

# Solvothermale Synthese neuer Indium- und Germaniumchalcogenide



## Dissertation

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

vorgelegt von

**Dragan Pitzschke**

Kiel, November 2005



Referent/in:.....

Koreferent/in:.....

Tag der mündlichen Prüfung:.....

Zum Druck genehmigt: Kiel, .....

Der Dekan

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig – abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, September 2005



# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Zielsetzung	2
1.2	Solvothermalsynthese	21
1.3	Solvens und Templat	22
2.	Untersuchungsmethoden	24
2.1	Röntgenographische Methoden	24
2.2	Thermische Untersuchungsmethoden	26
2.3	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz	26
2.4	Spektroskopische Methoden	27
2.5	Elementaranalyse	28
3.	Experimenteller Teil	29
3.1	Darstellungsmethode	29
3.2	Synthesen im System In-O-Ge	30
3.3	Synthesen im System In-S-Ge	32
3.4	Synthesen im System In/Ge-O-V	33
3.5	Synthesen im System S-Ge-O-V	34
4.	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$	35
4.2	Darstellung und Eigenschaften von $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	41
4.2.1	Darstellung und Kristallzuchtversuche	41
4.2.2	Spektroskopische Untersuchungen	45
4.2.3	Thermische Untersuchungen	46
4.3	Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $(\text{DEA-H})_2(\text{DEA})_{0.25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$	55
4.4	Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	62
4.4.1	Kristallstruktur	62
4.4.2	Spektroskopische Untersuchungen	68
4.4.3	Thermische Untersuchungen	69
4.5	Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$	72
4.5.1	Kristallstruktur	72
4.5.2	Spektroskopische Untersuchungen	78
4.5.3	Thermische Untersuchungen	79

4.6 Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $(en)_nGe_6V_{12}O_{66}$	<b>81</b>
4.6.1 Kristallstruktur	81
4.6.2 Spektroskopische Untersuchungen	86
4.6.3 Thermische Untersuchungen	87
4.7 Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $(aep-H_3)_4V_{14}Ge_8O_{42}S_8$	<b>89</b>
4.7.1 Kristallstruktur	89
4.7.2 Spektroskopische Untersuchungen	95
4.7.3 Thermische Untersuchungen	96
4.8 Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $(dien-H_3)_4V_{14}Ge_8O_{42}S_8 \cdot 5H_2O$	<b>98</b>
4.8.1 Kristallstruktur	98
4.8.2 Spektroskopische Untersuchungen	104
4.8.3 Thermische Untersuchungen	105
5. Zusammenfassung	<b>107</b>
6. Ausblick	<b>110</b>
7. Literaturverzeichnis	<b>112</b>
8. Anhang	<b>118</b>
8.1 Verwendete Geräte	118
8.2 Verwendete Chemikalien	119
8.3 Meßprotokolle	120
8.4 Versuchsübersicht	166
8.5 Publikationsliste und Tagungsbeiträge	181
9. Danksagung	<b>183</b>
10. Lebenslauf	<b>184</b>

---

## 1. Einleitung

Der feste Aggregatzustand eines Stoffes ist dadurch definiert, dass dieser ein definiertes, nahezu temperaturunabhängiges Volumen einnimmt und Formstabilität aufweist. Alle Materialien, die diese Kriterien und Eigenschaften erfüllen, werden als Feststoffe bezeichnet. Der Begriff des Festkörpers ist noch enger definiert: Festkörper sind nicht nur fest, sondern sie sind so aufgebaut, dass ihre Eigenschaften durch das Kollektiv der Teilchen (nicht durch die Charakteristika abgeschlossener molekularer Einheiten) bestimmt werden. Bei diesen Eigenschaften von Festkörpern handelt es sich um kooperative Phänomene, die unterhalb einer bestimmten Teilchengröße nicht mehr beobachtbar sind. Häufig sind sie an einen bestimmten Aufbau, z.B. an eine bestimmte Kristallstruktur gebunden. Anders als in der Gasphase und im flüssigen Zustand ermöglichen diese komplexen und kollektiven Wechselwirkungen die faszinierenden Materialeigenschaften von Festkörper-Verbindungen wie Supraleitern, Ionenleitern, Ferroelektrika oder Zeolithen.

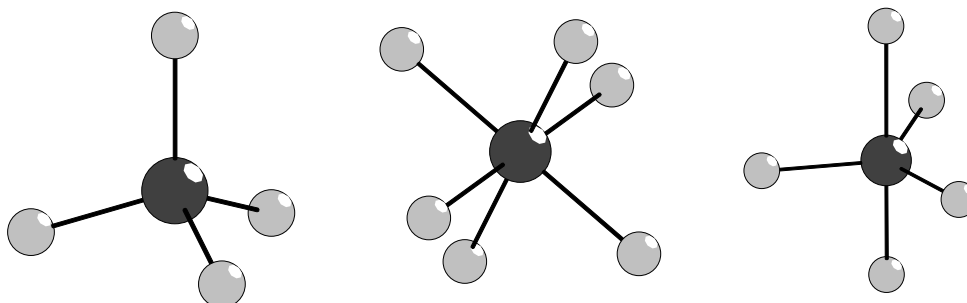
Ein immer stärker wachsendes Gebiet in der Festkörperchemie ist das Forschungsgebiet von anorganischen Materialien mit offenen Gerüststrukturen. Während der letzten 15 Jahre hat die Vielfalt der chemischen Zusammensetzungen derartiger Verbindungen enorm zugenommen. Derartige Verbindungen besitzen eine dreidimensionale Gitter- oder zweidimensionale Schichtstruktur, in denen Hohlräume in Form von Poren oder Kanälen mit einem Durchmesser von bis zu 20 Å vorhanden sind. Die Anwendungen von Materialien mit offenen Gerüststrukturen werden von den Zeolithen dominiert. Wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften sind Zeolithe sowohl für die wissenschaftliche Forschung als auch für die industrielle Anwendung interessant. Zeolithe werden als Materialien für die Sorption gasförmiger und flüssiger Komponenten, als Ionenaustauscher in wässrigen Systemen und als formselektive Katalysatoren in der ölverarbeitenden Industrie eingesetzt [1-3].

Anorganische Festkörper mit offenen Gerüststrukturen beschränken sich nicht mehr nur auf die Zeolithe, sondern umfassen heute Verbindungen mit mehr als 25 verschiedenen Elementen [1]. Der Grundgedanke besteht darin, neue zeotype Verbindungen darzustellen, in denen die Aluminium- und Siliziumatome in den Zeolithstrukturen durch andere Metalle oder Halbmetalle und die Sauerstoffatome durch das schwerere Homologe Schwefel substituiert sind. Durch den Einbau von

Schwefel sollen die Eigenschaften mikroporöser Feststoffe um die interessanten optischen und elektrischen Eigenschaften der Sulfide erweitert werden. Die Darstellung von gemischten Zeolith- und Chalcogenidverbindungen sollte zu einer neuen Generation von Materialien führen, die ein breites Spektrum chemischer und physikalischer Eigenschaften besitzen und damit ein mögliches technisches Potential für wissenschaftliche und industrielle Anwendungen aufweisen.

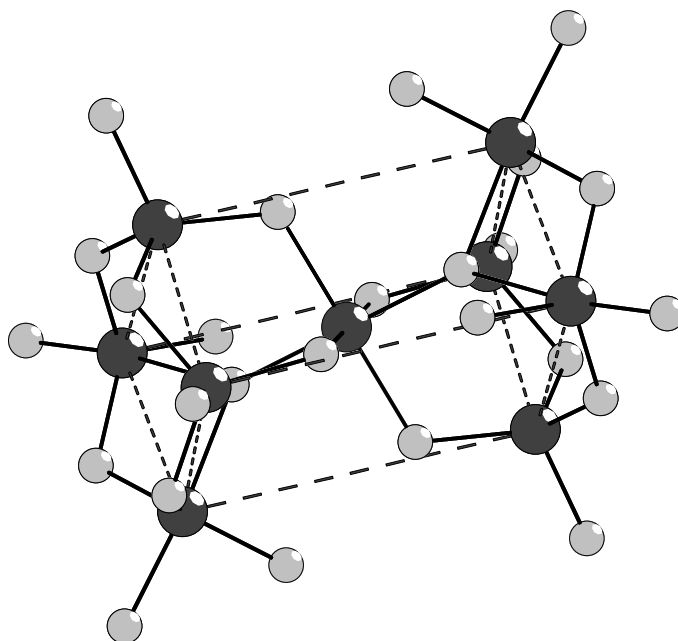
### 1.1 Zielsetzung

Ziel der Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung von porösen Netzwerken auf Indium- und Germaniumchalcogenidbasis. Wie Silizium- sind auch Germaniumatome von Sauerstoff häufig tetraedrisch umgeben und die Tetraeder über gemeinsame Ecken zu größeren Einheiten verknüpft. Hierdurch resultieren zueinander isomorphe Verbindungen der beiden Elemente. In zeolithartigen Germaniumverbindungen können die Netzwerke neben  $\text{GeO}_4$ -Tetraedern auch aus  $\text{GeO}_6$ -Oktaedern und aus trigonalen  $\text{GeO}_5$ -Bipyramiden bestehen (Abb. 1.1.1). Außerdem besitzen Germanate die Tendenz, einen kleineren minimalen M-O-M-Winkel ( $M = \text{Ge}$ ) aufzuweisen als Feststoffe auf Silicatbasis. Durch die im Vergleich zu Silizium erhöhte Variabilität der Koordinationspolyeder und der damit verbundenen unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten sind ganz neue Gerüstarchitekturen darstellbar. So werden unterschiedliche Verbindungen gebildet, die gleiche Struktur motive und primäre Baueinheiten aufweisen, deren Baueinheiten aber auf unterschiedliche Art und Weise miteinander verknüpft sind.



**Abb. 1.1.1:** Primäre Baueinheiten in Germanaten mit offenen Gerüststrukturen (dunkelgraue Kugeln: Ge-Atome, hellgraue Kugeln: O-Atome).

Aufgrund der grossen strukturellen Vielfalt der Baueinheiten in Germanaten sind isolierte Anionen [4,5], Anionenketten [6], Schichtanionen [7-9] und dreidimensionale Germanate in der Literatur beschrieben [10-24]. Einige Germanate könnten sich als vielversprechende Katalysatoren eignen [8,15,20,21]. Bei Testreaktionen (Michael-Additionen oder Cyclopropanierungen von Olefinen) lagen die Aktivitäten und Selektivitäten zum Teil im gleichen Bereich wie die bekannter Katalysatoren. Neben reinen Germanaten wurden auch Verbindungen mit B [25], Zn [26], Co [27], Zr [28,29], Nb [30,31] und V [32,33] dargestellt. Neben den oben erwähnten primären Baueinheiten werden in Germanaten häufig auch größere sekundäre Baueinheiten (engl. SBU = secondary building unit) gefunden. Die am häufigsten beobachtete sekundäre Baueinheit ist das raumzentrierte  $\text{Ge}_9$ -Parallelepiped (Abb. 1.1.2). Hierbei handelt es sich um eine „kastenförmige“ Baueinheit, die aus jeweils 4  $\text{GeO}_4$ -Tetraedern und 4 bipyramidalen  $\text{GeO}_5$ -Einheiten an den Ecken, sowie einem  $\text{GeO}_6$ -Oktaeder im Zentrum des Parallelepipeds gebildet wird.



**Abb. 1.1.2:**  $\text{Ge}_9$ -Parallelepiped (dunkelgraue Kugeln: Ge-Atome, hellgraue Kugeln: O-Atome), die gestrichelten Linien stellen die Kanten des Parallelepipeds dar.

Die ersten porösen Germanate wurden durch hydrothermale Reaktionen von  $\text{GeO}_2$  in wässrigen Aminlösungen erhalten. Die Kristalle der dargestellten Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsstabil und lassen sich an Luft unzersetzt aufbewahren. Im

Rahmen meiner Diplomarbeit wurde das poröse Germanat  $(1,2\text{-DAP-H}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dargestellt und charakterisiert (1,2-DAP = 1,2-Diaminopropan) [34].

Die Verbindung  $(1,2\text{-DAP-H}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde unter solvothermalen Bedingungen bei  $160^\circ\text{C}$  in einer 33%igen Lösung aus 1,2-Diaminopropan in Form farbloser oktaedrischer Kristalle erhalten. Das Germanat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  mit  $a = 14.416(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.9384(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.5417(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 2712.2(3) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ . Die Phasenreinheit des Produktes wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie überprüft. Die Struktur besteht aus den oben genannten primären Baueinheiten, die zu  $\text{Ge}_9$ -Parallelepipeden verknüpft sind, welche als  $[\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18}]$ -Einheiten vorliegen. Diese sekundären Baueinheiten sind zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Das Netzwerk wird von 3 unterschiedlichen Kanälen (Durchmesser  $5.98 - 8.025 \text{ \AA}$ ) durchzogen, in denen sich die Kationen und das Wasser befinden. Die Verbindung zeigt die interessante Eigenschaft bei Erwärmung bis ca.  $210^\circ\text{C}$  die Wassermoleküle reversibel abzugeben. Die Wasserabgabe ist mit einem anisotropen Schrumpfen der Struktur und einer Volumenkontraktion von ca. 7% verbunden. Der Übergang ist gut in einem temperaturlösten Pulverdiffraktogramm zu erkennen.

$(1,2\text{-DAP-H}_2)_2\text{Ge}_9(\text{OH})_4\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  besitzt einen vergleichbaren Aufbau wie  $(\text{en-H}_2)_4\text{Ge}_{18}(\text{OH})_4\text{O}_{38}$  ( $\text{en}$  = Ethylendiamin) [10]. Allerdings wurde für diese Verbindung eine etwa doppelt so große  $c$ -Achse gefunden, die Gitterparameter betragen  $a = 12.135$ ,  $b = 14.23$  und  $c = 27.857 \text{ \AA}$ , in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ .

Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung der Verbindung befindet sich in der Publikation auf Seite 5.

## (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2 H<sub>2</sub>O: A New Microporous Germanate Based on the Interconnection of Ge<sub>9</sub>O<sub>18</sub> Clusters Showing Reversible Water Emission and Uptake

Dragan Pitzschke, Christian Näther, and Wolfgang Bensch

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel,  
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Wolfgang Bensch. Fax: +49-(0)431-880-1520.  
E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Z. Naturforsch. **58b**, 205–210 (2003); received October 17, 2002

Treatment of germanium dioxide with a 33% aqueous solution of 1,2-diaminopropane (DAP) under solvothermal conditions leads to the formation of colourless octahedral crystals of the novel germanate (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. The compound crystallises in the orthorhombic space group *Pbca*, *a* = 14.4155(10), *b* = 12.9384(9), *c* = 14.5417(8) Å, *V* = 2712.2 (3) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4. The structure consists of an anionic [Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub>]<sup>4-</sup> framework with isolated [1,2-DAPH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations and water molecules in the channels of the structure. The primary building units of the anionic framework are GeO<sub>4</sub> tetrahedra, GeO<sub>5</sub> trigonal bipyramids, and GeO<sub>6</sub> octahedra. The asymmetric unit consists of two GeO<sub>5</sub> units sharing a common edge to form a Ge<sub>2</sub>O<sub>8</sub> unit. This Ge<sub>2</sub>O<sub>8</sub> unit is corner-linked to two GeO<sub>4</sub> tetrahedra, and finally one GeO<sub>4</sub> tetrahedron is connected to a GeO<sub>6</sub> octahedron by corner-sharing. The connectivity yields a chain-like Ge<sub>5</sub>O<sub>19</sub> fragment as a secondary building unit (SBU). The chain fragments are interconnected with each other forming the three-dimensional framework. Three types of channels with diameters ranging from 5.98 to 8.025 Å intersect the three-dimensional germanate network. Upon heating the compound decomposes in three steps starting at about 125 °C losing the water and the 1,2-diaminopropane molecules.

*In situ* X-ray diffraction experiments show that the water molecules are removed retaining the integrity of the skeleton of the material. The removal of H<sub>2</sub>O is accompanied with an anisotropic shrinkage of the structure. The original lattice parameters were obtained after the uptake of water.

**Key words:** Germanate, Hydrothermal Synthesis, Thermal Stability

### Introduction

The preparation of porous materials using the solvothermal route is a fast growing area of inorganic solid state chemistry. The most well-known materials are zeolites exhibiting channels and pores defined by corner sharing TO<sub>4</sub> tetrahedra (T = Si, Al). Zeolites have been extensively studied because of their interesting properties and their application in industrial processes as catalysts and ion exchangers. The wide range of possible applications of microporous materials is the reason why the research and preparation of related microporous crystalline materials are highly attractive. Recently, a number of alumino- and gallophosphates and metal sulphides with organic amines or quaternary ammonium ions as template molecules have been synthesised and received considerable attention [1–6].

Germanates are of particular interest because their frameworks may be formed from several primary building units, *i.e.* the GeO<sub>4</sub> tetrahedron, the GeO<sub>6</sub> octahedron and the GeO<sub>5</sub> trigonal bipyramid [7–19]. A systematic variation of the preparation conditions should yield new germanate frameworks formed by the interconnection of the aforementioned primary building units. Interestingly, there are only a small number of germanates reported until now which were prepared via solvothermal syntheses [7–19].

Here we report on the synthesis, crystal structure and thermal stability of the new germanate with composition (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.

### Experimental Section

#### Synthesis

The title compound was synthesised under solvothermal conditions from GeO<sub>2</sub> (0.523 g, 5 mmol) and 9 ml of a 33%

206

D. Pitzschke *et al.* · (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2H<sub>2</sub>O: A New Microporous Germanate BasedTable 1. Selected distances [Å] and angles [°] for (1,2-DAP)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Estimated standard deviations are given in parentheses.

Ge(1)—O(1) 2×	1.870(3)	Ge(1)—O(8) 2×	1.904(3)
Ge(1)—O(11) 2×	1.873(3)	Ge(2)—O(1)	1.740(3)
Ge(2)—O(2)	1.754(3)	Ge(2)—O(3)	1.766(3)
Ge(2)—O(4)	1.718(3)	Ge(3)—O(4)	1.820(3)
Ge(3)—O(5)	1.790(3)	Ge(3)—O(6)	1.776(3)
Ge(3)—O(7)	1.800(3)	Ge(3)—O(8)	1.962(3)
Ge(4)—O(2)	1.779(3)	Ge(4)—O(7)	1.792(3)
Ge(4)—O(8)	1.986(3)	Ge(4)—O(9)	1.771(3)
Ge(4)—O(10)	1.828(3)	Ge(5)—O(3)	1.768(3)
Ge(5)—O(5)	1.755(3)	Ge(5)—O(10)	1.721(3)
Ge(5)—O(11)	1.733(3)		
O(1)—Ge(1)—O(8)	90.91(12)	O(1)—Ge(1)—O(11)	90.85(12)
O(1)—Ge(1)—O(8)	89.09(12)	O(1)—Ge(1)—O(11)	89.15(12)
O(11)—Ge(1)—O(8)	90.36(12)	O(11)—Ge(1)—O(8)	89.64(12)
O(1)—Ge(2)—O(2)	111.65(14)	O(1)—Ge(2)—O(3)	110.77(13)
O(2)—Ge(2)—O(3)	108.54(15)	O(4)—Ge(2)—O(1)	103.65(14)
O(4)—Ge(2)—O(2)	110.48(14)	O(4)—Ge(2)—O(3)	111.73(14)
O(4)—Ge(3)—O(8)	167.81(12)	O(5)—Ge(3)—O(4)	91.44(13)
O(5)—Ge(3)—O(7)	119.47(16)	O(5)—Ge(3)—O(8)	92.69(13)
O(6)—Ge(3)—O(4)	94.98(14)	O(6)—Ge(3)—O(5)	113.64(16)
O(6)—Ge(3)—O(7)	126.62(15)	O(6)—Ge(3)—O(8)	93.86(14)
O(7)—Ge(3)—O(4)	88.87(13)	O(7)—Ge(3)—O(8)	79.12(12)
O(2)—Ge(4)—O(7)	118.17(15)	O(2)—Ge(4)—O(8)	91.85(13)
O(2)—Ge(4)—O(10)	90.10(13)	O(7)—Ge(4)—O(8)	78.67(12)
O(7)—Ge(4)—O(10)	91.10(13)	O(9)—Ge(4)—O(2)	115.91(17)
O(9)—Ge(4)—O(7)	125.49(17)	O(9)—Ge(4)—O(8)	93.51(14)
O(9)—Ge(4)—O(10)	95.13(15)	O(10)—Ge(4)—O(8)	169.26(13)
O(5)—Ge(5)—O(3)	109.80(15)	O(10)—Ge(5)—O(3)	108.55(15)
O(10)—Ge(5)—O(5)	113.13(15)	O(10)—Ge(5)—O(11)	102.84(14)
O(11)—Ge(5)—O(3)	110.75(14)	O(11)—Ge(5)—O(5)	111.59(15)

Table 2. Technical details of data acquisition and selected refinement results for (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

Empirical formula	(1,2-DAPH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ge <sub>9</sub> (OH) <sub>4</sub> O <sub>18</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Colour, -habit	colourless octahedral crystals
Crystal size	0.08 × 0.08 × 0.08 mm
Molecular weight	1197.96 g/mol
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
Calculated density	2.933 g/cm <sup>3</sup>
<i>a</i>	14.4155(10) Å
<i>b</i>	12.9384(9) Å
<i>c</i>	14.5417(8) Å
<i>V</i>	2712.2(3) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4
Temperature	293 K
Scan range	5° ≤ 2θ ≤ 54°
	−1 ≤ <i>h</i> ≤ 18
	−16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	−18 ≤ <i>l</i> ≤ 1
Measured reflections	7395
Independent reflections	2949
Reflections with <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> )	2320
<i>μ</i>	9.91 mm <sup>−1</sup>
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0394
Absorption correction	face-indexed
Min./max. trans.	0.2107/0.2817
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))	0.0285
<i>R</i> 1 (all reflections)	0.0473
<i>wR</i> 2 ( <i>F</i> <sub>o</sub> > 4σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ))	0.0663
<i>wR</i> 2 (all reflections)	0.0701
Δρ	−0.93/0.70 e/Å <sup>3</sup>
Goodness of fit	1.131

aqueous solution of 1,2-diaminopropane. The pH value of the solution was 13.25. The mixture was heated to 160 °C for 7 days in a teflon-lined steel autoclave (*ca.* 30 ml). The homogeneous product consisting of colourless crystals with an octahedral shape was filtered off, washed with distilled water and dried on air. Typical dimensions of the crystals are 0.1 × 0.1 × 0.1 mm. (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2H<sub>2</sub>O (1197.96) calcd. C 6.01, H 2.19, N 4.68; found C 5.8, H 2.7, N 4.42.

#### Structure determination

Intensities were collected on a Nonius CAD-4 diffractometer using monochromated Mo-K<sub>α</sub> radiation (*λ* = 0.71073 Å). The intensities were corrected for Lorentz, polarisation and absorption effects. Structure solution was performed using SHELXS-97 [20]. Refinement was done against *F*<sup>2</sup> using SHELXL-97 [21]. All heavy atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were positioned with idealised geometry and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. Technical details of data acquisition and refinement results are summarised in Table 2.

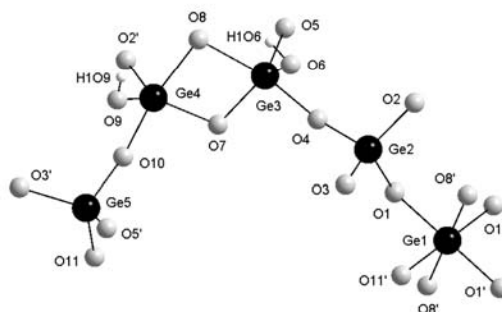


Fig. 1. The interconnection of the different GeO<sub>x</sub> polyhedra into a chain within the (101) plane. Atoms with superscripts are generated by symmetry operations.

#### X-ray powder diffractometry

The X-ray powder patterns were recorded on a STOE STADI P transmission powder diffractometer with a position sensitive detector (CuK<sub>α</sub>-radiation *λ* = 1.540598 Å) in transmission geometry.



*Thermoanalytical measurements*

DTA-TG-MS measurements were performed simultaneously in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucibles under a dynamic helium or nitrogen atmosphere (flow rate 75 ml min<sup>-1</sup>) using different heating rates with the STA-409CD thermobalance with Skimmer coupling from Netzsch, which is equipped with a quadrupole mass spectrometer QMA 400 from Balzers.

*IR Spectroscopy*

IR spectra were measured in the region from 500 to 4000 cm<sup>-1</sup> with a ATI-Mattson Genesis Infrared spectrometer with 2 cm<sup>-1</sup> resolution. The sample was dispersed in a KBr pellet.

**Results and Discussion***Crystal structure*

The title compound (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2 H<sub>2</sub>O crystallises in the orthorhombic space group *Pbca* with four formula units in the unit cell. Selected interatomic distances are listed in Table 1. The description of the structure of the anionic framework is based on building units of different complexity that were also observed in other microporous germanates [7–19]. The asymmetric unit contains five crystallographically independent Ge atoms and eleven O atoms. The Ge atoms have three different coordination numbers and form the primary building units (Fig. 1).

The Ge(1) atom is coordinated by six O atoms to form a moderately distorted octahedron with Ge—O bond lengths ranging from 1.873(3) to 1.904(3) Å. These values are comparable to those found in the rutile type structure of GeO<sub>2</sub> (Ge—O: 1.868–1.911 Å) and in other germanates [7–11,14,22]. The Ge(2) and Ge(5) atoms are in a slightly distorted tetrahedral environment with Ge—O distances between 1.718(4) and 1.768(3) Å and O—Ge—O angles ranging from 103.7(2) to 111.7(2)°. The Ge—O distances are in the same range as reported for GeO<sub>2</sub> in the quartz modification (1.741 Å) and in other germanates [7–11, 14, 15, 23]. The remaining two Ge atoms are in a strongly distorted trigonal bipyramidal environment. The Ge—O bond lengths scatter from 1.771(3) to 1.986(3) Å. Three different types of oxygen atoms are observed. Most of the O atoms act as two coordinated bridging atoms (Ge—O: 1.718(3)–1.873(3) Å, Ge—O—Ge angles: 107.7(2)–134.8(2)°). The second type are terminal hydroxyl groups (O(6) and O(4)) with Ge—O distances of 1.771(3) and 1.776(3) Å. The third

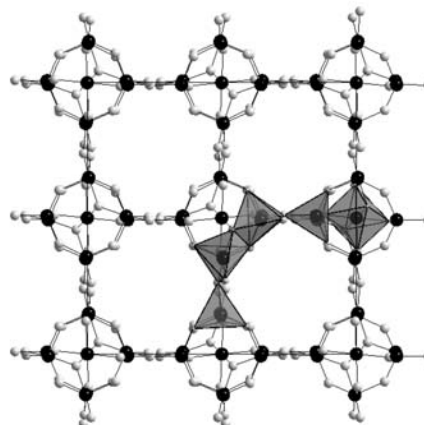


Fig. 2. The structure of the anionic Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> framework with view along the [010] direction (the [1,2-DAPH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and water guest molecules are omitted for clarity).

type is the O(8) atom which connects three Ge atoms (Ge(1), Ge(3), Ge(4)) and exhibits the longest Ge—O distances (1.904(3) and 1.986 Å). The Ge—O—Ge angles scatter between 94.5(2) and 132.7(2)°. These values are in the same range as reported for other germanates [7–19].

The GeO<sub>x</sub> polyhedra are linked to form a chain-like fragment within the (101) plane as the secondary building unit (SBU) (Fig. 1). The two trigonal bipyramids share a common edge (O(8) and O(7)) yielding a Ge<sub>2</sub>O<sub>8</sub> unit. This unit is corner linked to two GeO<sub>4</sub> tetrahedra via O(4) and O(10). Finally, the Ge(1)O<sub>6</sub> octahedron shares a corner with the Ge(2)O<sub>4</sub> tetrahedron via O(1).

The interconnection of the SBU's yields a three-dimensional framework with three different kinds of channels. The smallest channel with a diameter of 5.98 Å (measured from coordinate to coordinate) is directed along the *b* axis and the aperture is composed of eight Ge atoms (Fig. 2). The second channel along [101] has a diameter of about 6.56 Å and the window is composed of ten Ge atoms (Fig. 3). The third type of channels with an opening of ten Ge atoms runs along [101] and exhibits a diameter of 8.025 Å. The water and [1,2-DAPH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations are located within the channels and form hydrogen bonds to O atoms of the germanate framework.

The different channels are surrounded by Ge<sub>9</sub>O<sub>18</sub> clusters which may be viewed as another secondary



Fig. 3. The Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> framework with view along the [101] direction (the [1,2-DAPH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and water guest molecules are omitted for clarity).

building unit. The cluster has a GeO<sub>6</sub> octahedron as the central unit and the eight Ge atoms at the corners of the cluster are in a tetrahedral coordination. We note that the Ge<sub>9</sub>O<sub>18</sub> unit was also found in other germanates [7, 8, 11, 16]. For instance, in [Ge<sub>18</sub>O<sub>38</sub>(OH<sub>4</sub>)] [C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>]<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, which has a different composition compared to the title compound, these units are interconnected to form a three-dimensional network with three types of channels exhibiting different sizes compared to those of the title compound. Two channels have the same ring aperture with an oval 10-membered window and one channel consisting of 8 Ge atoms [7]. In the IR spectrum of the title compound the absorption at 3420 cm<sup>-1</sup> is due to the stretching vibration of the OH groups while bands at 2940 and 2465 cm<sup>-1</sup> arise from N—H vibrations of the protonated 1,2-diaminopropane. The absorption of the Ge—O vibrations range from 785 to 515 cm<sup>-1</sup>.

#### Thermal investigations

The thermal stability of the compound was investigated using simultaneous differential thermoanalysis (DTA) and thermogravimetry (TG) measurements under an N<sub>2</sub> atmosphere as well as simultaneous DTA-TG-MS measurements under a He atmosphere. The compound decomposes mainly in three steps with a total weight loss of 16.5%. The first weight loss of 2.9% occurs between 125 °C and 210 °C and is accompanied by an endothermic event at T<sub>p</sub> = 191 °C.

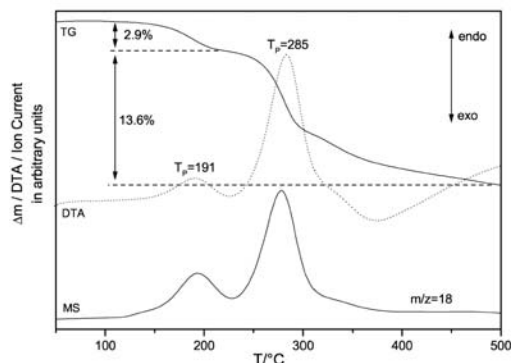


Fig. 4. DTA-TG-MS (trend scan) curves for (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2 H<sub>2</sub>O; (*m/z* = 18 (H<sub>2</sub>O and fragment of the exhausted amine), T<sub>p</sub> = peak temperature).

The mass change corresponds to the emission of H<sub>2</sub>O (calculated 3%). This interpretation is supported by the MS measurements showing the signal of H<sub>2</sub>O (*m/z* = 18) (Fig. 4). During the next two steps (210–500 °C) the two [1,2-DAPH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cations are emitted ( $\Delta m_{\text{exp}} = 13.6\%$ ,  $\Delta m_{\text{calc}} = 12.7\%$ ). The decomposition is accompanied by an endothermic event at T<sub>p</sub> = 285 °C. In the X-ray powder pattern of the decomposition product crystalline GeO<sub>2</sub> could be identified.

In further experiments the heating process was stopped at 210 °C after the loss of water. The X-ray powder pattern of the initial material is dominated by three strong reflections between 11 and 14° 2θ (2θ/(hkl): 11.045 (111), 12.227 (002)/(200) and 13.728 (020)). In the pattern of the dehydrated phase the three reflections are shifted to larger 2θ values indicative of a shrinkage of the structure (Fig. 5). The lattice parameters obtained applying a least-squares refinement are *a* = 14.12(1), *b* = 12.265(5), *c* = 14.639(6) Å, *V* = 2535.1(4) Å<sup>3</sup>. All reflections in the powder pattern of the dehydrated phase can be indexed assuming space group *Pbca* and the lattice parameter refinement yields FOM(30) = 54.3 (0.010, 53). Comparing these values with those of the starting material the anisotropy of the contraction is obvious. For the *a*- and *b*-axis a contraction of about 2.1% and 5.5% is observed, respectively, whereas the *c*-axis is slightly expanded. The overall change of the unit cell volume amounts to 7%.

The loss of water is reversible and upon storing the dehydrated product in a wet atmosphere water is incorporated again. The X-ray powder pattern after water re-

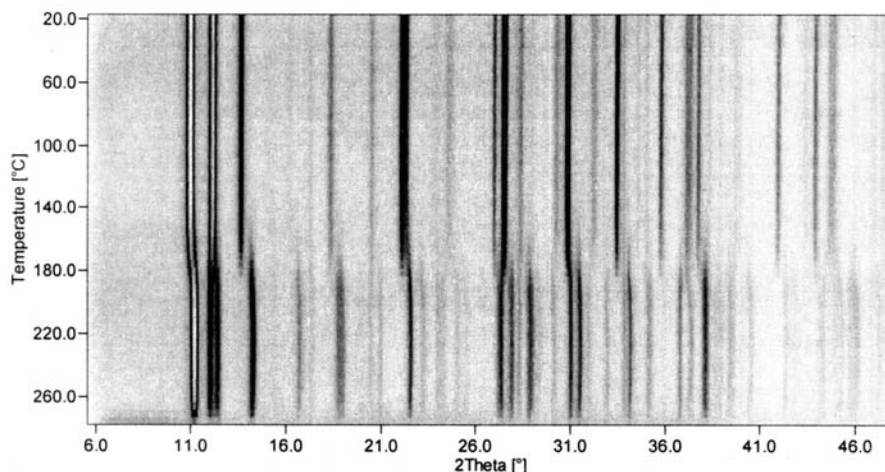


Fig. 5. Temperature resolved X-ray powder patterns of (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.

intercalation is identical with that of the genuine starting compound.

#### Supplementary Data

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-

185044. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

#### Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support by the State of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

- [1] D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White, J. A. Bertrand, *J. Solid State Chem.* **125**, 228 (1996).
- [2] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature* **388**, 735 (1997).
- [3] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **352**, 320 (1991).
- [4] M. P. Attfield, R. E. Morris, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge-Bravo, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 843 (1995).
- [5] C. L. Cahill, B. Gugliotta, J. B. Parise, *Chem. Commun.* 1715 (1998).
- [6] C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1475 (2000).
- [7] R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hursthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **4**, 808 (1992).
- [8] K. Sun, M. S. Dadachov, T. Conradsson, X. Zou, *Acta Crystallogr.* **C56**, 1092 (2000).
- [9] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **110**, 135 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 129 (1998).
- [10] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **111**, 2592 (1999); *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2436 (1999).
- [11] H. Li, M. Eddaoudi, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **111**, 682 (1999); *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 653 (1999).
- [12] H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 10569 (1998).
- [13] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11204 (1998).
- [14] Y. Zhou, H. Zhu, Z. Chen, M. Chen, Y. Xu, H. Zhang, D. Zhao, *Angew. Chem.* **113**, 2224 (2001); *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2166 (2001).
- [15] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Chem. Commun.* 2145 (2000).
- [16] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **12**, 1505 (2000).
- [17] J. Plévert, T. M. Gentz, A. Laine, H. Li, V. G. Young, O. M. Yaghi, M. J. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12706 (2001).

210 D. Pitzschke *et al.* · (1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2 H<sub>2</sub>O: A New Microporous Germanate Based

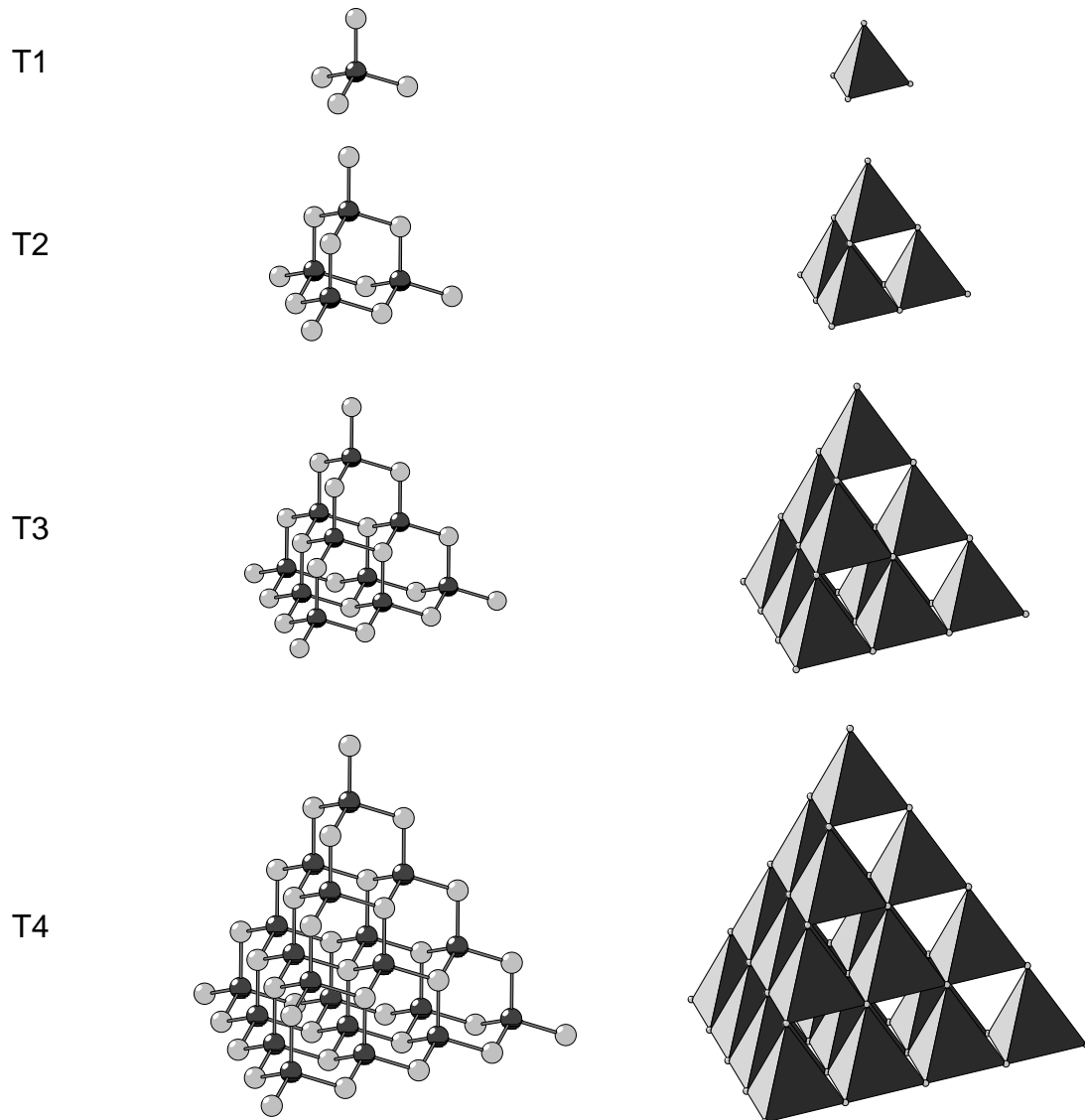
- [18] L. Beitone, T. Loiseau, G. Ferey, *Inorg. Chem.* **41**, 3962 (2002).
- [19] A. Tripathi, V. G. Young, G. M. Johnson, C. L. Cahill, J. B. Parise, *Acta Crystallogr.* **C55**, 496 (2000).
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for the solution of crystal structures, University of Göttingen, Germany (1997).
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany (1997).
- [22] W. H. Bauer, A. A. Khan, *Acta Crystallogr.* **B27**, 2133 (1971).
- [23] G. S. Smith, P. B. Isaacs, *Acta Crystallogr.* **17**, 842 (1964).

Interessanterweise wurden bisher noch keine Versuche durchgeführt, die strukturelle Vielfalt poröser Materialien durch die Kombination des flexiblen Koordinationsverhaltens von Germanium mit dem von Indium zu erweitern. Beispielsweise werden  $\text{InO}_4$ -Tetraeder in  $\text{InNa}_5\text{O}_4$  oder in  $\text{InOF}$  gefunden [35,36]. In  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  koexistieren  $\text{InO}_4$ -Tetraeder und  $\text{InO}_6$ -Oktaeder [37]. Verzernte trigonale  $\text{InO}_5$ -Bipyramiden treten in  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$  auf und sehr ungewöhnliche  $\text{InO}_x$ -Polyeder wurden in  $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$  beobachtet [38,39]. Ein wesentliches Ziel der Doktorarbeit war daher die Darstellung von gemischten In-O-Ge-Netzwerken mit organischen Aminen als Basen und Templaten.

Neben der Synthese von oxidischen Netzwerken wurden Versuche zur Darstellung sulfidischer Indium- und Germaniumnetzwerke durchgeführt. Sulfide von Indium und Germanium zeichnen sich durch sehr variable Bindungsverhältnisse aus. Auf diesem Gebiet konnten in jüngster Zeit unter Solvothermalbedingungen interessante Verbindungen dargestellt werden [40-52]. Die Synthese neuer nanoporöser Strukturen wird aber dadurch eingeschränkt, dass als einzige primäre Baueinheiten  $\text{MS}_4$ -Tetraeder [ $\text{M} = \text{In}, \text{Ge}$ ] verfügbar sind. Diese scheinbare Einschränkung der Strukturvielfalt wird aber durch die besondere Fähigkeit der Thioindate und – germanate relativiert, durch stufenweise Kondensation der primären Baueinheiten weitere sekundäre, tertiäre und quartäre Baueinheiten unterschiedlicher Größe zu bilden.

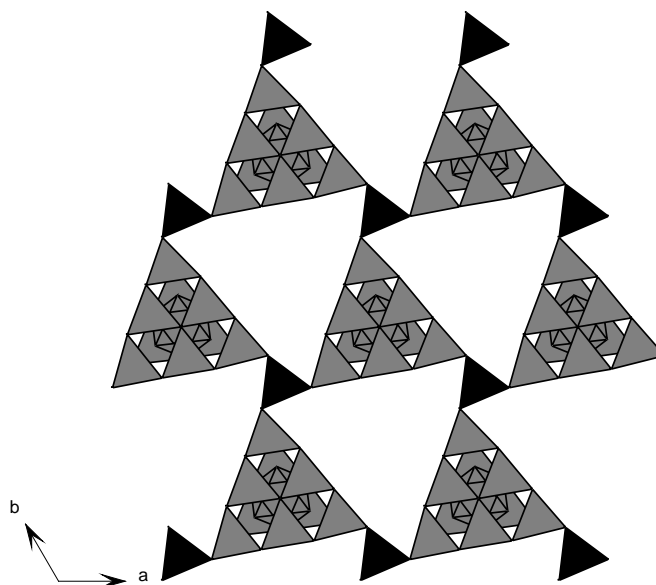
Die kleinsten primären Baueinheiten sind  $\text{GeS}_4$ - und  $\text{InS}_4$ -Tetraeder, die in der Literatur auch als T1-Einheiten bezeichnet werden (Abb. 1.1.3) [43-45]. Durch die Kondensation von vier  $\text{MS}_4$ -Tetraedern ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{In}$ ) bilden sich die sogenannten Adamantancluster mit der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{M}_4\text{S}_{10}]$  (Abb. 1.1.3, T2). Hierbei handelt es sich um eine Klasse polycyclischer Ringsysteme mit Urotropinstruktur. In der Adamantanclusterstruktur sind vier Sechsringe spannungsfrei und völlig gleichartig in der Sesselform fixiert. Dieser hochsymmetrische Aufbau bedingt eine optimale Annäherung an die Kugelgestalt, chemisch besitzt ein solches System ein geringes Reaktionsvermögen und ist daher sehr stabil. Durch die Kondensation oder Eckenverknüpfung von weiteren  $[\text{MS}_4]$ -Tetraedern an den Adamantancluster T2 entstehen die sogenannten T3- und T4-Supertetraeder mit der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{M}_{10}\text{S}_{20}]$  und  $[\text{M}_{20}\text{S}_{35}]$  (Abb. 1.1.3) [43-45]. Die einzelnen T2-, T3- und T4-Einheiten können wie Tetraeder unterschiedlicher Größe

betrachtet werden, die ausgedehnte Netzwerke wie in Zeolithen bilden. Durch die Verknüpfung von unterschiedlich großen Tetraedereinheiten T1 bis T4 kann die Netzwerkvielfalt erheblich erweitert werden. Es steht ein Basissatz graduell wachsender Baueinheiten zur Verfügung, den man durch Variation der Verknüpfungsart gewissermaßen durchstimmen und in Folgeprozessen verschiedenartig aggregieren kann.



**Abb. 1.1.3:** Konstruktion der Supertetraeder aus  $MS_4$ -Tetraedern (Links: dunkelgraue Kugeln: In/Ge-Atome, hellgraue Kugeln: S-Atome; rechts: Polyederdarstellung).

Die in Abb. 1.1.3 dargestellten Cluster stellen Fragmente der Diamantstruktur dar und wurden in Thioindaten schon häufig beschrieben [40-48]. Entsprechende T3- und T4-Supertetraeder konnten bisher bei Thiogermanaten noch nicht beobachtet werden. In diesem Bereich war das Ziel der Arbeit die bekannten T3-Supertetraeder von Thioindaten mit T2-Adamantanclustern aus Thiogermanaten zu neuen zeotypen Materialien zu verknüpfen. Im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit konnte durch die Darstellung der Verbindung  $(\text{DEA-H})_7\text{In}_{11}\text{S}_{21}\text{H}_2$  (DEA = Diethylamin) ein erster Erfolg zur Verknüpfung unterschiedlicher Baueinheiten erzielt werden [34]. Die Verbindung wurde solvothermal aus elementarem In, S und Diethylamin in Form farbloser hexagonaler Platten dargestellt.  $(\text{DEA-H})_7\text{In}_{11}\text{S}_{21}\text{H}_2$  kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen hexagonalen Raumgruppe P-62c (Flack x-Parameter = -0.04(5)) mit  $a = 14.6712(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 42.677(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 7952.62(5) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ . Die Struktur wird von T1- und T3-Clustern aufgebaut, die in der a-b-Ebene über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind und ausgedehnte Schichten bilden (Abb. 1.1.4). Jeweils 2 Schichten bilden dabei eine Doppelschicht, welche entlang der c-Achse gestapelt sind.



**Abb. 1.1.4:** Polyederdarstellung der eckenverknüpften T1- und T3-Cluster (T1 = schwarz, T3 = grau).

Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung der Verbindung befindet sich in der Publikation auf Seite 14.



ELSEVIER

Solid State Sciences 4 (2002) 1167–1171



www.elsevier.com/locate/ssscie

# (DEA-H)<sub>7</sub><sup>+</sup>In<sub>11</sub>S<sub>21</sub>H<sub>2</sub>: a new layered open framework indium sulfide based on the interconnection of [In<sub>10</sub>S<sub>20</sub>]<sup>10-</sup> supertetrahedra

Dragan Pitzschke, Christian Näther, Wolfgang Bensch\*

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

Received 17 March 2002; received in revised form 10 June 2002; accepted 10 June 2002

## Abstract

The reaction of In, S and diethylamine at 130 °C yields white hexagonal plates of the new porous indium sulfide (DEA-H)<sub>7</sub><sup>+</sup>In<sub>11</sub>S<sub>21</sub>H<sub>2</sub>. It crystallizes in the hexagonal space group P-62c (No. 190) with  $a = 14.6712(5)$  Å,  $b = 14.6712(5)$  Å,  $c = 42.667(2)$  Å,  $V = 7952.62(5)$  Å<sup>3</sup> and  $Z = 4$ . The InS<sub>4</sub> tetrahedra are interconnected in a hierarchical way to form [In<sub>10</sub>S<sub>20</sub>]<sup>10-</sup> supertetrahedra. These units are interconnected by InS<sub>4</sub> tetrahedra into layers within the (001) plane. The layers contain large pores with dimensions of about 15 × 15 Å. Two neighbored layers form a double-layer with the vertices of the [In<sub>10</sub>S<sub>20</sub>]<sup>10-</sup> supertetrahedra each pointing towards the pores of the layers. The double-layers are stacked perpendicular to the c-axis with an interlayer distance of about 6.5 Å. The [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> cations are located in the pores of the layers and within the slabs between successive double-layers. The compound is decomposed to In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in a two step reaction.

© 2002 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. All rights reserved.

*Keywords:* Indium sulfide; Solvothermal synthesis; Crystal structure; Thermal behaviour

## 1. Introduction

Open framework sulfides are potentially useful materials with fascinating structural features and highly interesting physical properties. The syntheses of framework compounds and microporous solids are typically carried out under solvothermal conditions in the presence of an organic molecule that should exert a directing effect on the crystallisation process, resulting in the formation of an open-framework inorganic material [1,2]. The advantage of solvothermal processes, with their relatively mild reaction temperatures, in chalcogenide chemistry is the fact that large polychalcogenide fragments remain intact in the solvent which are the basis for the formation of network compounds. Microporous framework sulfides were first reported by Bedard et al. in 1989 [3,4]. Well-known are microporous sulfides of tin [5,6], germanium [7–10] and indium [11,12] with [M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>]<sup>z-</sup> clusters of different dimensionality as their building units. In recent years the synthesis of novel layered and open framework indium sulfides with organic amines as structure directing molecules have been reported [13–16].

In the present contribution we report the synthesis, crystal structure and thermal properties of the new in-

dium sulfide framework (DEA-H)<sub>7</sub><sup>+</sup>In<sub>11</sub>S<sub>21</sub>H<sub>2</sub>, with DEA = diethylamine ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH). Following the notation of Bedard et al. the new thioindate (DEA)<sub>7</sub><sup>+</sup>In<sub>11</sub>S<sub>21</sub>H<sub>2</sub> is denoted as DEA-InS-Ki1.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

(DEA-H)<sub>7</sub><sup>+</sup>In<sub>11</sub>S<sub>21</sub>H<sub>2</sub> was synthesised under solvothermal conditions. A mixture of 0.23 g elemental In (99.99%, Aldrich) and 0.32 g S (99.5%, Fluka) was heated at 130 °C in a solution of 4 ml diethylamine (99.0%, Fluka) (molar ratio: 2 : 10 : 38) in a Teflon-lined steel autoclave for 7 days. The resultant product was filtered off and washed with distilled water (yield: ~ 90% based on In). C, H, N analysis: N: 3.965%; C: 13.639%; H: 3.682%; calc.: N: 3.99%; C: 13.69%; H: 3.45%. It consists of white hexagonal shaped crystals which are stable in air for several weeks.

### 2.2. Crystallography

Single crystal X-ray work was performed using a STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS) (MoK $\alpha$  radiation;  $\lambda = 0.71073$  Å). Structure solution was performed with

\* Correspondence and reprints.

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



1168

D. Pitzschke et al. / Solid State Sciences 4 (2002) 1167–1171

Table 1

Technical details of data acquisition and some refinement results for  $(\text{DEA-H})_7^+ \text{In}_{11}\text{S}_{21}\text{H}_2$

Crystal system	Hexagonal
$a$ (Å)	14.6712(5)
$b$ (Å)	14.6712(5)
$c$ (Å)	42.667(2)
$\gamma$ (°)	120
$V$ (Å <sup>3</sup> )	7952.62(5)
Space group	P-62c
$Z$	4
Calc. density (g cm <sup>-3</sup> )	1.896
Crystal colour	colourless
Crystal size	0.3 × 0.3 × 0.05
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3.7
$F(000)$	4274
Scan range	3° ≤ 2θ ≤ 37°
Index range	-12 ≤ $h$ ≤ 12 -12 ≤ $k$ ≤ 12 -37 ≤ $l$ ≤ 37
Reflections collected	22579
Independent reflections	1955
$R_{\text{int}}$	0.1099
Temperature (K)	298
Min./max. transmission	0.0577/0.1117
Refl. with $F_o > 4\sigma(F_o)$	1891
Number of parameters	140
$\chi^2$	0.0401
$R_1$ for $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0259
$wR_2$ for all reflections	0.0668
GOOF	1.093

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (x \cdot P)^2] \quad P = (\text{Max}(F_o^2) + 2 \cdot F_o^2)/3.$$

SHELXS-97 [17]. Refinement was done against  $F^2$  using SHELXL-97 and a face-indexed absorption correction was applied [18].

The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were positioned with idealised geometry and refined with fixed isotropic displacement parameters using the riding model. The absolute structure was determined and is in agreement with the selected setting (Flack  $x$ -parameter: 0.04 (5)). Disordered DEA cations between the double layers could not be located, and the data were corrected for disordered solvents using the SQUEEZE option [19] in PLATON [20]. The  $R_1$  value for all  $F_o > 4\sigma(F_o)$  was 0.0388 without SQUEEZE and 0.0259 after its use. The analogous  $wR_2$  values for all reflections are 0.1159 and 0.0668, respectively. The analysis shows that 2117 Å<sup>3</sup> of the unit cell volume is void space, i.e., 26.6%.

Technical details of the data acquisition as well as some refinement results are summarised in Table 1.

### 2.3. Thermoanalytical measurements and elemental analysis

The thermal stability of the compound was investigated using DTA-TG-MS measurements with the STA 409 instrument (Netzsch) which is attached to a quadrupole mass spectrometer QMG 422 (Balzers) using a skimmer coupling. For the MS investigations several measurements were performed

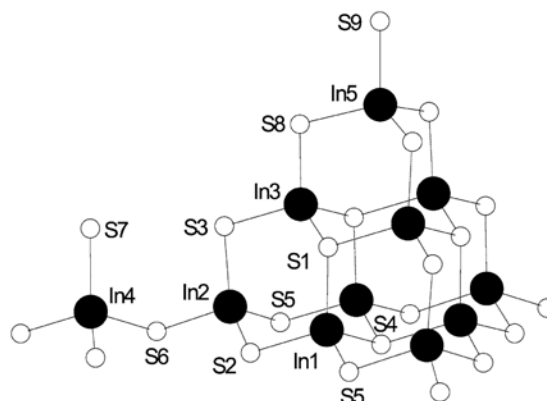


Fig. 1.  $[\text{In}_{11}\text{S}_{21}]^{9-}$  building unit of the anionic framework. Black circles represent the In atoms and white circles the S atoms.

Table 2

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters  $U_{\text{eq}}$  (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ) in  $(\text{DEA-H})_7^+ \text{In}_{11}\text{S}_{21}\text{H}_2$ . 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

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
In(1)	8505(1)	4492(1)	6559(1)	29(1)
In(2)	7932(1)	6840(1)	6535(1)	33(1)
In(3)	7408(1)	5187(1)	5787(1)	31(1)
In(4)	10000	10000	6545(1)	33(1)
In(5)	6667	3333	5070(1)	34(1)
S(1)	8512(2)	4446(2)	5974(1)	32(1)
S(2)	9137(2)	6267(2)	6744(1)	38(1)
S(3)	8079(2)	6959(2)	5964(1)	45(1)
S(4)	6667	3333	6753(1)	33(1)
S(5)	9655(2)	3871(2)	6739(1)	41(1)
S(6)	8344(2)	8562(2)	6749(1)	39(1)
S(7)	10000	10000	5960(1)	83(2)
S(8)	7506(2)	5190(2)	5219(1)	36(1)
S(9)	6667	3333	4486(1)	64(2)

Table 3

Bond lengths (Å) and angles (°) for  $(\text{DEA-H})_7^+ \text{In}_{11}\text{S}_{21}\text{H}_2$ . Estimated standard deviations are given in parentheses

In(1)–S(1)	2.494(3)	In(1)–S(2)	2.420(3)
In(1)–S(4)	2.503(2)	In(1)–S(5)	2.408(2)
In(2)–S(2)	2.473(3)	In(2)–S(3)	2.446(3)
In(2)–S(5)	2.461(3)	In(2)–S(6)	2.460(3)
In(3)–S(1)	2.491(2)	In(3)–S(1)	2.504(2)
In(3)–S(3)	2.395(2)	In(3)–S(8)	2.428(3)
In(4)–S(6)	2.446(3) ( $\times 3$ )	In(4)–S(7)	2.494(6)
In(5)–S(8)	2.445(2) ( $\times 3$ )	In(5)–S(9)	2.494(5)

using the analogue scan and the trend scan mode. The sample was heated in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucibles with 4 K/min under a dynamic helium atmosphere. The EDX analysis was performed with an EDAX unit attached to a scanning electron microscope XL 30 ESEM, Philips. The C, H, N analysis was done using a CHN-O-RAPID combustion analyser from Heraeus.

