaben, daß die Verbindung $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{dien}$ das thermodynamisch stabilste Thioantimonat dieses $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ -Systems zu sein scheint.

FULL PAPER

In-situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction Studies of Crystal Growth and Compound Conversion Under Solvothermal Conditions

Lars Engelke,^{*[a]} Michael Schaefer,^[a] Felix Porsch,^[b] and Wolfgang Bensch^[a]

Keywords: X-ray diffraction / Cell design / Kinetics / Solvothermal synthesis / Thioantimonates

The results of in-situ energy-dispersive X-ray diffraction under solvothermal conditions performed on isostructural, layered thioantimonates $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ (L = amine) demonstrate the great potential of the method. When the synthesis was carried out at low temperatures with L being 1,3-diaminopropane (DAP), two crystalline intermediate phases were detected which then grew and disappeared when product growth started. Surprisingly, when *N*-methyl-1,3-diaminopropane (MDAP) was used, no crystalline intermediates could be detected and the induction time was significantly shorter than for DAP. For reactions up to 100 °C and for higher temperatures with $\alpha < 0.8$ (α is the extent of reaction), the crystallisation is predominantly controlled by nucleation. Further progress of crystallisation ($\alpha > 0.8$) leads to a change

of the dominant process and a diffusion-controlled mechanism is observed. During the reaction with diethylenetriamine (DIEN), three crystalline intermediates were detected prior to product growth. The induction time is longer than for the other two compounds. The crystallisation seems to be diffusion-controlled and is faster than for the DAP and MDAP compounds. In a solution of DIEN, the crystalline phases $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ (L = DAP or MDAP) are transformed into the DIEN product under solvothermal conditions, and a rigorous analysis of the intensities of the reflections suggests a partial dissolution of the crystalline starting materials followed by crystallisation of the DIEN material.

© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2003

Introduction

The synthesis of new and exciting porous materials is directly related to the application of solvo- and hydrothermal techniques. Under these conditions, primary building units like the TO_4 tetrahedra used to prepare zeolites, and organic molecules, which can act as structure-directing agents, are often stable. The final products are formed from these units and/or molecules by heterogeneous multicomponent reactions. Hydrothermal methods are widely applied in the preparation of open framework lattices such as zeolites, zeotypes, and metal-substituted zeolites.^[1–4] Such porous materials are of great interest because of their use in a range of molecular recognition applications, as catalysts, absorption materials, and for ion-exchange reactions.^[5–7] Due to the large technological potential of porous materials, most experiments are devoted to the preparation of new compounds with new and unprecedented properties. In order to understand solvothermal reactions and their mechanisms and to allow systematic developments of these materials, however, kinetic analyses by in-situ methods are necessary. Since the first study of a zeolite with in-situ energy-dispersive

ive X-ray diffraction using synchrotron radiation (EDXRD) in 1992,^[8] several reports of the results of such in-situ experiments have been published^[5,9–15] (see also citations in ref.^[11]). The in-situ powder diffraction method, as well as the latest developments in the technology required for such challenging experiments, was reviewed very recently by Walton and O'Hare.^[16] The direct observation of crystallisation offers several advantages over conventional ex-situ techniques like angular-dispersive X-ray diffraction (ADXRD) and the advantages of in-situ methods are well documented in the literature.^[5,11,16] Most of the experiments were performed on oxides and only a few studies were done on sulfides, i.e. on the compounds $(Me_4N)_2Sn_3S_7 \cdot H_2O$,^[12,17] $(C_7H_{13}N)Mn_{0.25}Ge_{1.75}S_4 \cdot H_2O$,^[18] and $Mn_2Sb_2S_5 \cdot DAP$.^[19]

It must be kept in mind that the syntheses of chalcogenides or oxide phases under solvothermal conditions are multi-component heterogeneous reactions between liquid and solid components, and the chief difficulty of these reactions is the very large number of possible reaction variables. Changing one of these variables affects the pathway and kinetics of the reactions in ways which are not well understood. A systematic exploration of the effect on the synthesis of changing each variable can be a very time-consuming and inefficient process. In-situ EDXRD is a powerful method that allows the study of crystallisation kinetics under real-time conditions and the effect of altering one variable on crystallisation and product formation can be monitored easily. Furthermore, the occurrence and decay of

^[a] Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 6/7, 24098 Kiel, Germany
Fax: (internat.) + 49-431/880-1520

^[b] Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, Poppelsdorfer Schloß, 53115 Bonn, Germany
Fax: (internat.) + 49-40/8998-4475

crystalline intermediate phases can be detected and monitored.

During the last few years we have prepared several new chalcogenides under solvothermal conditions.^[20–29] The layered thioantimonates(III) $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ ^[20–22] [$L = 1,3$ -diaminopropane (DAP), N -methyl-1,3-diaminopropane (MDAP), and diethylenetriamine (DIEN)] are of special interest because they are isostructural and can be prepared in the laboratory as phase-pure products under very similar reaction conditions. Therefore, the Mn–Sb–S–L systems are suitable for the study of the crystallisation kinetics as a function of the amine. The results of conversion experiments should give hints about the kinetic and thermodynamic stability of the different compounds.

In the present contribution we report the results of experiments carried out on the compounds $Mn_2Sb_2S_5 \cdot MDAP$ and $Mn_2Sb_2S_5 \cdot DIEN$. In addition, the results of in-situ studies concerning the stability of the crystalline thioantimonates as well as their conversion are presented.

Results and Discussion

It is well documented that under solvothermal conditions several experimental variables strongly influence the product formation,^[12,13,31–33] one of the most critical parameters being the reaction temperature. Bearing in mind that solvothermal crystallisation is a multicomponent heterogeneous reaction, it is clear that changing one parameter will influence other parameters in a way which is not well understood.

Prior to the in-situ EDXRD investigations, it was necessary to conduct the syntheses of $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ under dynamic conditions, i.e. stirring the mixtures during the reaction. Ex-situ experiments were performed to determine the stability of the crystalline thioantimonates in basic amine solutions. Interestingly, when diethylenetriamine (DIEN) was added to crystalline $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ ($L = DAP$ or MDAP) phase-pure $Mn_2Sb_2S_5 \cdot DIEN$ was always formed. These results obtained with the ex-situ experiments encouraged us to study the transformation of the crystalline starting materials with the in-situ EDXRD technique.

Studies of the Mn–Sb–S–DAP System

Very recently we reported the results of in-situ EDXRD experiments performed on the system Mn, Sb, S with DAP as amine.^[19] The most important results of the experiments can be summarised as follows: The induction time t_0 depends strongly on the reaction temperature and increases from 15 min at 130 °C to about 60 min at 105 °C. The product growth is significantly accelerated at higher temperature. Analysis of the crystallisation kinetics showed that similar effects occur between 105 and 125 °C. The best agreement is obtained with a first-order reaction and/or a phase-boundary-controlled mechanism. With increasing α (α is the extent of reaction) the mechanism changes suggesting consecutive kinetics as the reaction proceeds. At 130

°C and $\alpha > 0.75$ a three-dimensional, diffusion-controlled process dominates.

One of the surprising results was the observation of a crystalline precursor and a crystalline intermediate phase at reaction temperatures below 105 °C (Figure 1). The preliminary analysis provided evidence for a close correlation between the composition and structure of the intermediate and final products.^[19] To trap the precursor and the intermediate, several experiments with different mixtures were conducted to isolate and characterise the two unknown crystalline phases. When a mixture of Mn, S, and DAP was heated to the desired temperature the first unknown phase formed; subsequent addition of antimony led to the product formation. Obviously, the precursor is an antimony-free phase composed of Mn, S, and DAP. Unfortunately, it was not possible to index the diffraction pattern of this precursor, but EDS and elemental analyses yielded an Mn/S/DAP ratio of 2:5:2. The second crystalline intermediate contains Sb, but its nature is still not clear. All attempts to quench the phase failed and it must be concluded that it is converted or destroyed during the cooling procedure and the workup of the mixture. Such a decomposition of a compound which is stable under the synthetic conditions is not surprising and similar observations have been made by other groups who have studied oxide systems by in-situ EDXRD.^[13–16]

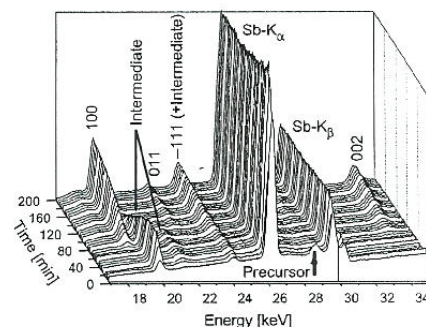


Figure 1. Time-resolved diffraction pattern of $Mn_2Sb_2S_5 \cdot DAP$ recorded at 105 °C; the most prominent reflections of the two crystalline intermediates are marked; the numbers are reflection indices of the product

In-situ EDXRD Investigations of the Mn–Sb–S–MDAP and Mn–Sb–S–DIEN Systems

The experiments with MDAP and DIEN should show whether product formation with DAP, MDAP, and DIEN is identical or not. By comparing α with time for the three amines it is clear that product growth is significantly faster for MDAP than for DAP over the whole temperature range (see Figure 2). Between 85 and 120 °C the induction time t_0 is significantly shorter for MDAP (see Figure 3). The fastest growth was observed for DIEN but crystallisation needed the longest induction time. The DIEN reaction was therefore investigated in a temperature range from 110 to 170 °C.

FULL PAPER

L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch

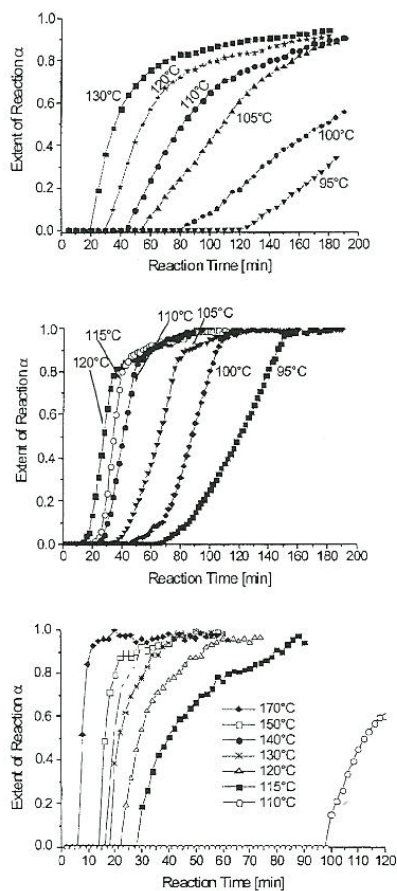


Figure 2. The extent of reaction (α) versus time for the (100) reflection of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DAP}$ (top), $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$ (centre) and $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DIEN}$ (bottom) for different reaction temperatures

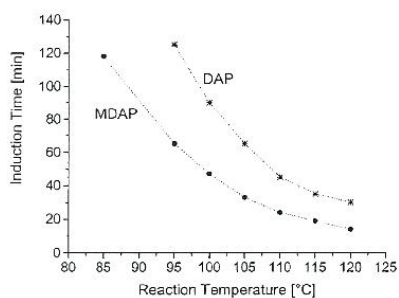


Figure 3. A comparison of the induction times t_0 for $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$ and $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DAP}$

In contrast to the experiments with DAP, no crystalline intermediate phases could be detected during the reaction with MDAP. All ex-situ and in-situ experiments to generate an analogue of the DAP precursor (see above) were unsuccessful. When using DIEN we observed a different pathway, as shown in Figure 4. First, an antimony-free precursor formed, as in the case of the DAP reaction. After a few minutes, the precursor disappeared, and this was followed by the occurrence of the first, short-lived, crystalline intermediate. A second crystalline compound was then seen which existed for a longer time. Finally, the product reflections of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DIEN}$ appeared.

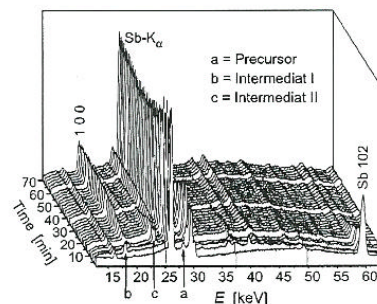


Figure 4. Time-resolved diffraction pattern of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DIEN}$ recorded at 130 °C; the most prominent reflections of the three crystalline intermediates are marked

These results suggest that in the early stages of the reactions, different consecutive and/or parallel mechanisms occur depending on the amine used. Analogous to the examinations of the DAP system,^[19] kinetic studies were conducted with MDAP and DIEN. The spectra were collected every 120 s due to fast growth of the crystalline products. The intensity data were normalised with the $\text{Sb-K}\alpha$ resonance and fitted to a theoretical expression relating a and time. The results were compared with expressions applied to solid-state kinetics. The general shapes of such expressions, represented graphically, are well documented.^[13,34] The kinetic parameters were obtained by the Avrami–Erofeev expression $a(t) = 1 - \exp[-(kt)^m]$ with a being the extent of reaction, m the reaction exponent and k [s^{-1}] the reaction rate coefficient.^[35–37] The expression was then converted into the linear equation $\ln[-\ln(1 - a)] = m \cdot \ln(k) + m \cdot \ln(t)$ to analyse the product growth by a so-called Sharp–Hancock plot^[34] plotting $\ln[-\ln(1 - a)]$ versus $\ln(t)$. Such a plot gives a straight line for that part of the reaction which follows the same mechanism. The reaction exponent m is obtained from the slope of the curve, whilst the rate constant k can be evaluated from the intercept with the y axis. The kinetic data obtained in this way for the MDAP reactions between 95 °C and 120 °C are listed in Table 1. For temperatures up to 100 °C a consistent mechanism was observed, being confirmed by the straight line through the points on the Sharp–Hancock plots (Figure 5, top). At higher temperatures two different regions can be

distinguished, with an inflexion point at $\alpha = 0.8$ (Figure 5, bottom). At $\alpha > 0.8$ a significantly lower reaction exponent m and a higher rate coefficient k were obtained. Due to the long induction times the DIEN data were collected between 110 and 170 °C (Table 2). After induction, the product growth is very fast. For larger α values the straight line in the Sharp–Hancock plots suggests a consistent mechanism.

Table 1. Kinetic data obtained by the analysis with Sharp–Hancock plots for crystallisation of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$; t_0 is the induction time, $t_{0.5}$ is the time when $\alpha = 0.5$

Reaction temp.	t_0 [s]	$t_{0.5}$ [s]	Rate constant k [s^{-1}]	Exponent (order) m
95 °C	3900	3300	$2.60(2)\cdot 10^{-4}$	1.96(3)
100 °C	2800	2450	$3.69(7)\cdot 10^{-4}$	3.13(6)
105 °C ($\alpha < 0.8$)	2000	1920	$4.40(6)\cdot 10^{-4}$	1.97(3)
105 °C ($\alpha > 0.8$)			$7.01(8)\cdot 10^{-4}$	1.07(6)
110 °C ($\alpha < 0.8$)	1350	1110	$7.75(5)\cdot 10^{-4}$	2.27(4)
110 °C ($\alpha > 0.8$)			$1.36(9)\cdot 10^{-3}$	0.78(6)
115 °C ($\alpha < 0.8$)	1100	970	$9.26(8)\cdot 10^{-4}$	3.15(6)
115 °C ($\alpha > 0.8$)			$2.13(9)\cdot 10^{-3}$	0.55(2)
120 °C ($\alpha < 0.8$)	800	850	$9.95(9)\cdot 10^{-4}$	2.18(3)
120 °C ($\alpha > 0.8$)			$2.15(8)\cdot 10^{-3}$	0.56(2)

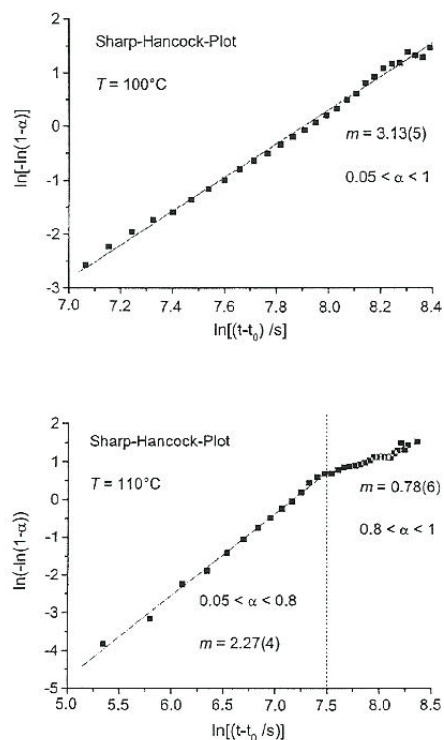


Figure 5. Sharp–Hancock plots of the data obtained for $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$ at 100 °C and 110 °C; experimental points are the solid squares and the lines represent the fits

Table 2. Kinetic data obtained by the analysis with Sharp–Hancock plots for the crystallisation of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DIEN}$; t_0 is the induction time, $t_{0.5}$ is the time when $\alpha = 0.5$

Reaction temp.	t_0 [s]	$t_{0.5}$ [s]	Rate constant k [s^{-1}]	Exponent (order) m
110 °C ($\alpha < 0.6$)	5880	840	$7.64\cdot 10^{-4}$	0.88(2)
110 °C ($\alpha > 0.6$)			$6.10\cdot 10^{-4}$	0.44(2)
115 °C	1680	720	$8.86\cdot 10^{-4}$	0.74(1)
120 °C	1320	440	$1.46\cdot 10^{-3}$	0.87(2)
130 °C	1080	280	$2.79\cdot 10^{-3}$	0.78(3)
140 °C	960	240	$5.38\cdot 10^{-3}$	0.51(4)
150 °C	900	120	$7.84\cdot 10^{-3}$	0.49(4)
160 °C	580	100	$8.87\cdot 10^{-3}$	0.34(4)

To find a correct model for the crystallisation kinetics the data were plotted as $t/t_{0.5}$ versus α , with $t_{0.5}$ being the reaction time at $\alpha = 0.5$. Such a plot allows a direct comparison with the different models under consideration.^[38] The different established models were compared with the experimental results (Table 3). For the temperatures up to 100 °C the $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$ crystallisation is predominately controlled by nucleation (Figure 6, top). This seems also to be the case for the reactions at higher temperatures with $\alpha < 0.8$. For the data with $\alpha > 0.8$ the curves are in reasonable agreement with a diffusion-controlled mechanism (D3) (Figure 6, bottom). It must be emphasised that such analyses are only approximations to the ideal borderline cases of the different models. Nevertheless, the data confirm that the crystallisation kinetics as well as the mechanisms are very different for the amines DAP and MDAP. The formation of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DAP}$ involves the formation and disappearance of two crystalline intermediates, and the crystallisation follows a phase-boundary-controlled mechanism. In contrast, for $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$ a nucleation-controlled growth without formation of any crystalline intermediate is observed. The proposed models are confirmed by the shapes of the α vs. time curves (Figure 2), which, as predicted by the theoretical models, are sigmoidal for nucleation-controlled mechanisms but not for phase-boundary-controlled models.^[13] Interestingly, for the reaction with DIEN, different crystallisation kinetics are observed. Both, the shape of the curves and the $t/t_{0.5}$ data point to a diffusion-controlled mechanism. Due to the high rate constants the time resolution of 120 s is not adequate to determine low α values.

The activation energy of crystallisation was calculated by applying the Arrhenius equation $\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT$. From the slope of an $\ln(k)$ versus $1/T$ plot, activation energies E_a of 65(5) kJ/mol (MDAP system) and 73(3) kJ/mol (DIEN system) were obtained. The values are in a range similar to those calculated for the crystallisation of the DAP compound as well as for usual zeolite compounds reported in the literature.^[9,39] For the reactions with changing mechanisms the k values for $\alpha < 0.8$ were used.

FULL PAPER

L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch

Table 3. The rate equations for solid-state reactions reported in the literature

Growth model ^[38]	Rate equation $f(\alpha) = kt$	m
Diffusion-controlled:		
D ₁ (α)	$\alpha^2 = 0.25 (t/t_{0.5})$	0.62
D ₂ (α)	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = 0.1534 (t/t_{0.5})$	0.57
D ₃ (α) [Jander]	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = 0.0425 (t/t_{0.5})$	0.54
D ₄ (α) [Ginstling-Brounshtein]	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = 0.0367 (t/t_{0.5})$	0.57
Phase-boundary-controlled:		
R ₂ (α)	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 0.2929 (t/t_{0.5})$	1.11
R ₃ (α)	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.2063 (t/t_{0.5})$	1.07
First order		
F1(α)	$[-\ln(1 - \alpha)] = 0.6931 (t/t_{0.5})$	1.00
Nucleation [Avrami-Erovoef]:		
A2(α)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = 0.8326 (t/t_{0.5})$	2.00
A3(α)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = 0.885 (t/t_{0.5})$	3.00

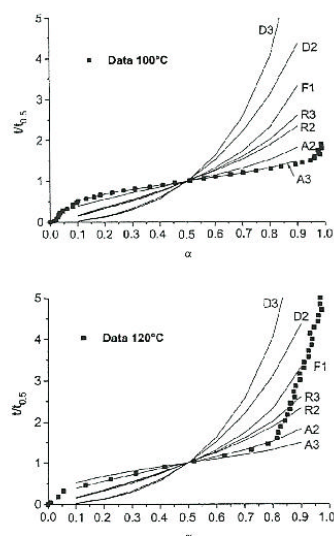


Figure 6. Comparison of the evolution of experimental $t/t_{0.5}$ data ($T = 100$ and 120 °C) as a function of α (black squares) with different kinetic models for $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{MDAP}$; the letters with the numbers are the abbreviations of the different models listed in Table 2

Stability of Crystalline $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ Phases

In order to study the competition between the amines during product formation, 1:1 and 3:1 mixtures of two amines were examined and the reactions monitored. At the end of the reactions only one pure product containing only one amine was observed. The DAP/DIEN and MDAP/DIEN mixtures gave pure $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DIEN}$ and for both mixtures the three crystalline phases were detected that were also seen using pure DIEN (see above). For DAP/MDAP mixtures the pure MDAP compound was formed, and even after 175 min no reflections of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$

were visible in the patterns. No hints were found for the appearance of the crystalline intermediate phases that were detected in the Mn-Sb-S-DAP system.

The conversion of the different isostructural phases which was observed with the ex-situ experiments was investigated in situ in the following way: The reactions with the amines DAP or MDAP, which gave the desired crystalline product, were monitored by in-situ EDXRD; after completion, 1 mL of a second amine was added to the product and spectra were recorded after 2 h at different temperatures to monitor possible changes in the starting material caused by the added amine.

After the addition of MDAP to the crystalline $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ product, no differences in the spectra could be detected even after 2 h at 120 °C (Figure 7). Very different results were obtained, however, when crystalline $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ (L = DAP or MDAP) products were treated with DIEN. The reaction between $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ and DIEN at 120 °C is relatively fast, and after about 45 min only reflections due to $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DIEN}$ occurred in the pattern (Figure 8). The peak maximum of the (100) reflection shifts continuously from the position of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ (18.74 keV) to that of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DIEN}$ (18.66 keV) as shown in Figure 9. The conversion of the DAP compound to the pure DIEN sample depends on the temperature, and the half-life was extended from about 10 min at 120 °C to 20 min at 110 °C.

Performing the experiments with crystalline $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{MDAP}$ resulted in the conversion into the DIEN product being slower. At 120 °C the appearance of reflections due to $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DIEN}$ started after a few minutes but full conversion was not achieved for a further 2 h. Figure 10 shows the transformation of the MDAP to the DIEN phase. The temperature dependence is more pronounced than for DAP: The half-life has increased from 30 min at 120 °C to 120 min at 100 °C, and the completion requires several hours. These results suggest that $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DIEN}$ is the most stable compound, followed by $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{MDAP}$ and $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$.

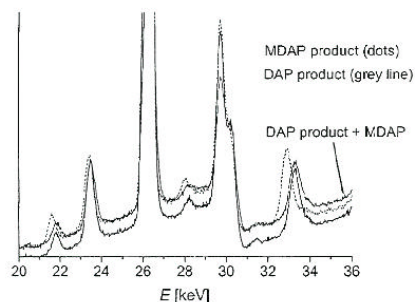


Figure 7. Comparison of the powder patterns of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$:DAP and $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$:MDAP with the pattern measured after the reaction of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$:DAP with a solution of MDAP

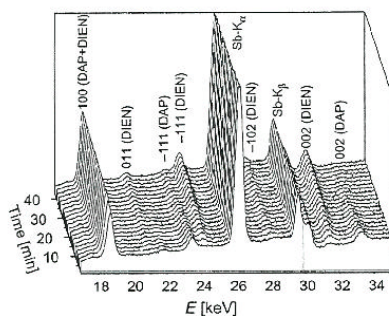


Figure 8. Time-resolved powder patterns collected during the conversion of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$:DAP on adding DIEN at 120 °C; the indices of the reflections of the two phases are given

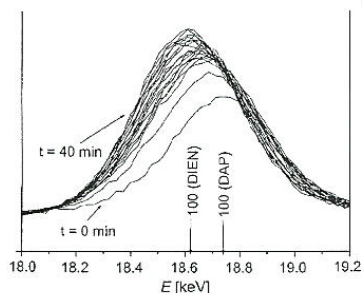


Figure 9. Subsequent shift of the position of the (100) reflection of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$:DAP after DIEN addition

A quantitative evaluation of the change of MDAP into DIEN of the intensities of the (002) reflections at 100 and 120 °C is shown in Figure 11. Interestingly, the curves of the normalised intensities intersect at $\alpha \approx 0.5$ and several possibilities must be considered to explain this observation:

- direct solid-solid transformation, no amorphous intermediate, no dissolved phases involved in the process;

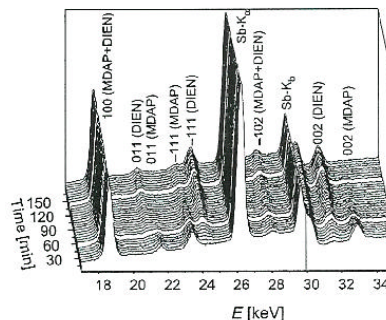


Figure 10. Time-resolved powder patterns collected during the conversion of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$:MDAP applying DIEN at 120 °C; the indices of the reflections of the two phases are given

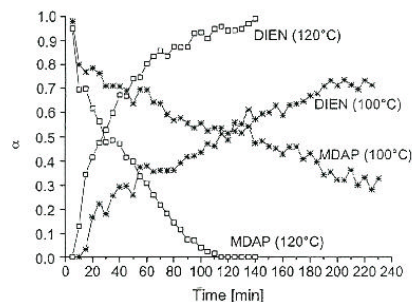


Figure 11. The evolution of the extent of reaction (α) for the (002) reflection of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$:MDAP during the reaction with a DIEN solution monitored at 100 and 120 °C; note: the lines joining the symbols are only guides

- the first compound is completely converted into an amorphous phase, the product nucleates and crystallises subsequently;
- the first compound is completely dissolved and the product nucleates and crystallises from the solution;
- two completely separate processes for the formation of the first and the second product.

The decrease of the intensities of the DAP and MDAP compounds coincide with the occurrence of the reflections of the DIEN product. Therefore, explanation iv) can be immediately ruled out. Because the curves cross near $\alpha = 0.5$, a solid-solid transformation seems to be plausible, but partial dissolution or amorphisation of the starting material prior to crystallisation of the DIEN product cannot be excluded. A dissolution/amorphisation of a few percent of the DAP/MDAP starting material yields only minute changes in the intensities of the reflections.

It is highly likely that the transformation of the starting material compounds proceeds by one of the two mechanisms ii) or iii). To fully distinguish between these two possibilities other in-situ measurements are necessary. During

FULL PAPER

L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch

the syntheses of aluminophosphates intermediates were detected by in-situ NMR experiments. It is clear, however, that the Mn–Sb–S system is not suitable for such NMR investigations and other techniques such as in-situ Raman spectroscopy or in-situ XAS may provide the information necessary to understand what happens during the transformation of the intermediate into the final product. As demonstrated by Sankar^[40,41] and Thomas^[42] the combination of in-situ EDXRD and EXAFS is a powerful analytical tool for obtaining the missing information.

Conclusions

Despite the fact that $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DIEN}$, $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$, and $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DAP}$ are isostructural compounds, the mechanisms of formation are very different. For $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DAP}$ crystallisation proceeds via two crystalline intermediates whereas for $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$ no hints for the formation of such intermediates were found. It is noteworthy that for the DIEN compound three crystalline precursors/intermediates could be detected. In addition, the data provide evidence that the crystallisation kinetics are different for the three compounds. For $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DAP}$, a first-order reaction or phase-boundary mechanism dominates at low temperatures, whereas at higher temperatures and $\alpha > 0.75$ a three-dimensional controlled process (D3) dominates. MDAP nucleation is the rate-limiting step in the low-temperature process and upon increasing the temperature the mechanism changes to D3 when $\alpha > 0.8$. Furthermore, the formation of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$ requires shorter induction times than for the DAP analogue. The crystallisation of the DIEN compound proceeds by a diffusion-controlled mechanism after a significantly longer induction time.

The crystalline compounds $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DAP}$ and $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$ are completely converted into the DIEN product suggesting that $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DIEN}$ is the thermodynamically most stable compound of the isostructural samples. The difference in the stability between the DAP and MDAP compounds is too small for a transformation of DAP into MDAP. The rigorous analysis of the in-situ EDXRD data for the conversion of MDAP starting material into the DIEN product suggests that a small amount of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{MDAP}$ is dissolved, followed by an immediate crystallisation of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{DIEN}$. It must be noted that the amount of the amine applied guarantees a 60-fold excess with respect to the elements Mn/Sb/S.

The results presented here clearly demonstrate that even for isostructural compounds the actual mechanism of formation is very different. Evidently, the amine used determines the mechanism of product crystallisation.

It is well documented that the reactions occurring in the heterogeneous mixture determine what type of compound nucleates and starts to crystallise. Because X-ray diffraction is “blind” with respect to the processes within the so-called induction period, future projects will focus on combined in-situ EXAFS/EDXRD experiments.

Experimental Section

The HASYLAB Beamline F3 receives white synchrotron radiation from a bending magnet with a critical energy of 16 keV and gives a positron beam energy of 4.5 GeV. An energy range from 13.5 to 65 keV can be observed with a maximum at about 20 keV. The diffracted beam is monitored by a nitrogen-cooled solid-state germanium detector. The detector angle was chosen so that all important Bragg reflections could be detected. The d -spacing range is given by $E = 6.199/(d\sin\theta)$. With a detector angle of approximately 1.96° the observable d -spacing range is 2.8 to 13.4 Å. Above 26 keV, the energy resolution $\Delta d/d$ is about 10^{-2} . The beam was collimated to 0.2 mm giving the best results.

The investigations were carried out in Teflon-lined autoclaves under autogenous pressure and isothermal conditions similar to those used for the ex-situ investigations in the laboratory. Because common steel autoclaves are not sufficiently permeable for synchrotron radiation, aluminium was used instead. Furthermore, the overall thickness of the wall of the autoclave was reduced from 2.5 mm to 1 mm. At the positions of beam inlet and outlet the wall thickness was machined down to 0.5 mm. The Teflon liner had an internal diameter of 10 mm, wall thickness of 1 mm, height of 94 mm and a capacity of 7 mL. A slightly different set-up for an in-situ cell was described by Evans et al.^[30] the smaller diameter should reduce absorption effects due to the pathway of the beam through the solution.

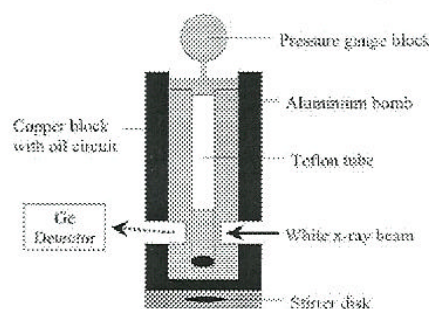


Figure 12. The experimental set-up used for the in-situ EDXRD experiments

The whole experimental set-up is shown in Figure 12 and the entire assembly was constructed according to the requirements of the desk of beamline F3 at HASYLAB in Hamburg. Time-resolved X-ray powder patterns with good counting statistics could be recorded with acquisition times of 300 s. A shorter acquisition time of 120 s was also used to obtain a higher resolution of induction times and reaction courses.

For the syntheses of $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5\cdot\text{L}$, elemental Mn (27.5 mg; 0.5 mmol), Sb (61.0 mg; 0.5 mmol), and S (40.0 mg; 1.25 mmol) were heated in a 70 % aqueous solution of the amines (2 mL) at temperatures ranging from 85 to 170 °C.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge financial support from the State of Schleswig-Holstein, the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), and the Fonds der Chemischen Industrie (FCI).

- [1] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 206–226.
- [2] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026–1040.
- [3] M. T. Weller, S. E. Dann, *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 137–143.
- [4] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [5] J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3588–3628.
- [6] R. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London **1978**.
- [7] H. van Bekkum, E. Flanigan, J. Jansen (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam **1991**.
- [8] J. Munn, P. Barnes, D. Hauscrmann, S. A. Axon, J. Klinowski, *Phase Transitions* **1992**, *39*, 129–134.
- [9] A. T. Davies, G. Sankar, C. R. Catlow, S. M. Clark, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10115–10120.
- [10] P. Norby, J. C. Hanson, *Catal. Today* **1998**, *39*, 301–309.
- [11] R. J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3133–3148.
- [12] A. N. Christensen, T. R. Jensen, P. Norby, J. C. Hanson, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1688–1693.
- [13] R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1002–1015.
- [14] S. O'Brien, R. J. Francis, A. M. Fogg, D. O'Hare, N. Okazaki, K. Koruda, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1822–1832.
- [15] R. I. Walton, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3201–3209.
- [16] R. I. Walton, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2000**, 2283–2291.
- [17] R. J. Francis, S. J. Price, J. S. O. Evans, S. O'Brien, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2102–2108.
- [18] C. L. Cahill, Y. Ko, J. C. Hanson, K. Tan, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1998**, 1453–1458.
- [19] L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1383–1390.
- [20] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 1149–1160.
- [21] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch., Teil B* **2001**, *56*, 79–84.
- [22] L. Engelke, R. Stähler, M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in preparation.
- [23] W. Bensch, M. Schur, *Z. Naturforsch., Teil B* **1997**, *52*, 405–409.
- [24] W. Bensch, C. Näther, M. Schur, *Chem. Commun.* **1997**, 1773–1774.
- [25] M. Schur, W. Bensch, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 457–466.
- [26] M. Schur, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 310–314.
- [27] F. Wendland, C. Näther, M. Schur, W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1998**, *54*, 317–319.
- [28] H. Rijnberk, C. Näther, M. Schur, I. Jeß, W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1998**, *54*, 920–923.
- [29] M. Schur, A. Gruhl, C. Näther, I. Jeß, W. Bensch, *Z. Naturforsch., Teil B* **1999**, *54*, 1524–1528.
- [30] J. S. O. Evans, R. J. Francis, D. O'Hare, S. J. Price, S. M. Clark, J. Flaherty, J. Gordon, A. Nield, C. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 2442–2445.
- [31] A. M. Fogg, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1771–1775.
- [32] J. S. O. Evans, S. Price, H. Wong, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10837–10846.
- [33] A. K. Cheetham, C. F. Mellot, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2269–2279.
- [34] J. D. Hancock, J. H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, *55*, 74–76.
- [35] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103–1112.
- [36] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212–224.
- [37] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 177–184.
- [38] J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. N. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, *49*, 379–382.
- [39] A. Gualtieri, P. Norby, G. Artoli, J. C. Hanson, *Phys. Chem. Miner.* **1997**, *24*, 191–199.
- [40] G. Sankar, J. M. Thomas, F. Rey, G. N. Greaves, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2549–2550.
- [41] M. Epple, G. Sankar, J. M. Thomas, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3127–3131.
- [42] J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1557–1562.

Received February 22, 2002
[102089]

5.3 In-situ-Untersuchungen am System $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1,2-DAP = 1,2-Diaminopropan)

Die Kristallisation von $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1,2-DAP = 1,2-Diaminopropan) wurde ebenfalls mit in-situ-EDXRD bei 160, 170 und 175°C untersucht. Um die beobachteten Reflexintensitäten normieren zu können, wurde kristallines MoO_3 (0.1 mmol) zugesetzt, um die Mo- K_α Fluoreszenz als internen Standard verwenden zu können. Der Detektorwinkel betrug 1.90° und die Aufnahmezeiten pro Spektrum 300 Sekunden. In diesem Temperaturbereich werden keine kristallinen Vorläuferverbindungen bis zur Bildung des finalen Produktes beobachtet. Die Kristallisation dieser Verbindung beginnt, im Vergleich zu den Verbindungen des $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L-Systems}$, viel später und verläuft nach dieser Induktionszeit schnell ab. Die Abnahme der Induktionszeit nimmt mit zunehmender Temperatur deutlich ab. Die Reaktionsexponenten m für alle Temperaturen stimmen gut mit denen für eine Nukleationskontrolle überein. Weitere Experimente wurden durch Zugabe von $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als Kristallkeime durchgeführt, die zu den Ausgangssubstanzen GeO_2 (104.9 mg), Amin (0.6 ml) und Wasser (1.4 ml) dazu gegeben wurden. Dabei konnte eine drastische Verringerung der Induktionszeit bei Beibehaltung des Nukleations-kontrollierten Prozesses beobachtet werden. Damit ist es gelungen, die vermutete Nukleationskontrolle zu bestätigen.

Bei der Analyse mit Sharp-Hancock-Plots kann aber ein Wechsel des Mechanismus beobachtet werden, so daß ein komplizierterer Kristallisationsmechanismus angenommen werden muß. Hier stehen weitere Untersuchungen aus, um eine Klärung herbeizuführen.

In-situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction Studies of the Crystallisation of $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Under Solvothermal Conditions

M. Schaefer, R. Kiebach, W. Bensch

Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 6/7,
D-24098 Kiel, Germany

and

F. Porsch

Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, Poppelsdorfer Schloß,
D-53115 Bonn, Germany

* Correspondence and reprints. *Fax:* +49-431-8801520

E-mail address: wbensch@ac.uni-kiel.de

Abstract

The solvothermal synthesis of the three-dimensional germanate $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ has been studied with the in-situ energy-dispersive X-ray powder diffraction technique (EDXRD). The temperature dependence of the extent of reaction (α) has been investigated at 160 °C, 170 °C and 175 °C. In this temperature region no crystalline precursors or intermediates could be detected. The reaction path crystallisation occurs the reaction path or the occurrence of intermediates or precursors. The evaluated reaction exponents are in good agreement with a nucleation model for all temperatures. Therefore we investigated the crystal growth of the porous compound by adding seed crystals to the starting

material. and the results indicate that over the temperature range the crystallisation can be modelled by a nucleation-controlled process.

Keywords: In-situ X-ray diffraction, Kinetics, Solvothermal synthesis, Germanates

1. Introduction

During the last few years the solvothermal synthesis experiences a tremendous renaissance as a powerful tool for the preparation of new and exciting solids. Despite the enormous amount of empirical data which are in the meantime acquired syntheses performed under solvothermal conditions are still not well understood, and lengthy ‘trial and error’ experiments are performed to determine the effect of the reaction conditions on the product. The number of contributions dealing with in-situ studies of solvothermal reactions is still low. But for a better understanding of the mechanisms occurring during these multicomponent heterogeneous reactions such experiments are essential. Time resolved in-situ energy-dispersive X-ray diffraction is a powerful method to investigate the influence of different parameters, e.g. temperature, pressure, pH value onto the crystallisation of a product [52, 53]. Crystalline precursors and/or intermediates could be observed without the necessity to stop the reaction and to work-up the product [53, 91, 92]. Another advantage is the short monitoring time which guarantees a good time resolution.

Recently, we published the solvothermal synthesis, crystal structure, and properties of the novel germanate $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1,2-DAP = 1,2-diaminopropane). In the crystal structure GeO_4 tetrahedra, GeO_5 trigonal bipyramids and GeO_6 octahedra are interconnected to form an anionic $[\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18}]^{4-}$ framework [46]. During our continuing work in the field of in-situ investigations of solvothermal syntheses with energy-dispersive X-

ray diffraction at beamline F3 at HASYLAB (DESY) we studied the crystal growth of this compound at temperatures between 160 °C and 175 °C. The experimental data are compared with various theoretical models for crystallisation kinetics.

<u>Reaction temperature</u>	<u>t₀ [s]</u>	<u>t_{0.5} [s]</u>	<u>Rate constant k [s⁻¹]</u>	<u>Exponent (order) m</u>
160 °C (with seed crystals)	0	2574	3.45*10 ⁻⁴	2.95
160 °C ($\alpha < 0.23$) ($\alpha > 0.23$)	6065	1948	3.64*10 ⁻⁴ 4.65*10 ⁻⁴	2.20 3.34
170 °C (with seed crystals; $\alpha < 0.13$) ($\alpha > 0.13$)	172	2371	2.36*10 ⁻⁴ 3.71*10 ⁻⁴	1.74 2.89
170 °C	3435	2517	3.37*10 ⁻⁴	2.98
175 °C	2924	2417	3.55*10 ⁻⁴	3.06

Table 1 Kinetic parameters obtained by the analysis with sigmoidal and Sharp-Hancock Plots.

2. Experimental

2.1 Synthesis

The title compound was obtained during the in-situ investigations by reacting GeO₂ (Alfa Aesar 99 %, 104.6 mg; 1.0 mmol) in an aqueous solution of 33% 1,2-DAP (Merck 98 %, 2.0 ml; 7.0 mmol). A special autoclave was used with an internal diameter of 10 mm and an inner volume of 7 ml. The cell design and the technical details were described in [92]. The mixture of the starting material was filled in the autoclave and the delay time between adding and starting of the reaction was about 4 min. The reaction temperatures were then reached after about 3 min. X-ray powder patterns were recorded with acquisition times of 300 s. The spectra were evaluated with EDXPow [65] and the Origin6.0 program package. The reflection profiles were modelled with a Gaussian peak shape. About 0.1 mmol of MoO₃ (Merck 99%) was added as an internal standard to monitor the intensity fluctuations of the Mo-K_α

fluorescence line due to the decreasing power of the primary beam. The intensities of the product reflections were normalised against the peak intensities of the Mo-K α resonance.

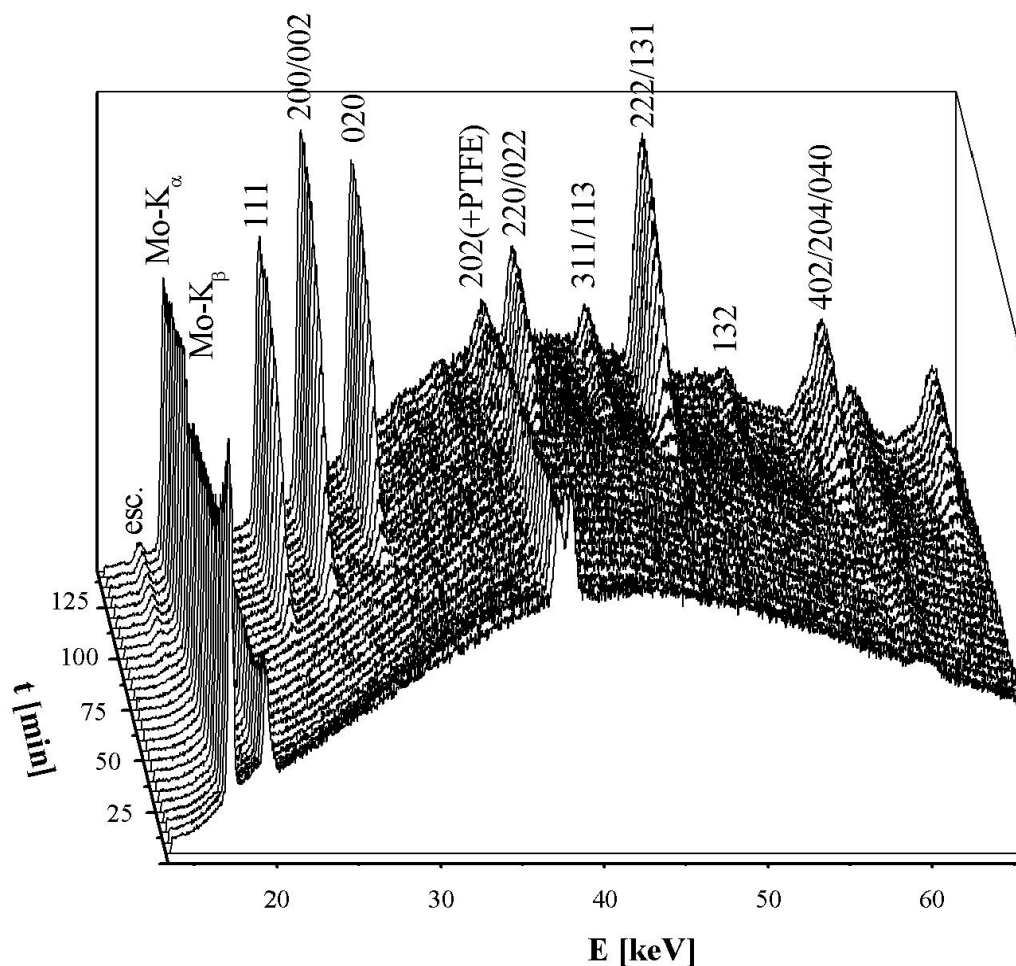


Figure 1 Time-resolved powder pattern recorded at 160 °C. The indices of the most intense lines of the final product and the Mo-fluorescence are marked. The peak at ~ 16 keV is an electronically ghost peak from the Ge-detector.

2.2 Synchrotron radiation source

The HASYLAB Beamline F3 receives white synchrotron radiation from a bending magnet with a critical energy of 16 keV and gives a positron beam energy of 4.5 GeV. An energy range from 13.5 to 65 keV can be observed with a maximum at about 20 keV. The diffracted beam is monitored by a nitrogen cooled solid state germanium detector. The detector angle was chosen that all important Bragg reflections can be detected. The d-spacing range is given

by $E = 6.199/(d \cdot \sin\theta)$. With a detector angle of approximately 1.90° the observable d -spacing range is 2.9 \AA to 13.8 \AA . The energy resolution $\Delta d/d$ is about 10^{-2} above 26 keV. The beam was collimated to 0.2 mm giving the best results. More experimental details are found in [91, 92].

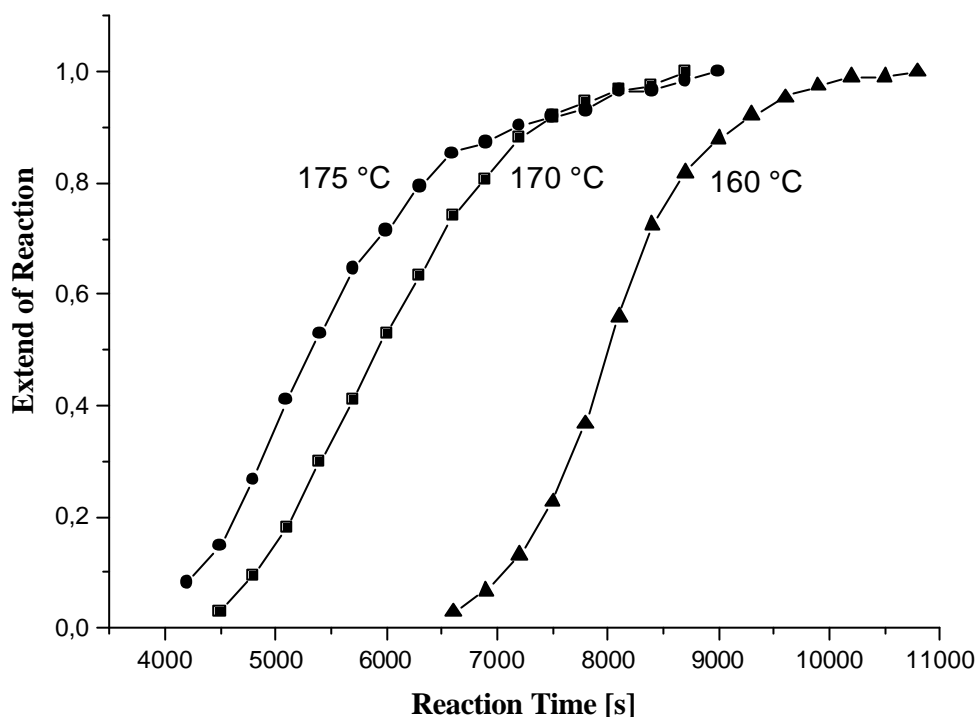


Figure 2 Extent of reaction α versus time for the (111) reflection at different temperatures.

3. Results and Discussion

A crucial point of solvothermal syntheses is that changing one parameter of the reaction conditions influences other parameters in a not well understood manner. The product formation often sensitively depends on several experimental variables of the synthesis conditions, i.e. temperature, filling grade, pH value, concentration and kind of the educts etc.

In the present work we investigated the influence of the temperature onto the crystallisation of the novel germanate $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. In the energy range chosen several reflections of the final product are observed simultaneously. In Figure 1 a typical sequence of

spectra shows the evolution of the Bragg reflections of the product. An escape peak is located at 16 keV and is caused by the Ge detector and another reflection comes from the teflon-liner (37.4 keV). The dissolution of the crystalline GeO_2 powder is seen at 60.4 keV.

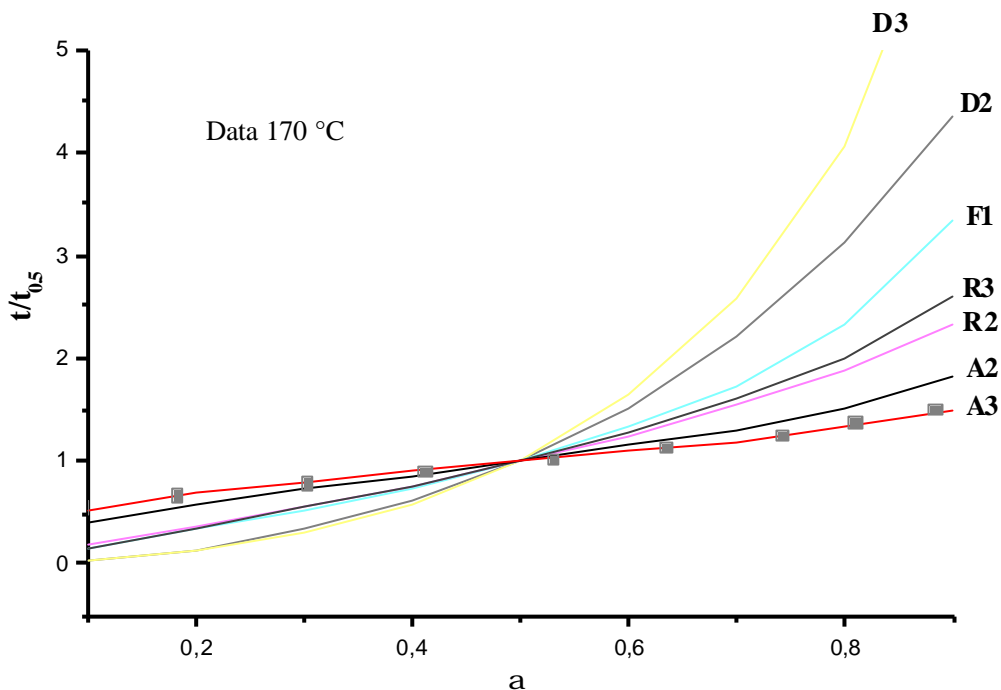


Figure 3 Comparison of the evolution of experimental $t/t_{0.5}$ data as function of a with different theoretical kinetic models for $T = 170^\circ\text{C}$. The letters with the numbers are the abbreviations of the different models listed in [51, 61, 50].

After an induction time which depends on the reaction temperature (here: 75 min.) the first reflections are observed and the product starts to grow without the occurrence of an intermediate phase or precursor. The reaction is complete after another 70 min.

The crystallisation kinetics were evaluated using the expressions which are well documented in the literature [51, 52, 59, 60, 61, 62, 63]. The integrated intensities of the product reflections were normalised against the intensity of the Mo-K_α resonance. To compare the experimental data with the theoretical values of solid-state kinetics the data are expressed as the extent of reaction (α). The value $\alpha(t)$ is the ratio of the normalised intensity at time t to the intensity at time t_∞ and is calculated according to $a(t) = I_h(t) / I_h(t_\infty)$. The comparison of the

induction times, t_0 , which is the time until the first crystallites are observed in the spectra decreases from 101 min. at $T = 160\text{ °C}$ to about 49 min. at $T = 175\text{ °C}$ (compare also Fig. 2). The $\alpha(t)$ vs. time curves show a sigmoidal shape (Fig. 2) which is typical for many solid-state kinetics. With the well known Avrami-Eroféev expression [47, 48, 49] which is widely used [52, 59, 60, 61, 62] the kinetic parameters m (reaction exponent) and k (rate constant) were evaluated. Applying the so-called Sharp-Hancock plot (SH plot) the kinetic parameters can also be obtained. The slope of the curve yields the reaction exponent m and the intercept with the y -axis gives the rate constant k . For one mechanism the experimental points are on a straight line over the whole range for α , and if the mechanism changes during the reaction the deviation is immediately seen in the SH plot [63]. The evaluation of the kinetic data was performed after subtracting the induction time t_0 from the reaction time t .

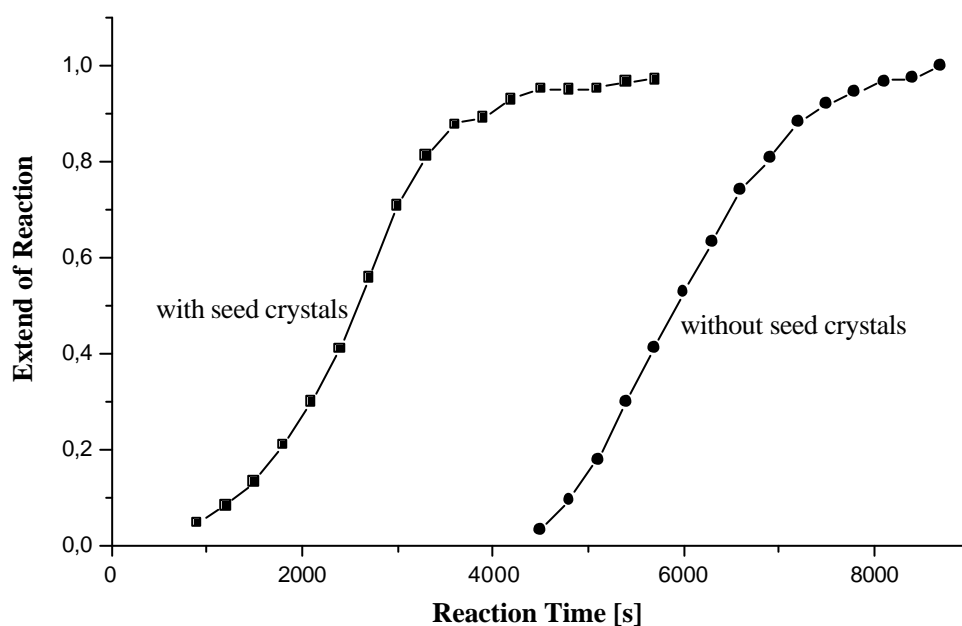


Figure 4 Comparison of the experimental data at $T = 170\text{ °C}$ with and without added seed crystals.

An exact determination of the value of t_0 is important because it sensitively influences the kinetic parameters. The influence onto m and k is exemplified by fitting the $\alpha(t)$ vs. $(t-t_0)$ data

for the in-situ experiment at 160°C with the Avrami-Eroféev equation and varying the value of t_0 . Reducing t_0 by 100 sec. leads to an increase of m from 2.08(8) to 2.23(8). The rate constant k is only hardly influenced ($6.0 \cdot 10^{-4}$ vs. $5.7 \cdot 10^{-4}$). Hence, the tabulated values for t_0 , m and k for each temperature (Table 1) are influenced by the uncertainty of the “true” t_0 .

Another way to analyse the kinetics is a plot of experimental $t/t_{0.5}$ data vs. a (Figure 3) and to compare these data with different theoretical kinetic models (Figure 3, reaction at $T = 170$ °C).

The comparison of the evaluated data with the kinetic expressions that have found application in solid-state kinetics and detailed described in [51, 61, 62] shows that the reaction follows the nucleation-controlled models A2 and A3 (Table 1). Therefore we added seed crystals to the starting materials and observed the reaction at the same temperatures as above. The induction times totally decrease when seed crystals were added and the values for m and k are in a similar range of the reaction without seed crystals (Table 1, Fig. 4).

4. Conclusion

Here we presented the in-situ EDXRD studies of the crystallisation of the novel germanate $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ under solvothermal conditions. The experimental data are in good agreement with nucleation-controlled processes. The reactions with added seed crystals support these results because then the induction times totally increase. Further investigations will be done to investigate the reaction at lower temperatures.

Acknowledgements

The work has been supported by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). We also thank DESY for measurement time and financial support.

6. Weitere Verbindungen

In diesem Kapitel werden die Synthesen, Kristallstrukturen und Eigenschaften weiterer Verbindungen vorgestellt, die während meiner Promotion durch die systematische Synthese erhalten worden sind, aber entweder noch nicht veröffentlicht wurden oder veröffentlicht werden konnten. Insgesamt konnten weitere zwei Zinkthioantimonate, drei Manganthioantimonate und ein Übergangsmetall-freies Thioantimonat synthetisiert und charakterisiert werden. Die Verbindung $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$ zeigt eine besondere Eigenschaft: In Zusammenarbeit mit Dr. C. Wickleder von der Universität Köln wurde bei diesem Thioantimonat(III) ein nichtlinearer optischer Effekt beobachtet, dessen Effizienz sehr hoch ist. Leider fällt die Ausbeute dieser Verbindung sehr gering aus, so daß keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Die zweite Zinkverbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ bildet wie die drei anderen, neuen Manganthioantimonate Ketten aus. Die Verbindung $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ ist isostrukturell zu der formelgleichen Zinkverbindung. Die beiden anderen formelgleichen Manganthioantimonate $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ kristallisieren in unterschiedlichen Raumgruppen und die jeweiligen Verknüpfungsmuster führen zu verschiedenen Strukturen. Die Struktur des Übergangsmetall-freien Thioantimonats $[\text{((2-Aminoethyl)-Bis}(2\text{-Ammoniumethyl)amin})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ ist ebenfalls eindimensional, da Thioantimonatketten ausgebildet werden. Werden in diese Strukturbeschreibung die verlängerten Sb-S-Bindungen bis 3.8 \AA mit einbezogen, so werden die Ketten zu Schichten miteinander verknüpft, zwischen denen sich die protonierten Aminmoleküle befinden.

6.1 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$

Bei der solvothermalen Synthese von 1 mmol Zn (54.9 mg), 1 mmol Sb (121.7 mg) und 2.5 mmol S (80.3 mg) in 5 ml 40%-iger tren-Lösung wurden bei einer Reaktionstemperatur von 140°C orange gefärbte Kristalle nach sieben Tagen erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 5% bezogen auf Zn. Als kristallines Hauptprodukt konnte die Verbindung $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_4\text{S}_7$ mit Pulverröntgenbeugung identifiziert werden. Die Zusammensetzung der neuen Verbindung wurde mit Einkristallstrukturanalyse zu $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$ bestimmt. Das Zinkthioantimonat(III) kristallisiert in der monoklinen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe Pn, $a = 12.8399(9) \text{ \AA}$, $b = 16.1852(7) \text{ \AA}$, $c = 18.460(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105.384(8)^\circ$, $V = 3698.9(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. In Tabelle 6.1 sind ausgewählte Kristallstrukturdaten zusammengefasst. Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Anhang, Kapitel 10.10, zu finden.

RG	Pn	$a[\text{\AA}]$	12.8399(9)
Z	4	$b[\text{\AA}]$	16.1852(7)
$V[\text{\AA}^3]$	3698.9(4)	$c[\text{\AA}]$	18.460(1)
		$\beta[^\circ]$	105.384(8)
Gemessene Reflexe	36415	Unabhängige Reflexe	17460
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	13115	Parameter	704
R1 für alle Reflexe	0.0871	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0654
wR2 für alle Reflexe	0.1860	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.1680
Goof für alle Reflexe	1.065	$\rho[\text{g/cm}^3]$	2.705

Tab. 6.1 Ausgewählte Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$. Die geschätzten Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

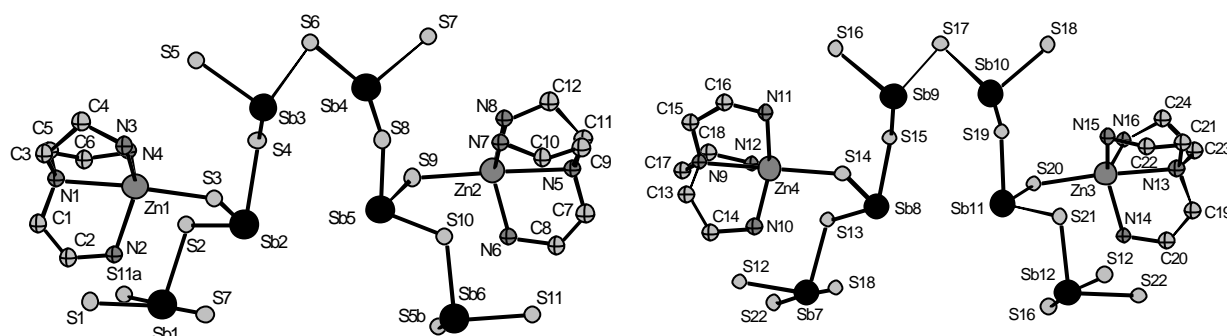


Abb. 6.1 Struktur der kristallographisch unabhängigen $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$ -Einheiten mit Atomnumerierung. Der Übersicht halber wurden die H-Atome weggelassen.
Symmetrieoperationen: ^a $x+1, y, z$; ^b $1-x, 0.5+y, 2-z$

Die Struktur dieser schichtartigen Zinkverbindung ist aus zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$ -Einheiten aufgebaut. In diesen Einheiten werden $[\text{Zn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen und SbS_3 -Pyramiden, welche die primären Baueinheiten dieses Thioantimonats darstellen, gefunden. Die SbS_3 -Einheiten sind untereinander über alle Schwefelatome verknüpft mit Ausnahme der $\text{Sb}(2, 5, 8, 11)\text{S}_3$ -Einheiten, welche die $[\text{Zn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen über ein S-Atom an das Thioantimonatanion binden (Abb. 6.1). Als sekundäre Baueinheiten werden Sb_2S_2 -, Sb_7S_7 - und Sb_8S_8 -Heteroringe gefunden, wenn verlängerte Sb-S-Bindungen bis 3 Å berücksichtigt werden. Das Zink befindet sich in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung aus vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und einem Schwefelatom des Thioantimonatanions (ZnN_4S). Die $\text{Zn}(\text{tren})$ -Baugruppen befinden sich ober- und unterhalb der Sb_8S_8 -Ringe. Die Zn-N-Bindungen variieren zwischen 2.03(2) und 2.36(2) Å mit den dazu gehörenden N-Zn-N-Winkeln von 78.3(6) bis 126.7(8)°. Diese Werte sind nicht ungewöhnlich und werden auch für andere $\text{Zn}(\text{tren})$ -Verbindungen in der Literatur gefunden [93, 94, 95, 96]. Die Zn-S-Abstände liegen mit Werten von 2.362(4) bis 2.386(5) Å im Bereich der Bindungslängen von ZnS [97]. Die verlängerten Zn-N-Abstände werden nahezu *trans* zu den Zn-S-Bindungen mit Winkeln zwischen 168.6(4) und 176.5(4)° beobachtet. Die Sb-S-Abstände liegen zwischen 2.362(4) und 2.929(4) Å mit Sb-S-Sb-Winkeln von 92.0(1)

bis $114.4(2)^\circ$ und sind im Bereich der Literaturwerte für Sb-S-Einfachbindungen [11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,30,31,32,33,34,35,81,116,117]. Die gewellten Schichten befinden sich in der (001)-Ebene und sind senkrecht zu [001] gestapelt. Insgesamt werden 20 relativ kurze H \cdots S-Kontakte gefunden (2.425 bis 3.017 Å), welche auf ein ausgedehntes H-Brückennetzwerk hinweisen. Durch verlängerte Sb-S-Abstände bis 3.8 Å (Summe der Van-der-Waals-Radien) werden die Koordinationssphären der meisten Antimonatome erweitert. Diese Abstände variieren von 3.104(4) bis 3.703(6) Å. Dadurch erreichen die Antimonatome Sb(5, 6) eine Ψ -trigonal-bipyramidale Koordination und die Antimonatome Sb(2, 3, 4, 8, 9, 10, 11) eine Ψ -oktaedrische Koordination.

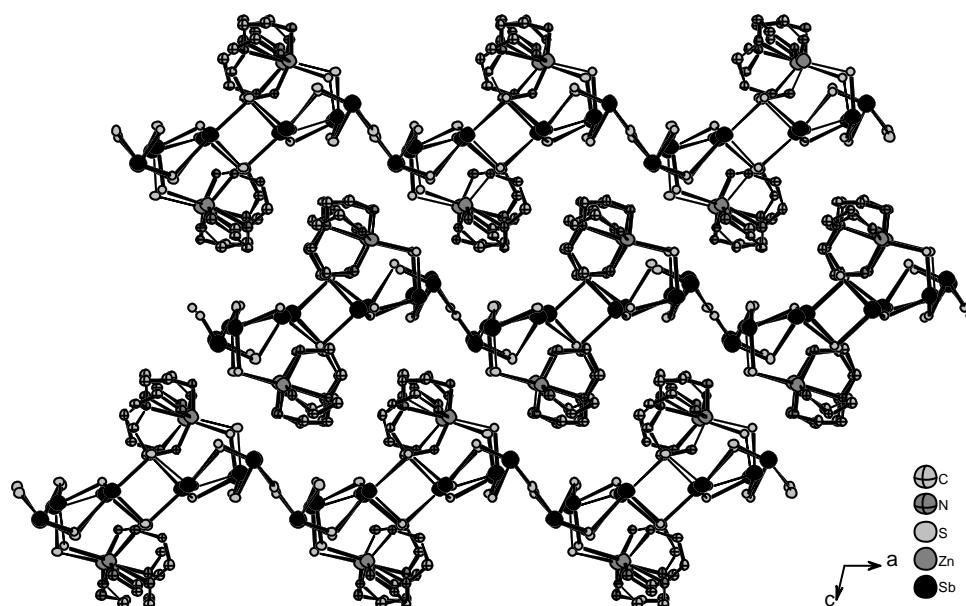


Abb. 6.2 Anordnung der Moleküle von $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$ mit Blick entlang [010].

Durch die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe Pn konnte ein nichtlinearer optischer Effekt bei dieser Verbindung vermutet werden, der auch als Second Harmonic Generation (SHG) bezeichnet wird. Dieser Effekt wurde in Zusammenarbeit mit Dr. C. Wickleder von der Uni Köln festgestellt und näher untersucht.

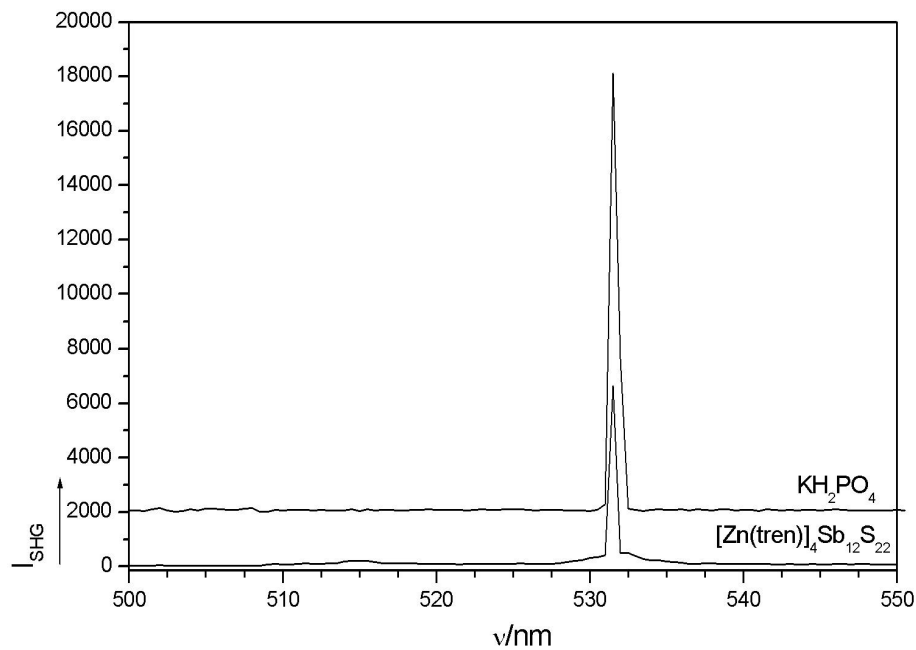


Abb. 6.3 Spektrum mit SHG-Signal von $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$ (im Vergleich mit dem von KH_2PO_4).

Bei dieser Meßmethode wird eine pulverförmige Probe mit kurzen Laserpulsen bekannter Wellenlänge und Leistung bestrahlt. In diesem Fall betrug die Wellenlänge des verwendeten Nd:YAG-Laser 1064 nm und seine Leistung betrug 100 mJ pro Puls (Pulsdauer: 8 ns). Die Intensität dieser sekundären Strahlung wird mit einem Standard wie KH_2PO_4 (KHP) verglichen, um die Effizienz ermitteln zu können. Die experimentellen Details dieser Methode werden in [98] beschrieben.

Die pulverförmige Probe wurde vorher mit Elektronenmikroskopie untersucht, da die Partikelgröße die Intensität der Frequenzverdopplung beeinflusst. Die graphische Darstellung der erhaltenen Meßdaten ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Der SHG-Effekt von $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$ weist eine ca. 44%-ige Effizienz im Vergleich zu KHP auf. Dies ist ein schönes Beispiel für die Anwendung einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung.

6.2 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von [Mn(Tris(2-Aminoethyl)-amin)]Sb₂S₄

Bei der solvothermalen Synthese von 1 mmol Mn (54.9 mg), 2 mmol Sb (243.5 mg) und 4 mmol S (128.3 mg) in 5 ml 50%-iger tren-Lösung wurden bei einer Reaktionstemperatur von 140°C dunkel orange gefärbte Kristalle nach sieben Tagen erhalten, welche an Luft über mehrere Tage stabil sind. Die Ausbeute betrug ca. 30% bezogen auf Mn. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde mit Einkristallstrukturanalyse zu [Mn(tren)]Sb₂S₄ bestimmt. Das Manganthioantimonat(III) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c, $a = 23.458(5)$ Å, $b = 8.856(2)$ Å, $c = 19.168(4)$ Å, $\beta = 122.86(3)^\circ$, $V = 3345(1)$ Å³, $Z = 8$. Die CHNS-Analyse ergab: C: 12.20, H: 2.77, N: 9.53, S: 22.36% (theoretisch: C: 12.58, H: 3.17, N: 9.78, S: 22.39%). In Tabelle 6.2 sind ausgewählte Kristallstrukturdaten zusammengefasst. Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Anhang, Kapitel 10.6, zu finden.

RG	C2/c	a[Å]	23.458(5)
Z	8	b[Å]	8.856(2)
V[Å ³]	3345(1)	c[Å]	19.168(4)
		β [°]	122.86(3)
Gemessene Reflexe	7175	Unabhängige Reflexe	1841
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1673	Parameter	162
R1 für alle Reflexe	0.0260	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0220
wR2 für alle Reflexe	0.0574	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0556
GoF für alle Reflexe	1.087	ρ [g/cm ³]	2.276

Tab. 6.2 Ausgewählte Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Mn(tren)]Sb₂S₄. Die geschätzten Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

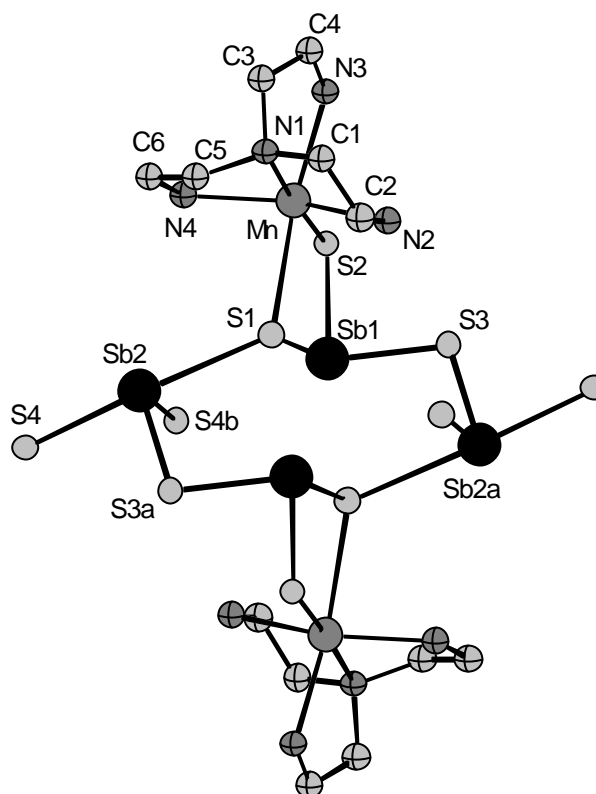


Abb. 6.4 Struktur von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ mit Atomnumerierung. Der Übersicht halber wurden die H-Atome weggelassen. Symmetrieeoperationen: $^a-x, 1-y, -z$; $^b-x, 2-y, -z$

In $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ ist das Mn^{2+} -Kation verzerrt oktaedrisch von vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und zwei Schwefelatomen des Thioantimonatanions umgeben. Die Mn-N-Abstände variieren von 2.18(1) bis 2.377(9) Å mit N-Mn-N-Winkeln von 73.6(7) bis 143.9(2)°, wobei der längere Abstand *trans* zum Mn-N(4)-Abstand gefunden wird (Abb. 6.4). Diese Abstände und Winkel sind typisch für Mn-N-Abstände bzw. N-Mn-N-Winkel [20,30,31]. Die Mn-S-Abstände unterscheiden sich deutlich voneinander und betragen für Mn-S(1) 2.774(2) Å und 2.464(2) Å für Mn-S(2). Die Verlängerung wird auf intramolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt, da sich bei einer Verkürzung des Mn-S(2)-Abstandes das S(2)- und das N(3)-Atom zu nahe kommen würden. Das eindimensionale $[\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}]$ -Anion ist aus einer SbS_3 -Pyramide und einer SbS_4 -Einheit aufgebaut, welche über eine gemeinsame Ecke (S(1)) zu einer Sb_2S_6 -Gruppe miteinander verknüpft sind. Diese Gruppe ist bidentat an das Mn-Kation gebunden, wodurch ein MnSbS_2 -Heteroring gebildet wird. Durch die

Symmetrieoperation -1 wird dann die vollständige Struktur erzeugt, wobei ein Sb_4S_4 -Heteroring gebildet wird. Diese Sb_4S_4 -Heteroringe sind über gemeinsame Schwefelatome zu Ketten entlang der kristallographischen b -Achse miteinander verbunden. Die Sb-S-Abstände in der SbS_3 -Pyramide liegen zwischen 2.407(1) und 2.504(1) Å. In der SbS_4 -Einheit werden zwei kürzere (Sb(2)-S(3a) mit 2.423(2) bzw. Sb(2)-S(4b) mit 2.379(5) Å) sowie zwei längere Abstände gefunden (Sb(2)-S(1) mit 2.856(1) und Sb(2)-S(4) mit 2.611(4) Å). Diese leicht verlängerten Sb-S-Abstände befinden sich nahezu *trans* zueinander. Solche SbS_4 -Einheiten sind nicht unüblich bei Thioantimonaten und wurden schon häufiger in der Literatur beobachtet [99, 100, 101]. Die Sb-S-Sb-Winkel liegen mit Werten von 92.6(2) bis 106.83(4)° im Bereich der Literaturwerte für Thioantimonatverbindungen.

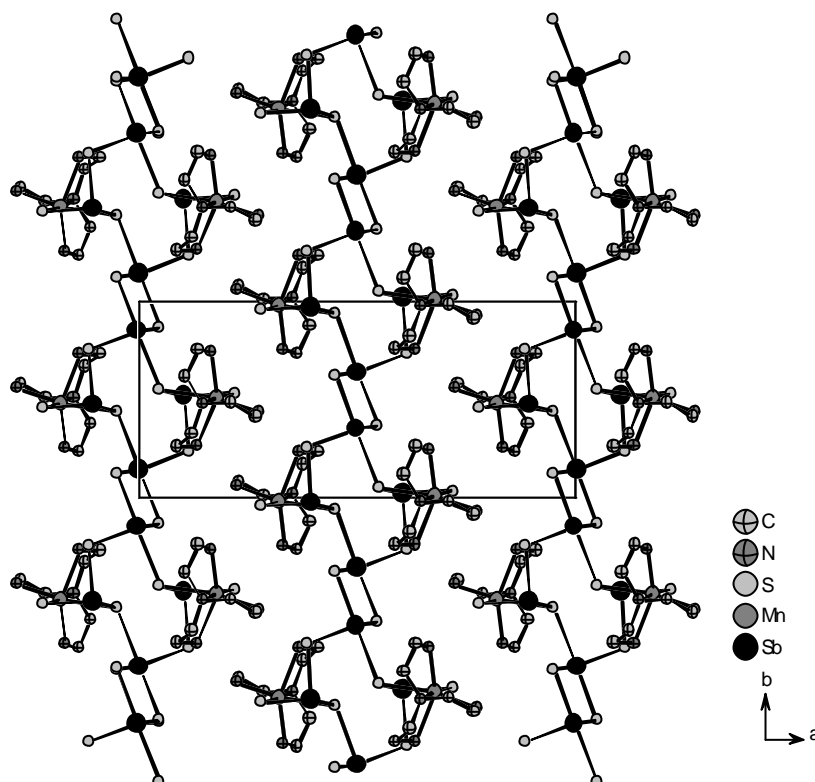


Abb. 6.5 Anordnung von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ mit Blick entlang $[100]$.

Die $[\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}]$ -Anionenketten verlaufen entlang $[010]$ und benachbarte Ketten sind so angeordnet, daß die an Mn gebundenen Amine in eine „Tasche“ passen, die durch zwei

benachbarte Mn(tren)-Kationen gebildet wird (Abb. 6.5). Das Rückgrat der Ketten ist zwei Atome dick. Drei kurze H··S-Kontakte werden zum S(2)-Atom (2.623 bis 2.756 Å) und zwei zum S(3)-Atom (2.642 bis 2.697 Å) gefunden. Die N-H··S-Winkel liegen zwischen 144.43 und 170.39°. Das Antimonatom Sb(1) erweitert seine Koordinationssphäre durch verlängerte Sb-S-Bindungen bis 3.8 Å zu den Schwefelatomen S(1a) und S(4b) (3.225(2), 3.288(5) Å), was zu einer Ψ -oktaedrischen Umgebung führt. Dadurch werden Sb_2S_2 -Heteroringe gebildet, die oft bei Thioantimonaten beobachtet werden [13, 102, 103, 104, 105].

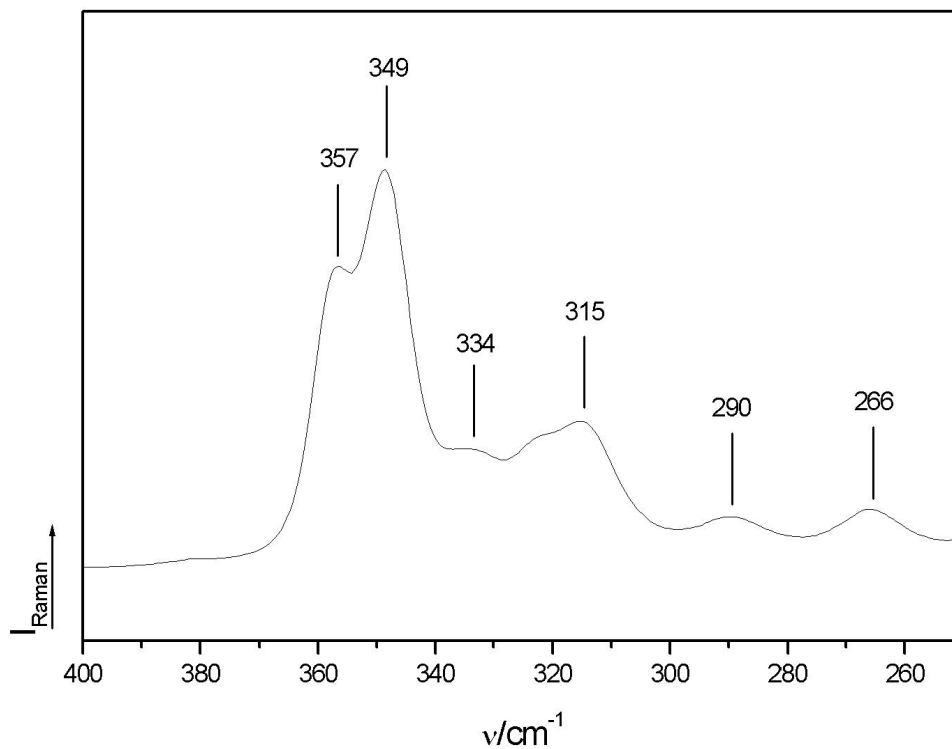


Abb. 6.6 Ramanspektrum von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$.

Zur Charakterisierung wurden Raman- und IR-Spektroskopie sowie thermische Untersuchungen mit DTA-TG durchgeführt. Im Ramanspektrum werden intensive Banden im Bereich von 400 bis 250 cm^{-1} beobachtet (Abb. 6.6). Die Zuweisung der einzelnen Banden ist oft nicht möglich, dennoch liegen die beobachteten Resonanzen in einem für Thioantimonate typischen Bereich [33, 106]. Vermutlich liegen die Resonanzschwingungen der SbS_3 -

Einheiten bei 357 und die der SbS_4 -Einheiten bei 349 cm^{-1} . Die Mn-S-Banden sollten unterhalb von 300 cm^{-1} auftreten, können jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Im IR-Spektrum sind die C-C-/C-N-Schwingungen des tren-Liganden im Bereich um 1000 cm^{-1} zu erkennen. Die intensiven CH_2 -/ NH_2 -Banden werden zwischen 1600 und 1400 cm^{-1} beobachtet [107].

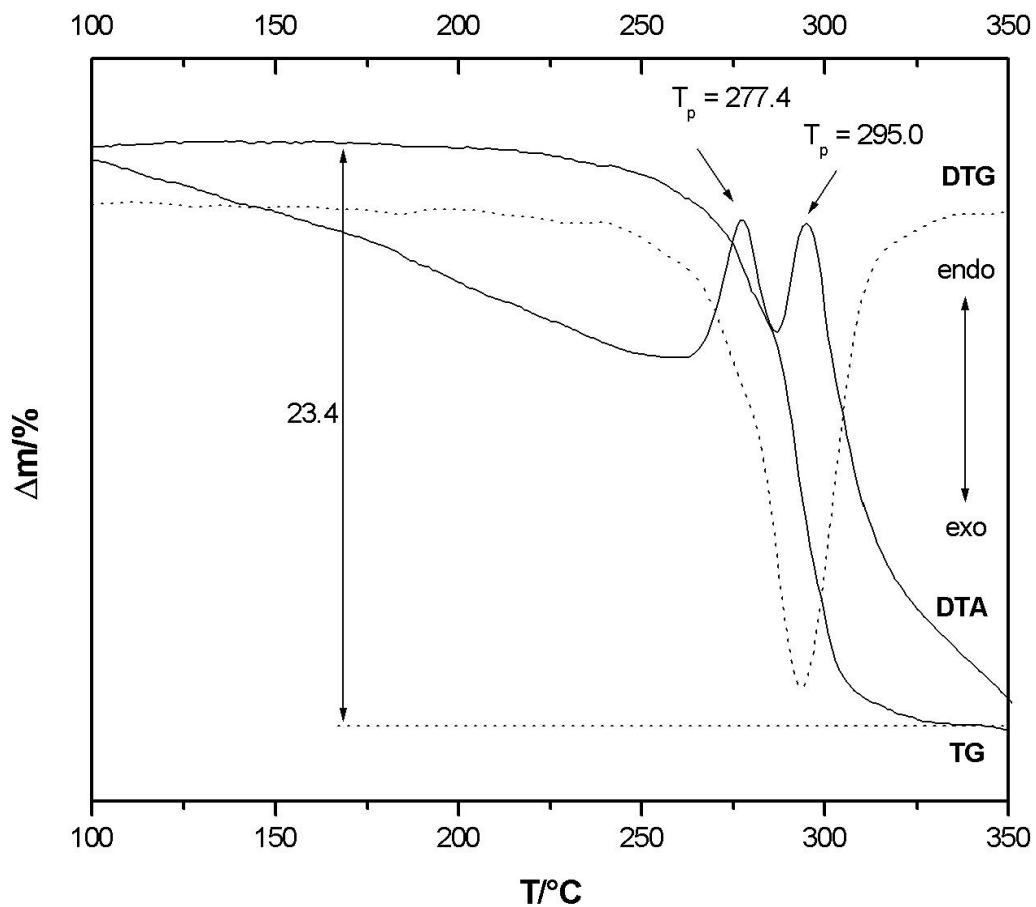


Abb. 6.7 DTA-TG-Kurven von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$.

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität wurden in einer N_2 -Atmosphäre bis 350°C mit einer Heizrate von $4\text{K}/\text{min}$ durchgeführt. In Abbildung 6.7 sind die DTA-TG-Kurven sowie die differenzierte TG-Kurve (DTG) gezeigt. Die Verbindung zersetzt sich in einem Schritt mit einem Massenverlust von 23.4% , der von zwei endothermen Ereignissen mit Peaktemperaturen $T_p = 277.4$ und 295.0°C begleitet wird. Da in dem grauen Abbauprodukt,

neben organischen Resten, MnS, Sb₂S₃ und elementares Antimon mit Röntgenbeugung identifiziert werden konnten, wird eine komplexe thermische Zersetzung angenommen.

6.3 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von [Mn(Tris(2-Aminoethyl)-amin)]Sb₂S₄

Bei der solvothermalen Synthese von 1 mmol Mn (54.9 mg), 2 mmol Sb (243.5 mg) und 4 mmol S (128.3 mg) in 5 ml 50%-iger tren-Lösung wurden bei einer Reaktionstemperatur von 140°C dunkel orange gefärbte Kristalle erhalten. Die Reaktionszeit betrug im Gegensatz zur Synthese von [Mn(tren)]Sb₂S₄, welche in der monoklinen Raumgruppe C2/c kristallisiert, 33 Tage. Das kristalline Produkt ist an Luft und in Aceton längere Zeit stabil. Die Ausbeute betrug ca. 40% bezogen auf Mn. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde mit Einkristallstrukturanalyse zu [Mn(tren)]Sb₂S₄ bestimmt. Das Thioantimonat(III) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c, a = 10.161(2) Å, b = 15.244(3) Å, c = 11.296(2) Å, β = 112.81(3)°, V = 1612.9(6) Å³, Z = 4 (Tab. 6.3). Die CHNS-Analyse ergab: C: 12.29, H: 3.05, N: 9.09, S: 22.03% (theoretisch: C: 12.58, H: 3.17, N: 9.78, S: 22.39%). Weitere Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Anhang, Kapitel 10.11, zu finden.

RG	P2 ₁ /c	a[Å]	10.161(2)
Z	4	b[Å]	15.244(3)
V[Å ³]	1612.9(6)	c[Å]	11.296(2)
		β[°]	112.81(3)
Gemessene Reflexe	17043	Unabhängige Reflexe	3749
Unabhängige Reflexe mit F _o >4σ(F _o)	3422	Parameter	154
R1 für alle Reflexe	0.0318	R1 mit F _o >4σ(F _o)	0.0283
wR2 für alle Reflexe	0.0783	wR2 mit F _o >4σ(F _o)	0.0762
GooF für alle Reflexe	1.063	ρ[g/cm ³]	2.359

Tab. 6.3 Ausgewählte Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Mn(tren)]Sb₂S₄. Die geschätzten Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

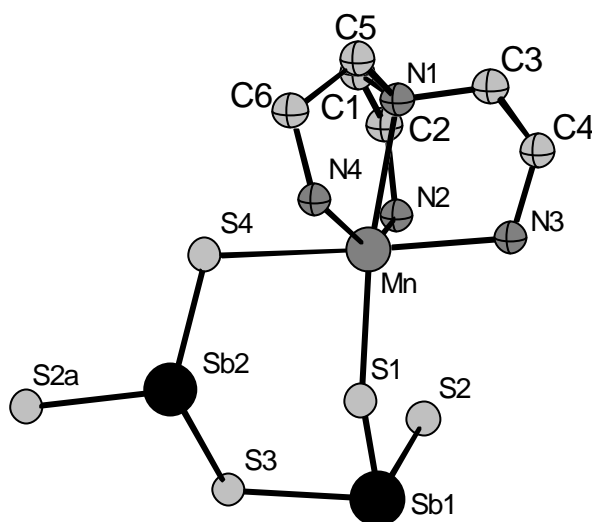


Abb. 6.8 Struktur von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ mit Atomnumerierung. Der Übersicht halber wurden die H-Atome weggelassen. Symmetrieoperation: $^a-x, 0.5-y, 0.5+z$

In $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ ist das Mn^{2+} -Kation verzerrt oktaedrisch von vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und zwei Schwefelatomen des Thioantimonatanions umgeben. Die Mn-N-Abstände variieren von 2.239(3) bis 2.377(3) Å mit N-Mn-N-Winkeln von 74.4(1) bis 144.2(1)°, wobei der längere Abstand nahezu *trans* zum Mn-S(1)-Abstand gefunden wird (Abb. 6.8). Die Mn-S-Abstände liegen mit Werten von 2.518(1) Å für Mn-S(1) und 2.750(1) Å für Mn-S(2) im Bereich der Literaturwerte für MnS_4 -Tetraeder [108, 109, 110]. Der verlängerte Mn-S(2)-Abstand ist auf intramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem S(2)-Atom und den Stickstoffatomen des tren-Liganden zurückzuführen. Durch Eckenverknüpfung der beiden SbS_3 -Einheiten wird eine Sb_2S_5 -Gruppe aufgebaut, welche über zwei Schwefelatome an das Mn^{2+} -Kation gebunden ist. Dadurch wird, im Gegensatz zur formelgleichen Manganverbindung, ein MnSb_2S_3 -Heteroring gebildet, welcher in der *twist*-Konformation vorliegt. In den SbS_3 -Einheiten werden Abstände von 2.356(1) bis 2.559(1) Å mit Sb-S-Sb-Winkeln zwischen 99.89(3) und 106.31(4)° gefunden, die in Übereinstimmung mit den Literaturwerten sind [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Die Sb_2S_5 -Gruppen sind über gemeinsame Schwefelatome (S(2) bzw. S(2a)) zu Ketten entlang der kristallographischen *c*-Achse verknüpft (Abb. 6.9). Der kürzeste Abstand benachbarter Ketten

beträgt 3.817 Å (Sb(2)-Sb(2)). Es werden fünf kurze H··S-Kontakte zwischen den N-Atomen des tren-Liganden und den S-Atomen mit Abständen von 2.630 bis 2.964 Å (N-H··S-Winkel: 133.45 – 170.71°) gefunden. Beide Antimonatome erweitern ihre Koordinationssphäre durch Ausbildung verlängerter, intramolekularer Sb-S-Abstände, wodurch es zur Ausbildung zweier Sb₂S₂-Heteroringe kommt: Der Sb(1)-S(3b)-Abstand von 3.257(1) Å und der Sb(2)-S(1)-Abstand von 3.113(1) Å führen zu einer Ψ-trigonalbipyramidalen Umgebung beider Antimonatome.

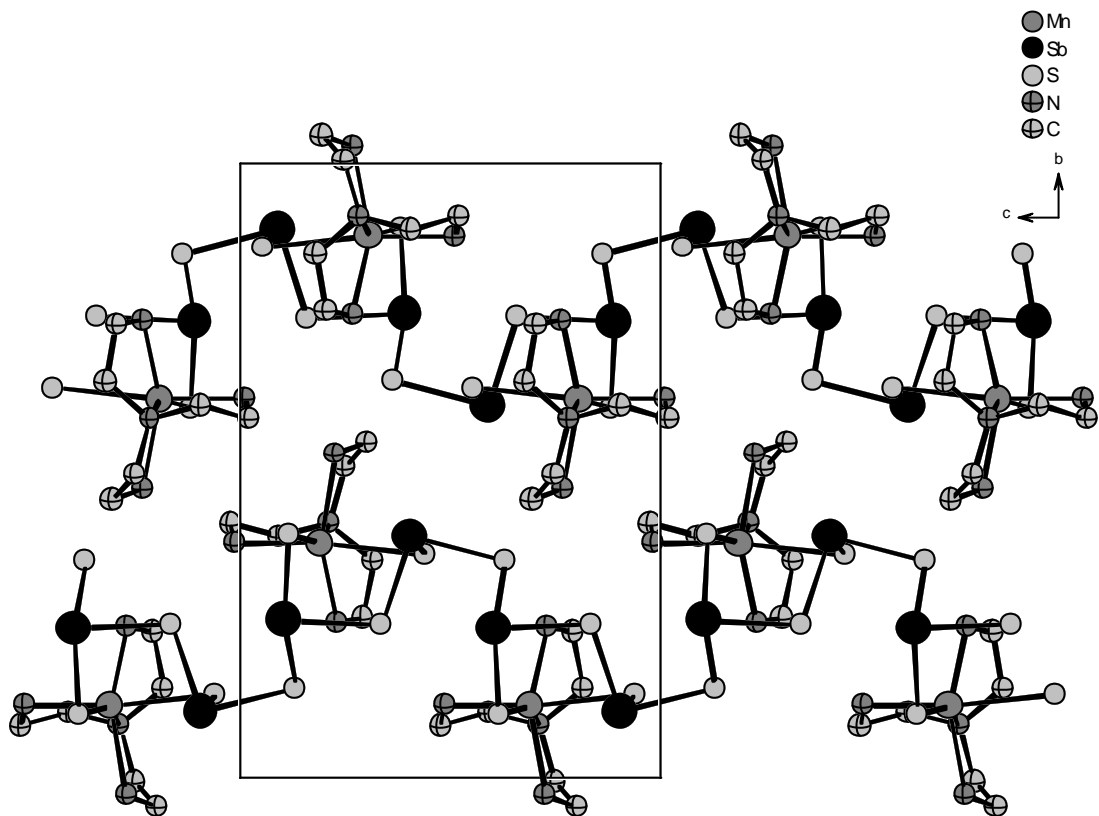


Abb. 6.9 Anordnung der Moleküle von [Mn(tren)]Sb₂S₄ mit Blick entlang [100].

Die optischen Eigenschaften wurden mit Raman- und IR-Spektroskopie und die thermischen Eigenschaften mit DTA-TG untersucht. In dem Ramanspektrum werden die für Thioantimonate typischen Resonanzen zwischen 400 und 220 cm⁻¹ beobachtet (Abb. 6.10). Dennoch sind Unterschiede zum Ramanspektrum der formelgleichen Verbindung zu

erkennen: Oberhalb von 350 cm^{-1} wird eine Resonanz beobachtet. Außerdem sind die Banden unterhalb 350 cm^{-1} sehr intensiv, wobei besonders diejenige bei 253 cm^{-1} auffällt.

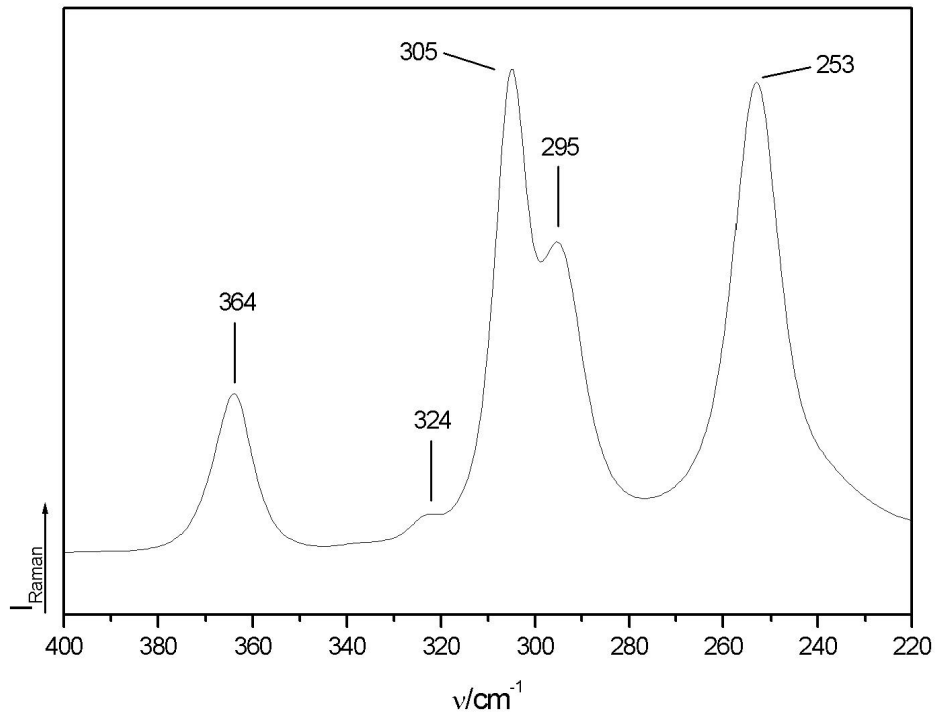


Abb. 6.10 Ramanspektrum von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$.

Die Resonanz bei 364 cm^{-1} wird der symmetrischen Sb-S-Streckschwingung zugeordnet. Die Zuweisung der Banden bei 324 , 305 , 295 und 253 cm^{-1} ist auch bei dieser Verbindung nicht möglich.

Das thermische Verhalten von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ (N_2 , Heizrate 4 K/min) ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Die Verbindung zersetzt sich in einem Schritt mit einem endothermen Ereignis bei $T_p = 296^\circ\text{C}$ und einem Massenverlust von 25.3% . Das endotherme Signal weist eine ausgeprägte Schulter zu niedriger Temperatur auf. Der Wert des Massenverlustes entspricht dem theoretischen Verlust des organischen Bestandteils von 25.53% , so daß die vollständige Emission des tren-Liganden angenommen werden kann.

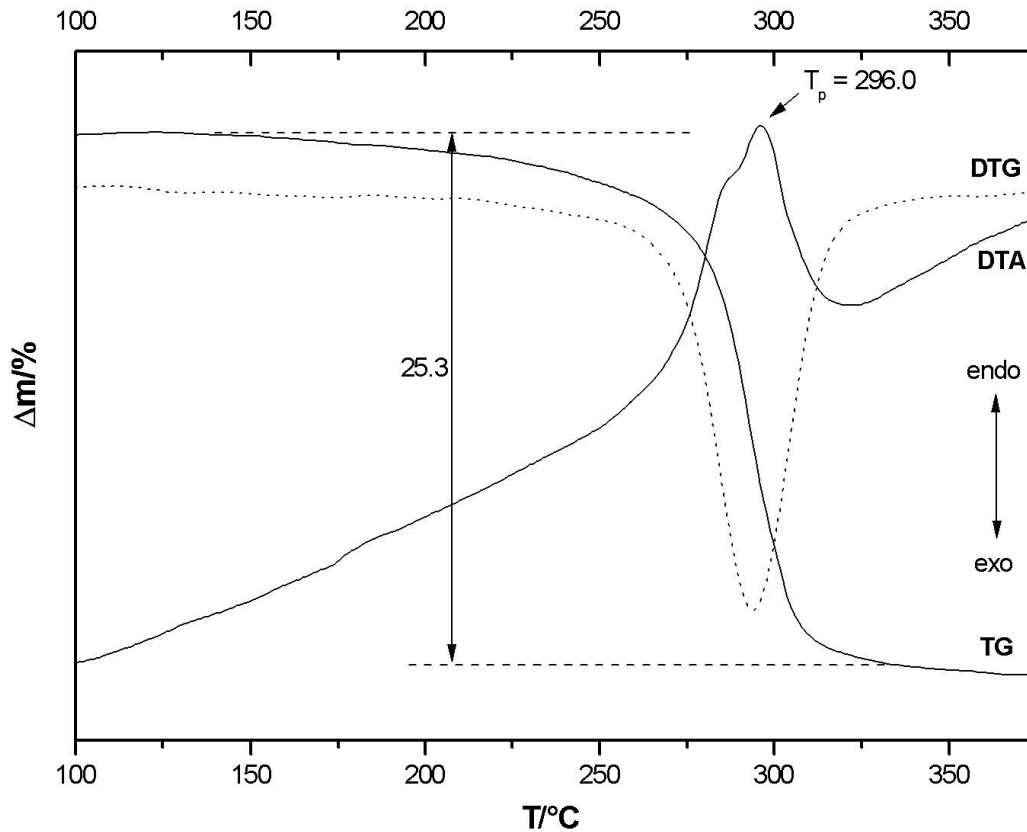


Abb. 6.11 DTA-TG-DTG-Kurven von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$.

Im schwarzen Abbauprodukt konnten mit Röntgenbeugung MnS , Sb_2S_3 und elementares Sb identifiziert werden, was auf eine komplexe Redoxreaktion deutet. Die CHNS-Analyse dieses Abbauproduktes ergab C 2.72, H 0.14, N 1.12 und S 24.33%. Dieses Ergebnis unterstützt die Vermutung, daß die thermische Zersetzung dieser Verbindung komplexer zu sein scheint.

6.4 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von [Zn(Tris(2-Aminoethyl)-amin)]Sb₄S₇

Gelbe Kristalle von [Zn(Tris(2-Aminoethyl)amin)]Sb₄S₇, welche an Luft über Monate stabil sind und in Form von rot-orange gefärbten Polyedern anfallen, wurden aus Zink (65.4 mg; 1 mmol), Antimon (243.5 mg; 2 mmol) und Schwefel (128.3 mg; 4 mmol) in einer 50%-igen, wäßrigen tren-Lösung bei 140°C nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen dargestellt. Dieses Thioantimonat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n, a = 7.978(2) Å, b = 10.625(2) Å, c = 25.901(5) Å, β = 90.75(3)°, V = 2195.4(8) Å³, Z = 4 (Tab. 6.4). Die CHNS-Analyse ergab: C: 8.89, H: 2.14, N: 6.85, S: 24.34 %. (theoretisch: C: 7.81, H: 1.97, N: 6.07, S 24.32 %). Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Anhang, Kapitel 10.7, zu finden.

RG	P2 ₁ /n	a[Å]	7.978(2)
Z	4	b[Å]	10.625(2)
V[Å ³]	2195.4(8)	c[Å]	25.901(5)
		β[°]	90.75(3)
Gemessene Reflexe	7388	Unabhängige Reflexe	6404
Unabhängige Reflexe mit F _o >4σ(F _o)	4792	Parameter	199
R1 für alle Reflexe	0.0569	R1 mit F _o >4σ(F _o)	0.0277
wR2 für alle Reflexe	0.0696	wR2 mit F _o >4σ(F _o)	0.0639
GooF für alle Reflexe	1.051	ρ[g/cm ³]	2.793

Tab. 6.4 Ausgewählte Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Zn(tren)]Sb₄S₇. Die geschätzten Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

In [Zn(tren)]Sb₄S₇ wird das Zinkatom von vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und einem Schwefelatom (S(1)) verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben (ZnN₄S). Die Zn-N-Abstände liegen zwischen 2.074(4) und 2.348(4) Å mit den dazugehörigen N-Zn-N-Winkel

von $78.4(2)$ bis $123.1(2)^\circ$, wobei der verlängerte Zn-N-Abstand *trans* (N(1)-Zn-S(1)-Winkel: 174.6°) zum Zn-S(1)-Abstand mit $2.387(1)$ Å gefunden wird (Abb. 6.12). Die Abstände und Winkel liegen alle im Bereich der Literaturwerte für Verbindungen mit $[\text{Zn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen [93, 95, 95, 96].