### 2.4. Spectroscopy

The MIR spectroscopy was carried out on the Genesis FT-spectrometer (ATI Mattson) in the range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  with 2  $\text{cm}^{-1}$  resolution. The sample was dispersed in a KBr pellet.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Crystal structure

The description of the structure base on building units of different complexity that were also observed in other indium sulfide open frameworks [11–16]. Throughout the text we

use the notation for the different building blocks reported in former publications [11,16]. There are five crystallographically independent In atoms and nine independent S atoms in the asymmetric unit (Fig. 1 and Tables 2 and 3). The In atoms form  $\text{InS}_4$  tetrahedra which are the primary building units (T1) in the anionic framework. The condensation of four T1 units forms an adamantane-like  $[\text{In}_4\text{S}_{10}]^{8-}$  building block (T2). Four T2 blocks are interconnected to form a supertetrahedron  $[\text{In}_{10}\text{S}_{20}]^{10-}$  denoted as T3. The In–S bond lengths range from 2.408(2) to 2.504(2) Å and agree with the values reported for other thioindates [12–14]. The individual In–S separations within the supertetrahedron are quite different. The average bond length to the trigonal coordinated S atoms ( $\text{S}_{\text{tr}}$ ) amounts to 2.498 Å, to bridging S atoms ( $\text{S}_{\text{br}}$ ) 2.434 Å, and finally to terminal S atoms ( $\text{S}_{\text{t}}$ ) 2.495 Å. The

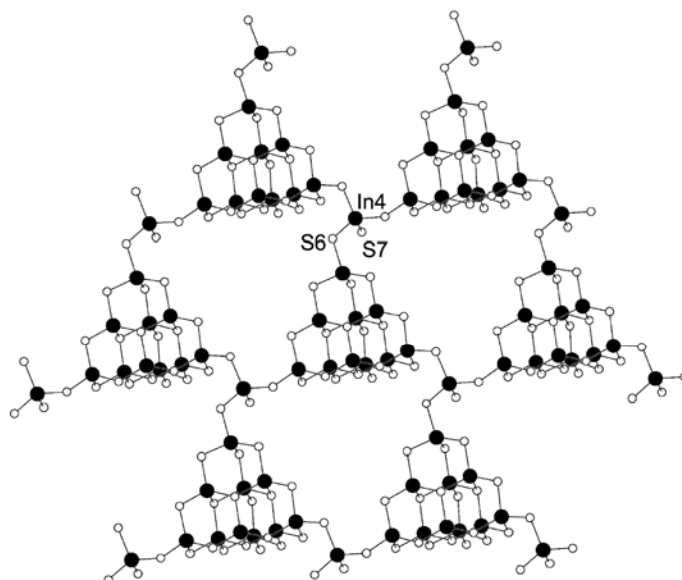


Fig. 2. A view down [001] onto a single layer of DEA-InS-Ki1. For clarity, the ordered DEA cations are omitted. Black circles represent the In atoms and white circles the S atoms.

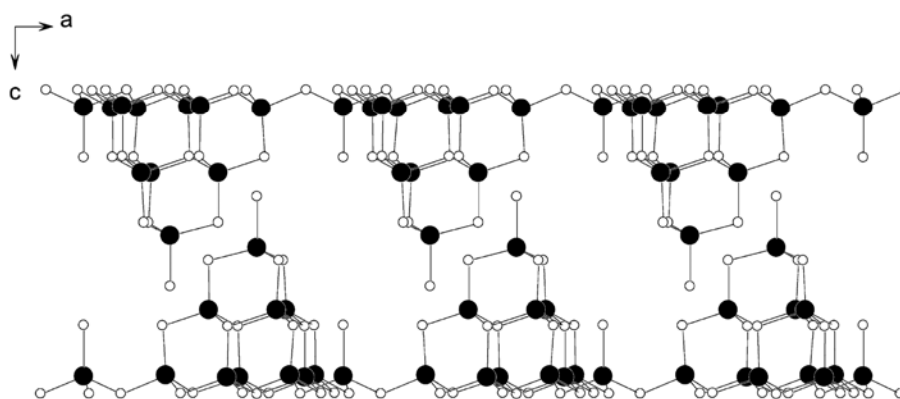


Fig. 3. Double-layer of the anionic InS framework with view along the b-axis. For clarity, the ordered DEA cations are omitted.

1170

D. Pitzschke et al. / Solid State Sciences 4 (2002) 1167–1171

In–S<sub>br</sub> and In–S<sub>tr</sub> separations are consistent with those reported for other porous indiumsulfides [12–15]. We note that the In–S<sub>i</sub> distances (S(7) and S(9) in Fig. 1) are elongated to a value which is expected for a bond between In<sup>3+</sup> and a SH<sup>−</sup> group. The InS<sub>4</sub> tetrahedra are slightly distorted as evidenced by the angles S–In–S varying between 98.69(9) and 115.2(1)°.

The T3 building blocks are connected to six other T3 units by three InS<sub>4</sub> tetrahedra (In(4), S(7) and S(6) in Fig. 2) with the In(4)–S(7) bond being not involved. The interconnection of the In(4)S<sub>4</sub> tetrahedra and the T3 units yields layers within the (001) plane with large pores having a diameter of approximately 15 × 15 Å (Fig. 2). Two neighbored layers form a double-layer with the vertices of the T3 building blocks each pointing towards the pores of the layers (Fig. 3). The thickness of a double-layer amounts to 15 Å and they are stacked perpendicular to the c axis. Because the individual layers are shifted by *a*/2 and *b*/2 against each other helical channels parallel to the c axis are formed. The distances between subsequent double-layers is about 6.5 Å.

According to elemental analysis and TG measurements (see below) the compound contains seven protonated DEA molecules per formula unit of which only 4.5 could be located within the double-layers during structure refinement. Due to a strong disorder the remaining 2.5 DEA molecules could not be refined but must be located between the double-layers. For charge balance all seven DEA molecules are protonated which was proved by IR spectroscopy. The remaining two negative charges must be compensated by two additional hydrogen atoms which may be attached to S(7) and S(9). Between the N–H hydrogen atoms of the ordered amines and the sulfur atoms short H···S distances of 2.416(3), 2.386(3) and 2.536(3) Å are observed. The corresponding angles N–H···S of 155.4(6)°, 176(1)° and 152(1)° indicate weak S···H–N hydrogen bonding.

### 3.2. Thermal stability

The thermal behaviour of the compound was investigated using DTA-TG-MS measurements (Fig. 4). Upon heating the compound decomposes in an endothermic reaction starting at about 80 °C. In the brown residue obtained at 500 °C crystalline In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> could be identified in the X-ray powder pattern which is in agreement with the EDX analysis giving 59.93(3) at% S and 40.07(2) at% In. The CHN analysis revealed that less than 1% organic material remained in the residue and in the IR spectrum no C–H, C–N, C–C or N–H vibrations could be detected. The experimental mass loss of 26.8% is in good agreement with that calculated for the removal of seven DEA cations, 4.5 sulfur atoms and two hydrogen atoms ( $\Delta m_{\text{theo}} = 27.0\%$ ). The MS measurements demonstrate that during the decomposition diethylamine (*m/z* = 73) occurs and that sulfur is only emitted as H<sub>2</sub>S (*m/z* = 34). The DTG curve gives evidences that the thermal reaction is more complicated being composed

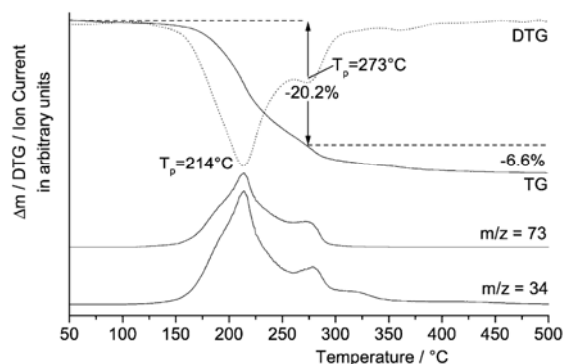


Fig. 4. TG-MS (trend scans) curves for (DEA-H)<sup>+</sup><sub>7</sub>In<sub>11</sub>S<sub>21</sub>H<sub>2</sub> (*T<sub>p</sub>* = peak temperature; *m/z* = 34 (H<sub>2</sub>S) and *m/z* = 73 (DEA)).

of at least two different steps which could not be resolved successfully. The peak temperatures of the two events are 214 and 273 °C. However, calculating the mass loss for a two step reaction with the assumption that the first step ends at 260 °C where the DTG curve exhibits a minimum, about 20.2% of the mass is emitted during the first and 6.6% during the second reaction. This result suggests that in the first step the amine molecules ( $\Delta m_{\text{theo}} = 21.0\%$ ) and in the second step H<sub>2</sub>S ( $\Delta m_{\text{theo}} = 6.2\%$ ) is emitted. But as it is obvious from the trend scans for *m/z* = 34 and 73 shown in Fig. 4, DEA and H<sub>2</sub>S are emitted in both partial reactions. There is only a small third maximum for *m/z* = 34 at about 340 °C.

All results suggest that during the thermal degradation obviously 4.5 sulfur atoms are protonated by the seven DEA cations and that the missing two hydrogen atoms must originate from the two SH groups.

### 3.3. Spectroscopy

In the IR spectra four bands located 2700–3300 cm<sup>−1</sup> are observed supporting the assumption that the DEA molecules are protonated. Beside two C–H vibrations at 2966 cm<sup>−1</sup> and 2926 cm<sup>−1</sup> the two modes at 2795 cm<sup>−1</sup> and 2718 cm<sup>−1</sup> can be assigned to N–H vibrations of an organic ammonium ion. These four bands are also found in the IR spectra of pure diethylammonium chloride. At 2456 cm<sup>−1</sup> a mode with medium intensity cannot be clearly assigned because S–H stretching vibrations or N–H vibrations of protonated amines occur in this region and their exact positions differ only slightly.

## 4. Conclusion

In the present study, the synthesis and characterisation of the new indium sulfide (DEA-H)<sup>+</sup><sub>7</sub>In<sub>11</sub>S<sub>21</sub>H<sub>2</sub> is reported. The framework consists of interconnected InS<sub>4</sub> tetrahedra which subsequently form in a hierarchical way the [In<sub>10</sub>S<sub>20</sub>]<sup>10−</sup> supertetrahedron. The [In<sub>10</sub>S<sub>20</sub>]<sup>10−</sup> units are connected by InS<sub>4</sub> tetrahedra yielding layers with large pores

which are occupied by the organic cations. We are currently investigating the possibility to assemble the different building blocks in different ways by systematically changing the experimental parameters. We are sure that many new thioinodate compounds exhibiting fascinating structural features can be prepared under solvothermal conditions.

### 5. Supplementary material

The supplementary material has been sent to the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, as supplementary material No. CCDC 176988 and can be obtained by contacting the CCDC (quoting the article details and the corresponding CCDC number).

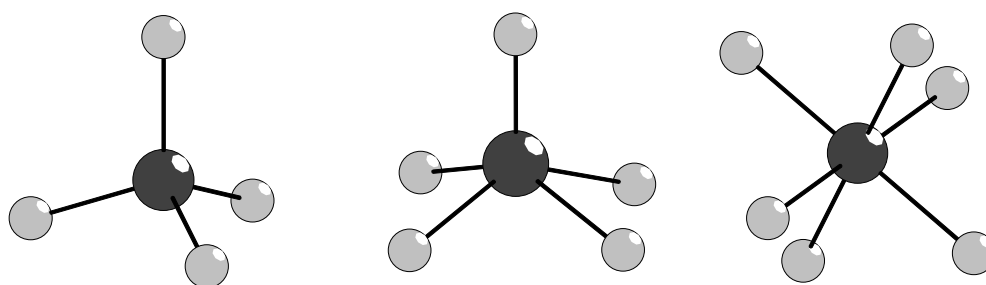
### Acknowledgements

The work has been supported by the state of Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

### References

- [1] W.S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997) 206.
- [2] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.* 24 (1985) 1026.
- [3] R.L. Bedard, S.T. Wilson, L.D. Vail, J.M. Bennett, E.M. Flanigan, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, in: *Proceedings of the 8th International Zeolite Conference*, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 375.
- [4] R.L. Bedard, S.T. Wilson, L.D. Vail, E.M. Flanigan, US Pat. 4880761 (1989).
- [5] J.B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D.M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 527.
- [6] Y. Ko, C.L. Cahill, J.B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 69.
- [7] C.L. Cahill, J.B. Parise, *Chem. Mater.* 9 (1997) 807.
- [8] J.B. Parise, K. Tan, *Chem. Commun.* (1996) 1687.
- [9] K. Tan, Y. Ko, J.B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 448.
- [10] B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* 22 (1983) 113.
- [11] H. Li, A. Laine, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *Science* 283 (1999) 1145.
- [12] C.L. Cahill, J.B. Parise, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 1475.
- [13] C.L. Cahill, B. Gugliotta, J.B. Parise, *Chem. Commun.* (1998) 1715.
- [14] C.L. Cahill, Y. Ko, J.B. Parise, *Chem. Mater.* 10 (1998) 19.
- [15] H. Li, M. Eddaoudi, A. Laine, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 6096.
- [16] H. Li, J. Kim, T.L. Groy, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 4867.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELXS97 Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [18] G.M. Sheldrick, SHELXL97 Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] A.L. Spek, *Platon for Windows*, Utrecht University, The Netherlands, 2000.
- [20] P.v.d. Sluis, A.L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* 46 (1990) 194.

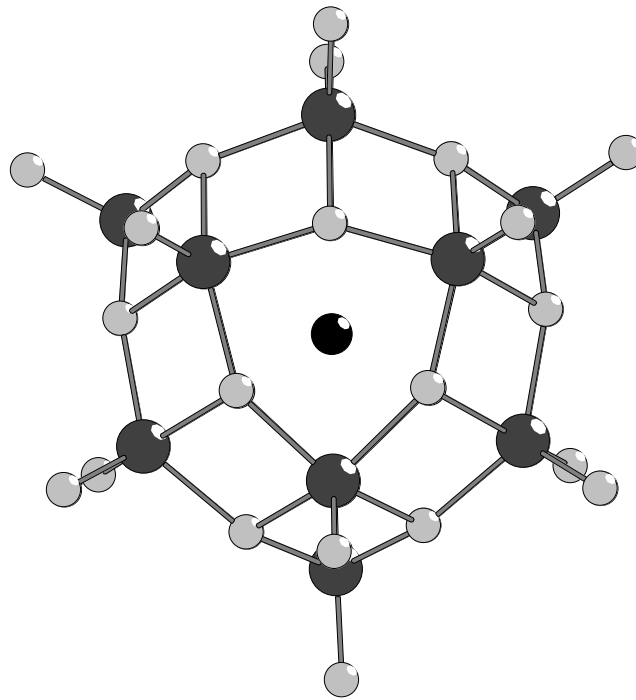
Daneben wurde die Arbeit auf die Darstellung neuer oxidischer und sulfidischer In/Ge-Verbindungen mit Vanadium als Übergangsmetall erweitert. Durch die zusätzliche Verwendung von Vanadium sollten die klassischen Eigenschaften poröser Materialien, wie Ionenaustausch-, Trenn-, und Katalysefähigkeit, mit den optischen und magnetischen Eigenschaften von Nebengruppenelementen verknüpft werden. Das Ziel war eine über Vanadium vermittelte Verknüpfung der oben genannten Baueinheiten oxidischer und sulfidischer Systeme zur Darstellung dreidimensionaler Netzwerke, sowie die Darstellung neuer Struktur motive und Baueinheiten. Vanadium besitzt wie Germanium eine große Flexibilität in seinem Koordinationsverhalten. Häufige Baueinheiten sind  $\text{VO}_4$ -Tetraeder, quadratische  $\text{VO}_5$ -Pyramiden und  $\text{VO}_6$ -Oktaeder (Abb. 1.1.5).



**Abb. 1.1.5:** Koordinationspolyeder von Vanadium (dunkelgraue Kugeln: V-Atome, hellgraue Kugeln: O-Atome).

Diese Baueinheiten sind in Vanadaten häufig über gemeinsame Ecken und Kanten zu sphärischen Clustern verknüpft. Ein bekanntes Beispiel sind die Cluster vom Müller-Typ mit der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{X})]^{6-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) [53-57]. Der Cluster kann als hohle anionische Vanadiumoxidhülle mit einem Anion im Inneren beschrieben werden (Abb.1.1.6). Der Durchmesser des Clusters beträgt ungefähr 7 Å. In den letzten Jahren wurde im Bereich der Polyoxometallchemie eine große Vielfalt neuer Verbindungen entdeckt. So konnten z.B. bei den Polyoxomolybdaten diverse Riesencluster, anorganische Superfullerene und molekulare Riesenkugeln mit teilweise mehr als 500 Atomen synthetisiert werden [58-64]. Eine Verknüpfung von isoliert vorkommenden Polyoxometallat-Clustern über kovalente Bindungen würde die Bildung neuer Materialien mit sehr niedrigen

Netzwerkdichten FD (engl. framework density) und einer sehr großen Porosität, mit Porengrößen im Nanobereich, ermöglichen. Neben reinen Polyoxovanadaten wurde inzwischen eine Reihe neuer gemischter Verbindungen wie Vanadiumborate, -arsenate, -phosphate und -germanate mit organischen und anorganischen Gegenionen dargestellt und publiziert [65-72].



**Abb. 1.1.6:**  $[V_{15}O_{36}(X)]^{6-}$ -Cluster vom Müller-Typ (dunkelgraue Kugeln: V-Atome, hellgraue Kugeln: O-Atome, schwarze Kugel: Cl-Atom).

## 1.2 Solvothermalsynthese

Mikroporöse Verbindungen werden konventionell durch Solvothermalprozesse in Gegenwart von Strukturdirektoren bei gemäßigten Temperaturen im Bereich von 100-400°C hergestellt [73,74]. Durch die Methoden der klassischen Festkörperchemie sind diese Verbindungen meist nicht zugänglich, da diese auf Diffusionskontrolle basierenden Synthesen eine hohe Reaktionstemperatur benötigen, die üblicherweise die Bildung von thermodynamisch stabilen Produkten mit dichten und dichtesten Packungen begünstigt. Solvothermalsynthesen sind heterogene Reaktionen in flüssigen Medien oberhalb der Siedetemperatur des Solvens und oberhalb 1 bar. Die Ausgangsmaterialien werden mit einem Lösungsmittel in einem Druckautoklaven erhitzt. Wenn unter diesen Bedingungen mindestens 2 bis 5 % der Ausgangsstoffe in Lösung gehen, ist die Bildung einer Vielzahl komplexer molekularer Bausteine möglich [75]. Die Bedingungen sind dabei mild genug, um kleinere Bausteine (z.B. Ringe, Ketten, Moleküle) zu erhalten. Als Ausgangsstoffe bei Solvothermalsynthesen werden häufig Metalle, Metallsalze, Chalcogene und Chalcogenide eingesetzt. Zur Erhöhung der Löslichkeit dieser Stoffe kann man Mineralisatoren in Form komplexbildender Ionen (z.B.  $\text{OH}^-$  oder  $\text{S}_n^{2-}$ ) zugeben. Sie lösen die Ausgangsstoffe auf und transportieren sie zum Reaktionsort [76]. Für solvothermale Reaktionen gelten daher die chemischen Gesetzmäßigkeiten von Transportreaktionen [77].

Die Produktbildung wird durch zahlreiche Parameter beeinflusst. Hierzu zählen die Reaktionsdauer- und temperatur, der pH-Wert, die Polarität und die Viskosität des Lösungsmittels. Eine geringere Viskosität des Lösungsmittels ermöglicht eine schnellere Diffusion der Ausgangssubstanzen und kann somit die Reaktionsdauer erheblich verkürzen. Einen Einfluß kann aber auch das Reaktionsgefäß haben, welches meistens aus Glas, Teflon oder Stahl besteht. Über den genauen Mechanismus solvothermaler Reaktionen ist noch nicht sehr viel bekannt, so dass zwischen den Einflüssen jedes einzelnen Parameters nicht genau differenziert werden kann. Im Gegensatz zur organischen Lösungsmittelchemie lassen sich daher solvothermale Festkörpersynthesen bisher noch nicht exakt planen und nur bedingt gezielt beeinflussen. Bei der Solvothermalsynthese besteht bisher nur eine empirische Korrelation zwischen der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der des Reaktionsproduktes.

### 1.3 Solvens und Templat

#### Solvens

Wasser ist das am häufigsten verwendete Lösungsmittel in der solvothermalen Synthese [78]. Man spricht in diesem besonderen Fall auch von hydrothermalen Reaktionen. Bei Temperaturen über 100°C und Drücken über 1 bar ändern sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser gegenüber den Normalbedingungen. Die pVT-Daten des Wassers sind in einem weiten Temperatur- und Druckbereich bekannt [79,80]. Die Viskosität des Wassers nimmt mit der Temperatur ab [81]. Bei 500°C und 100 bar beträgt sie nur noch 10% des Wertes bei Normalbedingungen. Dies führt zu einer wesentlich größeren Beweglichkeit von Ionen und Molekülen als unter Normalbedingungen [82]. Der Auflösungsprozeß der Ausgangsstoffe und die Kristallisation der Produkte werden dadurch positiv beeinflusst. Die Dielektrizitätskonstante von Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab, aber mit steigendem Druck zu. Der Einfluß der Temperatur ist dabei stärker als die Druckabhängigkeit [83]. Das Verhalten von wäßrigen Lösungen unterscheidet sich mitunter deutlich von dem reinen Wassers, da der Dampfdruck über Lösungen geringer ist und sich der kritische Punkt zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Thermodynamik von wäßrigen Lösungen ist gut untersucht und die Daten können der Literatur entnommen werden [84-86]. Eine wichtige Rolle bei der solvothermalen Synthese spielt auch der pH-Wert des Lösungsmittels. Neben Wasser werden auch andere protische und aprotische organische Lösungsmittel verwendet, wobei eine geringe Löslichkeit der Komponenten notwendig ist. Außerdem kann die unerwünschte Neigung der Lösungsmittel zur Cokristallisation eine Rolle spielen. Neben Wasser werden vor allem Methanol, Acetonitril und diverse organische Amine als Lösungsmittel eingesetzt.

#### Templat

Um Strukturen mit Hohlräumen zu erhalten werden organische Verbindungen (z.B. Amine oder Alkylammonium-Ionen) gezielt als Platzhalter und strukturdirigierende Reagentien eingesetzt [2]. Sie dienen dabei als eine Art Schablone, die später thermisch oder durch Austauschreaktionen aus den Netzwerken entfernt werden sollen, um freie Hohlräume zu erhalten.



---

Template haben einen großen Einfluß auf die Selbstorganisation mikroporöser Verbindungen mit regelmäßig angeordneten Hohlräumen und Kanälen. Die Dimensionen der resultierenden Kanäle oder Hohlräume, welche beim Auskristallisieren der Festkörper zurückbleiben, spiegeln hierbei oft die Größe und Geometrie der strukturdirigierenden Reagentien wider. Die Amine oder Alkylammonium-Ionen finden sich oft als Gegenkationen in den Hohlräumen der polymeren anionischen Netzwerke wieder. Neben dem strukturdirigierenden Einfluß haben viele der Template eine wichtige Funktion als pH-Stabilisatoren, da die Reaktionen meist in Lösungen mit sehr hohen pH-Werten durchgeführt werden.

Ein einzelnes Templatmolekül kann oft zur Bildung einer Vielzahl anionischer Netzwerke mit unterschiedlichen Strukturmotiven führen. Es gibt aber auch Gegenbeispiele, wo ein bestimmtes Netzwerk mit sehr unterschiedlichen Templatmolekülen erhalten werden kann. Sowohl die Raumausfüllung als auch die Ladungskompensation scheinen eine wichtige Rolle bei den Reaktionsmechanismen zu spielen. Die eigentlichen, hinter der Selbstorganisation stehenden, mikroskopischen Prozesse, die von den einfachen Bausteinen zu Beginn einer Reaktion zu den komplizierten Gerüststrukturen führen, sind noch nicht exakt aufgeklärt.

Kleine Kationen bilden häufig dreidimensionale Netzwerke, während Schichten oder Ketten eher bei größeren Kationen anzutreffen sind. Trotz dieser Korrelation zwischen Kationengröße und der Anionendimensionalität ist eine generelle Vorhersage der Zusammensetzung der Verbindung sowie des Strukturtyps bei einem vorgegebenen Templat in der Regel nicht möglich.

## 2. Untersuchungsmethoden

### 2.1 Röntgenographische Methoden

Beim Auftreffen kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung auf Materie werden die Elektronen der Atome zum Schwingen angeregt. Sie senden daraufhin Strahlung nach allen Richtungen aus. Die Frequenz der ausgesandten Strahlung entspricht derjenigen der Erregerstrahlung. Es liegt eine elastische Streuung (Diffraktion) vor [87]. Die elastische Streuung stellt für den Beugungsprozeß die notwendige Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Strahlung und den Elektronen der strukturell zu charakterisierenden Verbindung dar. Bei einer Wechselwirkung zwischen Einkristall und Röntgenstrahlung werden die einfallenden Wellen aufgrund des Aufbaus der Kristalle in diskrete Raumrichtungen gebeugt. Es entstehen Interferenzen, so dass die gebeugte Strahlung nur in bestimmter Richtung austreten kann, in allen anderen Richtungen dagegen ausgelöscht wird. Die Lage einer Beugungsrichtung hängt von der Orientierung des Gitters zum Primärstrahl, den Gitterdimensionen und der verwendeten Wellenlänge ab, die Intensität der abgebeugten Strahlen von der Art und der Verteilung der Atome in der Elementarzelle. Als grundlegende Beziehung für die Beugung gilt die Bragg'sche Gleichung:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Bei der Einkristallstrukturanalyse kann die genaue räumliche Struktur fester kristalliner Stoffe bestimmt werden. Man erhält ein Beugungsbild des dreidimensionalen Gitters, da die an den verschiedenen Netzebenen gebeugten Strahlen miteinander interferieren. Aus Winkellage und Intensität der Interferenzen kann man mit Hilfe mathematischer Transformationen (Fourier-Analyse) ein dreidimensionales Bild des Objektes herstellen.

#### 2.1.1 Einkristallstrukturanalyse

Die wichtigste Charakterisierungsmethode zur Aufklärung der Struktur kristalliner Festkörper ist die Einkristallstrukturanalyse [88]. Als Ergebnis erhält man die

genauen Atompositionen im Kristall und dadurch die wichtigen geometrischen Größen wie Bindungslängen und –winkel. Die Einkristalluntersuchungen wurden mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) und einem Graphit-Monochromator durchgeführt, wahlweise mit einem Philips PW 1100 Vierkreisdiffraktometer oder einem IPDS (Imaging Plate Detector System) der Firma Stoe. Für die Datenreduktion stand das Programm REDU 4 zur Verfügung. Die Strukturlösung wurde mit SHELXS-97 [89], die Verfeinerung gegen  $F^2$  mit SHELXL-97 durchgeführt [90]. Die Wasserstoffatome wurden isotrop, alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert.

Die Wasserstoffatome der Verbindungen konnten nicht lokalisiert werden. Sie wurden auf Grundlage bekannter Bindungswinkel und –längen geometrisch ideal an ihren Bindungspartner angepasst ( $d_{\text{C-H (methylen)}} = 0.97 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{N-H}} = 0.90 \text{ \AA}$ ) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [ $U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methylen}}, \text{C}_{\text{N-H}})$ ] nach dem Reitermodell verfeinert. Details zu den Einkristallstrukturuntersuchungen der Verbindungen, sowie die Listen mit Atomlageparametern, anisotropen Auslenkungsparametern, Abständen und Winkeln sind den entsprechenden Meßprotokollen im Anhang zu entnehmen.

### 2.1.2 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie dient vor allem der Überprüfung der Phasenreinheit der Proben, deren Homogenität nicht durch die Einkristallstrukturanalyse einzelner Kristalle belegt werden kann [87]. Die Homogenität der Proben ist von zentraler Bedeutung für die Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der neuen Substanzen. Ein fein gemahlene kristallines Pulver enthält eine große Anzahl kleiner Mikrokristallite, die idealerweise vollkommen willkürlich zueinander angeordnet sind. Monochromatische Röntgenstrahlung wird an denjenigen Netzebenen gebeugt, welche die Bragg'sche Bedingung exakt erfüllen. Für die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurde ein STOE Stadi-p-Pulverdiffraktometer verwendet. Das Gerät arbeitet in Transmissionsgeometrie mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) und einem Ge-Monochromator.

## 2.2 Thermische Untersuchungsmethoden

Bei thermischen Untersuchungsmethoden werden physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird [91,92]. Bei der Differenz-Thermoanalyse (DTA) werden Temperaturdifferenzen beim Aufheizen oder Abkühlen einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen, die im untersuchten Temperaturbereich keine thermischen Effekte aufweist. Mit dieser Methode können endo-/exotherme physikalische und chemische Reaktionen erfaßt werden. Die Thermogravimetrie (TG) beruht auf der Messung von Massenänderungen einer Analysenprobe in Abhängigkeit von der Temperatur, die nach einem vorgegebenen Programm erhöht wird. Massenänderungen werden oft aus der ersten (mathematischen) Ableitung einer TG-Kurve deutlicher erkennbar – in Form der Derivativ-Thermogravimetrie (DTG). Die simultan verwendete DTA-TG kann mit einem Massenspektrometer (MS) kombiniert werden. Diese DTA-TG-MS-Kopplung erlaubt die Identifizierung der bei einer Reaktion freiwerdenden gasförmigen Stoffe. In dieser Arbeit wurden die thermischen Untersuchungen mit den Geräten STA 429 und STA 409 (mit Skimmer-Kupplung und einem Quadrupolmassenspektrometer QMA400 (Fa. Balzers)) der Fa. Netzsch durchgeführt.

## 2.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenz

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse eignet sich zur qualitativen als auch halbquantitativen Elementanalyse fester Stoffe.

Grundlage des Verfahrens ist die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung durch den Beschuss mit hochenergetischen Elektronenstrahlen [93]. Der elektroneninduzierten Röntgenemission liegt dasselbe Prinzip zugrunde wie der Erzeugung der charakteristischen Strahlung in einer Röntgenröhre. Wird durch den Elektronenstrahl ein Elektron aus den Atomen der Probe herausgeschlagen, relaxiert das System durch die Wiederbesetzung der Elektronenlücken unter Emission von Strahlung. Eine qualitative Analyse folgt aus der Zuordnung der Emissionspeaks, die quantitative Analyse wird durch Integration über die Peakflächen durchgeführt und erlaubt eine Aussage über die Zusammensetzung der Kristalle. Die Stoffmenge eines

einzelnen Stoffes kann hier nicht ermittelt werden, da die Intensität des Elektronenstrahls nicht bekannt ist. Aus den Emissionsverhältnissen kann jedoch auf die Stoffmengenverhältnisse („halbquantitativ“) geschlossen werden.

Der Detektor besteht aus einer mit Lithium dotierten Silizium-Einkristallscheibe, an die eine Spannung von 300-1000 V angelegt ist. Über die Messung der Leitfähigkeit des halbleitenden Detektorkristalls, die sich als Funktion der Energie der auftreffenden Fluoreszenzstrahlung ändert, kann deren Spektrum, das in direktem Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Probe steht, gemessen werden. Die Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop der Marke Philipps, ESEM XL30 mit einem EDX-Detektor der Marke Edax durchgeführt.

## 2.4 Spektroskopische Methoden

Die IR- und Raman-Spektroskopie wurden zur zusätzlichen Charakterisierung eingesetzt. Eine Schwingung ist im Infrarotbereich aktiv - d. h. beobachtbar -, wenn sich während der Schwingung das elektrische Dipolmoment des Moleküls ändert [94,95]. Bei der IR-Spektroskopie wird polychromatisches Licht in die Probe eingestrahlt. Die allgemeine Auswahlregel für Raman-Übergänge verlangt, dass sich die Polarisierbarkeit bei der Schwingung ändert. Bei der Raman-Spektroskopie wird monochromatisches Licht eingestrahlt. In einem zentrosymmetrischen Molekül gibt es ein Alternativverbot, d. h. Schwingungen, die IR-aktiv sind, sind Raman-inaktiv und umgekehrt. Die Nachweisgrenze der Röntgenpulverdiffraktometrie liegt unterhalb der IR- und Raman-Spektroskopie, weshalb die spektroskopischen Methoden ergänzend zur Überprüfung der Reinheit der Substanzen herangezogen wurden.

Die MIR-Spektren wurden mit einem Genesis FT-Spektrometer (ATI Mattson) im Messbereich von 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr-Presslinge präpariert.

Für die FIR-Spektren wurde ein Gerät ISF 66 der Firma Bruker verwendet. Der Messbereich lag zwischen 80 und 550  $\text{cm}^{-1}$ . Die Auflösung betrug 2  $\text{cm}^{-1}$ . Die Presslinge wurden durch Vermengung mit Polyethylen präpariert.

Die Raman-Spektren wurden ebenfalls mit einem ISF 66 der Firma Bruker aufgenommen. Dieses Gerät verfügt über ein zusätzliches FRA 106 Raman-Modul. Als Anregungsquelle wurde eine Nd/YAG-Laser (1064 nm) verwendet. Der

---

Messbereich lag zwischen  $100$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$ , die Auflösung betrug  $2\text{ cm}^{-1}$ . Für die Raman-Spektren wurden die reinen Substanzen verwendet.

## 2.5 Elementaranalyse

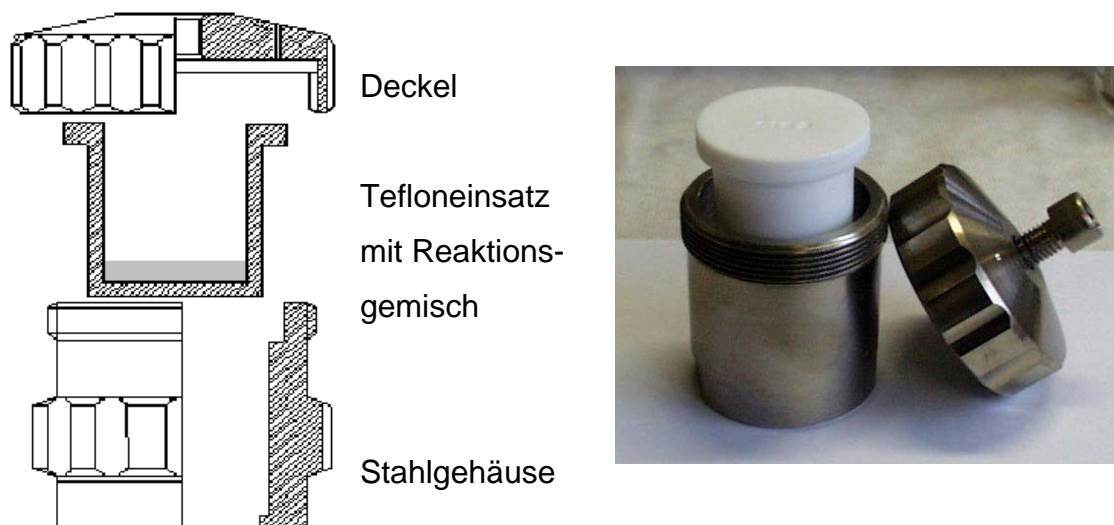
Bei einer Elementaranalyse werden die prozentualen Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in einer Verbindung ermittelt. Die zu untersuchende Substanz wird hierfür im Sauerstoffstrom bei ca.  $1000^{\circ}\text{C}$  verbrannt und die gasförmigen Verbrennungsprodukte mit Helium als Trägergas gaschromatographisch getrennt. Nach einer spezifischen Retentionszeit werden die Produkte mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor registriert. Durch Integration der Fläche unter diesem „Peak“ lässt sich der Gehalt der Probe an den verschiedenen Elementen bestimmen. Die elementaranalytischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät EURO EA der Fa. Euro Vector durchgeführt.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Darstellungsmethode

Für die solvothermalen Synthesen wurden Edelstahlautoklaven mit Teflonbechern als „schwimmender Einsatz“ eingesetzt (Abb. 3.1). Der Autoklav ist innen vollständig mit dem Gefäßmaterial ausgekleidet und nimmt den im Reaktionsraum entstehenden Druck direkt auf. Als Einsätze wurden Teflonbecher mit einem dicht schließenden Deckel und einem Volumen von ca. 30 cm<sup>3</sup> im Reaktionsraum verwendet. Teflon ist wegen seiner Korosionsbeständigkeit ein geeignetes Gefäßmaterial. Teflon als Gefäßmaterial setzt den Synthesen aber auch eine Temperatur- bzw. Reaktionsdauerobergrenze, da bei Temperaturen oberhalb 200°C das Kriechverhalten problematisch wird.

Präparationstechnik:



**Abb. 3.1.1:** Stahlautoklav mit Tefloneinsatz [34].

Die Ausgangssubstanzen wurden auf einer Analysenwaage in den Teflonbecher eingewogen und anschließend mit dem Lösungsmittel versetzt. Der Füllgrad des Bechers betrug ca. 10-50%. Anschließend wurde der Becher in den Autoklaven gesteckt und dieser fest verschraubt. In einem Trockenschrank wurde das Reaktionsgemisch 7d auf Temperaturen zwischen 100-200°C erhitzt. Anschließend

wurde der Autoklav aus dem Trockenschrank genommen und unregelmäßig auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Glasfritten (Porengröße: 2 oder 3) abgesaugt und mit destilliertem Wasser und Aceton gewaschen. Danach wurden die Produkte im Exsikkator über Blaugel an Luft getrocknet.

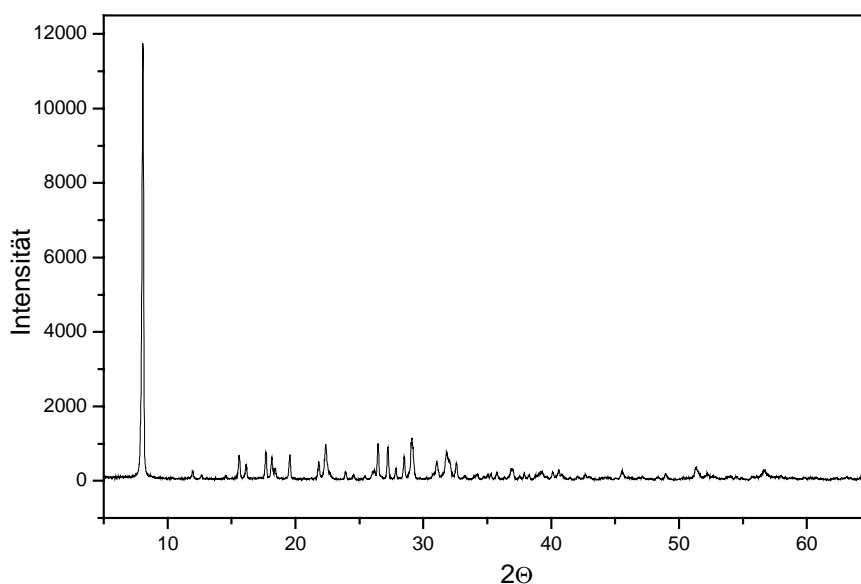
Ein generelles Problem der Synthesen war, dass als Reaktionsprodukte häufig mikrokristalline Pulver erhalten wurden, die für eine Einkristallstrukturanalyse nicht geeignet waren. Es wurden daher diverse Versuche unternommen, das Kristallwachstum und die Keimbildung anzuregen und positiv zu beeinflussen. So wurden z.B. die Reaktionsparameter wie Einwaagemenge der Edukte, Reaktionstemperatur und -dauer, Art, Menge und Konzentration des Lösungsmittels variiert. Einige Synthesen wurden mit speziellen Abkühlprogrammen durchgeführt. Dabei wurden die Trockenschränke so programmiert, dass die Versuchsansätze nach der Reaktionszeit über eine vorgegebene Abkühlrate sehr langsam auf Raumtemperatur gebracht wurden. Eine weitere Technik, die sich in einem Fall als erfolgreich erwies, war die Verwendung von Diffusionszellen. Durch eine in den Teflonbecher eingesetzte Glasfritte (Porengröße: 3 oder 4), die vom Lösungsmittel umspült wurde, wurden die Edukte räumlich voneinander getrennt. Durch Diffusion der Reaktionspartner wurde diese zusätzlich geschaffene Distanz überwunden. Diese Versuchsanordnung bewirkt lokal niedrigere Konzentrationen der Reaktionspartner und ein langsames Kristallwachstum. Neben diesen beiden Methoden wurden auch Versuche mit Kristallkeimen zur Erzeugung einer besseren Kristallqualität unternommen. Hierzu wurde den Reaktionsedukten eine geringe Menge der mikrokristallinen Produkte als Keime hinzugegeben, die dann bei einer erneuten Reaktion weiter wachsen sollten.

### 3.2 Synthesen im System In-O-Ge

Aufbauend auf bekannten Darstellungsmethoden von Germanaten sollte untersucht werden, ob die strukturelle Vielfalt oxidischer poröser Materialien durch die Kombination von Germanium und Indium erweitert werden kann. Als Ausgangsstoffe wurden pulverförmiges  $\text{GeO}_2$  und  $\text{In}(\text{OH})_3$  eingesetzt. Als Template und Lösungsmittel dienten Ethylendiamin (en) und 1,2-Diaminopropan (1,2-DAP). Bei der Verwendung von en als Amin konnte schon nach kurzer Zeit mit der Darstellung von



$\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$  (Kapitel 4) ein Syntheserfolg erzielt werden. Parallel zu diesen Versuchen wurden Versuche mit 1,2-DAP durchgeführt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von 1,2-DAP mit en erschien die Verwendung dieses bidentaten Amins als vielversprechend. Bei der Verwendung von 1,2-DAP konnten trotz einer großen Zahl von Versuchen nur mikrokristalline Produkte erhalten werden. Die Kristallite in den pulverförmigen Produkten waren für eine Einkristallstrukturanalyse zu klein. Die Verbindung wurde mit dem Pulverdiffraktometer, dem Elektronenmikroskop, einer CHNS-Analyse und spektroskopisch untersucht. Das Pulverdiffraktogramm und SEM-Bilder (Kapitel 4) lieferten Hinweise darauf, dass bei der Reaktion eine Schichtverbindung entstanden ist. Ein intensiver Reflex bei  $2\theta = 8.06^\circ$  ( $d = 10.95 \text{ \AA}$ ) dominiert das Diffraktogramm, die maximale Intensität der restlichen Reflexe erreicht nur etwa 15% (Abb. 3.2.1).

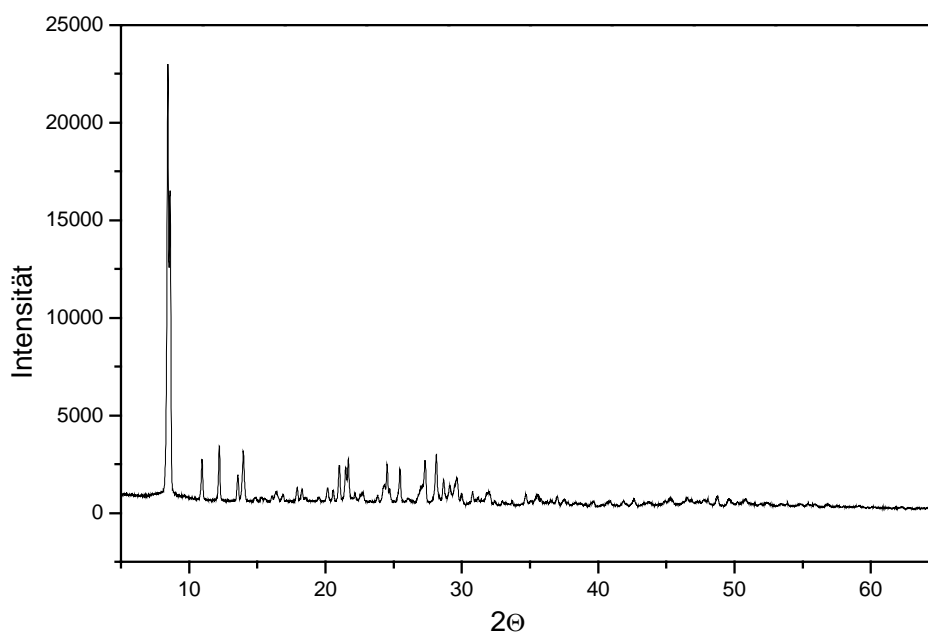


**Abb. 3.2.1:** Pulverdiffraktogramm der mikrokristallinen Probe von Versuch dp163 (s. Anhang 8.3, Tabelle I).

Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten, wurden über 100 Synthesen durchgeführt (s. Anhang 8.3, Tabelle I). Es wurden Versuche mit Abkühlprogrammen, Impfkristallen und Diffusionszellen durchgeführt. Zusätzlich wurden die Reaktionsbedingungen in einem großen Bereich variiert. Eine Übersicht über die in diesem System durchgeführten Versuche ist in Tabelle I im Anhang aufgeführt. Die Daten sind dort nach steigender Temperatur geordnet.

### 3.3 Synthesen im System In-S-Ge

Aufbauend auf den bekannten Darstellungsmethoden für Thioindate und –germanate sollte untersucht werden, ob es möglich ist die tetraedrischen Baueinheiten (siehe Kapitel 1, Einführung) der beiden Verbindungsklassen miteinander zu verknüpfen. Für die Synthesen wurden Indiumpulver, Germaniumpulver und Schwefelblüte verwendet. Als Templat und Lösungsmittel wurde Diethylamin (DEA) eingesetzt, das sich schon bei der Darstellung des Thioindates  $(\text{DEA-H})_7\text{In}_{11}\text{S}_{21}\text{H}_2$  in der Diplomarbeit als erfolgreich erwiesen hatte. Die Reaktionsbedingungen der Versuchsreihen orientierten sich daher an denen von  $(\text{DEA-H})_7\text{In}_{11}\text{S}_{21}\text{H}_2$ , da bei dieser Verbindung schon unterschiedliche Tetraedereinheiten (T1 + T3) miteinander verknüpft werden konnten. Wie bei den Syntheseversuchen im System In-O-Ge mit 1,2-DAP als Amin konnten zunächst nur farblose mikrokristalline Produkte erhalten werden (Abb. 3.3.1).

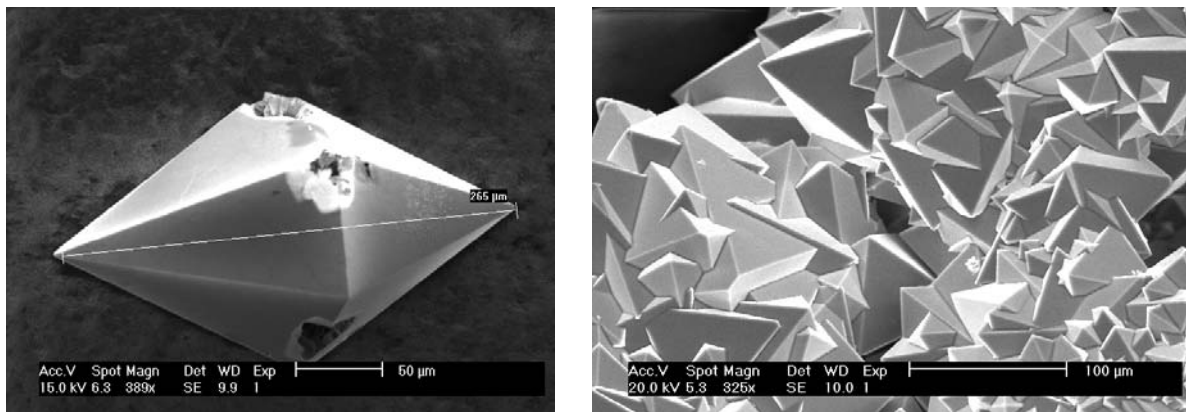


**Abb. 3.3.1:** Pulverdiffraktogramm der mikrokristallinen Probe von Versuch dp117 (s. Anhang 8.3, Tabelle II).

Durch den Einsatz von Diffusionszellen (Versuch dp146, s. Anhang 8.3, Tabelle II) konnten meßbare Einkristalle gezüchtet werden, die als  $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2)_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH})_{0.25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$  identifiziert wurden. Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche ist im Anhang in der Tabelle II nach steigender Temperatur aufgeführt.

### 3.4 Synthesen im System In/Ge-O-V

Das Spektrum möglicher Verbindungen mit In und Ge sollte durch die Verwendung des Übergangsmetalls Vanadium erweitert werden. Als Ausgangssubstanzen wurden  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{GeO}_2$ , das in Wasser relativ leicht lösliche  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  sowie Ethylendiamin (en) und 1,2-Diaminopropan (1,2-DAP) als Amine eingesetzt. Schon nach kurz Zeit konnten in diesen Systemen erfolgreich makroskopisch erkennbare schwarze Kristalle gezüchtet werden (Abb. 3.4.1), die auf einem Einkristalldiffraktometer untersucht wurden. Die Verbindungen wurden als  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  und  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  identifiziert. Insgesamt wurden 90 Versuche durchgeführt.

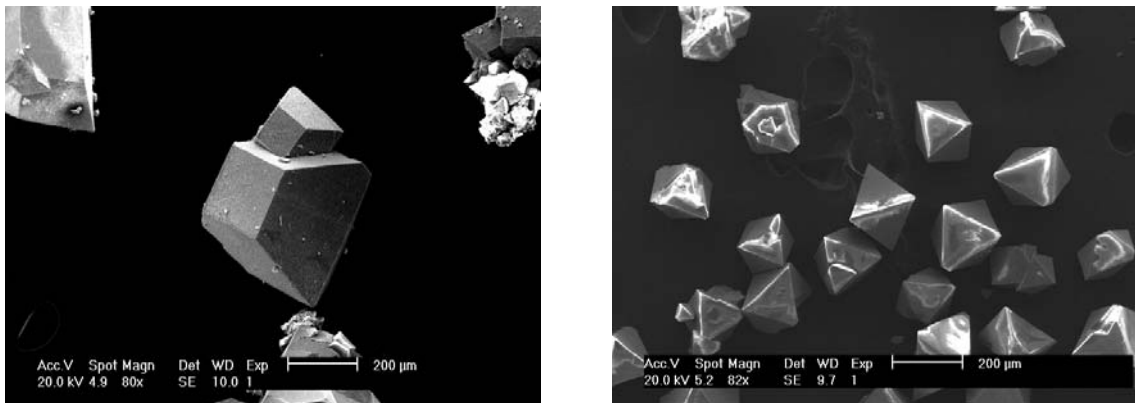


**Abb. 3.4.1:** SEM-Bilder von ausgesuchten dargestellten Kristallen im System In/Ge-O-V; links:  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , rechts:  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

In der Tabelle III im Anhang sind die Versuche nach steigender Temperatur aufgelistet.

### 3.5 Synthesen im System S-Ge-O-V

Nach den erfolgreichen Synthesen im System Ge-O-V wurde das System auf gemischte Sauerstoff-Schwefel-Systeme erweitert. Als Ausgangsstoffe dienten elementares Ge,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Schwefelblüte und die Amine Diethylentriamin (dien) und 1-(2-Aminoethyl)Piperazin (aep). Als Reaktionsprodukte wurden schwarze oktaedrische Kristalle erhalten (Abb. 3.5.1), die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren und als  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und als  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$  identifiziert wurden (siehe Kapitel 4). Die Versuchsreihen sind in der Tabelle IV im Anhang nach steigender Temperatur aufgelistet.



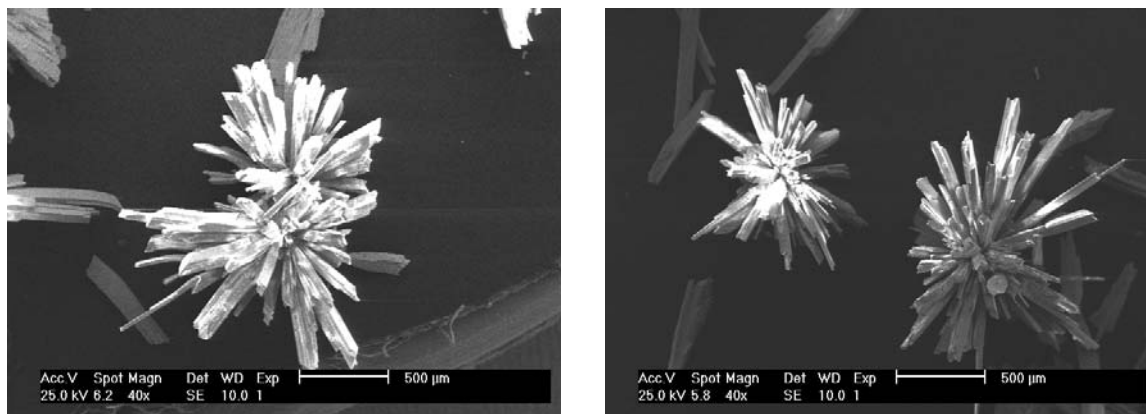
**Abb. 3.5.1:** SEM-Bilder von ausgesuchten dargestellten Kristallen im System S-Ge-O-V; links:  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , rechts:  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ .

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Daten zur Einkristallstrukturanalyse wie Angaben zur Datensammlung, Gütekriterien, Strukturverfeinerung usw., sowie eine vollständige Auflistung der geometrischen Parameter finden sich in den dazugehörigen Meßprotokollen im Anhang.

### 4.1.1. Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$

Die neue Verbindung  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$  wurde unter hydrothermalen Bedingungen bei der Reaktion von  $\text{In}(\text{OH})_3$  (2 mmol) und  $\text{GeO}_2$  (3 mmol) in 9 ml 33-%igem Ethylendiamin (en) bei  $170^\circ\text{C}$  nach 7 Tagen in Form farbloser Nadeln (Abb. 4.1.1) phasenrein in guten Ausbeuten (Ausbeute ca. 60% bezogen auf In) gewonnen. Die Verbindung ist in Wasser und an Luft stabil. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit  $a = 7.9568(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3835(17) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.651(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 81.30(3)^\circ$ ,  $\beta = 77.08(3)^\circ$ ,  $\gamma = 63.79(3)^\circ$ ,  $V = 1027.7(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$  (siehe Anhang).



**Abb. 4.1.1:** SEM-Bilder von ausgesuchten Kristallen von  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ .

Die Struktur von  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$  besteht aus oxidischen Germanatschichten, die aus eckenverknüpften  $\text{GeO}_4$ -Tetraedern gebildet werden. Die Verknüpfung der  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken führt zur Ausbildung von unverzweigten Dreier-Einfachsichten  $\{\mathbf{uB}, 3, 1, 2/\infty\}$ , welche Vierer-, Sechser- und Achterringe enthält. Indium ist oktaedrisch von 4 O-Atomen des oxidischen Netzwerkes und von 2-N-Atomen eines en-Moleküls umgeben. Die  $\text{InO}_4\text{N}_2$ -Oktaeder bilden über eine

gemeinsame Kante bi-oktaedrische  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Einheiten. Die Dreier-Einfachschichten sind über  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Einheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, wobei jede  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Einheit an 3  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder der oberen und unteren Schichten über O-Atome gebunden ist. Durch dieses Verknüpfungsmuster resultieren Kanäle entlang [01-1], [100] und [010] mit verschiedenen Ringöffnungen: 7.3 - 7.5 Å, 3 - 8.4 und 4.5 - 8 Å. Die en-Moleküle ragen in die Kanäle hinein und blockieren diese. Die Netzwerkdichte (FD) beträgt 15.6 Polyeder pro 1000 Å<sup>3</sup>. Die Verbindung ist strukturell mit dem synthetischen Gallat  $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$  verwandt [96]. In diesem liegen Dreierketten aus  $\text{GaO}_4$ -Tetraedern vor, die zu einer Einfachschicht verknüpft sind. Bei diesen handelt es sich aber um offen-verzweigte Dreierketten, so dass die Verknüpfung zu einer {**oB**, 3, 1, 2/∞}-Schicht führt.

Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität der Verbindung wurde ein dreistufiger Massenabbau ( $\Delta m_{\text{gesamt}} = 25.4\%$ ) mit zwei endothermen Ereignissen mit Peak-Temperaturen von  $T_P = 510$  und  $777^\circ\text{C}$  beobachtet. Im grauen DTA-Abbauprodukt konnten im Pulverdiffraktogramm elementares Ge und  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  nachgewiesen werden. Eine CHN-Analyse zeigte, dass das Zersetzungsprodukt weniger als 0.2 % an organischem Rückstand enthielt.

Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung der Verbindung befindet sich in der Publikation auf Seite 37.

**Gemischte In-Ge-Oxidstruktur** **$\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ : eine In-Ge-Verbindung mit Germanatschichten, die über  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Doppeloktaeder als Pfeiler verknüpft sind\*\****Dragan Pitzschke und Wolfgang Bensch\**

In den letzten Jahren wurden nicht nur poröse Verbindungen mit  $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ -Tetraedern als primären Baueinheiten hergestellt und untersucht, sondern auch eine Vielzahl neuer Germanate. Das Interesse an dieser vielversprechenden, strukturell vielseitigen und faszinierenden Verbindungsklasse hat stark zugenommen.<sup>[1–10]</sup> Im Unterschied zu Silicium, das meist in einer tetraedrischen Umgebung von vier Sauerstoffatomen vorliegt, können Germaniumatome von vier, fünf oder sechs Sauerstoffatomen umgeben sein.<sup>[1–10]</sup> Interessanterweise wurden bisher noch keine Versuche unternommen, die strukturelle Vielfalt poröser Materialien durch die Kombination von Germanium mit Indium zu erweitern, das ebenfalls flexibles Koordinationsverhalten zeigt:  $\text{InO}_4$ -Tetraeder werden beispielsweise in  $\text{InNa}_3\text{O}_4$  und  $\text{InOF}$  gefunden,<sup>[11]</sup> in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  koexistieren  $\text{InO}_4$ -Tetraeder und

[\*] Prof. Dr. W. Bensch, D. Pitzschke  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Kiel  
Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)  
Fax: (+49) 431-880-1520  
E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

[\*\*] Wir danken dem Land Schleswig-Holstein und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. en = Ethylendiamin.

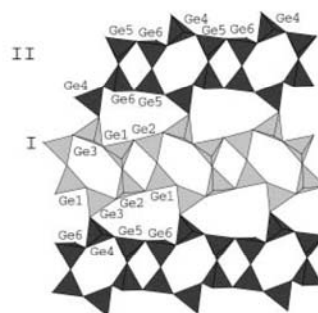
## Zuschriften

$\text{InO}_6$ -Oktaeder,<sup>[12]</sup> in  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$  liegen verzerrte trigonale  $\text{InO}_5$ -Bipyramiden vor, und sehr ungewöhnliche  $\text{InO}_x$ -Polyeder wurden in  $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$  beobachtet.<sup>[13,14]</sup>

Die Synthese mikroporöser Festkörper erfolgt gewöhnlich unter Solvothermalbedingungen in Gegenwart eines strukturdirektierenden organischen Moleküls. Das Ziel ist die Herstellung eines anorganischen Materials mit offener Struktur. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung einer ungewöhnlichen In-Ge-Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$  (**1**, en = Ethylendiamin). Die Struktur von **1** ist aus oxidischen Germanatschichten aufgebaut, die durch  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Doppeloktaeder zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft sind. Die Reaktion von Ethylendiamin, Wasser, Germaniumdioxid und Indiumhydroxid unter Solvothermalbedingungen führte zur Bildung farbloser, nadelförmiger Kristalle von **1** in hoher Ausbeute. Die Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.<sup>[15]</sup>

Die asymmetrische Einheit enthält sechs kristallographisch unabhängige Germanium-, fünfzehn Sauerstoff- und zwei unabhängige Indiumatome sowie zwei Ethylendiaminmoleküle, die als zweizählige Liganden an die Indiumatome binden. Alle Germaniumatome sind von vier Sauerstoffatomen umgeben und bilden leicht verzerrte Tetraeder mit Ge-O-Bindungslängen von 1.691(5) bis 1.770(4) Å und O-Ge-O-Winkeln zwischen 99.2(2) und 117.1(2)°. Die Ge-O-Ge-Winkel variieren von 123.1(2) bis 134.3(2)° und befinden sich damit im erwarteten Bereich. Die Ge-O-Abstände liegen im gleichen Bereich wie in  $\text{GeO}_2$  in der Quarz-Modifikation (1.741 Å) und in Germanaten.<sup>[1-3,9,16]</sup> In1 und In2 liegen in stark verzerrt oktaedrischer Umgebung aus jeweils vier Sauerstoffatomen und zwei Stickstoffatomen eines Ethylendiamin-Liganden vor. Die In-O-Abstände variieren von 2.076(5) bis 2.257(4) Å, und die In-N-Bindungen liegen zwischen 2.261(7) und 2.285(5) Å. Die Sauerstoffatome sind an zwei oder drei Metallatome (zwei In und ein Ge) gebunden. Die In-O-Abstände zu dreifach koordinierten Sauerstoffatomen sind größer (2.180(4) bis 2.257(4) Å) als zu zweifach koordinierten Sauerstoffatomen (2.076(5) bis 2.0843(4) Å).

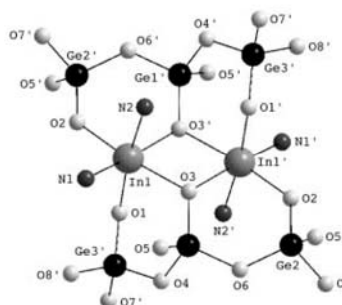
Die sechs  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder sind über Ecken verknüpft und bilden zwei unterschiedliche Einzelketten (I und II, Abbildung 1): Kette I enthält die Tetraeder um Ge1–Ge3, Kette II die Tetraeder um Ge4–Ge6. Durch die Symmetrieoperation  $\bar{1}$  werden je zwei gleiche Einzelketten zu Doppelketten verknüpft (hellgrau und dunkelgrau in Abbildung 1). Diese Doppelketten sind über Sauerstoffatome miteinander verbunden und bilden anionische Germanatschichten in der (011)-Ebene. Durch dieses Verknüpfungsschema ergibt sich eine unverzweigte Dreier-Einfachschicht, die nach der Notation von Liebau als  $\{\text{uB}, 3, 1_2^2\}$  beschrieben werden kann.<sup>[17]</sup> Die Schicht enthält vier-, sechs- und achtgliedrige Ringe mit inneren Abmessungen von ca.  $4.8 \times 3.0$ ,  $6.2 \times 5.0$  bzw.  $8 \times 4.5$  Å. Die Germanatschichten sind senkrecht zu [010] gestapelt. Unverzweigte Dreier-Einfachschichten liegen in Silicaten wie Nekoit und Dalyit vor,<sup>[17]</sup> wurden aber nach unserer Kenntnis noch nie bei Germanaten gefunden. Vor kurzem wurde über ein synthetisches Gallat mit der Zusammensetzung  $\text{Sr}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$  berichtet, in dem Dreier-Einfachketten zu Einzelschichten



**Abbildung 1.** Die sechs  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft und bilden zwei unterschiedliche Ketten in der (011)-Ebene. Kette I (hellgrau) enthält die Tetraeder um Ge1–Ge3, Kette II (dunkelgrau) die Tetraeder um Ge4–Ge6.

verknüpft sind.<sup>[18]</sup> Im Unterschied zur Titelverbindung **1** wird eine offen-verzweigte Dreier-Einfachschicht gebildet.

Zwei symmetrieäquivalente  $\text{InO}_4\text{N}_2$ -Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante zu einer  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Einheit verknüpft (Abbildung 2). Der durchschnittliche Abstand zwischen den

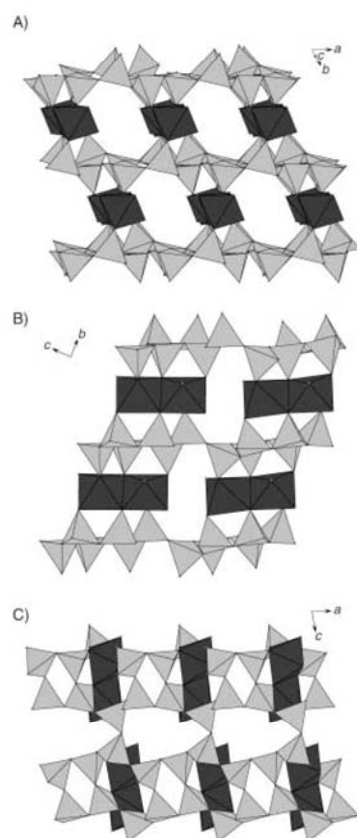


**Abbildung 2.** Kantengerührte  $\text{InO}_4\text{N}_2$ -Oktaeder bauen ein  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Doppeloktaeder auf (symmetrieerzeugte Atome sind durch einen Strich markiert; die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet).

Indiumatomen in diesen Einheiten beträgt ca. 3.5 Å. Die  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Einheiten sind über die Sauerstoffatome O1, O2 und O3 mit  $\text{GeO}_4$ -Tetraedern der Germanatschichten darüber und darunter verbunden (Abbildung 2); die anionischen Germanatschichten sind also über  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_4$ -Säulen zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft. Die Gerüstichte von **1** beträgt 15.6 Polyeder pro 1000 Å<sup>3</sup>.

Drei unterschiedliche Kanäle verlaufen entlang [011], [100] und [010]. Der erste Kanal wird von acht  $\text{GeO}_4$ -Tetraedern und von zwei  $\text{InO}_4\text{N}_2$ -Oktaedern gebildet (Abbildung 3, oben) und hat eine Öffnung von ungefähr  $7.5 \times 7.3$  Å. Der zweite Kanal mit den Abmessungen von  $8.4 \times 3$  Å wird durch sechs  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder und zwei  $\text{InO}_4\text{N}_2$ -Oktaeder begrenzt (mitte). Der dritte Kanal entsteht durch Achterringe





**Abbildung 3.** Unterschiedliche Kanäle in der Festkörperstruktur von **1**. A) Blick entlang  $[01\bar{1}]$ ; B) Blick entlang der  $a$ -Achse; C) Blick entlang der  $b$ -Achse (GeO<sub>4</sub>-Tetraeder hellgrau, InO<sub>6</sub>N<sub>2</sub>-Oktäeder dunkelgrau; die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet).

gestapelter Germanatschichten (unten); seine Öffnung misst  $8 \times 4.5$  Å. Die Ethylendiamin-Liganden ragen teilweise in die Kanäle, wodurch der effektive freie Durchmesser verringert wird.

Die thermische Stabilität von **1** wurde mit Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) sowie mit DTA-TG-MS-Messungen untersucht. Die Verbindung zersetzt sich in drei Schritten mit einem gesamten Massenverlust von 25.4%. Die ersten beiden Zersetzungsstufen erfolgen zwischen 450 und 720 °C und werden von einem Gewichtsverlust von insgesamt 11.7% begleitet. Die dritte Stufe mit einem Gewichtsverlust von 13.7% beginnt bei 720 °C und endet bei 850 °C. Die Zersetzungsreaktionen werden von zwei endothermen Vorgängen bei  $T_p = 510$  und 777 °C begleitet. Im grauen Abbauprodukt des DTA-TG-Experiments konnten elementares Germanium und In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden. Eine C,H,N-Analyse zeigte,

dass das Zersetzungsprodukt weniger als 0.2% an organischem Rückstand enthält. Der experimentell bestimmte Gewichtsverlust von 25.4% stimmt gut mit dem Verlust der beiden Ethylendiamin-Liganden ( $\Delta M_{\text{ber.}} = 11.8\%$ ) und der Abgabe von acht Sauerstoffatomen überein ( $\Delta M_{\text{ber.}} = 12.5\%$ ). Die Massenspektren zeigen, dass während der ersten beiden Zersetzungsreaktionen NH<sub>3</sub> ( $m/z = 17$ ), H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) und CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ) abgegeben werden. Im letzten Zersetzungsschritt werden in der Probe verbliebener Stickstoff und Kohlenstoff als N<sub>2</sub> ( $m/z = 28$ ; die Signalintensität weist auf geringe Mengen CO hin) bzw. CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ) abgegeben.

Weitere DTA-TG-Experimente wurden bei 560 °C und 720 °C abgebrochen, um die Zwischenprodukte zu untersuchen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm des Zwischenprodukts nach Abbruch bei 560 °C treten keine Reflexe auf, d. h., die Struktur wurde zerstört, und es liegt eine amorphe Substanz vor. Im braunen Rückstand nach dem Abbruch bei 720 °C konnten erhebliche Anteile organischer Komponenten nachgewiesen werden (C 3.395, H 0.074, N 3.348%;  $\Sigma\text{CHN} = 6.817\%$ ). Nach der Amorphisierung findet eine Kristallisation statt: Im Röntgenpulverdiffraktogramm konnten elementares Ge und In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> identifiziert werden. Die Ergebnisse belegen, dass bei der Zersetzung von **1** komplexe Redoxreaktionen zwischen den Komponenten stattfinden.

#### Experimentelles

**1** wurde unter Hydrothermalbedingungen durch Reaktion von GeO<sub>2</sub> (314 mg, 3 mmol) und In(OH)<sub>3</sub> (332 mg, 2 mmol) in einer 33-proz. wässrigen Ethylendiaminlösung (44 mmol) bei pH > 13 hergestellt. Die Mischung wurde in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz (ca. 30 mL) 7 d auf 170 °C erhitzt. Anschließend wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das homogene Produkt wurde durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet: farblose, nadelförmige Kristalle von **1** mit typischen Dimensionen von  $0.3 \times 0.03 \times 0.03$  mm<sup>3</sup>.

Röntgenstrukturanalyse: Die Einkristalluntersuchungen wurden auf einem Image-Plate-Diffraction-System (IPDS) durchgeführt. **1**: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.9568(16)$ ,  $b = 8.3835(17)$ ,  $c = 17.651(4)$  Å,  $\alpha = 81.30(3)^\circ$ ,  $\beta = 77.08(3)^\circ$ ,  $\gamma = 63.79(3)^\circ$ ,  $V = 1027.7(4)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 3.314$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 956$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å; 10008 Reflexe, 4593 unabhängige Daten ( $R_{\text{int}} = 0.036$ ). Flächenindizierte Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97.<sup>[15]</sup> Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  mit SHELXL-97.<sup>[15]</sup> 281 Parameter,  $R$  für 4031 Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) = 0.0425,  $wR2 = 0.1168$ , GOF = 1.054, max./min. Restelektronendichte =  $1.7/-2.2$  e Å<sup>-3</sup>. CCDC-202258 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

Die DTA-TG-MS-Untersuchungen wurden mit einem Gerät STA 409CD (Fa. Netzsch) durchgeführt, das mit einer Skimmer-Kupplung und einem Quadrupol-Massenspektrometer QMA 400 (Fa. Balzers) ausgerüstet ist. Alle Messungen wurden in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel in dynamischer Helium- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt (4 K min<sup>-1</sup>; Durchflussgeschwindigkeit: 75 mL min<sup>-1</sup>, Reinheit: 5.0) und für den Auftrieb korrigiert. Die Röntgenbeugungsexperimente an polykristallinen Pulvern wurden mit einem STOE-STADI-P-Transmissions-Pulverdiffraktometer mit einem ortsemp-

## Zuschriften

findlichem Detektor und Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) durchgeführt.

Eingegangen am 5. Februar 2003 [Z51115]

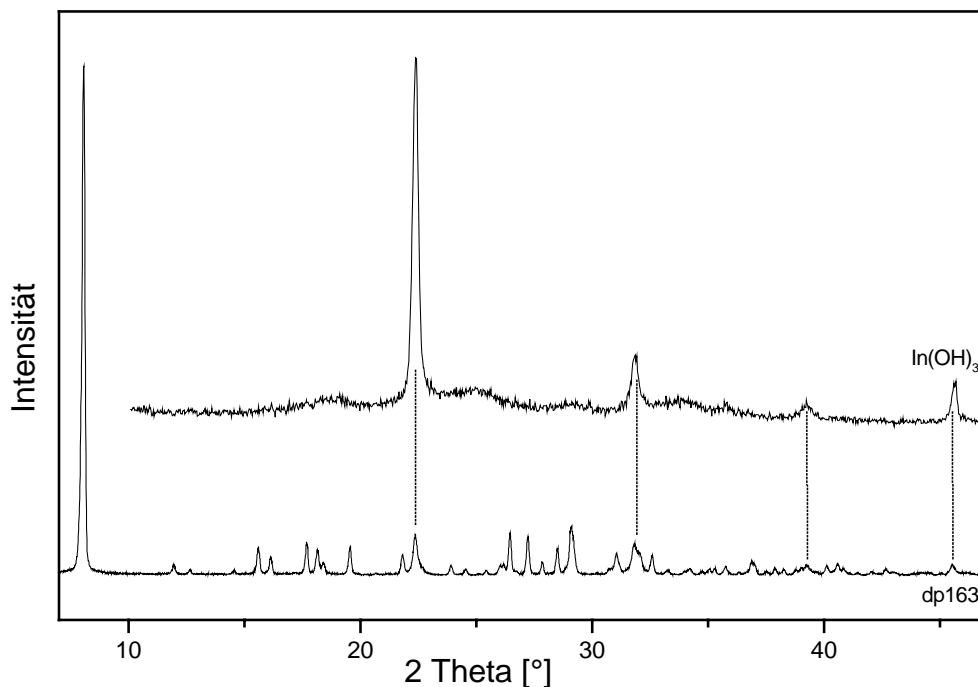
**Stichwörter:** Festkörperstrukturen · Germanium · Hydrothermalsynthesen · Indium · Thermochemie

- [1] a) R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hursthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 808; b) K. Sun, M. S. Dadachov, T. Conradsson, X. Zou, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 1092.
- [2] a) C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 129; b) C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2436.
- [3] H. Li, M. Eddaoudi, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 653.
- [4] a) H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10569; b) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11204.
- [5] Y. Zhou, H. Zhu, Z. Chen, M. Chen, Y. Xu, H. Zhang, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2166.
- [6] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Chem. Commun.* **2000**, 2145.
- [7] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1505.
- [8] L. Beitone, T. Loiseau, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3962.
- [9] A. Tripathi, V. G. Young, G. M. Johnson, C. L. Cahill, J. B. Parise, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 496.
- [10] J. Plévert, T. M. Gentz, A. Laine, H. Li, V. G. Young, O. M. Yaghi, M. J. O'Keefe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12706.
- [11] a) H. Glaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *583*, 24; b) M. Vlasse, J. C. Massies, B. L. Chamberland, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 627.
- [12] D. H. Gregory, M. T. Weller, *J. Solid State Chem.* **1993**, *107*, 134.
- [13] E. V. Antipov, L. N. Lykova, L. M. Kovba, *Koord. Khim.* **1990**, *16*, 770.
- [14] R. Dronskowski, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1397.
- [15] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] G. S. Smith, P. B. Isaacs, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 842.
- [17] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [18] V. Kahlenberg, J. B. Parise, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 210.

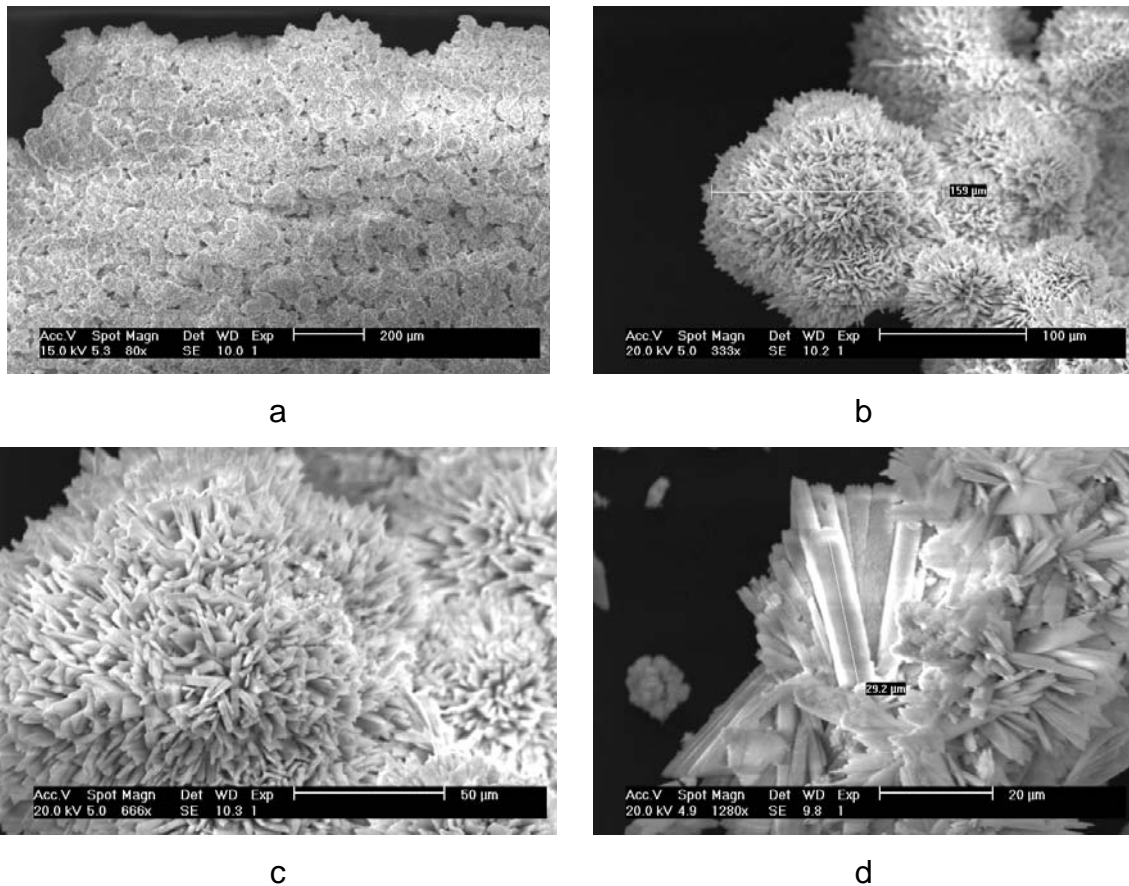
## 4.2 Darstellung und Eigenschaften von $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### 4.2.1 Darstellung und Kristallzuchtversuche

Die neue Verbindung  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde unter hydrothermalen Bedingungen bei der Reaktion von  $\text{In}(\text{OH})_3$  (2 mmol) und  $\text{GeO}_2$  (3 mmol) in 9 ml 33-%igem 1,2-Diaminopropan (1,2-DAP) bei  $160^\circ\text{C}$  nach 7 Tagen in Form einer mikrokristallinen farblosen Verbindung erhalten. Die Ausbeute betrug ca. 50% bezogen auf  $\text{GeO}_2$ . Das nach der hydrothermalen Synthese erhaltene pulverförmige Produkt wirkt optisch homogen. Die Probe ist aber mit geringen Mengen  $\text{In}(\text{OH})_3$  verunreinigt, wie durch den Vergleich der beiden Pulverdiffraktogramme deutlich wird (Abb. 4.2.1). Aus dem Pulverdiffraktogramm konnte über Flächenintegration eine  $\text{In}(\text{OH})_3$ -Verunreinigung von ca. 12 % abgeschätzt werden. Eine Verunreinigung durch  $\text{GeO}_2$  konnte im Pulverdiffraktogramm nicht nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde über Thermoanalyse, Pulverdiffraktometrie und CHN-Analytik bestimmt.



**Abb. 4.2.1:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $\text{In}(\text{OH})_3$  und des mikrokristallinen Produktes aus Versuch dp163 (s. Anhang 8.3, Tabelle I).



**Abb. 4.2.2:** SEM-Bilder ausgesuchter Mikrokristallite von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

In den 4 Bildern der Abb. 4.2.2 ist die Morphologie der Probe dp163 dokumentiert. Makroskopisch erscheint die Probe entweder als Filterkuchen oder als pulverförmige Substanz, bei der keine einzelnen Kristallite zu erkennen sind (Abb. 4.2.2, a). Bei einer höheren Vergrößerung erkennt man sphärische knollenartige Gebilde mit mittleren Durchmessern von ca. 50-200  $\mu\text{m}$ , die von kleinen Kristalliten mit einer ungefähren Größe von ca. 5-20  $\mu\text{m}$  gebildet werden (Abb. 4.2.2, b und c). Zwischen diesen sphärischen Einheiten finden sich sehr selten einzelne Kristallite mit einer Größe von ca. 30  $\mu\text{m}$  (Abb. 4.2.2, d). Die Kristallite haben die Form langgezogener rechteckiger oder rautenförmiger Plättchen. Eine EDX-Analyse der Proben ergab ein In:Ge Verhältnis von 1:2 bis 1:3.

Zur Zucht von Kristallen, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, wurden über 100 Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen, Einwaagemengen und Aminkonzentrationen durchgeführt. Trotz einer großen Zahl von Versuchen konnten nur mikrokristalline Produkte erhalten werden. Bei den Versuchen wurde festgestellt,

dass die mikrokristalline Verbindung in einem für Solvothermalsynthesen großen Temperatur- und Konzentrationsbereich dargestellt werden kann. Bei Einsatz von 2 mmol  $\text{In}(\text{OH})_3$  und 3 mmol  $\text{GeO}_2$  in 9 ml 33-%igem 1,2-DAP konnte die Verbindung in einem Bereich von 100 bis 170°C erhalten werden (Tab. 4.2.1a). Die Konzentrationsreihen zeigen, dass die Verbindung in 20 – 60 bzw. 80-%igem 1,2-DAP zwischen 130 bis 165°C gebildet wird (Tab. 4.2.1b).

**Tab. 4.2.1a:** Ergebnisse des Vergleichs der Pulverdiffraktogramme der Produkte, die bei unterschiedlichen Temperaturen und konstanten Reaktionsbedingungen erhalten wurden (siehe Tabelle I, Anhang).

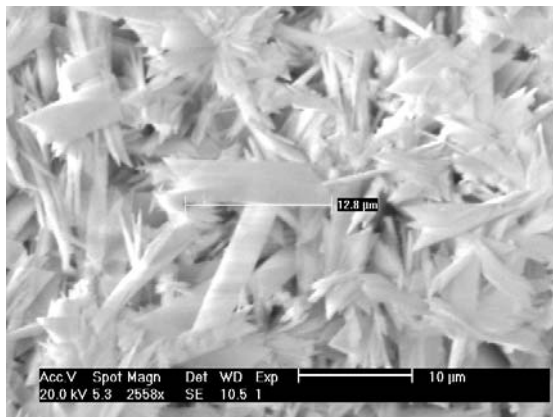
Temperatur 100 – 170°C, 7d	
2 mmol $\text{In}(\text{OH})_3$	PD's entsprechen denen der Probe dp163
3 mmol $\text{GeO}_2$	
33-%iges 1,2-DAP	

**Tab. 4.2.1b:** Ergebnisse des Vergleichs der Pulverdiffraktogramme der Produkte, die aus den Konzentrationsreihen erhalten wurden (siehe Tabelle I, Anhang).

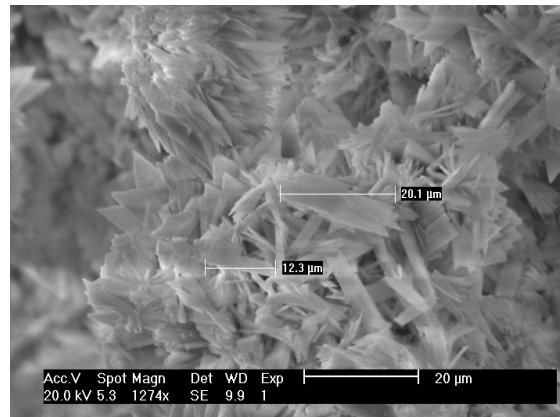
T/°C	100 %	80 %	60 %	40 %	20 %
130	$\text{GeO}_2/\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{GeO}_2/\text{In}(\text{OH})_3$	PD = dp163	PD = dp163	PD = dp163
140	$\text{GeO}_2/\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{GeO}_2/\text{In}(\text{OH})_3$	PD = dp163	PD = dp163	PD = dp163
150	$\text{GeO}_2/\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{GeO}_2/\text{In}(\text{OH})_3$	PD = dp163	PD = dp163	PD = dp163
160	$\text{GeO}_2/\text{In}(\text{OH})_3$	PD = dp163	PD = dp163	PD = dp163	PD = dp163
165	-	PD = dp163	PD = dp163	PD = dp163	PD = dp163

Um die Kristallzucht zu optimieren wurde bei einigen Versuchen (dp611 bis 614) die Reaktion nach ein bis vier Tagen abgebrochen und elektronen-mikroskopisch untersucht, welchen Einfluß die Reaktionsdauer auf die Kristallitgröße hat (Abb. 4.2.3). Aus den Größenbestimmungen ist zu erkennen, dass die maximale Größe der Kristallite am ersten Tag ca. 12  $\mu\text{m}$  beträgt. Bei Verlängerung der Reaktionsdauer auf zwei bis vier Tage wachsen die Kristallite auf eine maximale Größe bis ca. 20  $\mu\text{m}$  und stagnieren dann im Wachstum bei dieser Größe. Bei einer Reaktionsdauer von 7 Tagen liegt die durchschnittliche Größe der Kristallite im selben Bereich. Einige wenige große Kristalle haben nach 7 Tagen eine Größe von ca. 30  $\mu\text{m}$ , waren aber

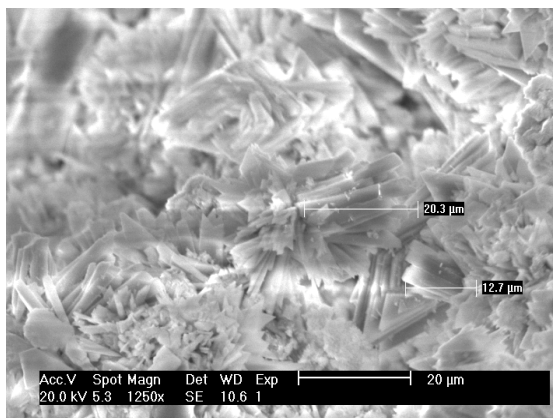
von schlechter Güte und für eine Untersuchung auf dem Einkristalldiffraktometer nicht geeignet.



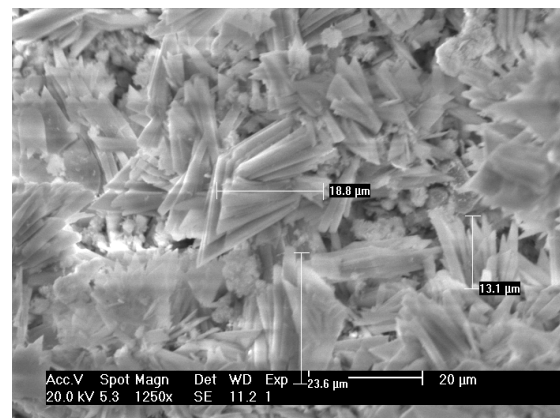
1 Tag



2 Tage



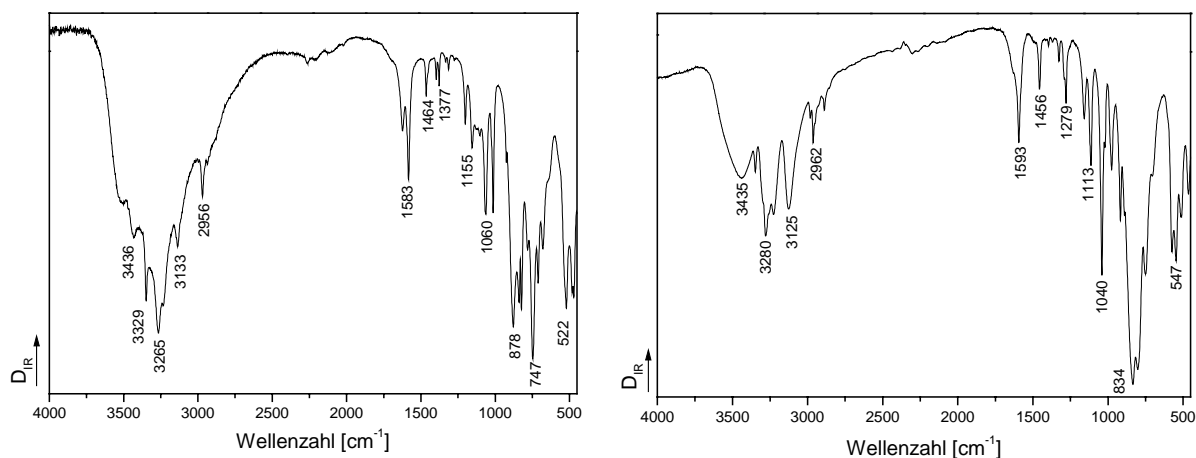
3 Tage



4 Tage

**Abb. 4.2.3:** SEM-Bilder zur Untersuchung der Kristallitgröße bei unterschiedlicher Reaktionsdauer.

### 4.2.2 Spektroskopische Untersuchungen



**Abb. 4.2.4:** Vergleich der MIR-Spektren von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (links) und  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$  (rechts).

In Abbildung 4.2.4 werden die MIR-Spektren von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (links) und von  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$  (rechts) (Kapitel 4.1) miteinander verglichen. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Amine sind die beiden Spektren sehr ähnlich. Im MIR-Spektrum von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  werden verschiedene Banden von 1,2-Diaminopropan beobachtet (Abb. 4.2.4, links). Bei den Schwingungen im Bereich von 2956-3436  $\text{cm}^{-1}$  handelt es sich um die Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Funktionen. Im Wellenzahlenbereich bei etwa 1583  $\text{cm}^{-1}$  treten die N-H-Deformationsschwingungen auf. Im Bereich von 1060-1201  $\text{cm}^{-1}$  liegen die C-N-Valenzschwingungen. Die Banden der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen und der C-H-Valenzschwingungen liegen bei 1377 und 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Die sehr intensiven breiten Banden im Bereich von 3133 bis 3436  $\text{cm}^{-1}$  geben einen Hinweis auf die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$ .

Das Fehlen von breiten Banden im Bereich von 2800 bis 2100  $\text{cm}^{-1}$  lässt darauf schließen, dass die primären Aminfunktionen in der Verbindung nicht protoniert sind [94,95]. Dies wird auch durch den Vergleich mit dem MIR-Spektrum von  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$  (Abb. 4.2.4) deutlich. In dieser Verbindung ist das en-Molekül über den Stickstoff seiner Aminfunktionen koordinativ an In gebunden und nicht protoniert, die Banden für protonierte Aminfunktionen im Bereich von 2800-2100  $\text{cm}^{-1}$  werden nicht beobachtet.

### 4.2.3 Thermische Untersuchungen

Zur Bestimmung des Amingehaltes der Verbindung wurden vor den thermischen Untersuchungen CHN-Analysen durchgeführt (Tab. 4.2.2). Hierbei ergab sich ein Gesamtorganikanteil von durchschnittlich 15.6 %. Um die mikrokristalline Verbindung möglichst genau zu charakterisieren wurden thermische Untersuchungen in einer dynamischen Argon- und Luftatmosphäre durchgeführt.

**Tab. 4.2.2:** Daten der CHN-Analyse von drei unterschiedlichen Proben.

Probe	C [%]	H [%]	N [%]	Gesamt <sub>Organik</sub> [%]
dp163	7.148	3.083	5.374	15.605
dp207	6.951	3.15	5.247	15.348
dp234	7.276	3.145	5.486	15.907
Durchschnitt	7.125	3.126	5.369	15.62

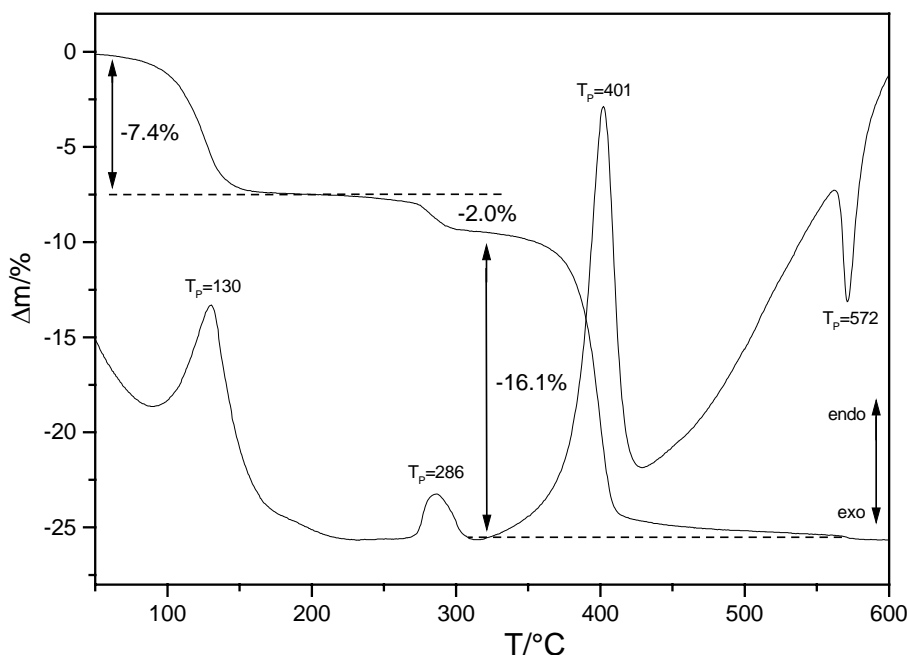
#### Thermische Untersuchungen in Argon

40.7 mg von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (dp207, s. Tabelle I Anhang) wurden in einer dynamischen Argon-Atmosphäre (Durchflußrate: 75ml/min) in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel ohne Deckel von Raumtemperatur auf 600°C erhitzt (Abb. 4.2.5 und Tab. 4.2.3).

**Tab. 4.2.3:** Charakteristische Daten der Thermoanalyse von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 4.2.5) in Argonatmosphäre.

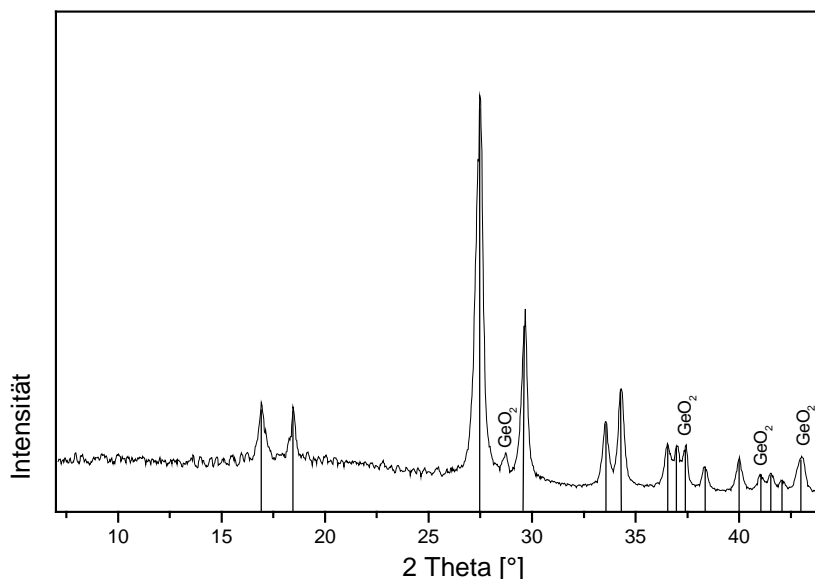
Ereignis	$\Delta m$ in %	$T_{\text{Peak}}$ in °C
1	7.4	130 <sub>endotherm</sub>
2	2.0	286 <sub>endotherm</sub>
3	16.1	401 <sub>endotherm</sub>
4		572 <sub>exotherm</sub>





**Abb. 4.2.5:** DTA/TG-Kurven von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Argon (Angegeben sind die Reaktionstemperaturen  $T_P$  in  $^\circ\text{C}$  und die Massenverluste in %).

Die Verbindung zersetzt sich in 3 Stufen mit einem Gesamtmassenverlust von 25.5 %. In dem grauen Rückstand konnten nach dem thermischen Experiment kristallines  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  und  $\text{GeO}_2$  nachgewiesen werden (Abb. 4.2.6). Eine CHN-Analyse des DTA-Abbauproduktes ergab einen Anteil von  $< 2.3$  % (C: 1.608 %; H: 0.0 %; N: 0.606 %). Die erste Zersetzungsstufe zwischen Raumtemperatur und  $200^\circ\text{C}$  wird von einem Massenverlust von 7.4 % begleitet (Abb. 4.2.5, Tab. 4.2.3). Die zweite Stufe mit einem Massenverlust von 2.0 % beginnt bei  $200^\circ\text{C}$  und endet bei  $315^\circ\text{C}$ . Die letzte Stufe zwischen  $315$  und  $600^\circ\text{C}$  ist mit einem Massenverlust von 16.1 % verbunden. Die ersten Abbaustufen werden von je einem endothermen Ereignis mit Peak-Temperaturen bei  $T_P = 130$  und  $286^\circ\text{C}$  begleitet. Die dritte Stufe wird von einem intensiven endothermen Signal bei  $T_P = 401^\circ\text{C}$  begleitet. Nach dieser dritten Stufe wird noch ein exothermes Ereignis bei  $T_P = 572^\circ\text{C}$  beobachtet, welches die Bildung der beiden identifizierten DTA-Abbauprodukte ankündigt.

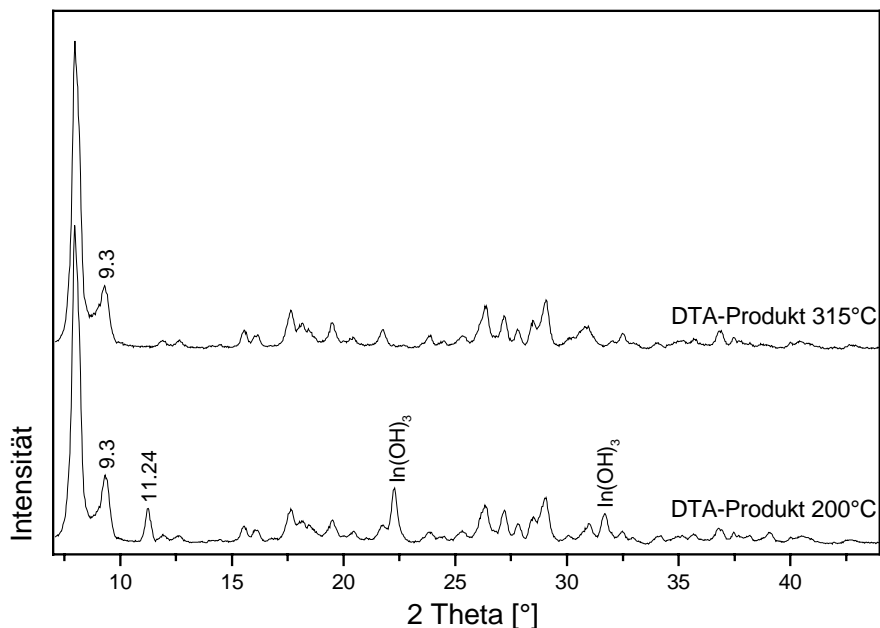


**Abb. 4.2.6:** Pulverdiffraktogramm des DTA-Abbauproduktes nach 600°C in Argon (die mit einem Strich markierten Reflexe gehören zu  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ).

Der experimentelle Massenverlust der dritten Stufe von  $\Delta m_{\text{exp}} = 16.1 \%$  stimmt gut mit dem Verlust des in der CHN-Analyse bestimmten Aminanteils ( $\Delta m_{\text{CHN}} = 15.6 \%$ ) überein. In weiteren DTA-TG-Experimenten wurde der Aufheizprozeß nach der ersten und zweiten Stufe bei 200 bzw. 315°C abgebrochen. Die Zwischenprodukte wurden mit dem Pulverdiffraktometer und CHN-Analysen untersucht (Tab. 4.2.4 und Abb. 4.2.7).

**Tab. 4.2.4:** Daten der CHN-Analysen der DTA-Zwischenprodukte und des DTA-Endproduktes in Argon.

Probe	C [%]	H [%]	N [%]	Gesamt <sub>Organik</sub> [%]
Produkt 200°C	7.273	3.126	5.855	16.254
Produkt 315°C	6.61	2.799	5.289	14.698
Produkt 600°C	1.608	0.0	0.606	2.214

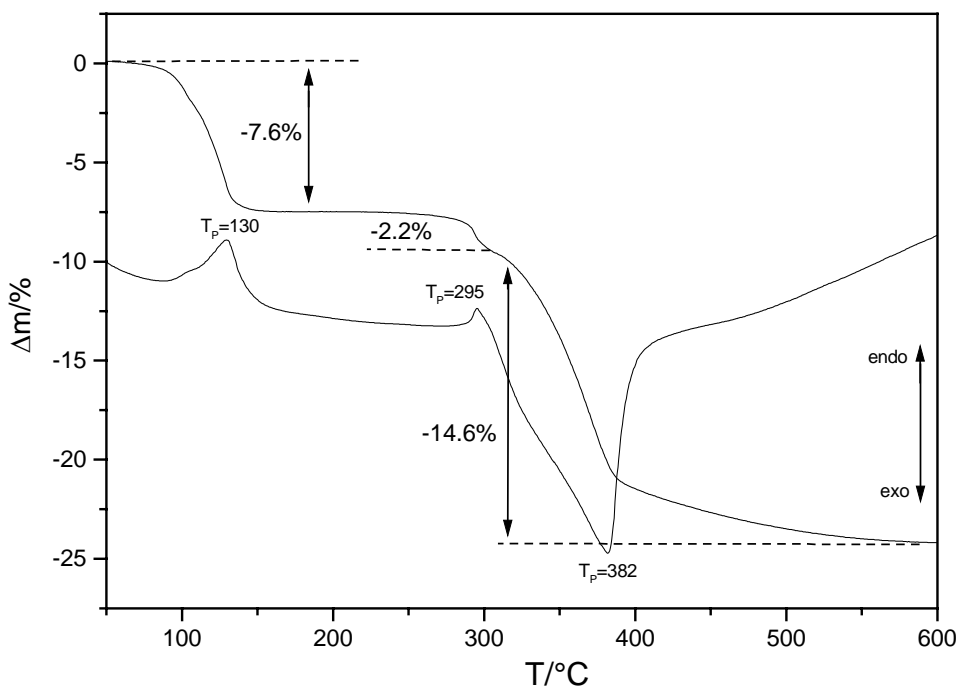


**Abb. 4.2.7:** Pulverdiffraktogramme der DTA-Zwischenprodukte in Argon.

Im Zwischenprodukt bei 200°C ergibt sich in der CHN-Analyse ein Gesamtorganikanteil von 16.3 %. Der Organik-Anteil wurde im Vergleich zur Ausgangssubstanz (Organikanteil = 15.6 %) angereichert. Der niedrige Temperaturbereich für den Massenabbau legt die Vermutung nahe, dass die Verbindung Wasser enthält, welches im ersten Schritt abgegeben wird. Diese Vermutung konnte durch ein DTA-TG-MS-Experiment bestätigt werden. Im Pulverdiffraktogramm der ersten Zwischenstufe lässt sich noch  $\text{In}(\text{OH})_3$  detektieren (Abb. 4.2.7, unten). Im Vergleich zur Ausgangssubstanz sind zwei neue Reflexe bei  $9.3$  und  $11.24^\circ 2 \Theta$  zu erkennen, die auf die Bildung eines neuen unbekanntes kristallinen Zwischenproduktes hinweisen. Im Pulverdiffraktogramm des Produktes, das bei 315°C erhalten wurde, ist der zweite Reflex bei  $11.24^\circ 2 \Theta$  verschwunden. Im Pulverdiffraktogramm wird auch kein Reflex mehr von  $\text{In}(\text{OH})_3$  gefunden. Der Gesamtorganikanteil nach der zweiten Stufe sinkt um ca 1.6 % auf 14.7 % und weist auf einen ersten geringen Verlust des Amins hin. Die Differenz zu  $\Delta m_{\text{exp}} = 2.0 \%$  kann darauf zurückgeführt werden, dass  $\text{In}(\text{OH})_3$  unter Wasserabgabe zersetzt wird. Im Pulverdiffraktogramm konnte jedoch kein kristallines  $\text{In}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. In der dritten Stufe wird der Großteil der Organik abgebaut und der CHN-Gehalt sinkt auf 2.2 %. Im Pulverdiffraktogramm lassen sich  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  und  $\text{GeO}_2$  nachweisen (Abb. 4.2.6).

### Thermische Untersuchungen in Luft

52.6 mg von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (dp207, s. Tabelle I Anhang) wurden in einer dynamischen Luft-Atmosphäre (Durchflußrate: 75ml/min) in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel ohne Deckel von Raumtemperatur auf 600°C erhitzt (Abb. 4.2.8).



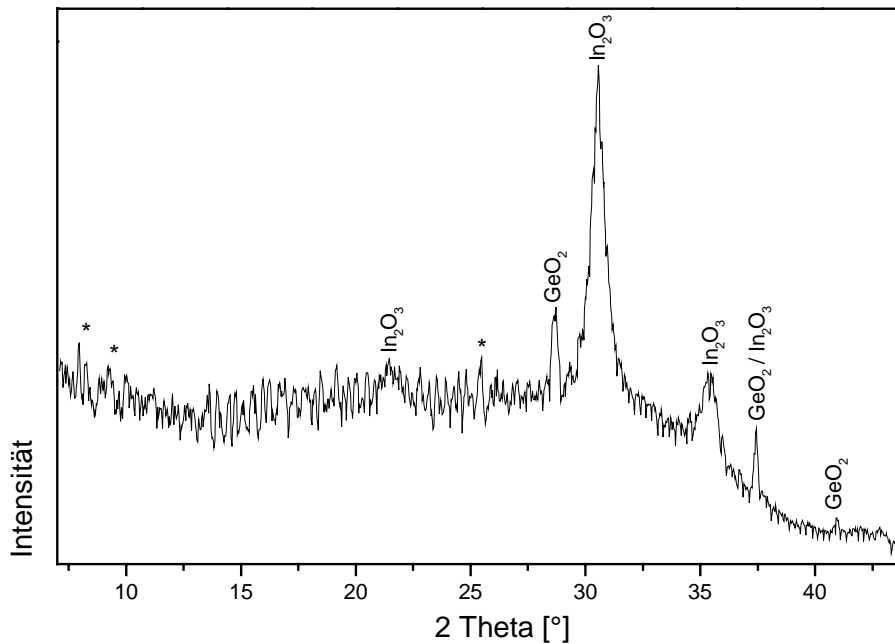
**Abb. 4.2.8:** DTA/TG-Kurven von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Luft (Angegeben sind die Reaktionstemperaturen  $T_P$  in °C und die Massenverluste in %).

**Tab. 4.2.5:** Charakteristische Daten der Thermoanalyse von  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Luftatmosphäre (Abb. 4.2.8).

Ereignis	$\Delta m$ in %	$T_{\text{Peak}}$ in °C
1	7.6	130 <sub>endotherm</sub>
2	2.2	295 <sub>endotherm</sub>
3	14.6	382 <sub>exotherm</sub>

Die Verbindung wird in 3 Stufen mit einem Gesamtmassenverlust von 24.4 % zersetzt. In dem weissen Rückstand konnten im Pulverdiffraktogramm kristallines  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{GeO}_2$  (Argutit) nachgewiesen werden (Abb. 4.2.9). Eine CHN-Analyse des DTA-Abbauproduktes ergab einen Anteil von < 0.6 % (C: 0.081 %; H: 0.42 %; N: 0.061 %). Die erste thermische Reaktion zwischen Raumtemperatur und 200°C ist

von einem Massenverlust von 7.6 % begleitet. Die zweite Stufe (Massenverlust: 2.2 %) beginnt bei 200°C und endet bei 305°C. Die letzte Reaktion erfolgt zwischen 305 und 600°C, der Massenverlust beträgt 14.6 %. Die ersten beiden Stufen werden von je einem endothermen Ereignis mit Peak-Temperaturen bei  $T_P = 130$  und  $295^\circ\text{C}$  begleitet, beim letzten thermischen Ereignis wird ein exothermer Peak bei  $T_P = 382^\circ\text{C}$  beobachtet.

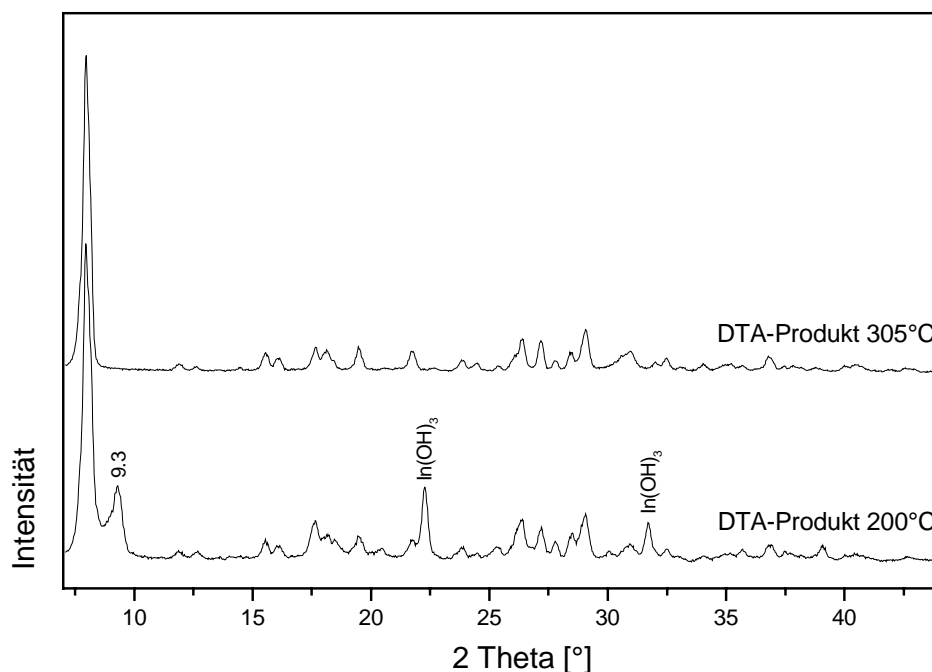


**Abb. 4.2.9:** Pulverdiffraktogramm des DTA-Abbauproduktes nach  $600^\circ\text{C}$  in Luft (die mit einem Stern markierten Reflexe konnten nicht zugeordnet werden).

Die TG-Kurve in Luft weist eine große Ähnlichkeit mit der Kurve des Experiments in Argon auf. Zum direkten Vergleich der beiden Experimente wurde der Aufheizprozeß nach der ersten und zweiten Stufe bei  $200$  bzw.  $305^\circ\text{C}$  abgebrochen. Die Zwischenprodukte wurden ebenfalls mit dem Pulverdiffraktometer und CHN-Analysen untersucht (Tab. 4.2.6 und Abb. 4.2.10).

**Tab. 4.2.6:** Daten der CHN-Analysen der DTA-Zwischenprodukte und des DTA-Endproduktes nach DTA-TG-Experimenten in Luft.