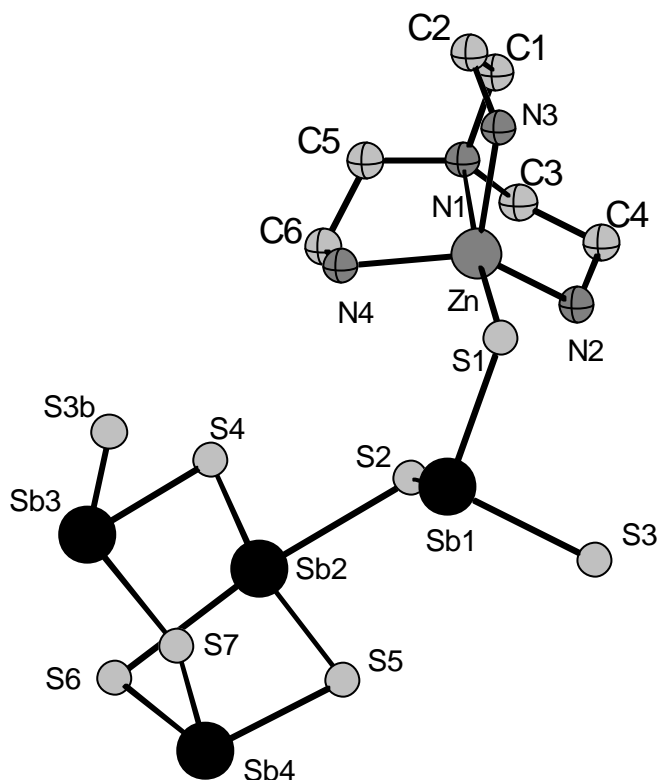


Abb. 6.12 Struktur von $[\text{Zn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ mit Atomnumerierung. Der Übersicht halber wurden die H-Atome weggelassen. Symmetrieoperation: ${}^b x-1, y, z$

Das eindimensionale $[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Anion ist aus drei kristallographisch unabhängigen Antimonatomen, welche jeweils als SbS_3 -Pyramiden vorliegen, aufgebaut. Das vierte Sb-Atom bildet mit vier S-Atomen eine SbS_4 -Einheit aus. Diese Einheit ist jeweils über gemeinsame Ecken mit den $\text{Sb}(1,3)\text{S}_3$ -Pyramiden und über eine gemeinsame Kante mit der $\text{Sb}(4)\text{S}_3$ -Gruppe verknüpft. Durch die Verknüpfung der $\text{Sb}(3)\text{S}_3$ -Pyramide mit der $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ - und $\text{Sb}(4)\text{S}_3$ -Einheit über gemeinsame Ecken wird ein Sb_3S_4 -Halbwürfel gebildet, der häufiger bei Thioantimonaten gefunden wird [13, 102, 103, 104, 105]. Die Sb-S-Abstände in den SbS_3 -Einheiten variieren von $2.408(1)$ bis $2.480(1)$ Å (Sb-S-Sb-Winkel: $89.10(4)$ -

105.55(5)°) in einem typischen Bereich für solche Einheiten [19,20,30,116]. Die SbS-Abstände in der Sb(2)S₄-Einheit sind mit Werten zwischen 2.458(2) und 2.785(1) Å deutlich länger. Derartige SbS₄-Einheiten sind in Thioantimonaten nicht unüblich und oft beobachtet worden [99, 100, 101]. Die [Sb₄S₇²⁻]-Anionen sind über gemeinsame Schwefelatome (S(3)) zu gewellten Ketten entlang [100] mit einem Interkettenabstand von 3.670 Å (auf der Basis des kürzesten Sb-Sb-Abstandes) miteinander verknüpft.

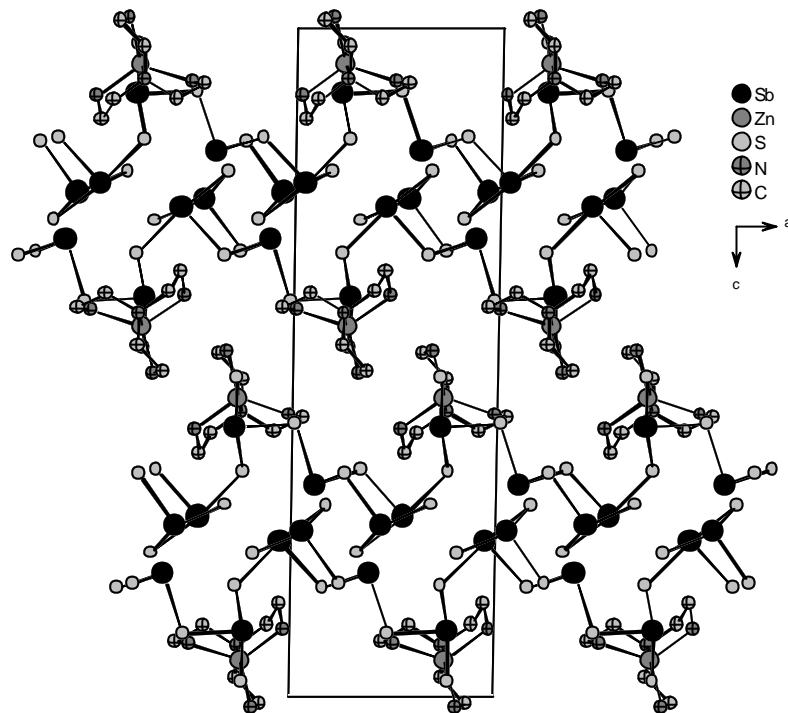


Abb. 6.13 Anordnung der Moleküle von [Zn(tren)]Sb₄S₇ mit Blick entlang [010].

Die Ketten sind in der Weise angeordnet, daß zwei benachbarte Ketten (Interkettenabstand = 3.670 Å) auf der einen Seite die Thioantimonatgruppen, auf der anderen Seite die Zn(tren)-Gruppen aufeinander gerichtet sind (Abb. 6.13). Die S-Atome bilden fünf H···S-Kontakte aus. Das S(1)-Atom ist mit zwei H-Atomen verknüpft (2.655 und 2.746 Å) und jeweils ein H···S-Kontakt wird zum S(2)-, S(3)- und S(4)-Atom (2.955, 2.509 und 2.913 Å) gefunden. Die N-H···S-Winkel reichen von 130.58 bis 157.56°.

Die Antimonatome Sb(1) und Sb(4) erweitern durch jeweils zwei verlängerte Sb-S-Kontakte ihre Koordinationssphäre, so daß eine Ψ -oktaedrische Koordination erreicht wird. Das Sb(3)-Atom ist an drei weitere Schwefelatome gebunden, wodurch es zur Ausbildung einer verzerrt oktaedrischen Umgebung kommt.

Im Ramanspektrum werden viele Resonanzen im Bereich von 400 bis 200 cm^{-1} beobachtet (Abb. 6.14).

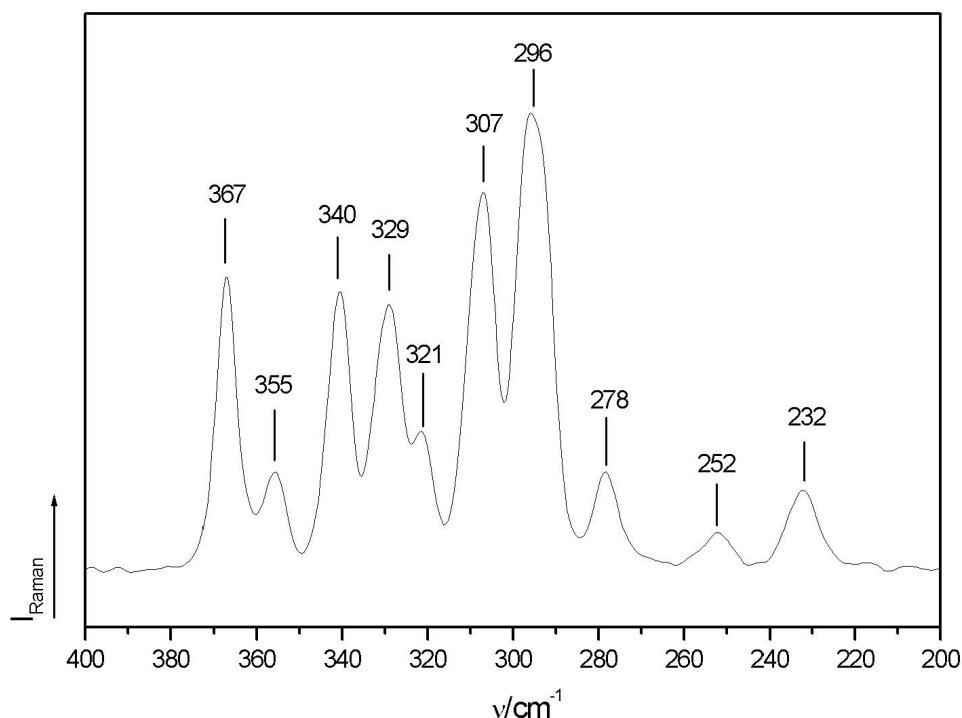


Abb. 6.14 Ramanspektrum von $[\text{Zn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$.

Die Zuweisung der einzelnen Banden ist auch hier nicht möglich, dennoch liegen die beobachteten Resonanzen in einem für Thioantimonate typischen Bereich [33, 106]. Vermutlich liegen die Resonanzschwingungen der SbS_3 -Einheiten bei höheren und die der SbS_4 -Einheiten bei niedrigeren Wellenzahlen. Die Mn-S-Banden sollten unterhalb von 300 cm^{-1} liegen, können jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Im IR-Spektrum sind die C-C-/C-N-Schwingungen des tren-Liganden im Bereich um 1000 cm^{-1} zu erkennen. Die intensiven CH_2 -/ NH_2 -Banden werden zwischen 1600 und 1400 cm^{-1} beobachtet.

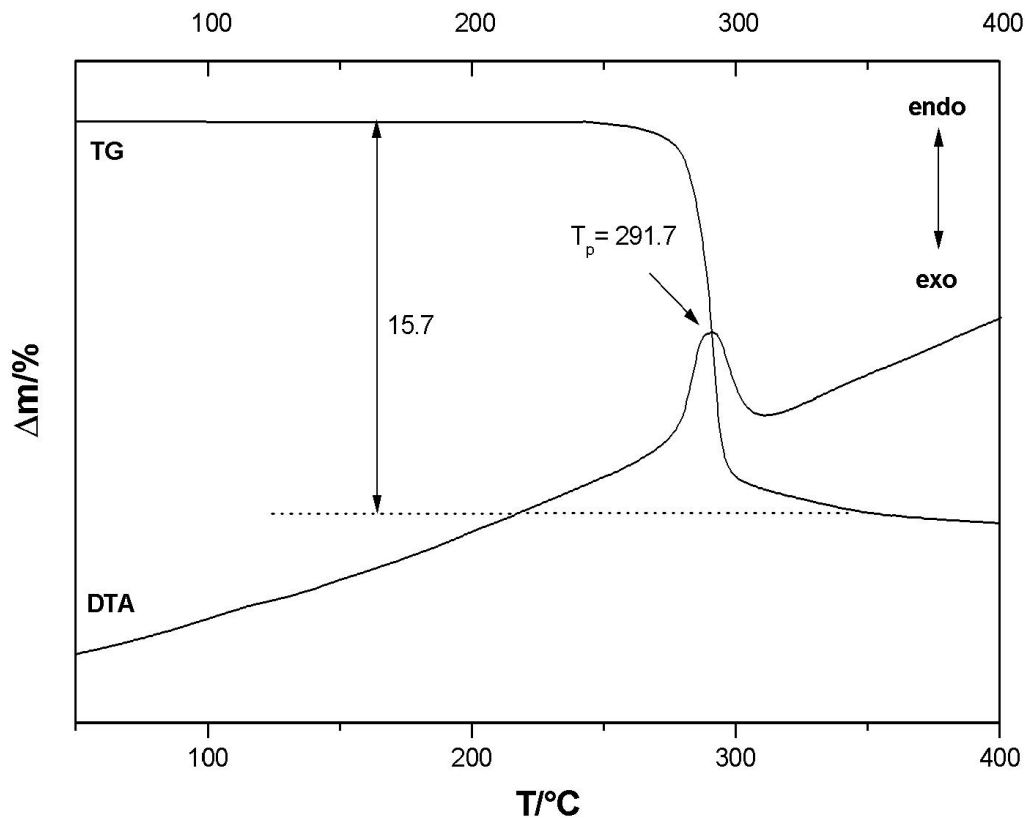


Abb. 6.15 DTA-TG-Kurven von $[\text{Zn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$.

Der Massenverlust für die Zersetzung von $[\text{Zn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ erfolgt in einer N_2 -Atmosphäre in einem Schritt und beträgt 15.7% (theo: 15.85%) bis zu einer Temperatur von ca. 400°C. Dabei wird ein endothermes Signal mit einer Peaktemperatur $T_p = 291.7^\circ\text{C}$ beobachtet (Abb. 6.15). Als Zersetzungsprodukte konnten in dem grauen Abbauprodukt (CHNS-Analyse: C: 1.8, H: 0.2, N: 0.7, S: 24.7; nur CHN: 2.7%) Antimon(III)sulfid und Zinksulfid mit Pulverröntgenbeugung identifiziert werden. Da der prozentuale Anteil an Schwefel dem theoretischen Wert von $2 \text{ Sb}_2\text{S}_3 + \text{ZnS}$ entspricht, kann angenommen werden, daß bei dem thermischen Abbau nur der organische Ligand emittiert wird. Der organische Restanteil von 2.7% deutet auf einen komplizierten Ablauf hin.

6.5 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von [Mn(Tris(2-Aminoethyl)-amin)]Sb₄S₇

Bei der solvothermalen Synthese von 1 mmol Mn (54.9 mg), 2 mmol Sb (243.5 mg) und 4 mmol S (128.3 mg) in 3 ml 20%-iger tren-Lösung wurden bei einer Reaktionstemperatur von 140°C dunkel orange gefärbte Kristalle erhalten. Die Reaktionszeit betrug 7 Tage und die Ausbeute ca. 40% bezogen auf Mn. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde mit Einkristallstrukturanalyse zu [Mn(tren)]Sb₄S₇ bestimmt und die Verbindung ist isostrukturell zur formelgleichen Zinkverbindung. Das Thioantimonat(III) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n, a = 8.008(2) Å, b = 10.626(2) Å, c = 25.991(5) Å, β = 90.71(3)°, V = 2211.4(8) Å³, Z = 4 (Tab. 6.5). Die CHNS-Analyse ergab: C: 7.77, H: 1.77, N: 6.17, S: 25.96% (theoretisch: C: 7.90, H: 1.99, N: 6.14, S: 24.60%). Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Anhang, Kapitel 10.8, zu finden.

RG	P2 ₁ /n	a[Å]	8.008(2)
Z	4	b[Å]	10.626(2)
V[Å ³]	2211.4(8)	c[Å]	25.991(5)
		β[°]	90.71(3)
Gemessene Reflexe	9517	Unabhängige Reflexe	6432
Unabhängige Reflexe mit F _o >4σ(F _o)	5464	Parameter	199
R1 für alle Reflexe	0.0302	R1 mit F _o >4σ(F _o)	0.0201
wR2 für alle Reflexe	0.0503	wR2 mit F _o >4σ(F _o)	0.0482
Goof für alle Reflexe	1.062	ρ[g/cm ³]	2.741

Tab. 6.5 Ausgewählte Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Mn(tren)]Sb₄S₇. Die geschätzten Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

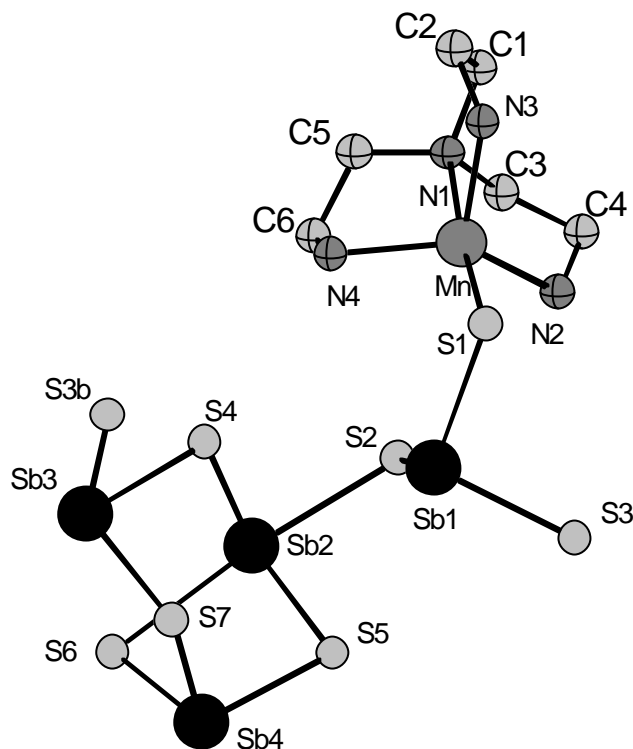


Abb. 6.16 Struktur von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ mit Atomnumerierung. Der Übersicht halber wurden die H-Atome weggelassen. Symmetrieoperation: ${}^b x-1, y, z$

Das Manganatom ist von vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und einem Schwefelatom (S(1)) verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben (MnN_4S). Die Mn-N-Abstände variieren von 2.200(3) bis 2.376(2) Å mit den dazugehörigen N-Mn-N-Winkeln von 76.08(9) bis 128(1)°. Der verlängerte Mn-N-Abstand wird nahezu *trans* zum Mn-S(1)-Abstand mit 2.4559(9) Å (N(1)-Mn-S(1)-Winkel = 168.94°(6)) gefunden. Die Abstände und Winkel liegen alle im Bereich der Literaturwerte für Verbindungen mit $[\text{Mn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen [30, 111, 112, 113, 114, 115]. Auch bei dieser Verbindung wird das eindimensionale $[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Anion aus drei SbS_3 -Pyramiden und einer SbS_4 -Einheit aufgebaut (Abb. 6.16). Die $\text{Sb}(1)\text{S}_3$ -Pyramide verbindet die trigonale MnN_4S -Bipyramide und die $\text{Sb}(2)\text{S}_4$ -Einheit. Die $\text{Sb}(2)\text{S}_4$ -Einheit ist jeweils über gemeinsame Ecken mit den $\text{Sb}(1,3)\text{S}_3$ -Pyramiden und über eine gemeinsame Kante mit der $\text{Sb}(4)\text{S}_3$ -Gruppe verknüpft, wodurch ein Sb_3S_4 -Halbwürfel gebildet wird. Die Sb-S-Abstände in den SbS_3 -Einheiten liegen mit Werten zwischen 2.3743(9) und 2.4820(8) Å (Sb-S-Sb-Winkel: 89.10(3) - 105.77(3)°) im Bereich der Werte

der $[\text{Zn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ -Verbindung sowie der Literaturwerte [15, 18, 19, 20, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 85, 86]. Wie erwartet, sind die SbS-Abstände in der $\text{Sb}(2)\text{S}_4$ -Einheit mit Werten zwischen 2.467(1) und 2.7974(9) Å länger als in den SbS_3 -Pyramiden und sind vergleichbar mit den Werten der SbS_4 -Einheit in der Zinkverbindung. Die Verknüpfung der $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Anionen zu Ketten entlang der kristallographischen a -Achse mit einem Interkettenabstand von 3.701 Å (kürzester Sb-Sb-Abstand) erfolgt über gemeinsame Schwefelatome (S(3)). Dieser Abstand ist etwas länger als in $[\text{Zn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$.

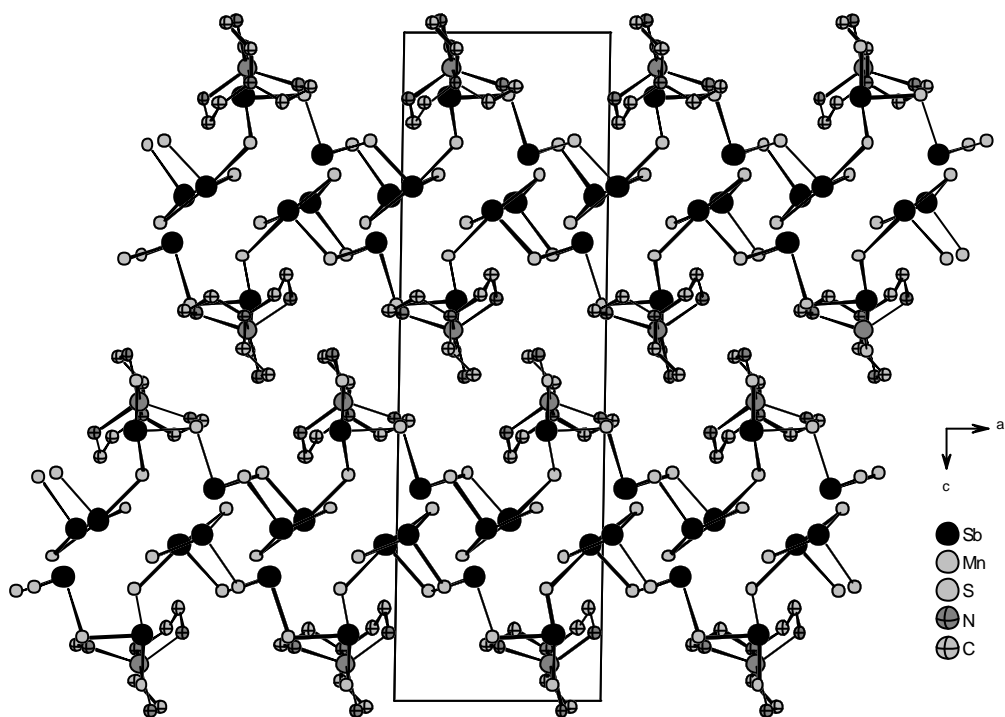


Abb. 6.17 Die Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ mit Blick entlang $[010]$.

Die Anordnung der Ketten ist vergleichbar mit der von $[\text{Zn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ (Abb. 6.17). Es werden fünf $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakte beobachtet, wobei die Abstände von 2.526 bis 3.006 Å reichen. Diese sind im Vergleich zur formelgleichen Zinkverbindung ebenfalls etwas länger.

Durch lange Sb-S-Kontakte erweitern die Atome Sb(1) und Sb(4) ihre Koordinationssphäre, so daß eine Ψ -oktaedrische Koordination beider Antimonatome erreicht

wird. Das Sb(3)-Atom hat drei lange Kontakte zu weiteren Schwefelatomen, wodurch es zur Ausbildung einer verzerrt oktaedrischen Umgebung kommt.

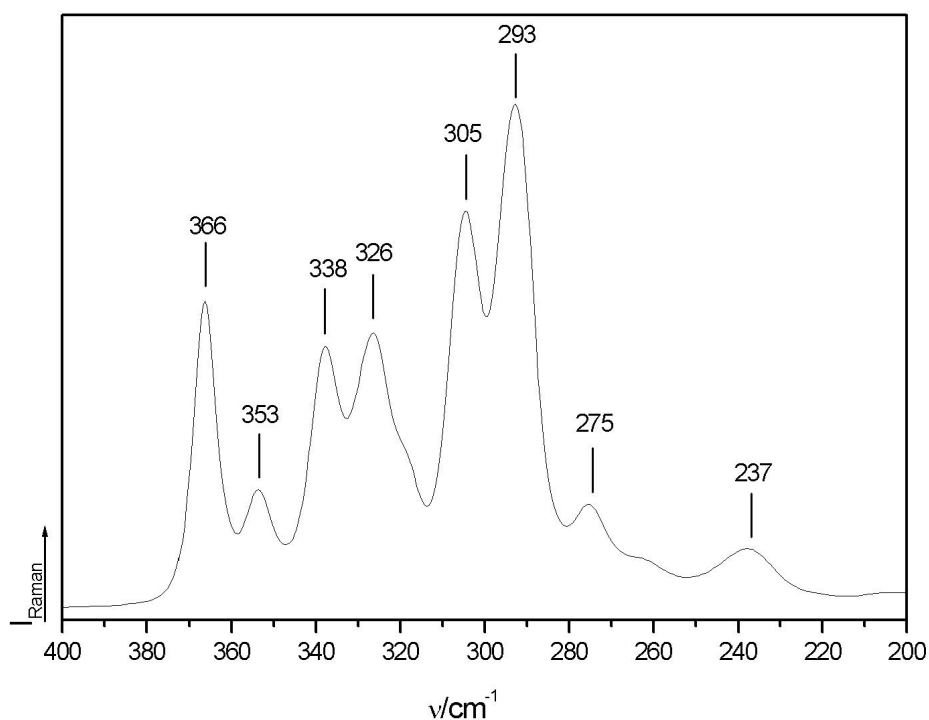


Abb. 6.18 Ramanspektrum von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$.

Im Ramanspektrum werden intensive Banden im Bereich von 400 bis 250 cm^{-1} beobachtet (Abb. 6.18). Das Spektrum weist eine große Ähnlichkeit mit dem der isostrukturellen Zinkverbindung auf. Die Resonanzen sind im Vergleich zur Zinkverbindung um wenige Wellenzahlen zu höheren Werten verschoben. Allerdings kann trotzdem keine eindeutige Zuweisung der Banden erfolgen. Wahrscheinlich liegen die Resonanzen der SbS_3 -Einheiten bei höheren Wellenzahlen als diejenigen der SbS_4 -Einheiten und die Resonanzen der Mn-S-Schwingungen werden unterhalb von 300 cm^{-1} erwartet.

Im IR-Spektrum sind die C-C-/C-N-Schwingungen des tren-Liganden im Bereich um 1000 cm^{-1} zu erkennen. Die intensiven CH_2 -/ NH_2 -Banden werden zwischen 1600 und 1400 cm^{-1} beobachtet [107].

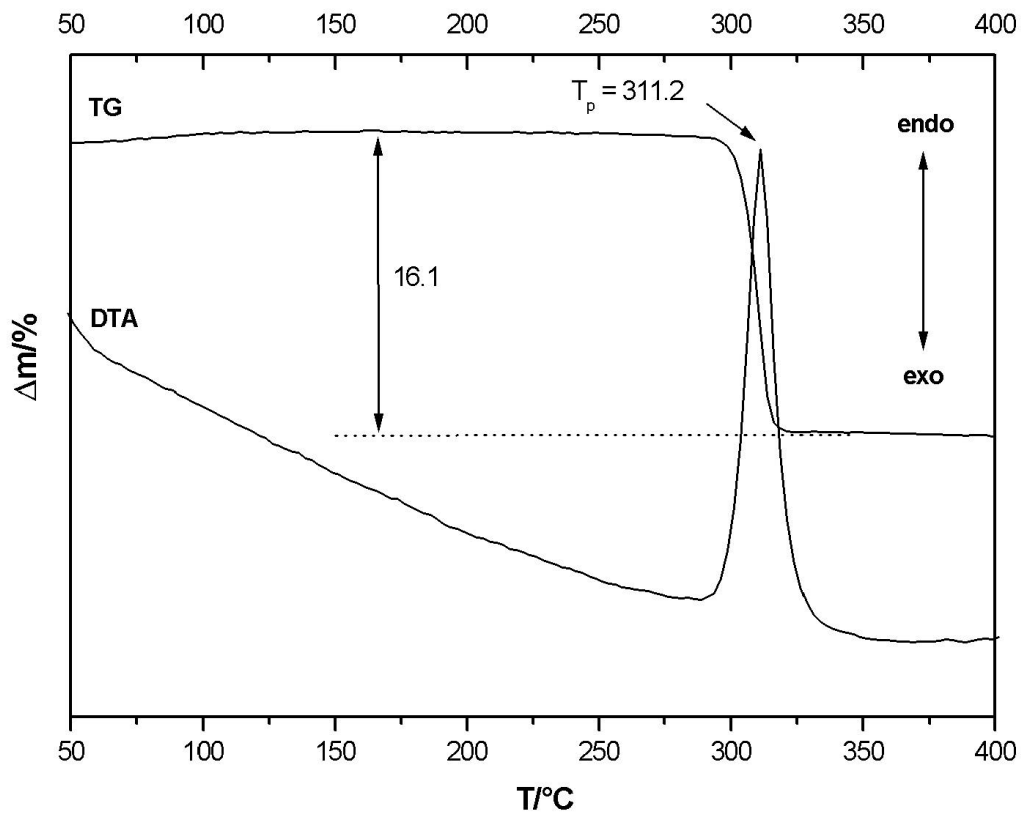


Abb. 6.19 DTA-TG-Kurven von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$.

In Abbildung 6.19 sind die DTA-TG-Kurven gezeigt. Die Verbindung zersetzt sich in einem Schritt mit einem Massenverlust von 16.1% (theo.: 16.03%). Das endotherme Ereignis hat eine Peaktemperatur $T_p = 311.2^\circ\text{C}$. Im Vergleich zur formelgleichen Zinkverbindung ist das endotherme Ereignis um ca. 20°C zu höherer Temperatur verschoben. In dem grauen Abbauprodukt (C: 3.6, H: 0.3, N: 0.5, S: 25.7%) konnten MnS und Sb_2S_3 mit Pulverröntgenbeugung identifiziert werden.

6.6 Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von [((2-Aminoethyl)-Bis(2-Ammoniumethyl)amin)]Sb₄S₇

Das Thioantimonat(III) [((2-Aminoethyl)-Bis(2-Ammoniumethyl)amin)]Sb₄S₇ ist bei der solvothermalen Synthese von 1 mmol Zn (65.4 mg), 1 mmol Sb (121.8 mg) und 2.5 mmol S (80.3 mg) in 3 ml 80%-iger tren-Lösung bei einer Reaktionstemperatur von 140°C in Form violetter Kristalle nach 7 Tagen erhalten und die Zusammensetzung mit Einkristallstrukturanalyse bestimmt worden. Die Ausbeute betrug ca. 30% bezogen auf Sb. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, $a = 5.941(1) \text{ \AA}$, $b = 9.112(2) \text{ \AA}$, $c = 19.579(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.92(3)^\circ$, $\beta = 98.21(3)^\circ$, $\gamma = 94.32(3)^\circ$, $V = 1031.1(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (Tab. 6.6). Die CHNS-Analyse ergab: C: 9.72, H: 2.05, N: 6.65, S: 23.13% (theoretisch: C: 8.38, H: 2.34, N: 6.52, S: 26.11%). Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind im Anhang, Kapitel 10.9, zu finden.

RG	P-1	$a[\text{\AA}]$	5.941(1)
Z	2	$b[\text{\AA}]$	9.112(2)
$V[\text{\AA}^3]$	1031.1(4)	$c[\text{\AA}]$	19.579(4)
$\alpha[^\circ]$	98.92(3)	$\beta[^\circ]$	98.21(3)
$\gamma[^\circ]$	94.32(3)		
Gemessene Reflexe	11019	Unabhängige Reflexe	4518
Unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3933	Parameter	190
R1 für alle Reflexe	0.0384	R1 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0318
wR2 für alle Reflexe	0.0874	wR2 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0842
GooF für alle Reflexe	1.025	$\rho[\text{g/cm}^3]$	2.769

Tab. 6.6 Ausgewählte Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [(trenH₂)]Sb₄S₇. Die geschätzten Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

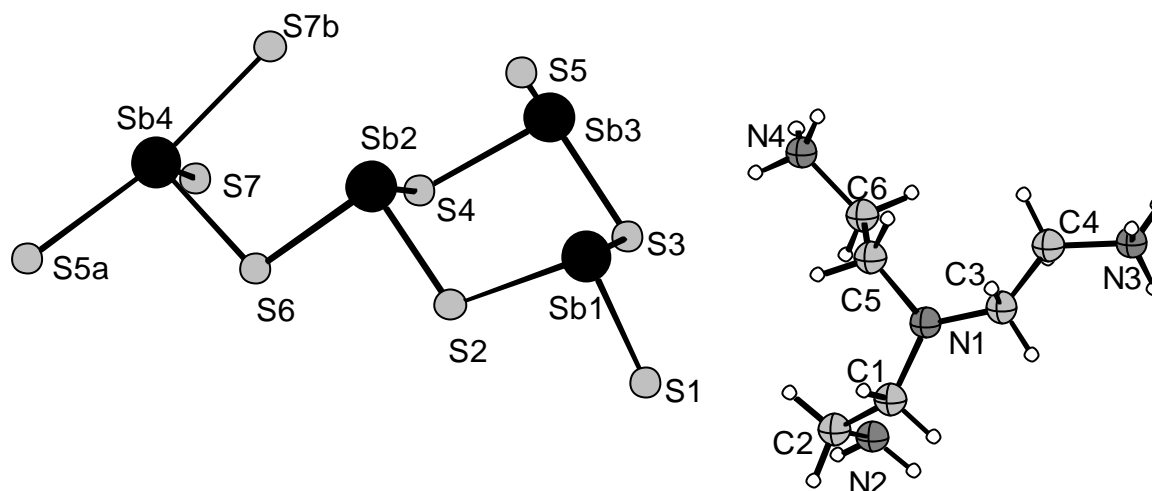


Abb. 6.20 Struktur von $[(trenH_2)]Sb_4S_7$ mit Atomnumerierung.
Symmetrieoperation: $^a x, y-1, z$; $^b 1-x, -y, 1-z$

Die Übergangsmetall-freie Verbindung $[(trenH_2)]Sb_4S_7$ besteht aus $[Sb_4S_7]^{2-}$ -Anionen, welche zu Ketten entlang der kristallographischen b -Achse verknüpft sind und tren-Kationen, welche an zwei Aminogruppen einfach protoniert sind. Das Anion ist aus drei SbS_3 -Pyramiden und einer SbS_4 -Einheit aufgebaut, welche über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind (Abb. 6.20). Die $Sb(1)S_3$ -Pyramide ist über das $S(2)$ -Atom mit der $Sb(2)S_3$ -Pyramide und über das $S(3)$ -Atom mit der $Sb(3)S_3$ -Pyramide verbunden. Dadurch wird ein Sb_3S_3 -Heteroring gebildet, der in der Sesselkonformation vorliegt. Die $Sb(2)S_3$ -Einheit ist über ein gemeinsames Brückenatom ($S(6)$) mit der $Sb(4)S_4$ -Einheit verknüpft. Die Anionen sind über die Schwefelatome $S(5)$ zu Ketten entlang $[010]$ verbunden, wobei als weitere sekundäre Baueinheiten Sb_2S_2 - und Sb_8S_8 -Heteroringe gebildet werden (Abb. 6.21). Die Ketten sind senkrecht zu $[001]$ angeordnet. Der Interkettenabstand beträgt 3.517 \AA ($Sb-S$) und benachbarte Ketten sind parallel zu $[001]$ durch tren-Kationen separiert. In dieser Richtung beträgt der Abstand 5.880 \AA ($S(1)-S(1)$). Die tren-Kationen befinden sich in Nischen, deren Öffnungen die $S(1)$ -Atome bilden (Abb. 6.21). Diese Anordnung belegt sehr schön den Strukturdirigierenden Einfluß der tren-Kationen. Insgesamt werden fünf kurze $H \cdots S$ -Kontakte gefunden zwischen den H-Atomen der tren-Moleküle und S-Atomen des

Thioantimonatanions. Das S(1)-Atom ist mit zwei H-Atomen verknüpft (2.408 und 2.508 Å) und jeweils ein H···S-Kontakt wird zum S(3)-, S(4)- und S(6)-Atom (2.409, 2.552 und 2.458 Å) gefunden. Die N-H···S-Winkel variieren von 146.64 bis 177.57°.

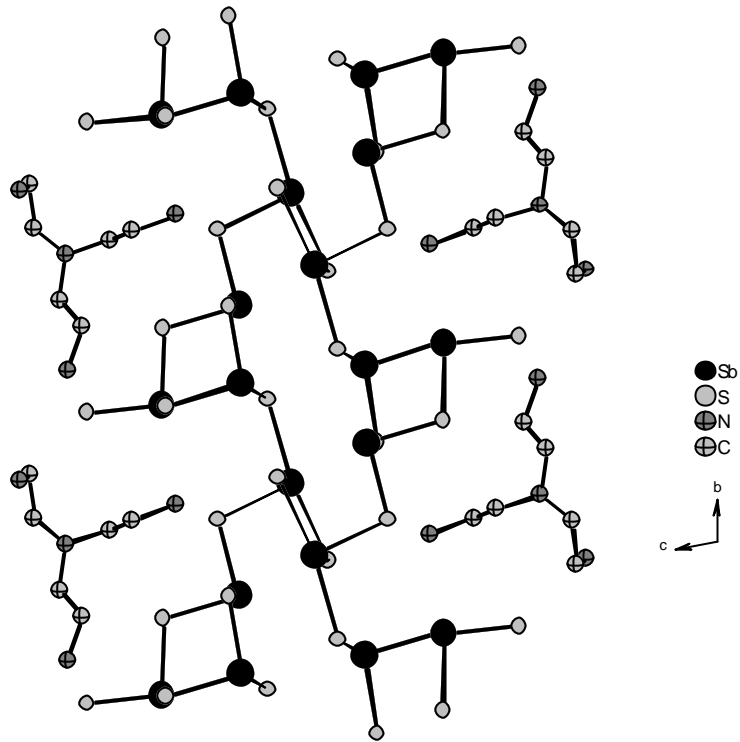


Abb. 6.21 Die eindimensionalen $[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ -Ketten, Blickrichtung entlang $[100]$.

Werden Sb-S-Abstände bis ca. 3.8 Å in die Strukturbeschreibung einbezogen, so werden die Ketten zu Schichten in der (001)-Ebene verbunden. Benachbarte Schichten sind durch die tren-Kationen separiert. Durch die sekundären Sb-S-Bindungen erweitern die Antimonatome ihre Koordinationssphäre. Die Sb(1)S₃-Pyramide bildet eine Ψ -oktaedrische Koordination (Sb(1)-S(3) = 3.467(1) Å, Sb(1)-S(5c) 3.414(2) Å). Das Sb(2)-Atom erweitert seine Umgebung mit drei S-Atomen (Sb(2)-S(4e) = 3.285(2), Sb(2)-S(7c) = 3.173(1), Sb(2)-S(7f) = 3.195(1) Å), wodurch ein SbS₆-Oktaeder entsteht.

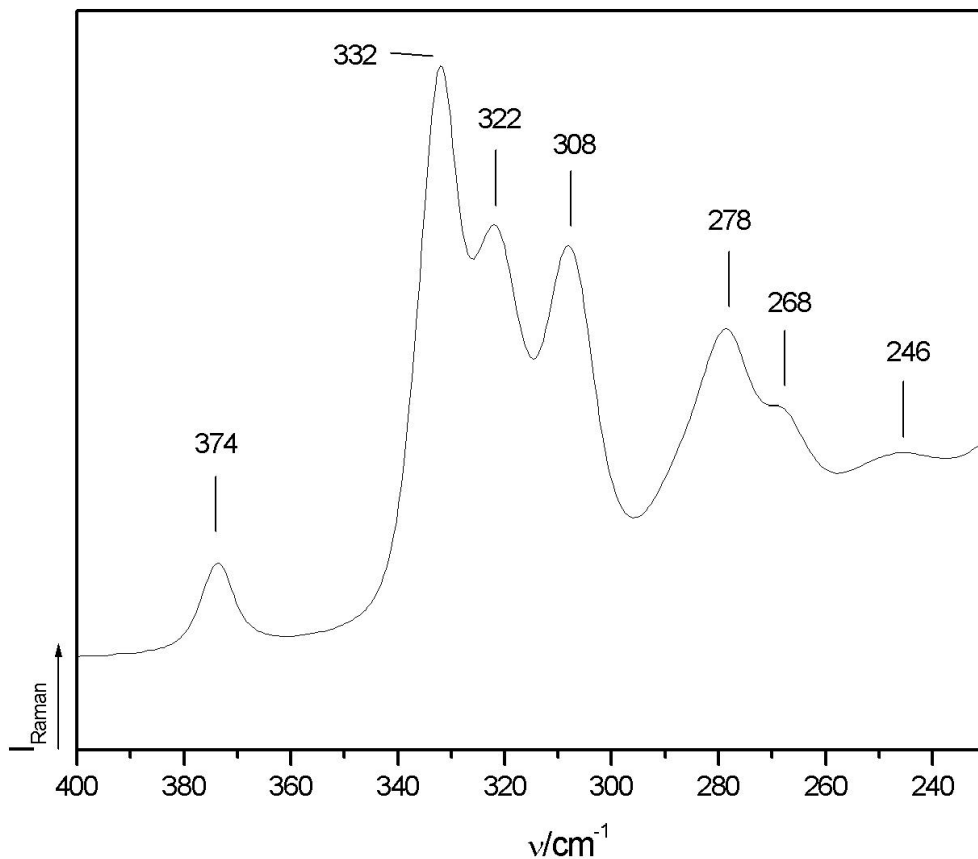


Abb. 6.22 Ramanspektrum von $[(trenH_2)]Sb_4S_7$.

Das Ramanspektrum ist in Abbildung 6.22 abgebildet. Die Resonanz bei 374 cm^{-1} wird der symmetrischen SbS_3 -Schwingung zugeordnet. Die Banden bei 332, 323, 308, 278, 268 und 246 cm^{-1} können nicht weiter aufgelöst werden.

Die Verbindung zersetzt sich in zwei Schritten mit zwei endothermen Ereignissen bei $T_p = 274.8$ und $T_p = 310.8^\circ\text{C}$ und einem Massenabbau von insgesamt 22.7% (Abb. 6.23). Im ersten Schritt bis ca. 300°C wird ein Massenverlust von 17.9% beobachtet, welcher gut mit dem theoretischen Verlust des tren-Moleküls ($\Delta m = 17.2\%$) überein stimmt.

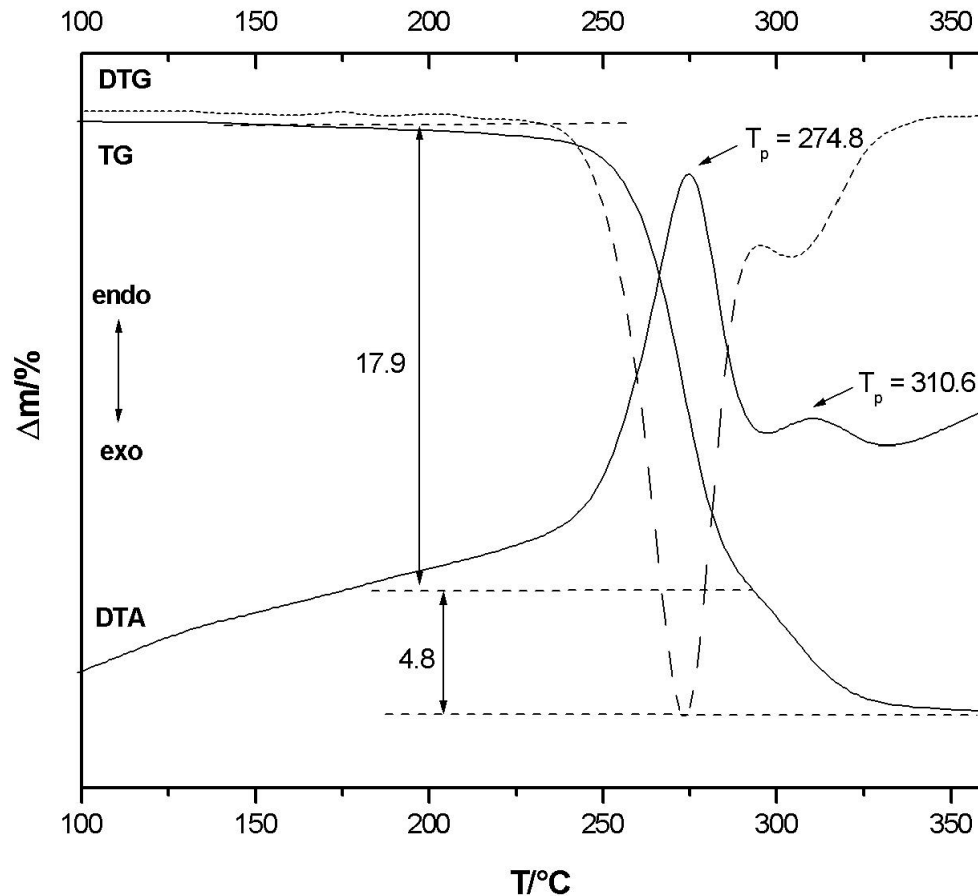


Abb. 6.23 DTA-TG-DTG-Kurven von $[(\text{trenH}_2)]\text{Sb}_4\text{S}_7$.

Im zweiten Schritt werden weitere 4.8% der Masse abgebaut. Bei einer Emission von H_2S würden 1.2 Moleküle diesem Massenverlust entsprechen. Das graue Abbauprodukt enthielt 0.8% C, 0% H, 0.3% N und 27.1% S und mit Pulverröntgenbeugung konnten Sb_2S_3 sowie elementares Sb identifiziert werden. In einem zweiten Experiment wurde nach dem ersten endothermen Ereignis abgebrochen und das Abbauprodukt mit Röntgenbeugung untersucht. Neben Sb_2S_3 und elementarem Sb wurden Reflexe einer unbekannt, kristallinen Substanz beobachtet. Die Identifikation dieser Verbindung ist bisher nicht gelungen. Die Ergebnisse beweisen, daß die thermische Zersetzung recht kompliziert ist und weitere Untersuchungen notwendig sind, um ein exakteres Verständnis zu erlangen.

7. Weitere Untersuchungen zum Ablauf solvothermaler Synthesen

7.1 In-situ-Untersuchung am System Ni-Sb-S-dien (dien = Diethylenetriamin)

Neben den sulfidischen $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ – Verbindungen und der oxidischen Verbindung $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde ein weiteres sulfidisches System mit in-situ-EDXRD untersucht. Die Untersuchungen am Ni-Sb-S-dien-System waren von besonderem Interesse, da bisher sieben unterschiedliche Nickelthioantimonate mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Dimensionalität des Thioantimonatanions bei geringer Variation der Synthese erhalten wurden [18, 19, 84, 116, 117]. Die Reaktionen wurden mit Ni, Sb und S im Verhältnis von 0.25:0.25:0.75 mmol in 2 ml einer wäßrigen dien-Lösung (50%) in einem Temperaturbereich von 100 bis 200°C durchgeführt. Die Aufnahmezeiten pro Spektrum betragen zwischen 120 und 300 s. Für die Untersuchungen dieses Systems wurde ein Detektorwinkel von $\theta = 1.9195^\circ$ eingestellt, um eine Überlagerung der möglichen Produktreflexe mit den Fluoreszenzlinien des Antimons bei 26.34 keV (K_α) und 29.55 keV (K_β) zu vermeiden. Einige Ergebnisse dieser in-situ-Untersuchungen werden hier vorgestellt.

In Abb. 7.1 ist ein typisches Spektrum zur Bildung des Thioantimonats(III) $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [18] bei einer Reaktionstemperatur von $T = 150^\circ\text{C}$ dargestellt. Die ersten Produktreflexe, welche in einem Bereich zwischen 20 und 40 keV liegen, treten nach einer Induktionszeit von 8 Minuten auf. Bei 60 keV ist der intensivste Reflex von elementarem Antimon zu erkennen, dessen Intensität im weiteren Verlauf der Reaktion stark abnimmt. Es ist außerdem zu erkennen, daß alle Reflexe der Produktverbindung zum gleichen Zeitpunkt auftreten und daß bis zum Abbruch der Reaktion nach 40 min keine weitere Veränderung in den Spektren eintritt.

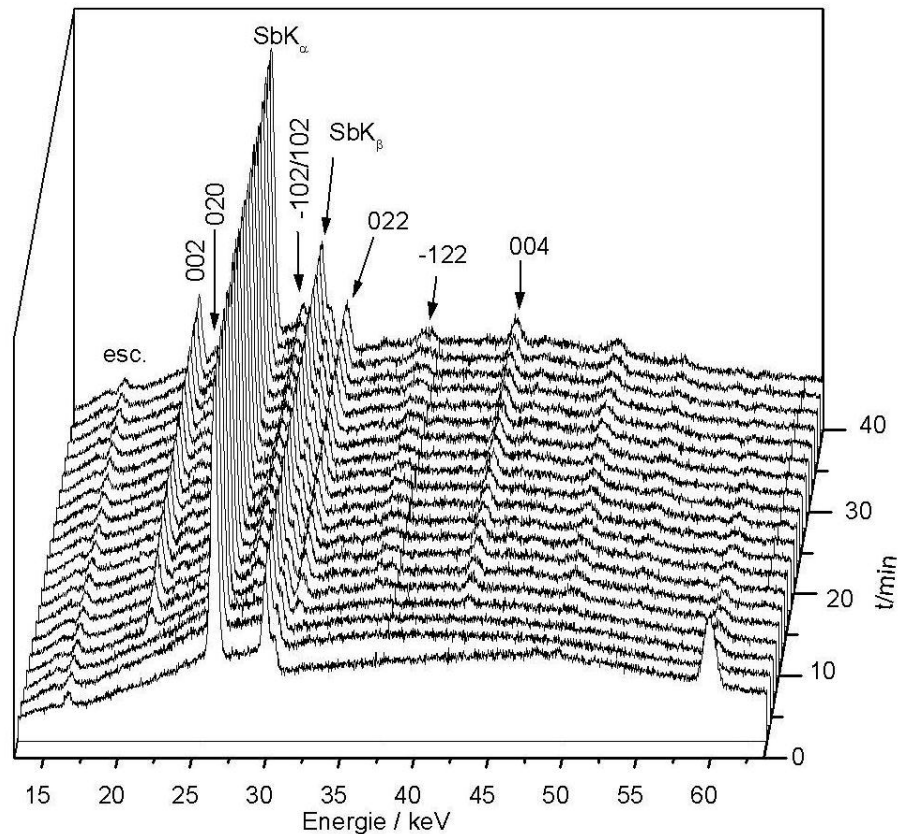


Abb. 7.1 In-situ-Spektren zur Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Indizes der intensivsten Reflexe sind eingezeichnet.

Als die Synthese bei einer Temperatur von $T = 160^\circ\text{C}$ unter sonst identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde, konnte die Bildung des gemischt-valenten Nickelthioantimonats(III/V) $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$ [117] beobachtet werden (Abb. 7.2). Auch hier fangen die Produktreflexe bereits 8 Minuten nach Reaktionsbeginn simultan an zu wachsen und es ist keine weitere Änderung der Spektren bis zum Abbruch nach 50 Minuten zu beobachten.

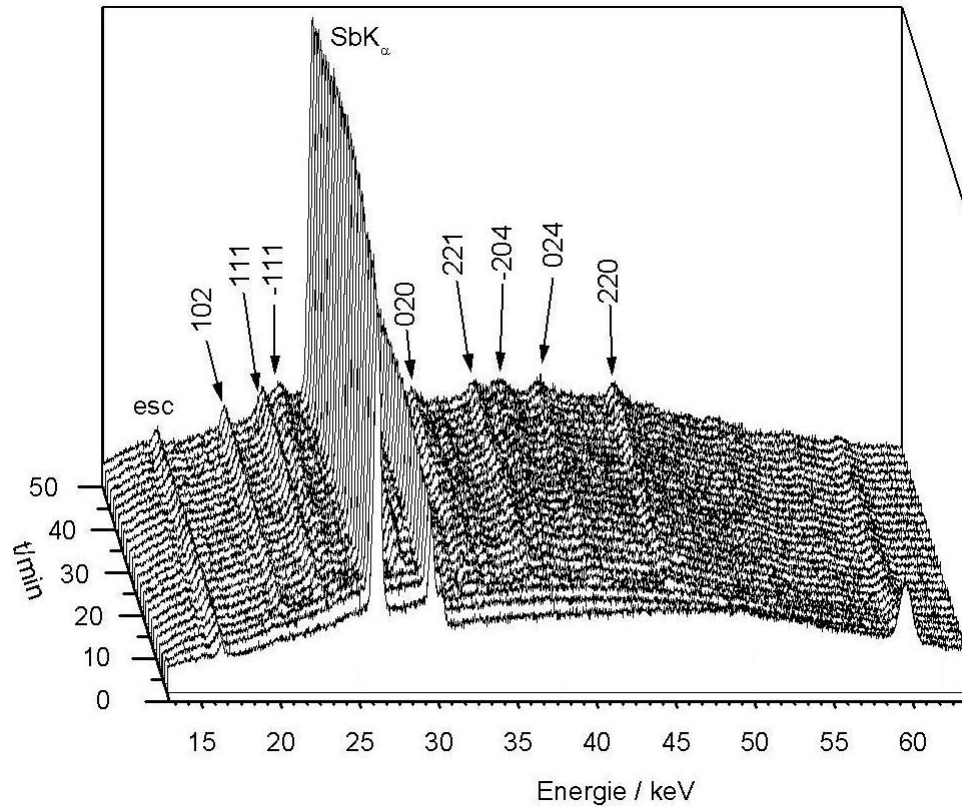


Abb. 7.2 In-situ-Spektren zur Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$. Die Indizes der intensivsten Reflexe der Verbindung sind angegeben.

Bei einer weiteren in-situ-Untersuchung bei $T = 140^\circ\text{C}$ wird ein anderer Reaktionsverlauf beobachtet: Nach einer Induktionsperiode von 14 Minuten sind Reflexe von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$ zu erkennen, deren Intensitäten wieder abnehmen. Anschließend setzt die Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ein (Abb. 7.3).

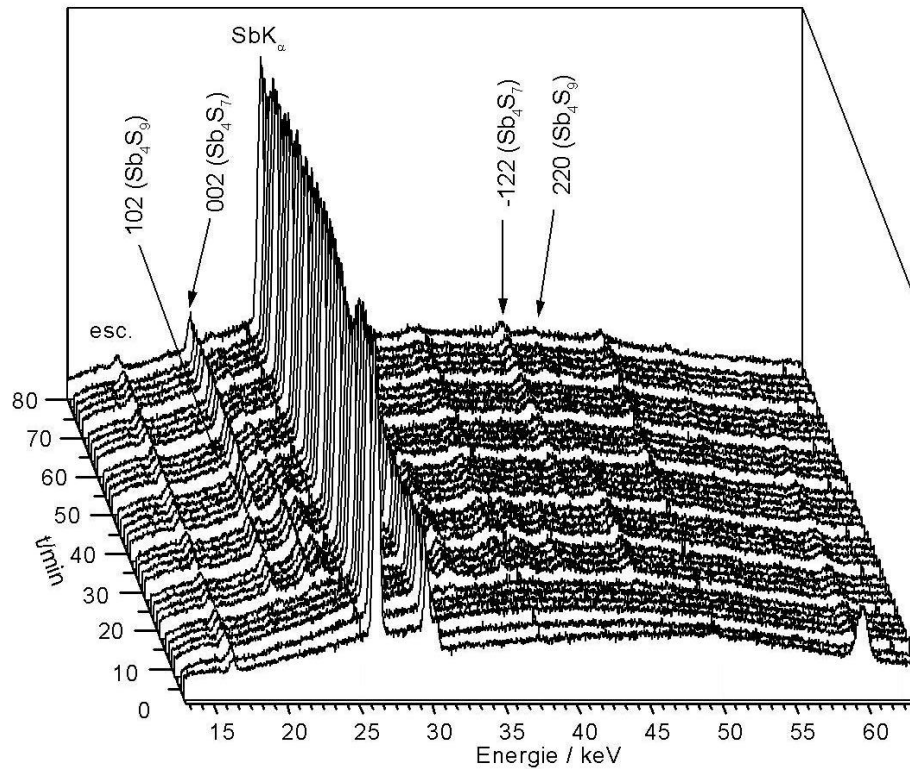


Abb. 7.3 In-situ-Spektren zur Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$ als intermediärer Verbindung

Daraus folgt, daß sich das gemischt-valente Thioantimonat $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$ als Intermediat zugunsten von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auflöst. Diese Ergebnisse werfen folgende Fragen auf: Warum erfolgt bei $T = 150^\circ\text{C}$ direkt die Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ohne einen Hinweis auf die zwischenzeitliche Bildung und Auflösung der gemischt-valenten Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$? Warum ist die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$ bei $T = 160^\circ\text{C}$ das stabile Produkt ohne weitere Transformation? Wir vermuten, daß es sich bei diesem System um eine Temperatur-unabhängige Reaktion handelt, da die Induktionszeiten bei ein und derselben Temperatur unter identischen Reaktionsbedingungen zwischen 100 und 1200 s variieren. Aufgrund der sehr schnellen Reaktion, geringer Reflexintensitäten und schlechter Reproduzierbarkeit der Auftrittszeitpunkte konnten keine kinetischen Auswertungen an diesem System durchgeführt werden. Ob sich in diesem System weitere Untersuchungen lohnen, ist fraglich. Die widersprüchlichen Resultate lassen auf einen Parameter schließen,

der nicht gut unter Kontrolle zu bringen ist. Ob hier die intensive Synchrotronstrahlung, die von Experiment zu Experiment variiert (Kap. 2.3), einen Einfluß auf die Reaktion ausübt, ist zum bisherigen Zeitpunkt noch nicht untersucht worden.

Abschließend sei noch angemerkt, daß die Lösungen aller Ansätze am Ende violett gefärbt waren. Aus diesen Lösungen konnten Einkristalle erhalten werden, deren Struktur als $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{SbS}_4)_2$ [84] bestimmt wurde.

7.2 Ex-situ-Untersuchungen zum Einsatz neuer Quellen für die Solvothermalsynthese von Thioantimonaten

Da die Solvothermalsynthese ein Multiparameterfeld darstellt, bei der auch Redoxprozesse eine große Rolle spielen, sollten Quellen getestet werden, in denen die beteiligten Elemente bereits in der „normalen“ Oxidationsstufe vorliegen. Bisher sind nach unserem Kenntnisstand noch nie ternäre oder quaternäre Verbindungen für Synthesen benutzt worden, die alle oder zumindest die meisten Elemente des Zielproduktes enthalten. Die Idee der Verwendung solcher Quellen war, daß molekulare Baueinheiten des Edukts in der Lösung erhalten bleiben und daß durch deren Verknüpfung neuartige Produkte bei der Nukleation und Kristallisation entstehen. Ein weiterer Vorteil könnte sein, daß durch den Strukturvergleich zwischen Edukt und Produkt Hinweise auf die molekularen Einheiten in den Lösungen erhalten werden können. Zusätzlich könnten systematische Experimente mit derartigen Quellen tiefere Einblicke in den Reaktionsverlauf geben, wenn die in Lösung vermuteten Spezies Gemeinsamkeiten aufzeigen. Bei den Umsetzungen des rein anorganischen Thioantimonats(III) MnSb_2S_4 (Abb. 7.4), welches von Pfitzner et al. dargestellt und beschrieben wurde [15], konnten mit dem Amin tren insgesamt 3 Manganthioantimonate und ein Übergangmetall-freies Thioantimonat erhalten werden (Tab. 7.1).

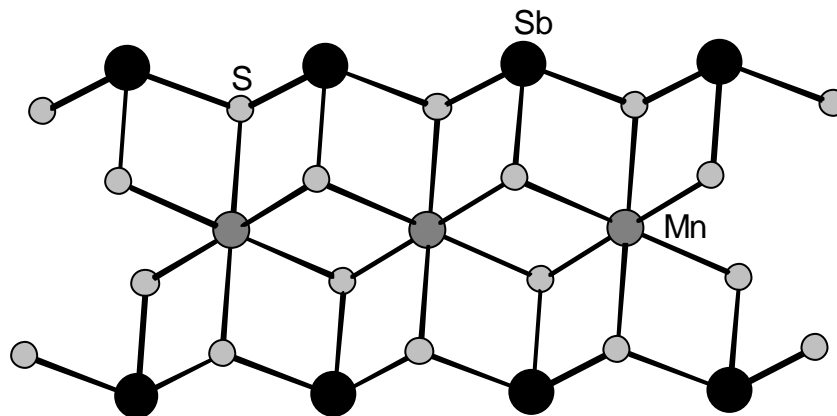


Abb. 7.4 Struktur von MnSb_2S_4

Die Struktur von MnSb_2S_4 ist aus MnS_6 -Oktaedern und SbS_3 -Pyramiden aufgebaut. Die Pyramiden sind über gemeinsame Ecken zu Ketten verknüpft. Die Oktaeder sind auch über gemeinsame Kanten zu Ketten verbunden. Zwei SbS -Ketten werden durch die MnS -Ketten miteinander zu der endgültigen, eindimensionalen Struktur von MnSb_2S_4 verbunden.

Die Synthesebedingungen für die Umsetzungen von MnSb_2S_4 mit tren wurden empirisch ermittelt und die Synthesen wie folgt durchgeführt: Die Reaktionstemperatur betrug wie bei fast allen Experimenten mit tren als Solvent 140°C und die tren-Konzentration wurde von 100-10% (in Schritten von 10%) bei einem Gesamtvolumen der Lösung von 5 ml variiert. Nachdem 200 mg der Substanz eingewogen und in die Teflon-Einsätze eingefüllt worden waren, wurde die tren-Lösung entsprechender Konzentration hinzu gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 d bei 140°C umgesetzt. Die Erhöhung der Reaktionszeit von den üblicherweise 7 d war notwendig, da bei ersten Experimenten einerseits keine Umsetzung erfolgte und andererseits die Kristallinität des Reaktionsproduktes für eine Einkristallstrukturanalyse nicht ausreichend war. Nach 14 d konnten aber Produkte erhalten werden, deren Qualität und Ausbeute gut bis sehr gut waren. In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt.

Konz. / %	Einwaage /mg	Produkt
100	200	$[\text{trenH}_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$
90	200	$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ / $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ + Sb (elementar)
80	200	$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ / $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ + Sb (elementar)
70	200	$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ / $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ + Sb (elementar)
60	200	$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ / $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$
50	200	$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ / $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$
40	200	$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$
30	200	$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$
20	200	$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$
10	200	Keine Umsetzung

Tab. 7.1 Ergebnisse der Umsetzungen von MnSb_2S_4 bei 140°C mit tren-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen und einem Gesamtvolumen von 5 ml.

Die in der Tabelle 7.1 angegebenen Produkte sind bereits in Kapitel 6 beschrieben worden und deshalb wird hier nicht näher auf die Strukturen dieser Verbindungen eingegangen. Diese Ergebnisse zeigen eindrucksvoll das Potential dieser neuen Quelle als Edukt bei Reaktionen unter solvothermalen Bedingungen. Bei einer tren-Konzentration von 100% wurde das Übergangsmetall-freie Thioantimonat $[\text{trenH}_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$ erhalten (Abb. 7.5), welches bei einer Erstsynthese in Gegenwart von Zink dargestellt wurde. Ohne Übergangsmetall konnte diese Verbindung nur in geringen Ausbeuten und schlechter Kristallinität erhalten werden, so daß vermutet werden kann, daß die Metallionen bei der Produktbildung eine wesentliche Rolle spielen. Da in dem Edukt (MnSb_2S_4) MnS_6 -Oktaeder und SbS_3 -Pyramiden als primäre Baueinheiten enthalten sind, müssen diese bei der Umsetzung mit tren aufgelöst werden, da in dem neuen Thioantimonat SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten gefunden werden. Das legt den Schluß nahe, daß die primären Einheiten des Edukts als molekulare Spezies in der Lösung neben S_x^{y-} vorkommen sollten. Eine andere Erklärung könnte sein, daß durch Lösung von MnSb_2S_4 die "nackten" Ionen Mn^{2+} , Sb^{3+} und S_x^{y-} entstehen, die dann die Nukleationskeime bilden und zu den SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten im Produkt verknüpft werden. Dabei bleibt die Rolle und der Verbleib von Mn^{2+} unklar.

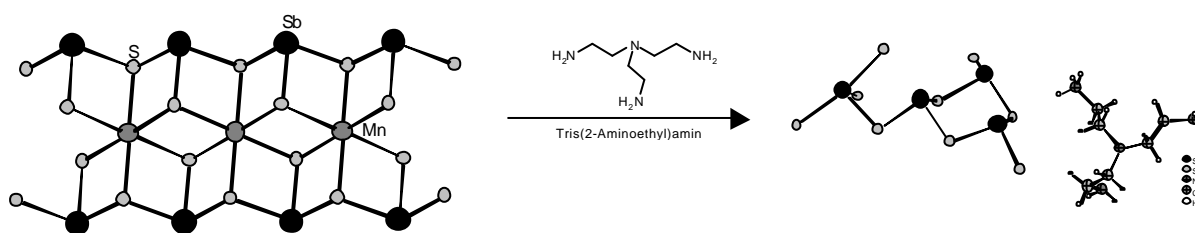


Abb. 7.5 Formale Reaktionsgleichung von MnSb_2S_4 mit tren zur Bildung von $[\text{trenH}_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$

Bei geringerer tren-Konzentration (90-20%) werden die drei Manganthioantimonate $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$, $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ und $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ erhalten (Abb. 7.6). Die Ausbeute fällt dabei mit abnehmender Konzentration des Solvents geringer aus. Bei einer Konzentration von 10% wird sogar keine Umsetzung des Edukts beobachtet. Da die Koordinationssphäre von Mangan immer aus Stickstoffatomen des tren-Liganden und Schwefelatomen des Thioantimonats besteht, muß angenommen werden, daß die MnS_6 -Oktaeder der Ausgangsverbindung teilweise oder vollständig gelöst werden.

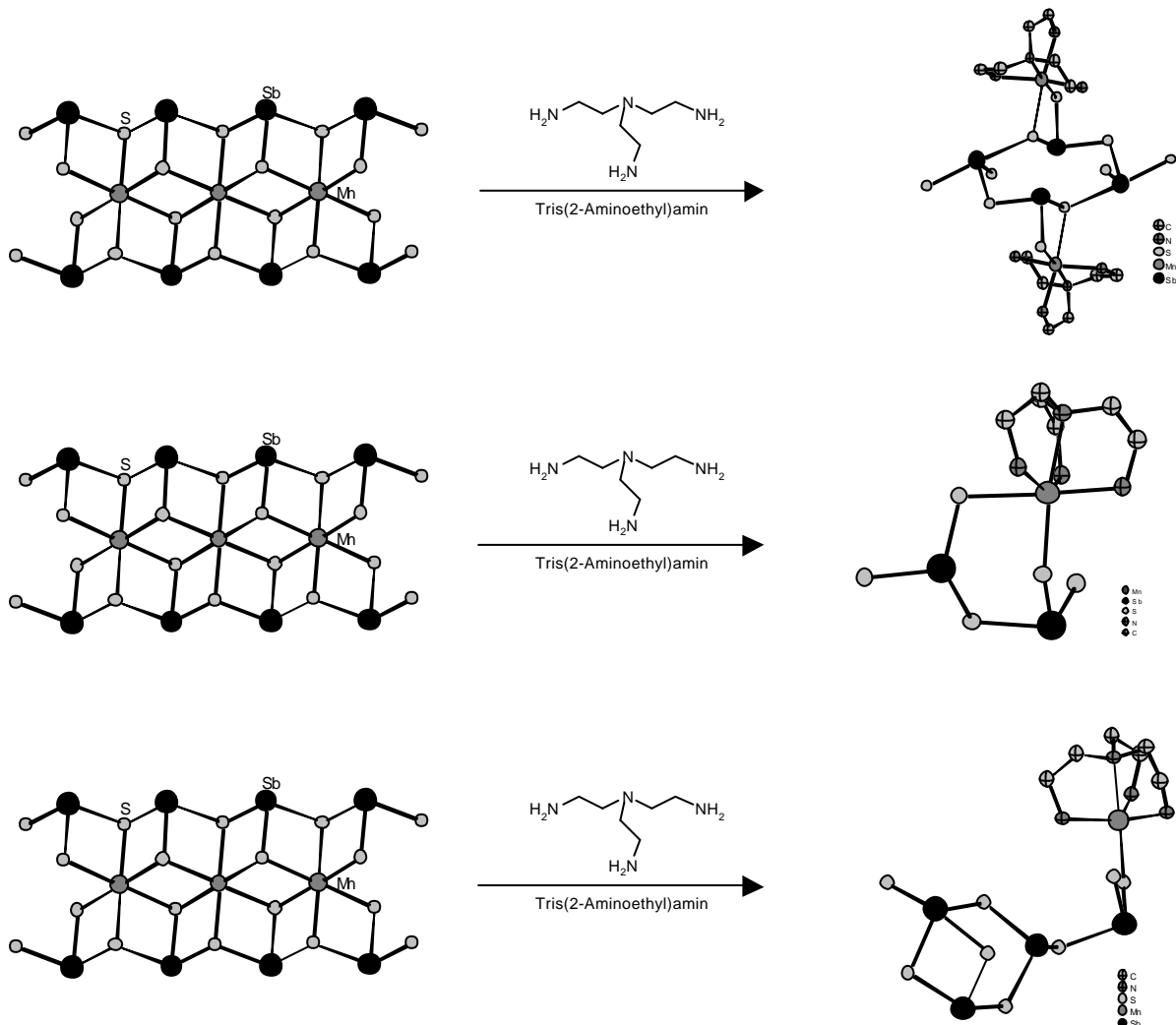


Abb. 7.6 Formale Reaktionsgleichungen von MnSb_2S_4 mit tren zur Bildung von $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ (oben, mitte) sowie $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ (unten)

Als Nebenprodukte bei den Umsetzungen von MnSb_2S_4 mit tren oder mit den wäßrigen tren -Lösungen konnte elementares Antimon mit Pulverdiffraktometrie identifiziert werden, so daß ein Redoxprozeß ablaufen muß. Daneben konnte bei einigen Experimenten eine unbekante, kristalline Verbindung mit wenigen Reflexen im Diffraktogramm beobachtet werden. Eine weitergehende Identifizierung ist bisher nicht gelungen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Darstellung von insgesamt acht Manganthioantimonaten, drei Zinkthioantimonaten sowie eines Übergangsmetall-freien Thioantimonats zeigt, daß eine systematische Syntheseplanung erfolgreich ist. Insgesamt wurden weniger als 150 Synthesen durchgeführt, d. h. pro neuer Verbindung waren nur etwas mehr als 12 Synthesen notwendig. Dies ist eine erstaunlich kleine Anzahl im Vergleich zu der normalerweise großen Zahl an Versuchsreihen. Ein weiteres Ziel, nämlich die Synthese neuer Thioantimonate mit integrierten Übergangsmetallionen, ist durch die Wahl von tren (= Tris(2-Aminoethyl)amin) als Solvent gelungen. Solche Verbindungen können einen Übergang zu nicht nur ästhetisch schönen und anspruchsvollen Verbindungen einläuten, sondern zu Verbindungen mit besonderen Eigenschaften. Bei den Synthesen wurde neben der Konzentration und dem Volumen des Solvents tren nur das Verhältnis der Ausgangsmaterialien von 1:1:2.5 mmol auf 1:2:4 mmol verändert und die Reaktionstemperatur von 140°C blieb konstant. Alle Thioantimonate, welche in guten Ausbeuten erhalten werden konnten, wurden mit DTA-TG oder DTA-TG-MS und spektroskopischen Methoden untersucht und charakterisiert. Die Verwendung neuer Ausgangsmaterialien mit vorgebildeten Baueinheiten erwies sich ebenfalls als erfolgreich, da viele Thioantimonate phasenrein und in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten wurden. Neben der Synthese neuer Thioantimonate sollte ein besseres Verständnis von Reaktionen, welche unter solvothermalen Bedingungen ablaufen, erarbeitet werden. Die in-situ-EDXRD-Untersuchungen am HASYLAB zur Kristallisation ausgewählter Verbindungen sowie die ex-situ-Untersuchungen zeigen die Komplexität der Reaktionen unter solvothermalen Bedingungen. Die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und die Analyse der Kristallisationskinetiken erfordern komplizierte, kosten- und zeitaufwändige Methoden. Da mit den EDXRD-Experimenten die wichtigen und produktbestimmenden Schritte, welche in Lösung stattfinden, nicht erfaßt werden können, müssen andere Methoden zum Einsatz

kommen, bevor eine gezielte Synthese von Festkörpern mit speziellen Eigenschaften möglich wird.

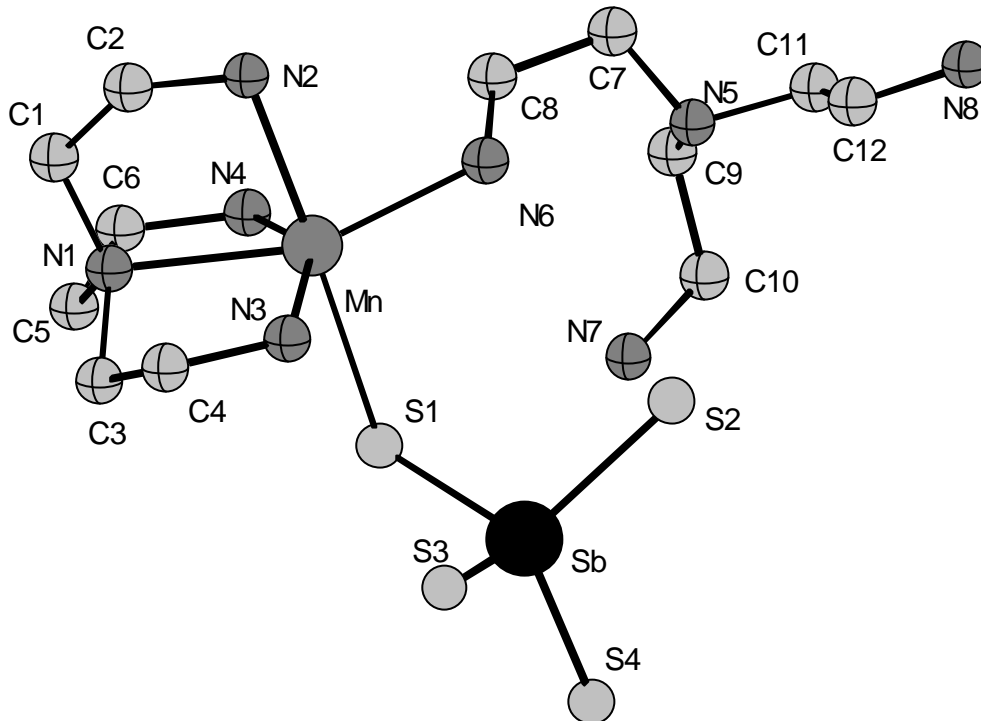


Abb. 8.1 Betain-Struktur von $[\text{Mn}(\text{Bis}(2\text{-Aminoethyl})\text{-(}2\text{-Ammoniumethyl)amin})\text{-(Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{SbS}_4$

Mit der Darstellung der Verbindung $[\text{Mn}(\text{Bis}(2\text{-Aminoethyl})\text{-(}2\text{-Ammoniumethyl)amin})\text{-(Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{SbS}_4$ ist es gelungen, ein Thioantimonat(V) zu synthetisieren, in dem ein Schwefelatom eines $[\text{SbS}_4^{3-}]$ -Anions an ein Übergangsmetall gebunden ist, so daß das Anion als monodentater Ligand agiert (Kap. 3.1, Abb. 8.1). Bisher sind nur wenige Verbindungen bekannt, in denen das $[\text{SbS}_4^{3-}]$ -Anion in dieser Weise agiert. Ein weiteres, außergewöhnliches Merkmal dieser Verbindung ist die Betain-Struktur, welche durch das $[\text{SbS}_4^{3-}]$ -Anion und ein protoniertes tren-Molekül aufgebaut wird. Bei der Untersuchung der thermischen Eigenschaften konnte ein vierstufiger Massenabbau beobachtet werden, der von drei endothermen Ereignissen begleitet wird. Als Abbauprodukte am Ende der Reaktionen konnten MnS und elementares Antimon mit Pulverdiffraktometrie identifiziert werden. In einem weiteren Experiment wurde die thermische Zersetzung nach dem ersten endothermen

Ereignis abgebrochen und eine orange gefärbte, kristalline Verbindung erhalten, die ein Mn:Sb:S-Verhältnis von 1:2:6 aufweist (Abb. 8.2).

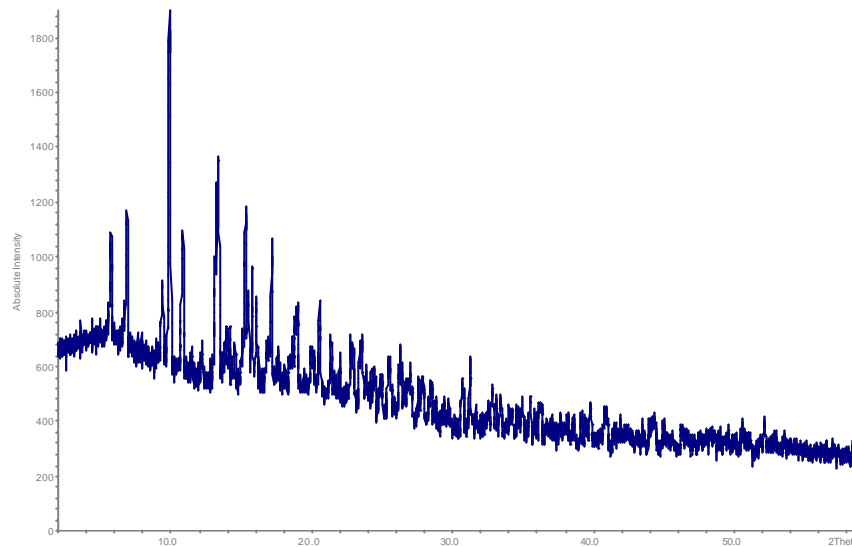


Abb. 8.2 Pulverdiffraktogramm der kristallinen Zwischenstufe bei der thermischen Zersetzung von [Mn(Bis(2-Aminoethyl)-(2-Ammoniummethyl)amin)-(Tris(2-Aminoethyl)amin)]SbS₄

Der Vergleich des Pulverdiffraktogramms mit allen bisher bekannten Manganthioantimonaten führte zu keiner Übereinstimmung. Die Reflexe konnten auf der Basis trikliner Symmetrie indiziert werden. Obwohl die Struktur des Abbauproduktes (C 19.4, H 4.6, N 13.9 und S 17.7%) unbekannt ist, könnte die Zersetzung nach folgender Reaktionsgleichung bis zum zweiten thermischen Ereignis ablaufen: $2 [\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{N}_8)]\text{SbS}_4 \rightarrow \text{MnS} + [\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_8)]\text{Sb}_2\text{S}_6 + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$.

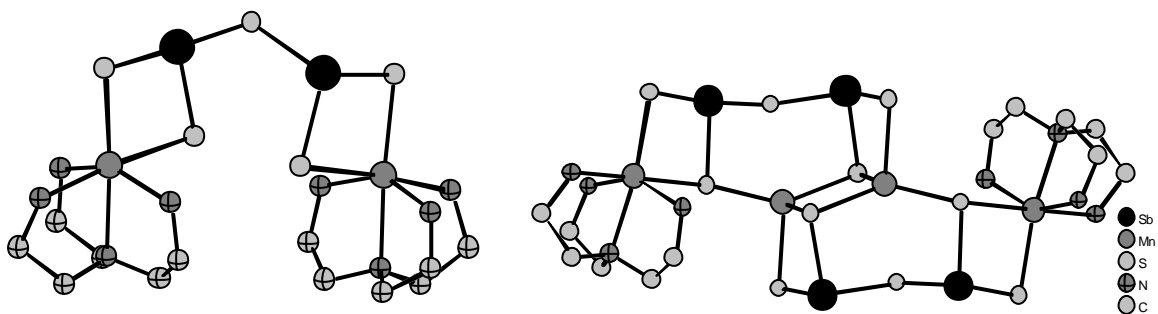


Abb. 8.3 Die Neutralstrukturen von [Mn(tren)]₂Sb₂S₅ (links) mit den MnSbS₂-Ringen und [Mn(tren)]₂Mn₂Sb₄S₁₀ mit den MnSbS₂-, Mn₂S₂- und MnSb₂S₃-Ringen (rechts).

In der Struktur von $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ wird ein $[\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}]$ -Anion gefunden, welches durch zwei SbS_3 -Einheiten aufgebaut wird (Abb. 8.3 links). Der Sb-S-Sb-Winkel ist außergewöhnlich groß und beträgt über 134° . Vier S-Atome des Anions sind an zwei Manganatome gebunden und bilden zwei MnSbS_2 -Heteroringe aus. In der Struktur von $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ werden ebenfalls SbS_3 -Einheiten gefunden, welche jedoch mit MnS_4 -Tetraedern verknüpft sind (Abb. 8.3 rechts). Dieses führt zur Ausbildung einer heterometallischen $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]$ -Einheit, an dessen Peripherie sich zwei $\text{Mn}(\text{tren})$ -Einheiten befinden. Auch in diesem Anion werden MnSbS_2 -Heteroringe neben Mn_2S_2 - und Mn_2SbS_3 -Ringen gebildet. Erstaunlicherweise konnten die beiden Verbindungen unter identischen Synthesebedingungen erhalten werden, was auf eine gewisse topologische Ähnlichkeit und Stabilität beider Thioantimonate hindeutet (Kap. 3.2). Die beiden Neutralverbindungen $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ und $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ konnten thermisch ineinander überführt werden und damit konnte erstmals nachgewiesen werden, daß auch die gezielte thermische Degradation eines amin-reichen Manganthioantimonats in ein amin-armes ein Syntheseweg darstellen kann.

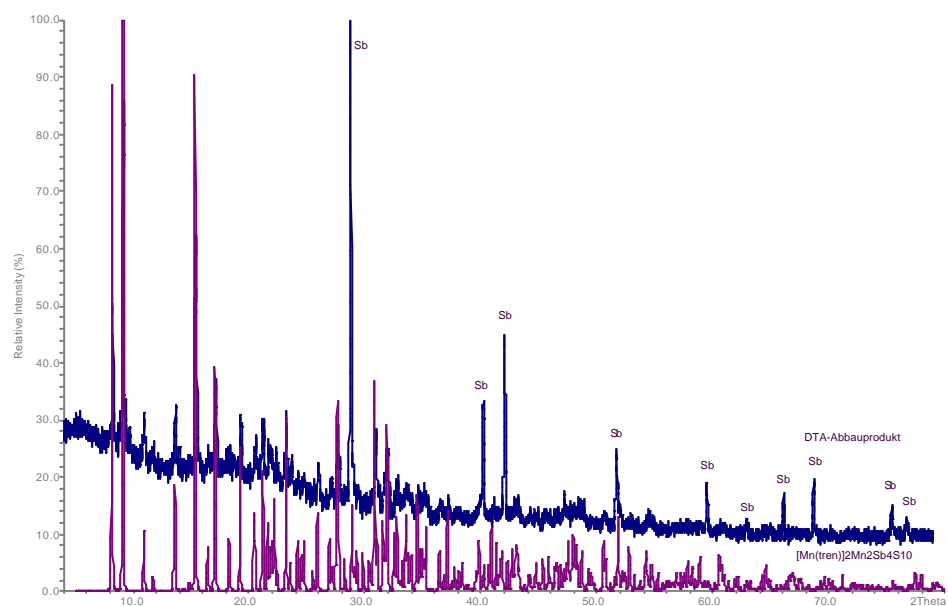


Abb. 8.4 Pulverdiffraktogramm des kristallinen DTA-Abbruchproduktes von $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ im Vergleich mit dem theoretisch berechneten von $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$.

In Abbildung 8.4 ist der Vergleich des Pulverdiffraktogramms des thermischen Abbauprodukts von $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ und das theoretische Diffraktogramm von $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ abgebildet. Außerdem wurde durch die Rückreaktion mit tren nachgewiesen, daß ein Thioantimonat als neues Ausgangsmaterial zur Synthese erfolgreich eingesetzt werden kann.

In der Struktur des Thioantimonats(III) $[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ wird eine hetero-metallische Einheit der Zusammensetzung $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]$ gefunden, die durch Verknüpfung der primären SbS_3 - und MnS_4 -Baueinheiten aufgebaut wird (Kap. 3.3). An der Peripherie dieses Anions sind vier $\text{Mn}(\text{tren})$ -Einheiten über S-Atome an den $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]$ -Core gebunden (Abb. 8.5). Als besondere Merkmale dieser Struktur seien die MnSbS_2 - und $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ -Heteroringe genannt.

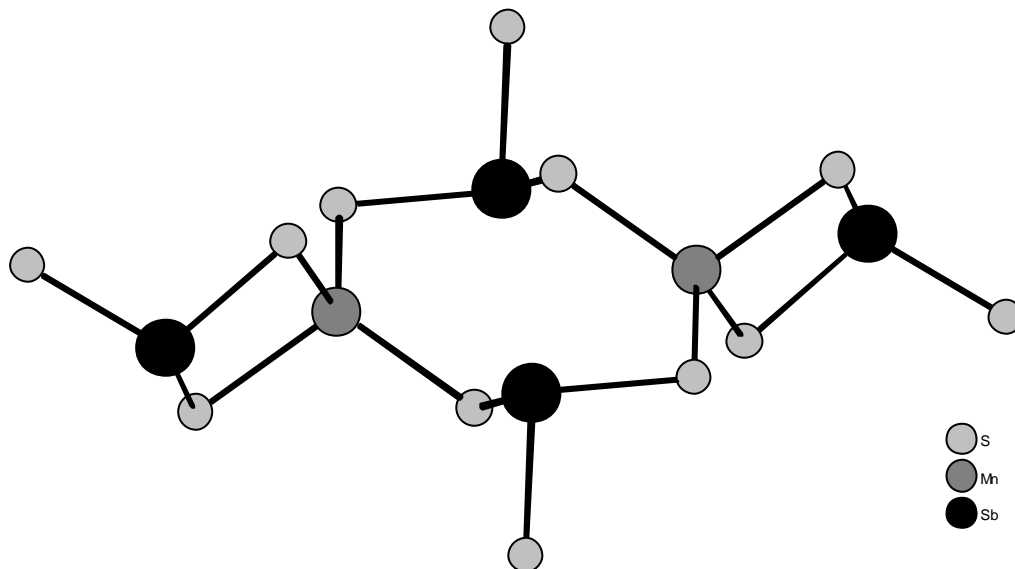


Abb. 8.5 Die hetero-metallische $\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ -Einheit in $[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$ mit MnSb_2 - und $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ -Ringen

Die beiden Thioantimonate(III) mit der Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$ wurden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen erhalten. Der einzige Unterschied bei der Synthese lag in der Erhöhung der Reaktionszeit von 7 auf 33 Tage. Die Verbindung, welche nach 7 Tagen gebildet wurde (Raumgruppe: $\text{C}2/c$), wird aus $[\text{Mn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen, SbS_3 -Pyramiden und

SbS₄-Einheiten aufgebaut (Kap. 6.2). Diese Einheiten bilden durch Kanten- und Eckenverknüpfungen MnSbS₂- und Sb₄S₄-Ringe aus. Die Sb₄S₄-Ringe sind über gemeinsame Schwefelatome zu Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse verknüpft (Abb. 8.6 links). Die nach 33 Tagen isolierte Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/c. Im Gegensatz zur ersten Verbindung werden nur [Mn(tren)]²⁺-Kationen und SbS₃-Pyramiden beobachtet, die durch Eckenverknüpfung MnSb₂S₃-Ringe ausbilden (Kap. 6.3). Diese Ringe sind über Schwefelatome zu Ketten entlang der kristallographischen *c*-Achse verknüpft (Abb. 8.6 rechts).

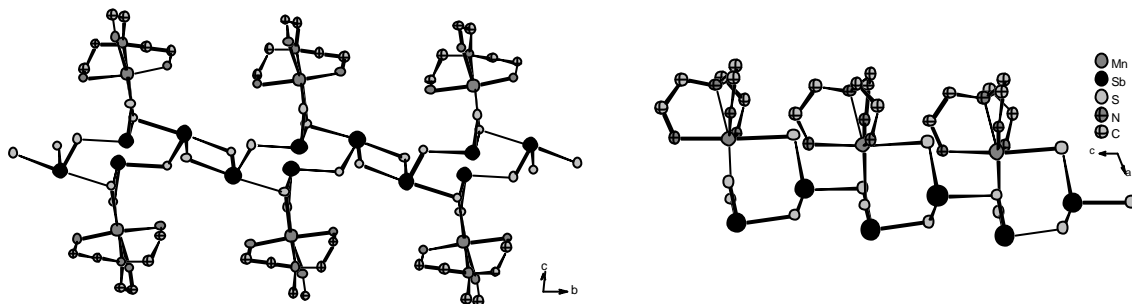


Abb. 8.6 Vergleich der Kristallstrukturen der beiden Thioantimonate(III) [Mn(tren)]Sb₂S₄, welche in unterschiedlichen Raumgruppen (links: C2/c; rechts: P2₁/c) kristallisieren

Der Befund, daß die Produktbildung auch von der Reaktionszeit abhängt, ist ein schöner Nachweis für die Ostwald'sche Stufenregel. Zuerst bildet sich die kinetisch stabilisierte Verbindung, die dann auf der Energiehyperfläche in die nächste, stabilere Verbindung übergeht.

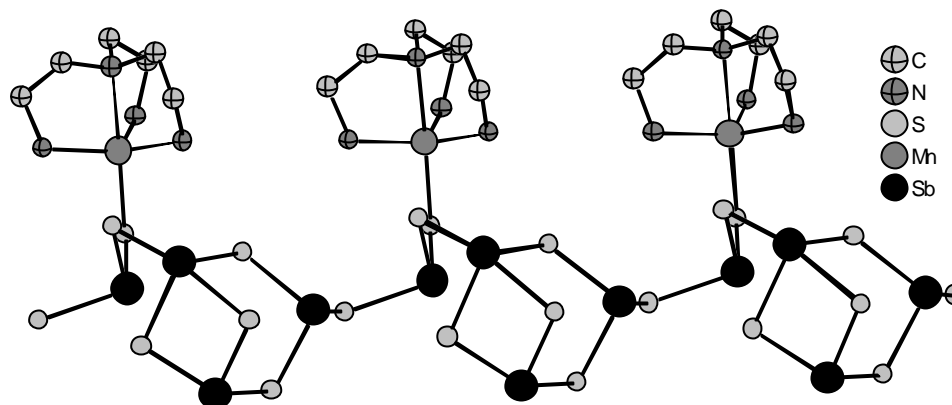


Abb. 8.7 Das kettenartige Thioantimonat(III) $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$

In dem Thioantimonat $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ bilden $[\text{Mn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen, SbS_3 -Pyramiden und SbS_4 -Einheiten die primären Baueinheiten (Kap. 6.5). Die Manganatome befinden sich im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verbindungen nicht in einer oktaedrischen, sondern in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung aus vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und einem Schwefelatom des $[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Anions. Durch die Verknüpfung der primären Baueinheiten werden Sb_3S_4 -Halbwürfel ausgebildet, welche durch Schwefelatome zu Ketten entlang der kristallographischen a -Achse miteinander verknüpft sind (Abb. 8.7). Die Verwendung von tren als Solvent bei der Synthese von Manganthioantimonaten war sehr erfolgreich. Die Möglichkeit, andere Übergangsmetalle in Thioantimonate zu integrieren, wurde mit dem Element Zink getestet. Dabei wurden drei Zinkthioantimonate unterschiedlicher Zusammensetzung und Dimensionalität präpariert und charakterisiert.

In der Neutralverbindung $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ werden neben $[\text{Zn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen als weitere Baugruppen SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten gefunden, die durch Ecken- und Kantenverknüpfungen die Struktur aufbauen (Kap. 4.1). Die Zinkatome befinden sich in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung aus vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und einem Schwefelatom des $[\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}]$ -Anions (Abb. 8.8).

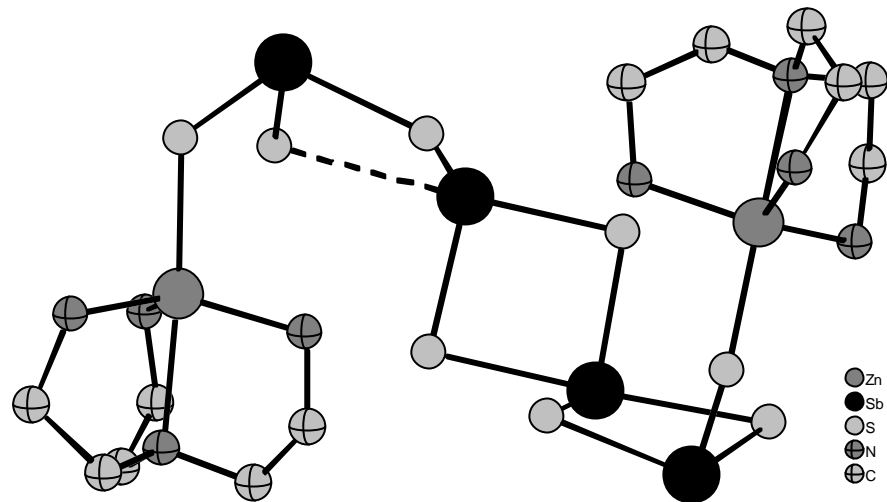


Abb. 8.8 Die Struktur der Neutralverbindung $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$

Als sekundäre Baueinheiten werden Sb_2S_2 -Heteroringe gebildet. Die Struktur von $[\text{Zn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ ist isotyp zu der formelgleichen Manganverbindung (Kap. 6.4). Bei den Synthesen mit Zink, Antimon und Schwefel wurde diese Verbindung oft erhalten und stellt wahrscheinlich die thermodynamisch stabilste Verbindung unter diesen Bedingungen dar. Bei über 80% aller Versuche wurde diese Verbindung gebildet.

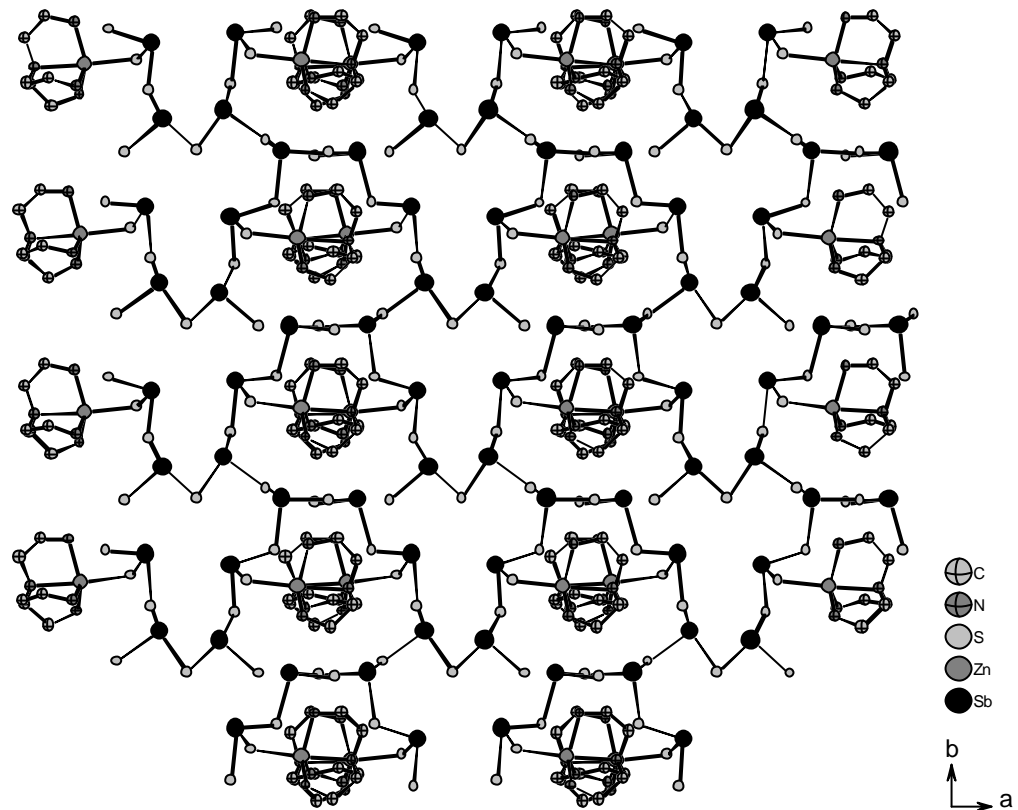


Abb. 8.9 Die Struktur der nicht-zentrosymmetrischen $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$ -Verbindung

Das Thioantimonat(III) $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$ kristallisiert als einzige der neuen Verbindungen in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die SbS_3 -Einheiten sind durch allseitige Eckenverknüpfungen zu dem $[\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}]^{4-}$ -Schichtanion verknüpft. Die $[\text{Zn}(\text{tren})]^{2+}$ -Kationen sind jeweils über ein Schwefelatom an das Thioantimonatanion gebunden (Abb. 8.9, Kap. 6.1). Bei diesem Thioantimonat konnte der SHG-Effekt nachgewiesen werden (Abb. 8.10).

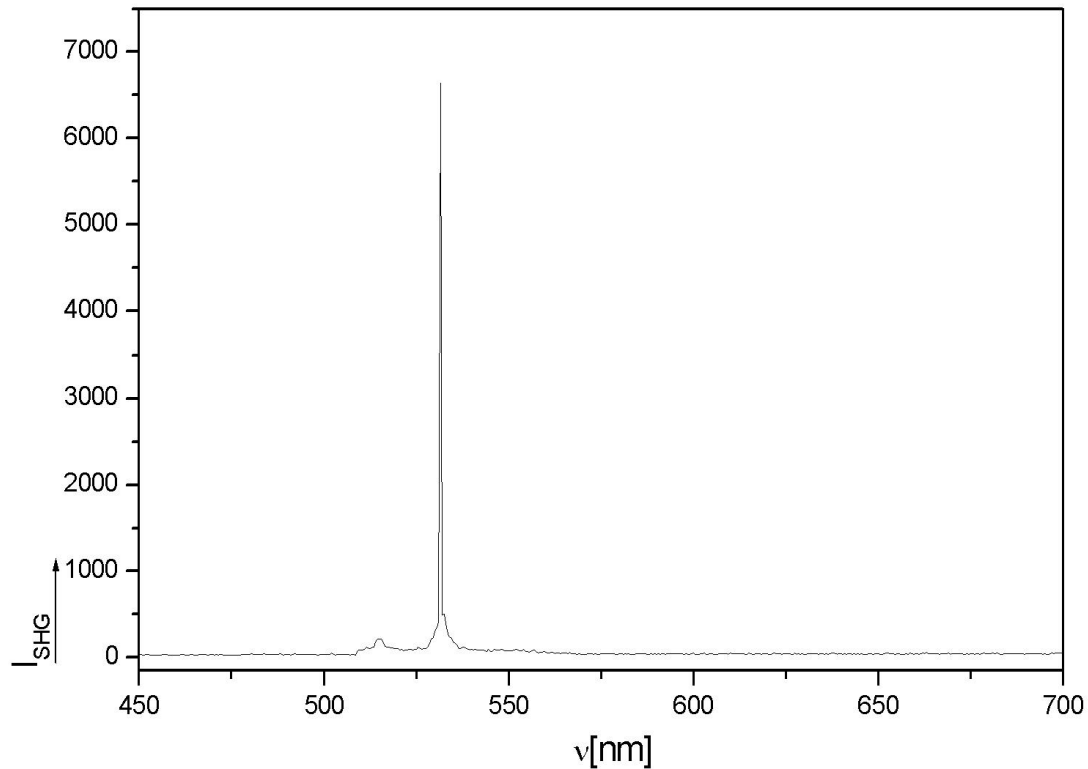


Abb. 8.10 SHG-Spektrum der nicht-zentrosymmetrischen Verbindung $[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$

Isolierte $[(\text{trenH}_2)]^{2+}$ -Kationen und $[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Anionen werden in $[(\text{trenH}_2)]\text{Sb}_4\text{S}_7$ gefunden. Dieses Thioantimonat(III) konnte nur in Gegenwart von Zink in Form von Einkristallen sowie bei der Umsetzung von MnSb_2S_4 mit tren erhalten werden (Kap. 6.6, 7.2). Die SbS_3 -Pyramiden und SbS_4 -Einheiten bilden durch Ecken- und Kantenverknüpfungen das $[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Anion (Abb. 8.11) Als sekundäre Baueinheiten werden Sb_2S_2^- , Sb_3S_3^- sowie Sb_8S_8^- -Heteroringe gefunden. Der Ladungsausgleich erfolgt über das doppelt protonierte Amin. Die Aminmoleküle sind zwischen den Anionenketten angeordnet. Werden sekundäre SbS -Kontakte bis 3.8 \AA in die Strukturbeschreibung mit einbezogen, so werden die Ketten zu Schichten verknüpft, welche senkrecht zur kristallographischen c -Achse gestapelt sind.

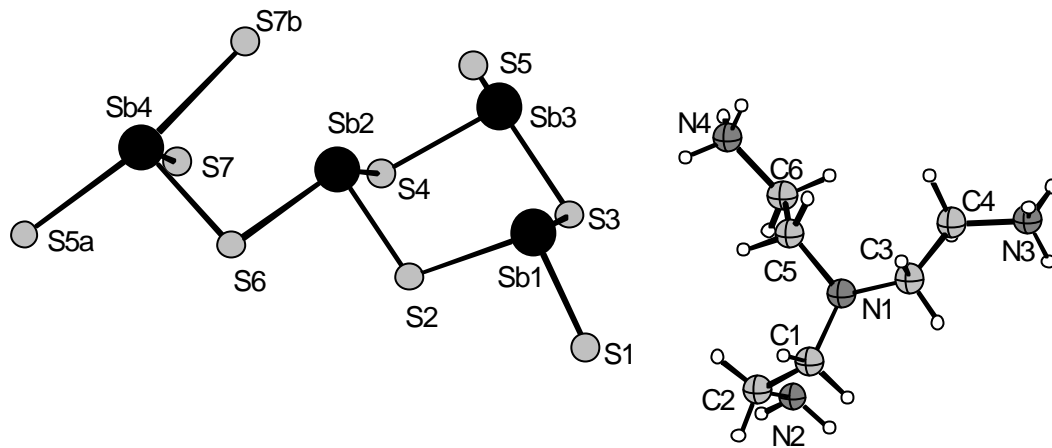


Abb. 8.11 Das Übergangsmetall-freie Thioantimonat(III) $[(trenH_2)]Sb_4S_7$

Mit den in-situ-EDXRD-Untersuchungen an den sulfidischen Systemen $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ ($L =$ 1,3-Diaminopropan, *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan und Diethylentriamin) konnte nachgewiesen werden, daß solche Experimente hilfreich für das Verständnis solvothermalen Reaktionen sind. Die Kristallisation dieser drei Manganthioantimonate wurde zeit- und temperaturlaufgelöst verfolgt (Kap. 5.1, 5.2). Bei den Verbindungen mit $L =$ 1,3-Diaminopropan sowie *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan konnte die Kristallisationskinetik ausgewertet werden. Bei den Untersuchungen mit $L =$ 1,3-Diaminopropan wurden zwei kristalline Zwischenstufen beobachtet, wobei die erste eine sehr kurze Lebensdauer hat. Eine eingehende Untersuchung ergibt, daß zwischen dem zweiten Intermediat und dem Produkt eine enge Korrelation besteht. Interessanterweise erfolgt die Bildung von $Mn_2Sb_2S_5 \cdot N$ -Methyl-1,3-Diaminopropan ohne Bildung kristalliner Precusoren bzw. Intermediate. Wird als Amin Diethylentriamin eingesetzt, konnten sogar drei kristalline Zwischenstufen beobachtet werden. Diese Ergebnisse können nur mit in-situ-EDXRD unter Verwendung der intensiven Synchrotronstrahlung erhalten werden. Die Ergebnisse der in-situ-EDXRD-Experimente an dem $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ -System belegen, daß die Untersuchungen nur einer einzigen Verbindung zu falschen Schlüssen führt. Die drei Verbindungen mit $L =$ 1,3-Diaminopropan, *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan und Diethylentriamin sind zwar nicht im strengsten Sinn isostrukturell

(gleiche Raumgruppe, aber unterschiedliche Anzahl C- und N-Atome), aber die Topologie des $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ -Netzwerkes ist identisch. Jede der drei Verbindungen wird über einen anderen Weg gebildet und erst die Kenntnis aller möglichen Zwischenstufen sowie der in Lösung befindlichen Precusoren macht die Aufstellung eines Reaktionsmechanismus möglich.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Kristallisation der oxidischen Verbindung $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ergeben eine Keimbildungskontrolle (Kap. 5.3). Die Zugabe des kristallinen Produkts als Kristallisationskeime zu den Ausgangsmaterialien führt zu einer Verringerung der Induktionszeit und bestätigt dieses Modell. Dies ist unseres Wissens nach das erste Beispiel, bei dem das ermittelte Kristallisationsmodell experimentell bestätigt werden konnte. Die Induktionszeit zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (Abb. 8.12).