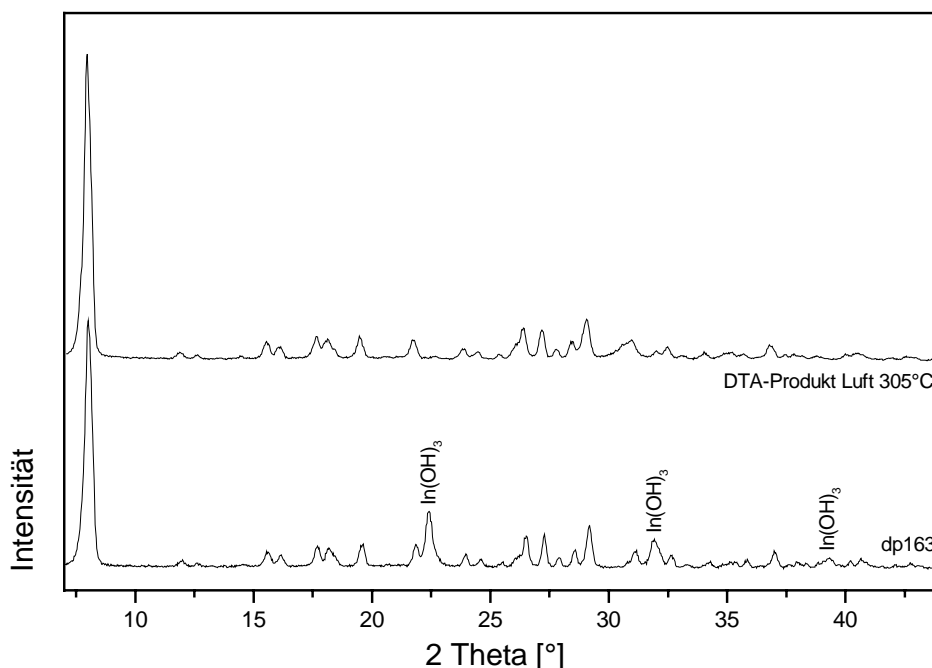
Probe	C [%]	H [%]	N [%]	Gesamt <sub>Organik</sub> [%]
Produkt 200°C	7.092	3.163	5.682	15.937
Produkt 305°C	6.56	2.864	5.278	14.702
Produkt 600°C	0.081	0.42	0.061	0.562



**Abb. 4.2.10:** Pulverdiffraktogramme der DTA-Zwischenprodukte in Luft.

Im Zwischenprodukt, welches bei 200°C erhalten wird, ergibt die CHN-Analyse ein Gesamtorganikanteil von 16.0 %, was etwa dem Organik-Anteil des Experiments in Argon (16.3 %, s.o.) entspricht. Wiederum lässt sich im Pulverdiffraktogramm  $\text{In}(\text{OH})_3$  nachweisen (Abb. 4.2.7 und 4.2.10 unten). Im Vergleich zum Experiment in Argon ist aber nur ein zusätzlicher Reflex bei  $9.3^\circ 2\theta$  zu erkennen. Im Pulverdiffraktogramm des zweiten Zwischenproduktes (305°C) ist der Reflex wieder verschwunden. Auch die Reflexe von  $\text{In}(\text{OH})_3$  werden nicht mehr gefunden. Das Pulverdiffraktogramm entspricht dem von dp163 ohne die Reflexe von  $\text{In}(\text{OH})_3$  (Abb. 4.2.11). Im Pulverdiffraktogramm konnte kein kristallines  $\text{In}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Der Gesamtorganikanteil nach der zweiten Stufe sinkt um ca. 1.2 % auf 14.7 %, d.h. ein geringer Verlust des Amins tritt auf. Wiederum kann die Differenz zum experimentell

gefundenen Wert von 2.2 % durch die Zersetzung von  $\text{In}(\text{OH})_3$  unter Wasserabgabe erklärt werden. In der dritten Stufe wird der Großteil der Organik abgebaut und der CHN-Gehalt sinkt auf 0.562 %. Die unterschiedlichen DTA-TG-Abbauprodukte und – Zwischenprodukte zeigen, dass der thermische Abbau in Argon und Luft trotz der Ähnlichkeiten der beiden TG-Kurven von der Atmosphäre abhängig ist. Die thermischen Analysen und die CHN-Analysen belegen, dass der Großteil von 1,2-DAP während der dritten Stufe, ab 305 bzw. 315°C, emittiert wird. EDX-Analysen der DTA-Abbauprodukte bei 600°C ergeben ein In:Ge Verhältnis von 1:2 bis 1:3.



**Abb. 4.2.11:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme des DTA-Produktes bei 305°C in Luft (oben) mit dem von dp163 (unten).

Aus den thermischen Analysen und der CHN-Analytik lässt sich die ungefähre Zusammensetzung der Verbindung bestimmen. In der ersten Stufe der thermischen Reaktion gibt die Verbindung Wasser ab, dies konnte durch DTA-TG-MS-Untersuchungen bestätigt werden (s.o.). In der zweiten Stufe wird die  $\text{In}(\text{OH})_3$ -Verunreinigung unter Wasserabgabe zersetzt, ohne dass kristallines  $\text{In}_2\text{O}_3$  entsteht. Die Verunreinigung an  $\text{In}(\text{OH})_3$  wurde zu ca. 12 % bestimmt. In der letzten Stufe wird schließlich das 1,2-DAP-Molekül emittiert. Dieses Ergebnis konnte durch die CHN-Analytik bestätigt werden. Bei der genauen Analyse der Thermogravimetriekurven fällt auf, dass die erste Stufe mit 7.4 bzw. 7.6 % etwa halb so groß wie die dritte Stufe

ist. (16.1 bzw. 14.0 %), die CHN-Analytik bestätigt dies (Gesamtorganik = 15.6 %). Das Wasser und 1,2-DAP stehen also in einem festen Verhältnis zueinander. Die Masse eines Moleküls 1,2-DAP ( $m = 74$ ) ist etwa doppelt so groß wie die zweier  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ( $m = 36$ ). Über dieses Verhältnis läßt sich die Zusammensetzung anhand der ergebnisse der Thermoanalytik ermitteln. In der Tabelle 4.2.7 ist der theoretische Gehalt an 1,2-DAP und  $\text{H}_2\text{O}$  bei drei unterschiedlichen Zusammensetzungen, unter Berücksichtigung der  $\text{In}(\text{OH})_3$ -Verunreinigung, aufgeführt. Bei anderen Verhältnissen von  $\text{In}:\text{Ge}$  weichen die Ergebnisse des Wasser- und Amingehaltes erheblich ab. Dies gilt auch wenn der Anteil an 1,2-DAP größer als der von  $\text{In}$  ist.

**Tab. 4.2.7:** Wasser und Organik-Anteil bei unterschiedlichen theoretischen Zusammensetzungen der Verbindung.

Anteil	$\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2$ $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{In}_2\text{Ge}_4\text{O}_{11}(1,2\text{-DAP})_2$ $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(1,2\text{-DAP})_2$ $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$ [%]	7.8	7.0	5.7
1,2-DAP [%]	15.7	14.0	11.3

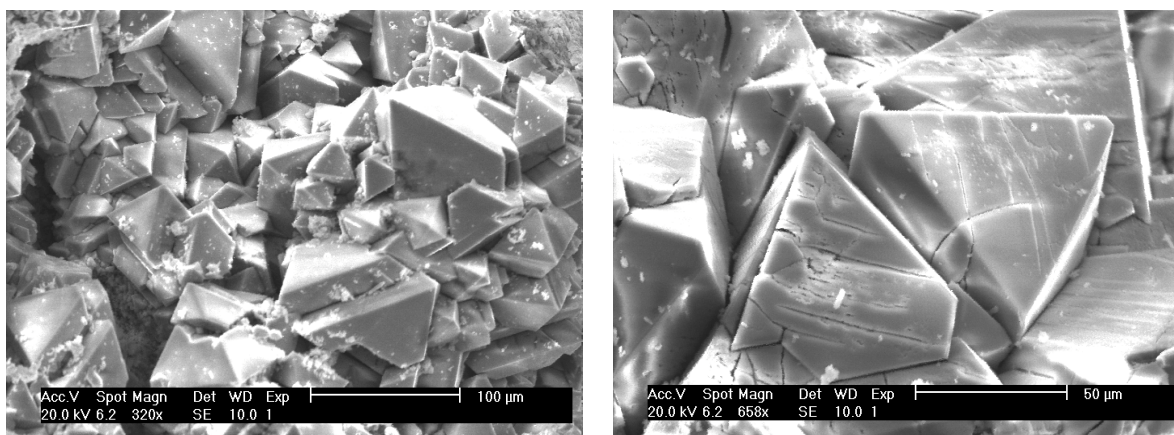
Aus dem Vergleich der Tabelle mit den experimentellen Daten ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $\Delta m_{\text{exp}} = 7.4$  bzw. 7.6 %, 1,2-DAP aus CHN:  $\Delta m_{\text{exp}} = 15.6$  %) wird ersichtlich, dass die Gehalte an Wasser und 1,2-DAP bei der Zusammensetzung  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gut übereinstimmen.



### 4.3 Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von (DEA-H)<sub>2</sub>(DEA)<sub>0.25</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>8</sub>

#### 4.3.1 Kristallstruktur von (DEA-H)<sub>2</sub>(DEA)<sub>0.25</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>8</sub>

Die neue Verbindung (DEA-H)<sub>2</sub>(DEA)<sub>0.25</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>8</sub> wurde unter solvothermalen Bedingungen bei der Reaktion von elementarem In (0.115 g, 1 mmol), Ge (0.073 g, 1 mmol) und Schwefel (0.32 g, 10 mmol) in 6 ml 100%igem Diethylamin (DEA) nach 7 Tagen bei 125°C in Form farbloser oktaedrischer Kristalle (Abb. 4.3.1) phasenrein in akzeptablen Ausbeuten (Ausbeute ca. 30% bezogen auf In) gewonnen. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe Pna2<sub>1</sub> mit  $a = 12.804(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.615(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.067(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2947.2(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  (siehe Anhang).



**Abb. 4.3.1:** SEM-Bilder ausgesuchter Kristalle von (DEA-H)<sub>2</sub>(DEA)<sub>0.25</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>8</sub>.

Die primären Baueinheiten der Struktur bilden (In/Ge)S<sub>4</sub>-Tetraeder, die über gemeinsame Ecken zu gemischten [In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub>S<sub>4/2</sub>]<sup>2-</sup>-Adamantaneinheiten verknüpft sind. Die genaue Bestimmung der Zusammensetzung über eine EDX-Analyse ergab ein In : Ge-Verhältnis von 2:2, während bei der Einkristallstrukturverfeinerung ein In : Ge-Verhältnis von 2.35 : 1.65 gefunden wurde. Die Adamantaneinheiten sind miteinander zu einem dreidimensionalen anionischen Netzwerk verknüpft. Wenn die Adamantaneinheiten als Tetraeder betrachtet werden, resultiert eine dem Cristobalit sehr ähnliche Topologie des Netzwerkes. Die Netzwerkdichte (FD) von (DEA-H)<sub>2</sub>(DEA)<sub>0.25</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>8</sub> beträgt 5.43 Tetraeder pro 1000 Å<sup>3</sup>. Das dreidimensionale

---

Netzwerk wird von drei unterschiedlichen Kanälen durchzogen. Die Ringöffnungen der Kanäle liegen zwischen  $8.2 \text{ \AA} \cdot 10.3 \text{ \AA}$  und  $8.5 \text{ \AA} \cdot 13.1 \text{ \AA}$ . In den Kanälen befinden sich die organischen Diethylammoniumkationen, die für den Ladungsausgleich sorgen und die Struktur stabilisieren.

Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität von  $(\text{DEA-H})_2(\text{DEA})_{0.25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$  wurde ein schlecht aufgelöster zweistufiger Massenabbau ( $\Delta m_{\text{ges}} = 25.8 \%$ ) mit zwei endothermen Ereignissen bei Peak-Temperaturen  $T_P = 205$  und  $275^\circ\text{C}$  beobachtet. In dem braunen DTA-Abbauprodukt bei  $500^\circ\text{C}$  konnten elementares Ge und  $\text{In}_2\text{S}_3$  im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. Eine CHN-Analyse zeigte, dass das Zersetzungsprodukt weniger als 1 % an organischem Rückstand enthielt. Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität mit gekoppeltem Massenspektrometer konnte die Abgabe von Diethylamin ( $m/z = 73$ ) und  $\text{H}_2\text{S}$  ( $m/z = 34$ ) beobachtet werden.

Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung der Verbindung befindet sich in der Publikation auf Seite 57.

## $[(C_2H_5)_2NH_2]_2In_2Ge_2S_8 \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$ : A Three-Dimensional Thiogermanate-Indate Framework Based on the Interconnection of $[In_2Ge_2S_6S_{4/2}]^{2-}$ Adamantane-Like Building Units

Dragan Pitzschke and Wolfgang Bensch\*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts Universität

Received July 2nd, 2003.

*Dedicated to Professor Bernt Krebs on the Occasion of his 65<sup>th</sup> Birthday*

**Abstract.** The new compound  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2In_2Ge_2S_8 \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$  was synthesized under solvothermal conditions using elemental In, Ge, and S in diethylamine. The title compound crystallizes in the orthorhombic space group  $Pna_21$  with  $a = 12.804(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.615(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.067(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2947.2 \text{ \AA}^3$ , and  $Z = 4$ . The structure consists of  $(In/Ge)_4S_4$  tetrahedra as primary building units and four such tetrahedra are joined via common corners to form  $[In_2Ge_2S_6S_{4/2}]^{2-}$  adamantane-like building units. These building units are interconnected yielding a three-dimensional anionic tetrahedral framework re-

sembling that of cristobalite if the adamantane-like cages are seen as supertetrahedra. Three types of channels with diameters ranging from  $8.2 \cdot 10.3 \text{ \AA}$  to  $8.5 \cdot 13.1 \text{ \AA}$  intersect the structure. Charge compensation is achieved by  $[(C_2H_5)_2NH_2]^+$  cations which are located within the voids of the anionic network. The compound decomposes in two steps yielding  $In_2S_3$  and Ge as solid residue.

**Keywords:** Indium; Germanium; Sulfides; Solvothermal synthesis; Crystal structure; Thermochemistry

## $[(C_2H_5)_2NH_2]_2In_2Ge_2S_8 \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$ : Ein dreidimensionales Thiogermanat-indat-Netzwerk, das durch die Verknüpfung von $[In_2Ge_2S_6S_{4/2}]^{2-}$ -Adamantan-Baueinheiten gebildet wird

**Inhaltsübersicht.** Die Verbindung  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2In_2Ge_2S_8 \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$  wurde unter solvothermalen Bedingungen aus elementarem In, Ge und S in einer Diethylaminlösung hergestellt. Die Titelverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna_21$  mit  $a = 12.804(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.615(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.067(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2947.2 \text{ \AA}^3$ , und  $Z = 4$ . Die primären Baueinheiten bilden  $(In/Ge)_4S_4$ -Tetraeder, die über Ecken zu  $[In_2Ge_2S_6S_{4/2}]^{2-}$ -adamantanverwandten Baueinheiten verknüpft sind. Diese Adamantan-Cluster sind zu einem dreidimensionalen anionischen Net-

zwerk verbunden. Wenn die Adamantaneinheiten als Tetraeder betrachtet werden, resultiert eine dem Cristobalit sehr ähnliche Topologie des Netzwerks. Drei Arten von Kanälen mit Ringöffnungen zwischen  $8.2 \text{ \AA} \cdot 10.3 \text{ \AA}$  und  $8.5 \text{ \AA} \cdot 13.1 \text{ \AA}$  durchziehen das dreidimensionale Netzwerk. In den Kanälen befinden sich  $[(C_2H_5)_2NH_2]^+$ -Kationen, die für den Ladungsausgleich sorgen und die Struktur stabilisieren. Die thermische Zersetzung erfolgt in zwei Stufen unter Bildung von  $In_2S_3$  und Ge.

### Introduction

The wide range of possible applications of microporous materials is the driving force for the preparation and characterization of new microporous crystalline materials. In addition to the famous zeolites, the range of materials which can crystallize as open frameworks has been extended to sulfides. For the synthesis of new sulfides with a less dense packing of the constituents and which are kinetically stabilized solvothermal techniques are promising. The synthesis of novel layered and open framework indium [1–3] and

germanium sulfides [4, 5] has been reported recently. The building units in these compounds are  $MS_4$  tetrahedra (denoted as T1),  $M_4S_{10}$  adamantane clusters (T2) and  $M_{10}S_{20}$  supertetrahedra (T3) ( $M = In, Ge$ ). Recently, even larger secondary building blocks were prepared with composition  $In_{20}S_{35}$  (T4) [2a] and a compound with the so-called super supertetrahedron was also reported [3d]. In this compound with composition  $[Cd_{16}In_{64}S_{134}]^{44-}$  for the anion the individual tetrahedra are replaced by T4 units [3d]. In many thioindates the T2 and T3 building units are interconnected via common corners and due to their long edges relatively large apertures are found in the structures. Recently, we reported the solvothermal synthesis of a layered thioindate with composition  $(DEA-H)^+_7In_{11}S_{21}H_2$  in which protonated diethylamine cations (DEA-H) act as structure directors and charge compensating ions [2c]. In the structure  $[In_{10}S_{20}]^{10-}$  supertetrahedra are linked by  $InS_4$  to form layers. In the In-S system three-dimensional frameworks for-

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

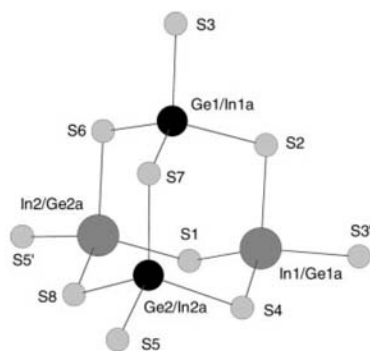


med by the interconnection of T2 and T3 units are well-known [1, 2]. In the Ge-S system isolated adamantane clusters  $[Ge_4S_{10}]^{4-}$  have been described [4]. Infinite chains of joined  $[Ge_4S_{10}]^{4-}$  anions are found in DPA-GS-8 [5a]. Three-dimensional frameworks are only known with the adamantane building units assembled and linked by transition metal atoms [5c, 5d]. Interestingly, thiogermanates with the T3 unit were never observed. The aim of our continuing syntheses was to join  $[In_{10}S_{20}]^{10-}$  building units with  $[Ge_4S_{10}]^{4-}$  building units which should enhance the structural diversity of open framework main-group thiometallates. Here we report the synthesis, crystal structure and thermal stability of the new three-dimensional indium germanium sulfide framework with composition  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2In_2Ge_2S_8 \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$ .

## Results and Discussion

### Crystal structure

The description of the structure base on building units of different complexity that were also observed in other indium and germanium sulfide open frameworks [1–5]. There are four crystallographically independent metal atom sites and eight unique S atoms in the asymmetric unit. All atoms are on general positions. The Ge and In atoms occupy the four unique metal atom sites in a statistical fashion (see Experimental). The (In/Ge) and S atoms form (In/Ge) $S_4$  tetrahedra which are the primary building units (T1) in the anionic framework (Fig. 1). The (In/Ge)-S bond lengths range from 2.312(3) to 2.449(2) Å (Table 1). These values are the average of In-S and Ge-S distances which are between about 2.4 Å and 2.6 Å for In-S and range from about 2.1 to 2.3 Å for Ge-S. We note that the (In/Ge)-S distances with higher Ge occupancies are slightly shorter than those with higher In occupancies (Table 1). The S-(In/Ge)-S angles vary between 97.65(8) and 114.59(10)°, and the (In/Ge)-S-(In/Ge) range from 103.49(9) to 113.28(11)° (Table 2). These angles are in the expected range [1–5].



**Fig. 1** The (In/Ge) $S_4$  tetrahedra are joined to form the  $[In_2Ge_2S_6S_{4/2}]^{2-}$  adamantane-like building unit. Atoms with superscripts are generated by symmetry operations.

**Table 1** Bond lengths/Å for  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2In_2Ge_2S_8 \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$ . Estimated standard deviations are given in parentheses.

In(1)/Ge(1a) – S(1)	2.416 (2)	In(1)/Ge(1a) – S(2)	2.449 (2)
In(1)/Ge(1a) – S(3)	2.411 (2)	In(1)/Ge(1a) – S(4)	2.430 (3)
In(2)/Ge(2a) – S(1)	2.403 (2)	In(2)/Ge(2a) – S(5)	2.376 (3)
In(2)/Ge(2a) – S(6)	2.425 (2)	In(2)/Ge(2a) – S(8)	2.349 (3)
Ge(1)/In(1a) – S(2)	2.346 (2)	Ge(1)/In(1a) – S(3)	2.312 (3)
Ge(1)/In(1a) – S(6)	2.350 (2)	Ge(1)/In(1a) – S(7)	2.336 (2)
Ge(2)/In(2a) – S(4)	2.399 (3)	Ge(2)/In(2a) – S(5)	2.387 (3)
Ge(2)/In(2a) – S(7)	2.402 (3)	Ge(2)/In(2a) – S(8)	2.404 (3)

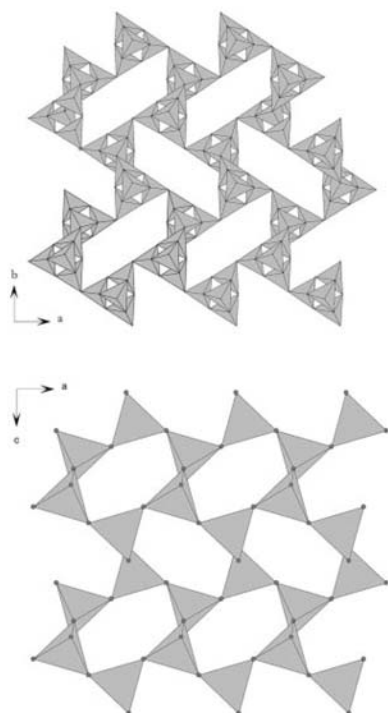
**Table 2** Angles/° for  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2In_2Ge_2S_8 \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$ . Estimated standard deviations are given in parentheses.

S(1) – In(1)/Ge(1a) – S(4)	114.53 (9)
S(1) – In(1)/Ge(1a) – S(2)	111.00 (8)
S(3) – In(1)/Ge(1a) – S(1)	110.60 (9)
S(3) – In(1)/Ge(1a) – S(2)	97.65 (8)
S(3) – In(1)/Ge(1a) – S(4)	114.28 (10)
S(4) – In(1)/Ge(1a) – S(2)	107.44 (9)
S(1) – In(2)/Ge(2a) – S(6)	106.51 (8)
S(5) – In(2)/Ge(2a) – S(1)	109.17 (12)
S(5) – In(2)/Ge(2a) – S(6)	100.86 (11)
S(8) – In(2)/Ge(2a) – S(1)	114.59 (10)
S(8) – In(2)/Ge(2a) – S(5)	111.14 (10)
S(8) – In(2)/Ge(2a) – S(6)	113.60 (10)
S(2) – Ge(1)/In(1a) – S(6)	109.62 (8)
S(3) – Ge(1)/In(1a) – S(2)	107.49 (9)
S(3) – Ge(1)/In(1a) – S(6)	110.01 (10)
S(3) – Ge(1)/In(1a) – S(7)	103.86 (9)
S(7) – Ge(1)/In(1a) – S(2)	111.74 (9)
S(7) – Ge(1)/In(1a) – S(6)	113.81 (9)
S(4) – Ge(2)/In(2a) – S(7)	112.14 (10)
S(4) – Ge(2)/In(2a) – S(8)	110.46 (11)
S(5) – Ge(2)/In(2a) – S(4)	108.94 (12)
S(5) – Ge(2)/In(2a) – S(7)	112.90 (12)
S(5) – Ge(2)/In(2a) – S(8)	100.67 (9)
S(7) – Ge(2)/In(2a) – S(8)	111.16 (10)
In(2)/Ge(2a) – S(1) – In(1)/Ge(1a)	103.49 (9)
In(2)/Ge(2a) – S(5) – Ge(2)/In(2a)	113.28 (11)
In(2)/Ge(2a) – S(8) – Ge(2)/In(2a)	105.86 (10)
Ge(1)/In(1a) – S(2) – In(1)/Ge(1a)	106.20 (9)
Ge(1)/In(1a) – S(3) – In(1)/Ge(1a)	105.48 (9)
Ge(1)/In(1a) – S(7) – Ge(2)/In(2a)	105.54 (9)
Ge(2)/In(2a) – S(4) – In(1)/Ge(1a)	105.10 (10)
Ge(2)/In(2a) – S(6) – In(2)/Ge(2a)	106.26 (9)

Four (In/Ge) $S_4$  tetrahedra are condensed to form an adamantane-like  $[In_2Ge_2S_6S_{4/2}]^{2-}$  building block (Fig. 1), called T2 in the literature [6]. Each  $[In_2Ge_2S_6S_{4/2}]^{2-}$  unit is joined via the four terminal S atoms (S(3), S(3'), S(5), S(5')) to four other T2 units yielding a three-dimensional framework (Fig. 2). Treating the T2 units as tetrahedra the topology of the network is very similar to that of Cristobalite. The close relationship between the two structures is shown in Figure 2.

The framework density (FD) of the title compound amounts to 5.43 tetrahedra per 1000 Å<sup>3</sup>. This value is significantly smaller than the FD for the three-dimensional thioindates DEA-InS-SB1 (7.33) and DMA-InS-SB1 (6.59) (DEA = Diethylamine, DMA = Dimethylamine, SB = Stony Brook, University of New York) [1a, 1c]. The calculated void space amounts to 59% (see Experimental section). We note that for thioindates the values reported in the literature are between 43% and 70% [1a, 2a, 2b]. Three distinct channels with different apertures are directed along

D. Pitzschke, W. Bensch

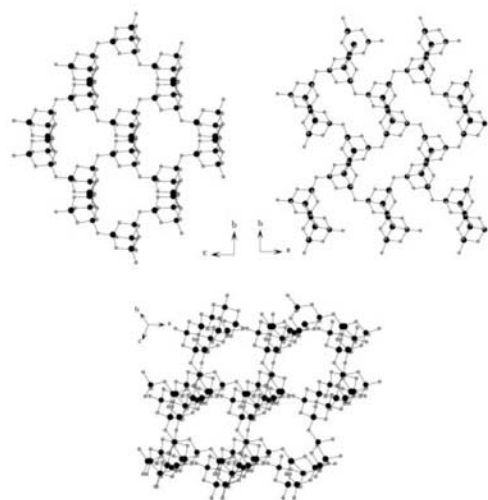


**Fig. 2** Top: view along [001] of the structure of the title compound, bottom: view down the b axis of the structure of Cristobalite.

[100], [001] and [111]. All channel-openings are formed by six T2 units but in different spatial orientation. The first channel along [100] has approximate dimensions of  $10.2 \cdot 10.9 \text{ \AA}$  (measured from coordinate to coordinate). The aperture of the second tunnel amounts to  $8.5 \cdot 13.1 \text{ \AA}$ . The last channel is directed along [111] and the aperture amounts to  $8.2 \cdot 10.3 \text{ \AA}$ . The DEA molecules located in the channels are disordered and could not be refined. Charge balance of the compound requires that two DEA molecules are protonated which was proved by IR spectroscopy. There is also one non-protonated DEA molecule in the unit cell (see Experimental section) which corresponds to 0.25 DEA molecules in the asymmetric unit.

#### Thermal investigations

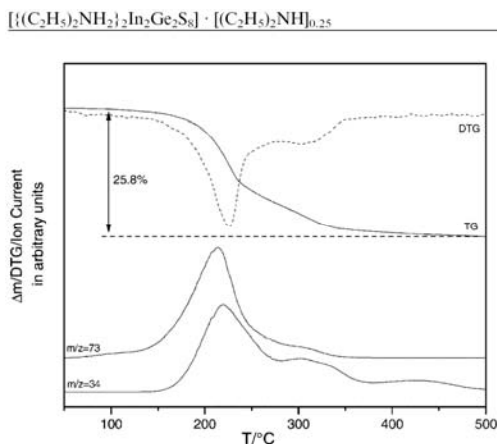
The thermal stability was investigated using simultaneous differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry experiments (TG) as well as simultaneous DTA-TG-MS measurements (Fig. 4). The compound decomposes with a total weight loss of 25.8%. The DTG curve evidences that



**Fig. 3** Top left: view down the a axis (In and Ge atoms are dark grey and S atoms are light grey); top right: view down the c axis; bottom: view along [111] of the structure of the title compound.

the thermal reaction is complicated involving at least two different steps which could not be resolved. The peak temperatures of the two events are 205 and 275 °C. The first step starts at 80 °C and is finished at round about 280 °C. The second step covers the temperature range from 280 °C to 480 °C. For the removal of all DEA molecules a mass change  $-\Delta m_{\text{theo(DEA)}} = -21.42\%$  is expected. In the brown residue obtained at 500 °C crystalline  $\text{In}_2\text{S}_3$  and elemental Ge could be identified in the X-ray powder pattern. This observation clearly indicates that a redox reaction occurs during the thermal degradation. The CHN analysis of the residue yields about 1%. The results of the MS measurements demonstrate that during the thermal decomposition diethylamine ( $m/z = 73$ ) and  $\text{H}_2\text{S}$  ( $m/z = 34$ ) are emitted simultaneously in the first two steps. The signal of  $\text{H}_2\text{S}$  is detected until about 480 °C whereas that of DEA is seen up to about 370 °C. Therefore, the difference between the experimental mass loss and the calculated value can be explained with the emission of the  $\text{H}_2\text{S}$  and the small amount of CHN in the residue.

In summary, we presented the synthesis and crystal structure of a new three-dimensional In-Ge sulfide with interconnected  $[\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_6\text{S}_{4/2}]^{2-}$  units. In continuing experiments the synthesis conditions are varied to prepare new mixed thiometallates which may show different building blocks and new architectures. The experiments are also focussed onto the question whether a mixed solid solution with composition  $[\text{In}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}\text{S}_6\text{S}_{4/2}]^{(2+x)-}$  can be prepared and how the In/Ge ratio influences the actual crystal structure as well as the physico-chemical properties.



**Fig. 4** Top: TG-DTG curves for [ $\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2In_2Ge_2S_8\} \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$ ], bottom: MS (trend scans) curves ( $T_p$  = peak temperature;  $m/z$  = 34 ( $H_2S$ ) and  $m/z$  = 73 (DEA)).

## Experimental

### Synthesis

Colourless octahedral crystals of [ $\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2In_2Ge_2S_8\} \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$  were synthesized using elemental In (0.115 g; 1 mmol), Ge (0.0726 g; 1 mmol) and S (0.32 g; 10 mmol) in a solution of 6 ml 100 % Diethylamine (= DEA) (molar ratio: 1:1:10:57). The mixture was heated at 125 °C for 7 days in a Teflon-lined steel autoclave (volume ~30 ml) and was subsequently cooled to room temperature within 3 h. The product was filtered off, washed with water and dried in air. The compound is stable in air for several weeks. The yield based on In is about 30 %. Chemical analysis (%): N: 4.11; C: 13.91; H: 3.46; calc.: N: 4.05; C: 13.86; H: 3.49 for the composition [ $\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2In_2Ge_2S_8\} \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$ .

### Single crystal X-ray diffraction

Single crystal X-ray work was performed using a STOE Image Plate Diffraction System (IPDS) (MoK $\alpha$  radiation;  $\lambda$  = 0.71073 Å). The intensities were corrected for Lorentz, polarization effects and a face-indexed absorption correction was applied. Structure solution was performed with SHELXS-97 [7]. Refinement was done against  $F^2$  using SHELXL-97 [8].

The crystal was racemic twinned (matrix: (100)(010)(00-1)) and the refinement of the fraction of the two domains yields 0.91(3) : 0.09(3). The four crystallographically independent metal atom sites are statistically occupied with In and Ge. The best reliability factors were obtained with an In : Ge ratio = 2.35 : 1.65. But the  $U_{eq}$  values of the 4 sites showed significant differences. In addition, the composition determined with an EDX analysis of the single crystal used for the data collection yields 2 : 2 for In : Ge. Hence we decided to refine the structure with a fixed In : Ge ratio and used the criterion of similar  $U_{eq}$  values for the indi-

vidual site occupation factors (Table 4). The reliability factors at the end of the refinement with an In : Ge ratio of 2 : 2 were slightly higher than for In : Ge = 2.35 : 1.65.

**Table 3** Technical details of data acquisition and some refinement results for [ $\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2In_2Ge_2S_8\} \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$ ].

Crystal system	orthorhombic
a / Å	12.804 (3)
b / Å	17.615 (4)
c / Å	13.067 (3)
V / Å <sup>3</sup>	2947.2 (10)
Space group	Pna2 <sub>1</sub>
Z	4
Calc. density / g cm <sup>-3</sup>	1.423
Crystal colour	colourless
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4.11
Scan range	4.6° ≤ 2θ ≤ 56°
Index range	-16 ≤ h ≤ 16 -23 ≤ k ≤ 23 -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	27508
Independent reflections	7113
R <sub>int</sub>	0.0456
Temperature / K	298
Min./max. transmission	0.4677/0.634
refl. with $F_o > 4\sigma(F_o)$	6497
Number of parameters	112
weight <sup>a)</sup>	0.0954
R <sub>1</sub> for $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0447
wR <sub>2</sub> for all reflections	0.1399
GOOF	1.038
$\Delta\rho$ [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.79/1.25

<sup>a)</sup>  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1071 \cdot P)^2 + 1.7 \cdot P]$ ;  $P = (\text{Max}(F_o^2) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

**Table 4** Atomic coordinates ( $\cdot 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters  $U_{eq}$  (Å<sup>2</sup>·10<sup>3</sup>) in [ $\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2In_2Ge_2S_8\} \cdot [(C_2H_5)_2NH]_{0.25}$ . Estimated standard deviations are given in parentheses. The equivalent isotropic displacement parameter is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor. The site occupation factors for the different metal atom sites are: In(1):Ge(1A) = 0.6:0.4, In(2):Ge(2A) = 0.5:0.5, Ge(1):In(1A) = 0.6:0.4, Ge(2):In(2A) = 0.5:0.5.

	x	y	z	$U_{eq}$
In(1)/Ge(1A)	4828 (1)	2338 (1)	8678 (1)	40 (1)
In(2)/Ge(2A)	5629 (1)	1086 (1)	10896 (1)	40 (1)
Ge(1)/In(1A)	7502 (1)	1359 (1)	8650 (1)	40 (1)
Ge(2)/In(2A)	5061 (1)	185 (1)	8320 (1)	41 (1)
S(1)	4735 (2)	2253 (1)	10521 (2)	56 (1)
S(2)	6640 (2)	2462 (1)	8103 (2)	55 (1)
S(3)	9215 (2)	1440 (1)	8101 (2)	66 (1)
S(4)	4066 (2)	1266 (1)	7776 (2)	66 (1)
S(5)	4239 (3)	-940 (2)	7699 (2)	89 (1)
S(6)	7446 (2)	1285 (1)	10445 (2)	55 (1)
S(7)	6864 (2)	277 (1)	7826 (2)	64 (1)
S(8)	4891 (2)	4 (2)	10135 (2)	67 (1)

The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Disordered DEA molecules in the cavities of the structure could not be located, and the data were corrected for disordered solvents using the SQUEEZE option [9] in PLATON

[10]. The analysis shows that  $1743 \text{ \AA}^3$  of the unit cell volume is void space, i.e. 59.1%. In total 381 electrons are counted which corresponds to about 9 DEA molecules in the cell, i.e. 2 protonated and 0.25 non protonated DEA molecules in the asymmetric unit.

Technical details of the data acquisition as well as some refinement results are summarized in Table 3.

#### Thermoanalytical Measurements

The thermal stability of the compound was investigated using DTA-TG-MS measurements with the STA 409 instrument (NETZSCH) which is attached to a quadrupol mass spectrometer QMG 422 (Balzers) using a skimmer coupling. For the MS investigations several measurements were performed using the analogue scan and the trend scan mode. The sample was heated in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucibles with 4 K/min under a dynamic helium atmosphere (flow rate  $75 \text{ ml min}^{-1}$ ).

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. 216426 CCDC. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: +44-(0)1223-336-033 or email: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

**Acknowledgements.** Financial support by the Fonds der Chemischen Industrie and the State Schleswig-Holstein is acknowledged.

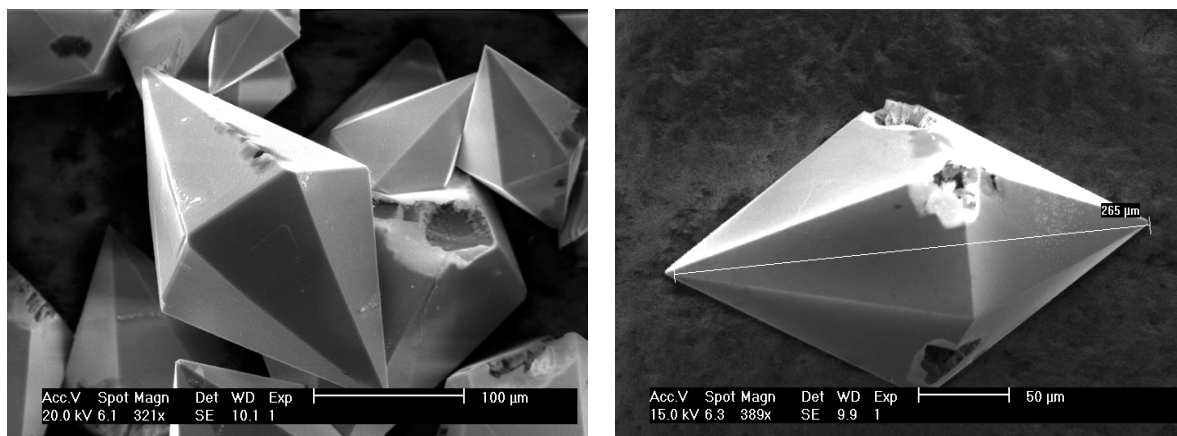
#### References

- [1] a) C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1475; b) C. L. Cahill, B. Gugliotta, J. B. Parise, *Chem. Commun.* **1998**, 1715; c) C. L. Cahill, Y. Ko, J. B. Parise, *Chem. Commun.* **1998**, 10, 19.
- [2] a) H. Li, J. Kim, T. L. Groy, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4867; b) H. Li, M. Eddaoudi, A. Laine, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6069; c) D. Pitzschke, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1167.
- [3] a) C. Wang, Y. Li, X. Bu, N. Zheng, O. Zivkovic, C.-S. Yang, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11506; b) X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12646 c) W. Su, X. Huang, J. Li, H. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12944; d) H. Li, J. Kim, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1819.
- [4] a) B. Krebs, S. Pohl, *Z. Naturforsch.* **1971**, *26 b*, 853; b) B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *22*, 113; c) S. Pohl, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *424*, 265.
- [5] a) D. M. Nellis, Y. Ko, K. Tan, S. Koch, J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 541; b) J. B. Parise, K. Tan, *Chem. Commun.* **1996**, 1687; c) C. L. Bowes, W. U. Huynh, S. J. Kirkby, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, M. Twardowski, D. Young, R. L. Bedard, R. Broach, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2147; d) C. L. Cahill, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 807.
- [6] a) H. Li, A. Laine, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, *283*, 1145; b) M. O'Keefe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3.
- [7] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, 1997.
- [8] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, 1997.
- [9] A. L. Spek, *Platon for Windows*. Utrecht University, The Netherlands. 2000.
- [10] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194.

#### 4.4 Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

##### 4.4.1 Kristallstrukturen von $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindungen  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden unter hydrothermalen Bedingungen bei der Reaktion von  $\text{In}(\text{OH})_3$  (332 mg, 2 mmol) und  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (468 mg, 4 mmol) in 4 ml einer 25%igen Ethylendiaminlösung bei  $160^\circ\text{C}$  nach sieben Tagen in Form schwarzer, hexagonal bipyramidaler Kristalle erhalten (Abb. 4.4.1). Die Verbindungen kristallisieren in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  (Int. Tables Nr. 176) mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle.



**Abb. 4.4.1:** SEM-Bilder ausgesuchter Kristalle von  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Für die Strukturbestimmung wurden 2 Kristalle aus unterschiedlichen Ansätzen auf dem Einkristalldiffraktometer vermessen. Interessanterweise wurden zwei unterschiedliche Zusammensetzungen gefunden, eine mit Chlorid-Ionen und eine ohne Chlorid-Ionen. Bei den durchgeführten Untersuchungen zur Einkristallstrukturanalytik, Thermoanalyse und Spektroskopie (s.u.) sollte geklärt werden, ob eine oder zwei Verbindungen vorliegen. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu (s.u.), dass es sowohl Kristalle mit und ohne Chloridanionen gibt. Im folgenden werden beide Strukturen beschrieben und miteinander verglichen. In Tabelle 4.4.1 sind ausgewählte Details und Ergebnisse zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) und  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2) aufgeführt. Die Ergebnisse der Strukturlösung und -verfeinerung führten bei beiden



Kristallen zu vernünftigen Gütekriterien. Die vollständigen Angaben zur Datensammlung, Gütekriterien der Strukturverfeinerung usw., sowie eine vollständige Auflistung aller geometrischen Parameter - wie Bindungslängen und -winkel - finden sich in den zugehörigen Meßprotokollen 8.3.3 (1) und 8.3.4 (2) im Anhang.

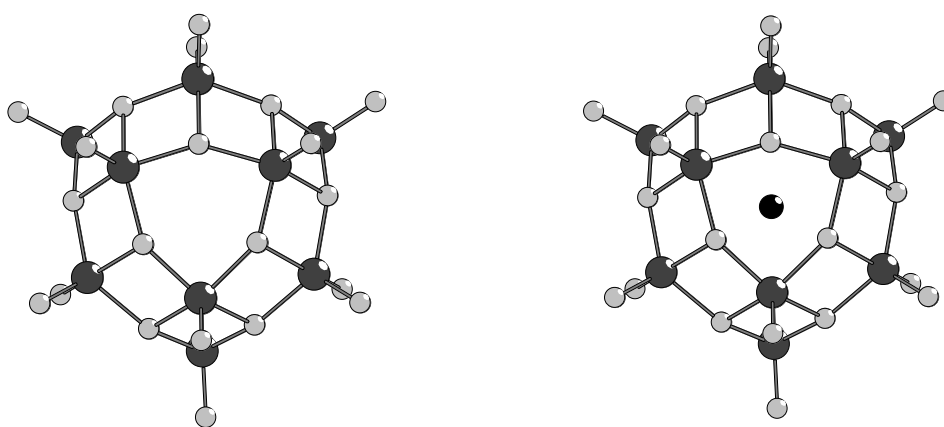
**Tab. 4.4.1:** Ausgewählte Details und Ergebnisse zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) und  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2).

Kristall	1	2
a [Å]	12.3550 (17)	12.3353 (17)
b [Å]	12.3550 (17)	12.3353 (17)
c [Å]	22.190 (4)	22.088 (4)
$\gamma^\circ$	120	120
V [Å <sup>3</sup> ]	2933.4 (8)	2910.6 (8)
T [K]	293 (2)	293 (2)
gemessene. Reflexe	15066	28183
unabhängige Reflexe	1920	2397
R <sub>int</sub>	0.0521	0.0486
R <sub>1</sub> (4 $\sigma$ (F <sub>0</sub> ))	0.0419	0.0468
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.1195	0.1341
$\Delta\rho$ e/Å <sup>3</sup>	1.14 / -0.85	1.4 / -1.07
Goodness of Fit	1.135	1.076

Die Struktur beider Verbindungen wird von  $[\text{In}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kationen,  $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}]^{6-}$ -Clustern und Kristallwasser gebildet. Die asymmetrische Einheit von **1** enthält drei V-Atome, ein In-Atom, neun O-Atome, zwei N- und zwei C-Atome, die sich alle in allgemeiner Lage befinden. Alle V-Atome sind von fünf O-Atomen umgeben und bilden leicht verzerrte quadratische Pyramiden mit V-O-Bindungslängen zwischen 1.918(5) und 2.044(13) Å in der Grundebene der Pyramide und von 1.565(9) bis 1.630(5) Å zum apikalen O-Atom der Pyramide. Die O-V-O-Winkel liegen zwischen 80.2(2) und 151.2(3)°. Die asymmetrische Einheit von **2** enthält drei V-Atome, ein In-Atom, neun O-Atome, zwei N- und zwei C-Atome und ein Cl-Atom. Wie in Verbindung **1** sind die V-Atome von fünf O-Atomen umgeben und bilden leicht verzerrte quadratische Pyramiden. Die V-O-Bindungslängen variieren von 1.904(5) bis 2.029(5) Å für die

Grundebene der Pyramide und von 1.563(8) bis 1.623(4) Å zum apikalen O-Atom der Pyramide. Die O-V-O-Winkel liegen zwischen 79.0(2) und 153.1(3)°. Die geometrischen Parameter von **1** und **2** stimmen mit Literaturwerten für Vanadate gut überein [53-72].

Jeweils drei V(1)O<sub>5</sub>-Pyramiden sind zu zwei Ringen verknüpft. (Abb. 4.4.2). Drei V(2)O<sub>5</sub>-Pyramiden sind über je zwei gemeinsame Kanten mit dem Ring verbunden, wobei jede V(2)O<sub>5</sub>-Einheit zwei gemeinsame Kanten mit einer V(1)O<sub>5</sub>-Pyramide hat. Schließlich ist jede V(1)O<sub>5</sub>-Pyramide über eine gemeinsame Kante mit einer V(3)O<sub>5</sub>-Gruppe verbunden und bildet den [V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>]<sup>6-</sup>- bzw. [V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>Cl]<sup>6-</sup>-Cluster.



**Abb. 4.4.2:** Cluster von **1** (links) und **2** (rechts) (Dunkelgraue Kugeln: V-Atome, hellgraue Kugeln: O-Atome, schwarze Kugel: Cl-Atom; auf die Darstellung der Splitpositionen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet).

Das V(3)-Atom ist in beiden Clustern über 3 Positionen fehlgeordnet und wurde mit einem Split-Modell (Verhältnis 68:16:16) verfeinert. Der Cluster stellt eine Oxovanadiumschale dar, bei der die apikalen O-Atome der VO<sub>5</sub>-Pyramiden nach außen gerichtet sind. Der Cluster-Durchmesser beträgt ca. 6.77 Å. Derartige Cluster wurden schon von Müller et al. und Brohan et al. publiziert und sind als Cluster vom Müller-Typ bekannt [53-57]. In diesen Publikationen wurde berichtet, dass in den Clustern kleine Anionen wie Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> oder CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> lokalisiert sind. In der Struktur von **2** konnte im Zentrum des Clusters ein Clorid-Ion lokalisiert werden, in der Struktur von **1** konnte dagegen keine signifikante Restelektronendichte im Clusterzentrum gefunden werden.

Aus beiden Ansätzen wurden Kristalle im Elektronenmikroskop mit EDX untersucht. In **1** konnte kein Cl nachgewiesen werden. In Verbindung **2** wurde Cl nachgewiesen, die quantitative Bestimmung ergab einen Anteil von 1.4 – 1.7 % Cl in der Probe (Soll: 1.75%). Es besteht die Vermutung, dass die porösen Tefloneinsätze durch die Reinigung mit konz. Salzsäure kontaminiert wurden. Die Salzsäure wurde dann bei der solvothermalen Reaktion abgegeben und gelangte in die Reaktionslösung.

Die Oxidationsstufe der V-Atome wurde über die Valence-Bond-Methode (BVS) nach Brown und Altermatt bestimmt [97,98]. Die Berechnungen ergeben, dass V in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen  $V^{IV}$  und  $V^V$  vorliegt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.4.2 aufgeführt. Die Werte für die chloridfreie Verbindung **1** sind mit durchschnittlich 4.41 etwas kleiner als die für **2** mit 4.46. Dies spricht für einen höheren Anteil an  $V^{IV}$  in Verbindung **1**, während in Verbindung **2** der  $V^V$  Anteil höher ist. Der Anteil an  $V^V$  beträgt in Verbindung **1** = 41 % und in **2** = 46%. Dies rechtfertigt formal die Zuordnung der Oxidationsstufen in den Formeln  $[V_6^V V_9^{IV} O_{36}]^{6-}$  für Verbindung **1** ( $V^V = 40\%$ ) und  $[V_7^V V_8^{IV} O_{36}(\text{Cl})]^{6-}$  für **2** ( $V^V = 46\%$ ) [56,57]. Bei der Zuweisung der Oxidationsstufen muß berücksichtigt werden, dass jeweils zwei  $[\text{In}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kationen zur Ladungskompensation der Cluster zur Verfügung stehen. Der Clusterdurchmesser beträgt in **1** 6.77 Å und in **2** 6.72 Å (gemessen von Koordinate zu Koordinate V(2)-V(3)).

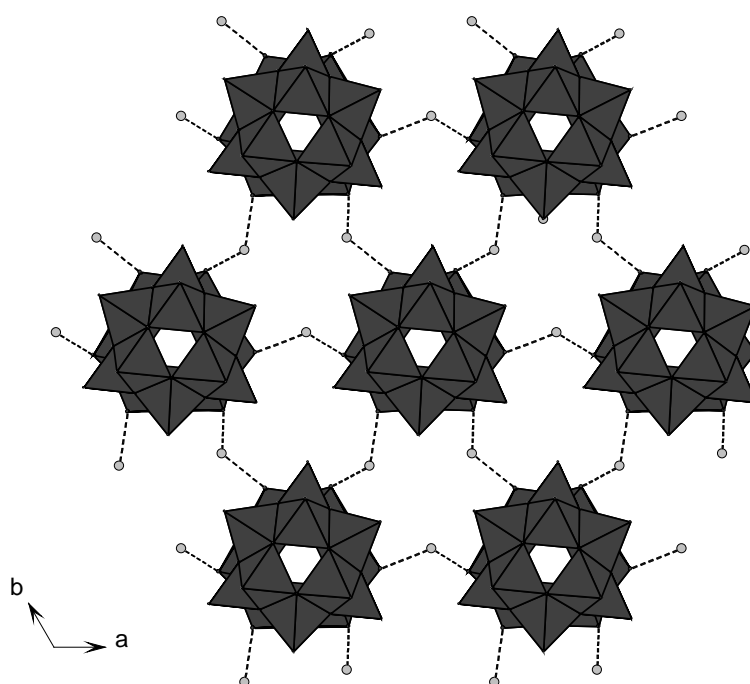
**Tab. 4.4.2:** Ergebnisse zur Bestimmung der Oxidationsstufen von V in  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) und  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**2**), nach der BVS-Methode.

	<b>1</b>	<b>2</b>
V(1)	4.5	4.54
V(2)	4.36	4.48
V(3)	4.37	4.36
Mittelwert	4.41	4.46

Die Ergebnisse für  $V^V$  ergeben sich aus der Gleichung:  $\sum_i (d(\text{V}-\text{O}_i)/1.803)^{-5.15}$

Das V(3)-Atom ist von 2 Wassermolekülen umgeben. Zwischen den V(3)-Atomen auf den Splitpositionen und den Sauerstoffatomen des Wassers werden kurze V...O-Abstände zwischen 2.72 und 2.151 Å beobachtet. Jeder Cluster wird über diese Wassermoleküle mit 6 weiteren Clustern verknüpft. Durch diese Verknüpfung

resultieren Schichten die senkrecht zur c-Achse gestapelt sind (Abb. 4.4.3). Der Abstand zwischen den einzelnen „Clusterschichten“ beträgt ca. 3.2 Å. Die Schichten werden von Kanälen mit einem Durchmesser von ca. 6.3 Å (gemessen von Koordinate zu Koordinate) durchzogen. Die restlichen Wassermoleküle sind in diesen Kanälen lokalisiert. Der Abstand der Sauerstoffatome der Wassermoleküle zum nächsten Sauerstoffatom des Polyoxovanadatclusters beträgt 2.84 bzw. 2.95 Å (gemessen von Koordinate zu Koordinate).

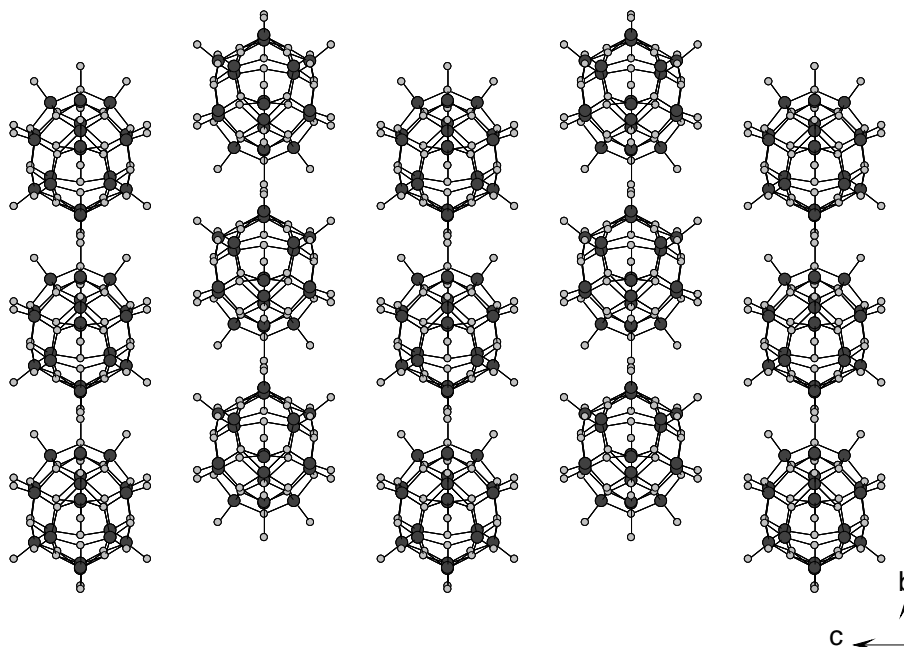


**Abb. 4.4.3:** Anordnung der  $[V_{15}O_{36}]^{6-}$ -Cluster in der a-b-Ebene (Kationen sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet).

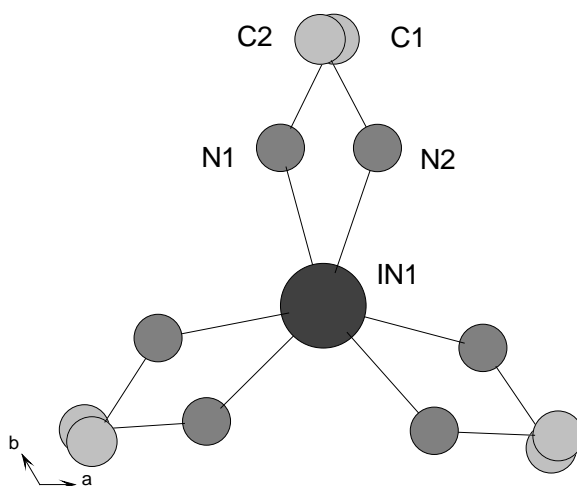
Entlang der kristallographischen a- und b-Richtung sind die Cluster in einer AB-Schichtabfolge gestapelt (Abb. 4.4.4). Die Cluster in einer A-Schicht sind dabei jeweils um 180° gegenüber den Clustern der B-Schicht gedreht.

Zwischen den „Clusterschichten“ befinden sich die  $[In(en)_3]^{3+}$ -Kationen. Die Verbindungen **1** und **2** stellen die ersten Polyoxovanadate dar, welche einen Indiumkomplex als Gegenion enthalten. Das In-Atom befindet sich in einer leicht verzerrt oktaedrischen Umgebung von 3 bidentaten en-Molekülen als Liganden (Abb. 4.4.5). Die In-N-Abstände liegen zwischen 2.257(6) und 2.270(7) Å in **1** und bei 2.265(6) und 2.266(6) Å in **2**. Die N-In-N-Winkel variieren von 76.9(2) bis 106.6(2)°

(1) und von  $76.9(2)$  bis  $106.4(2)^\circ$  (2) und deuten auf eine deutliche Verzerrung des Komplexes hin. Die Transwinkel betragen  $158.5(2)^\circ$  (1) und  $158.8(2)^\circ$  (2). Die geometrischen Parameter des Indiumkomplexes in 1 und 2 sind praktisch identisch.