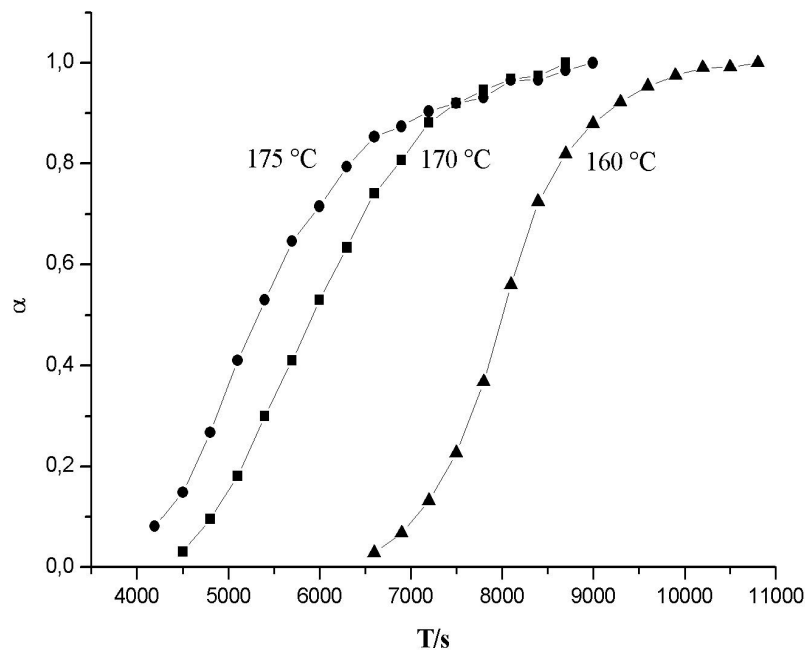


Abb. 8.12 Temperaturabhängige Kristallisation von $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die bisher erhaltenen Ergebnisse der in-situ EDXRD-Experimente am Ni-Sb-S-dien-System deuten auf eine Temperatur-unabhängige Reaktion hin, da die Induktionszeiten t_0 bei

den Synthesen unter identischen Bedingungen sehr stark variieren (Kap. 7.1). Eventuell wird das System durch noch nicht genauer untersuchte Einflüsse wie z. B. die Synchrotronstrahlung und deren variierende Intensität beeinflusst. Dennoch war es möglich, die Kristallisation zweier Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten. Dabei ist es auch gelungen, ein auftretendes Intermediat vollständig zu identifizieren: Bei der Reaktionstemperatur von $T = 140^\circ\text{C}$ tritt $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$ auf, welche sich zugunsten von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auflöst (Abb. 8.13).

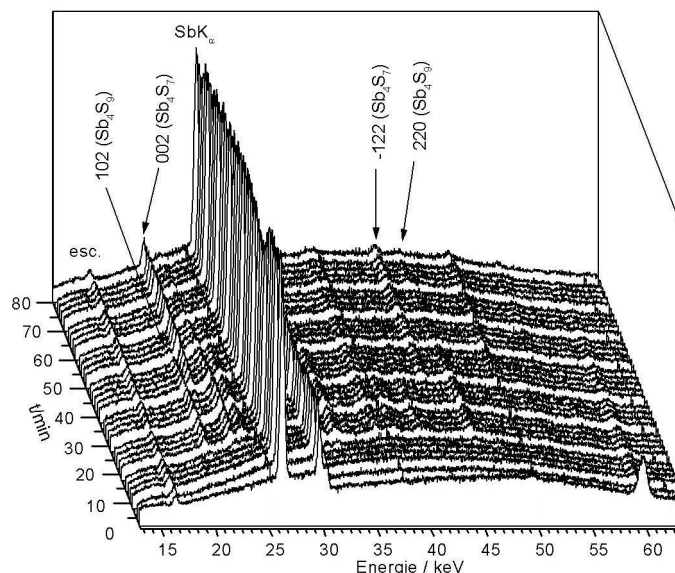


Abb. 8.13 In-situ-Spektren zur Bildung von $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_9$ als intermediärer Verbindung

Die Suche nach neuen Eduktquellen für die Synthese von Manganthioantimonaten war ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit. Die Motivation bestand darin, mit solchen Edukten neue Verbindungen darzustellen, die aus den Elementen vielleicht nicht oder nicht phasenrein erhalten werden können. Zusätzlich könnten die Ergebnisse solcher Synthesen zu einem besseren Verständnis des Ablaufs der Reaktionen führen. Die Umsetzung der Verbindung MnSb_2S_4 mit unterschiedlichen tren-Lösungen führte bei $T = 140^\circ\text{C}$ zur Bildung von insgesamt vier Thioantimonaten, die in guten bis sehr guten Ausbeuten phasenrein erhalten

werden konnten (Kapitel 7.2). In den mit MnSb_2S_4 synthetisierten Verbindungen $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$, $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$, $[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$ und $[(\text{trenH}_2)]\text{Sb}_4\text{S}_7$ werden teilweise andere primäre Baueinheiten gefunden als in MnSb_2S_4 , so daß eine Auflösung gefolgt von einer nahezu vollständigen Reorganisation der Spezies in Lösung angenommen werden muß. Auch das Thioantimonat(III) $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 8.14, Kap. 3.4) konnte mit MnSb_2S_4 als Ausgangssubstanz, welche mit einer reinen dien-Lösung bei 130°C umgesetzt wurde, dargestellt werden. Da die dien-Moleküle mit jeweils drei N-Atomen an das Mangan koordinieren, besteht die Verbindung aus isolierten $[\text{Mn}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kationen und schichtartigen $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Anionen. Die Anionen sind durch Ecken- und Kantenverknüpfungen der SbS_3 - und SbS_4 -Baueinheiten aufgebaut. Als sekundäre Baueinheiten werden Ringe unterschiedlicher Größe gefunden. Sowohl die Kationen als auch die Wassermoleküle befinden sich ober- und unterhalb der Sb_8S_8 -Ringe.

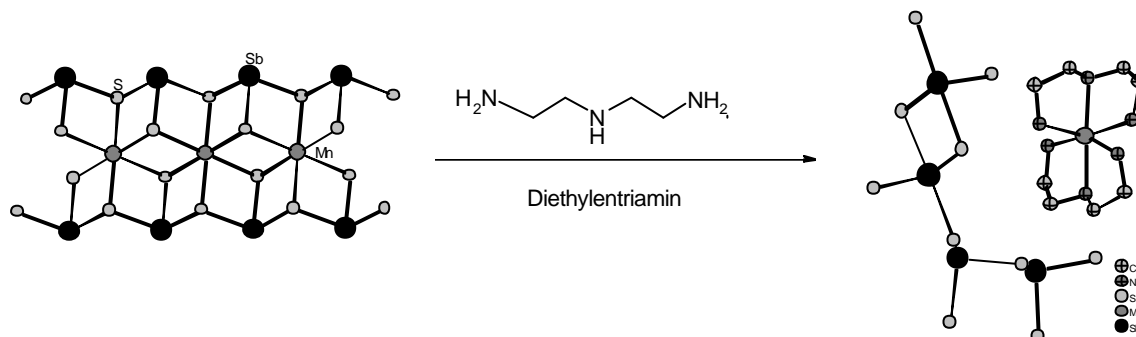


Abb. 8.14 Formaler Übergang von MnSb_2S_4 zu $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

In Tabelle 8.1 sind die Synthesebedingungen für die 12 neuen Verbindungen zusammengefaßt. Interessant ist besonders, wie stark der Einfluß der Konzentration des verwendeten Amins auf die Produktbildung ist. Im Bereich zwischen 20 - 100% bei Volumina von 3 und 5 ml konnten alle neuen Verbindungen unter den angegebenen Bedingungen erhalten werden. Nur bei zwei Synthesen wurde die Reaktionszeit von 7 Tagen verlängert.

Und nur bei der Synthese von zwei Thioantimonaten wurde ein Eduktverhältnis von 1:2:4 mmol anstatt 1:1:2.5 gewählt. Erstaunlicherweise konnte das Übergangsmetall-freie Thioantimonat nur in Gegenwart von Zink in Form von Einkristallen sowie bei der Umsetzung von MnSb_2S_4 mit tren erhalten werden.

Zusammensetzung	Eduktverhältnis. / mmol	V / ml	Konz. / %	Dauer / d
$[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$	1:1:2.5 (1:1:4)	5	100	7
$[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$	1:1:2.5	5	100	7
$[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$	1:1:2.5	5	40	7
$[\text{Mn}(\text{tren})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$	1:1:2.5	5	70	7
$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	1:2:4	5	50	7
$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$	1:1:2.5	5	70	33
$[\text{Mn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	1:1:2.5	3	20	7
$[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$	1:1:2.5	5	50	7
$[\text{Zn}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7$	1:2:4	5	50	7
$[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$	1:1:2.5	5	40	7
$[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$	(MnSb_2S_4: 0.234)	3	100 (dien)	14
$[(\text{trenH}_2)]\text{Sb}_4\text{S}_7$	(Zn) 1:1:2.5	3	80	7

Tab. 8.1 Übersicht über die Synthesebedingungen der neu dargestellten Thioantimonate

Die Ergebnisse der Reaktionen von MnSb_2S_4 mit organischen Aminen zeigen eindrucksvoll, daß nicht nur Elemente als Edukte eingesetzt werden müssen. In weiteren Experimenten muß nur noch gezeigt werden, ob dies ein erfolgversprechender und auf andere Solvothermalreaktionen anwendbarer Syntheseweg ist. Die Verwendung anderer Amine als auch der Zusatz von elementaren Übergangsmetallen zu MnSb_2S_4 als Edukt könnte ebenfalls

von besonderem Interesse sein. Die Ergebnisse solcher Synthesen könnten Hinweise auf mögliche gelöste Spezies geben. Auch die Verwendung von Verbindungen wie $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ als Edukte sollte geprüft werden. Systematische Synthesereihen, wie sie hier vorgestellt wurden, sollten einen wesentlichen Beitrag liefern können. Eine besondere Herausforderung stellt die Synthese Übergangsmetallreicher Thioantimonate dar. Ein Syntheseansatz könnte sein, die Temperatur bei Beibehaltung der zur Erstsynthese verwendeten Bedingungen zu variieren und damit die Rolle der Temperatur zu erfassen. Durch Verwendung weiterer Übergangsmetalle wie Fe, Cd und Cu anstelle von Mn und Zn sollten weitere Verbindungen darstellbar sein. Ein Vergleich der Strukturen dieser neuen Thioantimonate mit den bereits bekannten Thioantimonaten der Zusammensetzung $[\text{TM}(\text{tren})]\text{Sb}_x\text{S}_y$ könnte zu einer Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beitragen. Die in-situ-EDXRD-Untersuchungen am $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{L}$ -System haben deutlich gemacht, wie stark der Reaktionsweg zur Kristallisation von der Art des Solvents abhängig ist. Allerdings ist Röntgenbeugung blind gegenüber den vor der Kristallisation ablaufenden Reaktionen in den heterogenen Systemen. Daher sollten geeignete in-situ-Methoden wie in-situ-XAS eingesetzt werden, um diese Informationslücke zu schließen. Weitere in-situ-Untersuchungen an anderen Modellverbindungen, die ausführlich unter ex-situ-Bedingungen für mechanistische Untersuchungen getestet und optimiert wurden, sollten am Meßplatz F3 am HASYLAB durchgeführt werden. Bisher sind die Synthesen mit reinen Aminen oder Wasser-Aminmischungen durchgeführt worden. Die Wasserstoffbrücken zwischen Amin und Wasser sowie H-Brücken zu den gelösten SbS-/ÜMS-Spezies spielen sicher eine wichtige Rolle. Experimente mit Alkoholen oder sogar Lösungsmitteln, welche keine H-Brücken ausbilden können, könnten indirekt Hinweise auf die Wichtigkeit der verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen auf die Produktbildung bzw. Kristallisation liefern. Konzentrationsreihen mit anderen Eduktverhältnissen ÜM:Sb:S sind vielversprechend, da allein durch die Veränderung von 1:1:2.5 auf 1:2:4 mmol weitere Verbindungen erhalten

werden konnten. Da die Bewegung der in Lösung befindlichen Spezies bei einer Reaktion ohne mechanisches Rühren auf der Brown'schen Molekularbewegung beruht, sollten Synthesen unter den Bedingungen der Erstsynthese einer bereits dargestellten Verbindung in einer sogenannten Diffusionszelle durchgeführt werden, wie sie bereits in meiner Diplomarbeit vorgestellt wurden. Dadurch sollte einerseits der Einfluß der Diffusion auf die Produktbildung beobachtbar sein. Andererseits könnte durch Wahl von Membranen unterschiedlicher Porengröße in dieser Syntheseapparatur der Reaktionsweg einzelner Spezies verhindert werden, so daß die Bildung eines Produktes gehemmt oder bevorzugt wird. Die Ergebnisse aus all diesen Experimenten sollten zu einem allgemeineren und tieferen Verständnis von Reaktionen unter solvothermalen Bedingungen führen.

9. Publikationsliste und Tagungsbeiträge

9.1 Publikationsliste

In-Situ X-ray Diffraction Studies of the Crystallisation of Layered Manganese Thioantimonates (III) under Hydrothermal Conditions

L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch
Chem. Mater. **2001**, *13*, 1383.

In-situ energy dispersive X-ray diffraction studies of crystal growths and compound conversion under solvothermal conditions

L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch
Eur. J. Inorg. Chem. **2003**, 506.

Solvothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ containing the new and unusual hetero-metallic $[\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]^{8-}$ anion

M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch
Solid State Sciences **2003**, *5*, 1135.

Solvothermal Synthesis and Crystal Structures of two Thioantimonate(V) compounds with the $[\text{SbS}_4]^{3-}$ Anion acting as a monodentate ligand:

$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mn}(\text{tren})(\text{trenH})]\text{SbS}_4$

M. Schaefer, L. Engelke, C. Näther, W. Bensch
Z. Anorg. Allgem. Chem. **2003**, *629*, 1912.

Solvothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of the First Zinc Containing Thioantimonate(III) $[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$

M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch
Monatsh. Chem. **2004**.

Crystal structure of $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

M. Schaefer, D. Kurowski, A. Pfitzner, C. Näther, W. Bensch
Acta Cryst. **2004**, *E60*, m183.

Solvothermal Syntheses, Crystal Structures and Thermal Properties of new Manganese Thioantimonates(III): The First Example for the Thermal Transformation of an Amine-rich Thioantimonate into an Amine-poorer Thioantimonate

M. Schaefer, C. Näther, N. Lehnert, W. Bensch
Inorg. Chem. **2003**, submitted 15.8.2003.

In-situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction Studies of the Crystallisation of $(1,2\text{-DAPH}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Under Solvothermal Conditions

M. Schaefer, R. Kiebach, F. Porsch, W. Bensch
Solid State Sciences **2004**, in Vorbereitung.

9.2 Tagungsbeiträge

XIV Int. Symp. On the Reactivity of Solids, Budapest 2000

Solvothermal Synthesis of Layered Manganese Thioantimonates(III): Time Resolved Crystallisation Studies using EDXRD

L. Engelke, M. Schaefer and W. Bensch

10. Vortragstagung Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, GDCh, Münster, 2000

In-situ-Röntgenbeugungsuntersuchungen des Kristallwachstums von Thioantimonat-Schichtverbindungen unter solvothermalen Bedingungen

L. Engelke, M. Schaefer und W. Bensch

9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Z. Krist. **Suppl 18**, 124, Bayreuth, 2001

Synthesen und Kristallstrukturen von neuen Manganthioantimonaten

M. Schaefer, Christian Näther, Wolfgang Bensch

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

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

M. Schaefer, R. Stähler, W. Bensch

Annual Report DESY 2001

Solvothermal Synthesis of $\text{Mn}_2\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{S}_5[\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2)_2]$: Time Resolved Crystallisation Studies using EDXRD

L. Engelke, M. Schaefer and W. Bensch

10. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Z. Krist. **Suppl. 19**, 120, Kiel, 2002

Die ersten Zink-Thioantimonate

M. Schaefer, W. Bensch

11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Z. Krist. **Suppl. 20**, 151, Berlin, 2003

Der erste Phasenübergang von Thioantimonaten(III): Solvothermale Synthese, Kristallstruktur and Eigenschaften von $[\text{Mn}(\text{tren})_2\text{Sb}_2\text{S}_5]$ and $[\text{Mn}(\text{tren})_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]$

M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch

Annual Report DESY 2003

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

M. Schaefer, R. Stähler, F. Porsch, W. Bensch

6. Doktorandentreffen des Norddeutschen Universitätsverbundes, Hamburg, 2003

Strukturen von neuen Thioantimonaten sowie neue Edukte bei der Synthese

M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch

10. Strukturdaten

10.1 Meßprotokoll von Mn[(Bis(2-Aminoethyl)-(2-Ammoniumethyl)amin)-Tris(2-Aminoethyl)amin]SbS₄

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung: Mn[(Bis(2-Aminoethyl)-(2-Ammoniumethyl)amin)-Tris(2-Aminoethyl)amin]SbS₄

Formel:	Mn[(C ₆ H ₂₀ N ₄) ₂ (C ₆ H ₁₈ N ₄)]SbS ₄
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Stäbchen
Kristallformat:	1 mm · 1 mm · 5 mm
Molekulargewicht:	598.43 g/mol
Raumgruppe:	Triklin P-1 IT.-Nr.: 2
Berechnete Dichte:	1.653 g/cm ³
F(000):	610
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 96 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 20° ≤ 2θ ≤ 32°
	a = 9.578 (2) Å
	b = 11.541 (2) Å
	c = 12.297 (2) Å
	α = 62.55 (1) °
	β = 85.75 (1) °
	γ = 89.44 (1) °
	V = 1202.6 (4) Å ³
	Z = 2

DatenS(3)mmlung

Gerät:	STOE AED-II 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von 18° ≤ 2θ ≤ 26°
Messbereich:	4° ≤ 2θ ≤ 54° 0 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 1.0 s / max.: 6.0 s (1 ≤ I / σ(I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.20 + 0.35 · tan θ)°, (40 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 3 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe: 5477 gemessene Reflexe

	4913 unabhängige Reflexe	
	0 unterdrückte Reflexe	
	4913 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	3703 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	19.92	
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.021$	
Absorptionskorrektur	keine; $\mu = 2.01 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)		
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	12C-, 8N-, Mn-, Sb-, 4S-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	36H-Atome,	isotrope Auslenkungsparameter
	270 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter	18.2	
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 [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(\text{Cmethylen})$, CN-H(primär/sekundär)] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.0029(3)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0287 \cdot P)^2 + 0.19 P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.02 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.47 min.: -0.36 $e^-/\text{\AA}^3$	
R1 für 3703 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0257
R1 für alle 4913 Reflexe		= 0.0569
wR2 für 3703 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0552
wR2 für alle 4913 Reflexe		= 0.0608
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.018
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.018
Restraints		0

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb	6754 (1)	5125 (1)	7627 (1)	32 (1)
S(1)	4710 (1)	6214 (1)	7785 (1)	37 (1)
S(2)	5964 (1)	3100 (1)	7905 (1)	48 (1)
S(3)	7886 (1)	6325 (1)	5689 (1)	51 (1)
S(4)	8178 (1)	4894 (1)	9152 (1)	44 (1)
Mn	2879 (1)	6311 (1)	6230 (1)	29 (1)
N(1)	2442 (3)	8546 (3)	5186 (3)	44 (1)
C(1)	1263 (5)	8767 (4)	4423 (4)	63 (1)
C(2)	1218 (4)	7823 (4)	3886 (3)	55 (1)
N(2)	1298 (3)	6489 (3)	4848 (2)	42 (1)
C(3)	3910 (11)	9121 (10)	4717 (8)	48 (2)
C(4)	4590 (10)	8493 (10)	3961 (8)	53 (2)
C(3')	3595 (11)	9199 (9)	4187 (9)	55 (2)
C(4')	4914 (9)	8442 (9)	4515 (9)	52 (2)
N(3)	4605 (3)	7073 (3)	4723 (2)	43 (1)
C(5)	2117 (4)	8940 (4)	6158 (4)	58 (1)
C(6)	1005 (4)	8073 (4)	7090 (4)	60 (1)
N(4)	1353 (3)	6687 (3)	7578 (2)	42 (1)
N(5)	2114 (3)	1690 (2)	9397 (2)	41 (1)
C(7)	1092 (4)	2243 (3)	8474 (4)	55 (1)
C(8)	1257 (4)	3698 (3)	7742 (3)	50 (1)
N(6)	2589 (3)	4171 (2)	6966 (2)	36 (1)
C(9)	1730 (4)	1872 (4)	10478 (3)	53 (1)
C(10)	2991 (4)	1960 (4)	11099 (3)	54 (1)
N(7)	3883 (4)	3110 (3)	10275 (3)	44 (1)
C(11)	2286 (4)	289 (3)	9759 (3)	56 (1)
C(12)	3196 (6)	62 (5)	8836 (4)	80 (1)
N(8)	3361 (6)	-1234 (4)	9057 (4)	85 (2)
N(8')	4460 (20)	70 (20)	8920 (20)	93 (7)

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	20 (1)	51 (1)	32 (1)	-26 (1)	-1 (1)	1 (1)
S(1)	25 (1)	59 (1)	37 (1)	-31 (1)	-6 (1)	8 (1)
S(2)	46 (1)	54 (1)	56 (1)	-36 (1)	-8 (1)	3 (1)
S(3)	29 (1)	84 (1)	37 (1)	-27 (1)	6 (1)	-4 (1)
S(4)	31 (1)	69 (1)	41 (1)	-33 (1)	-10 (1)	6 (1)
Mn	23 (1)	33 (1)	30 (1)	-15 (1)	-2 (1)	1 (1)
N(1)	37 (2)	34 (1)	54 (2)	-14 (1)	4 (1)	-1 (1)
C(1)	75 (3)	59 (2)	50 (2)	-21 (2)	-22 (2)	33 (2)
C(2)	48 (2)	73 (3)	40 (2)	-23 (2)	-15 (2)	19 (2)
N(2)	29 (2)	54 (2)	50 (2)	-28 (1)	-9 (1)	2 (1)
C(3)	54 (6)	43 (5)	39 (5)	-14 (4)	0 (4)	-21 (4)
C(4)	40 (5)	75 (6)	36 (4)	-21 (5)	10 (4)	-25 (4)
C(3')	56 (6)	38 (4)	52 (6)	-4 (5)	-5 (5)	-13 (4)
C(4')	37 (5)	57 (5)	49 (5)	-13 (5)	5 (4)	-17 (4)
N(3)	31 (2)	64 (2)	35 (1)	-25 (1)	0 (1)	4 (1)
C(5)	67 (3)	43 (2)	76 (3)	-36 (2)	-17 (2)	10 (2)
C(6)	65 (3)	67 (3)	61 (2)	-43 (2)	-4 (2)	25 (2)
N(4)	33 (2)	55 (2)	40 (1)	-23 (1)	-2 (1)	9 (1)
N(5)	45 (2)	35 (1)	41 (1)	-16 (1)	-6 (1)	1 (1)
C(7)	45 (2)	45 (2)	63 (2)	-14 (2)	-14 (2)	-7 (2)
C(8)	33 (2)	39 (2)	65 (2)	-13 (2)	-4 (2)	1 (1)
N(6)	34 (2)	39 (1)	36 (1)	-17 (1)	-8 (1)	2 (1)
C(9)	56 (2)	45 (2)	51 (2)	-20 (2)	10 (2)	-8 (2)
C(10)	74 (3)	50 (2)	31 (2)	-14 (2)	4 (2)	-8 (2)
N(7)	53 (2)	53 (2)	32 (2)	-24 (1)	-6 (1)	-2 (2)
C(11)	67 (3)	46 (2)	51 (2)	-18 (2)	-6 (2)	7 (2)
C(12)	98 (4)	83 (3)	65 (3)	-41 (3)	-8 (3)	27 (3)
N(8)	118 (4)	68 (3)	81 (3)	-44 (3)	-18 (3)	38 (3)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	1334	9653	3759	75
H(1B)	395	8677	4918	75
H(2A)	355	7924	3488	65
H(2B)	1995	8017	3271	65
H(1N2)	1552	5969	4506	51
H(2N2)	447	6212	5248	51
H(3A)	4458	8956	5404	57
H(3B)	3873	10059	4211	57
H(4A)	4069	8700	3250	63
H(4B)	5541	8836	3673	63
H(3'A)	3310	9261	3422	66
H(3'B)	3768	10078	4069	66
H(4'A)	5237	8419	5253	63
H(4'B)	5643	8855	3853	63
H(1N3)	5433	6857	5057	51
H(2N3)	4528	6684	4242	51
H(3N3)	5366	6579	4952	51
H(4N3)	4328	7080	4037	51
H(5A)	1806	9834	5789	70
H(5B)	2959	8907	6563	70
H(6A)	894	8297	7760	72
H(6B)	121	8216	6715	72
H(1N4)	560	6208	7729	50
H(2N4)	1744	6426	8295	50
H(7A)	155	2023	8881	66
H(7B)	1199	1856	7922	66
H(8A)	488	4018	7217	60
H(8B)	1183	4074	8305	60
H(1N6)	2589	3975	6338	43
H(2N6)	3308	3764	7414	43
H(9A)	1128	1146	11057	63
H(9B)	1206	2666	10234	63
H(10A)	2689	2022	11840	64
H(10B)	3528	1175	11332	64
H(1N7)	4180(40)	3050(40)	9680(40)	54(12)
H(2N7)	4580(40)	3190(30)	10620(30)	48(11)
H(3N7)	3360(50)	3940(50)	10100(40)	99(17)
H(11A)	1371	-118	9862	67
H(11B)	2692	-126	10545	67
H(12A)	2817	541	8043	95
H(12B)	4118	438	8773	95
H(12C)	2922	-774	8898	95
H(12D)	3008	729	8022	95
H(1N8)	2597	-1731	9481	102
H(2N8)	4120	-1579	9474	102
H(1N8')	4909	-77	8330	140
H(2N8')	4629	-588	9665	140

Tab. 5 Geometrieparameter Mn[(Bis(2-Aminoethyl)-(2-Ammoniumethyl)amin)-Tris(2-Aminoethyl)amin]SbS₄

Bindungsabstände [Å]

Sb	-	S(1)	2.3604	(9)	Sb	-	S(2)	2.326	(1)
Sb	-	S(3)	2.319	(1)	Sb	-	S(4)	2.3148	(9)
S(1)	-	Mn	2.653	(1)					
Mn	-	N(1)	2.341	(3)	Mn	-	N(2)	2.298	(3)
Mn	-	N(3)	2.238	(3)	Mn	-	N(4)	2.316	(3)
Mn	-	N(6)	2.216	(2)					
N(1)	-	C(1)	1.467	(5)	N(1)	-	C(3)	1.52	(1)
N(1)	-	C(3')	1.50	(1)	N(1)	-	C(5)	1.475	(4)
N(2)	-	C(2)	1.452	(4)	N(3)	-	C(4)	1.47	(1)
N(3)	-	C(4')	1.51	(1)	N(4)	-	C(6)	1.470	(4)
N(5)	-	C(7)	1.463	(4)	N(5)	-	C(9)	1.459	(4)
N(5)	-	C(11)	1.478	(4)	N(6)	-	C(8)	1.479	(4)
N(7)	-	C(10)	1.473	(4)	N(8)	-	C(12)	1.401	(6)
N(8')	-	C(12)	1.22	(2)					
C(1)	-	C(2)	1.514	(5)	C(3)	-	C(4)	1.53	(2)
C(3')	-	C(4')	1.50	(2)	C(5)	-	C(6)	1.494	(5)
C(7)	-	C(8)	1.499	(5)	C(9)	-	C(10)	1.504	(5)
C(11)	-	C(12)	1.497	(6)					

Bindungswinkel [°]

S(4) - Sb - S(3)	111.22 (4)	S(4) - Sb - S(2)	110.98 (4)
S(3) - Sb - S(2)	111.28 (4)	S(4) - Sb - S(1)	109.37 (3)
S(3) - Sb - S(1)	108.71 (4)	S(2) - Sb - S(1)	105.06 (4)
Sb - S(1) - Mn	111.87 (3)		
N(6) - Mn - N(3)	110.3 (1)		
N(6) - Mn - N(2)	85.86 (9)	N(3) - Mn - N(2)	90.5 (1)
N(6) - Mn - N(4)	100.8 (1)	N(3) - Mn - N(4)	148.2 (1)
N(2) - Mn - N(4)	97.6 (1)	N(6) - Mn - N(1)	160.0 (1)
N(3) - Mn - N(1)	77.1 (1)	N(2) - Mn - N(1)	75.3 (1)
N(4) - Mn - N(1)	75.4 (1)		
N(6) - Mn - S(1)	96.53 (7)		
N(3) - Mn - S(1)	88.73 (7)	N(2) - Mn - S(1)	177.60 (7)
N(4) - Mn - S(1)	81.85 (7)	N(1) - Mn - S(1)	102.26 (8)
C(1) - N(1) - C(5)	111.5 (3)	C(1) - N(1) - C(3')	99.2 (5)
C(5) - N(1) - C(3')	122.3 (5)	C(1) - N(1) - C(3)	125.4 (4)
C(5) - N(1) - C(3)	101.3 (4)	C(3') - N(1) - C(3)	27.0 (4)
C(1) - N(1) - Mn	110.0 (2)	C(5) - N(1) - Mn	105.2 (2)
C(3') - N(1) - Mn	108.4 (4)	C(3) - N(1) - Mn	101.4 (4)
N(1) - C(1) - C(2)	112.7 (3)	N(2) - C(2) - C(1)	110.2 (3)
C(2) - N(2) - Mn	111.9 (2)	N(1) - C(3) - C(4)	108.9 (6)
N(3) - C(4) - C(3)	109.5 (6)	C(4') - C(3') - N(1)	110.6 (7)
C(3') - C(4') - N(3)	108.3 (7)	C(4) - N(3) - C(4')	29.0 (4)
C(4) - N(3) - Mn	113.1 (4)	C(4') - N(3) - Mn	104.7 (4)
N(1) - C(5) - C(6)	111.7 (3)	N(4) - C(6) - C(5)	111.5 (3)
C(6) - N(4) - Mn	112.2 (2)	C(9) - N(5) - C(7)	112.1 (3)
C(9) - N(5) - C(11)	110.3 (3)	C(7) - N(5) - C(11)	110.3 (3)
N(5) - C(7) - C(8)	112.3 (3)	N(6) - C(8) - C(7)	115.0 (3)
C(8) - N(6) - Mn	111.1 (2)	N(5) - C(9) - C(10)	112.2 (3)
N(7) - C(10) - C(9)	110.8 (3)	N(5) - C(11) - C(12)	112.8 (3)
N(8') - C(12) - N(8)	85 (1)	N(8') - C(12) - C(11)	117 (1)
N(8) - C(12) - C(11)	117.3 (4)		

Hydrogen bonds [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H1N2	0.900	2.810	159.45	3.666	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N2-H2N2	0.900	2.488	156.95	3.335	S1 [x-1, y, z]
N3-H1N3	0.900	2.511	171.89	3.404	S1
N3-H2N3	0.900	2.613	148.33	3.412	S2 [-x+1, -y+1, -z+1]
N3-H3N3	0.900	2.608	147.96	3.404	S1
N3-H4N3	0.900	2.526	168.18	3.412	S2 [-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H1N4	0.900	2.756	153.24	3.582	S4 [x-1, y, z]
N4-H2N4	0.900	2.795	155.34	3.632	S4 [-x+1, -y+1, -z+2]
N6-H1N6	0.900	2.739	168.39	3.625	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N6-H2N6	0.900	2.681	158.02	3.532	S2
N7-H1N7	0.796	2.651	160.12	3.411	S2
N7-H2N7	0.841	2.502	143.05	3.214	S3 [-x+1, -y+1, -z+2]
N7-H3N7	1.018	2.393	148.37	3.303	S4 [-x+1, -y+1, -z+2]
N8-H1N8	0.901				
N8-H2N8	0.901	2.529	144.20	3.302	N7 [-x+1, -y, -z+2]
N8'-H1N8'	0.900				
N8'-H2N8'	0.901	2.308	118.39	2.849	N8'_b [-x+1, -y, -z+2]

10.2 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	[Mn-Tris(2-Aminoethyl)Amin] ₂ Sb ₂ S ₅		
Formel:	[Mn(C ₆ H ₁₈ N ₄) ₂ Sb ₂ S ₅		
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Plättchen		
Kristallformat:	3 mm · 1 mm · 1 mm		
Molekulargewicht:	403.08 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorombisch Pbcn IT.-Nr.: 60		
Berechnete Dichte:	1.991 g/cm ³		
F(000):	1584		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 4° ≤ 2θ ≤ 56°		
	a	=	8.6313 (4) Å
	b	=	18.988 (1) Å
	c	=	16.410 (1) Å
	V	=	2689.5 (2) Å ³
	Z	=	8

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	6° ≤ 2θ ≤ 56° -11 ≤ l ≤ 11 -24 ≤ k ≤ 25 -21 ≤ h ≤ 21
Messbereich in Phi:	0-200° (250 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	14 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1193 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 80 / max.: 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	25555 gemessene Reflexe 1732 systematische ausgelöschte Reflexe 3167 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3167 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 2471 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	29.05
R _{int.} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0332$
Absorptionskorrektur	$\mu = 3.31 \text{ mm}^{-1}$; T _{min} = 0.5604, T _{max} = 0.6595

Strukturlösung: Direkte Methoden (XS-97)

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

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 6C-, 4N-, Mn-, Sb-, 2.5S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
 18H-Atome, isotrope Auslenkungsparameter
 162 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter 19.55

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 [$U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $C_{N-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

LP-Korrektur: Ja

Extinktionskorrektur: keine

Gewichtung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0338 \cdot P)^2 + 3.0753 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift/Error: ≤ 0.003 im letzten Verfeinerungszyklus

Restelektronendichte: max.: 0.83 min.: -0.72

R1 für $2471 F_o > 4\sigma(F_o)$ $R1 = \Sigma | | F_o | - | F_c | | / \Sigma | F_o |$ = 0.0290

R1 für alle Reflexe = 0.0409

wR2 für $2471 F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.0665

wR2 für alle Reflexe = 0.0726

Goodness of fit (Alle R.) $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.038

Restrained GoF (Alle R.) = 1.041

Restraints 3

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Mn	7406 (1)	4532 (1)	856 (1)	31 (1)
Sb	7532 (1)	5983 (1)	2111 (1)	33 (1)
S(1)	7289 (1)	5837 (1)	665 (1)	44 (1)
S(2)	7513 (1)	4781 (1)	2477 (1)	35 (1)
S(3)	5000	6491 (1)	2500	79 (1)
N(1)	7483 (3)	3303 (1)	882 (2)	41 (1)
N(2)	4924 (3)	4213 (2)	1057 (2)	44 (1)
N(3)	9975 (3)	4266 (2)	953 (2)	45 (1)
N(4)	7187 (5)	4205 (2)	-515 (2)	53 (1)
C(1)	6170 (5)	3093 (2)	1400 (2)	56 (1)
C(2)	4708 (4)	3456 (2)	1157 (3)	59 (1)
C(3)	8904 (6)	3146 (3)	1385 (4)	50 (2)
C(3')	9098 (16)	3019 (6)	909 (10)	39 (4)
C(4)	10287 (4)	3536 (2)	1049 (2)	55 (2)
C(4')	10005 (17)	3519 (9)	1443 (9)	45 (4)
C(5)	7342 (4)	3020 (2)	65 (2)	67 (1)
C(6)	7897 (7)	3506 (2)	-600 (3)	68 (1)

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

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn	34 (1)	29 (1)	29 (1)	-1 (1)	0 (1)	1 (1)
Sb	36 (1)	37 (1)	26 (1)	-5 (1)	2 (1)	-10 (1)
S(1)	74 (1)	33 (1)	24 (1)	3 (1)	1 (1)	3 (1)
S(2)	36 (1)	42 (1)	25 (1)	6 (1)	0 (1)	6 (1)
S(3)	72 (1)	30 (1)	136 (2)	0	58 (1)	0
N(1)	35 (1)	33 (1)	56 (2)	11 (1)	-4 (1)	3 (1)
N(2)	33 (1)	61 (2)	38 (1)	-13 (1)	-3 (1)	4 (1)
N(3)	30 (1)	60 (2)	45 (2)	-16 (1)	2 (1)	-4 (1)
N(4)	82 (2)	42 (2)	33 (1)	-2 (1)	0 (1)	-2 (2)
C(1)	61 (2)	51 (2)	55 (3)	15 (2)	-1 (2)	-14 (2)
C(2)	40 (2)	71 (2)	66 (3)	-6 (2)	10 (2)	-16 (2)
C(3)	48 (3)	51 (3)	50 (4)	15 (3)	-3 (2)	18 (2)
C(3')	43 (7)	41 (7)	34 (8)	-7 (6)	-5 (6)	18 (5)
C(4)	36 (3)	74 (4)	54 (4)	-4 (3)	-10 (3)	18 (2)
C(4')	41 (9)	65 (9)	29 (8)	-5 (7)	-21 (7)	10 (7)
C(5)	102 (4)	35 (2)	65 (2)	-16 (2)	26 (2)	-2 (2)
C(6)	101 (4)	53 (2)	50 (2)	-20 (2)	21 (2)	7 (2)

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

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

	X	Y	Z	U _{eq}	
H(1N2)	4356	4358	629	75	(14)
H(2N2)	4565	4434	1503	66	(13)
H(1N3)	10378	4505	1377	52	(11)
H(2N3)	10456	4417	499	98	(18)
H(1N4)	7727	4504	-822	110	(20)
H(2N4)	6206	4214	-680	330	(70)
H(1A)	6405	3202	1964	71	(14)
H(1B)	6020	2588	1358	54	(11)
H(2A)	3928	3375	1572	110	(20)
H(2B)	4330	3257	651	80	(15)
H(3A)	9106	2643	1379	59	
H(3B)	8727	3287	1946	59	
H(3'A)	9538	3002	365	47	
H(3'B)	9107	2548	1137	47	
H(4A)	11160	3476	1415	65	
H(4B)	10568	3336	525	65	
H(4'A)	11060	3355	1515	54	
H(4'B)	9522	3566	1974	54	
H(5A)	7952	2598	34	120	(20)
H(5B)	6284	2891	-34	120	(20)
H(6A)	7556	3317	-1111	58	(12)
H(6B)	9003	3528	-611	160	(30)

Tab. 5 Geometrieparameter [Mn(2-Aminoethylen)-Amin]₂Sb₂S₅

Bindungsabstände [Å]

Mn	-	N(1)	2.334	(3)	Mn	-	N(2)	2.250	(3)
Mn	-	N(3)	2.280	(3)	Mn	-	N(4)	2.341	(3)
Mn	-	S(1)	2.5006	(9)	Mn	-	S(2)	2.7036	(8)
Sb	-	S(1)	2.3980	(8)	Sb	-	S(2)	2.3589	(7)
Sb	-	S(3)	2.4725	(5)					
N(1)	-	C(1)	1.472	(5)	N(1)	-	C(3)	1.508	(5)
N(1)	-	C(3')	1.50	(1)	N(1)	-	C(5)	1.451	(5)
N(2)	-	C(2)	1.459	(5)	N(3)	-	C(4)	1.421	(4)
N(3)	-	C(4')	1.63	(2)	N(4)	-	C(6)	1.470	(5)
C(1)	-	C(2)	1.492	(6)	C(3)	-	C(4)	1.510	(6)
C(4')	-	C(3')	1.51	(1)	C(5)	-	C(6)	1.508	(6)

Symmetrie code: a : -x+1, y, -z+0.5

Bindungswinkel [°]

N(1) - Mn - N(2)	75.8 (1)	N(1) - Mn- N(3)	75.51 (9)
N(1) - Mn - N(4)	75.8 (1)	N(2) - Mn- N(3)	148.9 (1)
N(2) - Mn - N(4)	89.6 (1)	N(3) - Mn- N(4)	95.0 (1)
N(1) - Mn - S(1)	173.82 (8)	N(1) - Mn- S(2)	98.97 (8)
N(2) - Mn - S(1)	104.29 (8)	N(2) - Mn- S(2)	86.33 (7)
N(3) - Mn - S(1)	105.52 (8)	N(3) - Mn- S(2)	86.37 (7)
N(4) - Mn - S(1)	97.97 (8)	N(4) - Mn- S(2)	174.07 (8)
S(1) - Mn - S(2)	87.20 (3)		
S(1) - Sb - S(2)	98.07 (3)	S(1) - Sb - S(3)	102.90 (2)
S(2) - Sb - S(3)	107.79 (3)		
Sb - S(1) - Mn	89.22 (3)	Sb - S(2) - Mn	85.35 (2)
Sb - S(3) - Sb ^a	134.06 (5)		
C(1) - N(1) - C(3)	104.9 (3)	C(1) - N(1) - C(3')	127.1 (7)
C(1) - N(1) - C(5)	111.6 (3)	C(3) - N(1) - C(5)	120.0 (4)
C(3') - N(1) - C(5)	88.3 (6)		
C(1) - N(1) - Mn	105.1 (2)	C(3) - N(1) - Mn	103.4 (3)
C(3') - N(1) - Mn	112.8 (5)	C(5) - N(1) - Mn	110.6 (2)
C(2) - N(2) - Mn	113.8 (2)	C(4) - N(3) - Mn	114.1 (2)
C(4') - N(3) - Mn	104.0 (6)	C(6) - N(4) - Mn	107.3 (2)
N(1) - C(1) - C(2)	111.8 (3)	N(1) - C(3) - C(4)	110.2 (4)
N(1) - C(5) - C(6)	114.6 (3)	N(2) - C(2) - C(1)	112.2 (3)
N(3) - C(4) - C(3)	111.6 (3)	N(4) - C(6) - C(5)	110.6 (3)

Symmetrie code: a : -x+1, y, -z+0.5

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
N2-H1N2	0.899	2.582	153.81	3.411	S1 [-x+1, -y+1, -z]
N2-H2N2	0.899	2.541	154.34	3.374	S2 [-x+1, y, -z+1/2]
N3-H1N3	0.899	2.670	155.06	3.506	S2 [-x+2, y, -z+1/2]
N3-H2N3	0.900	2.770	147.16	3.559	S1 [-x+2, -y+1, -z]
N4-H1N4	0.890				
N4-H2N4	0.889	3.018	161.60	3.872	S1 [-x+1, -y+1, -z]

10.3 Meßprotokoll von $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Zn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$
Formel:	$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Kristalle
Kristallformat:	1.5 mm · 0.5 mm · 0.5 mm
Molekulargewicht:	1178.71 g/mol
Raumgruppe:	P 21/c (IT-No. 14)
Berechnete Dichte:	2.295 g/cm ³
F(000):	2248
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4.4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$
	a = 13.0247 (7) Å
	b = 22.308 (1) Å
	c = 12.1776 (6) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 105.352 (6)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	V = 3412.0 (3) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$4.4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ $-15 \leq h \leq 15$ $-28 \leq k \leq 28$ $-15 \leq l \leq 15$
Messbereich in Phi:	0-200° (250 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild:	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	65 mm
Indizierung:	1332 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	29718 gemessene Reflexe 7027 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 7027 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 5831 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	25.16
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0334$

Absorptionskorrektur:	Numerisch; $\mu = 5.02$; $T_{\min} = 0.4479$, $T_{\max} = 0.5337$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 12C-, 8N-, 2Zn-, 4Sb-, 0.75O-, 8S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 36H-Atome, isotrope Auslenkungsparameter 335 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter	20.98	
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 [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $C_{N-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$x = 0.00227 (8)$; $F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0367 \cdot P)^2 + 1.2288 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.02 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.77 e-/\AA^3 min.: -0.71 e-/\AA^3	
R1 für 5831 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0270
R1 für alle 7027 Reflexe		= 0.0366
wR2 für 5831 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0612
wR2 für alle 7027 Reflexe		= 0.0650
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.078
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.078
Restraints		0

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Zn(1)	-808 (1)	6055 (1)	5061 (1)	31 (1)
Zn(2)	6294 (1)	5455 (1)	6831 (1)	32 (1)
Sb(1)	439 (1)	5479 (1)	8225 (1)	36 (1)
Sb(2)	2358 (1)	6736 (1)	8509 (1)	42 (1)
Sb(3)	3885 (1)	7407 (1)	6736 (1)	44 (1)
Sb(4)	5276 (1)	6853 (1)	4711 (1)	41 (1)
S(1)	-662 (1)	5244 (1)	6370 (1)	42 (1)
S(2)	79 (1)	6501 (1)	8462 (1)	48 (1)
S(3)	2161 (1)	5699 (1)	7795 (1)	45 (1)
S(4)	4282 (1)	6712 (1)	8324 (1)	50 (1)
S(5)	1875 (1)	7312 (1)	6776 (1)	44 (1)
S(6)	6012 (1)	7312 (1)	6513 (1)	54 (1)
S(7)	3524 (1)	6724 (1)	5107 (1)	53 (1)
S(8)	5927 (1)	5835 (1)	4940 (1)	41 (1)
N(1)	-1089 (2)	6759 (1)	3611 (2)	30 (1)
C(1)	-12 (3)	6951 (2)	3582 (3)	37 (1)
C(2)	751 (3)	6426 (2)	3824 (3)	37 (1)
N(2)	-1953 (3)	5620 (2)	3763 (3)	46 (1)
C(3)	-1666 (3)	6456 (2)	2558 (3)	40 (1)
C(4)	-2453 (4)	6009 (2)	2790 (3)	48 (1)
N(3)	727 (3)	6148 (2)	4920 (3)	40 (1)
C(5)	-1707 (3)	7244 (2)	3946 (3)	40 (1)
C(6)	-1373 (4)	7331 (2)	5227 (4)	46 (1)
N(4)	-1416 (3)	6758 (2)	5808 (3)	41 (1)
N(5)	6700 (3)	5015 (2)	8643 (3)	39 (1)
C(7)	7534 (4)	5389 (2)	9359 (4)	52 (1)
C(8)	7375 (4)	6043 (2)	9023 (4)	56 (1)
N(6)	7276 (3)	6099 (2)	7794 (3)	46 (1)
C(9)	7030 (6)	4399 (2)	8523 (4)	71 (2)
C(10)	7541 (8)	4327 (4)	7582 (9)	47 (2)
C(10')	6968 (15)	4180 (6)	7453 (11)	54 (4)
N(7)	6936 (3)	4631 (2)	6532 (3)	46 (1)
C(11)	5703 (4)	5043 (2)	8991 (3)	47 (1)
C(12)	4741 (4)	4967 (2)	8004 (4)	47 (1)
N(8)	4784 (3)	5378 (2)	7069 (3)	46 (1)
O(1)	403 (7)	6390 (3)	1134 (5)	69 (2)
O(2)	5492 (12)	6311 (5)	10811 (10)	58 (4)

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

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	34 (1)	26 (1)	33 (1)	3 (1)	9 (1)	-2 (1)
Zn(2)	33 (1)	36 (1)	30 (1)	4 (1)	10 (1)	3 (1)
Sb(1)	38 (1)	32 (1)	38 (1)	9 (1)	9 (1)	6 (1)
Sb(2)	44 (1)	36 (1)	43 (1)	-8 (1)	5 (1)	1 (1)
Sb(3)	40 (1)	32 (1)	55 (1)	-9 (1)	5 (1)	1 (1)
Sb(4)	35 (1)	44 (1)	41 (1)	12 (1)	7 (1)	5 (1)
S(1)	52 (1)	27 (1)	42 (1)	6 (1)	6 (1)	-10 (1)
S(2)	51 (1)	40 (1)	52 (1)	-8 (1)	12 (1)	12 (1)
S(3)	35 (1)	34 (1)	66 (1)	-8 (1)	13 (1)	4 (1)
S(4)	37 (1)	46 (1)	59 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)
S(5)	38 (1)	41 (1)	52 (1)	1 (1)	9 (1)	8 (1)
S(6)	37 (1)	46 (1)	66 (1)	-4 (1)	-7 (1)	-8 (1)
S(7)	28 (1)	68 (1)	60 (1)	-27 (1)	6 (1)	-5 (1)
S(8)	52 (1)	45 (1)	29 (1)	7 (1)	15 (1)	13 (1)
N(1)	28 (2)	27 (1)	35 (1)	5 (1)	9 (1)	-1 (1)
C(1)	36 (2)	31 (2)	45 (2)	10 (1)	14 (2)	-4 (1)
C(2)	30 (2)	38 (2)	46 (2)	3 (2)	15 (2)	-2 (2)
N(2)	59 (3)	39 (2)	39 (2)	-6 (1)	12 (2)	-18 (2)
C(3)	37 (2)	50 (2)	31 (2)	4 (2)	7 (2)	-6 (2)
C(4)	45 (3)	61 (3)	35 (2)	-5 (2)	6 (2)	-20 (2)
N(3)	37 (2)	35 (2)	45 (2)	5 (1)	9 (1)	4 (1)
C(5)	38 (2)	36 (2)	47 (2)	12 (2)	13 (2)	10 (2)
C(6)	58 (3)	32 (2)	47 (2)	-3 (2)	14 (2)	10 (2)
N(4)	48 (2)	42 (2)	35 (2)	5 (1)	15 (1)	10 (2)
N(5)	46 (2)	42 (2)	34 (2)	9 (1)	18 (1)	11 (1)
C(7)	43 (3)	73 (3)	36 (2)	17 (2)	2 (2)	6 (2)
C(8)	55 (3)	66 (3)	40 (2)	-4 (2)	4 (2)	-18 (2)
N(6)	40 (2)	49 (2)	44 (2)	11 (2)	3 (2)	-7 (2)
C(9)	121 (5)	47 (3)	54 (3)	23 (2)	43 (3)	38 (3)
C(10)	50 (6)	38 (4)	66 (5)	16 (4)	35 (5)	16 (4)
C(10')	83 (13)	38 (7)	38 (6)	6 (5)	8 (7)	16 (7)
N(7)	62 (3)	39 (2)	43 (2)	2 (1)	24 (2)	9 (2)
C(11)	53 (3)	56 (2)	38 (2)	5 (2)	26 (2)	-1 (2)
C(12)	39 (3)	55 (2)	52 (2)	3 (2)	23 (2)	-6 (2)
N(8)	35 (2)	56 (2)	46 (2)	2 (2)	11 (1)	0 (2)
O(1)	99 (6)	74 (5)	36 (3)	5 (3)	24 (3)	9 (4)
O(2)	93 (11)	24 (5)	43 (6)	5 (4)	-9 (6)	6 (6)

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(1N2)	-1643	5308	3509	55
H(2N2)	-2465	5473	4060	55
H(1N3)	1102	6377	5497	48
H(2N3)	1039	5786	4977	48
H(1N4)	-2097	6676	5793	49
H(2N4)	-1043	6790	6541	49
H(1N6)	7927	6070	7674	55
H(2N6)	7016	6465	7558	55
H(1N7)	6403	4390	6162	55
H(2N7)	7369	4690	6076	55
H(3N7)	6545	4483	5865	55
H(4N7)	7601	4690	6470	55
H(1N8)	4560	5743	7220	55
H(2N8)	4334	5246	6420	55
H(1A)	239	7262	4146	44
H(1B)	-37	7116	2838	44
H(2A)	547	6133	3216	45
H(2B)	1466	6563	3861	45
H(3A)	-1162	6250	2228	47
H(3B)	-2040	6751	2013	47
H(4A)	-3047	6221	2949	57
H(4B)	-2728	5763	2119	57
H(5A)	-2459	7148	3702	48
H(5B)	-1594	7614	3574	48
H(6A)	-654	7489	5457	55
H(6B)	-1843	7618	5445	55
H(7A)	8222	5257	9287	63
H(7B)	7527	5344	10149	63
H(8A)	6736	6194	9195	67
H(8B)	7976	6277	9451	67
H(9A)	6412	4139	8387	85
H(9B)	7525	4273	9229	85
H(9C)	7764	4359	8969	85
H(9D)	6606	4139	8868	85
H(10A)	8256	4491	7813	57
H(10B)	7597	3904	7427	57
H(10C)	6333	3933	7221	65
H(10D)	7575	3920	7503	65
H(11A)	5661	5427	9352	56
H(11B)	5708	4732	9548	56
H(12A)	4705	4556	7734	56
H(12B)	4103	5046	8249	56

Tab. 5 Geometrieparameter [Zn(tren)]₂Sb₄S₈*0.75 H₂O

Bindungsabstände [Å]

Zn(1)	-	S(1)	2.385	(1)	Zn(2)	-	S(8)	2.381	(1)
Zn(1)	-	N(1)	2.318	(3)	Zn(1)	-	N(2)	2.101	(3)
Zn(1)	-	N(3)	2.062	(4)	Zn(1)	-	N(4)	2.072	(3)
Zn(2)	-	N(5)	2.344	(3)	Zn(2)	-	N(6)	2.070	(4)
Zn(2)	-	N(7)	2.089	(3)	Zn(2)	-	N(8)	2.071	(4)
Sb(1)	-	S(1)	2.391	(1)	Sb(1)	-	S(2)	2.361	(1)
Sb(1)	-	S(3)	2.484	(1)	Sb(2)	-	S(3)	2.461	(1)
Sb(2)	-	S(4)	2.574	(1)	Sb(2)	-	S(5)	2.408	(1)
Sb(3)	-	S(4)	2.425	(1)	Sb(3)	-	S(5)	2.638	(1)
Sb(3)	-	S(6)	2.863	(1)	Sb(3)	-	S(7)	2.446	(1)
Sb(4)	-	S(6)	2.381	(1)	Sb(4)	-	S(7)	2.471	(1)
Sb(4)	-	S(8)	2.415	(1)					
N(1)	-	C(1)	1.477	(5)	N(1)	-	C(3)	1.469	(5)
N(1)	-	C(5)	1.470	(5)	N(2)	-	C(4)	1.473	(6)
N(3)	-	C(2)	1.479	(5)	N(4)	-	C(6)	1.470	(5)
N(5)	-	C(7)	1.460	(6)	N(5)	-	C(9)	1.460	(5)
N(5)	-	C(11)	1.470	(6)	N(6)	-	C(8)	1.474	(6)
N(7)	-	C(10)	1.48	(1)	N(7)	-	C(10')	1.50	(1)
N(8)	-	C(12)	1.475	(5)					
C(1)	-	C(2)	1.513	(5)	C(3)	-	C(4)	1.510	(6)
C(5)	-	C(6)	1.517	(6)	C(7)	-	C(8)	1.514	(7)
C(9)	-	C(10)	1.48	(1)	C(9)	-	C(10')	1.37	(1)
C(11)	-	C(12)	1.500	(6)					

Sek. Kontakte:

Sb(2)	-	S(2) ^a	3.691	(1)
Sb(2)	-	S(2) ^b	3.000	(1)

Symmetrie Code a: x, -y+3/2, z-1/2
 b: x, y, z

Bindungswinkel [°]

N(1) - Zn(1) - N(2)	78.6 (1)	N(1) - Zn(1) - N(3)	80.2 (1)
N(1) - Zn(1) - N(4)	79.6 (1)	N(2) - Zn(1) - N(3)	119.7 (2)
N(2) - Zn(1) - N(4)	113.7 (2)	N(3) - Zn(1) - N(4)	116.9 (2)
N(3) - Zn(1) - S(1)	102.99 (9)	N(4) - Zn(1) - S(1)	104.59 (9)
N(2) - Zn(1) - S(1)	93.9 (1)	N(1) - Zn(1) - S(1)	172.44 (8)
Zn(1) - S(1) - Sb(1)	112.78 (4)		
N(5) - Zn(2) - N(6)	78.8 (1)	N(5) - Zn(2) - N(7)	78.2 (1)
N(5) - Zn(2) - N(8)	79.6 (1)	N(6) - Zn(2) - N(7)	119.6 (2)
N(6) - Zn(2) - N(8)	116.4 (2)	N(7) - Zn(2) - N(8)	113.0 (2)
N(6) - Zn(2) - S(8)	103.7 (1)	N(8) - Zn(2) - S(8)	102.1 (1)
N(7) - Zn(2) - S(8)	97.6 (1)	N(5) - Zn(2) - S(8)	175.77 (8)
Zn(2) - S(8) - Sb(4)	114.90 (4)		
S(1) - Sb(1) - S(2)	103.80 (4)	S(1) - Sb(1) - S(3)	101.14 (4)
S(2) - Sb(1) - S(3)	93.15 (4)	S(3) - Sb(2) - S(4)	87.86 (4)
S(3) - Sb(2) - S(5)	102.32 (4)	S(4) - Sb(2) - S(5)	88.21 (4)
S(4) - Sb(3) - S(5)	86.41 (4)	S(4) - Sb(3) - S(6)	91.21 (4)
S(4) - Sb(3) - S(7)	101.72 (5)	S(5) - Sb(3) - S(6)	170.18 (3)
S(5) - Sb(3) - S(7)	89.23 (4)	S(6) - Sb(3) - S(7)	81.93 (4)
S(6) - Sb(4) - S(8)	104.75 (4)	S(6) - Sb(4) - S(7)	92.16 (4)
S(7) - Sb(4) - S(8)	100.48 (4)		
Sb(2) - S(3) - Sb(1)	97.26 (4)	Sb(3) - S(4) - Sb(2)	92.84 (4)
Sb(2) - S(5) - Sb(3)	91.64 (4)	Sb(4) - S(6) - Sb(3)	87.44 (3)
Sb(3) - S(7) - Sb(4)	95.56 (4)		
C(3) - N(1) - C(5)	113.0 (3)	C(3) - N(1) - C(1)	112.4 (3)
C(5) - N(1) - C(1)	112.7 (3)	C(3) - N(1) - Zn(1)	107.1 (2)
C(5) - N(1) - Zn(1)	106.0 (2)	C(1) - N(1) - Zn(1)	104.8 (2)
N(1) - C(1) - C(2)	110.5 (3)	N(3) - C(2) - C(1)	109.3 (3)
C(4) - N(2) - Zn(1)	114.1 (2)	N(1) - C(3) - C(4)	110.9 (3)
N(2) - C(4) - C(3)	111.2 (3)	C(2) - N(3) - Zn(1)	111.7 (2)
N(1) - C(5) - C(6)	110.5 (3)	N(4) - C(6) - C(5)	110.3 (3)
C(6) - N(4) - Zn(1)	112.3 (2)	C(7) - N(5) - C(9)	113.9 (4)
C(7) - N(5) - C(11)	112.2 (3)	C(9) - N(5) - C(11)	112.0 (4)
C(7) - N(5) - Zn(2)	105.7 (2)	C(9) - N(5) - Zn(2)	107.4 (2)
C(11) - N(5) - Zn(2)	104.9 (2)	N(5) - C(7) - C(8)	111.2 (3)
N(6) - C(8) - C(7)	109.0 (4)	C(8) - N(6) - Zn(2)	113.0 (3)
C(10') - C(9) - N(5)	119.0 (6)	N(5) - C(9) - C(10)	112.6 (5)
N(7) - C(10) - C(9)	112.0 (7)	C(9) - C(10') - N(7)	117 (1)
C(10) - N(7) - C(10')	30.9 (6)	C(10) - N(7) - Zn(2)	113.6 (4)
C(10') - N(7) - Zn(2)	113.2 (6)	N(5) - C(11) - C(12)	112.2 (3)
N(8) - C(12) - C(11)	110.7 (4)	C(12) - N(8) - Zn(2)	113.1 (3)

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N3-H1N3	0.900	2.638	162.16	3.506	S5
N4-H2N4	0.900	2.493	159.95	3.352	S2
N6-H1N6	0.900	2.877	142.98	3.637	S2 [x+1, y, z]
N6-H2N6	0.900	2.453	165.16	3.331	S6
N7-H1N7_a	0.900	3.017	150.88	3.828	S8 [-x+1, -y+1, -z+1]
N7-H4N7_b	0.900	2.608	160.05	3.468	S1 [x+1, y, z]
N8-H1N8	0.900	2.620	161.27	3.485	S4

10.4 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$
Formel:	$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	braune Quader
Kristallformat:	2 mm · 2 mm · 3 mm
Molekulargewicht:	1786.34 g/mol
Raumgruppe:	Triklin P-1 IT.-Nr.: 2
Berechnete Dichte:	2.042 g/cm ³
F(000):	874

Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 96 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$		
a	=	11.787 (2)	Å
b	=	11.914 (2)	Å
c	=	12.842 (3)	Å
α	=	103.95 (3)	°
β	=	103.19 (3)	°
γ	=	116.05 (3)	°
V	=	1452.4 (5)	Å ³
Z	=	1	

Datensammlung

Gerät:	CAD-4 4-Kreisdiffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	24 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$
Messbereich:	$6.4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $0 \leq h \leq 14$ $-16 \leq k \leq 15$ $-18 \leq l \leq 17$
Messmodus:	ω -Scan
Messzeit:	Prescan: 3°/min.; Maximale Messzeit: 90 s pro Reflex; σ -limit ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 33$)
Scanbreite:	$(1 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 4 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 300 Reflexe

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	8501 gemessene Reflexe 8119 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 8119 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 6661 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	37.94
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0107$
Absorptionskorrektur:	$\mu = 3.55 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.4258$, $T_{\text{max}} = 0.5147$

Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 24C-, 16N-, 6Mn-, 4Sb-, 12S-Atome 72H-Atome, 298 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	27.24	
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 [$U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $C_{N-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0254 \cdot P)^2 + 2.0578 P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.02 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 1.17 e-/\AA^3 min.: -0.72 e-/\AA^3	
R1 für 6661 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0276
R1 für alle 8119 Reflexe		= 0.0429
wR2 für 6661 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0628
wR2 für alle 8119 Reflexe		= 0.0670
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.057
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.057
Restraints		0

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	6482 (1)	7278 (1)	-245 (1)	33(1)
Sb(2)	10236 (1)	8071 (1)	3572 (1)	37 (1)
Mn(1)	5425 (1)	8901 (1)	1574 (1)	26 (1)
Mn(2)	9545 (1)	7052 (1)	5812 (1)	33 (1)
Mn(3)	6889 (1)	5945 (1)	2054 (1)	33 (1)
S(1)	6932 (1)	9578 (1)	472 (1)	33 (1)
S(2)	5373 (1)	6566 (1)	1046 (1)	28 (1)
S(3)	5493 (1)	3708 (1)	1999 (1)	58 (1)
S(4)	8939 (1)	6260 (2)	1708 (1)	71 (1)
S(5)	8299 (1)	7689 (1)	4119 (1)	32 (1)
S(6)	11195 (1)	7248 (1)	4847 (1)	36 (1)
N(1)	3836 (3)	8444 (3)	2467 (3)	43 (1)
C(1)	4374 (8)	8594 (9)	3657 (6)	41 (2)
C(2)	5496 (10)	8290 (9)	3784 (7)	39 (2)
C(1')	4471 (9)	7991 (8)	3372 (6)	42 (2)
C(2')	5951 (9)	9046 (10)	4098 (6)	44 (2)
N(2)	6636 (3)	9310 (3)	3408 (2)	41 (1)
C(3)	3563 (5)	9542 (5)	2673 (5)	76 (2)
C(4)	4789 (4)	10899 (4)	2994 (4)	53 (1)
N(3)	5405 (4)	10841 (3)	2145 (3)	50 (1)
C(5)	2611 (4)	7138 (4)	1613 (4)	60 (1)
C(6)	2191 (4)	7144 (5)	425 (4)	67 (1)
N(4)	3349 (3)	7728 (3)	93 (2)	48 (1)
N(5)	8050 (3)	6769 (3)	6794 (3)	47 (1)
C(7)	6689 (4)	5713 (4)	5887 (4)	56 (1)
C(8)	6662 (4)	4514 (4)	5173 (3)	53 (1)
N(6)	7787 (3)	4909 (3)	4769 (2)	40 (1)
C(9)	8093 (4)	8078 (4)	7182 (4)	56 (1)
C(10)	9504 (4)	9253 (4)	7749 (4)	54 (1)
N(7)	10299 (3)	9192 (3)	7022 (2)	38 (1)
C(11)	8431 (5)	6406 (5)	7739 (4)	61 (1)
C(12)	9322 (6)	5855 (5)	7678 (4)	78 (2)
N(8)	10412 (4)	6525 (4)	7280 (3)	69 (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)	46 (1)	41 (1)	27 (1)	15 (1)	19 (1)	31 (1)
Sb(2)	38 (1)	42 (1)	45 (1)	27 (1)	20 (1)	26 (1)
Mn(1)	28 (1)	26 (1)	26 (1)	10 (1)	10 (1)	16 (1)
Mn(2)	34 (1)	33 (1)	34 (1)	13 (1)	13 (1)	18 (1)
Mn(3)	43 (1)	36 (1)	33 (1)	17 (1)	13 (1)	28 (1)
S(1)	36 (1)	30 (1)	30 (1)	13 (1)	13 (1)	14 (1)
S(2)	36 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	12 (1)	22 (1)
S(3)	92 (1)	28 (1)	25 (1)	9 (1)	-5 (1)	22 (1)
S(4)	60 (1)	119 (1)	38 (1)	8 (1)	18 (1)	62 (1)
S(5)	37 (1)	39 (1)	29 (1)	13 (1)	11 (1)	28 (1)
S(6)	36 (1)	41 (1)	43 (1)	19 (1)	16 (1)	29 (1)
N(1)	34 (1)	47 (2)	45 (2)	25 (1)	18 (1)	15 (1)
C(1)	58 (4)	58 (4)	50 (4)	39 (4)	39 (4)	45 (4)
C(2)	61 (5)	48 (4)	33 (4)	26 (3)	27 (4)	40 (4)
C(1')	56 (5)	50 (4)	46 (4)	32 (3)	33 (4)	36 (4)
C(2')	61 (5)	55 (5)	30 (3)	21 (4)	19 (3)	38 (4)
N(2)	48 (2)	45 (2)	29 (1)	3 (1)	3 (1)	35 (1)
C(3)	56 (3)	65 (3)	88 (3)	-5 (2)	45 (2)	25 (2)
C(4)	61 (2)	46 (2)	56 (2)	12 (2)	31 (2)	32 (2)
N(3)	74 (2)	39 (2)	61 (2)	29 (1)	41 (2)	38 (2)
C(5)	35 (2)	41 (2)	97 (3)	28 (2)	27 (2)	13 (2)
C(6)	32 (2)	57 (2)	72 (3)	-11 (2)	3 (2)	17 (2)
N(4)	47 (2)	48 (2)	40 (2)	4 (1)	1 (1)	33 (1)
N(5)	40 (2)	44 (2)	44 (2)	11 (1)	19 (1)	14 (1)
C(7)	36 (2)	54 (2)	63 (2)	15 (2)	17 (2)	17 (2)
C(8)	41 (2)	44 (2)	50 (2)	14 (2)	6 (2)	10 (2)
N(6)	50 (2)	32 (1)	37 (1)	14 (1)	8 (1)	25 (1)
C(9)	54 (2)	58 (2)	60 (2)	14 (2)	26 (2)	36 (2)
C(10)	69 (3)	45 (2)	62 (2)	21 (2)	33 (2)	38 (2)
N(7)	41 (1)	38 (1)	38 (1)	16 (1)	15 (1)	22 (1)
C(11)	68 (3)	66 (3)	56 (2)	31 (2)	30 (2)	32 (2)
C(12)	136 (5)	82 (3)	61 (3)	51 (3)	52 (3)	74 (4)
N(8)	48 (2)	89 (3)	77 (2)	56 (2)	11 (2)	34 (2)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	3657	7969	3837	50
H(1B)	4730	9511	4185	50
H(2'A)	5127	7355	3291	46
H(2'B)	5912	8423	4582	46
H(1'A)	3965	7838	3874	50
H(1'B)	4389	7143	2964	50
H(2A)	6032	9870	4566	53
H(2B)	6334	8720	4616	53
H(1N2)	7298	9120	3426	49
H(2N2)	7017	10181	3881	49
H(3A)	3221	9575	3291	92
H(3B)	2853	9346	1976	92
H(4A)	4524	11566	3030	64
H(4B)	5448	11173	3755	64
H(1N3)	6268	11555	2451	59
H(2N3)	4936	10899	1522	59
H(5A)	1860	6947	1874	72
H(5B)	2799	6417	1576	72
H(6A)	1535	6221	-133	81
H(6B)	1745	7661	406	81
H(1N4)	3271	8288	-240	57
H(2N4)	3311	7056	-445	57
H(7A)	6399	6105	5381	67
H(7B)	6038	5420	6254	67
H(8A)	6722	3987	5630	64
H(8B)	5800	3945	4508	64
H(1N6)	7465	4806	4025	48
H(2N6)	8098	4344	4789	48
H(9A)	7603	8161	6516	67
H(9B)	7635	8076	7721	67
H(10A)	9942	9269	8495	64
H(10B)	9489	10083	7887	64
H(1N7)	11178	9579	7490	46
H(2N7)	10268	9682	6594	46
H(11A)	7606	5737	7776	74
H(11B)	8893	7204	8455	74
H(12A)	9738	5903	8444	93
H(12B)	8755	4904	7161	93
H(1N8)	10701	5968	7020	83
H(2N8)	11126	7284	7869	83

Tab. 5 Geometrieparameter [Mn(tren)]₄Mn₂Sb₄S₁₂

Bindungsabstände [Å]

Sb(1)	-	S(1)	2.433 (1)	Sb(1)	-	S(2)	2.422 (1)
Sb(1)	-	S(3) ^a	2.409 (2)	Sb(2)	-	S(4)	2.379 (2)
Sb(2)	-	S(5)	2.427 (1)	Sb(2)	-	S(6)	2.413 (1)
Mn(1)	-	S(1)	2.500 (1)	Mn(1)	-	S(2)	2.669 (1)
Mn(2)	-	S(5)	2.789 (1)	Mn(2)	-	S(6)	2.492 (1)
Mn(3)	-	S(2)	2.447 (1)	Mn(3)	-	S(3)	2.412 (1)
Mn(3)	-	S(4)	2.440 (1)	Mn(3)	-	S(5)	2.533 (2)
Mn(1)	-	N(1)	2.346 (3)	Mn(1)	-	N(2)	2.264 (3)
Mn(1)	-	N(3)	2.262 (3)	Mn(1)	-	N(4)	2.269 (3)
Mn(2)	-	N(5)	2.347 (3)	Mn(2)	-	N(6)	2.246 (3)
Mn(2)	-	N(7)	2.275 (3)	Mn(2)	-	N(8)	2.292 (3)
N(1)	-	C(1)	1.448 (7)	N(1)	-	C(3)	1.457 (6)
N(1)	-	C(5)	1.480 (5)	N(1)	-	C(1')	1.569 (8)
N(2)	-	C(2)	1.630 (8)	N(2)	-	C(2')	1.331 (8)
N(3)	-	C(4)	1.445 (5)	N(4)	-	C(6)	1.450 (6)
N(5)	-	C(11)	1.427 (5)	N(5)	-	C(7)	1.477 (5)
N(5)	-	C(9)	1.493 (5)	N(6)	-	C(8)	1.461 (5)
N(7)	-	C(10)	1.477 (5)	N(8)	-	C(12)	1.465 (6)
C(1)	-	C(2)	1.50 (1)	C(1')	-	C(2')	1.50 (1)
C(3)	-	C(4)	1.492 (6)	C(5)	-	C(6)	1.497 (7)
C(7)	-	C(8)	1.483 (6)	C(9)	-	C(10)	1.472 (6)
C(11)	-	C(12)	1.469 (7)				

Symmetrie code a : 1-x, 1-y, -z

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	95.39 (4)	S(1) - Sb(1) - S(3) ^a	99.24 (5)
S(2) - Sb(1) - S(3) ^a	100.04 (4)	S(4) - Sb(2) - S(5)	95.74 (5)
S(4) - Sb(2) - S(6)	106.65 (5)	S(5) - Sb(2) - S(6)	97.10 (3)
S(1) - Mn(1) - S(2)	87.96 (4)	S(2) - Mn(3) - S(3)	108.09 (5)
S(2) - Mn(3) - S(4)	122.76 (4)	S(2) - Mn(3) - S(5)	109.08 (4)
S(3) - Mn(3) - S(5)	111.62 (5)	S(3) - Mn(3) - S(4)	112.50 (6)
S(4) - Mn(3) - S(5)	91.59 (5)	S(5) - Mn(2) - S(6)	86.60 (3)
Sb(1) - S(1) - Mn(1)	89.27 (4)	Sb(1) - S(2) - Mn(1)	85.67 (3)
Sb(1) - S(2) - Mn(3)	99.20 (3)	Sb(1) - S(3) - Mn(3)	101.88 (6)
Sb(2) - S(4) - Mn(3)	87.55 (5)	Sb(2) - S(5) - Mn(2)	84.18 (3)
Sb(2) - S(5) - Mn(3)	84.45 (5)	Sb(2) - S(6) - Mn(2)	91.24 (3)
Mn(1) - S(2) - Mn(3)	130.92 (5)	Mn(2) - S(5) - Mn(3)	119.94 (4)
N(1) - Mn(1) - N(2)	75.7 (1)	N(1) - Mn(1) - N(3)	75.8 (1)
N(1) - Mn(1) - N(4)	74.8 (1)	N(2) - Mn(1) - N(3)	92.8 (1)
N(2) - Mn(1) - N(4)	146.9 (1)	N(3) - Mn(1) - N(4)	94.4 (1)
N(5) - Mn(2) - N(6)	76.1 (1)	N(5) - Mn(2) - N(8)	76.4 (1)
N(5) - Mn(2) - N(7)	75.2 (1)	N(6) - Mn(2) - N(7)	147.9 (1)
N(6) - Mn(2) - N(8)	93.4 (1)	N(7) - Mn(2) - N(8)	93.6 (1)
N(1) - Mn(1) - S(1)	170.20 (8)	N(1) - Mn(1) - S(2)	99.61 (8)
N(2) - Mn(1) - S(1)	111.55 (9)	N(2) - Mn(1) - S(2)	84.01 (8)
N(3) - Mn(1) - S(1)	96.81 (8)	N(3) - Mn(1) - S(2)	175.00 (8)
N(4) - Mn(1) - S(1)	99.65 (9)	N(4) - Mn(1) - S(2)	86.30 (9)
N(5) - Mn(2) - S(6)	175.27 (9)	N(5) - Mn(2) - S(5)	97.90 (9)
N(6) - Mn(2) - S(5)	85.52 (8)	N(6) - Mn(2) - S(6)	102.94 (9)
N(7) - Mn(2) - S(5)	84.46 (8)	N(7) - Mn(2) - S(6)	106.78 (8)
N(8) - Mn(2) - S(5)	174.3 (1)	N(8) - Mn(2) - S(6)	99.1 (1)
C(1) - N(1) - Mn(1)	114.4 (3)	C(1') - N(1) - Mn(1)	98.8 (3)
C(2) - N(2) - Mn(1)	103.7 (3)	C(2') - N(2) - Mn(1)	117.1 (4)
C(3) - N(1) - Mn(1)	108.1 (2)	C(4) - N(3) - Mn(1)	111.9 (2)
C(5) - N(1) - Mn(1)	104.4 (2)	C(6) - N(4) - Mn(1)	114.9 (2)
C(7) - N(5) - Mn(2)	104.2 (2)	C(8) - N(6) - Mn(2)	114.3 (2)
C(9) - N(5) - Mn(2)	106.2 (2)	C(10) - N(7) - Mn(2)	114.0 (2)
C(11) - N(5) - Mn(2)	111.1 (3)	C(12) - N(8) - Mn(2)	107.8 (3)
N(1) - C(1) - C(2)	107.7 (5)	N(1) - C(1') - C(2')	111.3 (5)
N(1) - C(3) - C(4)	113.5 (3)	N(1) - C(5) - C(6)	112.4 (3)
N(2) - C(2) - C(1)	108.4 (5)	N(2) - C(2') - C(1')	109.6 (6)
N(3) - C(4) - C(3)	110.0 (3)	N(4) - C(6) - C(5)	111.9 (3)
N(5) - C(7) - C(8)	113.4 (3)	N(5) - C(9) - C(10)	111.9 (3)
N(5) - C(11) - C(12)	115.1 (4)	N(6) - C(8) - C(7)	111.6 (3)
N(7) - C(10) - C(9)	111.0 (3)	N(8) - C(12) - C(11)	116.2 (4)
C(1) - N(1) - C(3)	98.9 (4)	C(1) - N(1) - C(5)	119.0 (4)
C(1) - N(1) - C(1')	30.1 (3)	C(3) - N(1) - C(5)	111.8 (3)
C(3) - N(1) - C(1')	128.9 (4)	C(5) - N(1) - C(1')	102.0 (4)
C(7) - N(5) - C(9)	108.8 (3)	C(7) - N(5) - C(11)	113.4 (3)
C(9) - N(5) - C(11)	112.5 (3)		

Symmetrie code a : 1-x, 1-y, -z

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
H1N2_a	0.900	2.666	143.15	3.429	S1
N2-H2N2_a	0.900	2.615	161.88	3.481	S2 [-x+2, -y+2, -z+1]
N3-H2N3	0.900	2.711	165.69	3.590	S6 [-x+1, -y+2, -z]
N4-H1N4	0.900	2.734	159.02	3.589	S6 [-x+1, -y+2, -z]
N4-H2N4	0.900	2.886	147.45	3.676	S5 [-x+1, -y+1, -z]
N6-H1N6	0.900	2.610	152.15	3.431	S5
N6-H2N6	0.900	2.479	169.02	3.367	S2 [-x+2, -y+1, -z+1]
N7-H1N7	0.900	2.633	151.14	3.449	S6 [-x+2, -y+2, -z+1]

10.5 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$
Formel:	$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Kristalle
Kristallformat:	1.5 mm · 0.5 mm · 0.5
Molekulargewicht:	1319.45 g/mol
Raumgruppe:	P-1 IT.-Nr.: 2
Berechnete Dichte:	2.439 g/cm ³
F(000):	628
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 8.420 (2) Å
	b = 9.900 (2) Å
	c = 11.430 (2) Å
	α = 101.11 (3) °
	β = 105.27 (3) °
	γ = 91.76 (3) °
	V = 898.6 (3) Å ³
	Z = 1

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -11 $\leq h \leq 10$ -13 $\leq k \leq 13$ -15 $\leq l \leq 15$
Messbereich in Phi:	0-220° (367 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	2 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1119 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	7625 gemessene Reflexe 3611 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3611 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3434 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	118.14
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0430$

Absorptionskorrektur:	keine Äquivalente; wegen Verzwilligung kein Psi-scan möglich	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6C-, 4N-, 2Mn-, 2Sb-, 5S-Atome 18Atome, 191 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	18.9	
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 [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $C_{N-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	0.002318	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0206 \cdot P)^2 + 0.4322 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.02 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.53 e-/\AA^3 min.: -0.69 e-/\AA^3	
R1 für 3434 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0202
R1 für alle 3611 Reflexe		= 0.0221
wR2 für 3434 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0515
wR2 für alle 3611 Reflexe		= 0.0526
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.108
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.108
Restraints		0

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	5778 (1)	6146 (1)	6989 (1)	21 (1)
Sb(2)	8451 (1)	7826 (1)	5119 (1)	26 (1)
Mn(1)	7044 (1)	3555 (1)	8699 (1)	24 (1)
Mn(2)	8457 (1)	4151 (1)	5318 (1)	26 (1)
S(1)	6612 (1)	6048 (1)	9141 (1)	29 (1)
S(2)	6116 (1)	3762 (1)	6172 (1)	22 (1)
S(3)	8624 (1)	6894 (1)	6997 (1)	29 (1)
S(4)	8397 (1)	5575 (1)	3730 (1)	23 (1)
S(5)	11342 (1)	8309 (1)	5563 (1)	37 (1)
N(1)	7300 (3)	1191 (2)	8456 (3)	35 (1)
C(1)	5674 (6)	521 (5)	7560 (6)	37 (1)
C(2)	4226 (6)	1112 (4)	8009 (5)	34 (1)
C(1')	5753 (18)	390 (13)	8159 (18)	40 (4)
C(2')	4476 (19)	1120 (13)	7456 (16)	40 (3)
N(2)	4440 (3)	2612 (2)	8234 (2)	29 (1)
C(3)	8577 (4)	930 (3)	7778 (4)	44 (1)
C(4)	10081 (4)	1916 (3)	8338 (4)	48 (1)
N(3)	9666 (3)	3368 (3)	8550 (3)	34 (1)
C(5)	7808 (5)	862 (4)	9698 (4)	54 (1)
C(6)	7216 (5)	1814 (3)	10684 (4)	44 (1)
N(4)	7643 (4)	3260 (3)	10697 (3)	41 (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)	23 (1)	23 (1)	18 (1)	5 (1)	7 (1)	7 (1)
Sb(2)	28 (1)	22 (1)	30 (1)	5 (1)	11 (1)	5 (1)
Mn(1)	21 (1)	19 (1)	30 (1)	5 (1)	3 (1)	2 (1)
Mn(2)	20 (1)	35 (1)	28 (1)	11 (1)	10 (1)	4 (1)
S(1)	46 (1)	25 (1)	16 (1)	2 (1)	9 (1)	9 (1)
S(2)	25 (1)	22 (1)	21 (1)	2 (1)	9 (1)	0 (1)
S(3)	26 (1)	33 (1)	27 (1)	5 (1)	9 (1)	-1 (1)
S(4)	23 (1)	26 (1)	19 (1)	3 (1)	5 (1)	4 (1)
S(5)	31 (1)	30 (1)	48 (1)	1 (1)	16 (1)	-7 (1)
N(1)	27 (1)	22 (1)	55 (2)	3 (1)	10 (1)	4 (1)
C(1)	33 (3)	27 (2)	38 (3)	-7 (2)	0 (2)	-3 (2)
C(2)	27 (2)	34 (2)	39 (3)	5 (2)	7 (2)	-5 (1)
C(1')	31 (8)	21 (5)	45 (9)	3 (6)	-23 (7)	-5 (4)
C(2')	39 (9)	28 (5)	35 (8)	-7 (5)	-8 (6)	-10 (5)
N(2)	25 (1)	34 (1)	29 (1)	9 (1)	5 (1)	3 (1)
C(3)	43 (2)	33 (1)	50 (2)	-5 (1)	14 (2)	12 (1)
C(4)	32 (2)	51 (2)	64 (2)	11 (2)	20 (2)	15 (1)
N(3)	27 (1)	42 (1)	34 (1)	13 (1)	7 (1)	2 (1)
C(5)	66 (3)	40 (2)	74 (3)	33 (2)	33 (2)	25 (2)
C(6)	49 (2)	48 (2)	45 (2)	27 (2)	15 (2)	8 (1)
N(4)	47 (2)	41 (1)	29 (1)	9 (1)	2 (1)	2 (1)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	5623	-470	7504	44
H(1B)	5600	694	6741	44
H(2A)	3191	775	7387	41
H(2B)	4197	820	8767	41
H(1'A)	5495	268	8913	48
H(1'B)	5806	-515	7669	48
H(2'A)	3407	609	7267	48
H(2'B)	4703	1189	6679	48
H(1N2)	4011	2957	8861	35
H(2N2)	3846	2883	7554	35
H(3A)	8113	1004	6923	52
H(3B)	8890	-5	7777	52
H(4A)	10682	1706	9121	57
H(4B)	10797	1801	7791	57
H(1N3)	9791	3747	7921	41
H(2N3)	10376	3846	9253	41
H(5A)	9005	904	9965	64
H(5B)	7389	-79	9639	64
H(6A)	6027	1649	10514	53
H(6B)	7724	1615	11492	53
H(1N4)	8726	3487	11073	49
H(2N4)	7062	3812	11119	49

Tab. 5 Geometrieparameter [Mn(tren)]₂Mn₂Sb₄S₁₀

Bindungsabstände [Å]

Sb(1)	-	S(1)	2.3962	(9)	Sb(1)	-	S(2)	2.4196	(9)
Sb(1)	-	S(3)	2.4831	(9)	Sb(2)	-	S(3)	2.4673	(9)
Sb(2)	-	S(4)	2.466	(1)	Sb(2)	-	S(5)	2.365	(1)
Mn(1)	-	N(1)	2.326	(2)	Mn(1)	-	N(2)	2.243	(2)
Mn(1)	-	N(3)	2.269	(2)	Mn(1)	-	N(4)	2.284	(3)
Mn(1)	-	S(1)	2.4805	(9)	Mn(1)	-	S(2)	2.836	(1)
Mn(2)	-	S(2)	2.4693	(9)	Mn(2)	-	S(4)	2.4953	(9)
Mn(2)	-	S(4) ^a	2.569	(1)	Mn(2)	-	S(5) ^a	2.478	(1)
N(1)	-	C(1)	1.519	(6)	N(1)	-	C(1')	1.43	(1)
N(1)	-	C(3)	1.485	(4)	N(1)	-	C(5)	1.474	(5)
N(2)	-	C(2)	1.455	(5)	N(2)	-	C(2')	1.58	(1)
N(3)	-	C(4)	1.479	(4)	N(4)	-	C(6)	1.462	(4)
C(1)	-	C(2)	1.533	(6)	C(1')	-	C(2')	1.46	(2)
C(3)	-	C(4)	1.491	(5)	C(5)	-	C(6)	1.524	(5)

Sek. Kontakte:

Sb(1)	-	S(2) ^b	3.565	(1)
Sb(1)	-	S(4) ^b	3.676	(1)
Sb(2)	-	S(2) ^b	3.897	(2)

Symmetrie Code a: 2-x, 1-y, 1-z
 b: 1-x, 1-y, 1-z

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	97.19 (4)	S(1) - Sb(1) - S(3)	92.72 (4)
S(2) - Sb(1) - S(3)	91.73 (4)	S(3) - Sb(2) - S(4)	95.87 (3)
S(3) - Sb(2) - S(5)	94.26 (4)	S(4) - Sb(2) - S(5)	94.17 (4)
N(1) - Mn(1) - N(2)	75.71 (9)	N(1) - Mn(1) - N(3)	76.88 (9)
N(1) - Mn(1) - N(4)	77.9 (1)	N(2) - Mn(1) - N(3)	149.11 (9)
N(2) - Mn(1) - N(4)	93.2 (1)	N(3) - Mn(1) - N(4)	94.8 (1)
N(1) - Mn(1) - S(1)	173.47 (7)	N(1) - Mn(1) - S(2)	99.52 (8)
N(2) - Mn(1) - S(1)	100.69 (7)	N(2) - Mn(1) - S(2)	83.03 (7)
N(3) - Mn(1) - S(1)	107.86 (7)	N(3) - Mn(1) - S(2)	87.70 (8)
N(4) - Mn(1) - S(1)	97.04 (8)	N(4) - Mn(1) - S(2)	175.84 (8)
Sb(1) - S(3) - Sb(2)	108.17 (4)		
Sb(1) - S(1) - Mn(1)	93.12 (4)	Sb(1) - S(2) - Mn(1)	84.34 (4)
Sb(1) - S(2) - Mn(2)	98.53 (3)	Sb(2) - S(4) - Mn(2)	96.09 (3)
Sb(2) - S(4) - Mn(2) ^a	84.58 (4)	Sb(2) - S(5) - Mn(2) ^a	88.76 (4)
Mn(1) - S(2) - Mn(2)	114.53 (4)	Mn(2) - S(4) - Mn(2) ^a	83.20 (4)
S(1) - Mn(1) - S(2)	85.32 (4)	S(2) - Mn(2) - S(4)	124.17 (3)
S(2) - Mn(2) - S(4) ^a	132.69 (3)	S(2) - Mn(2) - S(5) ^a	96.65 (4)
S(4) - Mn(2) - S(4) ^a	96.80 (4)	S(4) - Mn(2) - S(5) ^a	110.22 (3)
S(4) ^a - Mn(2) - S(5) ^a	89.02 (4)		
C(1') - N(1) - C(5)	91.7 (8)	C(1') - N(1) - C(3)	125.2 (8)
C(5) - N(1) - C(3)	112.4 (3)	C(6) - N(4) - Mn(1)	108.7 (2)
C(5) - N(1) - C(1)	119.0 (3)	C(3) - N(1) - C(1)	106.3 (3)
C(1') - N(1) - Mn(1)	113.2 (6)	C(5) - N(1) - Mn(1)	108.1 (2)
C(3) - N(1) - Mn(1)	104.9 (2)	C(1) - N(1) - Mn(1)	104.9 (2)
N(1) - C(1) - C(2)	109.9 (4)	N(2) - C(2) - C(1)	108.7 (3)
N(1) - C(1') - C(2')	108 (1)	C(1') - C(2') - N(2)	110 (1)
C(2) - N(2) - Mn(1)	116.2 (2)	C(2') - N(2) - Mn(1)	104.2 (6)
N(1) - C(3) - C(4)	112.5 (3)	N(3) - C(4) - C(3)	112.0 (3)
C(4) - N(3) - Mn(1)	112.4 (2)	N(1) - C(5) - C(6)	114.6 (2)
N(4) - C(6) - C(5)	110.5 (3)		

Symmetrie Code **a: 2-x, 1-y, 1-z**

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H1N2_a	0.900	2.501	168.84	3.388	S1 [-x+1, -y+1, -z+2]
N2-H2N2_a	0.900	2.762	155.29	3.600	S4 [-x+1, -y+1, -z+1]
N3-H1N3	0.900	2.877	153.56	3.705	S4 [-x+2, -y+1, -z+1]
N3-H2N3	0.900	2.696	145.16	3.473	S1 [-x+2, -y+1, -z+2]
N4-H1N4	0.900	2.787	144.72	3.560	S3 [-x+2, -y+1, -z+2]
N4-H2N4	0.900				

10.6 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]\text{Sb}_2\text{S}_4$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Mn}(\text{tren})\text{Sb}_2\text{S}_4]_n$
Formel:	$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)\text{Sb}_2\text{S}_4]_n$
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Kristalle
Kristallformat:	2.5 mm · 2.5 mm · 2.5 mm
Molekulargewicht:	572.92 g/mol
Raumgruppe:	C2/c IT.-Nr.: 15
Berechnete Dichte:	2.276 g/cm ³
F(000):	2184
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$
	a = 23.458 (5) Å
	b = 8.856 (2) Å
	c = 19.168 (4) Å
	α = 90 °
	β = 122.86 (3) °
	γ = 90 °
	V = 3345 (1) Å ³
	Z = 8

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$6^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ -29 $\leq h \leq$ 29 -11 $\leq k \leq$ 10 -24 $\leq l \leq$ 24
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	5 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	65 mm
Indizierung:	763 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	7175 gemessene Reflexe 1841 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1841 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1673 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	43.16
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0472$

Absorptionskorrektur:	Psi-scan : $\mu = 4.44 \text{ mm}^{-1}$; $T_{\text{min}} = 0.4916$, $T_{\text{max}} = 0.5683$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6C-, 4N-, Mn-, 2Sb-, 4S-Atome 18HAtome, 162 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	11.4	
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 [$U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $C_{\text{N-H}}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0283P)^2 + 5.9351P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.44 e-/\AA^3 min.: -0.52 e-/\AA^3	
R1 für 1673 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0220
R1 für alle 1841 Reflexe		= 0.0260
wR2 für 1673 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0556
wR2 für alle 1841 Reflexe		= 0.0574
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.087
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.087
Restraints		0

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

	X		Y		Z		U_{eq}
Mn	1784	(1)	5136	(10)	2507	(1)	21 (1)
Sb(1)	1046	(1)	5224	(1)	353	(1)	21 (1)
Sb(2)	-25	(1)	8559	(1)	649	(1)	31 (1)
S(1)	497	(1)	5560	(1)	1100	(1)	23 (1)
S(2)	2195	(1)	5392	(1)	1572	(1)	28 (1)
S(3)	1141	(1)	2406	(1)	382	(1)	29 (1)
S(4)	-487	(3)	11286	(5)	133	(4)	51 (1)
S(4')	-481	(16)	11400	(40)	216	(14)	10 (4)
N(1)	1472	(2)	4810	(30)	3481	(3)	37 (4)
C(1)	1228	(11)	3270	(30)	3441	(19)	74 (11)
C(1')	926	(8)	3611	(19)	3104	(11)	36 (4)
C(2)	889	(5)	2636	(12)	2625	(6)	79 (3)
N(2)	1344	(3)	2645	(5)	2311	(4)	37 (1)
C(3)	2115	(3)	4860	(20)	4308	(4)	73 (3)
C(4)	2691	(3)	4168	(11)	4379	(4)	63 (2)
N(3)	2756	(2)	4371	(5)	3676	(3)	36 (1)
C(5)	1079	(7)	6199	(15)	3382	(8)	52 (4)
C(6)	1367	(5)	7627	(10)	3285	(7)	68 (2)
N(4)	1669	(3)	7443	(5)	2804	(4)	42 (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
Mn	27 (1)	11 (3)	26 (1)	-1 (1)	15 (1)	0 (1)
Sb(1)	24 (1)	16 (1)	23 (1)	1 (1)	13 (1)	-1 (1)
Sb(2)	27 (1)	20 (1)	34 (1)	-5 (1)	8 (1)	1 (1)
S(1)	21 (1)	23 (1)	21 (1)	2 (1)	10 (1)	4 (1)
S(2)	19 (1)	32 (1)	31 (1)	1 (1)	13 (1)	-5 (1)
S(3)	23 (1)	17 (1)	39 (1)	1 (1)	12 (1)	2 (1)
S(4)	49 (2)	17 (1)	108 (3)	8 (1)	56 (2)	7 (1)
N(1)	38 (2)	44 (13)	38 (2)	6 (3)	27 (2)	7 (4)
C(1)	34 (9)	110 (20)	89 (18)	73 (18)	43 (11)	20 (11)
C(2)	78 (6)	99 (7)	70 (6)	-13 (5)	47 (5)	-54 (5)
N(2)	36 (3)	31 (2)	35 (3)	9 (2)	14 (2)	4 (2)
C(3)	75 (4)	108 (8)	35 (3)	35 (6)	30 (3)	60 (7)
C(4)	32 (3)	124 (6)	26 (3)	4 (3)	11 (2)	-4 (3)
N(3)	26 (2)	43 (2)	32 (2)	-1 (2)	11 (2)	-3 (2)
C(5)	42 (6)	93 (9)	29 (5)	26 (6)	25 (4)	35 (6)
C(6)	73 (6)	49 (4)	101 (8)	-26 (4)	60 (6)	-5 (4)
N(4)	48 (3)	31 (2)	43 (4)	-4 (2)	21 (3)	-8 (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(1N2)	1112	2396	1769	44
H(2N2)	1684	1976	2594	44
H(1N3)	2889	3492	3572	43
H(2N3)	3082	5059	3809	43
H(1N4)	2081	7879	3084	51
H(2N4)	1414	7953	2324	51
H(1A)	2676	3094	4466	76
H(1B)	3096	4569	4869	76
H(1'A)	952	3083	3564	43
H(1'B)	495	4140	2816	43
H(2A)	2225	5907	4471	87
H(2B)	2038	4376	4704	87
H(3A)	1009	8376	3018	81
H(3B)	1709	8007	3832	81
H(4A)	1047	6298	3864	62
H(4B)	622	6077	2900	62
H(5A)	1610	2637	3817	89
H(5B)	918	3284	3628	89
H(6A)	483	3215	2254	95
H(6B)	754	1608	2640	95

Tab. 5 Geometrieparameter [Mn(tren)Sb₂S₄]_n

Bindungsabstände [Å]

Mn	-	N(1)	2.363	(5)	Mn	-	N(2)	2.377	(9)
Mn	-	N(3)	2.265	(5)	Mn	-	N(4)	2.18	(1)
Mn	-	S(1)	2.774	(2)	Mn	-	S(2)	2.464	(2)
Sb(1)	-	S(1)	2.407	(1)	Sb(1)	-	S(2)	2.432	(2)
Sb(1)	-	S(3)	2.504	(1)	Sb(2)	-	S(1)	2.856	(1)
Sb(2)	-	S(3) ^a	2.423	(2)	Sb(2)	-	S(4)	2.611	(4)
Sb(2)	-	S(4) ^b	2.379	(5)					
N(1)	-	C(1)	1.46	(4)	N(1)	-	C(1')	1.51	(2)
N(1)	-	C(3)	1.482	(8)	N(1)	-	C(5)	1.49	(3)
N(2)	-	C(2)	1.48	(1)	N(3)	-	C(4)	1.446	(8)
N(4)	-	C(6)	1.45	(1)					
C(1)	-	C(2)	1.43	(4)	C(1')	-	C(2)	1.23	(2)
C(3)	-	C(4)	1.42	(1)	C(5)	-	C(6)	1.49	(2)

Sek. Kontakte:

Sb(1) – S(1) ^a	3.225	(2)
Sb(1) – S(4) ^b	3.288	(5)

Symmetrie Code a: -x,-y+1,-z
 b: -x,-y+2,-z

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	95.34	(4)	S(1) - Sb(1) - S(3)	100.39	(4)
S(1) - Sb(2) - S(3) ^a	90.87	(4)	S(1) - Sb(2) - S(4)	175.1	(1)
S(1) - Sb(2) - S(4) ^b	87.9	(1)	S(2) - Sb(1) - S(3)	90.03	(4)
S(4) - Sb(2) - S(3) ^a	88.6	(1)	S(4) - Sb(2) - S(4) ^b	87.5	(2)
S(3) ^c - Sb(2) - S(4) ^b	101.5	(2)			
Sb(1) - S(1) - Sb(2)	102.40	(4)	Sb(1) - S(3) - Sb(2) ^a	106.83	(4)
Sb(2) - S(4) - Sb(2) ^b	92.6	(2)			
Sb(1) - S(1) - Mn	84.87	(4)	Sb(1) - S(2) - Mn	91.49	(4)
Sb(2) - S(1) - Mn	118.8	(2)			
S(1) - Mn - S(2)	85.91	(6)			
N(1) - Mn - N(2)	73.6	(7)	N(1) - Mn - N(3)	76.0	(3)
N(1) - Mn - N(4)	76.9	(7)	N(2) - Mn - N(3)	89.8	(3)
N(2) - Mn - N(4)	143.9	(2)	N(3) - Mn - N(4)	102.9	(3)
N(1) - Mn - S(1)	98.3	(1)	N(1) - Mn - S(2)	175.6	(3)
N(2) - Mn - S(1)	79.7	(2)	N(2) - Mn - S(2)	106.1	(3)
N(3) - Mn - S(1)	169.2	(4)	N(3) - Mn - S(2)	99.6	(1)
N(4) - Mn - S(1)	84.4	(2)	N(4) - Mn - S(2)	104.9	(3)
C(1) - N(1) - C(3)	103	(2)	C(1) - N(1) - C(5)	124	(1)
C(3) - N(1) - C(5)	108	(2)	C(1) - N(1) - Mn	111	(2)
C(3) - N(1) - Mn	105.7	(4)	C(5) - N(1) - Mn	104	(1)
C(2) - C(1) - N(1)	113	(2)	C(1) - C(2) - N(2)	110	(1)
C(2) - N(2) - Mn	106.7	(5)	C(4) - C(3) - N(1)	116.9	(9)
C(3) - C(4) - N(3)	115.6	(6)	C(4) - N(3) - Mn	113.6	(3)
N(1) - C(5) - C(6)	115	(1)	N(4) - C(6) - C(5)	113.3	(7)
C(6) - N(4) - Mn	116.5	(4)			

Symmetrie Code**a: -x,-y+1,-z****b: -x,-y+2,-z****c: x,y-1,z**

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H1N2	0.900	2.697	144.43	3.469	S3
N2-H2N2	0.900	2.623	170.39	3.514	S2 [-x+1/2, y-1/2, -z+1/2]
N3-H1N3	0.900	2.756	150.37	3.566	S2 [-x+1/2, y-1/2, -z+1/2]
N3-H2N3	0.900	2.642	155.26	3.480	S3 [-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]
N4-H1N4	0.900	2.656	147.43	3.449	S2 [-x+1/2, y+1/2, -z+1/2]
N4-H2N4	0.900				

10.7 Meßprotokoll von $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{Sb}_4\text{S}_7$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Zn}(\text{tren})\text{Sb}_4\text{S}_7]_n$
Formel:	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)\text{Sb}_4\text{S}_7$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Nadeln
Kristallformat:	2 mm · 2 mm · 3 mm
Molekulargewicht:	923.03 g/mol
Raumgruppe:	$P2_1/n$ IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	2.793 g/cm ³
F(000):	1712
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 152 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $22^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$
	a = 7.978 (2) Å
	b = 10.625 (2) Å
	c = 25.901 (5) Å
	β = 90.75 (3) °
	V = 2195.4 (8) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	STOE-AED-II-4-Kreisdiffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	26 Reflexe im Bereich von $24^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $0 \leq h \leq 11$ $-14 \leq k \leq 1$ $-36 \leq l \leq 36$
Messmodus:	ω - Θ -Scan
Messzeit:	Prescan: 3°/min.; Maximale Messzeit: 4 s pro Reflex
Scanbreite:	$(1.35 + 0.03 \cdot \tan \theta)^\circ$
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
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:	7388 gemessene Reflexe 347 systematische ausgelöschte Reflexe 6404 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 6404 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 4792 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	18.74
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0258$

Absorptionskorrektur:	Psi-Scan: $\mu = 6.6 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\min} = 0.3074$, $T_{\max} = 0.4475$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6C-, 4N-, 1Zn-, 4Sb-, 7S-Atome 18H-Atome, 199 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	32.18	
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 [$U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $C_{\text{N-H}}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0296 \cdot P)^2 + 2.8771 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.002 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.76 e-/\AA^3 min.: -0.92 e-/\AA^3	
R1 für $4792 F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0277
R1 für alle Reflexe		= 0.0569
wR2 für $4792 F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0639
wR2 für alle Reflexe		= 0.0696
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.051
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.051
Restraints		0