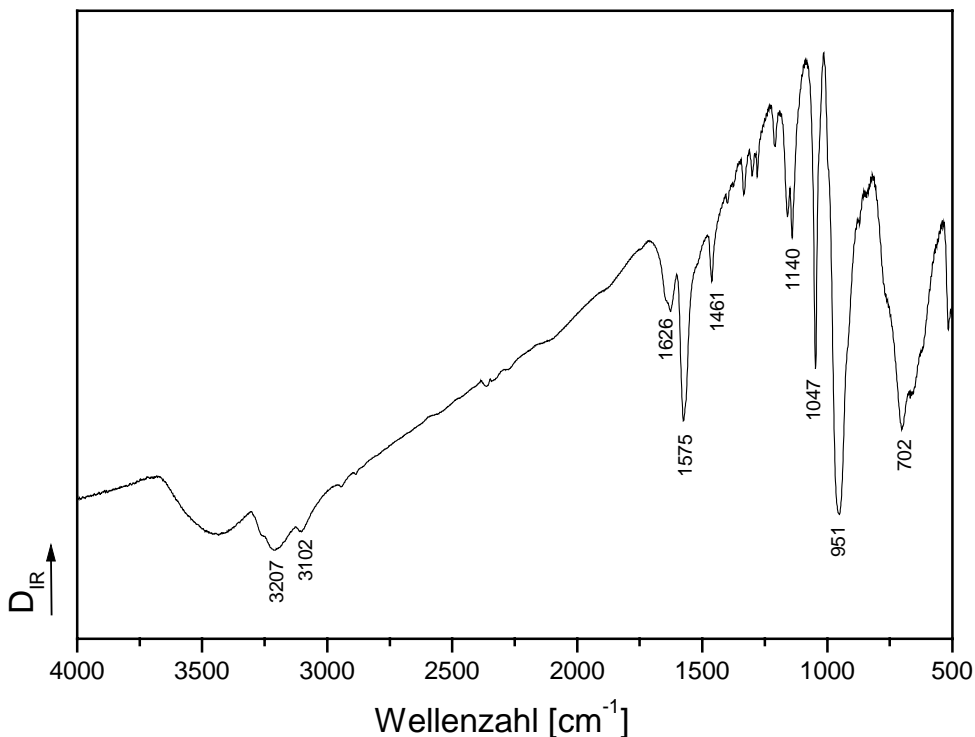


**Abb. 4.4.4:** Anordnung der „Clusterschichten“ in der b-c-Ebene (Kationen sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet).



**Abb. 4.4.5:** Struktur des  $[\text{In}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kations in 1 und 2 (Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet).

#### 4.4.2 Spektroskopische Untersuchungen



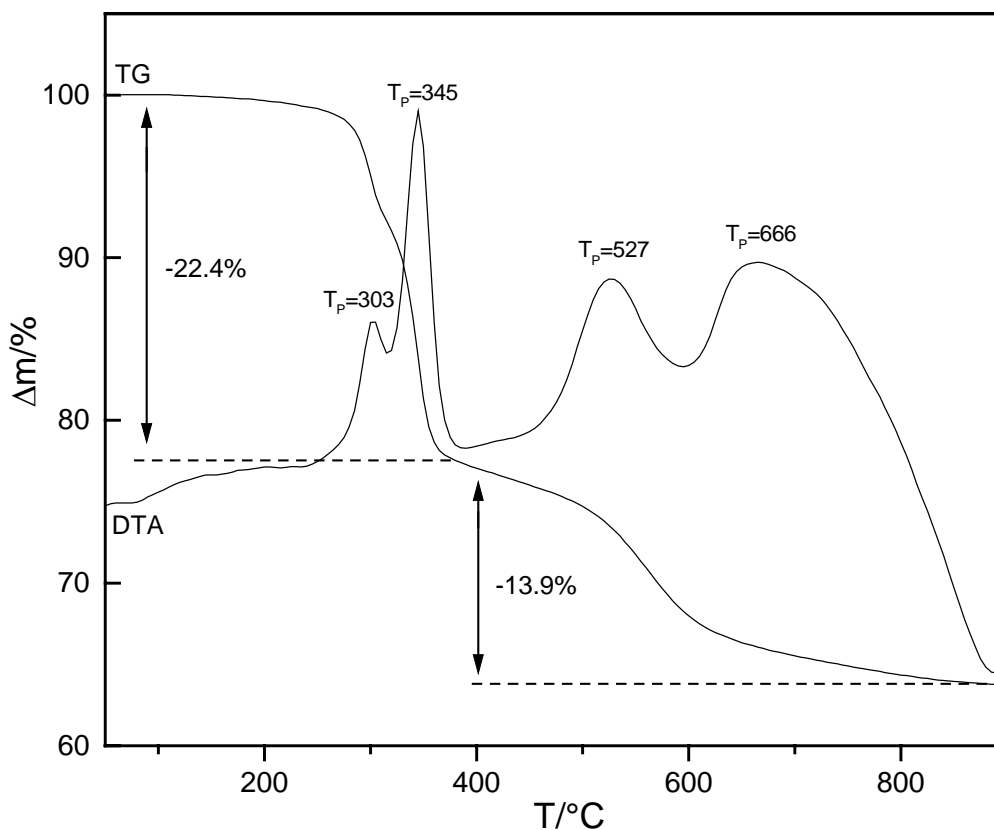
**Abb. 4.4.6:** MIR-Spektrum von [In(en)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>·4H<sub>2</sub>O

Im MIR-Spektrum werden Banden beobachtet, welche dem en-Molekül zuzuordnen sind (Abb. 4.4.6). Bei den Schwingungen im Bereich von 3207-3102 cm<sup>-1</sup> handelt es sich um die Valenzschwingungen der NH<sub>2</sub>-Funktionen. Im Wellenzahlenbereich von 1575-1626 cm<sup>-1</sup> treten die N-H-Deformationsschwingungen auf.

Bei 1140-1047 cm<sup>-1</sup> liegen die C-N-Valenzschwingungen. Die Banden der CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen und der C-H-Valenzschwingungen liegen bei 1461 und 702 cm<sup>-1</sup>. Die sehr breiten Banden im Bereich von 3207 cm<sup>-1</sup> weisen auf die Anwesenheit von H<sub>2</sub>O hin [94,95].

### 4.4.3 Thermische Untersuchungen

36.9 mg der Verbindung  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) wurden in einer dynamischen  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (Durchflußrate. 75ml/min) in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel von Raumtemperatur auf  $900^\circ\text{C}$  erhitzt.

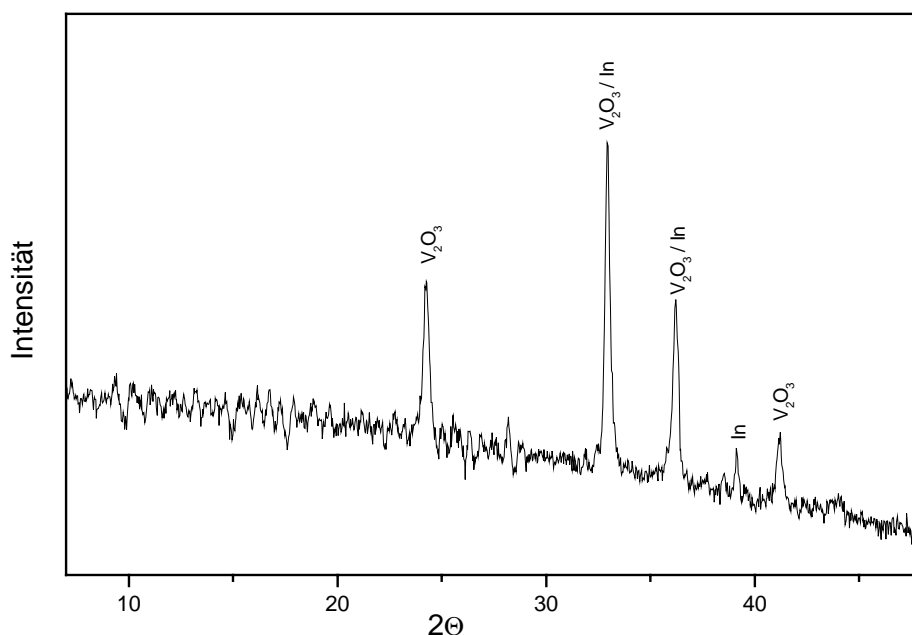


**Abb. 4.4.7:** DTA/TG-Kurven von  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Angegeben sind die Peaktemperaturen  $T_p$  in  $^\circ\text{C}$  und die Massenverluste in %.

**Tab. 4.4.3:** Datenübersicht der Thermoanalyse

Stufe	$\Delta m$ in %	$T_{\text{Peak}}$ in $^\circ\text{C}$
1	7.6	303
2	14.8	345
3	13.9	527
4		666

Die Verbindung zersetzt sich in 3 Schritten mit einem Gesamtmassenverlust von 36.3 % (Abb. 4.4.7). In dem grauen Rückstand konnten nach dem thermischen Experiment kristallines In und  $V_2O_3$  im Pulverdiffraktogramm identifiziert werden (Abb. 4.4.8). Eine CHN-Analyse ergab einen Anteil von < 0.5 % in dem Zersetzungsprodukt. Die ersten beiden schlecht aufgelösten Zersetzungsstufen erfolgen zwischen 100 und 375°C und werden von einem Massenverlust von insgesamt 22.4 % begleitet. Die dritte Stufe mit einem Massenverlust von 13.9 % beginnt bei 375°C und endet bei 880°C. Die Zersetzungsreaktionen werden von insgesamt 4 endothermen Ereignissen bei Peak-Temperaturen ( $T_P$ ) von 303, 345, 527 und 666°C begleitet. Der experimentell bestimmte Massenverlust von 36.3 % stimmt gut mit dem Verlust der Ethylendiaminliganden ( $\Delta m_{\text{theo}} = 18.1$  %), des Wassers ( $\Delta m_{\text{theo}} = 3.5$  %) und 17.5 O-Atomen ( $\Delta m_{\text{theo}} = 14.0$  %, Sauerstoffdifferenz zwischen  $[\text{In}(\text{en})_3]_2[\text{V}_{15}\text{O}_{36}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) überein. Im MIR-Spektrum des Abbauproduktes konnten keine C-N-, N-H- und C-H-Banden mehr gefunden werden.



**Abb. 4.4.8:** Pulverdiffraktogramm des DTA-Abbauproduktes von  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit Zuordnung der Reflexe.

Weitere DTA-TG-Experimente wurden bei 305 und 375°C abgebrochen, um die Zwischenprodukte zu untersuchen. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Zwischenprodukte treten keine Reflexe auf, d.h. die Struktur wurde zerstört und es



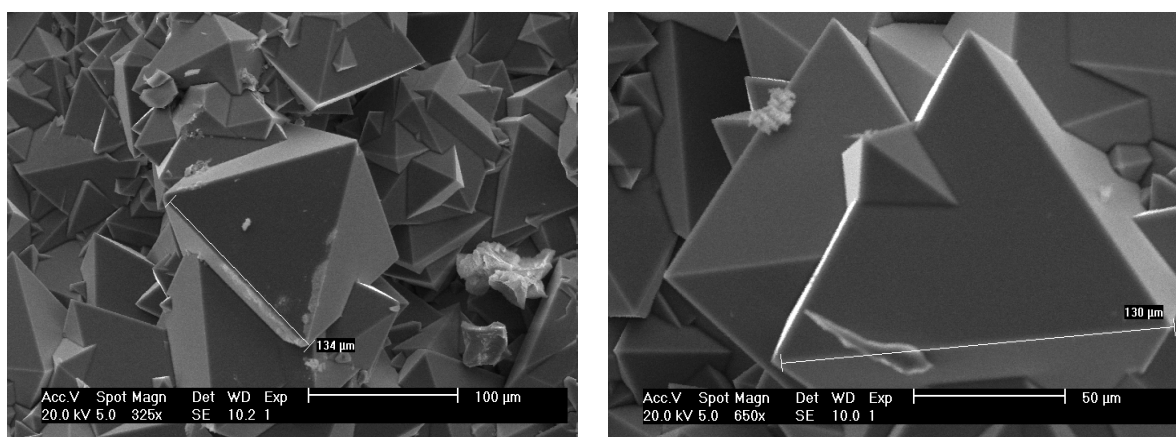
---

liegt ein amorphes Produkt vor. Im braunen Rückstand nach dem Abbruch bei 375°C konnten erhebliche Anteile organischer Komponenten nachgewiesen werden (C: 2.37%, H: 0.73%, N: 4.61%). Auch bei den Experimenten zur Thermoanalytik konnte letztendlich nicht eindeutig geklärt werden wie die tatsächliche Zusammensetzung der Verbindung ist. Der im Vergleich zur Gesamtmasse der Verbindung vorhandene mögliche geringe Chloridanteil von 1.6 % erschwert eine eindeutige Bestimmung der Zusammensetzung durch die Thermogravimetrie. Durch energiedispersive Röntgenfluoreszenz konnten Kristalle mit und ohne Chlorid identifiziert werden. Die Einkristallstrukturanalytik lässt den Schluß zu, dass es sowohl Cluster bzw. Kristalle mit und ohne Chloridanionen gibt. Die Gütekriterien der verfeinerten Strukturen  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sind vernünftig und die Geometrieparameter beider Verbindungen sind praktisch identisch.

## 4.5 Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$

### 4.5.1 Kristallstruktur von $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$

Bei der hydrothermalen Umsetzung von 5 mmol  $\text{GeO}_2$  (523 mg) und 5 mmol  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (585 mg) in 4 ml einer 50%igen wässrigen 1,2-Diaminopropanlösung wurden nach 7 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von  $150^\circ\text{C}$  schwarze oktaedrische Kristalle erhalten (Abb. 4.5.1). Die Ausbeute betrug ca. 50% bezogen auf  $\text{GeO}_2$ , die Verbindung ist an Luft und in Wasser stabil.



**Abb. 4.5.1:** SEM-Bilder ausgesuchter Kristalle von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde mit der Einkristallstrukturanalyse zu  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der kubischen zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Fm\text{-}3m$  (Int. Tables Nr. 225) mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle,  $a = 19.9540(12) \text{ \AA}$ ,  $V = 7944.9(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Mit EDX konnte ein Germanium zu Vanadium Verhältnis von 1:2 gefunden werden, welches durch die Einkristallstrukturanalyse bestätigt wurde.

In Tabelle 4.5.1 sind ausgewählte Daten und Ergebnisse zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  zusammengefaßt. Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten und Geometrieparameter sind im Meßprotokoll im Anhang (Kapitel 8.3.5, S. 143) zu finden. Die Struktur von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  konnte gelöst aber nur unbefriedigend verfeinert werden (Tab. 4.5.1). Die anisotropen Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ -Werte) der Atome sind deutlich grösser als

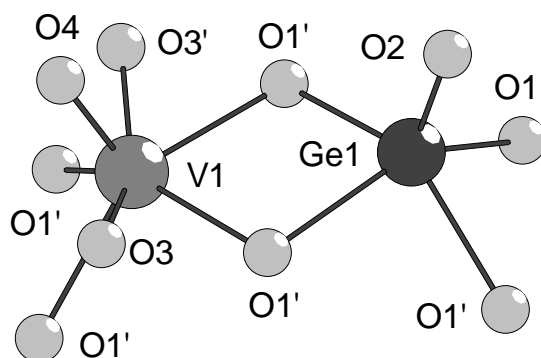
für „Schweratome“ in anorganischen Festkörperstrukturen (0.005 bis 0.02 Å<sup>2</sup> [87]) erwartet werden kann. Für Ge betragen die Werte bis 0.115(3), 0.164(6) für V und 0.189(18) Å<sup>2</sup> für O (s. Meßprotokoll, Kapitel 8.3.5 Tabelle 4). D.h. die Werte sind im Durchschnitt um mehr als das 10-fache zu hoch und deuten auf eine Rotationsfehlordnung hin, welche aber noch nicht so stark ist, dass mit einem Splitmodell gearbeitet werden kann.

**Tab. 4.5.1:** Ausgewählte Details zur Datensammlung und Ergebnisse der Strukturverfeinerung von (1,2-DAP)<sub>n</sub>Ge<sub>6</sub>V<sub>12</sub>O<sub>66</sub>.

Kristall	(1,2-DAP) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
a [Å]	19.9540(12) Å
V [Å <sup>3</sup> ]	7944.9 (8)
T [K]	293 (2)
gemessene. Reflexe	12413
unabhängige Reflexe	542
R <sub>int</sub>	0.0725
R <sub>1</sub> (4σ(F <sub>0</sub> ))	0.1590
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.4017
Δρ e/Å <sup>3</sup>	1.41 / -1.14
Goodness of Fit	1.555

Die asymmetrische Einheit von (1,2-DAP)<sub>n</sub>Ge<sub>6</sub>V<sub>12</sub>O<sub>66</sub> enthält je ein unabhängiges Ge- und V-Atom, sowie 4 unabhängige O-Atome (Abb. 4.5.2). Die Ge-Atome sind von 5 O-Atomen umgeben und bilden eine quadratische GeO<sub>5</sub>-Pyramide.

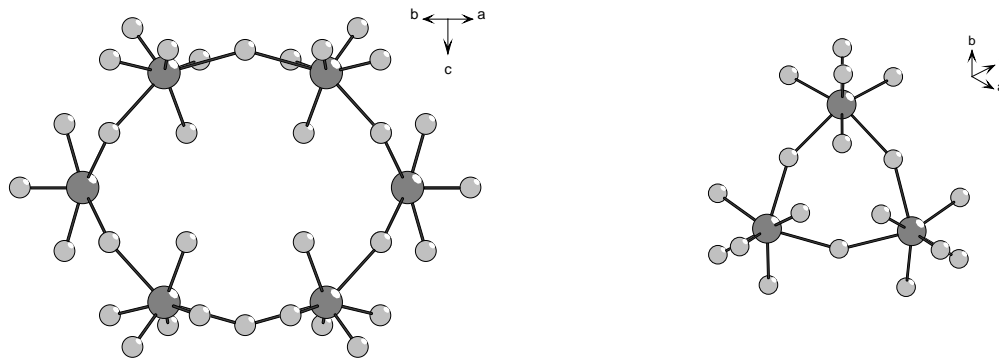
Der apikale Ge(1)-O(2)-Abstand ist mit 1.50(2) Å sehr kurz. In der Literatur sind bisher nur quadratische GeO<sub>5</sub>-Pyramiden mit apikalen Ge-OH-Bindungen mit Ge-O-Abständen > 1.7 Å dokumentiert [16,99-101]. Die Ge(1)-O(1)-Abstände in der Grundebene der Pyramide sind mit 1.951(12) Å im üblichen Bereich (Abb. 4.5.2). Die O-Ge-O-Winkel liegen zwischen 83.04(17) und 139.3(5)° und wurden ebenfalls in Germanaten beobachtet [16,99-101]. Das Vanadiumatom ist von 7 O-Atomen umgeben und bildet einen in der Literatur unbekanntes VO<sub>7</sub>-Polyeder (Abb. 4.5.2).



**Abb. 4.5.2:** Asymmetrische Einheit von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  (symmetrieeerzeugte Atome sind durch einen Strich markiert).

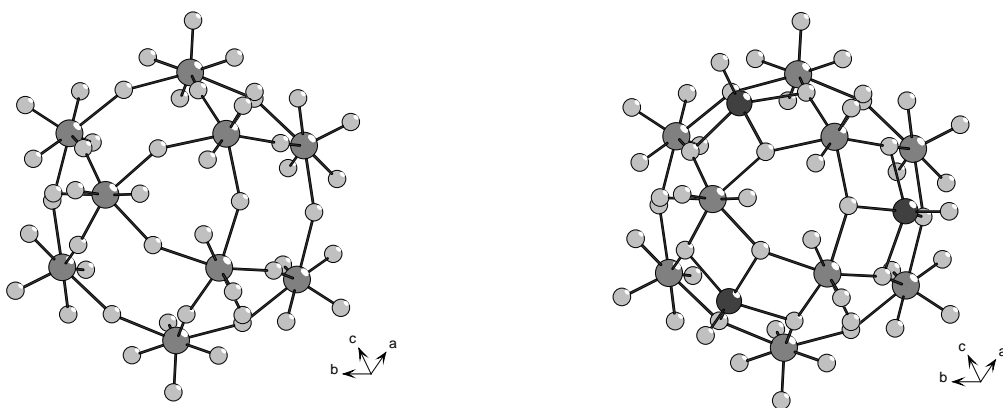
Das Polyeder lässt sich aus einer quadratischen  $\text{VO}_5$ -Pyramide ableiten, welche von den V(1)-, O(1)- und O(4)-Atomen gebildet wird (Abb. 4.5.2). In einem Winkel von ca.  $74^\circ$  zum apikalen O(4)-Atom sind zwei O(3)-Atome an das V(1)-Atom gebunden, wobei die beiden O(3)-Atome entlang der Achse von V(1)-O(4) mit einem Winkel von  $180^\circ$  direkt gegenüberliegen. Die O(3)-O(4)- und O(3)-O(1)-Abstände sind mit 1.838 bzw. 1.759 Å sehr kurz und sind nur ca. 0.3 Å länger als der O-O-Abstand in  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Lit.: 1.47 Å [109]).

Der V(1)-O(4)-Abstand ist mit 1.487(16) Å sehr kurz und um ca. 0.1 Å kürzer als V-O-Abstände in bekannten Vanadaten. Die anderen V-O-Abstände liegen zwischen 1.563(6) und 2.000(3) Å und sind in der Literatur dokumentiert [53-72]. Die O-V-O-Winkel variieren über einen großen Bereich zwischen  $57.6(3)$  und  $148.1(5)^\circ$ . Jede  $\text{GeO}_5$ -Einheit ist über die 4 O(1)-Atome in der Basisfläche der quadratischen Pyramide mit 4  $\text{VO}_7$ -Einheiten über gemeinsame Kanten verknüpft (Abb. 4.5.2). Der Abstand Ge(1)-V(1) beträgt 2.98 Å. Die Vanadiumatome in den  $\text{VO}_7$ -Einheiten sind ihrerseits noch über die dreifach koordinierten O(1)-Atome mit jeweils vier weiteren  $\text{VO}_7$ -Einheiten verknüpft. Hierdurch ist jedes O(1)-Atom von 2 V-Atomen und einem Ge-Atom umgeben. In Blickrichtung [101] lässt sich eine „Äquatorebene“ in den Cluster legen. In dieser Ebene bilden sechs  $\text{VO}_7$ -Einheiten einen  $\text{V}_6\text{O}_{36}$ -Ring (Abb. 4.5.3, links). Über und unter diesem Ring befinden sich jeweils drei  $\text{VO}_7$ -Einheiten, die über gemeinsame Ecken zu einem  $\text{V}_3\text{O}_{18}$ -Ring verknüpft sind (Abb. 4.5.3, rechts). Der obere  $\text{V}_3\text{O}_{18}$ -Ring ist dabei gegen den unteren Ring um  $60^\circ$  verdreht.

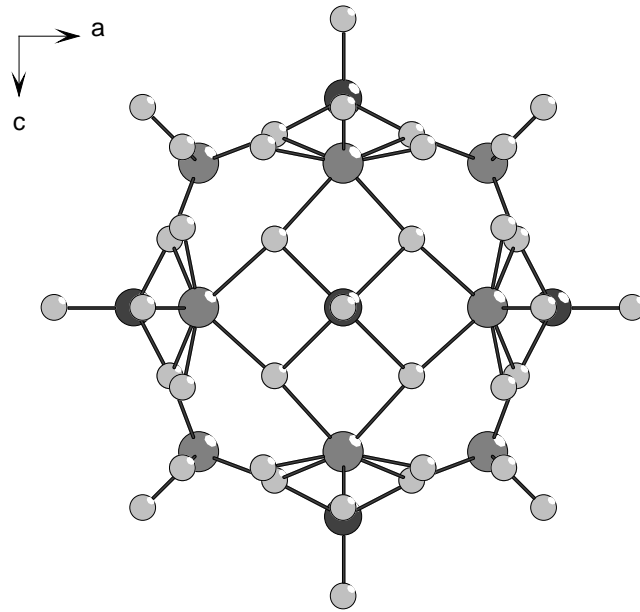


**Abb. 4.5.3:** Sekundäre Baueinheiten des  $[\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}]^{n-}$ -Clusters; links:  $\text{V}_6\text{O}_{36}$ -Ring - Einheit, rechts:  $\text{V}_3\text{O}_{18}$ -Ring (graue Kugeln: V-Atome, hellgrau: O-Atome).

Jede  $\text{VO}_7$ -Einheit des  $\text{V}_3\text{O}_{18}$ -Ringes ist über zwei gemeinsame Ecken mit zwei  $\text{VO}_7$ -Einheiten des  $\text{V}_6\text{O}_{36}$ -Ringes verbunden, wobei sich nahezu eine „Halbkugel“ bildet (Abb. 4.5.4, links). Zwischen zwei  $\text{VO}_7$ -Einheiten des  $\text{V}_6\text{O}_{36}$ -Ringes und zwei  $\text{VO}_7$ -Einheiten des  $\text{V}_3\text{O}_{18}$ -Ringes sind über vier gemeinsame Kanten drei  $\text{GeO}_5$ -Pyramiden eingefügt (Abb. 4.5.4, rechts). Durch dieses Verknüpfungsmuster wird schließlich der vollständige Cluster mit der Zusammensetzung  $[\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}]^{n-}$  gebildet (Abb. 4.5.5), der aus 12  $\text{VO}_7$ - und 6  $\text{GeO}_5$ -Einheiten aufgebaut ist.

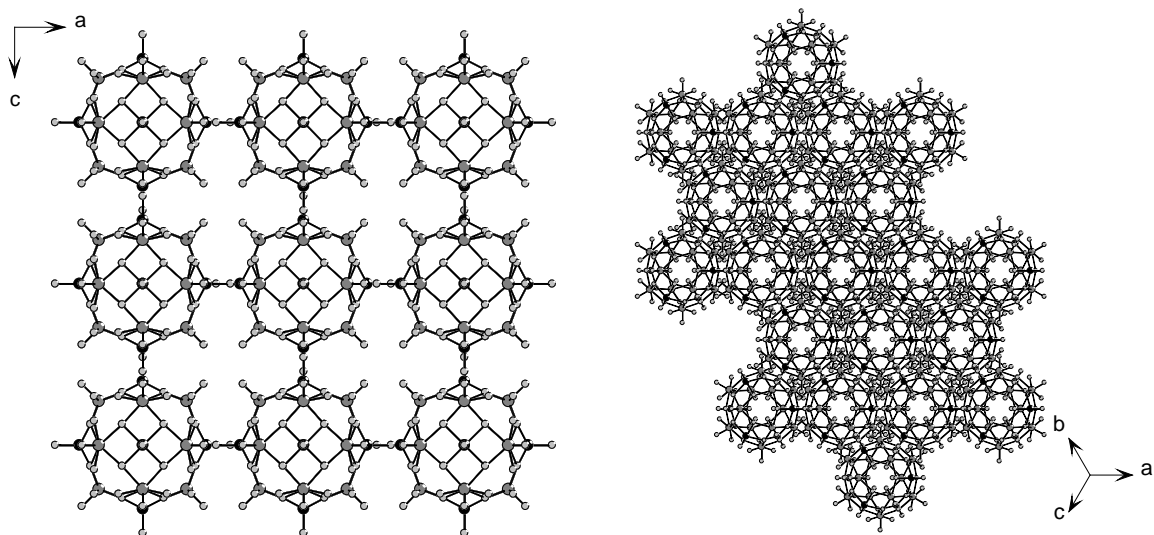


**Abb. 4.5.4:** Verknüpfung der sekundären Baueinheiten des  $[\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}]^{n-}$ -Clusters; links: Verknüpfung der  $\text{V}_6\text{O}_{36}$ - und  $\text{V}_3\text{O}_{18}$ -Ringe, rechts: Lage der  $\text{GeO}_5$ -Pyramiden (dunkelgraue Kugeln: Ge-Atome, grau: V-Atome, hellgrau: O-Atome).



**Abb. 4.5.5:** Verknüpfung der 12  $\text{VO}_7^-$ - und 6  $\text{GeO}_5$ -Einheiten zum  $\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ -Cluster (dunkelgraue Kugeln: Ge-Atome, grau: V-Atome, hellgrau: O-Atome).

Die einzelnen Cluster sind entlang der drei kristallographischen Richtungen aufgereiht, ohne miteinander verknüpft zu sein (Abb. 4.5.6).

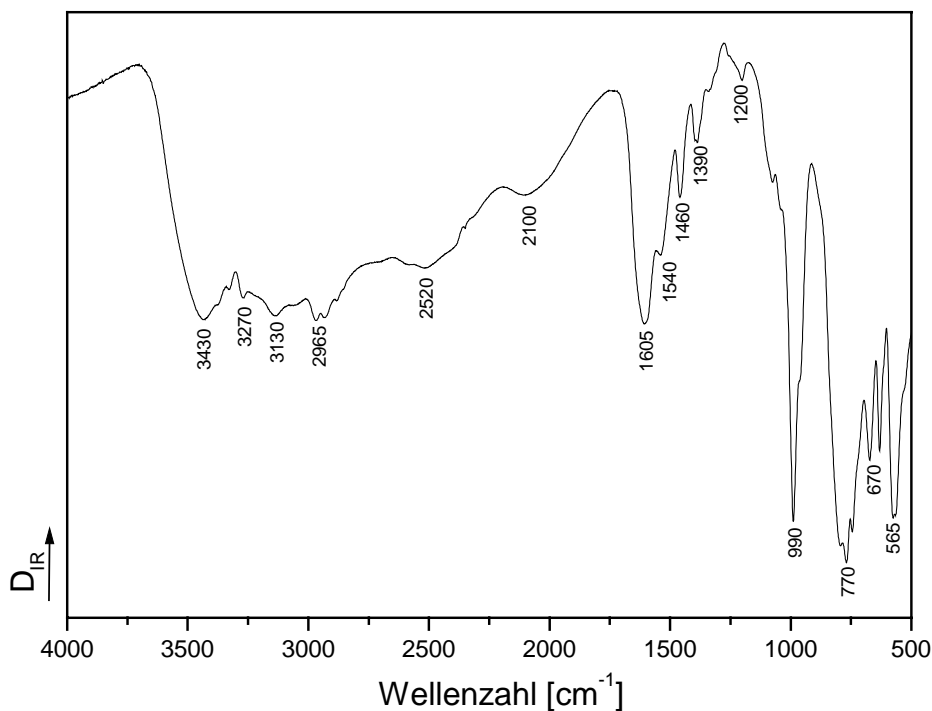


**Abb. 4.5.6:** Anordnung der  $\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ -Cluster mit Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (links); Anordnung der Cluster entlang  $[111]$  (rechts).

---

Längs der [111]-Richtung sind die Baueinheiten in der Abfolge ABABAB gestapelt (Abb. 4.5.6). Die Ladungskompensation in der Verbindung muß über protonierte 1,2-Diaminopropanmoleküle erfolgen. Die organischen Ammoniumkationen konnten bei der Einkristallstrukturanalyse nicht lokalisiert werden, was auf eine hohe Fehlordnung hinweist. Die Daten der Strukturlösung wurden daher mit der Squeeze-Option für fehlgeordnete Lösungsmittel im Programm Platon korrigiert [102,103]. Diese Korrektur ergab zwar verbesserte Gütekriterien für die Strukturverfeinerung, welche jedoch nicht befriedigend sind. Um die exakte Zusammensetzung und den Organik-Anteil zu ermitteln, wurden neben thermogravimetrischen Untersuchungen (Abschnitt 4.5.3) CHN-Analysen durchgeführt. Die CHN-Analyse ergab C: 9.4 %, N: 7.9 %, H: 3.3 %; daraus resultiert ein Gesamtorganikanteil von 20.6 %. Das entspricht ca. 8 diprotonierten 1,2-DAP-Molekülen. Für die postulierte Zusammensetzung von  $\text{Ge}_6^{\text{IV}}\text{V}_{12}^{\text{V}}\text{O}_{66}^{-\text{II}}$  reichen diese 16 positiven Ladungen jedoch nicht aus, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten (Insgesamt 48 negative Ladungen). Auch die Postulierung von OH-Funktionen um Ladungsneutralität zu erreichen ist nicht zielführend, da die Metall-Sauerstoffabstände keinen Hinweis auf das Vorliegen von M-OH-Bindungen geben.

#### 4.5.2 Spektroskopische Untersuchungen



**Abb. 4.5.7:** MIR-Spektrum von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

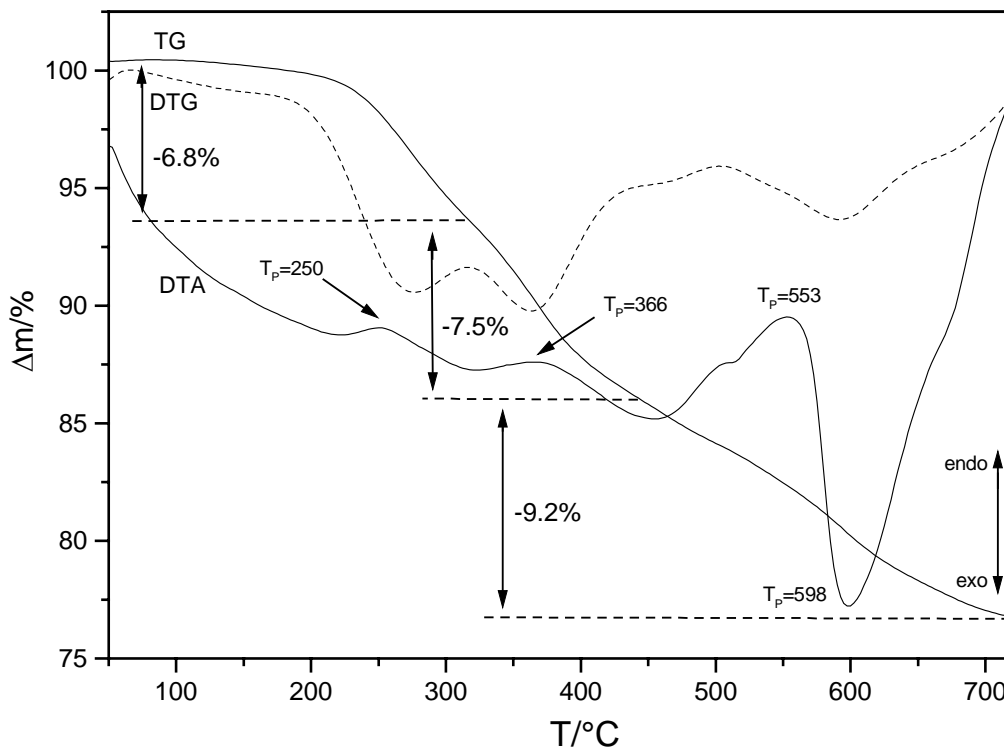
Im MIR-Spektrum treten Banden des protonierten 1,2-Diaminopropan-moleküls auf (Abb. 4.5.7). Die Schwingungen im Bereich von  $2965\text{-}3270\text{ cm}^{-1}$  können den Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Funktionen zugeordnet werden. Im Bereich von  $1540\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$  treten die N-H-Deformationsschwingungen auf, die aufgrund der Intensität auf eine Protonierung der Aminfunktionen hinweisen. Von  $990$  bis  $1200\text{ cm}^{-1}$  finden sich die C-N-Valenzschwingungen. Die Absorptionen der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen und der C-H-Valenzschwingungen liegen bei  $1390$  und  $1460\text{ cm}^{-1}$ .

Die breiten Banden im Bereich von  $2520$  und  $2100\text{ cm}^{-1}$  weisen deutlich daraufhin, dass die primären Aminfunktionen protoniert sind [94,95].



### 4.5.3 Thermische Untersuchungen

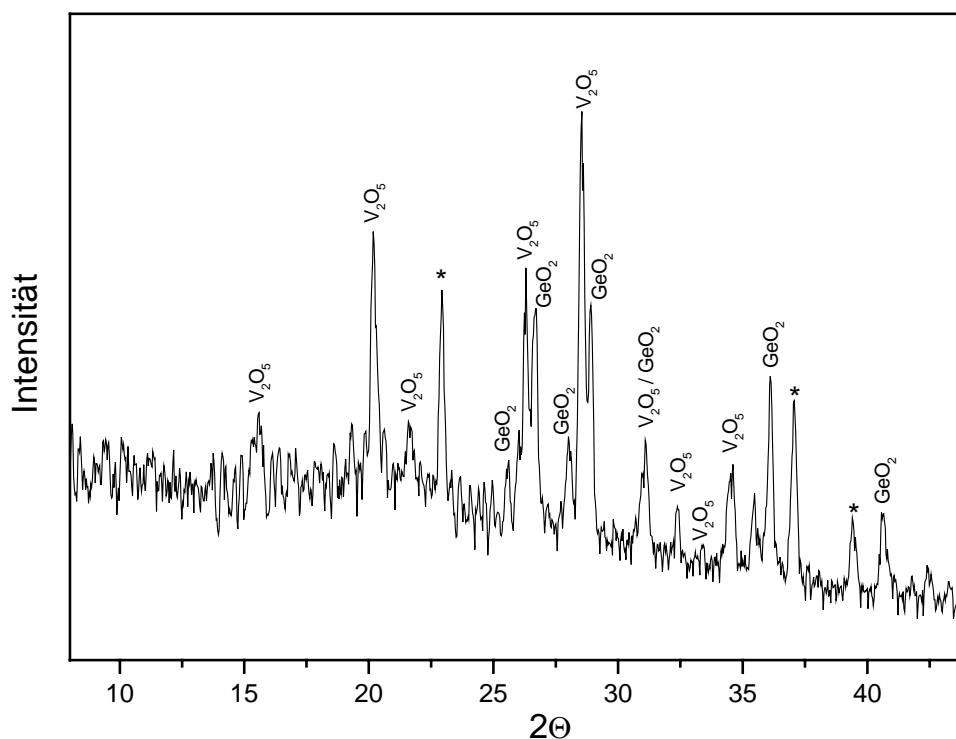
46.8 mg von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  wurden in einer dynamischen Luft-Atmosphäre (Durchflußrate: 75ml/min) in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel von Raumtemperatur auf  $720^\circ\text{C}$  erhitzt.



**Abb. 4.5.8:** DTA/TG-Kurven von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ . Angegeben sind die Peaktemperaturen  $T_P$  in  $^\circ\text{C}$  und die Massenverluste in %.

Der thermische Abbau von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  ist sehr komplex. Die Verbindung zersetzt sich mehr oder minder kontinuierlich, wobei mindestens 3 schlecht aufgelöste Schritte mit einem Gesamtmassenverlust von 23.5 % (Abb. 4.5.8) vorsichtig zugeordnet werden können. Die erste Zersetzungsstufe liegt zwischen  $100^\circ$  und ca.  $320^\circ\text{C}$  und wird von einem Massenverlust von 6.8 % begleitet (Abb. 4.5.8). Die nächsten beiden schlecht aufgelösten Zersetzungsstufen erfolgen zwischen 320 und  $700^\circ\text{C}$  und werden von einem Massenverlust von insgesamt 16.7 % begleitet. Die DTG- und DTA-Kurve geben Hinweise darauf, dass ein weiterer Massenabbau im Bereich von  $450$  bis  $550^\circ$  stattfindet. Die Zersetzungsreaktionen werden von insgesamt 3 endothermen Ereignissen bei Peak-Temperaturen ( $T_P$ ) von

250, 366, und 553°C und einem exothermen Ereignis bei 598°C begleitet, die sich grob den Abbaustufen zuordnen lassen. In dem braunen Rückstand konnten im Pulverdiffraktogramm kristallines  $V_2O_5$  und  $GeO_2$  neben einer unbekannten Substanz nachgewiesen werden (Abb. 4.5.9). Eine CHN-Analyse ergab einen Anteil von  $< 0.8$  % in dem Zersetzungsprodukt. Die thermischen Experimente konnten die Ergebnisse der CHN-Analyse bestätigen (Kapitel 4.5.1, S. 77). Die schleichende thermische Zersetzung von  $(1,2-DAP)_nGe_6V_{12}O_{66}$  verhindert weitere Aussagen zur Zusammensetzung und kann die unbefriedigende Situation der Strukturverfeinerung nicht wesentlich verbessern.

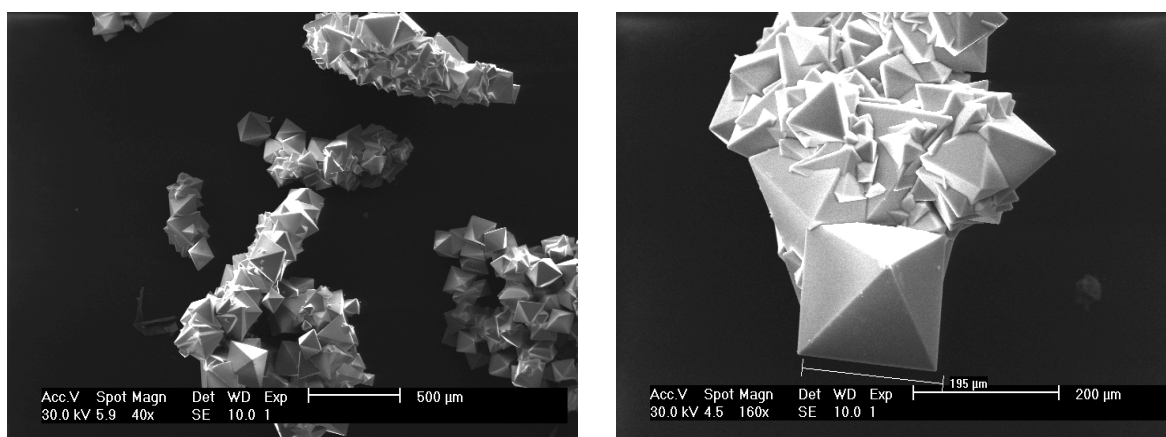


**Abb. 4.5.9:** Pulverdiffraktogramm des DTA-Abbauproduktes mit Zuordnung der Reflexe (die mit einem Sternchen markierten Reflexe konnten nicht zugeordnet werden).

## 4.6 Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$

### 4.6.1 Kristallstruktur von $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$

Bei der hydrothermalen Umsetzung von 4 mmol  $\text{GeO}_2$  (418 mg) und 4 mmol  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (468 mg) in 6 ml einer 33%igen wässrigen Ethylendiaminlösung wurden nach 7 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von  $160^\circ\text{C}$  schwarze oktaedrische Kristalle erhalten (Abb. 4.6.1). Die Ausbeute betrug ca. 50% bezogen auf  $\text{GeO}_2$ , die Verbindung ist an Luft und in Wasser stabil.



**Abb. 4.6.1:** SEM-Bilder ausgesuchter Kristalle von  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $\text{Fm-}3\text{m}$  (Int. Tables Nr. 225) mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle,  $a = 19.5786(16) \text{ \AA}$ ,  $V = 7504.9(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Mit EDX konnte ein Germanium zu Vanadium Verhältnis von 1:2 bestimmt werden, welches durch die Einkristallstrukturanalyse bestätigt wurde.

In Tabelle 4.6.1 sind ausgewählte Daten und Ergebnisse zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  zusammengefasst. Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten und Geometrieparameter sind im Meßprotokoll im Anhang (Kapitel 8.3.6, S. 147) zu finden. Die Struktur von  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  konnte wie die von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  nur unbefriedigend verfeinert werden (Tab. 4.6.1). Die anisotropen Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$ -Werte) der Atome sind deutlich grösser als für „Schweratome“ in anorganischen Festkörperstrukturen erwartet wird (Lit.: 0.005 bis  $0.02 \text{ \AA}^2$  [87]). Die Werte betragen bis 0.115(3) für Ge, 0.105(4) für V und

0.1209(15) Å<sup>2</sup> für O (s. Meßprotokoll, Kapitel 8.3.6 Tabelle 4). Die Werte sind im Durchschnitt um mehr als das 10-fache zu hoch und deuten wiederum auf eine Rotationsfehlordnung hin, die jedoch nicht gut genug aufgelöst ist um mit einem Splitmodell zu arbeiten.

**Tab. 4.6.1:** Ausgewählte Details zur Datensammlung und Ergebnisse der Strukturverfeinerung von (en)<sub>n</sub>Ge<sub>6</sub>V<sub>12</sub>O<sub>66</sub>.

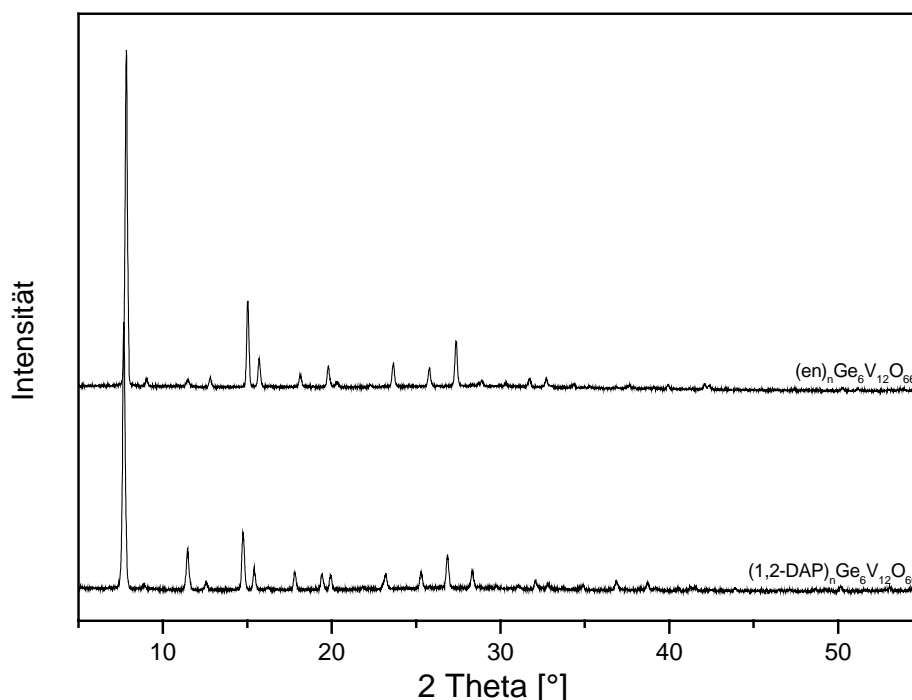
Kristall	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
a [Å]	19.5786(16) Å
V [Å <sup>3</sup> ]	7504.9 (11)
T [K]	293 (2)
gemessene. Reflexe	6705
unabhängige Reflexe	511
R <sub>int</sub>	0.0708
R <sub>1</sub> (4σ(F <sub>0</sub> ))	0.1418
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.4206
Δρ e/Å <sup>3</sup>	1.926 / -1.321
Goodness of Fit	1.536

Die Struktur von (en)<sub>n</sub>Ge<sub>6</sub>V<sub>12</sub>O<sub>66</sub> ist nahezu identisch mit der von (1,2-DAP)<sub>n</sub>Ge<sub>6</sub>V<sub>12</sub>O<sub>66</sub>. Auf eine detaillierte Strukturbeschreibung wird verzichtet, da die Unterschiede zu der analogen Verbindung mit 1,2-DAP marginal sind.

Die Ladungskompensation muß über protonierte Ethylendiaminmoleküle erfolgen. Bei der Einkristallstrukturanalyse konnten jedoch wie in (1,2-DAP)<sub>n</sub>Ge<sub>6</sub>V<sub>12</sub>O<sub>66</sub> keine organischen Ammoniumkationen in der Struktur lokalisiert werden. Die Daten der Strukturlösung wurden daher mit der Squeeze-Option für fehlgeordnete Lösungsmittel im Programm Platon korrigiert [102,103]. Um die exakte Zusammensetzung und den Organik-Anteil zu ermitteln wurden thermogravimetrische Untersuchungen (Abschnitt 4.6.3) und CHN-Analysen durchgeführt. Die CHN-Analyse der Verbindung ergab C: 7.3 %, N: 8.1 %, H: 3.2 %; daraus resultiert ein Gesamtorganikanteil von 18.6 %. Das entspricht ca. 8 en-Molekülen (Theoretischer Organikanteil = 19.1%). Wenn jedes en-Molekül doppelt protoniert ist, entspricht das 16 positiven Ladungen. Es tritt das gleiche Problem wie

bei  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  auf. Für die postulierte Zusammensetzung des Clusters  $\text{Ge}_6^{\text{IV}}\text{V}_{12}^{\text{V}}\text{O}_{66}^{-11}$  reichen diese 16 positiven Ladungen nicht aus, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten (Insgesamt 48 negative Ladungen). Auch die Postulierung von OH-Funktionen um Ladungsneutralität zu erreichen ist nicht zielführend, da die Metall-Sauerstoffabstände keinen Hinweis auf das Vorliegen von M-OH-Bindungen geben.

Die Ähnlichkeit der beiden Verbindungen wird auch durch den Vergleich der Pulverdiffraktogramme dokumentiert (Abb. 4.6.3). Die Pulverdiffraktogramme weisen große Übereinstimmungen auf und werden von einem intensiven Reflex bei  $7.68^\circ$  bzw.  $7.83^\circ$   $2\Theta$  dominiert. Die  $2\Theta$  Werte für die Reflexe unterscheiden sich um etwa  $0.3^\circ$ . Besonders auffällig bei den Beugungsdiagrammen ist, dass oberhalb von ca.  $30^\circ$   $2\Theta$  nahezu keine Reflexe auftreten. Die Ursache dafür könnte in einer ausgeprägten Fehlordnung der Bausteine liegen.



**Abb. 4.6.3:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $(en)_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  (oben) und  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  (unten).

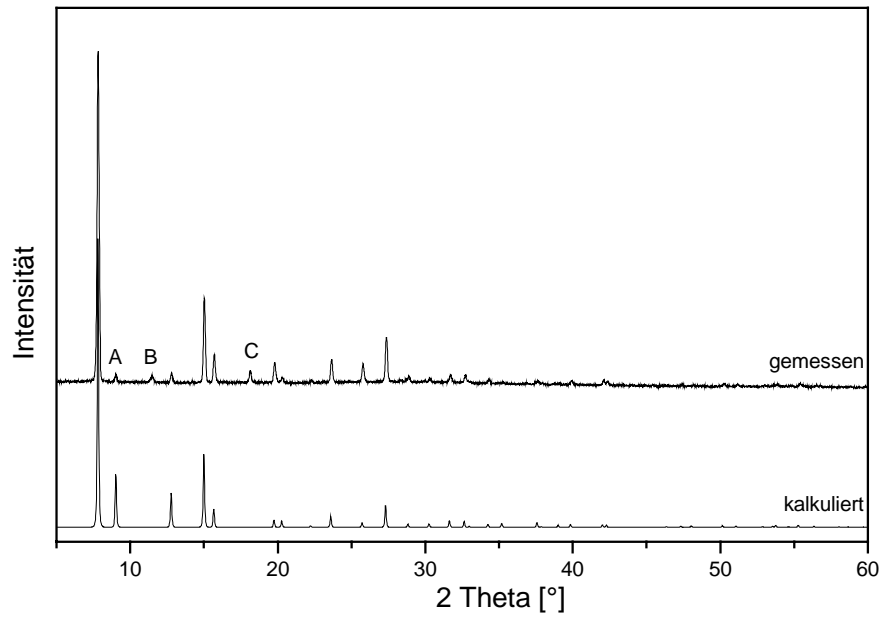
In Tabelle 4.6.2 sind die Werte für  $D$ ,  $2\Theta$  und die Intensität der ersten 15 Reflexe von beiden Verbindungen aufgelistet.

**Tab. 4.6.2:** Vergleich der ersten 15 Reflexe der Pulverdiffraktogramme von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  und  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

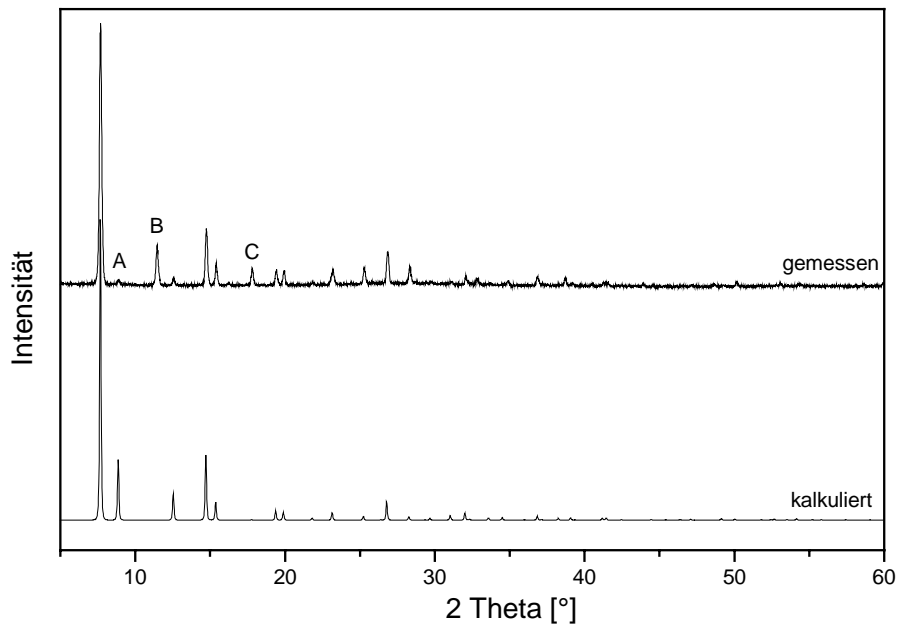
$(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$			$(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$		
D	2 Theta	I(rel)	D	2 Theta	I(rel)
11.501	7.68	100.0	11.285	7.83	100.0
9.949	8.88	6.4	9.788	9.03	7.0
7.715	11.46	18.8	7.705	11.48	6.8
7.045	12.55	7.1	6.907	12.81	7.5
6.001	14.75	24.9	5.891	15.03	29.5
5.746	15.41	12.5	5.640	15.70	13.0
4.976	17.81	10.7	4.886	18.14	8.2
4.567	19.42	9.9	4.481	19.80	10.7
4.449	19.94	9.7	4.370	20.31	6.2
4.067	21.84	5.8	3.987	22.28	5.5
3.832	23.19	10.1	3.759	23.65	11.5
3.517	25.29	10.8	3.452	25.79	10.2
3.317	26.86	16.9	3.256	27.37	18.0
3.147	28.34	11.1	3.144	28.37	5.6
3.001	29.75	5.9	3.108	28.70	5.9

Zusätzlich wurden die Pulverdiffraktogramme von  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  und  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  auch mit den kalkulierten PD's der Einkristallstrukturlösung verglichen (Abb. 4.6.4 und Abb. 4.6.5).

Hierbei fällt deutlich auf, dass drei Reflexe der gemessenen Pulverdiffraktogramme vom kalkulierten abweichen. In beiden Pulverdiffraktogrammen wird ein Reflex B bei  $11.48$  bzw.  $11.46^\circ 2\Theta$  detektiert der im kalkulierten Pulverdiffraktogramm nicht auftaucht. Außerdem werden noch zwei Reflexe A ( $9.03$  bzw.  $8.88^\circ 2\Theta$ ) und C ( $18.14$  bzw.  $17.81^\circ 2\Theta$ ) gemessen. A ist in beiden gemessenen PD's deutlich weniger intensiv, als er nach den kalkulierten sein sollte. Der gemessene Reflex C sollte wie Reflex B nicht auftauchen. Der Vergleich der gemessenen und kalkulierten Pulverdiffraktogramme weist deutlich auf die unbefriedigende Situation der Strukturverfeinerung hin.

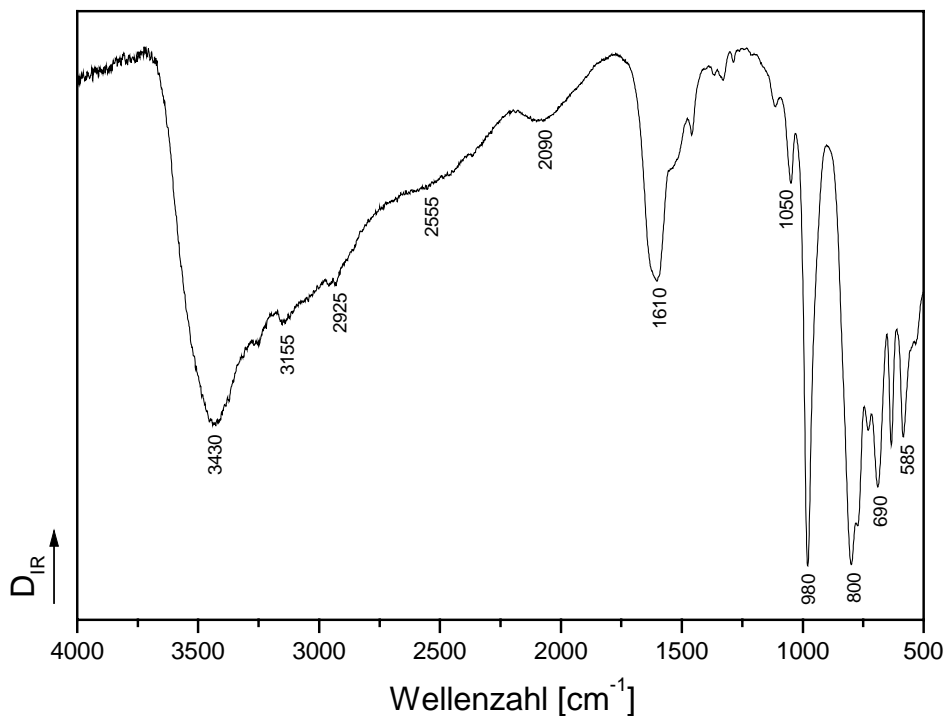


**Abb. 4.6.4:** Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von  $(en)_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  (oben) und dem kalkulierten (unten).



**Abb. 4.6.5:** Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  (oben) und dem kalkulierten (unten).

#### 4.6.2 Spektroskopische Untersuchungen



**Abb. 4.6.6:** MIR-Spektrum von  $(en)_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

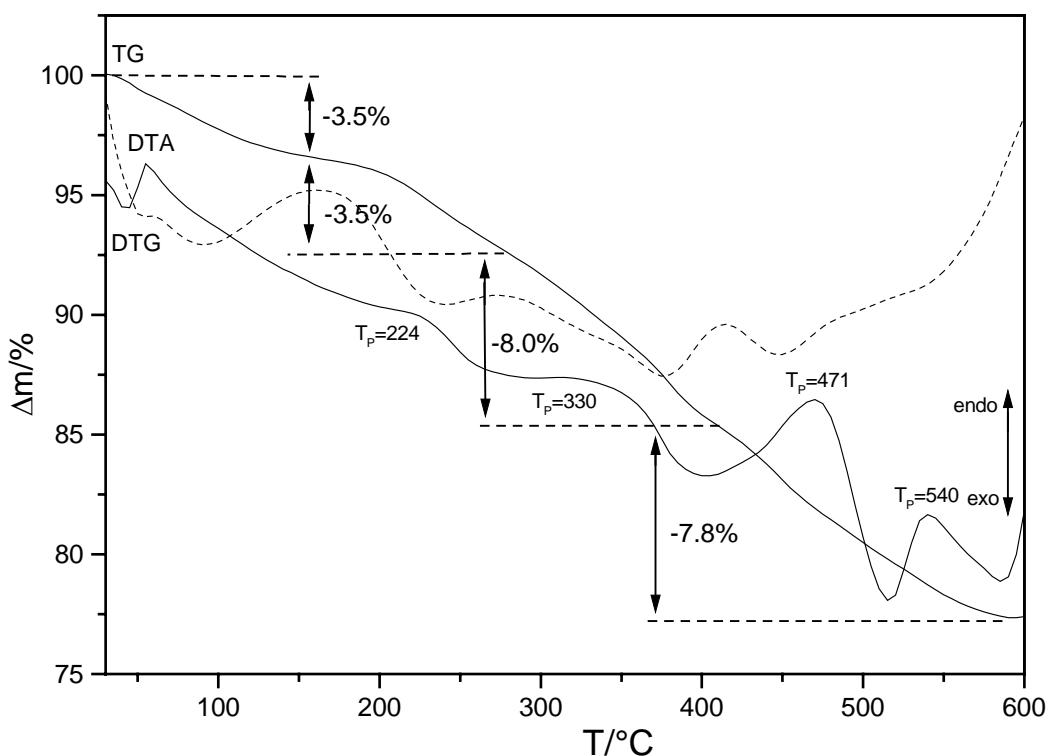
Das MIR-Spektrum von  $(en)_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  (Abb. 4.6.6) weist Ähnlichkeiten mit dem MIR-Spektrum von  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  auf. Die sehr intensive Bande bei  $3430\text{ cm}^{-1}$  gibt Hinweise auf die Anwesenheit von Wasser. Die breiten Banden bei  $2555$  und  $2090\text{ cm}^{-1}$  sind hier nicht so ausgeprägt wie bei der 1,2-DAP-Verbindung, dennoch weisen sie daraufhin, dass die primären Aminfunktionen in der Verbindung protoniert sind.

Bei den Schwingungen im Bereich von  $2925\text{-}3430\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um die Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Funktionen. Im Wellenzahlenbereich um  $1610\text{ cm}^{-1}$  treten die  $\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$ -Deformationsschwingungen auf. Im Bereich von  $980\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  liegen die C-N-Valenzschwingungen [94,95].



### 4.6.3 Thermische Untersuchungen

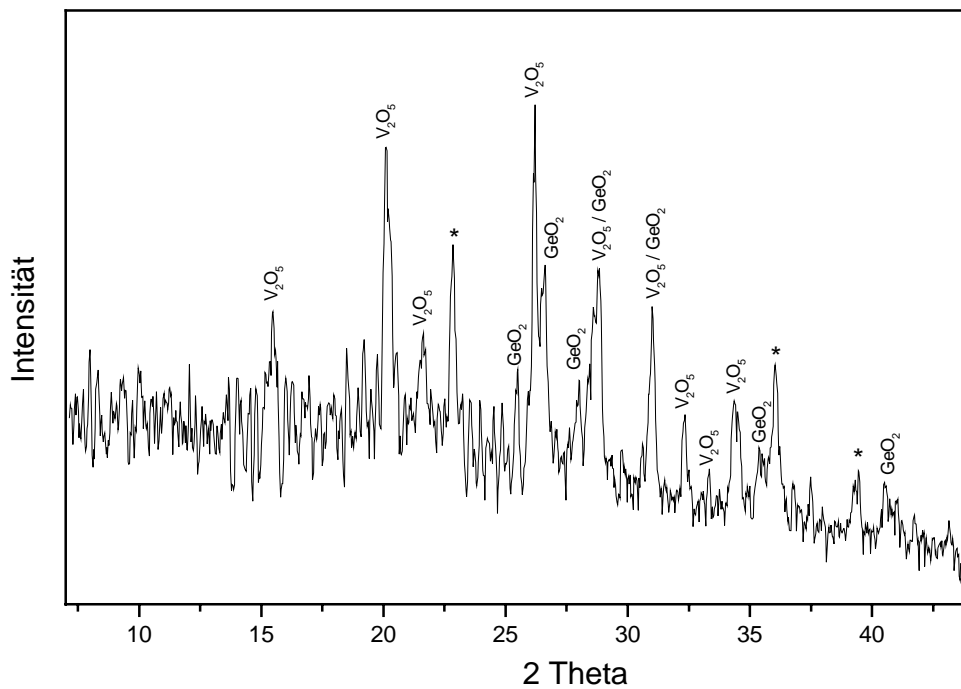
45.4 mg von  $(en)_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  wurden in einer dynamischen Luft-Atmosphäre (Durchflußrate: 75ml/min) in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit Deckel von Raumtemperatur auf  $600^\circ\text{C}$  erhitzt.



**Abb. 4.6.7:** DTA/TG-Kurven von  $(en)_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ . Angegeben sind die Peaktemperaturen  $T_P$  in  $^\circ\text{C}$  und die Massenverluste in %.

Der thermische Abbau ist wie bei  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  sehr komplex. Es wird eine Art Zersetzung mit mehreren schlecht aufgelösten Schritten beobachtet, der Gesamtmassenverlust beträgt 22.8 % (Abb. 4.6.7). In dem braunen Rückstand konnten im Pulverdiffraktogramm kristallines  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  und eine unbekannte Substanz nachgewiesen werden (Abb. 4.6.8). Eine CHN-Analyse des DTA-Abbauproduktes ergab einen Anteil von  $< 0.7$  %. Die ersten beiden Zersetzungsstufen erfolgen zwischen Raumtemperatur und  $160^\circ\text{C}$  bzw. zwischen  $160^\circ$  und ca.  $280^\circ\text{C}$ . Beide Stufen sind jeweils mit einem Massenverlust von 3.5 % verbunden. Die dritte Stufe mit einem Massenverlust von 8.0 % beginnt bei ca.  $280^\circ\text{C}$  und endet bei ungefähr  $410^\circ\text{C}$ . Die letzte Stufe geht bis  $600^\circ\text{C}$ , mit einem

Massenverlust von 7.8%. Die Zersetzungsreaktionen werden von insgesamt 4 endothermen Ereignissen bei Peak-Temperaturen ( $T_P$ ) von 224, 330, 471 und 540°C begleitet. Die schleichende thermische Zersetzung von  $(en)_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$  ergibt keine weiteren Erkenntnisse zur Zusammensetzung und kann die unbefriedigende Situation aus der Strukturverfeinerung wiederum nicht wesentlich verbessern.

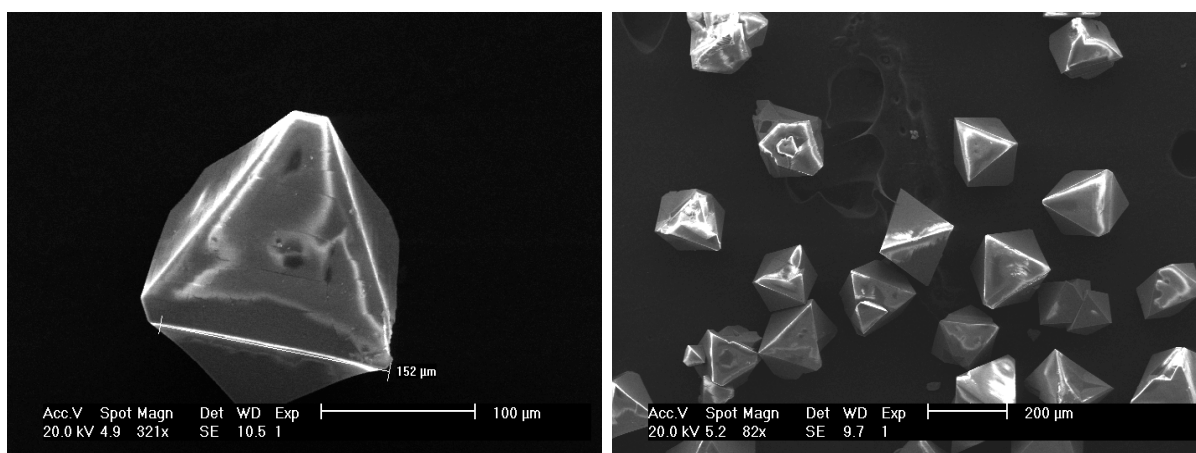


**Abb. 4.6.8:** Pulverdiffraktogramm des DTA-Abbauproduktes mit Zuordnung der Reflexe (die mit einem Sternchen markierten Reflexe konnten nicht zugeordnet werden).

## 4.7 Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$

### 4.7.1 Kristallstruktur von $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$

Bei der hydrothermalen Umsetzung von 2 mmol Ge (146 mg) 4 mmol  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (468 mg) und 4 mmol S (128 mg) in 4 ml einer 75%igen wässrigen 1(2-Aminoethyl)-Piperazinslösung (aep) wurden nach 7 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von  $170^\circ\text{C}$  schwarze oktaedrische Kristalle erhalten (Abb. 4.7.1). Die Ausbeute betrug ca. 60% bezogen auf Ge, die Verbindung ist an Luft und in Wasser stabil. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse, thermischer Analyse und CHNS-Analyse zu  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$  bestimmt.



**Abb. 4.7.1:** SEM-Bilder ausgesuchter Kristalle von  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ .

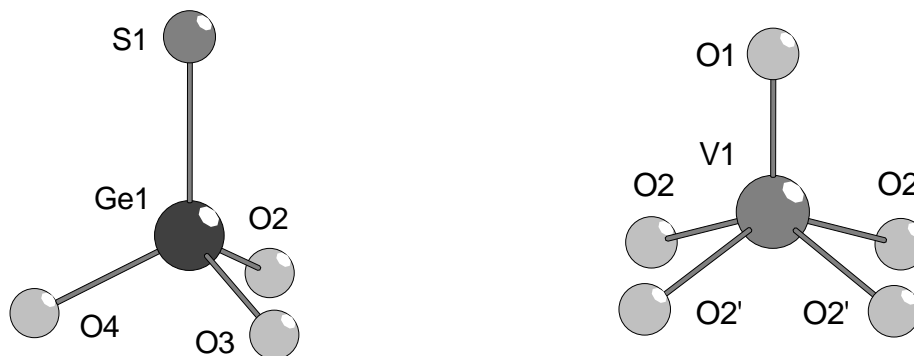
Die Verbindung kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen tetragonalen Raumgruppe I-42m (Int. Tables Nr. 121) mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle,  $a = 14.5355(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.688(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 4793.5(10) \text{ \AA}^3$ , Flack-x-parameter: 0.00(5). Mit EDX ergab sich ein Ge:V:S-Verhältnis von 1:1.8:1.2, dies entspricht in etwa dem Verhältnis von 1:1.8:1 der Summenformel.

In Tabelle 4.7.1 sind ausgewählte Daten und Ergebnisse der Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$  zusammengefaßt. Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten und Geometrieparameter sind im Meßprotokoll im Anhang (Kapitel 8.3.7, S. 151) zu finden .

**Tab. 4.7.1:** Ausgewählte Details zur Datensammlung und Ergebnisse der Strukturverfeinerung von  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ .

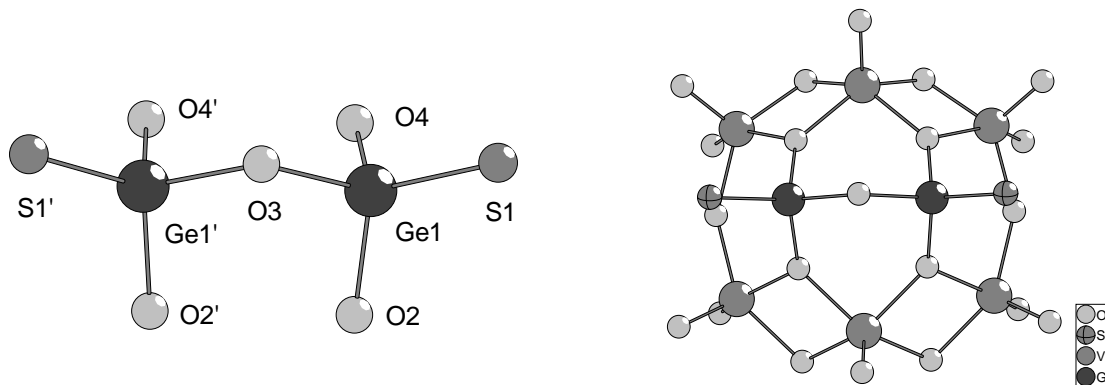
Kristall	$(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$
a [Å]	14.5355(15)
c [Å]	22.688(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	4793.5(10)
T [K]	293
gemessene. Reflexe	4747
unabhängige Reflexe	2151
R <sub>int</sub>	0.0232
R <sub>1</sub> (4σ(F <sub>0</sub> ))	0.0468
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.1434
Δρ e/Å <sup>3</sup>	2.894 / -0.667
Goodness of Fit	1.122

Die Struktur von  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$  wird von dreifach protonierten 1(2-Aminoethyl)-Piperazin Molekülen und von  $[\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8]^{12-}$ -Clustern aufgebaut. Die Verbindung repräsentiert das erste gemischte oxothio-Germaniumvanadat. Die asymmetrische Einheit enthält vier V-Atome, ein Ge-Atom, ein S-Atom, acht O-Atome, drei N- und sechs C-Atome, die sich alle in allgemeiner Lage befinden. Das Ge-Atom ist von drei O-Atomen und einem S-Atom umgeben und bildet einen leicht verzerrten  $\text{GeO}_3\text{S}$ -Tetraeder (Abb. 4.7.2). Der Ge-S-Abstand beträgt 2.103(3) Å und die Ge-O-Bindungslängen liegen zwischen 1.786(5) und 1.809(4) Å. Die O-Ge-O-Winkel betragen 103.4(3) und 104.0(3)° und die O-Ge-S-Winkel variieren von 112.0(3) bis 117.12(19)°. Die Werte für die Bindungslängen und -winkel stimmen mit Literaturwerten für Germanate [10-24] und Thiogermanate überein [104-108]. Die V-Atome sind von fünf O-Atomen umgeben und bilden leicht verzerrte quadratische Pyramiden mit V-O-Bindungslängen zwischen 1.925(5) und 1.998(5) Å in der Grundebene der Pyramide und 1.592(11) bis 1.620(8) zu dem apikalen O-Atom der Pyramide (Abb. 4.7.2). Die O-V-O-Winkel liegen zwischen 76.5(3) und 149.9(3)°. Die Werte stimmen mit Literaturdaten für Vanadate mit quadratischen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden überein [53-57].



**Abb. 4.7.2:** Primäre  $\text{GeO}_3\text{S}$ - und  $\text{VO}_5$ -Baueinheiten in  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ .

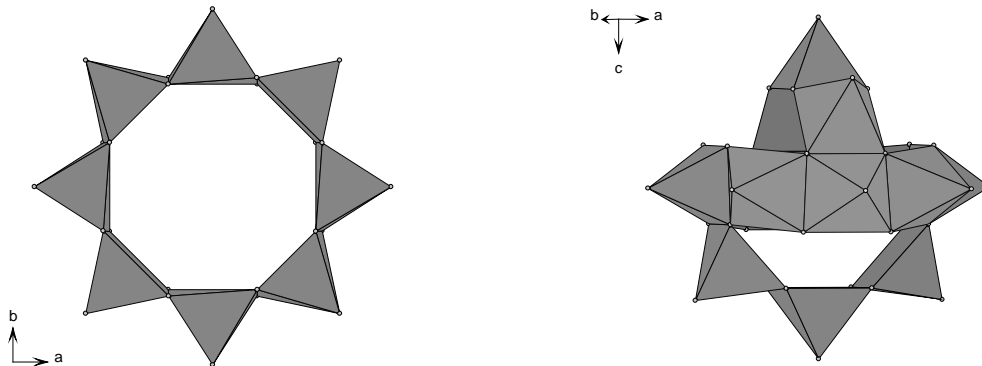
Jeder  $\text{GeO}_3\text{S}$ -Tetraeder ist über eine gemeinsame Ecke mit einem weiteren  $\text{GeO}_3\text{S}$ -Tetraeder verknüpft und bildet eine  $\text{Ge}_2\text{O}_5\text{S}_2$ -Einheit (Abb. 4.7.3, links). Diese  $\text{Ge}_2\text{O}_5\text{S}_2$ -Einheit ist über gemeinsame Ecken mit insgesamt sechs  $\text{VO}_5$ -Pyramiden über gemeinsame Ecken verknüpft. Die  $\text{VO}_5$ -Einheiten (V(1), V(2), V(4)) sind untereinander mit jeweils zwei weiteren  $\text{VO}_5$ -Pyramiden über gemeinsame Kanten verbunden und schließen die  $\text{Ge}_2\text{O}_5\text{S}_2$ -Einheit ein (Abb. 4.7.3, rechts).



**Abb. 4.7.3:** Links:  $\text{Ge}_2\text{O}_5\text{S}_2$ -Einheit, rechts: Umgebung der  $\text{Ge}_2\text{O}_5\text{S}_2$ -Einheit im  $[\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8]^{12-}$ -Cluster.

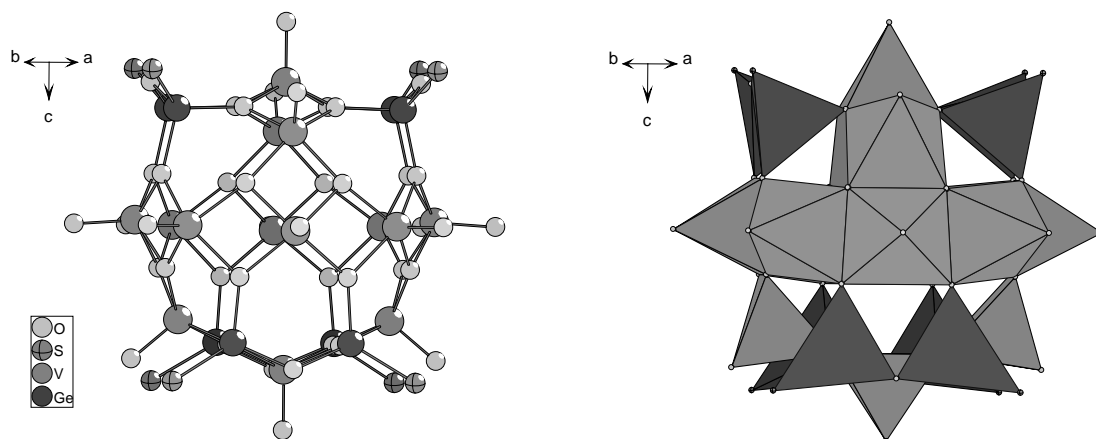
Eine Ausnahme bildet die V(3) $\text{O}_5$ -Pyramide, die mit insgesamt drei weiteren  $\text{VO}_5$ -Einheiten verknüpft ist. Durch dieses Verknüpfungsmuster entsteht in der „Äquatorebene“ des Clusters ein Ring aus acht  $\text{VO}_5$ -Einheiten. Dieser Ring ist jeweils oberhalb und unterhalb der „Äquatorebene“ von einer Kette aus drei  $\text{VO}_5$ -Einheiten

überbrückt. Dabei ist die Kette unterhalb des Ringes um  $90^\circ$  gegen die oben liegende gedreht (Abb. 4.7.4).



**Abb. 4.7.4:** Links: Achtgliedriger Ring in der „Äquatorebene“ des  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$  Clusters; rechts: Überbrückung des Ringes mit zwei Ketten, die aus jeweils drei  $VO_5$ -Einheiten bestehen.

Dadurch entsteht ein Ring mit zwei Henkeln. In dem verbleibendem Platz zwischen den Henkeln und dem Ring sind vier  $Ge_2O_5S_2$ -Einheiten eingebaut und bilden so den vollständigen sphärischen  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$ -Cluster (Abb. 4.7.5).



**Abb. 4.7.5:** Links: Vollständiger  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$ -Cluster, rechts: Polyederdarstellung des Clusters.

Der Cluster kann als eine hohle Ge-V-Chalcogenid-Hülse angesehen werden, bei der die Spitzen der  $\text{GeO}_3\text{S}$ -Tetraeder und der  $\text{VO}_5$ -Pyramiden nach außen zeigen. Der Durchmesser des Clusters beträgt  $7.581 \text{ \AA}$  (gemessen von Koordinate zu Koordinate O(4)-O(6)). Die Oxidationsstufe der V-Atome wurde mit der Valence-Bond-Methode (BVS) berechnet [97,98]. Der durchschnittliche Wert von 4.1 rechtfertigt die Zuweisung der Oxidationsstufe  $\text{V}^{\text{IV}}$ . Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.7.2 aufgeführt.

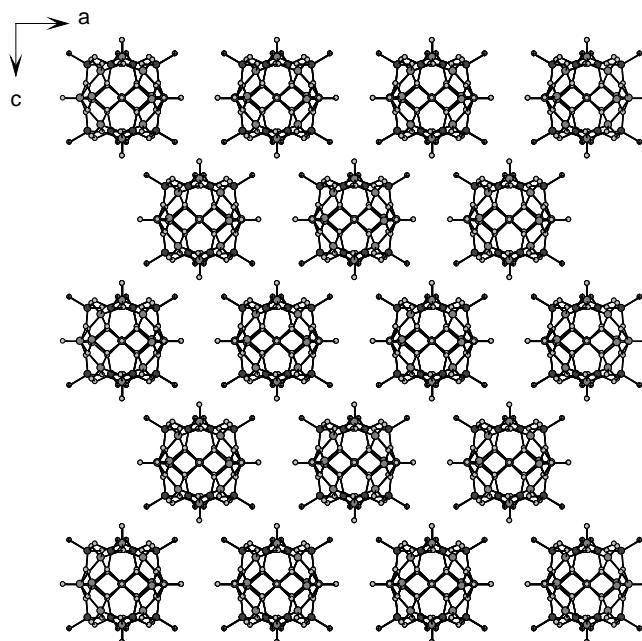
**Tab. 4.7.2:** Ergebnisse der Berechnung der Oxidationsstufe von V in  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$  nach der BVS-Methode.

	Valenz
V(1)	4.12
V(2)	4.05
V(3)	4.06
V(4)	4.17
Mittelwert	4.10

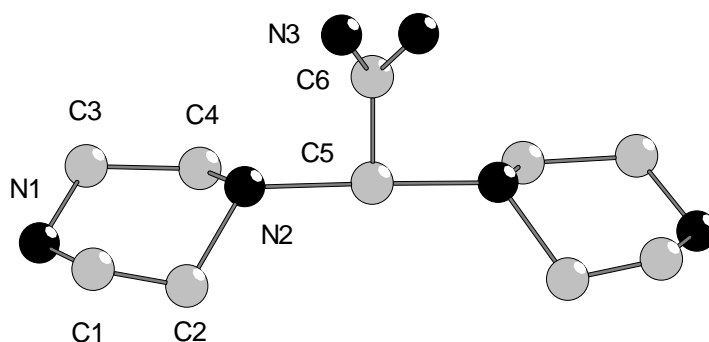
Die Ergebnisse ergeben sich aus der Gleichung:  $\sum_i (d(\text{V-O}_i)/1.78)^{-5.15}$

Die Cluster liegen isoliert vor und sind wie in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung in einer AB-Abfolge entlang der kristallographischen Achsen gestapelt (Abb. 4.7.6). Dabei sind alle Cluster in den A- und B-Schichten gleich orientiert. Die Ladungskompensation erfolgt über die dreifach protonierten 1-(2-Aminoethyl)Piperazinium-Kationen, die bei der Einkristallstrukturanalyse zwischen den Clustern lokalisiert werden konnten. Das Kation ist aber fehlgeordnet. Entlang der Atome C(5) und C(6) verläuft eine Spiegelebene und das Molekül erscheint symmetrieeingebunden doppelt (Abb. 4.7.7). Eine Strukturlösung in der symmetrieniedrigeren Raumgruppe I-4 führte nicht zur Aufhebung der Fehlordnung. Eine Überprüfung der Daten mit der Adsymm-Funktion im Programm Platon ergab keine Hinweise auf zusätzliche Symmetrieelemente oder eine andere Raumgruppe [102,103]. Die C-C- und C-N-Bindungen liegen zwischen  $1.28(4)$  und  $1.52(4) \text{ \AA}$  bzw.  $1.35(3)$  und  $1.64(3) \text{ \AA}$  und weichen stark von Literaturwerten ab (C-C:  $1.54 \text{ \AA}$ , C-N:  $1.47 \text{ \AA}$ ) [109]. Auch die C-N-C- und C-C-N-Winkel weichen stark vom idealen

Tetraederwinkel ab (C-N-C: 106.0(19) bis 120.1(17), C-C-N: 91.4(12) bis 124.0(18)). Die Abweichung sind wahrscheinlich auf die Fehlordnung zurückzuführen.



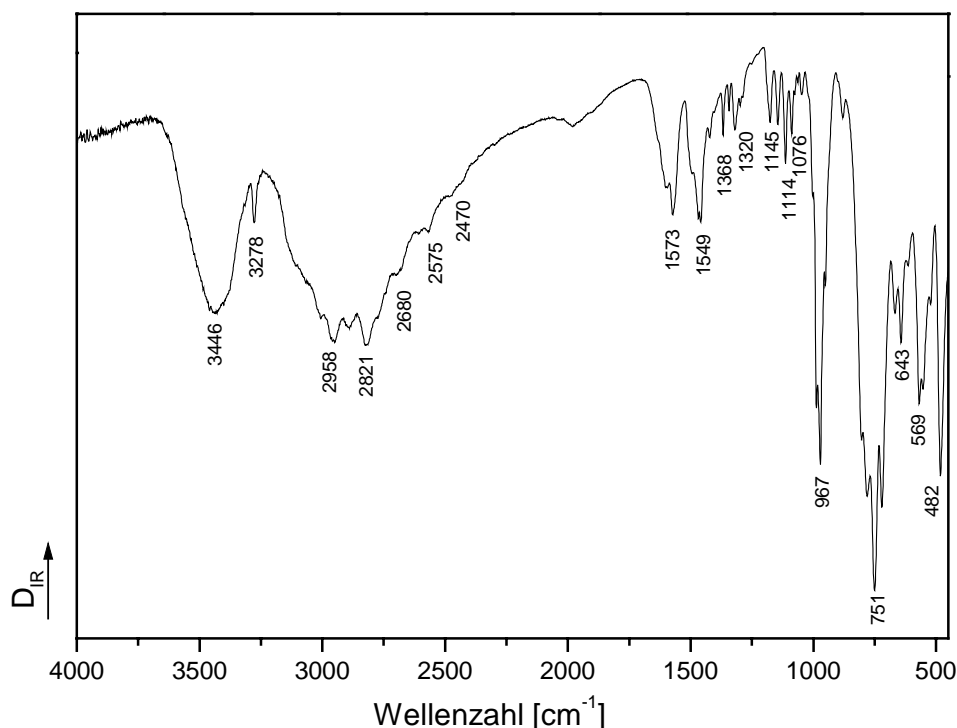
**Abb. 4.7.6:** Stapelung der  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$ -Cluster entlang der a- und c-Achse in einer AB Abfolge.



**Abb. 4.7.7:** 1-(2-Aminoethyl)piperazinium-Kation. Entlang der Atome C(5) und C(6) verläuft eine Spiegelebene und das Molekül erscheint symmetriebedingt verdoppelt (Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet).



### 4.7.2 Spektroskopische Untersuchungen



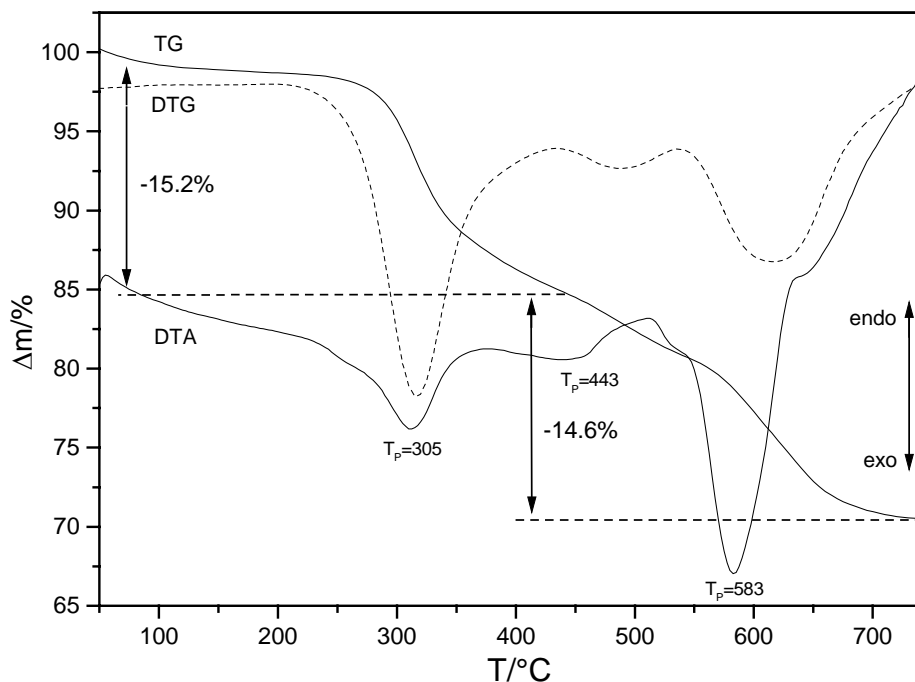
**Abb. 4.7.8:** MIR-Spektrum von  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ .

Im MIR-Spektrum treten die Banden des protonierten 1-(2-Aminoethyl)piperazin auf (Abb. 4.7.8). Im Bereich von  $3446$  bis  $3278\text{ cm}^{-1}$  werden die Valenzschwingungen der NH- und  $\text{NH}_2$ -Funktionen gefunden. Von  $2958$  bis  $2821\text{ cm}^{-1}$  werden die CH-Valenzen der  $\text{CH}_2$ -Funktionen und Schwingungen von  $\text{NCH}_2$ -Gruppen beobachtet, und im Bereich von  $1368$ - $1076\text{ cm}^{-1}$  liegen die C-N-Valenzschwingungen. Die Absorptionen der  $\text{NH}^+$ -Deformationsschwingungen der primären und sekundären Aminfunktionen liegen bei  $1573$  und  $1549\text{ cm}^{-1}$ .

Die Banden im Bereich von  $2680$  bis  $2470\text{ cm}^{-1}$  geben einen zusätzlichen Hinweis darauf, dass das Amin protoniert ist. Sie sind durch Oberschwingungen sehr verbreitert und gehen ineinander über [94,95].

### 4.7.3 Thermische Untersuchungen

39.8 mg von  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$  wurden in einer dynamischen Luft-Atmosphäre (Durchflußrate: 75ml/min) in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel ohne Deckel mit einer Heizrate von 4K/min von Raumtemperatur auf 750°C erhitzt. Die zugeordneten Ereignisse der DTA/TG-Kurven sind in Tabelle 4.7.3 zusammengefaßt.



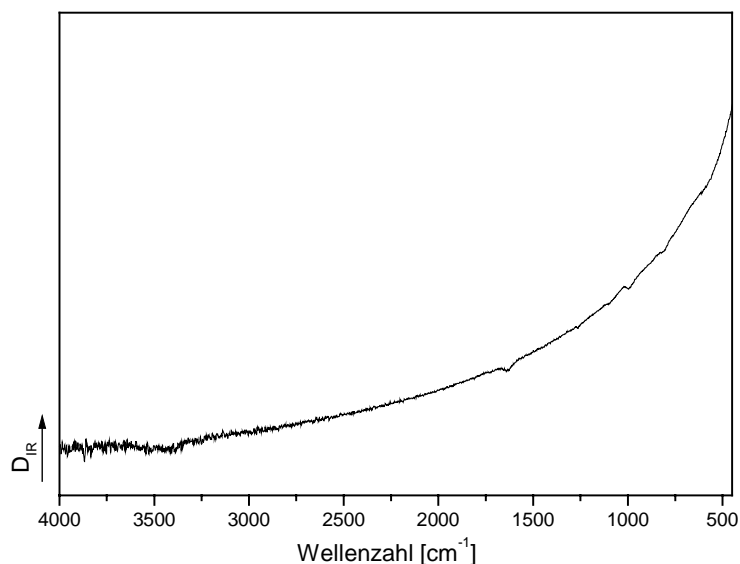
**Abb. 4.7.9:** DTA/TG- und DTG-Kurven von  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ . Angegeben sind die Peaktemperaturen  $T_P$  in °C und die Massenverluste in %.

**Tab. 4.7.3:** Datenübersicht der Thermoanalyse

Ereignis	$\Delta m$ in %	$T_{\text{Peak}}$ in °C
1	15.2	305
2	14.6	443
3		583

Die Verbindung zersetzt sich in mindestens 2 Schritten mit einem Gesamtmassenverlust von 29.8 % (Abb. 4.7.9). Im Pulverdiffraktogramm des braunen Rückstands konnten kristallines  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{GeO}_2$  identifiziert werden. Eine

CHNS-Analyse des DTA-Abbauproduktes ergab einen Anteil von  $< 0.1\%$  (C: 0.069 %; H: 0.0 %; N: 0.0 %; S: 0.0 %;  $\text{CHNS}_{\text{sum}} = 0.069\%$ ). Der vollständige Verlust des protonierten 1-(2-Aminoethyl)piperazin wird auch durch das MIR-Spektrum dokumentiert (Abb. 4.7.10). Die erste Zersetzungstufe liegt zwischen Raumtemperatur und  $430^\circ\text{C}$  und wird von einem Massenverlust von  $15.2\%$  begleitet. Das zweite thermische Ereignis mit einem Massenverlust von  $14.6\%$  beginnt bei  $430^\circ\text{C}$  und endet bei  $725^\circ\text{C}$ . Die DTG-Kurve belegt, dass es sich um zwei schlecht aufgelöste Ereignisse handelt, wobei das erste Ereignis zwischen  $430$  und  $538^\circ\text{C}$  liegt ( $\Delta m_{\text{exp}} = 4.0\%$ ) und das zweite zwischen  $538$  und  $725^\circ\text{C}$  auftritt ( $\Delta m_{\text{exp}} = 10.6\%$ ). Die exothermen Ereignisse in der DTA-Kurve ( $T_P = 305, 443$  und  $583^\circ\text{C}$ ) lassen sich den zwei bzw. drei Stufen zuordnen, wie durch den Vergleich der DTG- mit der TG- und DTA-Kurve deutlich wird. Der experimentelle Gesamtmassenverlust von  $\Delta m_{\text{exp}} = 29.8\%$  stimmt gut mit dem Verlust des organischen Kations ( $\Delta m_{\text{theo}} = 19.4\%$ ) und des Schwefels ( $\Delta m_{\text{theo}} = 9.4\%$ ) überein. In weiteren DTA-TG-Experimenten wurde der Aufheizprozeß nach der ersten Stufe bei  $430^\circ\text{C}$  abgebrochen. Die Untersuchung des Zwischenproduktes mit dem Pulverdiffraktometer zeigte eine röntgenamorphe Probe und gibt einen Hinweis darauf, dass die Struktur zerstört ist.

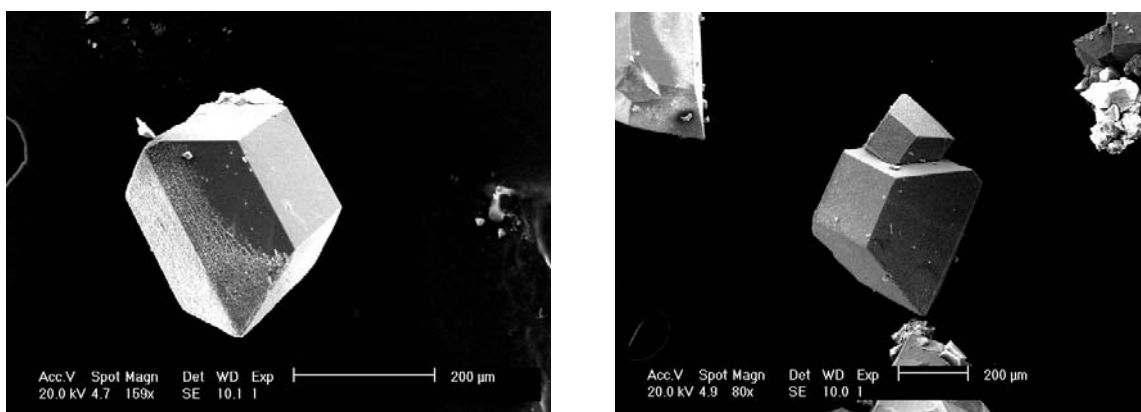


**Abb. 4.7.10:** MIR-Spektrum des DTA/TG-Abbauproduktes nach  $750^\circ\text{C}$ .

## 4.8 Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

### 4.8.1 Kristallstruktur von $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Bei der hydrothermalen Umsetzung von 2 mmol Ge (146 mg), 4 mmol  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (468 mg) und 4 mmol S (128 mg) in 4 ml einer 50%igen wässrigen Diethylentriaminlösung (dien) wurden nach 7 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von  $160^\circ\text{C}$  schwarze abgestumpfte oktaedrische Kristalle erhalten (Abb. 4.8.1). Die Ausbeute betrug ca. 60% bezogen auf Ge, die Verbindung ist an Luft und in Wasser stabil. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse, Thermoanalytik und CHNS-Analyse zu  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bestimmt.



**Abb. 4.8.1:** SEM-Bilder ausgesuchter Kristalle von  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Die Verbindung kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen tetragonalen Raumgruppe P-42c (Int. Tables Nr. 112) mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle,  $a = 14.2358(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.142(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 4689.9(5) \text{ \AA}^3$ , Flack-x-parameter = 0.01(2). Das Ge:V:S-Verhältnis wurde mit EDX zu 1:1.8:1.2 bestimmt.

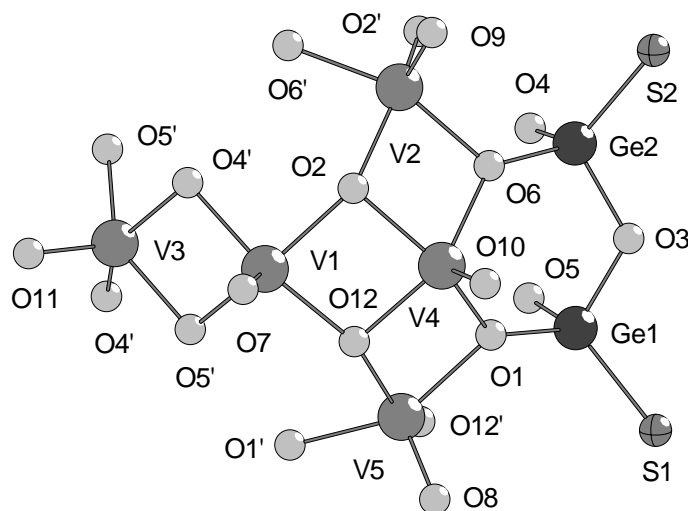
In Tabelle 4.8.1 sind ausgewählte Daten zur Datensammlung und Ergebnisse der Strukturverfeinerung von  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zusammengefasst. Details zur Einkristallstrukturanalyse, Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten und Geometrieparameter sind im zugehörigen Meßprotokoll im Anhang (Kapitel 8.3.8, S. 158) zu finden.

**Tab. 4.8.1:** Ausgewählte Details zur Datensammlung und Ergebnisse der Strukturverfeinerung von  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Kristall	$(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
a [Å]	14.2358(8)
c [Å]	23.142(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	4689.9(5)
T [K]	293
gemessene. Reflexe	10977
unabhängige Reflexe	4500
R <sub>int</sub>	0.0478
R <sub>1</sub> (4σ(F <sub>0</sub> ))	0.0528
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.1494
Δρ e/Å <sup>3</sup>	1.412 / -0.578
Goodness of Fit	1.000

Die Struktur von  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wird von dreifach protoniertem dien,  $[\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8]^{12-}$ -Clustern und Wasser gebildet. Die Verbindung repräsentiert zusammen mit  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$  die ersten gemischten oxothio-Germaniumvanadatcluster. Beide Verbindungen besitzen strukturell sehr ähnliche  $[\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8]^{12-}$ -Cluster, welche aus den gleichen primären Baueinheiten gebildet werden. Die asymmetrische Einheit enthält 5 V-, 2 Ge-, 2 S-, 12 O-, 3 N- und 4 C-Atome, die sich alle in allgemeiner Lage befinden. Die primären Baueinheiten sind  $\text{GeO}_3\text{S}$ -Tetraeder und quadratische  $\text{VO}_5$ -Pyramiden (Abb. 4.8.2). Die beiden unabhängigen Ge-Atome sind von drei O-Atomen und einem S-Atom umgeben und bilden leicht verzerrte  $\text{GeO}_3\text{S}$ -Tetraeder (Abb. 4.8.2). Die Ge-S-Abstände (2.096(3)-2.122(3) Å, die Ge-O-Bindungslängen (1.727(13)-1.792(5) Å), die O-Ge-O-Winkel (103.3(3)-105.1(3)°) und die O-Ge-S-Winkel (110.5(2)-116.3(2)°) stimmen mit Werten für Germanate und Thiogermanate überein und liegen im gleichen Bereich wie in  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$  [10-24,104-108]. Die V-Atome sind von fünf O-Atomen umgeben und bilden leicht verzerrte quadratische Pyramiden mit V-O-Abständen zwischen 1.914(5) und 1.992(5) Å in der Grundebene der Pyramide und V-O-Bindungen von 1.594(6) bis 1.616(6) zu dem apikalen O-Atom (Abb. 4.8.2). Die O-V-

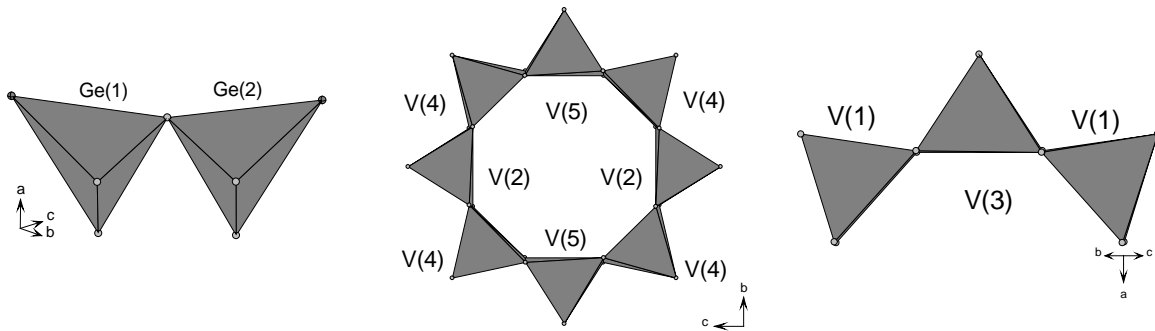
O-Winkel (77.0(2) und 148.7(4)°) und die V-O-Abstände stimmen mit Literaturdaten für Vanadate mit VO<sub>5</sub>-Pyramiden überein [53-57].



**Abb. 4.8.2:** Asymmetrische Einheit in (dien-H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>V<sub>14</sub>Ge<sub>8</sub>O<sub>42</sub>S<sub>8</sub> · 5H<sub>2</sub>O  
(Symmetrieeerzeugte Atome sind mit einem Strich markiert).

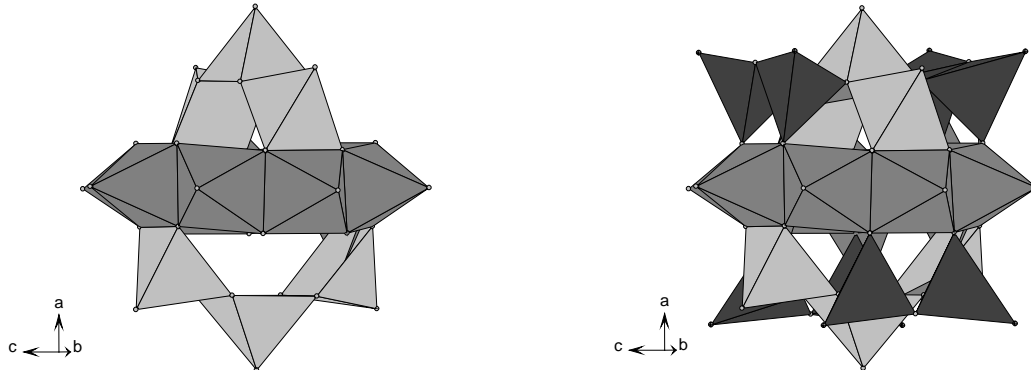
Wie in (aep-H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>V<sub>14</sub>Ge<sub>8</sub>O<sub>42</sub>S<sub>8</sub> ist jeder GeO<sub>3</sub>S-Tetraeder über eine gemeinsame Ecke mit einem weiteren GeO<sub>3</sub>S-Tetraeder verknüpft und bildet eine Ge<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>-Einheit (Abb. 4.8.3, links). Jede Ge<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>-Einheit ist über gemeinsame Ecken mit insgesamt sechs VO<sub>5</sub>-Pyramiden verknüpft.

In der „Äquatorebene“ des Clusters bilden vier V(4)O<sub>5</sub>- sowie je zwei V(2)O<sub>5</sub>- und V(5)O<sub>5</sub>-Pyramiden einen V<sub>8</sub>O<sub>24</sub>-Ring. Die VO<sub>5</sub>-Einheiten sind über je zwei gemeinsame Kanten miteinander verbunden (Abb. 4.8.3, mitte). Oberhalb und unterhalb des Ringes befinden sich zwei Ketten, die aus zwei V(1)O<sub>5</sub>-Einheiten und einer V(3)O<sub>5</sub>-Einheit aufgebaut sind (Abb. 4.8.3, rechts). Jeder Cluster enthält vier Ge<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>-Einheiten, einen V<sub>8</sub>O<sub>24</sub>-Ring und zwei V<sub>3</sub>O<sub>11</sub>-Ketten, die als sekundäre Baueinheiten betrachtet werden können. Über die V(4)O<sub>5</sub>-Pyramiden des Ringes sind die V(1)O<sub>5</sub>-Einheiten der Ketten über gemeinsame Kanten verknüpft. Dabei ist eine Kette unterhalb und die zweite oberhalb des Ringes aufgespannt (Abb. 4.8.4). Die Kette unterhalb des Ringes ist um 90° gegen die oben liegende gedreht (Abb. 4.8.4, links).



**Abb. 4.8.3:** Sekundäre Baueinheiten des  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$ -Clusters; links:  $Ge_2O_5S_2$ -Einheit, mitte:  $V_8O_{24}$ -Ring, rechts:  $V_3O_{11}$ -Kette.

Wie in der aep-Verbindung wird ein Ring mit zwei Henkeln gebildet (Abb. 4.8.4, links) und zwischen den Henkeln und dem Ring sind die vier  $Ge_2O_5S_2$ -Einheiten über gemeinsame Ecken zu den  $VO_5$ -Pyramiden eingebaut und bilden so den vollständigen sphärischen  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$ -Cluster (Abb. 4.8.4, rechts).



**Abb. 4.8.4:** Verknüpfung der sekundären Baueinheiten des  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$ -Clusters ( $Ge_2O_5S_2$ -Einheiten: dunkelgrau,  $V_8O_{24}$ -Ring: grau,  $V_3O_{11}$ -Ketten: hellgrau).

Die Spitzen der  $GeO_3S$ -Tetraeder und der  $VO_5$ -Pyramiden zeigen nach außen. Im Inneren des Clusters konnte keine signifikante Elektronendichte lokalisiert werden. Der Durchmesser des Clusters beträgt  $7.53 \text{ \AA}$  (gemessen von Koordinate O(2)-O(6)). Die Oxidationsstufe der V-Atome wurde mit der BVS-Methode berechnet [97,98]. Der durchschnittliche Wert von 4.1 pro unabhängigem V-Atom

rechtfertigt die Zuweisung der Oxidationsstufe  $V^{IV}$ . Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.8.2 aufgeführt.

**Tab. 4.8.2:** Ergebnisse zur Berechnung der Oxidationsstufe von V in  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nach der BVS-Methode.

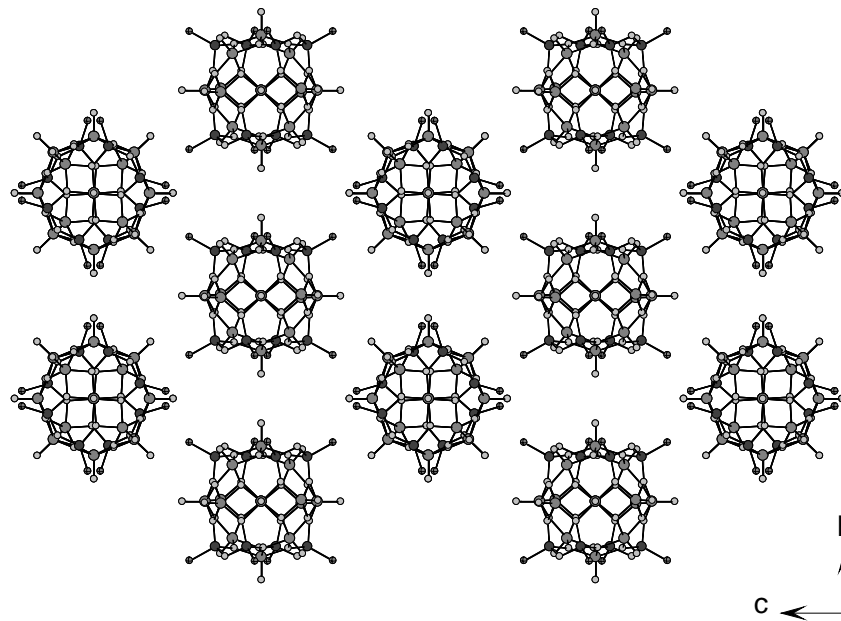
	Valenz
V(1)	4.05
V(2)	4.13
V(3)	4.07
V(4)	4.24
V(5)	4.05
Mittelwert	4.10

Die Ergebnisse ergeben sich aus der Gleichung:  $\sum_i (d(\text{V-O}_i/1.78))^{-5.15}$

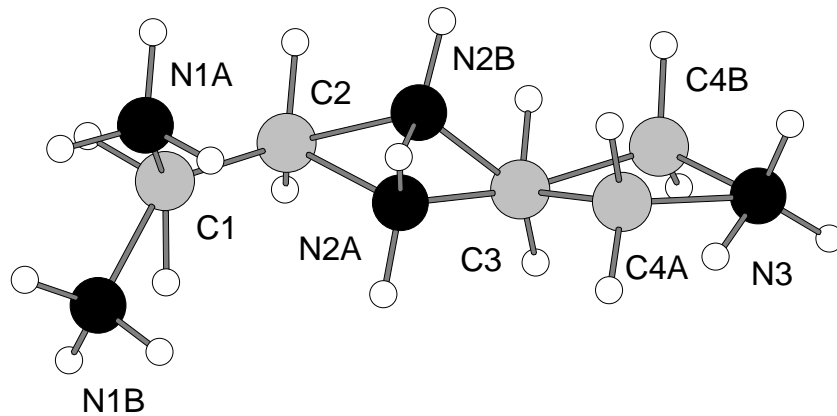
Die Cluster sind wiederum isoliert und wie in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung in einer AB-Abfolge entlang der kristallographischen Achsen angeordnet (Abb. 4.8.5). Die Orientierung der Cluster in den beiden Schichten ist aber nicht gleich. Die Cluster in der A-Schicht sind um  $90^\circ$  gegen die Cluster der B-Schicht gedreht.

Die Ladungskompensation erfolgt über dreifach protonierte dien-Moleküle, die bei der Einkristallstrukturanalyse zwischen den Clustern lokalisiert werden konnten. Die Kationen sind fehlgeordnet und die Struktur wurde daher mit einem Splitmodell verfeinert, mit den Besetzungen: N1A:N1B = 50:50, N2A:N2B = 50:50 und C4A:C4B = 80:20 (Abb. 4.8.6). Die C-N-Abstände betragen im Mittel  $1.43 \text{ \AA}$  und liegen damit im Bereich einer C-N-Einfachbindung (Lit.:  $1.47 \text{ \AA}$ , [109]). Die C-C-Abstände sind mit  $1.45(3)$ - $1.47(2) \text{ \AA}$  etwas kurz, was durch die Fehlordnung verursacht sein könnte (Lit.:  $1.54 \text{ \AA}$ , [109]). Die (C-C-N)-Bindungswinkel liegen zwischen  $106.0(2)$  und  $139.0(2)^\circ$ . Bei der Strukturanalyse konnten keine Hinweise auf das Vorhandensein von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen gefunden werden. Das deutet darauf hin, dass die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle hoch fehlgeordnet sind.