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Zn	7377 (1)	3816 (1)	5526 (1)	27 (1)
Sb(1)	7243 (1)	7271 (1)	5975 (1)	24 (1)
Sb(2)	5505 (1)	6657 (1)	7324 (1)	29 (1)
Sb(3)	1128 (1)	7939 (1)	6848 (1)	25 (1)
Sb(4)	4409 (1)	9959 (1)	7457 (1)	29 (1)
S(1)	7270 (2)	5937 (1)	5224 (1)	31 (1)
S(2)	7640 (1)	5738 (1)	6655 (1)	28 (1)
S(3)	10166 (2)	7981 (1)	5936 (1)	39 (1)
S(4)	3416 (1)	6467 (1)	6623 (1)	31 (1)
S(5)	6804 (1)	8704 (1)	7139 (1)	32 (1)
S(6)	3262 (2)	8155 (1)	7864 (1)	35 (1)
S(7)	2580 (2)	9910 (1)	6681 (1)	36 (1)
N(1)	7560 (5)	1676 (4)	5746 (2)	29 (1)
N(2)	9853 (5)	3695 (4)	5786 (2)	36 (1)
N(3)	6784 (6)	2974 (4)	4825 (2)	34 (1)
N(4)	5339 (6)	3611 (4)	6010 (2)	40 (1)
C(1)	7523 (7)	997 (4)	5251 (2)	35 (1)
C(2)	6351 (7)	1633 (5)	4866 (2)	37 (1)
C(3)	9163 (6)	1550 (5)	6025 (2)	36 (1)
C(4)	10481 (6)	2394 (5)	5804 (2)	37 (1)
C(5)	6098 (7)	1406 (5)	6071 (2)	42 (1)
C(6)	5599 (7)	2548 (5)	6369 (2)	44 (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
Zn	27 (1)	26 (1)	27 (1)	0 (1)	0 (1)	-1 (1)
Sb(1)	23 (1)	23 (1)	25 (1)	-1 (1)	-5 (1)	2 (1)
Sb(2)	31 (1)	31 (1)	26 (1)	4 (1)	-1 (1)	7 (1)
Sb(3)	21 (1)	24 (1)	30 (1)	2 (1)	0 (1)	-1 (1)
Sb(4)	29 (1)	27 (1)	32 (1)	-7 (1)	-4 (1)	2 (1)
S(1)	43 (1)	25 (1)	24 (1)	-1 (1)	-2 (1)	0 (1)
S(2)	29 (1)	30 (1)	26 (1)	1 (1)	-2 (1)	10 (1)
S(3)	28 (1)	58 (1)	31 (1)	2 (1)	-3 (1)	-12 (1)
S(4)	27 (1)	30 (1)	37 (1)	-6 (1)	-2 (1)	4 (1)
S(5)	26 (1)	34 (1)	36 (1)	-7 (1)	2 (1)	0 (1)
S(6)	40 (1)	38 (1)	27 (1)	1 (1)	8 (1)	6 (1)
S(7)	38 (1)	26 (1)	43 (1)	10 (1)	-17 (1)	-9 (1)
N(1)	29 (2)	30 (2)	28 (2)	5 (2)	1 (2)	-2 (2)
N(2)	29 (2)	40 (2)	39 (2)	0 (2)	-1 (2)	-3 (2)
N(3)	42 (2)	32 (2)	28 (2)	-1 (2)	-5 (2)	5 (2)
N(4)	39 (2)	35 (2)	46 (2)	-7 (2)	8 (2)	-3 (2)
C(1)	42 (3)	24 (2)	40 (3)	-1 (2)	-1 (2)	4 (2)
C(2)	44 (3)	31 (2)	36 (3)	-11 (2)	-8 (2)	0 (2)
C(3)	37 (3)	38 (2)	33 (2)	11 (2)	-6 (2)	2 (2)
C(4)	28 (2)	40 (3)	41 (3)	9 (2)	-6 (2)	-1 (2)
C(5)	39 (3)	33 (3)	53 (3)	11 (2)	12 (2)	-5 (2)
C(6)	44 (3)	47 (3)	40 (3)	4 (2)	18 (2)	-3 (2)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N3)	5913	3387	4680	41
H(2N3)	7664	3054	4614	41
H(1N2)	10506	4150	5576	43
H(2N2)	9932	4032	6104	43
H(1N4)	5195	4324	6192	48
H(2N4)	4405	3478	5819	48
H(1A)	7155	138	5307	42
H(1B)	8645	969	5111	42
H(2A)	6445	1234	4531	45
H(2B)	5202	1547	4979	45
H(3A)	9539	683	6007	43
H(3B)	9005	1758	6386	43
H(4A)	11489	2355	6017	44
H(4B)	10758	2116	5459	44
H(5A)	6371	729	6309	50
H(5B)	5166	1133	5854	50
H(6A)	4573	2381	6553	52
H(6B)	6469	2758	6619	52

Tab. 5 Geometrieparameter Zn(tren)Sb₄S₇

Bindungsabstände [Å]

Zn	-	S(1)	2.387	(1)					
Zn	-	N(1)	2.348	(4)	Zn	-	N(3)	2.074	(4)
Zn	-	N(2)	2.082	(4)	Zn	-	N(4)	2.078	(4)
Sb(1)	-	S(1)	2.408	(1)	Sb(1)	-	S(2)	2.418	(1)
Sb(1)	-	S(3)	2.455	(1)	Sb(2)	-	S(2)	2.634	(1)
Sb(2)	-	S(4)	2.458	(2)	Sb(2)	-	S(5)	2.460	(1)
Sb(2)	-	S(6)	2.785	(1)	Sb(3)	-	S(4)	2.479	(1)
Sb(3)	-	S(7)	2.435	(1)	Sb(3)	-	S(3) ^b	2.476	(1)
Sb(4)	-	S(5)	2.480	(1)	Sb(4)	-	S(6)	2.377	(1)
Sb(4)	-	S(7)	2.469	(1)					
N(1)	-	C(1)	1.472	(6)	N(1)	-	C(3)	1.466	(6)
N(1)	-	C(5)	1.476	(6)	N(3)	-	C(2)	1.470	(6)
N(2)	-	C(4)	1.470	(7)	N(4)	-	C(6)	1.475	(7)
C(1)	-	C(2)	1.516	(7)	C(3)	-	C(4)	1.501	(7)
C(5)	-	C(6)	1.494	(8)					

Sek. Kontakte:

Sb1 – S4:	3.605	(2) ^a
Sb1 – S5:	3.399	(1) ^a
Sb3 – S2:	3.664	(1) ^b
Sb3 – S5:	3.632	(1) ^b
Sb3 – S6:	3.125	(2) ^a
Sb4 – S2:	3.373	(2) ^c
Sb4 – S4:	3.671	(2) ^d

Symmetrie Code	a: x, y, z
	b: x-1, y, z
	c: 1.5-x, 0.5+y, 1.5-z
	d: 0.5-x, 0.5+y, 1.5-z

Bindungswinkel [°]

N(1) - Zn - N(3)	78.9 (2)	N(1) - Zn - N(2)	78.8 (2)
N(1) - Zn - N(4)	78.4 (2)	N(3) - Zn - N(2)	117.4 (2)
N(3) - Zn - N(4)	108.2 (2)	N(2) - Zn - N(4)	123.1 (2)
Zn - S(1) - Sb(1)	106.92 (5)		
Zn - N(1) - C(1)	105.2 (3)	Zn - N(1) - C(3)	105.0 (3)
Zn - N(1) - C(5)	106.2 (3)	Zn - N(3) - C(2)	113.9 (3)
Zn - N(2) - C(4)	113.0 (3)	Zn - N(4) - C(6)	110.8 (3)
S(1) - Zn - N(1)	174.6 (1)	S(1) - Zn - N(3)	96.5 (1)
S(1) - Zn - N(2)	101.2 (1)	S(1) - Zn - N(4)	105.8 (1)
Sb(1) - S(2) - Sb(2)	98.63 (4)	Sb(1) - S(3) - Sb(3) ^b	103.73 (5)
Sb(2) - S(4) - Sb(3)	105.55 (5)	Sb(2) - S(5) - Sb(4)	94.67 (4)
Sb(2) - S(6) - Sb(4)	89.10 (4)	Sb(3) - S(7) - Sb(4)	98.68 (4)
S(1) - Sb(1) - S(2)	100.93 (4)	S(1) - Sb(1) - S(3)	97.39 (5)
S(2) - Sb(1) - S(3)	97.01 (5)	S(2) - Sb(2) - S(4)	85.46 (4)
S(2) - Sb(2) - S(5)	85.48 (4)	S(2) - Sb(2) - S(6)	165.40 (4)
S(4) - Sb(2) - S(5)	102.18 (4)	S(4) - Sb(2) - S(6)	89.11 (4)
S(5) - Sb(2) - S(6)	82.43 (4)	S(4) - Sb(3) - S(3) ^a	90.37 (5)
S(4) - Sb(3) - S(7)	98.45 (5)	S(7) - Sb(3) - S(3) ^a	87.53 (5)
S(5) - Sb(4) - S(6)	90.98 (5)	S(5) - Sb(4) - S(7)	99.65 (5)
S(6) - Sb(4) - S(7)	96.75 (4)		
N(1) - C(1) - C(2)	111.0 (4)	N(1) - C(3) - C(4)	111.6 (4)
N(1) - C(5) - C(6)	110.8 (4)	N(3) - C(2) - C(1)	109.6 (4)
N(2) - C(4) - C(3)	109.5 (4)	N(4) - C(6) - C(5)	109.5 (4)
C(1) - N(1) - C(5)	113.3 (4)	C(3) - N(1) - C(1)	113.1 (4)
C(3) - N(1) - C(5)	113.1 (4)		

Symmetrie Code**a: x-1,y,z****b: x+1,y,z**

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H1N2	0.900	2.746	145.40	3.524	S1 [-x+2, -y+1, -z+1]
N3-H1N3	0.900	2.655	145.81	3.436	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N3-H2N3	0.900	2.509	148.56	3.310	S3 [-x+2, -y+1, -z+1]
N4-H1N4	0.900	2.913	157.56	3.760	S4

10.8 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl)amin})]\text{Sb}_4\text{S}_7$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Mn}(\text{tren})\text{Sb}_4\text{S}_7]_n$
Formel:	$\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)\text{Sb}_4\text{S}_7$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Nadeln
Kristallformat:	2 mm · 2 mm · 3 mm
Molekulargewicht:	912.60 g/mol
Raumgruppe:	$P2_1/n$ IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	2.741 g/cm ³
F(000):	1692
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 96 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $25^\circ \leq 2\theta \leq 39^\circ$
	a = 8.008 (2) Å
	b = 10.626 (2) Å
	c = 25.991 (5) Å
	β = 90.71 (3) °
	V = 2211.4 (8) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	CAD-4 4-Kreisdiffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	28 Reflexe im Bereich von $21^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $0 \leq h \leq 11$ $-14 \leq k \leq 4$ $-36 \leq l \leq 36$
Messmodus:	ω -Scan
Messzeit:	Prescan: 3°/min.; Maximale Messzeit: 3 s pro Reflex
Scanbreite:	$(1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
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:	9517 gemessene Reflexe 37 systematische ausgelöschte Reflexe 6436 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 6436 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 5464 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	29.85
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0141$
Absorptionskorrektur:	$\mu = 6.04 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{min}} = 0.3774$, $T_{\text{max}} = 0.4551$

Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6C-, 4N-, 1Mn-, 4Sb-, 7S-Atome 18H-Atome, 199 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	32.34	
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:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0267 * P)^2 + 0.35 * P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.004 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.63 e-/\AA^3 min.: -0.96 e-/\AA^3	
R1 für $5464 F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	= 0.0201
R1 für alle Reflexe		= 0.0302
wR2 für $5464 F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0482
wR2 für alle Reflexe		= 0.0503
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.062
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.062
Restraints		0

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Mn	7377 (1)	11111 (1)	5577 (1)	30 (1)
Sb(1)	7245 (1)	7704 (1)	5971 (1)	24 (1)
Sb(2)	5502 (1)	8441 (1)	7304 (1)	30 (1)
Sb(3)	1135 (1)	7121 (1)	6845 (1)	25 (1)
Sb(4)	4429 (1)	5136 (1)	7465 (1)	29 (1)
S(1)	7277 (1)	8982 (1)	5211 (1)	32 (1)
S(2)	7622 (1)	9318 (1)	6623 (1)	28 (1)
S(3)	10175 (1)	7026 (1)	5939 (1)	40 (1)
S(4)	3414 (1)	8584 (1)	6606 (1)	32 (1)
S(5)	6819 (1)	6387 (1)	7147 (1)	32 (1)
S(6)	3269 (1)	6951 (1)	7856 (1)	35 (1)
S(7)	2610 (1)	5154 (1)	6692 (1)	36 (1)
N(1)	7571 (3)	13294 (2)	5766 (1)	29 (1)
N(2)	10023 (3)	11337 (2)	5820 (1)	37 (1)
N(3)	6790 (3)	12032 (2)	4837 (1)	39 (1)
N(4)	5143 (3)	11471 (2)	6039 (1)	41 (1)
C(1)	9167 (4)	13464 (3)	6054 (1)	38 (1)
C(2)	10529 (3)	12661 (3)	5830 (1)	37 (1)
C(3)	7562 (4)	13984 (3)	5272 (1)	36 (1)
C(4)	6374 (4)	13373 (3)	4888 (1)	41 (1)
C(5)	6127 (4)	13637 (3)	6088 (1)	40 (1)
C(6)	5542 (4)	12527 (3)	6394 (1)	45 (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
Mn	27 (1)	27 (1)	36 (1)	-5 (1)	0 (1)	0 (1)
Sb(1)	21 (1)	23 (1)	27 (1)	1 (1)	-4 (1)	-2 (1)
Sb(2)	29 (1)	32 (1)	28 (1)	-5 (1)	0 (1)	-7 (1)
Sb(3)	19 (1)	25 (1)	33 (1)	-2 (1)	1 (1)	1 (1)
Sb(4)	27 (1)	28 (1)	33 (1)	7 (1)	-3 (1)	-2 (1)
S(1)	44 (1)	27 (1)	24 (1)	0 (1)	-1 (1)	1 (1)
S(2)	27 (1)	30 (1)	29 (1)	-2 (1)	0 (1)	-9 (1)
S(3)	27 (1)	59 (1)	33 (1)	-4 (1)	-3 (1)	13 (1)
S(4)	26 (1)	30 (1)	40 (1)	6 (1)	-3 (1)	-5 (1)
S(5)	24 (1)	36 (1)	38 (1)	7 (1)	2 (1)	1 (1)
S(6)	37 (1)	40 (1)	28 (1)	-2 (1)	8 (1)	-5 (1)
S(7)	36 (1)	26 (1)	46 (1)	-11 (1)	-16 (1)	9 (1)
N(1)	26 (1)	28 (1)	34 (1)	-4 (1)	2 (1)	-2 (1)
N(2)	29 (1)	41 (1)	40 (1)	0 (1)	1 (1)	4 (1)
N(3)	44 (1)	36 (1)	37 (1)	-2 (1)	-6 (1)	-7 (1)
N(4)	34 (1)	36 (1)	53 (2)	9 (1)	8 (1)	2 (1)
C(1)	34 (1)	42 (2)	38 (1)	-12 (1)	-4 (1)	-6 (1)
C(2)	24 (1)	44 (2)	42 (1)	-6 (1)	-2 (1)	-5 (1)
C(3)	39 (1)	30 (1)	40 (1)	0 (1)	-2 (1)	-6 (1)
C(4)	44 (2)	39 (2)	39 (2)	5 (1)	-9 (1)	0 (1)
C(5)	37 (2)	33 (1)	50 (2)	-7 (1)	12 (1)	4 (1)
C(6)	45 (2)	43 (2)	46 (2)	-1 (1)	19 (1)	9 (1)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N2)	10169	11004	6136	44
H(2N2)	10680	10912	5602	44
H(1N3)	7674	11955	4629	47
H(2N3)	5922	11631	4687	47
H(1N4)	4274	11677	5833	49
H(2N4)	4871	10779	6219	49
H(1A)	9011	13237	6412	45
H(1B)	9496	14342	6042	45
H(2A)	10762	12941	5482	44
H(2B)	11543	12752	6034	44
H(3A)	8680	13993	5133	43
H(3B)	7223	14849	5330	43
H(4A)	5233	13463	5004	49
H(4B)	6464	13785	4556	49
H(5A)	5222	13938	5869	48
H(5B)	6445	14313	6320	48
H(6A)	6407	12271	6636	53
H(6B)	4557	12754	6586	53

Tab. 5 Geometrieparameter Mn(tren)Sb₄S₇

Bindungsabstände [Å]

Mn	-	S(1)	2.4559	(9)					
Mn	-	N(4)	2.200	(3)	Mn	-	N(3)	2.204	(3)
Mn	-	N(2)	2.217	(2)	Mn	-	N(1)	2.376	(2)
Sb(1)	-	S(1)	2.3987	(7)	Sb(1)	-	S(2)	2.4262	(7)
Sb(1)	-	S(3)	2.4566	(8)	Sb(2)	-	S(2)	2.6393	(9)
Sb(2)	-	S(4)	2.457	(1)	Sb(2)	-	S(5)	2.4609	(8)
Sb(2)	-	S(6)	2.7974	(9)	Sb(3)	-	S(3)	2.4705	(9)
Sb(3)	-	S(4)	2.4820	(8)	Sb(3)	-	S(7)	2.4357	(8)
Sb(4)	-	S(5)	2.4808	(8)	Sb(4)	-	S(6)	2.3743	(9)
Sb(4)	-	S(7)	2.467	(1)					
N(1)	-	C(1)	1.484	(3)	N(1)	-	C(3)	1.479	(3)
N(1)	-	C(5)	1.481	(3)	N(2)	-	C(2)	1.464	(4)
N(3)	-	C(4)	1.470	(4)	N(4)	-	C(6)	1.484	(4)
C(1)	-	C(2)	1.508	(4)	C(3)	-	C(4)	1.517	(4)
C(5)	-	C(6)	1.501	(4)					

Sek. Kontakte:

Sb1 - S4:	3.624	(1)	^a
Sb1 - S5:	3.3816	(9)	^a
Sb3 - S2:	3.6958	(9)	^b
Sb3 - S5:	3.638	(1)	^b
Sb3 - S6:	3.121	(1)	^a
Sb4 - S2:	3.437	(1)	^c
Sb4 - S4:	3.723	(1)	^d

Symmetrie code:

- a:** x, y, z
b: x-1, y, z
c: -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
d: -x-1/2, y-1/2, -z+3/2

Bindungswinkel [°]

N(4) - Mn - N(3)	104	(1)	N(4) - Mn - N(2)	128	(1)
N(3) - Mn - N(2)	113	(1)	N(4) - Mn - N(1)	76.63	(9)
N(3) - Mn - N(1)	76.08	(9)	N(2) - Mn - N(1)	77.02	(9)
N(4) - Mn - S(1)	110.43	(7)	N(3) - Mn - S(1)	93.72	(7)
N(2) - Mn - S(1)	103.71	(7)	N(1) - Mn - S(1)	168.94	(6)
S(1) - Sb(1) - S(2)	99.95	(3)	S(1) - Sb(1) - S(3)	96.79	(4)
S(2) - Sb(1) - S(3)	96.90	(3)	S(4) - Sb(2) - S(5)	102.76	(3)
S(4) - Sb(2) - S(2)	85.40	(3)	S(5) - Sb(2) - S(2)	85.46	(3)
S(4) ^a - Sb(2) - S(6)	88.87	(3)	S(5) - Sb(2) - S(6)	82.03	(3)
S(2) - Sb(2) - S(6)	164.74	(2)	S(7) - Sb(3) - S(3) ^b	87.40	(3)
S(7) - Sb(3) - S(4)	97.88	(3)	S(3) ^b - Sb(3) - S(4)	90.45	(3)
S(6) - Sb(4) - S(7)	96.44	(3)	S(6) - Sb(4) - S(5)	90.87	(3)
S(7) - Sb(4) - S(5)	100.04	(3)	Sb(1) - S(1) - Mn	101.66	(3)
Sb(1) - S(2) - Sb(2)	98.24	(3)	Sb(1) - S(3) - Sb(3) ^c	104.00	(4)
Sb(2) - S(4) - Sb(3)	105.77	(3)	Sb(2) - S(5) - Sb(4)	94.91	(3)
Sb(4) - S(6) - Sb(2)	89.10	(3)	Sb(3) - S(7) - Sb(4)	98.97	(3)
C(3) - N(1) - C(5)	111.9	(2)	C(3) - N(1) - C(1)	111.9	(2)
C(5) - N(1) - C(1)	111.0	(2)	C(3) - N(1) - Mn	107.8	(2)
C(5) - N(1) - Mn	107.9	(2)	C(1) - N(1) - Mn	106.1	(2)
C(2) - N(2) - Mn	111.9	(2)	C(4) - N(3) - Mn	113.5	(2)
C(6) - N(4) - Mn	107.5	(2)	N(1) - C(1) - C(2)	111.0	(2)
N(2) - C(2) - C(1)	110.4	(2)	N(1) - C(3) - C(4)	110.8	(2)
N(3) - C(4) - C(3)	109.5	(2)	N(1) - C(5) - C(6)	110.9	(2)
N(4) - C(6) - C(5)	109.3	(3)			

Symmetrie Code **a:** x-1,y,z
 b: x+1,y,z

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H2N2	0.900	2.689	147.10	3.479	S1 [-x+2, -y+2, -z+1]
N3-H1N3	0.900	2.526	149.24	3.332	S3 [-x+2, -y+2, -z+1]
N3-H2N3	0.900	2.660	144.25	3.431	S1 [-x+1, -y+2, -z+1]
N4-H2N4	0.900	2.801	166.42	3.682	S4

10.9 Meßprotokoll von $[(2\text{-Aminoethyl})\text{-Bis}(2\text{-Ammoniumethyl})\text{amin}]\text{Sb}_4\text{S}_7$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$(\text{TrenH}_2)\text{Sb}_4\text{S}_7$
Formel:	$(\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4)\text{Sb}_4\text{S}_7$
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Kristalle
Kristallformat:	1.5 mm · 0.5 mm · 0.5 mm
Molekulargewicht:	859.68 g/mol
Raumgruppe:	P-1 IT.-Nr.: 2
Berechnete Dichte:	2.769 g/cm ³
F(000):	800
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4.5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 5.941 (1) Å
	b = 9.112 (2) Å
	c = 19.579 (4) Å
	α = 98.92 (3) °
	β = 98.21 (3) °
	γ = 94.32 (3) °
	V = 1031.1 (4) Å ³
	Z = 2

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$4.5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -7 $\leq h \leq$ 7 -11 $\leq k \leq$ 12 -25 $\leq l \leq$ 25
Messbereich in Phi:	0-230° (288 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	12 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	11019 gemessene Reflexe 4518 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 4518 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet 3933 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	40.83
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0651$

Absorptionskorrektur:	Psi-scan : $\mu = 5.89 \text{ mm}^{-1}$; $T_{\min} = 0.3737$, $T_{\max} = 0.4684$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6C-, 4N-, 4Sb-, 7S-Atome 20HAtome, 190 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	23.78	
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 [$U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $\text{C}_{\text{N-H}}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0532 * P)^2 + 0.00 * P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.02 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 1.40 e-/\AA^3 min.: -1.90 e-/\AA^3	
R1 für 3933 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	= 0.0318
R1 für alle 4518 Reflexe		= 0.0384
wR2 für 3933 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0842
wR2 für alle 4518 Reflexe		= 0.0874
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.025
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.025
Restraints		0

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

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	7608 (1)	5257 (1)	2684 (1)	16 (1)
Sb(2)	3132 (1)	4954 (1)	3982 (1)	14 (1)
Sb(3)	7782 (1)	2258 (1)	3934 (1)	14 (1)
Sb(4)	7241 (1)	-1294 (1)	4808 (1)	13 (1)
S(1)	7150 (2)	5055 (2)	1454 (1)	27 (1)
S(2)	7921 (2)	2579 (1)	2702 (1)	21 (1)
S(3)	3478 (2)	5304 (1)	2752 (1)	16 (1)
S(4)	7131 (2)	5651 (1)	4419 (1)	16 (1)
S(5)	3598 (2)	2200 (1)	3776 (1)	14 (1)
S(6)	7552 (2)	-504 (1)	3610 (1)	15 (1)
S(7)	3121 (2)	-1580 (1)	4581 (1)	13 (1)
N(1)	2671 (8)	9453 (5)	1099 (2)	20 (1)
C(1)	3481 (10)	8367 (6)	577 (3)	28 (1)
C(2)	2117 (12)	6858 (6)	513 (4)	37 (2)
N(2)	-311 (10)	6970 (6)	344 (3)	38 (1)
C(3)	3188 (10)	10989 (6)	996 (3)	25 (1)
C(4)	1695 (10)	12017 (6)	1374 (3)	26 (1)
N(3)	1836 (8)	13491 (5)	1144 (3)	24 (1)
C(5)	3391 (9)	9230 (6)	1826 (3)	23 (1)
C(6)	1333 (9)	9045 (6)	2204 (3)	21 (1)
N(4)	2118 (7)	8734 (4)	2915 (2)	17 (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)	13 (1)	18 (1)	19 (1)	6 (1)	3 (1)	1 (1)
Sb(2)	11 (1)	13 (1)	19 (1)	3 (1)	2 (1)	4 (1)
Sb(3)	10 (1)	13 (1)	19 (1)	5 (1)	1 (1)	3 (1)
Sb(4)	10 (1)	13 (1)	16 (1)	3 (1)	1 (1)	4 (1)
S(1)	24 (1)	44 (1)	19 (1)	16 (1)	7 (1)	8 (1)
S(2)	26 (1)	22 (1)	20 (1)	8 (1)	11 (1)	11 (1)
S(3)	14 (1)	19 (1)	15 (1)	4 (1)	2 (1)	7 (1)
S(4)	13 (1)	17 (1)	18 (1)	-1 (1)	1 (1)	4 (1)
S(5)	11 (1)	11 (1)	19 (1)	2 (1)	2 (1)	3 (1)
S(6)	17 (1)	14 (1)	16 (1)	4 (1)	6 (1)	6 (1)
S(7)	10 (1)	15 (1)	15 (1)	2 (1)	1 (1)	3 (1)
N(1)	28 (2)	17 (2)	18 (3)	2 (2)	10 (2)	5 (2)
C(1)	37 (3)	21 (3)	27 (4)	-3 (2)	15 (3)	8 (2)
C(2)	56 (4)	19 (3)	33 (4)	-4 (2)	-1 (3)	14 (3)
N(2)	53 (3)	37 (3)	20 (3)	9 (2)	-5 (3)	-11 (2)
C(3)	34 (3)	20 (2)	26 (3)	7 (2)	11 (2)	4 (2)
C(4)	38 (3)	17 (2)	27 (3)	5 (2)	13 (3)	5 (2)
N(3)	34 (2)	18 (2)	20 (3)	1 (2)	4 (2)	3 (2)
C(5)	23 (2)	25 (3)	22 (3)	5 (2)	7 (2)	3 (2)
C(6)	24 (2)	28 (3)	14 (3)	9 (2)	2 (2)	7 (2)
N(4)	19 (2)	17 (2)	16 (2)	3 (2)	4 (2)	5 (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)	5092	8279	717	33
H(1B)	3295	8703	127	33
H(2A)	2595	6154	150	44
H(2B)	2426	6484	951	44
H(1N2)	-1070	6075	309	57
H(2N2)	-592	7297	-62	57
H(3A)	2922	11037	500	31
H(3B)	4785	11314	1174	31
H(4A)	122	11574	1275	31
H(4B)	2195	12144	1875	31
H(1N3)	958	14084	1368	36
H(2N3)	1358	13374	685	36
H(3N3)	3278	13901	1239	36
H(5A)	4420	10081	2076	27
H(5B)	4211	8349	1823	27
H(6A)	564	9950	2236	26
H(6B)	257	8228	1943	26
H(1N4)	920	8610	3134	25
H(2N4)	3076	9497	3157	25
H(3N4)	2832	7907	2883	25

Tab. 5 Geometrieparameter [Sb₄S₇]²⁻

Bindungsabstände [Å]

Sb(1)	-	S(1)	2.362	(2)	Sb(1)	-	S(2)	2.466	(1)
Sb(1)	-	S(3)	2.479	(1)	Sb(2)	-	S(4)	2.409	(1)
Sb(2)	-	S(3)	2.512	(1)	Sb(2)	-	S(5)	2.522	(1)
Sb(3)	-	S(5)	2.456	(1)	Sb(3)	-	S(2)	2.486	(1)
Sb(3)	-	S(6)	2.487	(1)	Sb(4)	-	S(7)	2.411	(1)
Sb(4)	-	S(6)	2.586	(1)	Sb(4)	-	S(7) ^d	2.743	(1)
Sb(4)	-	S(4) ^g	2.763	(1)					

Sek. Kontakte:

Sb1 - S3:	3.467	(1)	^a
Sb1 - S5:	3.414	(2)	^c
Sb2 - S4:	3.285	(2)	^e
Sb2 - S4:	3.858	(1)	^b
Sb2 - S7:	3.195	(1)	^f
Sb2 - S7:	3.173	(1)	^c
Sb3 - S4:	3.159	(1)	^a
Sb3 - S5:	3.517	(1)	^d
Sb3 - S7:	3.107	(1)	^d
Sb4 - S7:	3.607	(1)	^a

Symmetrie Code

a: x+1, y, z

b: x-1, y, z

c: x, y, z

d: -x+1, -y, -z+1

e: -x+1, -y+1, -z+1

f: x, y+1, z

g: x, y-1, z

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	95.70 (6)	S(1) - Sb(1) - S(3)	95.01 (5)
S(2) - Sb(1) - S(3)	98.92 (5)	S(4) - Sb(2) - S(3)	94.27 (5)
S(3) - Sb(2) - S(5) ^c	94.97 (5)	S(4) - Sb(2) - S(5)	93.47 (5)
S(3) - Sb(2) - S(5)	94.97 (5)	S(5) - Sb(3) - S(2)	92.61 (5)
S(5) - Sb(3) - S(6)	91.50 (5)	S(2) - Sb(3) - S(6)	91.36 (5)
S(7) - Sb(4) - S(6)	92.90 (5)	S(7) - Sb(4) - S(7) ^e	86.32 (5)
S(6) - Sb(4) - S(7) ^e	92.17 (4)	S(7) - Sb(4) - S(4) ^g	88.14 (5)
S(6) - Sb(4) - S(4) ^g	98.98 (5)	S(7) ^e - Sb(4) - S(4) ^g	167.78 (4)
Sb(1) - S(2) - Sb(3)	105.34 (6)	Sb(1) - S(3) - Sb(2)	104.79 (5)
Sb(2) - S(4) - Sb(4) ^f	101.81 (5)	Sb(3) - S(5) - Sb(2)	100.74 (5)
Sb(3) - S(6) - Sb(4)	100.54 (5)	Sb(4) - S(7) - Sb(4) ^e	93.68 (5)

Symmetrie Code**a:** x+1, y, z**b:** x-1, y, z**c:** x, y, z**d:** -x+1, -y, -z+1**e:** -x+1, -y+1, -z+1**f:** x, y+1, z**g:** x, y-1, z

Tab. 6 Geometrieparameter [Tren2H]²⁺**Bindungsabstände [Å]**

N(1)	-	C(1)	1.468	(6)	N(1)	-	C(3)	1.461	(6)
N(1)	-	C(5)	1.476	(7)	N(2)	-	C(2)	1.448	(9)
N(3)	-	C(4)	1.482	(6)	N(4)	-	C(6)	1.481	(7)
C(1)	-	C(2)	1.520	(8)	C(3)	-	C(4)	1.520	(7)
C(5)	-	C(6)	1.529	(7)					

Bindungswinkel [°]

C(3)	-	N(1)	-	C(1)	112.2	(4)	C(3)	-	N(1)	-	C(5)	113.1	(5)
C(1)	-	N(1)	-	C(5)	113.4	(4)	N(1)	-	C(1)	-	C(2)	109.4	(4)
N(2)	-	C(2)	-	C(1)	111.2	(5)	N(1)	-	C(3)	-	C(4)	110.4	(4)
N(3)	-	C(4)	-	C(3)	110.3	(4)	N(1)	-	C(5)	-	C(6)	111.2	(4)
N(4)	-	C(6)	-	C(5)	109.4	(4)							

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H2N2	0.890	2.133	141.02	2.880	N3 [-x+1, -y+2, -z]
N3-H1N3	0.890	2.508	150.30	3.311	S1 [x-1, y+1, z]
N3-H2N3	0.890	1.990	177.79	2.880	N2 [-x+1, -y+2, -z]
N3-H3N3	0.890	2.408	177.57	3.297	S1 [x, y+1, z]
N4-H1N4	0.890	2.458	152.88	3.276	S6 [x-1, y+1, z]
N4-H2N4	0.890	2.552	146.64	3.331	S4 [x, y+1, z]
N4-H3N4	0.890	2.409	161.84	3.266	S3

10.10 Meßprotokoll von $[\text{Zn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Zn}(\text{tren})]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$
Formel:	$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{22}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Kristalle
Kristallformat:	1 mm · 2 mm · 2 mm
Molekulargewicht:	1506.39 g/mol
Raumgruppe:	Pn IT.-Nr.: 7
Berechnete Dichte:	2.705 g/cm ³
F(000):	2824
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4 \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 12.8399 (9) Å
	b = 16.1852 (7) Å
	c = 18.460 (1) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 105.384 (8)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	V = 3698.9 (4) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	$4.5^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$ $-17 \leq h \leq 16$ $-20 \leq k \leq 20$ $-24 \leq l \leq 24$
Messbereich in Phi:	0-150° (150 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	2.5 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60mm
Indizierung:	1404 Reflexe
Mosaikbreite:	0.01
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	36415 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 17460 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 17460 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 13115 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	17.61
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0570$

Absorptionskorrektur:	Numerisch (Dode): $\mu = 6.230 \text{ mm}^{-1}$; $T_{\min} = 0.3556$, $T_{\max} = 0.4517$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 24C-, 16N-, 4Zn-, 12Sb-, 22S-Atome 32HAtome, 704 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	24.8	
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 [$U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $C_{\text{N-H}}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	0.00068 (6)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0989P)^2 + 39.8159P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.002 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 2.747 e-/\AA^3 min.: -3.072 e-/\AA^3	
R1 für 13115 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0654
R1 für alle Reflexe		= 0.0871
wR2 für 13115 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1680
wR2 für alle Reflexe		= 0.1860
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.065
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.065
Restraints		0

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

	X		Y		Z		U_{eq}
Zn(1)	14157	(1)	5251	(1)	7028	(1)	19 (1)
Zn(2)	6005	(2)	5129	(1)	2983	(1)	27 (1)
Zn(3)	942	(1)	2644	(1)	7969	(1)	17 (1)
Zn(4)	9294	(1)	2785	(1)	11995	(1)	25 (1)
Sb(1)	13737	(1)	7620	(1)	5056	(1)	22 (1)
Sb(2)	11691	(1)	6042	(1)	5448	(1)	21 (1)
Sb(3)	11206	(1)	3826	(1)	5914	(1)	21 (1)
Sb(4)	8930	(1)	3567	(1)	4223	(1)	21 (1)
Sb(5)	8511	(1)	5742	(1)	4587	(1)	23 (1)
Sb(6)	6626	(1)	7654	(1)	4860	(1)	21 (1)
Sb(7)	8642	(1)	5107	(1)	10027	(1)	27 (1)
Sb(8)	6691	(1)	3437	(1)	10366	(1)	28 (1)
Sb(9)	6182	(1)	1289	(1)	10850	(1)	26 (1)
Sb(10)	3851	(1)	1105	(1)	9179	(1)	27 (1)
Sb(11)	3410	(1)	3341	(1)	9519	(1)	30 (1)
Sb(12)	1534	(1)	5176	(1)	9867	(1)	27 (1)
S(1)	15372	(3)	7514	(3)	6017	(2)	31 (1)
S(2)	13208	(3)	6158	(2)	4876	(2)	26 (1)
S(3)	12265	(3)	5437	(2)	6682	(2)	23 (1)
S(4)	11498	(3)	4568	(2)	4861	(2)	27 (1)
S(5)	12805	(3)	2960	(3)	6331	(2)	30 (1)
S(6)	10180	(3)	2678	(2)	5133	(2)	28 (1)
S(7)	7470	(3)	2617	(3)	3802	(2)	25 (1)
S(8)	8374	(3)	4387	(2)	5180	(2)	24 (1)
S(9)	7922	(3)	5281	(2)	3310	(2)	30 (1)
S(10)	6870	(4)	6146	(3)	4906	(3)	37 (1)
S(11)	4824	(3)	7595	(3)	4040	(2)	26 (1)
S(12)	10293	(3)	4943	(2)	10956	(2)	22 (1)
S(13)	8161	(3)	3633	(2)	9781	(2)	24 (1)
S(14)	7380	(3)	2867	(2)	11589	(2)	28 (1)
S(15)	6491	(3)	2001	(3)	9773	(2)	29 (1)
S(16)	7697	(4)	355	(3)	11280	(2)	36 (1)
S(17)	5069	(4)	184	(3)	10082	(3)	34 (1)
S(18)	2390	(3)	126	(3)	8819	(2)	32 (1)
S(19)	3356	(3)	1970	(3)	10132	(2)	27 (1)
S(20)	2836	(3)	2842	(2)	8259	(2)	21 (1)
S(21)	1772	(3)	3666	(2)	9900	(2)	27 (1)
S(22)	-226	(3)	5191	(3)	8997	(2)	26 (1)
N(1)	16038	(9)	5127	(9)	7429	(8)	25 (3)
N(2)	14626	(9)	6475	(8)	7336	(7)	24 (3)
N(3)	14310	(10)	4407	(9)	7881	(8)	29 (3)
N(4)	14465	(11)	4714	(9)	6090	(7)	29 (3)
N(5)	4105	(13)	5054	(9)	2555	(9)	37 (3)
N(6)	5608	(10)	6333	(9)	2734	(9)	33 (3)
N(7)	5682	(14)	4501	(10)	3851	(9)	40 (3)
N(8)	5812	(14)	4270	(12)	2150	(12)	54 (5)
N(9)	11071	(10)	2670	(9)	12613	(8)	33 (3)
N(10)	9588	(10)	3981	(8)	12397	(8)	27 (3)
N(11)	9298	(13)	1716	(13)	12634	(11)	58 (6)
N(12)	9971	(19)	2587	(15)	11115	(9)	82 (9)
N(13)	-937	(9)	2542	(8)	7665	(7)	22 (2)
N(14)	470	(10)	3869	(8)	7778	(7)	25 (3)
N(15)	719	(9)	1990	(9)	8869	(7)	24 (3)
N(16)	649	(10)	1888	(7)	7043	(7)	22 (2)
C(1)	16451	(16)	5960	(12)	7550	(16)	54 (6)
C(2)	15670	(12)	6504	(12)	7870	(10)	34 (4)
C(3)	16248	(11)	4605	(11)	8090	(9)	31 (4)

C(4)	15349	(14)	3998 (10)	8073 (10)	31 (3)
C(5)	16326	(13)	4700 (12)	6772 (10)	36 (4)
C(6)	15563	(13)	4910 (12)	6053 (10)	36 (4)
C(7)	3749	(14)	5890 (15)	2547 (17)	59 (7)
C(8)	4501	(14)	6509 (12)	2268 (10)	38 (4)
C(9)	3800	(17)	4593 (14)	3203 (11)	45 (5)
C(10)	4637	(16)	4729 (14)	3914 (9)	42 (5)
C(11)	3914	(14)	4581 (14)	1927 (12)	48 (5)
C(12)	4755	(13)	3947 (13)	1862 (10)	39 (5)
C(13)	11289	(15)	3372 (13)	13207 (11)	42 (4)
C(14)	10712	(14)	4118 (11)	12863 (9)	33 (4)
C(15)	11234	(16)	1938 (15)	13036 (12)	51 (6)
C(16)	10287	(13)	1567 (11)	13179 (10)	35 (4)
C(17)	11673	(17)	2799 (17)	12093 (10)	54 (6)
C(18)	11110	(20)	2368 (13)	11344 (15)	66 (8)
C(19)	-1379	(13)	3373 (11)	7596 (9)	29 (3)
C(20)	-620	(14)	3963 (10)	7320 (10)	35 (4)
C(21)	-1218	(11)	2092 (10)	8265 (8)	26 (3)
C(22)	-381	(13)	2207 (11)	9004 (10)	33 (3)
C(23)	-1252	(13)	2128 (11)	6931 (9)	32 (4)
C(24)	-384	(12)	1461 (10)	6899 (7)	24 (3)

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

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	20 (1)	21 (1)	14 (1)	1 (1)	4 (1)	1 (1)
Zn(2)	39 (1)	21 (1)	19 (1)	2 (1)	4 (1)	-7 (1)
Zn(3)	19 (1)	20 (1)	14 (1)	0 (1)	5 (1)	-2 (1)
Zn(4)	35 (1)	22 (1)	17 (1)	1 (1)	4 (1)	6 (1)
Sb(1)	28 (1)	17 (1)	20 (1)	4 (1)	6 (1)	-1 (1)
Sb(2)	15 (1)	27 (1)	19 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)
Sb(3)	17 (1)	26 (1)	21 (1)	4 (1)	6 (1)	0 (1)
Sb(4)	22 (1)	24 (1)	19 (1)	1 (1)	8 (1)	-4 (1)
Sb(5)	26 (1)	16 (1)	25 (1)	1 (1)	1 (1)	-7 (1)
Sb(6)	25 (1)	14 (1)	21 (1)	-3 (1)	0 (1)	2 (1)
Sb(7)	43 (1)	16 (1)	20 (1)	2 (1)	3 (1)	0 (1)
Sb(8)	24 (1)	36 (1)	20 (1)	6 (1)	3 (1)	9 (1)
Sb(9)	22 (1)	28 (1)	28 (1)	6 (1)	11 (1)	5 (1)
Sb(10)	24 (1)	34 (1)	27 (1)	-10 (1)	12 (1)	-8 (1)
Sb(11)	26 (1)	46 (1)	18 (1)	-5 (1)	7 (1)	-17 (1)
Sb(12)	44 (1)	16 (1)	18 (1)	0 (1)	3 (1)	-2 (1)
S(1)	22 (2)	47 (3)	22 (2)	9 (2)	4 (1)	-5 (2)
S(2)	27 (2)	15 (2)	41 (2)	1 (1)	15 (2)	-1 (1)
S(3)	21 (2)	24 (2)	21 (2)	2 (1)	1 (1)	-3 (1)
S(4)	39 (2)	19 (2)	22 (2)	1 (1)	8 (2)	-9 (1)
S(5)	28 (2)	40 (2)	25 (2)	12 (2)	10 (1)	12 (2)
S(6)	31 (2)	13 (2)	38 (2)	0 (1)	8 (1)	-1 (1)
S(7)	25 (2)	30 (2)	20 (2)	0 (1)	5 (1)	-6 (1)
S(8)	33 (2)	18 (2)	22 (2)	4 (1)	11 (1)	4 (1)
S(9)	39 (2)	20 (2)	25 (2)	1 (1)	1 (2)	-1 (2)
S(10)	36 (2)	17 (2)	65 (3)	-1 (2)	23 (2)	2 (2)
S(11)	21 (2)	41 (2)	18 (2)	-5 (1)	7 (1)	-1 (1)
S(12)	27 (2)	24 (2)	18 (2)	1 (1)	9 (1)	-3 (1)
S(13)	28 (2)	16 (2)	26 (2)	-1 (1)	4 (1)	0 (1)
S(14)	34 (2)	25 (2)	21 (2)	5 (1)	-2 (1)	-3 (1)
S(15)	37 (2)	27 (2)	20 (2)	-1 (1)	4 (1)	-13 (2)
S(16)	37 (2)	49 (3)	26 (2)	13 (2)	17 (2)	21 (2)
S(17)	45 (2)	13 (2)	46 (2)	-3 (2)	17 (2)	-3 (1)
S(18)	32 (2)	45 (3)	22 (2)	-10 (2)	11 (2)	-16 (2)
S(19)	28 (2)	32 (2)	16 (2)	2 (1)	-1 (1)	8 (1)
S(20)	20 (1)	27 (2)	16 (1)	2 (1)	7 (1)	-8 (1)
S(21)	34 (2)	14 (2)	34 (2)	4 (1)	8 (2)	-1 (1)
S(22)	28 (2)	36 (2)	18 (2)	5 (1)	10 (1)	8 (2)
N(1)	8 (5)	28 (7)	39 (7)	2 (5)	3 (5)	1 (4)
N(2)	11 (5)	25 (7)	30 (6)	2 (5)	-3 (5)	-6 (4)
N(3)	24 (6)	25 (7)	38 (8)	8 (5)	10 (5)	1 (5)
N(4)	26 (6)	31 (8)	25 (6)	-5 (5)	0 (5)	12 (5)
N(5)	41 (8)	22 (8)	46 (9)	-13 (6)	7 (7)	0 (6)
N(6)	22 (6)	27 (7)	47 (9)	-22 (6)	4 (6)	-11 (5)
N(7)	53 (9)	29 (8)	37 (8)	6 (6)	11 (7)	4 (7)
N(8)	46 (10)	42 (11)	76 (13)	-37 (9)	23 (9)	-16 (7)
N(9)	26 (6)	28 (7)	46 (8)	18 (6)	13 (6)	13 (5)
N(10)	26 (6)	19 (6)	39 (7)	8 (5)	16 (5)	8 (5)
N(11)	32 (8)	63 (13)	64 (12)	40 (10)	-14 (8)	-5 (8)
N(12)	122 (18)	98 (17)	23 (7)	7 (9)	14 (9)	98 (16)
N(13)	18 (5)	24 (7)	24 (6)	1 (5)	4 (4)	2 (4)
N(14)	28 (6)	24 (7)	20 (6)	1 (5)	-1 (5)	-2 (5)
N(15)	16 (5)	35 (7)	19 (6)	4 (5)	1 (4)	-6 (5)
N(16)	31 (6)	13 (6)	21 (6)	1 (4)	4 (5)	0 (4)
C(1)	34 (9)	24 (10)	90 (18)	-3 (9)	-9 (10)	-11 (7)
C(2)	15 (7)	42 (10)	40 (9)	3 (7)	-1 (6)	-5 (6)
C(3)	14 (6)	44 (10)	32 (8)	18 (7)	3 (6)	7 (6)
C(4)	46 (9)	14 (7)	36 (9)	3 (6)	19 (7)	-3 (6)

C(5)	23 (7)	44 (11)	44 (10)	14 (8)	13 (7)	23 (7)
C(6)	32 (8)	45 (11)	37 (9)	8 (7)	20 (7)	20 (7)
C(7)	21 (8)	46 (13)	100 (20)	11 (12)	2 (10)	18 (8)
C(8)	35 (9)	38 (10)	29 (8)	-9 (7)	-14 (7)	0 (7)
C(9)	47 (11)	47 (12)	42 (10)	-13 (9)	10 (8)	-20 (9)
C(10)	58 (12)	56 (13)	17 (7)	3 (7)	16 (7)	28 (9)
C(11)	22 (8)	55 (13)	54 (12)	-15 (10)	-15 (8)	14 (8)
C(12)	27 (8)	56 (12)	37 (9)	-31 (8)	16 (7)	-1 (7)
C(13)	39 (9)	35 (10)	41 (10)	-9 (8)	-9 (7)	1 (8)
C(14)	40 (9)	32 (9)	18 (7)	9 (6)	-10 (6)	8 (7)
C(15)	36 (10)	60 (14)	45 (11)	38 (10)	-10 (8)	-2 (9)
C(16)	32 (8)	26 (8)	35 (9)	18 (7)	-12 (7)	-7 (6)
C(17)	58 (12)	88 (17)	29 (9)	23 (10)	32 (9)	22 (11)
C(18)	110 (20)	24 (11)	86 (18)	-29 (11)	67 (16)	-17 (11)
C(19)	33 (8)	25 (8)	33 (8)	-8 (6)	15 (6)	-2 (6)
C(20)	43 (9)	18 (8)	38 (9)	15 (6)	0 (7)	10 (6)
C(21)	19 (6)	28 (8)	28 (7)	-7 (6)	-1 (5)	8 (5)
C(22)	33 (8)	28 (9)	36 (9)	2 (7)	7 (7)	-11 (6)
C(23)	26 (7)	31 (9)	26 (8)	-6 (6)	-15 (6)	-1 (6)
C(24)	25 (7)	40 (9)	4 (5)	0 (5)	-2 (5)	-9 (6)

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(2C)	14647	6771	6915	28
H(2D)	14124	6717	7542	28
H(3C)	14216	4673	8300	35
H(3D)	13774	4016	7739	35
H(4C)	14385	4151	6110	35
H(4D)	13976	4906	5664	35
H(6C)	5709	6616	3179	39
H(6D)	6088	6545	2490	39
H(7C)	5704	3941	3768	48
H(7D)	6194	4624	4290	48
H(8C)	6026	4503	1758	64
H(8D)	6272	3837	2329	64
H(10C)	9448	4339	11996	32
H(10D)	9117	4105	12681	32
H(11C)	8756	1758	12873	70
H(11D)	9143	1270	12315	70
H(12C)	9596	2171	10818	98
H(12D)	9890	3059	10827	98
H(14C)	532	4125	8232	30
H(14D)	932	4131	7547	30
H(15C)	747	1433	8778	29
H(15D)	1262	2114	9292	29
H(16C)	662	2199	6629	27
H(16D)	1193	1502	7111	27
H(1A)	16518	6196	7070	65
H(1B)	17177	5954	7908	65
H(2A)	15625	6286	8362	41
H(2B)	15936	7080	7940	41
H(3A)	16353	4958	8541	37
H(3B)	16927	4295	8132	37
H(4A)	15354	3560	7700	37
H(4B)	15469	3733	8572	37
H(5A)	17063	4867	6760	43
H(5B)	16326	4095	6846	43
H(6A)	15617	5505	5947	43
H(6B)	15738	4591	5643	43
H(7A)	3725	6049	3060	70
H(7B)	3006	5934	2214	70
H(8A)	4450	6419	1730	46
H(8B)	4297	7087	2339	46
H(9A)	3094	4796	3252	55
H(9B)	3731	3994	3090	55
H(10A)	4642	5320	4055	51
H(10B)	4460	4400	4318	51
H(11A)	3803	4957	1491	58
H(11B)	3225	4285	1880	58
H(12A)	4670	3443	2144	46
H(12B)	4646	3792	1328	46
H(13A)	11033	3204	13647	50
H(13B)	12074	3484	13382	50
H(14A)	11131	4378	12544	40
H(14B)	10692	4514	13267	40
H(15A)	11757	2055	13525	61
H(15B)	11572	1528	12772	61
H(16A)	10402	962	13224	42
H(16B)	10219	1769	13671	42
H(17A)	12409	2572	12291	65

H(17B)	11735	3399	12008	65
H(18A)	11456	2538	10949	79
H(18B)	11182	1761	11406	79
H(19A)	-1456	3563	8089	35
H(19B)	-2103	3376	7235	35
H(20A)	-650	3837	6790	42
H(20B)	-859	4541	7346	42
H(21A)	-1284	1497	8138	31
H(21B)	-1927	2287	8314	31
H(22A)	-535	1839	9391	39
H(22B)	-381	2786	9178	39
H(23A)	-1306	2537	6525	38
H(23B)	-1967	1862	6860	38
H(24A)	-358	1030	7283	29
H(24B)	-560	1195	6398	29

Bindungsabstände [Å]