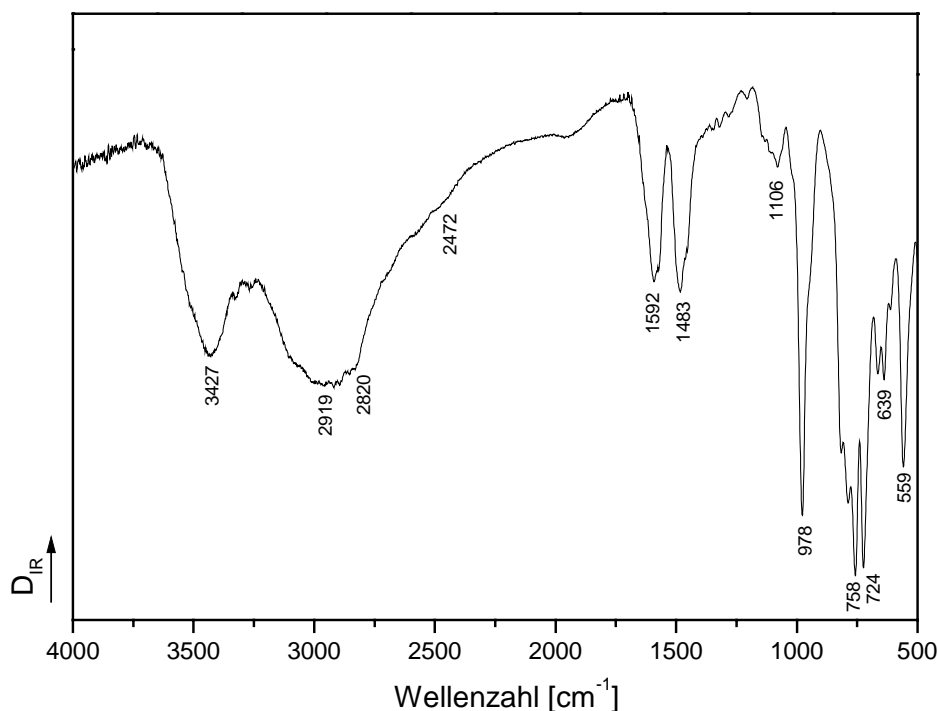


**Abb. 4.8.5:** Stapelung der  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$ -Cluster entlang der b- und c-Achse in einer AB-Abfolge.



**Abb. 4.8.6:** Das  $(dien-H_3)^{3+}$ -Kation mit Atomnummerierung. N1B, N2B und C4B sind die Splitlagen zu N1A, N2A und C4A (Die Atomnummerierung der Wasserstoffatome ist zur besseren Übersicht nicht aufgeführt).

## 4.8.2 Spektroskopische Untersuchungen



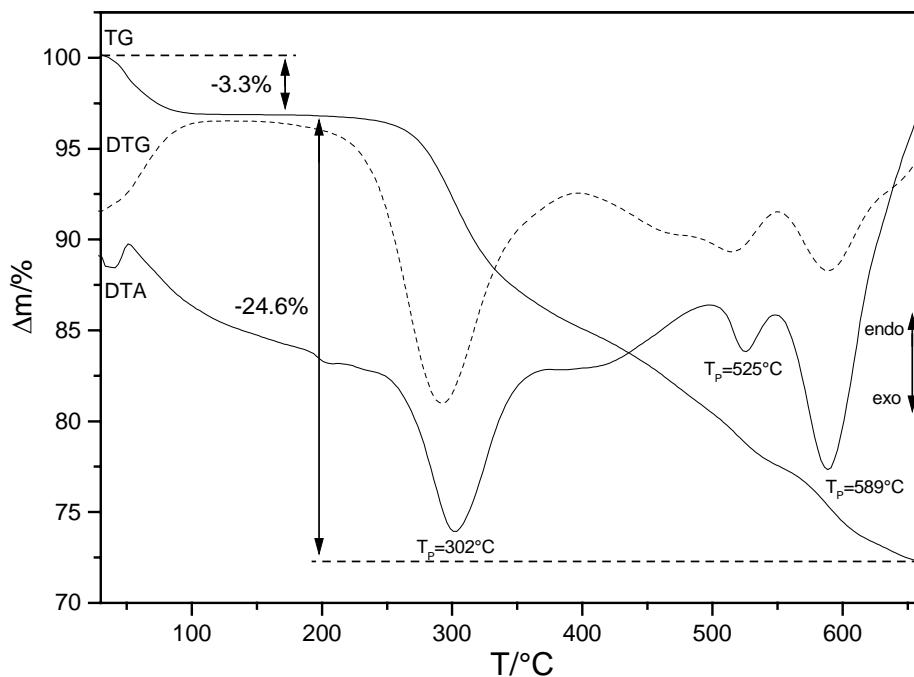
**Abb. 4.8.7:** MIR-Spektrum von  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Im MIR-Spektrum treten die Banden von protoniertem  $(\text{dien-H}_3)^{3+}$  auf (Abb. 4.8.7). Die sehr intensive breite Bande im Bereich von  $3427 \text{ cm}^{-1}$  gibt einen Hinweis auf die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$ . Von  $2919$  bis  $2820 \text{ cm}^{-1}$  werden die CH-Valenzen der  $\text{CH}_2$ -Funktionen und Schwingungen von  $\text{NCH}_2$ -Gruppen beobachtet. Bei etwa  $1106 \text{ cm}^{-1}$  liegen die C-N-Valenzschwingungen. Die zwei intensiven Absorptionen bei  $1592$  und  $1483 \text{ cm}^{-1}$  weisen auf  $\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+$ -Deformationsschwingungen hin und sind ein deutlicher Hinweis auf die Protonierung desamins.

Auch die ausgeprägte Schulter im Bereich von  $2472 \text{ cm}^{-1}$  lässt darauf schließen, dass das Amin in der Verbindung protoniert ist. Durch die Anwesenheit von Oberschwingungen ist sie sehr breit und geht in die Schwingung bei  $2820 \text{ cm}^{-1}$  über [94,95].

### 4.8.3 Thermische Untersuchungen

49.7 mg von  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden in einer dynamischen Luft-Atmosphäre (Durchflußrate: 75ml/min) in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel ohne Deckel mit einer Heizrate von 4K/min von Raumtemperatur auf 660°C erhitzt. Die zugeordneten Ereignisse aus den DTA/TG-Kurven sind in Tabelle 4.8.3 zusammengefaßt.



**Abb. 4.8.8:** DTA/TG- und DTG-Kurven von  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Angegeben sind die Peaktemperaturen  $T_P$  in °C und die Massenverluste in %.

**Tab. 4.8.3:** Datenübersicht der Thermoanalyse

Ereignis	$\Delta m$ in %	$T_{\text{Peak}}$ in °C
1	3.3	302
2	24.6	525
3		589

Die Verbindung zersetzt sich in mindestens 2 Schritten mit einem Gesamtmassenverlust von 27.9 % (Abb. 4.8.8). In dem braunen Rückstand konnten im Pulverdiffraktogramm kristallines  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{GeO}_2$  identifiziert werden. Eine CHNS-

Analyse des DTA-Abbauproduktes ergab einen Anteil von  $\text{CHNS}_{\text{sum}} = 1.058\%$  (C: 0.484 %; H: 0.042 %; N: 0.173 %; S: 0.359 %). Im MIR-Spektrum des Abbauproduktes konnten keine C-N-, N-H- und C-H-Banden mehr gefunden werden. Die erste Zersetzungsstufe liegt zwischen Raumtemperatur und 180°C und wird von einem Massenverlust von 3.3 % begleitet (Abb. 4.8.8). In weiteren DTA-TG-Experimenten wurde der Aufheizprozeß nach der ersten Stufe bei 180°C abgebrochen. CHNS-Analysen des Zwischenproduktes ergaben einen Verlust von  $\text{CHNS} < 0.1\%$ . Mit gekoppelten DTA-TG-MS-Messungen konnte die Emission von  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) in der ersten Stufe nachgewiesen werden. Die Lagerung des entwässerten Zwischenproduktes in einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre und anschließende Wiederholung des DTA-TG-Experimentes ergab erneut einen Massenverlust zwischen Raumtemperatur und 180°C. Der Massenverlust  $\Delta m_{\text{exp}} = 3.3\%$  entspricht einem Wassergehalt von fünf Molekülen Wasser ( $\Delta m_{\text{theo}} = 3.32\%$ ). Das zweite thermische Ereignis mit einem Massenverlust von 24.6 % beginnt bei 180°C und endet bei 660°C. Die DTG-Kurve deutet darauf hin, dass die thermische Zersetzung aus 4 schlecht aufgelösten Teilereignissen besteht und weist auf eine komplizierte schleichende Zersetzung hin. Die exothermen Ereignisse in der DTA-Kurve ( $T_P = 302, 525$  und  $589^\circ\text{C}$ ) lassen sich den schlecht aufgelösten Stufen zuordnen. Der experimentelle Massenverlust  $\Delta m_{\text{exp}} = 24.6\%$  stimmt gut mit dem Verlust des organischen Kations ( $\Delta m_{\text{theo}} = 16.1\%$ ) und des Schwefels ( $\Delta m_{\text{theo}} = 9.7\%$ ) überein.

## 5. Zusammenfassung

Die Ziele dieser Arbeit bestanden darin, unter solvothermalen Bedingungen neue Indium- und Germaniumchalkogenide darzustellen und anschließend umfassend mit thermischen, spektroskopischen und röntgenographischen Methoden zu charakterisieren. Im Rahmen der Doktorarbeit konnten insgesamt acht neue Verbindungen dargestellt werden: zwei gemischte In-Ge-Verbindungen auf oxidischer und eine auf sulfidischer Basis, durch den Einsatz von Vanadium wurden eine gemischte In-O-V-Verbindung, zwei gemischte Ge-O-V-Verbindungen und zwei gemischte S-Ge-O-V-Verbindungen dargestellt.

In  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$  wird eine dreidimensionale Netzwerkstruktur gefunden (Kapitel 4.1). Es stellt die erste gemischte In-O-Ge-Verbindung dar, die unter solvothermalen Bedingungen dargestellt wurde. Die strukturellen Baueinheiten bilden kantenverknüpfte  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder und  $\text{InO}_4\text{N}_2$ -Oktaeder. Die en-Moleküle sind an die In-Atome koordiniert. Jeweils zwei symmetrieäquivalente  $\text{InO}_4\text{N}_2$ -Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante zu einer  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_2$ -Einheit verknüpft. Die  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder bilden Germanatschichten, die über  $\text{In}_2\text{O}_6\text{N}_2$ -Säulen miteinander verknüpft sind. Drei Arten von Kanälen durchziehen die Struktur, die aber von den en-Molekülen blockiert werden.

Die zweite Verbindung stellt das gemischte In-Ge-Oxid mit der Formel  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dar (Kapitel 4.2). Die in Form farbloser rechteckiger Plättchen oder Rauten kristallisierende Substanz konnte trotz zahlreicher Variation der verschiedenen Reaktionsparameter nicht in ausreichender Größe und Qualität für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung konnte in guten Ausbeuten dargestellt werden, war jedoch geringfügig mit  $\text{In}(\text{OH})_3$  verunreinigt. Die systematisch durchgeführten Synthesen ergaben weitere Einblicke in das chemische Verhalten des In – O – Ge – 1,2-DAP – Systems. Die Zielverbindung  $\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_9(1,2\text{-DAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wird bei einer Aminkonzentration von 20 – 80 % gebildet und entsteht bei einer Konzentration von 33 % Amingehalt in einem weiten Temperaturbereich von 100 bis 170°C.

Die neue Verbindung  $(\text{DEA-H})_2(\text{DEA})_{0,25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$  kristallisiert in Form farbloser Oktaeder (Kapitel 4.3). Die primären Baueinheiten bilden  $(\text{In/Ge})\text{S}_4$ -Tetraeder, die über Ecken zu gemischten  $[\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Adamantanclustern verknüpft sind. Die Einkristallstrukturergbnisse und die EDX-Analyse der Verbindung ergaben ein In:Ge

Verhältnis von 1:1, wobei die Metallpositionen statistisch von In und Ge besetzt sind. Die Adamantan-Cluster sind zu einem dreidimensionalen anionischen Netzwerk verbunden. Bei Betrachtung der T2-Adamantaneinheiten als T1-Tetraeder, resultiert eine dem Cristobalit sehr ähnliche Topologie des Netzwerks. Drei Arten von Kanälen durchziehen das dreidimensionale Netzwerk. In den Kanälen befinden sich  $[(C_2H_5)_2NH_2]^+$ -Kationen, die für den Ladungsausgleich sorgen und die Struktur stabilisieren.

Die Verbindung  $[In(en)_3]_2V_{15}O_{36} \cdot 4H_2O$  kristallisiert in Form hexagonaler schwarzer Kristalle (Kapitel 4.4). Die Struktur wird von isolierten oktaedrischen  $[In(en)_3]^{3+}$ -Kationen,  $[V_{15}O_{36}]^{6-}$ -Clustern und Kristallwasser gebildet. Der Cluster wird aus quadratischen  $VO_5$ -Pyramiden aufgebaut, die über gemeinsame Kanten verknüpft sind. Interessanterweise wurden zwei unterschiedliche Zusammensetzungen gefunden, eine mit Chlorid-Ionen und eine ohne Chlorid-Ionen. In der Literatur sind derartige Cluster vom Müller-Typ bisher nur mit  $Cl^-$  oder anderen Ionen in der Clustermittelpunkt dokumentiert. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen, BVS-Berechnungen, thermischer Analysen und EDX-Analysen weisen darauf hin, dass sowohl Kristalle mit  $Cl^-$  als auch ohne  $Cl^-$  vorhanden sind.

Die Verbindungen  $(1,2-DAP)_nGe_6V_{12}O_{66}$  und  $(en)_nGe_6V_{12}O_{66}$  kristallisieren in Form hexagonaler schwarzer Kristalle, die makroskopisch sehr gut ausgebildet erscheinen (Kapitel 4.5 und 4.6). Die Strukturen der Verbindungen konnten gelöst werden. Bei den Strukturverfeinerungen ergaben sich dann jedoch erhebliche Probleme. Bei beiden Substanzen konnten die organischen Kationen nicht lokalisiert werden. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Atome sind aussergewöhnlich groß, was auf eine ausgeprägte Rotationsfehlordnung hindeutet. Die Gütekriterien am Ende der Verfeinerungen sind unbefriedigend, einige geometrische Größen „ungewöhnlich“. Beide Verbindungen enthalten  $Ge_6V_{12}O_{66}$ -Cluster, die jeweils von 6 quadratischen  $GeO_5$ -Pyramiden und 12 ungewöhnlichen  $VO_7$ -Polyedern gebildet werden. MIR-Daten geben Hinweise auf eine Protonierung der Amine. Die mit den CHN-Analysen und thermischer Analyse ermittelten Ammoniumgehalte reichen jedoch nicht aus, die Ladungsneutralität der Verbindungen bei der Zusammensetzung der Cluster von  $Ge_6V_{12}O_{66}$  zu erreichen.

Die Verbindungen  $(aep-H_3)_4V_{14}Ge_8O_{42}S_8$  und  $(dien-H_3)_4V_{14}Ge_8O_{42}S_8 \cdot 5H_2O$  kristallisieren in Form schwarzer oktaedrischer Kristalle (Kapitel 4.7 und 4.8). Beide Verbindungen repräsentieren die ersten gemischten oxothio-

---

Germaniumvanadatcluster  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$ , die aus  $GeO_3S$ -Tetraedern und quadratischen  $VO_5$ -Pyramiden aufgebaut sind. Acht  $VO_5$ -Einheiten bilden in der „Äquatorebene“ des Clusters einen Ring. Über und unter dem Ring sind zwei Ketten aus drei  $VO_5$ -Pyramiden aufgespannt, die jeweils um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind. In die Lücken zwischen Ring und Ketten sind schließlich acht  $GeO_3S$ -Tetraedern eingefügt und bilden den Cluster. Die Cluster liegen isoliert vor und sind wie in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung in einer AB-Abfolge entlang der kristallographischen Achsen gestapelt. Die Struktur der  $[V_{14}Ge_8O_{42}S_8]^{12-}$ -Cluster lässt sich einwandfrei mit guten Gütekriterien verfeinern. Die organischen Kationen konnten lokalisiert und mit Splitmodellen verfeinert werden. Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität von  $(dien-H_3)_4V_{14}Ge_8O_{42}S_8 \cdot 5H_2O$  haben ergeben, dass die Verbindung Kristallwasser enthält, welches bei der Einkristallstrukturbestimmung nicht gefunden werden konnte. Die Wasserabgabe und -aufnahme zwischen Raumtemperatur und  $180^\circ C$  ist vollständig reversibel.

## 6. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Synthesen mit zwei unterschiedlichen Schwerpunktsbereichen durchgeführt. Es wurden einerseits neue Kenntnisse über das Verhalten des In/Ge/O- und des In/Ge/S-Systems unter solvothermalen Bedingungen gewonnen, andererseits wurden Synthesen zur Darstellung und Charakterisierung neuer Indium- und Germaniumchalcogenide mit Vanadium als Übergangsmetall durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente bilden Ausgangspunkte für weitere Untersuchungen.

Nach der erfolgreichen Darstellung von  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$  und von  $(\text{DEA-H})_2(\text{DEA})_{0,25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$  wurden weitere Synthesen zur Darstellung neuer zwei- und dreidimensional vernetzter In-Ge-Chalcogenide durchgeführt. Bei den Synthesen mit  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{GeO}_2$  und 1,2-DAP ergab sich das Problem, geeignete Kristalle für Einkristallstrukturanalysen zu züchten. Die Ergebnisse der Arbeit belegen, dass eine rationale Syntheseplanung und Kristallzucht bei dem derzeitigen Kenntnisstand nicht möglich ist. Bisher wurde als Lösungsmittel Wasser eingesetzt. Die Verwendung anderer polarer Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, wie z.B. Methanol, Glykol oder Glycerin, kann als aussichtsreich angesehen werden, da erste vielversprechende Ergebnisse mit Amin/Glykol erhalten wurden [50-52]. Derartige Untersuchungen sind sehr aufwendig, da diverse Lösungsmittelgemische einzeln untersucht werden müssen.

Bei der Darstellung von gemischten In/Ge/V-Chalcogeniden sind Ansatzpunkte zur Darstellung neuer interessanter Verbindungen vorhanden. Durch den Einsatz anderer Amine und der zusätzlichen Verwendung von Schwefel sollten weitere Clusterverbindungen darstellbar sein. Durch die Verknüpfung dieser Cluster über kovalente Bindungen könnten neue poröse Netzwerke mit größeren Hohlräumen gebildet werden. Diese Verknüpfung würde die Cluster fixieren und eine Fehlordnung minimieren. Die Kenntnis von Verknüpfungsregeln für ausgewählte Polyoxo(thio)metallat-Cluster kann eine enorme Vielfalt von Gerüstarchitekturen mit sehr niedrigen Netzwerkdichten und einer hohen Porosität, mit Porengrößen im Nanobereich, ermöglichen. Durch die Verwendung von Vanadium, mit seiner Flexibilität bei den Oxidationsstufen, können die klassischen Eigenschaften poröser Materialien, wie Ionenaustausch-, Trenn-, und Katalysefähigkeit, mit den optischen und magnetischen Eigenschaften von Nebengruppenelementen verknüpft werden. In



---

den dargestellten Polyoxothiovanadat-Clustern liegt Vanadium in der Oxidationsstufe +IV vor, mit einem  $3d^1$ -Zustand. Derartige Cluster können kollektive magnetische aufweisen. Ein interessantes Forschungsgebiet kann daher die Darstellung von Clusterverbindungen sein, bei denen die Spins der magnetischen Zentren in einer Vorzugsrichtung orientiert sind; der resultierende Cluster könnte als molekularer Magnet agieren.

---

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3467.
- [2] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig **1997**.
- [3] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113.
- [4] A. Tripathi, V. G. Young, G. M. Johnson, C. L. Cahill, J. B. Parise, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 496.
- [5] L. A. Villaescusa, P. S. Wheatley, R. E. Morris, P. Lightfoot, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 820.
- [6] H.-X. Zhang, J. Zhang, S.-T. Zheng, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6595.
- [7] A. W. C. v. d. Berg, G. Baak, H. v. Koningsveld, J. C. Jansen, T. Maschmeyer, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2888.
- [8] C. Cascales, B. Gomez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 677.
- [9] J. Plévert, T. M. Gentz, T. L. Groy, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 714.
- [10] R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hursthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 808.
- [11] H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10569.
- [12] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11204.
- [13] H. Li, M. Eddaoudi, D. A. Richardson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8567.
- [14] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 135.
- [15] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **1998**, 111, 2592.
- [16] Y. Zhou, H. Zhu, Z. Chen, M. Chen, Y. Xu, H. Zhang, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2224.
- [17] H. Li, M. Eddaoudi, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 682.
- [18] C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Chem. Commun.* **2000**, 2145.

- 
- [19] K. Sun, M. S. Dadachov, T. Conradsson, X. Zou, *Acta Crystallogr.* **2000**, C56, 1092.
- [20] M. E. Medina, M. Iglesias, M. A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *Chem. Commun.* **2001**, 2548.
- [21] M. E. Medina, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 594.
- [22] J. Plévert, T. M. Gentz, A. Laine, H. Li, V. G. Young, O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12706.
- [23] L. Beitone, T. Loiseau, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3962.
- [24] T. Conradsson, M. S. Dadachov, X. D. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 41, 183.
- [25] M. S. Dadachov, K. Sun, T. Conradsson, X. Zou, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3820.
- [26] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1505.
- [27] N. N. Julius, A. Choudhury, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **2003**, 170, 124.
- [28] J. Plévert, R. Sanchez-Smith, T. M. Gentz, H. Li, T. L. Groy, O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5954.
- [29] Z. Liu, L. Weng, Z. Chen, D. Zhao, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5960.
- [30] R. J. Francis, A. J. Jacobson, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4676.
- [31] M. Nyman, F. Bonhomme, T. M. Alam, J. B. Parise, G. M. B. Vaughan, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2847.
- [32] T. Whitfield, X. Wang, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3728.
- [33] Y.-M. Chen, E.-B. Wang, B.-Z. Lin, S.-T. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, 519.
- [34] D. Pitzschke, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2001**.
- [35] H. Glaum, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **1990**, 583, 24.
- [36] P. M. Vlasse, J.-C. Massies, B. L. Chamberland, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 627.
- [37] D. H. Gregory, M. T. Weller, *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 134.
- [38] E. V. Antipov, L. N. Lykova, L. M. Kovba, *Koordinats. Khimiya* **1990**, 16, 770.
- [39] R. Dronskowski, H. Mattausch, A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 1397.
- [40] C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1475.

- 
- [41] C. L. Cahill, B. Gugliotta, J. B. Parise, *Chem. Commun.* **1998**, 1715.
- [42] C. L. Cahill, Y. Ko, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 19.
- [43] H. Li, J. Kim, T. L. Groy, M. O`Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4867.
- [44] H. Li, M. Eddaoudi, A. Laine, M. O`Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6096.
- [45] H. Li, A. Laine, M. O`Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*. **1999**, 283, 1145.
- [46] C. Wang, Y. Li, X. Bu, N. Zheng, O. Zivkovic, C.-S. Yang, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11506.
- [47] X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12646.
- [48] W. Su, X. Huang, J. Li, H. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12944.
- [49] H. Li, J. Kim, M. O`Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1863.
- [50] X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6024.
- [51] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4857.
- [52] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, 298, 2366.
- [53] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1060.
- [54] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 927.
- [55] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1720.
- [56] T. Drezen, O. Joubert, M. Ganne, L. Brohan, *J. Solid State Chem.* **1998**, 136, 298.
- [57] T. Drezen, M. Ganne, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 552.
- [58] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3567.
- [59] A. Müller, V. P. Fedin, C. Kuhlmann, H. Bögge, M. Schmidtman, *Chem. Commun.* **1999**, 927.
- [60] A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1347.
- [61] A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, S. Leiding, K. Wittler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1677.
- [62] A. Müller, S. Polarz, S. K. Das, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3439.

- [63] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Botar, M. O. Talismanova, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2131.
- [64] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1210.
- [65] I. D. Williams, M. Wu, H. H.-Y. Sung, X. X. Zhang, J. Yu, *Chem. Commun.* **1998**, 2463.
- [66] Y. Zhao, G. Zhu, W. Liu, Y. Zou, W. Pang, *Chem. Commun.* **1999**, 2219.
- [67] R. C. Haushalter, Z. Wang, L. M. Meyer, S. S. Dhingra, M. E. Thompson, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1463.
- [68] A.-H. Liu, S.-L. Wang, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3415.
- [69] V. Soghomonian, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor, *Chem. Mater. Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2826.
- [70] V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1700.
- [71] Y.-M. Chen, E.-B. Wang, B.-Z. Lin, S.-T. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 519.
- [72] T. Whitfield, X. Wang, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3728.
- [73] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017.
- [74] W. S. Sheldrick, M. Wachold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214.
- [75] R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, 65, 30.
- [76] G. W. Morey, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, 36, 215.
- [77] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie Weinheim **1962**.
- [78] S. D. Haman, *Phys. Chem. Earth* **1981**, 13/14, 89.
- [79] K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 1005.
- [80] E. U. Franck, *Int. Corros. Conf. Ser.* **1973**, 109.
- [81] E. U. Franck, *Pure Appl. Chem.* **1970**, 24, 13.
- [82] K. Tödheide in F. Franks (Hrsg.), *Water, a Comprehensive Treatise, Vol. 1*, Plenum, New York, **1972**, 463.
- [83] R. A. Laudise, *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, 3, 1.
- [84] H. C. Helgeson, *Phys. Chem. Earth* **1981**, 13/14, 133.
- [85] J. W. Cobble, *Rapp. Tech. Cent. Belge Etude Corros* **1982**, 142, 119.
- [86] I. L. Khodakovsky in S. Somiya (Hrsg.), *Proc. 1<sup>st</sup> Int. Symp. Hydrotherm. React.* 1982, Gakujutsu Bunken Fukyu-kai **1983**, 76.

- 
- [87] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher, Stuttgart **2001**.
- [88] C. Näther, *Durchführung einer Einkristallstrukturbestimmung mit Hilfe eines Imaging Plate Diffraction Systems (IPDS) sowie eines 4-Kreis Diffraktometers*, Skript zum Fortgeschrittenenpraktikum, **2000**.
- [89] G. M. Sheldrick, *SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1997**.
- [90] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1997**.
- [91] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1989**.
- [92] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [93] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig **1989**.
- [94] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1995**.
- [95] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1982**.
- [96] V. Kahlenberg, J. B. Parise, *Z. Krist.* **2001**, 216, 210.
- [97] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 244.
- [98] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1957.
- [99] C. S. Weinert, A. E. Fenwick, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 532.
- [100] R. R. Holmes, R. O. Day, A. C. Sau, C. A. Poutasse, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 193.
- [101] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 541.
- [102] A. L. Spek, *Platon for Windows*, Utrecht University, the Netherlands. **2000**.
- [103] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 194.
- [104] B. Krebs, S. Pohl, *Z. Naturforsch.* **1971**, 26 b, 853.
- [105] S. Pohl, B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* **1976**, 424, 265.

- 
- [106] D. M. Nellis, Y. Ko, K. Tan, S. Koch, J. B. Parise, *Chem. Commun.* **1995**, 541.
- [107] C. L. Bowes, W. U. Huynh, S. J. Kirkby, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, M. Twardowski, D. Young, R. L. Bedard, R. Broach, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2147.
- [108] C. L. Cahill, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 807.
- [109] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1994**.

## 8.1 Verwendete Geräte

Die zur Charakterisierung der Edukte und Produkte verwendeten Geräte sind in Tabelle 8.1.1 mit ihren wesentlichen Kenndaten zusammengefaßt.

**Tab. 8.1.1:** Verwendete Geräte

Methoden	Gerät/Hersteller	Bemerkungen
Einkristall- strukturanalyse	STOE IPDS	Mo-K $_{\alpha}$ (0.71073 Å), Graphit-Monochromator
	Philips PW1100	Mo-K $_{\alpha}$ (0.71073 Å), Graphit-Monochromator
Pulverdiffraktometrie	STOE Stadi-P	Transmissionsgeometrie, Cu-K $_{\alpha 1}$ (1.54056 Å)
DTA-TG- Untersuchungen	Netzsch STA-429	Pt-Rh-Thermoelement
DTA-TG-MS- Untersuchungen	Netzsch STA-409CD	Pt-Rh-Thermoelement, mit QMA 400 Massenspektrometer (Fa. Balzer)
MIR	ATI Matheson 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/EDX	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Zusatz (Fa.EDAX)
Elementaranalyse	Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer	CHNS-Analyse, He-Trägergas; Verbrennung in O $_2$ bei 1000°C; Detektion über Wärmeleitzelle



## 8.2 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 8.2.1 zusammengefaßt. Die Ausgangsstoffe wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie, Röntgenfluoreszenzanalyse sowie IR- und Ramanspektroskopie auf Reinheit überprüft und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

**Tab 8.2.1:** Übersicht der verwendeten Chemikalien

Substanz	Formel	Reinheitsgrad	Hersteller
Indium	In	99.5 %	Alfa Aesar
Indiumhydroxid	In(OH) <sub>3</sub>	99.8 %	Alfa Aesar
Germanium	Ge	99.999 %	Alfa Aesar
Germaniumdioxid	GeO <sub>2</sub>	99.999 %	Fluka
Schwefel	S	99.999 %	Merck
Ammoniumvanadat	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	99 %	Merck
1,2-Ethylendiamin	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	98 %	Fluka
1,2-Diaminopropan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	98 %	Fluka
Diethylamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	99 %	Fluka
Diethylentriamin	C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	98 %	Fluka
1-(2-Aminoethyl)-Piperazin	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	97 %	Fluka

## 8.3 Meßprotokolle

### 8.3.1 Meßprotokoll für $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$

**Tabelle 1:** Meßprotokoll

Verbindung	$\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$	
Formel	$\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$	
Molekulargewicht	1025.39 g/mol	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterparameter	$a = 7.9568(16)$ Å	$\alpha = 81.30(3)^\circ$
	$b = 8.3835(17)$ Å	$\beta = 77.08(3)^\circ$
	$c = 17.651(4)$ Å	$\gamma = 63.79(3)^\circ$
Zellvolumen	$1027.7(4)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Berechnete Dichte	3.314 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	10.929 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	956	
Kristallgröße	0.3 x 0.03 x 0.03 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich in Theta	2.37 bis 28.07°.	
	-10<=h<=10, -10<=k<=10, -23<=l<=23	
gemessene Reflexe	10008	
unabhängige Reflexe	4593 [R(int) = 0.0360]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.07°	91.7 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>	
Daten / restraints / Parameter	4593 / 0 / 281	
Goodness-of-fit	1.054	
R Werte [ $ \text{I}  > 2\sigma(\text{I})$ ]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1115	
R Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1168	
Extinktionskoeffizient	0.0035(5)	
Restelektronendichte	1.698 / -2.252 e.Å <sup>-3</sup>	
2 In -, 6Ge-, 15 O-, 4 N-, 4 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter	
16 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter	

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ . Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
In(1)	-4992(1)	4107(1)	10942(1)	10(1)
In(2)	-5197(1)	18891(1)	5933(1)	10(1)
Ge(1)	-7589(1)	8696(1)	10586(1)	8(1)
Ge(2)	-8080(1)	10342(1)	8882(1)	8(1)
Ge(3)	-5613(1)	12596(1)	8440(1)	8(1)
Ge(4)	-4555(1)	12095(1)	6628(1)	9(1)
Ge(5)	-7921(1)	13374(1)	5746(1)	9(1)
Ge(6)	-2226(1)	14422(1)	5878(1)	9(1)
O(1)	-3470(6)	5422(6)	11155(3)	18(1)
O(2)	-3405(6)	1667(5)	11479(2)	16(1)
O(3)	-6578(5)	6587(5)	10231(2)	10(1)
O(4)	-6021(6)	9073(5)	11019(2)	13(1)
O(5)	-9580(6)	8920(6)	11295(2)	14(1)
O(6)	-8224(6)	10461(5)	9879(2)	13(1)
O(7)	-7417(6)	11991(6)	8386(2)	14(1)
O(8)	-4294(6)	12600(6)	7505(2)	18(1)
O(9)	-3916(7)	9923(6)	6505(3)	21(1)
O(10)	-6892(6)	13526(6)	6492(3)	21(1)
O(11)	-10081(6)	13354(6)	6230(2)	17(1)
O(12)	-3059(7)	12793(6)	5929(3)	20(1)
O(13)	-1653(6)	14711(6)	4856(2)	15(1)
O(14)	-3728(7)	16287(6)	6355(2)	20(1)
O(15)	-3511(6)	18546(6)	4750(2)	14(1)
C(1)	-8464(11)	3845(12)	12033(4)	33(2)
C(2)	-8869(10)	3917(11)	11234(5)	28(2)
C(3)	-8916(12)	18758(14)	6950(5)	39(2)
C(4)	-9118(10)	18794(12)	6129(5)	35(2)
N(1)	-7309(8)	4827(7)	12017(3)	19(1)
N(2)	-7070(7)	3177(7)	10677(3)	18(1)
N(3)	-7603(7)	19526(7)	6988(3)	18(1)
N(4)	-7282(9)	18033(10)	5633(4)	29(1)

**Tabelle 3:** Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] für  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ .

In(1)-O(1)	2.081(5)	In(1)-O(2)	2.084(4)
In(1)-O(3)#1	2.180(4)	In(1)-O(3)	2.257(4)
In(1)-N(2)	2.271(6)	In(1)-N(1)	2.273(5)
In(2)-O(9)#2	2.076(5)	In(2)-O(14)	2.081(4)
In(2)-O(15)	2.198(4)	In(2)-O(15)#3	2.224(4)
In(2)-N(4)	2.261(7)	In(2)-N(3)	2.285(5)
Ge(1)-O(3)	1.737(4)	Ge(1)-O(5)	1.742(4)
Ge(1)-O(6)	1.750(4)	Ge(1)-O(4)	1.758(4)
Ge(2)-O(2)#1	1.694(4)	Ge(2)-O(7)	1.740(4)
Ge(2)-O(6)	1.753(4)	Ge(2)-O(5)#4	1.770(4)
Ge(3)-O(1)#5	1.691(5)	Ge(3)-O(7)	1.745(4)
Ge(3)-O(8)	1.747(4)	Ge(3)-O(4)#5	1.762(4)
Ge(4)-O(9)	1.695(5)	Ge(4)-O(12)	1.737(5)
Ge(4)-O(8)	1.743(4)	Ge(4)-O(10)	1.759(4)
Ge(5)-O(13)#6	1.728(4)	Ge(5)-O(15)#6	1.737(4)
Ge(5)-O(10)	1.745(4)	Ge(5)-O(11)	1.746(4)
Ge(6)-O(14)	1.697(4)	Ge(6)-O(12)	1.746(5)
Ge(6)-O(11)#7	1.749(4)	Ge(6)-O(13)	1.765(4)
O(1)-Ge(3)#5	1.691(5)	O(2)-Ge(2)#1	1.694(4)
O(3)-In(1)#1	2.180(4)	O(4)-Ge(3)#5	1.762(4)
O(5)-Ge(2)#4	1.770(4)	O(9)-In(2)#8	2.076(5)
O(11)-Ge(6)#9	1.749(4)	O(13)-Ge(5)#6	1.728(4)
O(15)-Ge(5)#6	1.737(4)	O(15)-In(2)#3	2.224(4)
C(1)-N(1)	1.474(10)	C(1)-C(2)	1.502(11)
C(2)-N(2)	1.473(9)	C(3)-N(3)	1.465(10)
C(3)-C(4)	1.488(11)	C(4)-N(4)	1.443(9)
O(1)-In(1)-O(2)	95.88(18)	O(1)-In(1)-O(3)#1	95.62(18)
O(2)-In(1)-O(3)#1	95.18(15)	O(1)-In(1)-O(3)	86.92(17)
O(2)-In(1)-O(3)	173.38(15)	O(3)#1-In(1)-O(3)	78.56(15)
O(1)-In(1)-N(2)	169.60(18)	O(2)-In(1)-N(2)	93.9(2)
O(3)#1-In(1)-N(2)	86.84(18)	O(3)-In(1)-N(2)	83.66(18)
O(1)-In(1)-N(1)	98.7(2)	O(2)-In(1)-N(1)	91.41(19)
O(3)#1-In(1)-N(1)	163.50(19)	O(3)-In(1)-N(1)	94.09(17)
N(2)-In(1)-N(1)	77.6(2)	O(9)#2-In(2)-O(14)	93.76(19)
O(9)#2-In(2)-O(15)	103.97(19)	O(14)-In(2)-O(15)	95.84(16)
O(9)#2-In(2)-O(15)#3	92.08(17)	O(14)-In(2)-O(15)#3	168.57(16)
O(15)-In(2)-O(15)#3	73.19(17)	O(9)#2-In(2)-N(4)	162.6(2)
O(14)-In(2)-N(4)	88.3(2)	O(15)-In(2)-N(4)	93.0(2)
O(15)#3-In(2)-N(4)	89.1(2)	O(9)#2-In(2)-N(3)	87.4(2)
O(14)-In(2)-N(3)	93.36(19)	O(15)-In(2)-N(3)	164.83(17)
O(15)#3-In(2)-N(3)	96.72(17)	N(4)-In(2)-N(3)	75.2(2)

---

O(3)-Ge(1)-O(5)	109.1(2)	O(3)-Ge(1)-O(6)	114.92(18)
O(5)-Ge(1)-O(6)	109.45(19)	O(3)-Ge(1)-O(4)	112.49(19)
O(5)-Ge(1)-O(4)	107.4(2)	O(6)-Ge(1)-O(4)	103.1(2)
O(2)#1-Ge(2)-O(7)	110.6(2)	O(2)#1-Ge(2)-O(6)	115.18(19)
O(7)-Ge(2)-O(6)	107.7(2)	O(2)#1-Ge(2)-O(5)#4	112.2(2)
O(7)-Ge(2)-O(5)#4	102.5(2)	O(6)-Ge(2)-O(5)#4	107.88(19)
O(1)#5-Ge(3)-O(7)	110.8(2)	O(1)#5-Ge(3)-O(8)	112.9(2)
O(7)-Ge(3)-O(8)	108.2(2)	O(1)#5-Ge(3)-O(4)#5	110.5(2)
O(7)-Ge(3)-O(4)#5	109.8(2)	O(8)-Ge(3)-O(4)#5	104.5(2)
O(9)-Ge(4)-O(12)	107.7(2)	O(9)-Ge(4)-O(8)	117.1(2)
O(12)-Ge(4)-O(8)	103.9(2)	O(9)-Ge(4)-O(10)	114.2(2)
O(12)-Ge(4)-O(10)	106.4(2)	O(8)-Ge(4)-O(10)	106.6(2)
O(13)#6-Ge(5)-O(15)#6	112.5(2)	O(13)#6-Ge(5)-O(10)	107.5(2)
O(15)#6-Ge(5)-O(10)	111.4(2)	O(13)#6-Ge(5)-O(11)	109.7(2)
O(15)#6-Ge(5)-O(11)	111.6(2)	O(10)-Ge(5)-O(11)	103.8(2)
O(14)-Ge(6)-O(12)	116.2(2)	O(14)-Ge(6)-O(11)#7	111.3(2)
O(12)-Ge(6)-O(11)#7	105.5(2)	O(14)-Ge(6)-O(13)	116.3(2)
O(12)-Ge(6)-O(13)	99.2(2)	O(11)#7-Ge(6)-O(13)	107.3(2)
Ge(3)#5-O(1)-In(1)	126.5(2)	Ge(2)#1-O(2)-In(1)	131.8(2)
Ge(1)-O(3)-In(1)#1	125.7(2)	Ge(1)-O(3)-In(1)	122.2(2)
In(1)#1-O(3)-In(1)	101.44(15)	Ge(1)-O(4)-Ge(3)#5	123.1(2)
Ge(1)-O(5)-Ge(2)#4	125.4(2)	Ge(1)-O(6)-Ge(2)	127.8(2)
Ge(2)-O(7)-Ge(3)	132.5(2)	Ge(4)-O(8)-Ge(3)	130.0(3)
Ge(4)-O(9)-In(2)#8	127.5(2)	Ge(5)-O(10)-Ge(4)	123.9(2)
Ge(5)-O(11)-Ge(6)#9	125.0(2)	Ge(4)-O(12)-Ge(6)	134.3(3)
Ge(5)#6-O(13)-Ge(6)	130.7(3)	Ge(6)-O(14)-In(2)	130.7(2)
Ge(5)#6-O(15)-In(2)	130.4(2)	Ge(5)#6-O(15)-In(2)#3	118.8(2)
In(2)-O(15)-In(2)#3	106.81(17)	N(1)-C(1)-C(2)	110.2(6)
N(2)-C(2)-C(1)	110.0(6)	N(3)-C(3)-C(4)	110.4(6)
N(4)-C(4)-C(3)	111.1(7)	C(1)-N(1)-In(1)	108.1(4)
C(2)-N(2)-In(1)	109.0(4)	C(3)-N(3)-In(2)	111.7(4)
C(4)-N(4)-In(2)	111.6(5)		

---

Symmetrie-Transformationen:

#1 -x-1,-y+1,-z+2 #2 x,y+1,z #3 -x-1,-y+4,-z+1  
 #4 -x-2,-y+2,-z+2 #5 -x-1,-y+2,-z+2 #6 -x-1,-y+3,-z+1  
 #7 x+1,y,z #8 x,y-1,z #9 x-1,y,z

**Tabelle 4:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ .Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In(1)	10(1)	7(1)	12(1)	-1(1)	-3(1)	-2(1)
In(2)	10(1)	9(1)	11(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)
Ge(1)	6(1)	7(1)	9(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)
Ge(2)	7(1)	8(1)	10(1)	1(1)	-3(1)	-3(1)
Ge(3)	8(1)	9(1)	10(1)	0(1)	-4(1)	-4(1)
Ge(4)	9(1)	12(1)	11(1)	0(1)	-4(1)	-6(1)
Ge(5)	7(1)	9(1)	10(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
Ge(6)	8(1)	8(1)	12(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)
O(1)	14(2)	13(2)	31(2)	-6(2)	-9(2)	-6(2)
O(2)	21(2)	8(2)	14(2)	2(2)	-5(2)	0(2)
O(3)	10(2)	6(2)	9(2)	-1(1)	-3(1)	1(2)
O(4)	13(2)	11(2)	17(2)	1(2)	-8(2)	-6(2)
O(5)	11(2)	18(2)	15(2)	2(2)	-7(2)	-7(2)
O(6)	16(2)	9(2)	13(2)	0(1)	-7(2)	-2(2)
O(7)	14(2)	16(2)	20(2)	4(2)	-8(2)	-12(2)
O(8)	18(2)	28(2)	12(2)	-1(2)	-4(2)	-15(2)
O(9)	24(2)	10(2)	33(3)	0(2)	-16(2)	-8(2)
O(10)	11(2)	23(2)	24(2)	-11(2)	-8(2)	2(2)
O(11)	14(2)	18(2)	18(2)	6(2)	-4(2)	-8(2)
O(12)	26(2)	23(2)	20(2)	-3(2)	0(2)	-20(2)
O(13)	18(2)	16(2)	9(2)	-1(2)	-1(2)	-5(2)
O(14)	22(2)	10(2)	16(2)	-1(2)	-2(2)	2(2)
O(15)	11(2)	11(2)	13(2)	-2(2)	-1(2)	2(2)
C(1)	28(4)	40(4)	29(4)	-4(3)	11(3)	-21(4)
C(2)	18(3)	32(4)	42(4)	-10(3)	-2(3)	-16(3)
C(3)	40(5)	64(6)	28(4)	-7(4)	8(3)	-43(5)
C(4)	19(3)	41(5)	50(5)	-23(4)	1(3)	-15(3)
N(1)	21(3)	17(3)	15(2)	-5(2)	3(2)	-6(2)
N(2)	15(2)	10(2)	30(3)	-5(2)	-5(2)	-5(2)
N(3)	15(2)	21(3)	15(2)	-4(2)	-3(2)	-5(2)
N(4)	28(3)	41(4)	27(3)	-12(3)	-3(2)	-20(3)

**Tabelle 5:** H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
für  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ .

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-9653	4366	12393	39
H(1B)	-7786	2615	12211	39
H(2A)	-9596	3239	11246	34
H(2B)	-9620	5142	11069	34
H(3A)	-10150	19431	7256	46
H(3B)	-8438	17539	7168	46
H(4A)	-9838	18130	6104	42
H(4B)	-9818	20015	5944	42
H(1N1)	-6785	4528	12449	23
H(2N1)	-8045	6008	12000	23
H(3N2)	-7285	3547	10187	21
H(4N2)	-6578	1979	10717	21
H(5N3)	-7104	19093	7425	21
H(6N3)	-8250	20715	7010	21
H(7N4)	-7415	18376	5133	35
H(8N4)	-6819	16838	5684	35

### 8.3.2 Meßprotokoll für $(\text{DEA-H})_2(\text{DEA})_{0.25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$ .

**Tabelle 1:** Meßprotokoll

Verbindung	$(\text{DEA-H})_2(\text{DEA})_{0.25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$	
Formel	$((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2)_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH})_{0.25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$	
Molekulargewicht	798.13 g/mol	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>	
Gitterparameter	a = 12.804(3) Å	α = 90°
	b = 17.615(4) Å	β = 90°
	c = 13.067(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2947.2(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.423 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	4.109 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1160	
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich in Theta	2.31 bis 28.05°.	
	-16<=h<=16, -23<=k<=23, -17<=l<=17	
gemessene Reflexe	27508	
unabhängige Reflexe	7113 [R(int) = 0.0456]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.05°	99.6 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>	
Daten / restraints / Pparameter	7113 / 1 / 113	
Goodness-of-fit	1.038	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.1376	
R Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0447, wR2 = 0.1399	
Flack-x-Parameter	0.00(4)	
Extinktionskoeffizient	0.0049(4)	
Restelektronendichte	1.25 / -0.79 e.Å <sup>-3</sup>	
2 In-, 2 Ge-, 8 S-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter	

**Bemerkungen:**

Die Organik konnte nicht lokalisiert werden. Die Daten der Strukturlösung (ins- und hkl-Files) wurden mit der Squeeze-Option des Programms Platon für fehlgeordnete Lösungsmittel korrigiert.



**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{DEA-H})_2(\text{DEA})_{0.25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$ . Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
In(1)	4828(1)	2338(1)	8681(1)	48(1)
In(2)	5628(1)	1087(1)	10900(1)	50(1)
Ge(1)	7501(1)	1359(1)	8655(1)	31(1)
Ge(2)	5063(1)	183(1)	8322(1)	30(1)
S(1)	4738(2)	2255(1)	10529(2)	55(1)
S(2)	6642(2)	2463(1)	8106(2)	54(1)
S(3)	9220(2)	1441(1)	8105(2)	66(1)
S(4)	4060(2)	1265(1)	7782(2)	65(1)
S(5)	4234(3)	-942(2)	7696(2)	87(1)
S(6)	7450(2)	1282(1)	10448(2)	55(1)
S(7)	6868(2)	278(1)	7835(2)	63(1)
S(8)	4879(2)	6(2)	10134(2)	66(1)

**Tabelle 3:** Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] für (DEA-H)<sub>2</sub>(DEA)<sub>0.25</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>8</sub>

In(1)-S(3)#1	2.408(3)	In(1)-S(1)	2.422(2)
In(1)-S(4)	2.433(3)	In(1)-S(2)	2.452(2)
In(2)-S(8)	2.355(3)	In(2)-S(5)#2	2.367(3)
In(2)-S(1)	2.403(2)	In(2)-S(6)	2.430(2)
Ge(1)-S(3)	2.320(3)	Ge(1)-S(7)	2.331(3)
Ge(1)-S(2)	2.346(3)	Ge(1)-S(6)	2.348(3)
Ge(2)-S(5)	2.393(3)	Ge(2)-S(8)	2.400(3)
Ge(2)-S(7)	2.403(3)	Ge(2)-S(4)	2.404(3)
S(3)-In(1)#3	2.408(3)	S(5)-In(2)#4	2.367(3)
S(3)#1-In(1)-S(1)	110.51(9)	S(3)#1-In(1)-S(4)	114.35(10)
S(1)-In(1)-S(4)	114.55(10)	S(3)#1-In(1)-S(2)	97.48(9)
S(1)-In(1)-S(2)	110.86(8)	S(4)-In(1)-S(2)	107.73(9)
S(8)-In(2)-S(5)#2	111.41(10)	S(8)-In(2)-S(1)	114.45(11)
S(5)#2-In(2)-S(1)	109.10(12)	S(8)-In(2)-S(6)	113.72(10)
S(5)#2-In(2)-S(6)	100.62(11)	S(1)-In(2)-S(6)	106.55(9)
S(3)-Ge(1)-S(7)	103.78(9)	S(3)-Ge(1)-S(2)	107.35(9)
S(7)-Ge(1)-S(2)	111.96(9)	S(3)-Ge(1)-S(6)	109.85(10)
S(7)-Ge(1)-S(6)	113.65(9)	S(2)-Ge(1)-S(6)	109.90(8)
S(5)-Ge(2)-S(8)	100.71(9)	S(5)-Ge(2)-S(7)	113.18(12)
S(8)-Ge(2)-S(7)	111.37(10)	S(5)-Ge(2)-S(4)	108.65(12)
S(8)-Ge(2)-S(4)	109.88(12)	S(7)-Ge(2)-S(4)	112.42(10)
In(2)-S(1)-In(1)	103.30(9)	Ge(1)-S(2)-In(1)	106.01(9)
Ge(1)-S(3)-In(1)#3	105.38(10)	Ge(2)-S(4)-In(1)	104.99(10)
In(2)#4-S(5)-Ge(2)	113.24(11)	Ge(1)-S(6)-In(2)	106.11(9)
Ge(1)-S(7)-Ge(2)	105.63(10)	n(2)-S(8)-Ge(2)	105.91(11)

Symmetrie-Transformationen:

#1  $x-1/2, -y+1/2, z$  #2  $-x+1, -y, z+1/2$  #3  $x+1/2, -y+1/2, z$ #4  $-x+1, -y, z-1/2$

**Tabelle 4:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{DEA-H})_2(\text{DEA})_{0.25}\text{In}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$ .Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In(1)	49(1)	45(1)	49(1)	1(1)	-3(1)	5(1)
In(2)	58(1)	51(1)	41(1)	5(1)	2(1)	-2(1)
Ge(1)	27(1)	33(1)	32(1)	-3(1)	2(1)	-5(1)
Ge(2)	32(1)	26(1)	31(1)	-2(1)	-5(1)	-6(1)
S(1)	61(1)	51(1)	53(1)	-2(1)	1(1)	6(1)
S(2)	47(1)	55(1)	61(1)	-6(1)	6(1)	-6(1)
S(3)	63(1)	53(1)	81(2)	-19(1)	4(1)	1(1)
S(4)	60(1)	56(1)	80(2)	1(1)	-16(1)	2(1)
S(5)	123(3)	87(2)	52(1)	7(1)	-4(1)	-53(2)
S(6)	56(1)	53(1)	56(1)	1(1)	0(1)	-4(1)
S(7)	66(1)	54(1)	70(1)	-11(1)	0(1)	1(1)
S(8)	80(2)	61(1)	56(1)	4(1)	3(1)	-17(1)

### 8.3.3 Meßprotokoll für $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 1:** Meßprotokoll

Verbindung	$[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Formel	$[\text{In}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Molekulargewicht	2002.33 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$
Gitterparameter	$a = 12.3550(17) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.3550(17) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 22.190(4) \text{ Å}$ $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$2933.4(8) \text{ Å}^3$
Z	2
Berechnete Dichte	$2.258 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$3.134 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1934
Kristallgröße	$0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$
Meßbereich in Theta	2.11 bis $25.77^\circ$ . $-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 12, -26 \leq l \leq 26$
gemessene Reflexe	15066
unabhängige Reflexe	1920 [R(int) = 0.0521]
Vollständigkeit bei Theta = $25.77^\circ$	99.3 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen $F^2$
Daten / restraints / Parameter	1920 / 0 / 144
Goodness-of-fit	1.135
R Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1168
R Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1195
Extinktionskoeffizient	0.0020(8)
Restelektronendichte	$1.139 / -0.846 \text{ e.Å}^{-3}$
In-, 3 V-, 9 O-, 2 N-, 2 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
8 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter

**Tabelle 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{In}(\text{en})_3)_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
In(1)	6667	3333	4221(1)	30(1)
V(1)	4466(1)	-1361(1)	3747(1)	25(1)
V(2)	2066(1)	-1658(1)	3314(1)	32(1)
V(3)	5130(2)	-189(2)	2500	16(1)
V(4)	3659(10)	66(8)	2500	23(2)
V(5)	6336(8)	130(9)	2500	23(2)
O(1)	5018(5)	-427(5)	4318(2)	40(1)
O(2)	1501(6)	-1012(6)	3758(2)	49(2)
O(3)	5976(9)	1267(8)	2500	54(2)
O(4)	2714(5)	-2471(5)	3859(2)	28(1)
O(5)	3834(5)	-627(5)	3162(2)	39(1)
O(6)	5748(5)	-884(5)	3130(2)	34(1)
O(7)	1789(8)	-1204(8)	2500	50(2)
O(20)	8350(30)	1080(18)	2500	230(20)
O(21)	0	0	4288(17)	202(13)
N(1)	7109(7)	4990(7)	3618(3)	42(2)
C(1)	8162(8)	6130(7)	3873(4)	43(2)
C(2)	8033(8)	6127(7)	4553(3)	42(2)
N(2)	7980(6)	4988(6)	4791(3)	35(1)

**Tabelle 3:** Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] für  $(\text{In}(\text{en})_3)_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

In(1)-N(2)#1	2.257(6)	In(1)-N(2)	2.257(6)
In(1)-N(2)#2	2.257(6)l	n(1)-N(1)#1	2.270(7)
In(1)-N(1)#2	2.270(7)	In(1)-N(1)	2.270(7)
V(1)-O(1)	1.618(4)	V(1)-O(4)	1.913(5)
V(1)-O(4)#3	1.940(5)	V(1)-O(6)	1.947(5)
V(1)-O(5)	1.956(5)	V(1)-V(2)#3	2.9375(17)
V(1)-V(2)	2.9599(17)	V(1)-V(3)	3.0390(13)
V(2)-O(2)	1.630(5)	V(2)-O(6)#4	1.918(5)
V(2)-O(5)	1.931(6)	V(2)-O(7)	1.971(4)
V(2)-O(4)	1.980(4)	V(2)-V(4)	2.735(7)
V(2)-V(1)#4	2.9375(17)	V(3)-O(3)	1.565(9)
V(3)-O(6)	1.982(5)	V(3)-O(6)#5	1.982(5)
V(3)-O(5)#5	2.036(6)	V(3)-O(5)	2.036(6)
V(3)-V(1)#5	3.0390(13)	V(4)-O(5)	1.766(7)
V(4)-O(5)#5	1.766(7)	V(4)-O(7)	2.044(13)
V(4)-V(2)#5	2.735(7)	V(5)-O(3)	1.671(14)
V(5)-O(6)#5	1.773(7)	V(5)-O(6)	1.773(7)
O(4)-V(1)#4	1.940(5)	O(6)-V(2)#3	1.918(5)
O(7)-V(2)#5	1.971(4)	N(1)-C(1)	1.471(10)
C(1)-C(2)	1.517(11)	C(2)-N(2)	1.474(10)
N(2)#1-In(1)-N(2)	91.6(2)	N(2)#1-In(1)-N(2)#2	91.6(2)
N(2)-In(1)-N(2)#2	91.6(2)	N(2)#1-In(1)-N(1)#1	76.9(2)
N(2)-In(1)-N(1)#1	106.6(2)	N(2)#2-In(1)-N(1)#1	158.5(2)
N(2)#1-In(1)-N(1)#2	106.6(2)	N(2)-In(1)-N(1)#2	158.5(2)
N(2)#2-In(1)-N(1)#2	76.9(2)	N(1)#1-In(1)-N(1)#2	88.9(3)
N(2)#1-In(1)-N(1)	158.5(2)	N(2)-In(1)-N(1)	76.9(2)
N(2)#2-In(1)-N(1)	106.6(2)	N(1)#1-In(1)-N(1)	88.9(3)
N(1)#2-In(1)-N(1)	88.9(3)	O(1)-V(1)-O(4)	109.4(2)
O(1)-V(1)-O(4)#3	108.6(2)	O(4)-V(1)-O(4)#3	91.4(3)
O(1)-V(1)-O(6)	110.2(3)	O(4)-V(1)-O(6)	139.98(19)
O(4)#3-V(1)-O(6)	81.6(2)	O(1)-V(1)-O(5)	108.2(3)
O(4)-V(1)-O(5)	81.3(2)	O(4)#3-V(1)-O(5)	142.8(2)
O(6)-V(1)-O(5)	81.1(2)	O(1)-V(1)-V(2)#3	110.9(2)
O(4)-V(1)-V(2)#3	125.87(14)	O(4)#3-V(1)-V(2)#3	41.98(13)
O(6)-V(1)-V(2)#3	40.16(16)	O(5)-V(1)-V(2)#3	117.36(18)
O(1)-V(1)-V(2)	112.4(2)	O(4)-V(1)-V(2)	41.35(13)