Zn(1)	-	N(1)	2.34	(1)	Zn(1)	-	N(2)	2.11	(1)
Zn(1)	-	N(3)	2.06	(1)	Zn(1)	-	N(4)	2.07	(1)
Zn(2)	-	N(5)	2.36	(2)	Zn(2)	-	N(6)	2.04	(2)
Zn(2)	-	N(7)	2.03	(2)	Zn(2)	-	N(8)	2.04	(2)
Zn(3)	-	N(13)	2.33	(1)	Zn(3)	-	N(14)	2.08	(1)
Zn(3)	-	N(15)	2.05	(1)	Zn(3)	-	N(16)	2.06	(1)
Zn(4)	-	N(9)	2.27	(1)	Zn(4)	-	N(10)	2.07	(1)
Zn(4)	-	N(11)	2.09	(2)	Zn(4)	-	N(12)	2.06	(2)
Zn(1)	-	S(3)	2.362	(4)	Zn(2)	-	S(9)	2.386	(5)
Zn(3)	-	S(20)	2.370	(3)	Zn(4)	-	S(14)	2.375	(4)
Sb(1)	-	S(1)	2.368	(4)	Sb(1)	-	S(2)	2.460	(4)
Sb(1)	-	S(7) ^b	2.929	(4)	Sb(1)	-	S(11) ^a	2.619	(4)
Sb(2)	-	S(2)	2.457	(4)	Sb(2)	-	S(3)	2.407	(4)
Sb(2)	-	S(4)	2.604	(4)	Sb(3)	-	S(4)	2.397	(4)
Sb(3)	-	S(5)	2.436	(4)	Sb(3)	-	S(6)	2.501	(4)
Sb(4)	-	S(6)	2.458	(4)	Sb(4)	-	S(7)	2.389	(4)
Sb(4)	-	S(8)	2.462	(4)	Sb(5)	-	S(8)	2.478	(4)
Sb(5)	-	S(9)	2.395	(4)	Sb(5)	-	S(10)	2.424	(4)
Sb(6)	-	S(10)	2.460	(4)	Sb(6)	-	S(11)	2.408	(4)
Sb(6)	-	S(5) ^b	2.543	(4)	Sb(7)	-	S(12)	2.362	(4)
Sb(7)	-	S(13)	2.477	(4)	Sb(7)	-	S(18) ^c	2.791	(4)
Sb(7)	-	S(22) ^a	2.686	(4)	Sb(8)	-	S(13)	2.431	(4)
Sb(8)	-	S(14)	2.382	(4)	Sb(8)	-	S(15)	2.553	(4)
Sb(9)	-	S(15)	2.420	(4)	Sb(9)	-	S(16)	2.425	(4)
Sb(9)	-	S(17)	2.484	(5)	Sb(10)	-	S(17)	2.463	(5)
Sb(10)	-	S(18)	2.410	(4)	Sb(10)	-	S(19)	2.461	(4)
Sb(11)	-	S(19)	2.500	(4)	Sb(11)	-	S(20)	2.385	(4)
Sb(11)	-	S(21)	2.445	(4)	Sb(12)	-	S(21)	2.463	(4)
Sb(12)	-	S(22)	2.401	(4)	Sb(12)	-	S(12) ^d	2.903	(4)
Sb(12)	-	S(16) ^c	2.579	(4)					
N(1)	-	C(1)	1.44	(2)	N(1)	-	C(3)	1.45	(2)
N(1)	-	C(5)	1.52	(2)	N(2)	-	C(2)	1.44	(2)
N(3)	-	C(4)	1.45	(2)	N(4)	-	C(6)	1.46	(2)
N(5)	-	C(11)	1.36	(2)	N(5)	-	C(7)	1.43	(3)
N(5)	-	C(9)	1.54	(3)	N(6)	-	C(8)	1.48	(2)
N(7)	-	C(10)	1.43	(2)	N(8)	-	C(12)	1.42	(2)
N(9)	-	C(17)	1.40	(2)	N(9)	-	C(15)	1.40	(2)
N(9)	-	C(13)	1.55	(2)	N(10)	-	C(14)	1.49	(2)
N(11)	-	C(16)	1.42	(2)	N(12)	-	C(18)	1.45	(3)
N(13)	-	C(21)	1.45	(2)	N(13)	-	C(19)	1.45	(2)
N(13)	-	C(23)	1.47	(2)	N(14)	-	C(20)	1.44	(2)
N(15)	-	C(22)	1.54	(2)	N(16)	-	C(24)	1.46	(2)
C(1)	-	C(2)	1.56	(3)	C(3)	-	C(4)	1.51	(2)
C(5)	-	C(6)	1.46	(2)	C(7)	-	C(8)	1.57	(3)
C(9)	-	C(10)	1.48	(3)	C(11)	-	C(12)	1.52	(2)
C(13)	-	C(14)	1.47	(2)	C(15)	-	C(16)	1.44	(3)
C(17)	-	C(18)	1.55	(3)	C(19)	-	C(20)	1.54	(2)
C(21)	-	C(22)	1.51	(2)	C(23)	-	C(24)	1.56	(2)

Symmetrie Code a $x+1,y,z$ b $-x+2,y+1/2,-z+1$ c $-x+1,y+1/2,-z+2$
d $x-1,y,z$ e $-x+2,y-1/2,-z+1$ f $-x+1,y-1/2,-z+2$

Bindungswinkel [°]

N(3) - Zn(1) - N(4)	111.3	(6)	N(3) - Zn(1) - N(2)	117.1	(6)
N(4) - Zn(1) - N(2)	121.1	(6)	N(3) - Zn(1) - N(1)	79.6	(5)
N(4) - Zn(1) - N(1)	79.5	(5)	N(2) - Zn(1) - N(1)	78.3	(5)
N(3) - Zn(1) - S(3)	100.1	(4)	N(4) - Zn(1) - S(3)	103.8	(4)
N(2) - Zn(1) - S(3)	98.8	(3)	N(1) - Zn(1) - S(3)	176.5	(4)
N(7) - Zn(2) - N(6)	124.4	(6)	N(7) - Zn(2) - N(8)	104.2	(8)
N(6) - Zn(2) - N(8)	120.6	(8)	N(7) - Zn(2) - N(5)	80.1	(6)
N(6) - Zn(2) - N(5)	78.4	(5)	N(8) - Zn(2) - N(5)	78.7	(6)
N(7) - Zn(2) - S(9)	105.3	(5)	N(6) - Zn(2) - S(9)	97.9	(4)
N(8) - Zn(2) - S(9)	100.0	(5)	N(5) - Zn(2) - S(9)	174.5	(4)
N(15) - Zn(3) - N(16)	109.4	(5)	N(15) - Zn(3) - N(14)	122.2	(5)
N(16) - Zn(3) - N(14)	116.5	(5)	N(15) - Zn(3) - N(13)	78.5	(4)
N(16) - Zn(3) - N(13)	79.0	(5)	N(14) - Zn(3) - N(13)	77.9	(5)
N(15) - Zn(3) - S(20)	104.0	(3)	N(16) - Zn(3) - S(20)	102.7	(4)
N(14) - Zn(3) - S(20)	98.3	(4)	N(13) - Zn(3) - S(20)	176.2	(3)
N(12) - Zn(4) - N(10)	110.7	(9)	N(12) - Zn(4) - N(11)	112.2	(9)
N(10) - Zn(4) - N(11)	126.7	(8)	N(12) - Zn(4) - N(9)	78.8	(7)
N(10) - Zn(4) - N(9)	80.4	(5)	N(11) - Zn(4) - N(9)	78.3	(6)
N(12) - Zn(4) - S(14)	112.2	(6)	N(10) - Zn(4) - S(14)	97.8	(4)
N(11) - Zn(4) - S(14)	94.1	(5)	N(9) - Zn(4) - S(14)	168.6	(4)
S(1) - Sb(1) - S(2)	100.9	(2)	S(1) - Sb(1) - S(11) ^a	90.0	(1)
S(2) - Sb(1) - S(11) ^a	93.9	(1)	S(1) - Sb(1) - S(7) ^b	89.7	(1)
S(2) - Sb(1) - S(7) ^b	85.2	(1)	S(11) ^a - Sb(1) - S(7) ^b	179.0	(1)
S(3) - Sb(2) - S(2)	111.1	(1)	S(3) - Sb(2) - S(4)	89.6	(1)
S(2) - Sb(2) - S(4)	83.7	(1)	S(4) - Sb(3) - S(5)	104.2	(1)
S(4) - Sb(3) - S(6)	94.5	(1)	S(5) - Sb(3) - S(6)	91.5	(2)
S(7) - Sb(4) - S(6)	99.2	(1)	S(7) - Sb(4) - S(8)	103.2	(1)
S(6) - Sb(4) - S(8)	94.9	(1)	S(9) - Sb(5) - S(10)	104.8	(2)
S(9) - Sb(5) - S(8)	96.8	(1)	S(10) - Sb(5) - S(8)	87.9	(1)
S(11) - Sb(6) - S(10)	94.3	(2)	S(11) - Sb(6) - S(5) ^b	85.0	(1)
S(10) - Sb(6) - S(5) ^b	99.2	(2)	S(12) - Sb(7) - S(13)	99.0	(1)
S(12) - Sb(7) - S(22) ^a	88.3	(1)	S(13) - Sb(7) - S(22) ^a	94.2	(1)
S(12) - Sb(7) - S(18) ^c	87.9	(1)	S(13) - Sb(7) - S(18) ^c	90.3	(1)
S(22) ^a - Sb(7) - S(18) ^c	174.5	(2)	S(14) - Sb(8) - S(13)	109.6	(1)
S(14) - Sb(8) - S(15)	91.4	(1)	S(13) - Sb(8) - S(15)	86.0	(1)
S(15) - Sb(9) - S(16)	105.9	(2)	S(15) - Sb(9) - S(17)	94.0	(1)
S(16) - Sb(9) - S(17)	91.6	(2)	S(18) - Sb(10) - S(19)	104.0	(1)
S(18) - Sb(10) - S(17)	95.6	(2)	S(19) - Sb(10) - S(17)	95.6	(1)
S(20) - Sb(11) - S(21)	106.6	(1)	S(20) - Sb(11) - S(19)	95.9	(1)
S(21) - Sb(11) - S(19)	86.1	(1)	S(22) - Sb(12) - S(21)	96.6	(1)
S(22) - Sb(12) - S(16) ^c	87.0	(1)	S(21) - Sb(12) - S(16) ^c	93.4	(2)
S(22) - Sb(12) - S(12) ^d	82.7	(1)	S(21) - Sb(12) - S(12) ^d	86.6	(1)
S(16) ^c - Sb(12) - S(12) ^d	169.5	(1)	Sb(2) - S(2) - Sb(1)	103.7	(1)
Zn(1) - S(3) - Sb(2)	110.0	(2)	Sb(3) - S(4) - Sb(2)	98.1	(1)
Sb(3) - S(5) - Sb(6) ^e	104.5	(1)	Sb(4) - S(6) - Sb(3)	96.2	(1)
Sb(4) - S(7) - Sb(1) ^e	106.5	(1)	Sb(4) - S(8) - Sb(5)	95.3	(1)
Zn(2) - S(9) - Sb(5)	108.5	(2)	Sb(5) - S(10) - Sb(6)	111.7	(2)
Sb(6) - S(11) - Sb(1) ^d	98.9	(1)	Sb(7) - S(12) - Sb(12) ^a	92.0	(1)
Sb(8) - S(13) - Sb(7)	103.2	(1)	Zn(4) - S(14) - Sb(8)	114.4	(2)
Sb(9) - S(15) - Sb(8)	95.8	(1)	Sb(9) - S(16) - Sb(12) ^f	104.4	(2)
Sb(10) - S(17) - Sb(9)	96.7	(2)	Sb(10) - S(18) - Sb(7) ^f	106.8	(1)
Sb(10) - S(19) - Sb(11)	97.9	(1)	Zn(3) - S(20) - Sb(11)	107.4	(1)
Sb(11) - S(21) - Sb(12)	108.5	(2)	Sb(12) - S(22) - Sb(7) ^d	96.7	(1)
C(1) - N(1) - C(3)	115	(2)	C(1) - N(1) - C(5)	113	(2)
C(3) - N(1) - C(5)	112	(1)	C(1) - N(1) - Zn(1)	106	(1)
C(3) - N(1) - Zn(1)	105.2	(8)	C(5) - N(1) - Zn(1)	103.6	(9)
C(2) - N(2) - Zn(1)	111	(1)	C(4) - N(3) - Zn(1)	112	(1)
C(6) - N(4) - Zn(1)	110	(1)	C(11) - N(5) - C(7)	123	(2)
C(11) - N(5) - C(9)	111	(2)	C(7) - N(5) - C(9)	109	(2)

C(11) - N(5) - Zn(2)	105 (1)	C(7) - N(5) - Zn(2)	105 (1)
C(9) - N(5) - Zn(2)	103 (1)	C(8) - N(6) - Zn(2)	117 (1)
C(10) - N(7) - Zn(2)	109 (1)	C(12) - N(8) - Zn(2)	117 (1)
C(17) - N(9) - C(15)	119 (2)	C(17) - N(9) - C(13)	110 (2)
C(15) - N(9) - C(13)	105 (2)	C(17) - N(9) - Zn(4)	108 (1)
C(15) - N(9) - Zn(4)	109 (1)	C(13) - N(9) - Zn(4)	105.3 (9)
C(14) - N(10) - Zn(4)	114 (1)	C(16) - N(11) - Zn(4)	114 (1)
C(18) - N(12) - Zn(4)	114 (1)	C(21) - N(13) - C(19)	111 (1)
C(21) - N(13) - C(23)	114 (1)	C(19) - N(13) - C(23)	110 (1)
C(21) - N(13) - Zn(3)	107.6 (8)	C(19) - N(13) - Zn(3)	108.1 (9)
C(23) - N(13) - Zn(3)	105.6 (9)	C(20) - N(14) - Zn(3)	113 (1)
C(22) - N(15) - Zn(3)	110.2 (9)	C(24) - N(16) - Zn(3)	113.0 (9)
N(1) - C(1) - C(2)	110 (2)	N(2) - C(2) - C(1)	107 (2)
N(1) - C(3) - C(4)	113 (1)	N(3) - C(4) - C(3)	111 (1)
C(6) - C(5) - N(1)	112 (1)	N(4) - C(6) - C(5)	109 (1)
N(5) - C(7) - C(8)	113 (2)	N(6) - C(8) - C(7)	106 (2)
C(10) - C(9) - N(5)	110 (2)	N(7) - C(10) - C(9)	112 (2)
N(5) - C(11) - C(12)	119 (2)	N(8) - C(12) - C(11)	111 (2)
C(14) - C(13) - N(9)	109 (1)	C(13) - C(14) - N(10)	115 (2)
N(9) - C(15) - C(16)	117 (2)	N(11) - C(16) - C(15)	116 (2)
N(9) - C(17) - C(18)	109 (2)	N(12) - C(18) - C(17)	110 (2)
N(13) - C(19) - C(20)	110 (1)	N(14) - C(20) - C(19)	110 (1)
N(13) - C(21) - C(22)	112 (1)	C(21) - C(22) - N(15)	107 (1)
N(13) - C(23) - C(24)	109 (1)	N(16) - C(24) - C(23)	107 (1)

Symmetrie Code **a** $x+1,y,z$ **b** $-x+2,y+1/2,-z+1$ **c** $-x+1,y+1/2,-z+2$
d $x-1,y,z$ **e** $-x+2,y-1/2,-z+1$ **f** $-x+1,y-1/2,-z+2$

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H2C	0.920	2.425	159.88	3.304	S1
N3-H3C	0.920	2.978	133.90	3.676	S16 [-x+2, y+1/2, -z+2]
N3-H3C	0.920	2.999	153.12	3.842	S17 [-x+2, y+1/2, -z+2]
N3-H3D	0.920	2.568	142.33	3.344	S20 [x+1, y, z]
N4-H4C	0.920	2.756	148.67	3.574	S11 [-x+2, y-1/2, -z+1]
N4-H4C	0.920	2.905	138.84	3.648	S5
N4-H4D	0.920	2.536	146.41	3.341	S2
N6-H6C	0.920	2.699	146.85	3.506	S11
N7-H7C	0.920	2.774	139.27	3.523	S1 [-x+2, y-1/2, -z+1]
N7-H7D	0.920	2.870	146.67	3.674	S8
N8-H8C	0.920	2.727	150.20	3.555	S18 [-x+1, y+1/2, -z+1]
N10-H10C	0.920	2.630	142.33	3.405	S12
N10-H10C	0.920	2.751	133.41	3.449	S18 [-x+1, y+1/2, -z+2]
N10-H10D	0.920	2.878	151.01	3.710	S9 [x, y, z+1]
N11-H11C	0.920	3.017	154.71	3.869	S7 [x, y, z+1]
N11-H11D	0.920	2.721	150.19	3.549	S16
N12-H12D	0.920	2.693	130.20	3.361	S13
N14-H14C	0.920	2.578	147.87	3.392	S22
N15-H15C	0.920	2.861	138.77	3.604	S12 [-x+1, y-1/2, -z+2]
N15-H15C	0.920	2.974	138.99	3.718	S18
N15-H15D	0.920	2.734	150.80	3.565	S19
N16-H16C	0.920	2.774	158.67	3.646	S6 [x-1, y, z]
N16-H16D	0.920	2.504	152.05	3.345	S9 [-x+1, y-1/2, -z+1]

10.11 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Tris}(2\text{-Aminoethyl})\text{amin})]\text{Sb}_2\text{S}_4$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Mn}(\text{tren})\text{Sb}_2\text{S}_4]_n$
Formel:	$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)\text{Sb}_2\text{S}_4]_n$
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Kristalle
Kristallformat:	3 mm · 3 mm · 3 mm
Molekulargewicht:	572.92 g/mol
Raumgruppe:	P2 ₁ /c IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	2.359 g/cm ³
F(000):	1092
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4 \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 10.161 (2) Å
	b = 15.244 (3) Å
	c = 11.296 (2) Å
	α = 90 °
	β = 112.81 (3) °
	γ = 90 °
	V = 1612.9 (6) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -13 $\leq h \leq$ 13 -20 $\leq k \leq$ 20 -14 $\leq l \leq$ 14
Messbereich in Phi:	0-220° (220 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	7.5 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60mm
Indizierung:	1431 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	17043 gemessene Reflexe 3749 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3749 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3422 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	51.06
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0286$

Absorptionskorrektur:	Numerisch (I _{kob}): $\mu = 4.60 \text{ mm}^{-1}$; $T_{\text{min}} = 0.4141$, $T_{\text{max}} = 0.5785$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6C-, 4N-, Mn-, 2Sb-, 4S-Atome 18HAtome, 154 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	24.34	
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 [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $C_{\text{N-H}}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0529P)^2 + 2.1332P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 1.31 e-/\AA^3 min.: -1.06 e-/\AA^3	
R1 für 3422 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0283
R1 für alle 3749 Reflexe		= 0.0318
wR2 für 3422 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0762
wR2 für alle 3749 Reflexe		= 0.0783
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.063
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.063
Restraints		0

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

	X		Y		Z		U_{eq}
Mn	3073	(1)	3828	(1)	3089	(1)	23 (1)
Sb(1)	6809	(1)	2565	(1)	3937	(1)	20 (1)
Sb(2)	5165	(1)	3930	(1)	924	(1)	22 (1)
S(1)	5744	(1)	3964	(1)	3839	(1)	23 (1)
S(2)	4987	(1)	1465	(1)	3665	(1)	26 (1)
S(3)	6322	(1)	2491	(1)	1621	(1)	26 (1)
S(4)	2766	(1)	3638	(1)	575	(1)	32 (1)
N(1)	696	(3)	4146	(2)	2858	(3)	28 (1)
C(1)	-149	(4)	3541	(3)	1816	(5)	47 (1)
C(2)	374	(5)	2614	(3)	2063	(5)	45 (1)
N(2)	1929	(4)	2539	(2)	2682	(4)	32 (1)
C(3)	545	(5)	3934	(4)	4073	(6)	52 (1)
C(4)	1841	(5)	4145	(4)	5214	(5)	49 (1)
N(3)	3135	(4)	3817	(2)	5126	(4)	39 (1)
C(5)	350	(5)	5066	(3)	2488	(6)	58 (2)
C(6)	1316	(5)	5470	(3)	1962	(6)	51 (1)
N(4)	2810	(4)	5284	(2)	2710	(4)	33 (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
Mn	20 (1)	23 (1)	29 (1)	1 (1)	10 (1)	-1 (1)
Sb(1)	18 (1)	27 (1)	16 (1)	1 (1)	6 (1)	2 (1)
Sb(2)	27 (1)	18 (1)	23 (1)	0 (1)	14 (1)	-1 (1)
S(1)	23 (1)	22 (1)	24 (1)	-5 (1)	9 (1)	-3 (1)
S(2)	33 (1)	29 (1)	19 (1)	-3 (1)	14 (1)	-6 (1)
S(3)	39 (1)	24 (1)	20 (1)	3 (1)	18 (1)	7 (1)
S(4)	26 (1)	48 (1)	25 (1)	-8 (1)	12 (1)	1 (1)
N(1)	22 (1)	24 (1)	37 (2)	1 (1)	9 (1)	1 (1)
C(1)	26 (2)	48 (2)	56 (3)	-11 (2)	4 (2)	-2 (2)
C(2)	32 (2)	34 (2)	56 (3)	-12 (2)	4 (2)	-10 (2)
N(2)	34 (2)	28 (2)	30 (2)	-3 (1)	10 (1)	2 (1)
C(3)	39 (2)	71 (3)	56 (3)	-2 (2)	28 (2)	3 (2)
C(4)	46 (2)	70 (3)	38 (3)	5 (2)	25 (2)	3 (2)
N(3)	36 (2)	49 (2)	27 (2)	-4 (1)	9 (1)	6 (1)
C(5)	40 (2)	39 (2)	97 (5)	25 (3)	28 (3)	14 (2)
C(6)	46 (2)	39 (2)	66 (3)	28 (2)	21 (2)	13 (2)
N(4)	40 (2)	24 (1)	44 (2)	-2 (1)	26 (2)	-3 (1)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N2)	-2757	2219	-2826	38
H(2N2)	-2847	2246	-1573	38
H(1N3)	-1714	3264	428	46
H(2N3)	-1125	4147	630	46
H(1N4)	-1896	5579	-1541	40
H(2N4)	-1656	5458	-2724	40
H(1A)	-5107	3739	-3985	57
H(1B)	-6139	3560	-3279	57
H(2A)	-5047	2333	-2397	54
H(2B)	-4951	2300	-3747	54
H(3A)	-4663	3313	-917	63
H(3B)	-5256	4259	-884	63
H(4A)	-3086	4776	323	59
H(4B)	-3250	3896	969	59
H(5A)	-5620	5101	-3148	70
H(5B)	-4609	5397	-1765	70
H(6A)	-3928	5260	-3908	61
H(6B)	-3827	6100	-3078	61

Tab. 5 Geometrieparameter [Mn(tren)Sb₂S₄]_n

Bindungsabstände [Å]

Sb(1)	-	S(1)	2.3737	(9)	Sb(1)	-	S(2)	2.4282	(9)
Sb(1)	-	S(3)	2.470	(1)					
Sb(2)	-	S(2)^a	2.559	(1)	Sb(2)	-	S(3)	2.4697	(9)
Sb(2)	-	S(4)	2.356	(1)					
Mn	-	N(1)	2.377	(3)	Mn	-	N(2)	2.239	(3)
Mn	-	N(3)	2.278	(4)	Mn	-	N(4)	2.256	(3)
Mn	-	S(1)	2.518	(1)	Mn	-	S(4)	2.750	(1)
N(1)	-	C(1)	1.479	(5)	N(1)	-	C(3)	1.474	(6)
N(1)	-	C(5)	1.467	(5)	N(2)	-	C(2)	1.463	(6)
N(3)	-	C(4)	1.445	(6)	N(4)	-	C(6)	1.451	(6)
C(1)	-	C(2)	1.498	(6)	C(3)	-	C(4)	1.478	(7)
C(5)	-	C(6)	1.465	(7)					

Sek. Kontakte:

Sb(1) – S(3)^b	3.257 (1)
Sb(2) – S(1)	3.113(1)
Sb(2) – S(2)^c	3.901 (1)

Symmetrie Code	a: x, -y+0.5, z+0.5
	b: x, -y+0.5, z+1.5
	c: 1-x, y+0.5, -z+0.5

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	107.65 (3)	S(1) - Sb(1) - S(3)	95.26 (3)
S(2) - Sb(1) - S(3)	90.25 (4)	S(3) - Sb(2) - S(4)	102.67 (4)
S(2) ^a - Sb(2) - S(4)	96.88 (4)	S(2) ^a - Sb(2) - S(3)	87.12 (3)
Sb(1) - S(2) - Sb(2) ^b	106.31 (4)	Sb(1) - S(3) - Sb(2)	99.89 (3)
Sb(2) - S(4) - Mn	96.38 (5)	Sb(1) - S(1) - Mn	110.76 (3)
N(1) - Mn - N(2)	74.4 (1)	N(1) - Mn - N(3)	75.0 (1)
N(1) - Mn - N(4)	74.8 (1)	N(2) - Mn - N(3)	90.5 (1)
N(2) - Mn - N(4)	144.2 (1)	N(3) - Mn - N(4)	98.8 (1)
N(1) - Mn - S(1)	159.55 (8)	N(1) - Mn - S(4)	101.81 (9)
N(2) - Mn - S(1)	123.17 (9)	N(2) - Mn - S(4)	81.6 (1)
N(3) - Mn - S(1)	93.2 (1)	N(3) - Mn - S(4)	72.1 (1)
N(4) - Mn - S(1)	90.92 (9)	N(4) - Mn - S(4)	87.1 (1)
S(1) - Mn - S(4)	91.86 (4)		
N(1) - C(1) - C(2)	112.7 (4)	N(1) - C(3) - C(4)	112.7 (4)
N(1) - C(5) - C(6)	113.2 (4)	N(2) - C(2) - C(1)	113.7 (3)
N(3) - C(4) - C(3)	113.0 (4)	N(4) - C(6) - C(5)	113.4 (4)
C(1) - N(1) - C(3)	111.5 (4)	C(1) - N(1) - C(5)	111.6 (4)
C(3) - N(1) - C(5)	112.0 (4)		
C(1) - N(1) - Mn	102.2 (2)	C(2) - N(2) - Mn	114.1 (2)
C(3) - N(1) - Mn	108.7 (3)	C(4) - N(3) - Mn	113.4 (3)
C(5) - N(1) - Mn	110.3 (2)	C(6) - N(4) - Mn	108.8 (3)

Symmetrie Code **a: x, -y+0.5, z+0.5**
b: x, -y+0.5, z+1.5

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N2-H1N2	0.900	2.880	110.21	3.301	S2
N2-H2N2	0.900	2.630	178.71	3.530	S4 [x, -y+1/2, z+1/2]
N3-H1N3	0.900	2.964	158.38	3.815	S4 [x, -y+1/2, z+1/2]
N3-H2N3	0.900	2.938	133.45	3.616	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H1N4	0.900	2.899	163.91	3.772	S1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N4-H1N4	0.900	2.980	117.19	3.485	S3 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]
N4-H2N4	0.900	2.786	162.61	3.655	S2 [-x+1, y+1/2, -z+1/2]

10.12 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{Diethylentriamin})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
Formel:	$[\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Kristalle
Kristallformat:	2 mm · 2 mm · 2 mm
Molekulargewicht:	980.71 g/mol
Raumgruppe:	$P2_1/c$ IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	2.400 g/cm ³
F(000):	1844
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5 \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 9.722 (2) Å
	b = 16.113 (3) Å
	c = 17.339 (4) Å
	α = 90 °
	β = 91.88 (3) °
	γ = 90 °
	V = 2714.6 (9) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -12 $\leq h \leq 12$ -21 $\leq k \leq 21$ -22 $\leq l \leq 22$
Messbereich in Phi:	0-220° (220 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	3 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60mm
Indizierung:	1342 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	31130 gemessene Reflexe 6508 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 6508 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 5824 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	30.62
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0324$

Absorptionskorrektur:	Numerisch (Ikoa): $\mu = 4.93 \text{ mm}^{-1}$; $T_{\min} = 0.4127$, $T_{\max} = 0.5552$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 8C-, 6N-, Mn-, 4Sb-, 7S, 0.5 O-Atome 26HAtome, 245 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	26.56	
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 [$U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethylen})$, $C_{\text{N-H}}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	0.00169(13)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0547P)^2 + 3.6221P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.96 e-/\AA^3 min.: -1.12 e-/\AA^3	
R1 für 5824 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0281
R1 für alle 6508 Reflexe		= 0.0327
wR2 für 5824 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0810
wR2 für alle 6508 Reflexe		= 0.0832
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.045
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.045
Restraints		0

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

	X		Y		Z		U_{eq}
Mn	6009	(1)	7263	(1)	4924	(1)	27 (1)
Sb(1)	-229	(1)	8789	(1)	7439	(1)	22 (1)
Sb(2)	95	(1)	6407	(1)	7601	(1)	22 (1)
Sb(3)	3322	(1)	5237	(1)	7767	(1)	26 (1)
Sb(4)	7068	(1)	4847	(1)	7567	(1)	26 (1)
S(1)	657	(1)	9707	(1)	6479	(1)	26 (1)
S(2)	-2668	(1)	8791	(1)	7026	(1)	30 (1)
S(3)	258	(1)	7544	(1)	6654	(1)	28 (1)
S(4)	-2419	(1)	6319	(1)	7370	(1)	33 (1)
S(5)	1033	(1)	5426	(1)	6729	(1)	27 (1)
S(6)	4736	(1)	5133	(1)	6670	(1)	28 (1)
S(7)	5582	(1)	4866	(1)	8638	(1)	34 (1)
N(1)	3699	(4)	7394	(2)	4727	(2)	34 (1)
N(2)	5209	(4)	7268	(2)	6130	(2)	32 (1)
N(3)	5700	(5)	7161	(3)	3595	(2)	44 (1)
N(4)	8302	(4)	7126	(3)	5034	(2)	35 (1)
N(5)	6752	(5)	8591	(3)	4887	(3)	48 (1)
N(6)	6385	(4)	5839	(2)	5000	(2)	40 (1)
C(1)	3070	(4)	6994	(4)	5388	(3)	42 (1)
C(2)	3700	(5)	7366	(3)	6128	(3)	39 (1)
C(3)	3309	(5)	7030	(4)	3969	(3)	48 (1)
C(4)	4253	(6)	7364	(3)	3369	(3)	50 (1)
C(5)	8881	(6)	7827	(4)	4606	(3)	51 (1)
C(6)	8302	(6)	8619	(4)	4894	(3)	55 (2)
C(7)	8704	(6)	6294	(4)	4768	(3)	52 (1)
C(8)	7857	(6)	5659	(3)	5157	(3)	51 (1)
O	2287	(9)	9120	(4)	4739	(4)	51 (2)

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

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn	26 (1)	31 (1)	25 (1)	1 (1)	2 (1)	-4 (1)
Sb(1)	19 (1)	21 (1)	25 (1)	3 (1)	1 (1)	-2 (1)
Sb(2)	17 (1)	22 (1)	26 (1)	-5 (1)	-1 (1)	3 (1)
Sb(3)	26 (1)	20 (1)	32 (1)	-3 (1)	6 (1)	0 (1)
Sb(4)	23 (1)	23 (1)	32 (1)	-4 (1)	2 (1)	1 (1)
S(1)	29 (1)	23 (1)	26 (1)	2 (1)	1 (1)	-8 (1)
S(2)	16 (1)	25 (1)	49 (1)	-14 (1)	3 (1)	-2 (1)
S(3)	30 (1)	19 (1)	34 (1)	0 (1)	10 (1)	4 (1)
S(4)	17 (1)	28 (1)	54 (1)	12 (1)	-2 (1)	1 (1)
S(5)	35 (1)	21 (1)	26 (1)	0 (1)	3 (1)	9 (1)
S(6)	20 (1)	39 (1)	25 (1)	4 (1)	2 (1)	-5 (1)
S(7)	22 (1)	52 (1)	27 (1)	6 (1)	-1 (1)	-6 (1)
N(1)	33 (2)	40 (2)	29 (2)	-7 (1)	-5 (1)	8 (2)
N(2)	29 (2)	42 (2)	26 (2)	0 (1)	-1 (1)	-4 (2)
N(3)	57 (3)	50 (2)	26 (2)	-3 (2)	6 (2)	-4 (2)
N(4)	32 (2)	43 (2)	31 (2)	1 (2)	3 (1)	-7 (2)
N(5)	65 (3)	31 (2)	49 (2)	8 (2)	-8 (2)	-7 (2)
N(6)	55 (2)	33 (2)	34 (2)	-3 (2)	5 (2)	-11 (2)
C(1)	23 (2)	65 (3)	39 (2)	-10 (2)	2 (2)	-4 (2)
C(2)	30 (2)	56 (3)	30 (2)	-7 (2)	4 (2)	1 (2)
C(3)	40 (3)	69 (4)	36 (2)	-10 (2)	-13 (2)	6 (2)
C(4)	74 (4)	49 (3)	27 (2)	3 (2)	-10 (2)	8 (3)
C(5)	40 (3)	68 (4)	45 (3)	12 (3)	8 (2)	-19 (3)
C(6)	70 (4)	48 (3)	47 (3)	13 (2)	-1 (3)	-31 (3)
C(7)	42 (3)	57 (3)	59 (3)	-12 (3)	12 (2)	6 (2)
C(8)	67 (3)	38 (3)	47 (3)	-4 (2)	1 (2)	12 (2)
O	88 (6)	39 (4)	27 (3)	-13 (3)	12 (3)	24 (4)

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

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

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1N1)	3476	7942	4724	41
H(1N2)	5443	6789	6367	39
H(2N2)	5605	7687	6400	39
H(1N3)	6272	7515	3363	53
H(2N3)	5900	6643	3441	53
H(1N4)	8562	7178	5540	42
H(1N5)	6410	8839	4457	58
H(2N5)	6445	8869	5297	58
H(1N6)	5885	5624	5379	49
H(2N6)	6109	5599	4553	49
H(1A)	3238	6401	5376	51
H(1B)	2083	7085	5367	51
H(2A)	3466	7950	6158	46
H(2B)	3335	7087	6572	46
H(3A)	2363	7172	3830	58
H(3B)	3384	6430	3993	58
H(4A)	4018	7119	2871	60
H(4B)	4143	7960	3327	60
H(5A)	8657	7767	4060	61
H(5B)	9875	7832	4676	61
H(6A)	8597	9074	4572	66
H(6B)	8651	8721	5416	66
H(7A)	9672	6199	4890	63
H(7B)	8560	6253	4213	63
H(8A)	8077	5110	4966	61
H(8B)	8057	5669	5709	61

Tab. 5 Geometrieparameter $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

Bindungsabstände [Å]

Sb(1)	-	S(1)	2.408	(1)	Sb(1)	-	S(2)	2.454	(1)
Sb(1)	-	S(3)	2.479	(1)	Sb(2)	-	S(3)	2.470	(1)
Sb(2)	-	S(4)	2.468	(1)	Sb(2)	-	S(5)	2.388	(1)
Sb(3)	-	S(5)	2.832	(1)	Sb(3)	-	S(6)	2.390	(1)
Sb(3)	-	S(7)	2.692	(1)	Sb(3)	-	S(2) ^d	2.445	(1)
Sb(4)	-	S(6)	2.746	(1)	Sb(4)	-	S(7)	2.391	(1)
Sb(4)	-	S(1) ^c	2.728	(1)	Sb(4)	-	S(4) ^b	2.450	(1)
Mn	-	N(1)	2.270	(4)	Mn	-	N(2)	2.256	(4)
Mn	-	N(3)	2.320	(4)	Mn	-	N(4)	2.241	(4)
Mn	-	N(5)	2.259	(4)	Mn	-	N(6)	2.326	(4)
N(1)	-	C(1)	1.466	(6)	N(1)	-	C(3)	1.479	(5)
N(2)	-	C(2)	1.475	(6)	N(3)	-	C(4)	1.484	(7)
N(4)	-	C(5)	1.473	(6)	N(4)	-	C(7)	1.476	(7)
N(5)	-	C(6)	1.507	(8)	N(6)	-	C(8)	1.477	(7)
C(1)	-	C(2)	1.526	(6)	C(3)	-	C(4)	1.507	(8)
C(5)	-	C(6)	1.487	(9)	C(7)	-	C(8)	1.489	(8)

Sek. Kontakte:

Sb(1) – S(5) ^a	3.118 (1)
Sb(2) – S(1) ^d	3.264(1)

Symmetrie Code	a: -x, 0.5+y, 1.5-z
	b: 1+x, y, z
	c: 1-x, -0.5+y, 1.5-z
	d: -x, -0.5+y, 1.5-z

Bindungswinkel [°]

S(1) - Sb(1) - S(2)	99.30 (4)	S(1) - Sb(1) - S(3)	92.18 (3)
S(2) - Sb(1) - S(3)	92.35 (3)	S(1) ^c - Sb(4) - S(4) ^b	90.01 (3)
S(3) - Sb(2) - S(4)	91.11 (4)	S(3) - Sb(2) - S(5)	92.03 (3)
S(4) - Sb(2) - S(5)	104.79 (4)	S(5) - Sb(3) - S(6)	87.82 (3)
S(5) - Sb(3) - S(7)	171.92 (3)	S(5) - Sb(3) - S(2) ^d	89.59 (3)
S(6) - Sb(3) - S(7)	87.18 (3)	S(6) - Sb(3) - S(2) ^d	102.06 (3)
S(6) - Sb(4) - S(7)	85.93 (3)	S(6) - Sb(4) - S(1) ^c	174.53 (3)
S(6) - Sb(4) - S(4) ^b	85.80 (3)	S(7) - Sb(4) - S(1) ^c	91.61 (3)
S(7) - Sb(3) - S(2) ^d	85.24 (3)	S(7) - Sb(4) - S(4) ^b	103.12 (4)
Sb(1) - S(1) - Sb(4) ^c	86.13 (3)	Sb(1) - S(3) - Sb(3)	102.56 (4)
Sb(1) - S(2) - Sb(3) ^a	102.23 (3)	Sb(2) - S(5) - Sb(3)	88.66 (3)
Sb(2) - S(4) - Sb(4) ^f	103.78 (3)	Sb(3) - S(6) - Sb(4)	92.67 (3)
Sb(3) - S(7) - Sb(4)	94.01 (4)		
N(1) - Mn - N(2)	76.2 (1)	N(1) - Mn - N(3)	76.7 (1)
N(1) - Mn - N(4)	176.2 (1)	N(1) - Mn - N(5)	103.1 (1)
N(1) - Mn - N(6)	104.6 (1)	N(2) - Mn - N(3)	152.1 (1)
N(2) - Mn - N(4)	100.0 (1)	N(2) - Mn - N(5)	94.3 (1)
N(2) - Mn - N(6)	90.1 (1)	N(3) - Mn - N(4)	107.1 (1)
N(3) - Mn - N(5)	98.1 (1)	N(3) - Mn - N(6)	90.5 (1)
N(4) - Mn - N(5)	77.0 (1)	N(4) - Mn - N(6)	75.2 (1)
N(5) - Mn - N(6)	152.2 (2)		
C(1) - N(1) - C(3)	114.8 (4)	C(1) - N(1) - Mn	106.4 (2)
C(3) - N(1) - Mn	108.9 (3)	C(4) - N(2) - Mn	109.8 (3)
C(2) - N(3) - Mn	111.7 (2)	C(5) - N(4) - C(7)	115.4 (4)
C(5) - N(4) - Mn	106.0 (3)	C(7) - N(4) - Mn	109.7 (3)
C(6) - N(5) - Mn	110.8 (3)	C(8) - N(6) - Mn	110.6 (3)
N(1) - C(1) - C(2)	108.4 (3)	N(3) - C(2) - C(1)	109.3 (3)
N(1) - C(3) - C(4)	109.3 (4)	N(2) - C(4) - C(3)	109.3 (3)
N(4) - C(5) - C(6)	109.0 (4)	N(5) - C(6) - C(5)	111.0 (4)
N(4) - C(7) - C(8)	108.7 (4)	N(6) - C(8) - C(7)	109.4 (4)

Symmetrie Code**a: -x, 0.5+y, 1.5-z****b: 1+x, y, z****c: 1-x, -0.5+y, 1.5-z****d: -x, -0.5+y, 1.5-z****e: 1-x, 0.5+y, 1.5-z****f: 1-x, y, z**

Geometrieparameter Wasserstoffbrückenbindungen [Å]

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N1-H1N1	0.910	2.228	162.21	3.107	O
N2-H1N2	0.900	2.877	166.75	3.759	S4 [x+1, -y+3/2, z-1/2]
N2-H2N2	0.900	2.928	151.69	3.745	S6 [-x+1, -y+1, -z+1]
N2-H2N2	0.900	2.949	125.18	3.545	S2 [x+1, -y+3/2, z-1/2]
N3-H1N3	0.900	2.772	133.87	3.458	S4 [x+1, y, z]
N3-H1N3	0.900	2.810	147.25	3.600	S6
N3-H2N3	0.900	2.654	165.79	3.533	S2 [x+1, y, z]
N4-H1N4	0.910	2.564	154.10	3.406	S3 [x+1, y, z]
N5-H1N5	0.900	2.641	153.99	3.472	S7 [x, -y+3/2, z-1/2]
N5-H2N5	0.900				
N6-H1N6	0.900	2.652	169.50	3.541	S6
N6-H2N6	0.900	2.540	177.24	3.439	S6 [-x+1, -y+1, -z+1]

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität in Kiel in dem Zeitraum von September 2000 bis Oktober 2003 unter der Leitung von Prof. Dr. W. Bensch angefertigt.

Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Bensch für die Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit sowie für seine kritische Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse. Außerdem möchte ich mich bei ihm dafür bedanken, daß ich bei der Lösung meiner Aufgabe auch weiterhin eigene Ideen verwirklichen konnte und für seinen steten Ansporn zu Höchstleistungen hinsichtlich wissenschaftlicher Erkenntnisse.

Wenn ich allein alle anderen Untersuchungen und Arbeiten hätte machen müssen, die zu dieser Promotionsschrift geführt haben, wäre ich damit in Jahren noch nicht fertig geworden. An „meiner Seite“ standen viele Personen aus dem Institut für Anorganische Chemie der CAU zu Kiel sowie Freunde und Verwandte, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte:

- Frau U. Cornelissen und Frau S. Pehlke aus der Spektroskopieabteilung, die es immer wieder schafften, mit wenigen Milligramm Substanz spektroskopische Untersuchungen an meinen Produkten durchzuführen, auch wenn es nicht immer einfach war
- Unseren Sekretärinnen Frau U. Sobotta und Frau M. Zakrotzky, welche oft den (lästigen) Schriftwechsel mit Behörden oder Instituten sowie viel Organisation für die Mitglieder der AG Bensch selbständig erledigten
- Unserem technischen Personal aus der Werkstatt Herrn R. Wesing und Herrn S. Götsche sowie Herrn P. Puttig, die selbst nach Feierabend noch dringende Arbeiten erledigten
- Unserem Systemadministrator Dr. K. Bluhm für seine schnelle Hilfsbereitschaft bei allen technischen Problemen rund um die zahlreichen Meß- und Arbeitscomputer
- Frau I. Jeß und Dr. C. Näther danke ich für ihre „rund um die Uhr-Betreuung“ hinsichtlich der Einkristallstrukturanalyse bei Cappuccino und Keksen, die sogar am Wochenende stattfinden konnte
- Unserem Meßplatzbetreuer am Meßplatz F3 am HASYLAB, DESY, Dr. F. Porsch möchte ich danken, da wir ohne ihn kein einziges, auswertbares Ergebnis hätten aufnehmen können. Christian Lathe vom HASYLAB danke ich für die anregenden und interessanten Gespräche während meiner Aufenthalte in Hamburg

-
- Den „Mitgliedern der Forscherbrigade“ Herrn Dipl. Chem. J. Greve, Dr. J. Ellermeier und last, but not least, Dr. R. Stähler danke ich für großartige Diskussionen und sonstige Aktivitäten innerhalb und außerhalb der Universität
 - Bei Frau Dr. Claudia Wickleder von der Uni Köln bedanke ich mich für die Untersuchungen zum nicht-linearen optischen Effekt meiner Verbindungen

Des weiteren möchte ich mich bei allen, nicht namentlich erwähnten, Mitgliedern der AG Bensch sowie Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie für ihre Unterstützung bedanken, vor allem bei den „Putzfeen“ des Hauses, die jeden Tag unseren Dreck und Müll beseitigten.

Da diese Arbeit (wie auch die Diplomarbeit) nicht nur in der Universität bewältigt wurde, möchte ich an dieser Stelle meiner gesamten Familie danken, die mir uneingeschränkt Gehör schenkte und oft bei so manchen Entscheidungen zur Seite stand. Insbesondere meinen Eltern möchte ich auf diesem Wege danken, da sie mir trotz eigener Probleme immer wieder ihre Hilfe, Unterstützung und (ganz wichtig) ihre volle Aufmerksamkeit anboten.

Danke Stinker und Kirsten.

11. Literatur

- 1 A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin/New York, **1985**.
- 2 R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg/Berlin/Oxford, **1996**.
- 3 L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**.
- 4 E. Koch, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 185.
- 5 A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017
- 6 W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214.
- 7 W. H. Dokter, T. P. M. Beelen, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 901.
- 8 P. Norby, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5215.
- 9 M. T. Weller, S. E. Dann, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 137.
- 10 R. I. Walton, R. I. Smith, *Chem. Commun.* **2000**, 1267.
- 11 G. Cordier, H. Schäfer, *Rev. Chim. Min.* **1981**, 18, 218.
- 12 W. Dörrscheidt, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1981**, 86b, 410.
- 13 A. V. Powell, S. Boissière, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 182.
- 14 W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 105.
- 15 A. Pfitzner, D. Kurowski, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 373.
- 16 J. Oliver-Fourcade, J. Izghouti, E. Philippot, *Rev. Chim. Miner.* **1981**, 18, 207.
- 17 H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1972**, 27b, 735.
- 18 R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 264.
- 19 R. Stähler, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1657.
- 20 W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 1149.
- 21 W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coordination Chem. Rev.* **1998**, 176, 211.
- 22 H. -O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12226.

-
- 23 X. Wang and F. Liebau, *Acta Crystallogr.* **1996**, B52, 7.
- 24 U. Simon, F. Schüth, S. Schunk, X. Wang, F. Liebau, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1121.
- 25 F. Starrost, E. E. Krasovskii, W. Schattke, J. Jockel, U. Simon, X. Wang, F. Liebau, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 3316.
- 26 a) K. Lischka, H. Preier, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1977**, 83, 465; b) D. Daniel, K. Strecker, *Z. Elektr. Inf. Energietechnik Leipzig* **1982**, 12, 358.
- 27 A. Puls, Doktorarbeit, Universität Kiel, **2004**.
- 28 E. Makovicky, B. J. Skinner, *Can. Mineralogist* **1979**, 17, 619.
- 29 Y. Moelo, A. Meerschaut, E. Makovicky, *Can. Mineralogist* **1997**, 35, 1497.
- 30 M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 79.
- 31 M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1.
- 32 R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2518.
- 33 R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073.
- 34 R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2176.
- 35 R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 532.
- 36 [http://www-hasylab.desy.de/Facility/Exp. Stations/List of Stations/F3](http://www-hasylab.desy.de/Facility/Exp.Stations/ListofStations/F3)
- 37 *CD Römpp Chemie Lexikon, V 1.0*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, **1995**.
- 38 G. Sankar et al, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9550.
- 39 R. I. Walton, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2000**, 2283.
- 40 T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienold, M. M. Günter, O. Timpe, *J. Phys. Chem.* **2000**, B104, 6360.
- 41 [http://www-hasylab.desy.de/Facility/Exp. Stations/List of Stations/X1](http://www-hasylab.desy.de/Facility/Exp.Stations/ListofStations/X1)
- 42 M. Schaefer, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2000**.

-
- 43 L. Engelke, *Doktorarbeit*, Universität Kiel, **2002**.
- 44 R. Stähler, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2000**.
- 45 R. Stähler, *Doktorarbeit*, Universität Kiel, **2002**.
- 46 D. Pitzschke, C. Näther, W. Bensch *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 205.
- 47 M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103.
- 48 M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212.
- 49 M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177.
- 50 S. Hulbert, *Br. Ceram. Soc.* **1989**, 6, 11.
- 51 R. Francis, S. O'Brien, A. Fogg, P. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1002.
- 52 R. I. Walton, Th. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3201.
- 53 R. J. Francis, S. J. Price, J. S. O. Evans, S. O'Brien, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2102.
- 54 J. S. O. Evans, S. J. Price, H. Wong, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10837.
- 55 J. Munn, P. Barnes, D. Hausermann, A. Axon, J. Klinowski, *Phase Transitions* **1992**, 39, 129.
- 56 P. Norby, J. Hanson, *Catal. Today* **1998**, 39, 301.
- 57 S. O'Brien, R. J. Francis, A. Fogg, D. O'Hare, N. Okazaki, K. Koruda, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1822.
- 58 A. Christensen, T. Jensen, P. Norby, J. Hanson, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1688.
- 59 A. Fogg, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1771.
- 60 R. Thompson, *Zeolites*, **1992**, 12, 680.
- 61 J. Sharp, G. Brindley, B. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, 49, 379.
- 62 S. Hulbert, *Br. Ceram. Soc.* **1989**, 6, 11.
- 63 J. Hancock, J. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55, 74.

-
- 64 K. Brandenburg, DIAMOND, Release 2.1e, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.
- 65 F. Porsch, EDXPowd, V. 3.15, RTI GmbH, Paderborn, **2002**.
- 66 MDL Information Systems, ISIS Draw, V. 2.1.3d, **1990-1997**.
- 67 Netzsch, *Netzsch-TA Windows Software*, V. 4.1.2, Selb, Deutschland, **2001**.
- 68 Stoe & Cie, *STOE 4-CIRCLE DATA REDUCTION ROUTINE*, Rev. 7.03, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1998**.
- 69 Stoe & Cie, *IPDS Program Package*, V. 2.89, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1998**.
- 70 G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.
- 71 G. M. Sheldrick, SHELXL 97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.
- 72 J. Schödel, Space to Tabs, **1993**.
- 73 Ing.-Büro Sievers, WinMCA97, V. 1.5, Paderborn.
- 74 Stoe & Cie, *WinXPOW*, V. 1.04, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1999**.
- 75 Stoe & Cie, *X-Red32*, V. 1.11, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1998**.
- 76 Stoe & Cie, *X-Shape*, V. 1.03, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1998**.
- 77 Microcal, *Origin*, V. 5.0/6.0, Microcal Software, Northampton, USA, **1991-1999**.
- 78 H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 67.
- 79 K. Mereiter, A. Preisinger, H. Guth, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 19.
- 80 G. L. Schimek, W. T. Pennington, P. T. Wood, J. W. Kolis, *J. Solid State Chem.* **1996**, 123, 277.
- 81 M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron* **1998**, 18, 101.
- 82 G. Sakane, K. Hashimoto, M. Takahashi, M. Takeda, T. Shibahara, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4231

-
- 83 J. A. Hanko, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Comp.* **1998**, 280, 71
- 84 R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 26.
- 85 R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2001**, C58, m537.
- 86 A. Pfitzner, S. Reiser, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 51.
- 87 C. Näther, I. Jeß, H. Studzinski, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 997.
- 88 C. Näther, I. Jeß, *Monatsh. Chem.* **2002**, 132, 897.
- 89 C. Näther, I. Jeß, *J. Solid State Chem.* **2002**, 169, 103.
- 90 C. Näther, C. M. Wriedt, I. Jeß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 394.
- 91 L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1381.
- 92 L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 506.
- 93 R. J. Sime, R. P. Dodge, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 537.
- 94 A. Marzotto, D. A. Clemente, G. Valle, *Acta Crystallogr.* **1994**, C50, 1451.
- 95 G. D. Andreotti, P. C. Jain, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4112.
- 96 M. di Vaira, P. L. Orioli, *Acta Crystallogr.* **1968**, B24, 1269.
- 97 K. O. Klepp, W. Bronger, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 682.
- 98 C. Wickleder, P. Larsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2162.
- 99 G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1689.
- 100 K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1637.
- 101 X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 385
- 102 G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 437, 183.
- 103 H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6050.
- 104 M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 405.
- 105 K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* 1979, **34b**, 1637.
- 106 A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 2032.
- 107 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart/New York, **1995**.

-
- 108 W. Bronger, H. Balk-Hardtdegen, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 574, 99.
- 109 W. Bronger, M. Böhmer, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 6.
- 110 W. Bronger, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 113.
- 111 K. S. Hagen, W. H. Armstrong, H. Hope, *Inorg. Chem.* **1998**, 27, 969.
- 112 J. Ellermeier, W. Bensch, *Trans. Met. Chem.* **2002**, 27, 763.
- 113 E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 457.
- 114 F. Wendland, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 871.
- 115 F. Wendland, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 456.
- 116 W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *Chem. Commun.* **2001**, 477.
- 117 R. Stähler, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4487.