O(4)#3-V(1)-V(2)	125.10(14)	O(6)-V(1)-V(2)	114.96(15)
O(5)-V(1)-V(2)	40.08(16)	V(2)#3-V(1)-V(2)	136.12(5)
O(1)-V(1)-V(3)	117.2(2)	O(4)-V(1)-V(3)	113.54(13)
O(4)#3-V(1)-V(3)	113.83(13)	O(6)-V(1)-V(3)	39.77(15)
O(5)-V(1)-V(3)	41.41(17)	V(2)#3-V(1)-V(3)	77.24(5)
V(2)-V(1)-V(3)	77.21(5)	O(2)-V(2)-O(6)#4	113.0(3)
O(2)-V(2)-O(5)	113.8(3)	O(6)#4-V(2)-O(5)	132.6(2)
O(2)-V(2)-O(7)	103.7(3)	O(6)#4-V(2)-O(7)	88.5(3)
O(5)-V(2)-O(7)	87.3(3)	O(2)-V(2)-O(4)	105.1(2)
O(6)#4-V(2)-O(4)	81.3(2)	O(5)-V(2)-O(4)	80.2(2)
O(7)-V(2)-O(4)	151.2(3)	O(2)-V(2)-V(4)	109.6(3)
O(6)#4-V(2)-V(4)	124.99(19)	O(5)-V(2)-V(4)	40.0(2)
O(7)-V(2)-V(4)	48.2(3)	O(4)-V(2)-V(4)	118.8(3)
O(2)-V(2)-V(1)#4	110.3(2)	O(6)#4-V(2)-V(1)#4	40.91(14)
O(5)-V(2)-V(1)#4	113.23(16)	O(7)-V(2)-V(1)#4	126.8(2)
O(4)-V(2)-V(1)#4	40.94(16)	V(4)-V(2)-V(1)#4	139.2(2)
O(2)-V(2)-V(1)	113.0(2)	O(6)#4-V(2)-V(1)	111.68(15)
O(5)-V(2)-V(1)	40.71(15)	O(7)-V(2)-V(1)	124.6(3)
O(4)-V(2)-V(1)	39.66(16)	V(4)-V(2)-V(1)	80.3(2)
V(1)#4-V(2)-V(1)	76.93(5)	O(3)-V(3)-O(6)	108.5(3)
O(3)-V(3)-O(6)#5	108.5(3)	O(6)-V(3)-O(6)#5	89.8(3)
O(3)-V(3)-O(5)#5	106.9(3)	O(6)-V(3)-O(5)#5	144.6(2)
O(6)#5-V(3)-O(5)#5	78.34(19)	O(3)-V(3)-O(5)	106.9(3)
O(6)-V(3)-O(5)	78.34(19)	O(6)#5-V(3)-O(5)	144.6(2)
O(5)#5-V(3)-O(5)	92.3(3)	O(3)-V(3)-V(1)#5	114.45(4)
O(6)-V(3)-V(1)#5	120.46(16)	O(6)#5-V(3)-V(1)#5	38.93(14)
O(5)#5-V(3)-V(1)#5	39.45(14)	O(5)-V(3)-V(1)#5	122.73(17)
O(3)-V(3)-V(1)	114.44(4)	O(6)-V(3)-V(1)	38.93(14)
O(6)#5-V(3)-V(1)	120.46(16)	O(5)#5-V(3)-V(1)	122.73(17)
O(5)-V(3)-V(1)	39.45(14)	V(1)#5-V(3)-V(1)	131.10(8)
O(5)-V(4)-O(5)#5	112.4(6)	O(5)-V(4)-O(7)	89.6(4)
O(5)#5-V(4)-O(7)	89.6(4)	O(5)-V(4)-V(2)#5	112.7(4)
O(5)#5-V(4)-V(2)#5	44.7(2)	O(7)-V(4)-V(2)#5	45.95(19)
O(5)-V(4)-V(2)	44.7(2)	O(5)#5-V(4)-V(2)	112.7(4)
O(7)-V(4)-V(2)	45.95(19)	V(2)#5-V(4)-V(2)	82.6(3)
O(3)-V(5)-O(6)#5	114.0(5)	O(3)-V(5)-O(6)	114.0(5)
O(6)#5-V(5)-O(6)	104.2(6)	V(3)-O(3)-V(5)	48.7(4)
V(1)-O(4)-V(1)#4	144.5(2)	V(1)-O(4)-V(2)	99.0(2)
V(1)#4-O(4)-V(2)	97.1(2)	V(4)-O(5)-V(2)	95.3(4)

V(4)-O(5)-V(1)	161.9(5)	V(2)-O(5)-V(1)	99.2(2)
V(4)-O(5)-V(3)	62.8(4)	V(2)-O(5)-V(3)	141.4(3)
V(1)-O(5)-V(3)	99.1(3)	V(5)-O(6)-V(2)#3	122.0(5)
V(5)-O(6)-V(1)	138.8(5)	V(2)#3-O(6)-V(1)	98.9(2)
V(5)-O(6)-V(3)	41.2(3)	V(2)#3-O(6)-V(3)	146.1(3)
V(1)-O(6)-V(3)	101.3(2)	V(2)#5-O(7)-V(2)	132.7(5)
V(2)#5-O(7)-V(4)	85.9(3)	V(2)-O(7)-V(4)	85.9(3)
C(1)-N(1)-In(1)	109.7(5)	N(1)-C(1)-C(2)	109.8(6)
N(2)-C(2)-C(1)	108.2(6)	C(2)-N(2)-In(1)	109.5(4)

Symmetrie-Transformationen:

#1 -x+y+1,-x+1,z #2 -y+1,x-y,z #3 -x+y+1,-x,z

#4 -y,x-y-1,z #5 x,y,-z+1/2

**Tabelle 4:** H-Atomkoordinaten (  $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
für  $(\text{In}(\text{en})_3)_2\text{V}_{15}\text{O}_{36} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7308	4855	3247	51
H(1B)	6434	5083	3589	51
H(1C)	8172	6860	3705	52
H(1D)	8943	6169	3769	52
H(2A)	8742	6863	4724	51
H(2B)	7278	6139	4660	51
H(2C)	7710	4863	5175	42
H(2D)	8749	5076	4785	42



**Tabelle 5:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{In}(\text{en})_3)_2\text{V}_{15}\text{O}_{36} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
In(1)	31(1)	31(1)	28(1)	0	0	16(1)
V(1)	30(1)	23(1)	18(1)	-1(1)	-1(1)	10(1)
V(2)	40(1)	36(1)	28(1)	-4(1)	-2(1)	25(1)
V(3)	24(1)	11(1)	10(1)	0	0	5(1)
V(4)	46(6)	14(4)	2(3)	0	0	10(4)
V(5)	19(4)	17(4)	5(3)	0	0	-11(3)
O(1)	45(3)	36(3)	30(2)	-14(2)	-4(2)	14(2)
O(2)	72(4)	51(4)	39(3)	-3(3)	9(3)	42(3)
O(3)	87(7)	52(5)	29(4)	0	0	39(5)
O(4)	32(2)	31(3)	23(2)	-1(2)	-3(2)	18(2)
O(5)	47(3)	33(3)	37(3)	8(2)	-6(2)	20(2)
O(6)	33(3)	34(3)	28(2)	7(2)	4(2)	13(2)
O(7)	61(5)	57(5)	20(3)	0	0	21(5)
O(20)	330(40)	62(12)	38(8)	0	0	-102(18)
O(21)	89(8)	89(8)	430(40)	0	0	45(4)
N(1)	52(4)	41(4)	43(3)	4(3)	-3(3)	30(3)
C(1)	34(4)	33(4)	57(4)	6(3)	-11(4)	12(3)
C(2)	43(4)	35(4)	48(4)	-6(3)	-8(4)	18(4)
N(2)	37(3)	39(3)	31(3)	-1(3)	-1(2)	20(3)

### 8.3.4 Meßprotokoll für $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 1:** Meßprotokoll

Verbindung	$[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Formel	$[\text{In}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Molekulargewicht	2037.79 g/mol	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3/m$	
Gitterparameter	$a = 12.3353(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.3353(17)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 22.088(4)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volumen	$2910.6(8)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Berechnete Dichte	2.354 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	3.282 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1999	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.3 mm <sup>3</sup>	
Meßbereich in Theta	2.65 bis 27.99°	
	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -29 \leq l \leq 28$	
gemessene Reflexe	28183	
unabhängige Reflexe	2397 [R(int) = 0.0486]	
Vollständigkeit bis Theta = 27.99°	99.4 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>	
Daten / restraints / Parameter	2397 / 0 / 149	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076	
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1297	
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1341	
Extinktionskoeffizient	0.0003(5)	
Restelektronendichte	1.396 / -1.068 e.Å <sup>-3</sup>	
5 V-, 1 In-, 1 Cl-, 9 O-, 2 N-, 2 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter	
8 H-Atome, 2 O-Atome	isotrope Auslenkungsparameter	
Split-Model-Verfeinerung:	O(20):O(30) = 50:50, N(1A):N(1B) = 60:40	

Tabelle 2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
In(1)	6667	3333	4208(1)	23(1)
Cl(1)	6667	3333	7500	43(1)
V(1)	5548(1)	4172(1)	6262(1)	20(1)
V(2)	7924(1)	6255(1)	6688(1)	27(1)
V(3)	4878(2)	4668(2)	7500	22(1)
V(4)	6334(12)	6382(10)	7500	29(2)
V(5)	3674(10)	3758(13)	7500	34(3)
O(1)	4220(4)	3364(5)	6853(2)	27(1)
O(2)	8220(8)	7009(9)	7500	47(2)
O(3)	5186(4)	2490(4)	6124(2)	22(1)
O(4)	5015(5)	4565(5)	5680(2)	35(1)
O(5)	6164(5)	5550(5)	6837(2)	30(1)
O(6)	4034(9)	5281(9)	7500	45(2)
O(7)	8494(7)	7471(5)	6252(2)	47(2)
N(1)	7887(6)	4998(6)	3610(3)	38(1)
N(2)	7000(6)	4987(6)	4787(2)	31(1)
C(1)	7989(7)	6147(6)	3864(3)	34(1)
C(2)	8081(8)	6122(6)	4551(3)	38(2)
O(20)	7580(20)	8990(20)	7500	54(5)
O(30)	6500(30)	7780(30)	7500	87(9)
O(21)	10000	10000	5886(18)	90(9)
O(31)	10000	10000	4690(40)	180(30)

Tabelle 3: Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] für  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

In(1)-N(2)#1	2.265(6)	In(1)-N(2)	2.265(6)
In(1)-N(2)#2	2.265(6)	In(1)-N(1)#1	2.266(6)
In(1)-N(1)#2	2.266(6)	In(1)-N(1)	2.266(6)
V(1)-O(4)	1.623(4)	V(1)-O(3)	1.915(5)
V(1)-O(3)#1	1.923(5)	V(1)-O(1)	1.936(5)
V(1)-O(5)	1.947(5)	V(1)-V(2)#2	2.9155(16)
V(1)-V(2)	2.9235(16)	V(1)-V(3)	3.0073(12)
V(2)-O(7)	1.617(5)	V(2)-O(1)#1	1.904(5)
V(2)-O(5)	1.921(5)	V(2)-O(2)	1.969(4)
V(2)-O(3)#1	1.984(4)	V(2)-V(4)	2.720(9)
V(2)-V(1)#1	2.9155(16)	V(3)-O(6)	1.563(8)
V(3)-O(1)	1.996(5)	V(3)-O(1)#3	1.996(5)
V(3)-O(5)#3	2.029(5)	V(3)-O(5)	2.029(5)
V(3)-V(1)#3	3.0073(12)	V(4)-O(30)	1.64(3)
V(4)-O(5)	1.740(7)	V(4)-O(5)#3	1.740(7)
V(4)-O(2)	2.052(15)	V(4)-O(6)	2.458(15)
V(4)-V(2)#3	2.720(9)	V(5)-O(6)	1.700(17)
V(5)-O(1)	1.750(7)	V(5)-O(1)#3	1.750(7)
O(1)-V(2)#2	1.904(5)	O(2)-V(2)#3	1.969(4)
O(3)-V(1)#2	1.923(5)	O(3)-V(2)#2	1.984(4)
N(1)-C(1)	1.469(9)	N(2)-C(2)	1.464(9)
C(1)-C(2)	1.523(10)	O(31)-O(31)#4	1.35(16)
N(2)#1-In(1)-N(2)	91.2(2)	N(2)#1-In(1)-N(2)#2	91.2(2)
N(2)-In(1)-N(2)#2	91.2(2)	N(2)#1-In(1)-N(1)#1	76.9(2)
N(2)-In(1)-N(1)#1	158.8(2)	N(2)#2-In(1)-N(1)#1	106.4(2)
N(2)#1-In(1)-N(1)#2	158.8(2)	N(2)-In(1)-N(1)#2	106.4(2)
N(2)#2-In(1)-N(1)#2	76.9(2)	N(1)#1-In(1)-N(1)#2	89.5(2)
N(2)#1-In(1)-N(1)	106.4(2)	N(2)-In(1)-N(1)	76.9(2)
N(2)#2-In(1)-N(1)	158.8(2)	N(1)#1-In(1)-N(1)	89.5(2)
N(1)#2-In(1)-N(1)	89.5(2)	O(4)-V(1)-O(3)	106.8(2)
O(4)-V(1)-O(3)#1	107.1(2)	O(3)-V(1)-O(3)#1	91.5(2)
O(4)-V(1)-O(1)	108.8(2)	O(3)-V(1)-O(1)	82.54(19)
O(3)#1-V(1)-O(1)	143.87(17)	O(4)-V(1)-O(5)	107.2(2)
O(3)-V(1)-O(5)	145.79(19)	O(3)#1-V(1)-O(5)	82.88(18)
O(1)-V(1)-O(5)	82.5(2)	O(4)-V(1)-V(2)#2	111.3(2)
O(3)-V(1)-V(2)#2	42.50(12)	O(3)#1-V(1)-V(2)#2	126.39(13)

O(1)-V(1)-V(2)#2	40.19(15)	O(5)-V(1)-V(2)#2	118.16(16)
O(4)-V(1)-V(2)	111.7(2)	O(3)-V(1)-V(2)	126.28(13)
O(3)#1-V(1)-V(2)	42.34(12)	O(1)-V(1)-V(2)	116.99(14)
O(5)-V(1)-V(2)	40.58(15)	V(2)#2-V(1)-V(2)	136.54(5)
O(4)-V(1)-V(3)	117.71(18)	O(3)-V(1)-V(3)	115.17(12)
O(3)#1-V(1)-V(3)	115.30(12)	O(1)-V(1)-V(3)	40.85(15)
O(5)-V(1)-V(3)	41.89(16)	V(2)#2-V(1)-V(3)	77.29(5)
V(2)-V(1)-V(3)	77.60(5)	O(7)-V(2)-O(1)#1	110.8(3)
O(7)-V(2)-O(5)	113.0(3)	O(1)#1-V(2)-O(5)	135.74(19)
O(7)-V(2)-O(2)	102.3(3)	O(1)#1-V(2)-O(2)	89.0(3)
O(5)-V(2)-O(2)	87.6(3)	O(7)-V(2)-O(3)#1	104.6(2)
O(1)#1-V(2)-O(3)#1	81.59(19)	O(5)-V(2)-O(3)#1	82.0(2)
O(2)-V(2)-O(3)#1	153.1(3)	O(7)-V(2)-V(4)	109.3(3)
O(1)#1-V(2)-V(4)	126.5(2)	O(5)-V(2)-V(4)	39.5(3)
O(2)-V(2)-V(4)	48.7(3)	O(3)#1-V(2)-V(4)	120.0(3)
O(7)-V(2)-V(1)#1	111.0(2)	O(1)#1-V(2)-V(1)#1	41.02(13)
O(5)-V(2)-V(1)#1	114.11(15)	O(2)-V(2)-V(1)#1	126.8(3)
O(3)#1-V(2)-V(1)#1	40.70(14)	V(4)-V(2)-V(1)#1	138.9(2)
O(7)-V(2)-V(1)	113.8(2)	O(1)#1-V(2)-V(1)	112.98(14)
O(5)-V(2)-V(1)	41.24(14)	O(2)-V(2)-V(1)	125.2(3)
O(3)#1-V(2)-V(1)	40.76(15)	V(4)-V(2)-V(1)	80.1(2)
V(1)#1-V(2)-V(1)	76.96(4)	O(6)-V(3)-O(1)	106.8(3)
O(6)-V(3)-O(1)#3	106.8(3)	O(1)-V(3)-O(1)#3	91.5(3)
O(6)-V(3)-O(5)#3	105.8(3)	O(1)-V(3)-O(5)#3	147.46(19)
O(1)#3-V(3)-O(5)#3	79.00(18)	O(6)-V(3)-O(5)	105.8(3)
O(1)-V(3)-O(5)	79.00(18)	O(1)#3-V(3)-O(5)	147.46(19)
O(5)#3-V(3)-O(5)	92.4(3)	O(6)-V(3)-V(1)#3	114.57(3)
O(1)-V(3)-V(1)#3	122.02(15)	O(1)#3-V(3)-V(1)#3	39.39(13)
O(5)#3-V(3)-V(1)#3	39.84(14)	O(5)-V(3)-V(1)#3	123.00(15)
O(6)-V(3)-V(1)	114.57(3)	O(1)-V(3)-V(1)	39.39(13)
O(1)#3-V(3)-V(1)	122.02(15)	O(5)#3-V(3)-V(1)	123.00(15)
O(5)-V(3)-V(1)	39.84(13)	V(1)#3-V(3)-V(1)	130.87(7)
O(30)-V(4)-O(5)	122.5(3)	O(30)-V(4)-O(5)#3	122.5(3)
O(5)-V(4)-O(5)#3	114.6(6)	O(30)-V(4)-O(2)	94.9(14)
O(5)-V(4)-O(2)	90.1(5)	O(5)#3-V(4)-O(2)	90.1(5)
O(30)-V(4)-O(6)	94.6(14)	O(5)-V(4)-O(6)	84.7(5)
O(5)#3-V(4)-O(6)	84.7(5)	O(2)-V(4)-O(6)	170.4(6)
O(30)-V(4)-V(2)#3	110.5(10)	O(5)-V(4)-V(2)#3	113.5(5)
O(5)#3-V(4)-V(2)#3	44.6(3)	O(2)-V(4)-V(2)#3	46.2(2)

---

O(6)-V(4)-V(2)#3	129.4(3)	O(30)-V(4)-V(2)	110.5(10)
O(5)-V(4)-V(2)	44.6(3)	O(5)#3-V(4)-V(2)	113.5(5)
O(2)-V(4)-V(2)	46.2(2)	O(6)-V(4)-V(2)	129.4(3)
V(2)#3-V(4)-V(2)	82.5(3)	O(6)-V(5)-O(1)	112.5(6)
O(6)-V(5)-O(1)#3	112.5(6)	O(1)-V(5)-O(1)#3	109.6(6)
V(5)-O(1)-V(2)#2	120.8(5)	V(5)-O(1)-V(1)	138.8(6)
V(2)#2-O(1)-V(1)	98.8(2)	V(5)-O(1)-V(3)	41.3(4)
V(2)#2-O(1)-V(3)	143.1(2)	V(1)-O(1)-V(3)	99.8(2)
V(2)-O(2)-V(2)#3	131.3(5)	V(2)-O(2)-V(4)	85.1(3)
V(2)#3-O(2)-V(4)	85.1(3)	V(1)-O(3)-V(1)#2	142.4(2)
V(1)-O(3)-V(2)#2	96.8(2)	V(1)#2-O(3)-V(2)#2	96.9(2)
V(4)-O(5)-V(2)	95.8(5)	V(4)-O(5)-V(1)	160.7(5)
V(2)-O(5)-V(1)	98.2(2)	V(4)-O(5)-V(3)	62.7(4)
V(2)-O(5)-V(3)	140.4(3)	V(1)-O(5)-V(3)	98.3(2)
V(3)-O(6)-V(5)	48.3(4)	V(3)-O(6)-V(4)	53.4(3)
V(5)-O(6)-V(4)	101.7(5)	C(1)-N(1)-In(1)	110.5(4)
C(2)-N(2)-In(1)	109.2(4)	N(1)-C(1)-C(2)	109.4(6)
N(2)-C(2)-C(1)	109.4(6)		

---

Symmetrie-Transformationen:

#1  $-x+y+1, -x+1, z$  #2  $-y+1, x-y, z$  #3  $x, y, -z+3/2$

#4  $-x+2, -y+2, -z+1$

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  
 Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
In(1)	25(1)	25(1)	18(1)	0	0	13(1)
Cl(1)	49(2)	49(2)	31(2)	0	0	25(1)
V(1)	29(1)	30(1)	10(1)	0(1)	-1(1)	21(1)
V(2)	38(1)	20(1)	18(1)	2(1)	-1(1)	12(1)
V(3)	32(1)	33(1)	12(1)	0	0	24(1)
V(4)	69(7)	33(5)	5(3)	0	0	40(5)
V(5)	30(5)	93(9)	2(3)	0	0	48(6)
O(1)	25(2)	40(2)	22(2)	-2(2)	0(2)	21(2)
O(2)	64(6)	66(5)	15(3)	0	0	35(4)
O(3)	19(2)	29(2)	15(2)	-3(2)	-1(1)	9(2)
O(4)	44(3)	55(3)	19(2)	4(2)	-3(2)	34(3)
O(5)	41(3)	35(2)	25(2)	-9(2)	-4(2)	27(2)
O(6)	73(6)	58(5)	21(3)	0	0	45(5)
O(7)	73(4)	37(3)	29(3)	9(2)	2(2)	26(3)
N(1)	35(3)	36(3)	34(3)	4(2)	11(2)	12(3)
N(2)	33(3)	38(3)	22(3)	-3(2)	0(2)	19(2)
C(1)	34(4)	30(3)	39(3)	11(3)	14(3)	16(3)
C(2)	35(4)	30(3)	44(4)	-7(3)	2(3)	12(3)
O(21)	41(6)	41(6)	190(30)	0	0	20(3)
O(31)	170(40)	170(40)	190(80)	0	0	80(20)

Tabelle 5: H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
für  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8655	5086	3580	45
H(1B)	7554	4867	3237	45
H(2A)	6318	5074	4781	37
H(2B)	7145	4860	5173	37
H(1C)	7260	6206	3751	41
H(1D)	8726	6873	3703	41
H(2C)	8848	6136	4664	46
H(2D)	8101	6856	4723	46



### 8.3.5 Meßprotokoll für $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$

**Tabelle 1:** Meßprotokoll

Verbindung	$(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$
Formel	$(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{10})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$
Molekulargewicht	2102.82 g/mol (nur für $\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ )
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Kubisch
Raumgruppe	Fm-3m
Gitterparameter	$a = 19.9540(12)$ Å
Zellvolumen	$7944.9(8)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1.758 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.666 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3984
Kristallformat	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>
Meßbereich in Theta	2.89 to 28.02°. -26<=h<=26, -26<=k<=25, -26<=l<=22
gemessene Reflexe	12413
unabhängige Reflexe	542 [R(int) = 0.0725]
Vollständigkeit bis Theta = 28.02°	99.3 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	542 / 0 / 28
Goodness-of-fit	1.555
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1590, wR2 = 0.4017
R Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.1979, wR2 = 0.4493
Extinktionskoeffizient	0.0011(7)
Restelektronendichte	1.406 / -1.141 e.Å <sup>-3</sup>
2 V -, 1 Ge-, 4 O-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
C-, N- und H-Atome	nicht lokalisiert

Die Daten der Strukturlösung (ins- und hkl-Files) wurden mit der Squeeze-Option für ungeordnete Lösungsmittel des Programmpaketes Platon korrigiert.

Tabelle 2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ . Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	5000	1973(2)	0	139(3)
V(1)	3637(2)	1363(2)	0	140(3)
O(1)	5648(4)	1633(4)	-648(4)	95(3)
O(2)	5000	2723(10)	0	141(11)
O(3)	3484(2)	1516(2)	753(3)	57(2)
O(4)	3110(5)	1890(5)	0	133(7)

Tabelle 3: Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

Ge(1)-O(2)	1.50(2)	Ge(1)-O(1)#1	1.951(12)
Ge(1)-O(1)#2	1.951(12)	Ge(1)-O(1)#3	1.951(12)
Ge(1)-O(1)	1.951(12)	Ge(1)-V(1)	2.980(3)
Ge(1)-V(1)#4	2.980(3)	Ge(1)-V(1)#5	2.980(3)
Ge(1)-V(1)#2	2.980(3)	V(1)-O(4)	1.487(16)
V(1)-O(3)#3	1.563(6)	V(1)-O(3)	1.563(6)
V(1)-O(1)#6	2.000(3)	V(1)-O(1)#7	2.000(3)
V(1)-O(1)#2	2.000(3)	V(1)-O(1)#1	2.000(3)
V(1)-Ge(1)#6	2.980(3)	O(1)-O(3)#8	1.759(10)
O(1)-O(3)#2	1.759(10)	O(1)-V(1)#4	2.000(3)
O(1)-V(1)#2	2.000(3)	O(3)-O(1)#7	1.759(10)
O(3)-O(1)#2	1.759(10)		

---

O(2)-Ge(1)-O(1)#1	110.4(3)	O(2)-Ge(1)-O(1)#2	110.4(3)
O(1)#1-Ge(1)-O(1)#2	83.04(17)	O(2)-Ge(1)-O(1)#3	110.4(3)
O(1)#1-Ge(1)-O(1)#3	139.3(5)	O(1)#2-Ge(1)-O(1)#3	83.04(17)
O(2)-Ge(1)-O(1)	110.4(3)	O(1)#1-Ge(1)-O(1)	83.04(17)
O(1)#2-Ge(1)-O(1)	139.3(5)	O(1)#3-Ge(1)-O(1)	83.04(17)
O(2)-Ge(1)-V(1)	114.11(12)	O(1)#1-Ge(1)-V(1)	41.65(7)
O(1)#2-Ge(1)-V(1)	41.65(7)	O(1)#3-Ge(1)-V(1)	117.6(2)
O(1)-Ge(1)-V(1)	117.6(2)	O(2)-Ge(1)-V(1)#4	114.11(12)
O(1)#1-Ge(1)-V(1)#4	41.65(7)	O(1)#2-Ge(1)-V(1)#4	117.6(2)
O(1)#3-Ge(1)-V(1)#4	117.6(2)	O(1)-Ge(1)-V(1)#4	41.65(7)
V(1)-Ge(1)-V(1)#4	80.40(9)	O(2)-Ge(1)-V(1)#5	114.11(12)
O(1)#1-Ge(1)-V(1)#5	117.6(2)	O(1)#2-Ge(1)-V(1)#5	41.65(7)
O(1)#3-Ge(1)-V(1)#5	41.65(7)	O(1)-Ge(1)-V(1)#5	117.6(2)
V(1)-Ge(1)-V(1)#5	80.40(9)	V(1)#4-Ge(1)-V(1)#5	131.8(2)
O(2)-Ge(1)-V(1)#2	114.11(12)	O(1)#1-Ge(1)-V(1)#2	117.6(2)
O(1)#2-Ge(1)-V(1)#2	117.6(2)	O(1)#3-Ge(1)-V(1)#2	41.65(7)
O(1)-Ge(1)-V(1)#2	41.65(7)	V(1)-Ge(1)-V(1)#2	131.8(2)
V(1)#4-Ge(1)-V(1)#2	80.40(9)	V(1)#5-Ge(1)-V(1)#2	80.40(9)
O(4)-V(1)-O(3)#3	74.0(3)	O(4)-V(1)-O(3)	74.0(3)
O(3)#3-V(1)-O(3)	148.1(5)	O(4)-V(1)-O(1)#6	108.3(3)
O(3)#3-V(1)-O(1)#6	57.6(3)	O(3)-V(1)-O(1)#6	135.1(3)
O(4)-V(1)-O(1)#7	108.3(3)	O(3)#3-V(1)-O(1)#7	135.1(3)
O(3)-V(1)-O(1)#7	57.6(3)	O(1)#6-V(1)-O(1)#7	80.6(7)
O(4)-V(1)-O(1)#2	108.3(3)	O(3)#3-V(1)-O(1)#2	135.1(3)
O(3)-V(1)-O(1)#2	57.6(3)	O(1)#6-V(1)-O(1)#2	143.4(5)
O(1)#7-V(1)-O(1)#2	88.0(6)	O(4)-V(1)-O(1)#1	108.3(3)
O(3)#3-V(1)-O(1)#1	57.6(3)	O(3)-V(1)-O(1)#1	135.1(3)
O(1)#6-V(1)-O(1)#1	88.0(6)	O(1)#7-V(1)-O(1)#1	143.4(5)
O(1)#2-V(1)-O(1)#1	80.6(7)	O(4)-V(1)-Ge(1)#6	110.89(12)
O(3)#3-V(1)-Ge(1)#6	95.63(8)	O(3)-V(1)-Ge(1)#6	95.63(8)
O(1)#6-V(1)-Ge(1)#6	40.4(3)	O(1)#7-V(1)-Ge(1)#6	40.4(3)
O(1)#2-V(1)-Ge(1)#6	122.5(3)	O(1)#1-V(1)-Ge(1)#6	122.5(3)
O(4)-V(1)-Ge(1)	110.89(12)	O(3)#3-V(1)-Ge(1)	95.63(8)
O(3)-V(1)-Ge(1)	95.63(8)	O(1)#6-V(1)-Ge(1)	122.5(3)
O(1)#7-V(1)-Ge(1)	122.5(3)	O(1)#2-V(1)-Ge(1)	40.4(3)
O(1)#1-V(1)-Ge(1)	40.4(3)	Ge(1)#6-V(1)-Ge(1)	138.2(2)
O(3)#8-O(1)-O(3)#2	75.4(6)	O(3)#8-O(1)-Ge(1)	141.0(3)
O(3)#2-O(1)-Ge(1)	141.0(3)	O(3)#8-O(1)-V(1)#4	48.6(2)
O(3)#2-O(1)-V(1)#4	121.0(6)	Ge(1)-O(1)-V(1)#4	97.9(3)

---

O(3)#8-O(1)-V(1)#2	121.0(6)	O(3)#2-O(1)-V(1)#2	48.6(2)
Ge(1)-O(1)-V(1)#2	97.9(3)	V(1)#4-O(1)-V(1)#2	148.3(5)
V(1)-O(3)-O(1)#7	73.7(3)	V(1)-O(3)-O(1)#2	73.7(3)
O(1)#7-O(3)-O(1)#2	104.3(6)		

---

Symmetrie-Transformationen:

#1 -x+1,y,z #2 -x+1,y,-z #3 x,y,-z #4 -z+1/2,-x+1/2,-y  
 #5 -z+1/2,-x+1/2,y #6 -y+1/2,-z,-x+1/2 #7 -y+1/2,-z,x-1/2  
 #8 z+1/2,-x+1/2,-y

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(1,2\text{-DAP})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

---

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(1)	155(3)	106(4)	155(3)	0	0	0
V(1)	128(3)	128(3)	164(6)	0	0	37(3)
O(1)	112(5)	61(5)	112(5)	10(3)	-2(6)	-10(3)
O(2)	189(18)	45(10)	189(18)	0	0	0
O(3)	62(3)	62(3)	46(3)	-10(2)	10(2)	40(3)
O(4)	122(9)	122(9)	156(16)	0	0	61(11)

---

### 8.3.6 Meßprotokoll für $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$

**Tabelle 1:** Meßprotokoll

Verbindung	$(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$
Formel	$(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$
Molekulargewicht	2102.82 g/mol (nur für $\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ )
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Kubisch
Raumgruppe	Fm-3m
Gitterparameter	$a = 19.5786(16)$ Å
Zellvolumen	$7504.9(11)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1.861 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.881 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3984
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.1 mm <sup>3</sup>
Meßbereich in Theta	2.94 bis 27.95° -23<=h<=25, -23<=k<=25, -25<=l<=15
gemessene Reflexe	6705
unabhängige Reflexe	511 [R(int) = 0.0708]
Vollständigkeit bis Theta = 27.95°	99.4 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	511 / 0 / 28
Goodness-of-fit	1.536
R Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1418, wR2 = 0.3819
R Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.1772, wR2 = 0.4206
Extinktionskoeffizient	0.0010(6)
Restelektronendichte	1.926 / -1.321 e.Å <sup>-3</sup>
2 V -, 1 Ge-, 4 O-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
C-, N- und H-Atome	nicht lokalisiert

Die Daten der Strukturlösung (ins- und hkl-Files) wurden mit der Squeeze-Option für ungeordnete Lösungsmittel des Programmpaketes Platon korrigiert.

Tabelle 2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ . Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	0	2981(2)	0	103(2)
V(1)	1386(2)	3614(2)	0	101(2)
O(1)	664(4)	3321(5)	664(4)	77(3)
O(2)	0	2205(16)	0	106(8)
O(3)	1553(2)	3447(2)	-765(3)	35(2)
O(4)	1929(6)	3071(6)	0	103(6)

Tabelle 3: Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

Ge(1)-O(2)	1.52(3)	Ge(1)-O(1)#1	1.955(12)
Ge(1)-O(1)	1.955(12)	Ge(1)-O(1)#2	1.955(12)
Ge(1)-O(1)#3	1.955(12)	Ge(1)-V(1)#4	2.983(3)
Ge(1)-V(1)	2.983(3)	Ge(1)-V(1)#1	2.983(3)
Ge(1)-V(1)#5	2.983(3)	V(1)-O(4)	1.506(17)
V(1)-O(3)#3	1.568(6)	V(1)-O(3)	1.568(6)
V(1)-O(1)#6	2.004(3)	V(1)-O(1)#3	2.004(3)
V(1)-O(1)#7	2.004(3)	V(1)-O(1)	2.004(3)
V(1)-Ge(1)#7	2.983(3)	O(1)-O(3)#3	1.768(10)
O(1)-O(3)#4	1.768(10)	O(1)-V(1)#4	2.004(3)
O(3)-O(1)#7	1.768(10)	O(3)-O(1)#3	1.768(10)

O(2)-Ge(1)-O(1)#1	109.9(3)	O(2)-Ge(1)-O(1)	109.9(3)
O(1)#1-Ge(1)-O(1)	140.2(7)	O(2)-Ge(1)-O(1)#2	109.9(3)
O(1)#1-Ge(1)-O(1)#2	83.3(2)	O(1)-Ge(1)-O(1)#2	83.3(2)
O(2)-Ge(1)-O(1)#3	109.9(3)	O(1)#1-Ge(1)-O(1)#3	83.3(2)
O(1)-Ge(1)-O(1)#3	83.3(2)	O(1)#2-Ge(1)-O(1)#3	140.2(7)
O(2)-Ge(1)-V(1)#4	114.58(11)	O(1)#1-Ge(1)-V(1)#4	117.6(3)
O(1)-Ge(1)-V(1)#4	41.73(9)	O(1)#2-Ge(1)-V(1)#4	41.73(9)
O(1)#3-Ge(1)-V(1)#4	117.6(3)	O(2)-Ge(1)-V(1)	114.58(11)
O(1)#1-Ge(1)-V(1)	117.6(3)	O(1)-Ge(1)-V(1)	41.73(9)
O(1)#2-Ge(1)-V(1)	117.6(3)	O(1)#3-Ge(1)-V(1)	41.73(9)
V(1)#4-Ge(1)-V(1)	80.04(9)	O(2)-Ge(1)-V(1)#1	114.58(11)
O(1)#1-Ge(1)-V(1)#1	41.73(9)	O(1)-Ge(1)-V(1)#1	117.6(3)
O(1)#2-Ge(1)-V(1)#1	41.73(9)	O(1)#3-Ge(1)-V(1)#1	117.6(3)
V(1)#4-Ge(1)-V(1)#1	80.04(9)	V(1)-Ge(1)-V(1)#1	130.8(2)
O(2)-Ge(1)-V(1)#5	114.58(11)	O(1)#1-Ge(1)-V(1)#5	41.73(9)
O(1)-Ge(1)-V(1)#5	117.6(3)	O(1)#2-Ge(1)-V(1)#5	117.6(3)
O(1)#3-Ge(1)-V(1)#5	41.73(9)	V(1)#4-Ge(1)-V(1)#5	130.8(2)
V(1)-Ge(1)-V(1)#5	80.04(9)	V(1)#1-Ge(1)-V(1)#5	80.04(9)
O(4)-V(1)-O(3)#3	72.9(3)	O(4)-V(1)-O(3)	72.9(3)
O(3)#3-V(1)-O(3)	145.7(5)	O(4)-V(1)-O(1)#6	107.2(3)
O(3)#3-V(1)-O(1)#6	57.8(4)	O(3)-V(1)-O(1)#6	135.0(3)
O(4)-V(1)-O(1)#3	107.2(3)	O(3)#3-V(1)-O(1)#3	135.0(3)
O(3)-V(1)-O(1)#3	57.8(4)	O(1)#6-V(1)-O(1)#3	145.6(7)
O(4)-V(1)-O(1)#7	107.2(3)	O(3)#3-V(1)-O(1)#7	135.0(3)
O(3)-V(1)-O(1)#7	57.8(4)	O(1)#6-V(1)-O(1)#7	80.9(7)
O(1)#3-V(1)-O(1)#7	89.1(6)	O(4)-V(1)-O(1)	107.2(3)
O(3)#3-V(1)-O(1)	57.8(4)	O(3)-V(1)-O(1)	135.0(3)
O(1)#6-V(1)-O(1)	89.1(6)	O(1)#3-V(1)-O(1)	80.9(7)
O(1)#7-V(1)-O(1)	145.6(7)	O(4)-V(1)-Ge(1)#7	110.42(11)
O(3)#3-V(1)-Ge(1)#7	95.90(8)	O(3)-V(1)-Ge(1)#7	95.90(8)
O(1)#6-V(1)-Ge(1)#7	40.5(3)	O(1)#3-V(1)-Ge(1)#7	123.6(3)
O(1)#7-V(1)-Ge(1)#7	40.5(3)	O(1)-V(1)-Ge(1)#7	123.6(3)
O(4)-V(1)-Ge(1)	110.42(11)	O(3)#3-V(1)-Ge(1)	95.90(8)
O(3)-V(1)-Ge(1)	95.90(8)	O(1)#6-V(1)-Ge(1)	123.6(3)
O(1)#3-V(1)-Ge(1)	40.5(3)	O(1)#7-V(1)-Ge(1)	123.6(3)
O(1)-V(1)-Ge(1)	40.5(3)	Ge(1)#7-V(1)-Ge(1)	139.2(2)
O(3)#3-O(1)-O(3)#4	76.1(6)	O(3)#3-O(1)-Ge(1)	140.9(3)
O(3)#4-O(1)-Ge(1)	140.9(3)	O(3)#3-O(1)-V(1)#4	121.2(6)
O(3)#4-O(1)-V(1)#4	48.6(2)	Ge(1)-O(1)-V(1)#4	97.8(4)

---

O(3)#3-O(1)-V(1)	48.6(2)	O(3)#4-O(1)-V(1)	121.2(6)
Ge(1)-O(1)-V(1)	97.8(4)	V(1)#4-O(1)-V(1)	146.3(6)
V(1)-O(3)-O(1)#7	73.6(3)	V(1)-O(3)-O(1)#3	73.6(3)
O(1)#7-O(3)-O(1)#3	105.3(7)		

---

Symmetrie-Transformationen:

#1 -x,y,-z #2 -x,y,z #3 x,y,-z #4 -z,-x+1/2,-y+1/2

#5 -z,-x+1/2,y-1/2 #6 -y+1/2,-z+1/2,x #7 -y+1/2,-z+1/2,-x

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{en})_n\text{Ge}_6\text{V}_{12}\text{O}_{66}$ .

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$ .

---

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(1)	115(3)	79(3)	115(3)	0	0	0
V(1)	99(3)	99(3)	105(4)	0	0	25(3)
O(1)	82(4)	67(6)	82(4)	-3(3)	8(5)	-3(3)
O(2)	113(13)	92(18)	113(13)	0	0	0
O(3)	36(2)	36(2)	32(3)	-7(2)	7(2)	16(2)
O(4)	94(8)	94(8)	120(15)	0	0	36(10)

---



### 8.3.7 Meßprotokoll für $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$

**Tabelle 1:** Meßprotokoll

Verbindung	$(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$
Formel	$(\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{18})_4(\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8)$
Molekulargewicht	2743.23 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	I-42m
Gitterparameter	a = 14.5355(15) Å c = 22.688(4) Å
Zellvolumen	4793.5(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Berechnete Dichte	1.901 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4.006 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2668
Kristallgröße	0.1 x 0.1 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Meßbereich in Theta	2.67 bis 27.03° -2<=h<=18, -2<=k<=18, -5<=l<=28
gemessene Reflexe	4747
unabhängige Reflexe	2151 [R(int) = 0.0232]
Vollständigkeit bis Theta = 27.03°	99.4 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	2151 / 0 / 161
Goodness-of-fit	1.122
Final R indices [ $ \text{I}>2\sigma(\text{I})$ ]	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1385
R Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1434
Flack-x-Parameter	0.00(5)
Restelektronendichte	2.894 / -0.667 e.Å <sup>-3</sup>
4 V -, 1 Ge-, 8 O-, 1 S-, 3 N-, 6 C-Atome 16 H-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter

Das organische 1-(2-Aminoethyl)-piperazin-Kation ist im Kristall fehlgeordnet und erscheint symmetriebedingt scheinbar doppelt (Besetzungsfaktor 50:50).

Tabelle 2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ . Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	7779(1)	698(1)	3636(1)	35(1)
V(1)	10000	0	3322(1)	28(1)
V(2)	7301(1)	0	5000	30(1)
V(3)	8069(1)	1931(1)	4943(1)	31(1)
V(4)	8636(1)	1364(1)	6101(1)	31(1)
S(1)	6592(2)	272(3)	3182(1)	74(1)
O(1)	10000	0	2620(5)	43(3)
O(2)	8722(3)	-89(4)	3611(2)	36(1)
O(3)	8255(4)	1745(4)	3331(4)	43(2)
O(4)	7658(4)	945(3)	4403(2)	33(1)
O(5)	6186(5)	0	5000	44(2)
O(6)	7796(3)	953(3)	5500(2)	34(1)
O(7)	7283(4)	2717(4)	4992(5)	47(2)
O(8)	8036(4)	1964(4)	6560(4)	44(2)
N(1)	6135(14)	1870(14)	6122(8)	71(5)
N(2)	4528(10)	2883(13)	6410(8)	52(4)
N(3)	2654(14)	3154(13)	7239(6)	65(5)
C(1)	5297(13)	1611(15)	5931(9)	53(4)
C(2)	4720(20)	2250(20)	5826(9)	78(7)
C(3)	6110(20)	2540(20)	6586(15)	97(9)
C(4)	5367(16)	3270(20)	6558(15)	95(10)
C(5)	3648(12)	3648(12)	6415(12)	109(8)
C(6)	3472(10)	3472(10)	7026(8)	80(5)

Tabelle 3: Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] für (aep-H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>V<sub>14</sub>Ge<sub>8</sub>O<sub>42</sub>S<sub>8</sub>.

Ge(1)-O(2)	1.786(5)	Ge(1)-O(4)	1.786(5)
Ge(1)-O(3)	1.809(4)	Ge(1)-S(1)	2.103(3)
V(1)-O(1)	1.592(11)	V(1)-O(2)#1	1.974(5)
V(1)-O(2)#2	1.974(5)	V(1)-O(2)	1.974(5)
V(1)-O(2)#3	1.974(5)	V(1)-V(4)#4	3.0952(19)
V(1)-V(4)#5	3.0952(19)	V(2)-O(5)	1.620(8)
V(2)-O(6)	1.930(5)	V(2)-O(6)#6	1.930(5)
V(2)-O(4)	1.998(5)	V(2)-O(4)#6	1.998(5)
V(2)-V(3)	3.0235(9)	V(2)-V(3)#5	3.0235(9)
V(3)-O(7)	1.620(8)	V(3)-O(6)	1.944(5)
V(3)-O(6)#2	1.944(5)	V(3)-O(4)#2	1.976(5)
V(3)-O(4)	1.976(5)	V(3)-V(4)	2.875(3)
V(3)-V(2)#4	3.0235(9)	V(4)-O(8)	1.614(7)
V(4)-O(6)#2	1.925(5)	V(4)-O(6)	1.925(5)
V(4)-O(2)#4	1.970(5)	V(4)-O(2)#6	1.970(5)
V(4)-V(1)#4	3.0952(19)	O(2)-V(4)#5	1.970(5)
O(3)-Ge(1)#2	1.809(4)		
N(1)-C(1)	1.35(3)	N(1)-C(3)	1.44(4)
N(2)-C(4)	1.38(3)	N(2)-C(2)	1.64(3)
N(2)-C(5)	1.695(15)	N(3)-N(3)#7	1.03(4)
N(3)-C(6)	1.36(2)	C(1)-C(2)	1.28(4)
C(3)-C(4)	1.52(4)	C(5)-C(6)	1.43(3)
C(5)-N(2)#7	1.695(15)	C(6)-N(3)#7	1.36(2)
O(2)-Ge(1)-O(4)	103.7(3)	O(2)-Ge(1)-O(3)	103.4(3)
O(4)-Ge(1)-O(3)	104.0(3)	O(2)-Ge(1)-S(1)	115.1(2)
O(4)-Ge(1)-S(1)	117.12(19)	O(3)-Ge(1)-S(1)	112.0(3)
O(1)-V(1)-O(2)#1	109.39(16)	O(1)-V(1)-O(2)#2	109.39(16)
O(2)#1-V(1)-O(2)#2	76.5(3)	O(1)-V(1)-O(2)	109.39(16)
O(2)#1-V(1)-O(2)	141.2(3)	O(2)#2-V(1)-O(2)	90.7(3)
O(1)-V(1)-O(2)#3	109.39(16)	O(2)#1-V(1)-O(2)#3	90.7(3)
O(2)#2-V(1)-O(2)#3	141.2(3)	O(2)-V(1)-O(2)#3	76.5(3)
O(1)-V(1)-V(4)#4	115.02(5)	O(2)#1-V(1)-V(4)#	438.26(15)
O(2)#2-V(1)-V(4)#4	38.26(15)	O(2)-V(1)-V(4)#4	120.29(17)
O(2)#3-V(1)-V(4)#4	120.29(17)	O(1)-V(1)-V(4)#5	115.02(5)
O(2)#1-V(1)-V(4)#5	120.29(17)	O(2)#2-V(1)-V(4)#5	120.29(17)
O(2)-V(1)-V(4)#5	38.26(15)	O(2)#3-V(1)-V(4)#5	38.26(15)
V(4)#4-V(1)-V(4)#5	129.96(10)	O(5)-V(2)-O(6)	111.90(15)

O(5)-V(2)-O(6)#6	111.90(15)	O(6)-V(2)-O(6)#6	136.2(3)
O(5)-V(2)-O(4)	105.07(16)	O(6)-V(2)-O(4)	78.9(2)
O(6)#6-V(2)-O(4)	89.9(2)	O(5)-V(2)-O(4)#6	105.07(16)
O(6)-V(2)-O(4)#6	89.9(2)	O(6)#6-V(2)-O(4)#6	78.9(2)
O(4)-V(2)-O(4)#6	149.9(3)	O(5)-V(2)-V(3)	111.69(4)
O(6)-V(2)-V(3)	38.85(16)	O(6)#6-V(2)-V(3)	120.20(16)
O(4)-V(2)-V(3)	40.20(15)	O(4)#6-V(2)-V(3)	124.86(16)
O(5)-V(2)-V(3)#5	111.69(4)	O(6)-V(2)-V(3)#5	120.20(16)
O(6)#6-V(2)-V(3)#5	38.85(16)	O(4)-V(2)-V(3)#5	124.86(16)
O(4)#6-V(2)-V(3)#5	40.20(15)	V(3)-V(2)-V(3)#5	136.62(8)
O(7)-V(3)-O(6)	109.0(3)	O(7)-V(3)-O(6)#2	109.0(3)
O(6)-V(3)-O(6)#2	82.9(3)	O(7)-V(3)-O(4)#2	109.9(3)
O(6)-V(3)-O(4)#2	140.6(2)	O(6)#2-V(3)-O(4)#2	79.1(2)
O(7)-V(3)-O(4)	109.9(3)	O(6)-V(3)-O(4)	79.1(2)
O(6)#2-V(3)-O(4)	140.6(2)	O(4)#2-V(3)-O(4)	93.2(3)
O(7)-V(3)-V(4)	109.9(4)	O(6)-V(3)-V(4)	41.77(16)
O(6)#2-V(3)-V(4)	41.77(16)	O(4)#2-V(3)-V(4)	116.44(16)
O(4)-V(3)-V(4)	116.44(15)	O(7)-V(3)-V(2)	113.02(5)
O(6)-V(3)-V(2)	38.53(16)	O(6)#2-V(3)-V(2)	115.60(17)
O(4)#2-V(3)-V(2)	125.12(17)	O(4)-V(3)-V(2)	40.73(14)
V(4)-V(3)-V(2)	78.51(4)	O(7)-V(3)-V(2)#4	113.02(5)
O(6)-V(3)-V(2)#4	115.60(17)	O(6)#2-V(3)-V(2)#4	38.53(16)
O(4)#2-V(3)-V(2)#4	40.73(14)	O(4)-V(3)-V(2)#4	125.12(17)
V(4)-V(3)-V(2)#4	78.51(4)	V(2)-V(3)-V(2)	133.18(8)
O(8)-V(4)-O(6)#2	106.4(3)	O(8)-V(4)-O(6)	106.4(3)
O(6)#2-V(4)-O(6)	83.8(3)	O(8)-V(4)-O(2)#4	109.2(3)
O(6)#2-V(4)-O(2)#4	89.0(2)	O(6)-V(4)-O(2)#4	144.3(2)
O(8)-V(4)-O(2)#6	109.2(3)	O(6)#2-V(4)-O(2)#6	144.3(2)
O(6)-V(4)-O(2)#6	89.0(2)	O(2)#4-V(4)-O(2)#6	76.7(3)
O(8)-V(4)-V(3)	106.3(3)	O(6)#2-V(4)-V(3)	42.26(16)
O(6)-V(4)-V(3)	42.26(16)	O(2)#4-V(4)-V(3)	126.24(17)
O(2)#6-V(4)-V(3)	126.24(17)	O(8)-V(4)-V(1)#4	114.8(3)
O(6)#2-V(4)-V(1)#4	120.45(16)	O(6)-V(4)-V(1)#4	120.45(16)
O(2)#4-V(4)-V(1)#4	38.35(15)	O(2)#6-V(4)-V(1)#4	38.35(15)
V(3)-V(4)-V(1)#4	138.91(8)	Ge(1)-O(2)-V(4)#5	122.9(3)
Ge(1)-O(2)-V(1)	133.7(3)	V(4)#5-O(2)-V(1)	103.4(2)
Ge(1)-O(3)-Ge(1)#2	119.8(5)	Ge(1)-O(4)-V(3)	136.0(3)
Ge(1)-O(4)-V(2)	123.2(3)	V(3)-O(4)-V(2)	99.1(2)
V(4)-O(6)-V(2)	151.1(3)	V(4)-O(6)-V(3)	96.0(2)

---

V(2)-O(6)-V(3)	102.6(3)		
C(1)-N(1)-C(3)	114(2)	C(4)-N(2)-C(2)	106.0(19)
C(4)-N(2)-C(5)	113.4(17)	C(2)-N(2)-C(5)	120.1(17)
N(3)#7-N(3)-C(6)	67.9(8)	C(2)-C(1)-N(1)	117(2)
C(1)-C(2)-N(2)	111.7(17)	N(1)-C(3)-C(4)	117(3)
N(2)-C(4)-C(3)	111(2)	C(6)-C(5)-N(2)#7	91.4(12)
C(6)-C(5)-N(2)	91.4(12)	N(2)#7-C(5)-N(2)	172(2)
N(3)-C(6)-N(3)#7	44.2(16)	N(3)-C(6)-C(5)	124.0(18)
N(3)#7-C(6)-C(5)	124.0(18)		

---

Symmetrie-Transformationen:

#1  $-x+2, -y, z$  #2  $-y+1, -x+1, z$  #3  $y+1, x-1, z$

#4  $y+1, -x+1, -z+1$  #5  $-y+1, x-1, -z+1$  #6  $x, -y, -z+1$

#7  $y, x, z$

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ .Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(1)	30(1)	40(1)	36(1)	2(1)	-7(1)	1(1)
V(1)	30(1)	30(1)	25(1)	0	0	-4(1)
V(2)	23(1)	34(1)	34(1)	-2(1)	0	0
V(3)	27(1)	27(1)	40(1)	1(1)	-1(1)	4(1)
V(4)	30(1)	30(1)	31(1)	-3(1)	3(1)	7(1)
S(1)	43(1)	117(3)	62(2)	-8(2)	-22(1)	-13(2)
O(1)	47(4)	47(4)	35(5)	0	0	-9(6)
O(2)	34(2)	30(2)	43(3)	7(2)	-2(2)	-2(2)
O(3)	34(2)	34(2)	62(5)	5(3)	-5(3)	-2(3)
O(4)	35(3)	32(2)	33(2)	4(2)	-1(2)	0(2)
O(5)	30(3)	58(5)	43(4)	-8(4)	0	0
O(6)	30(2)	31(2)	40(3)	-4(2)	4(2)	2(2)
O(7)	37(2)	37(2)	66(5)	0(3)	0(3)	4(3)
O(8)	44(3)	44(3)	45(4)	-7(3)	7(3)	9(4)
N(1)	72(11)	80(13)	62(10)	-2(10)	26(10)	27(11)
N(2)	44(7)	65(9)	48(7)	-15(9)	-2(7)	17(7)
N(3)	83(12)	67(10)	44(7)	8(8)	-12(8)	6(9)
C(2)	100(19)	92(17)	42(10)	-11(12)	-26(12)	-3(16)
C(4)	55(12)	93(19)	140(30)	-20(20)	-12(16)	25(13)
C(5)	100(10)	100(10)	125(19)	-28(11)	-28(11)	2(14)
C(6)	91(9)	91(9)	56(9)	5(7)	5(7)	-2(12)

Tabelle 5: H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ .

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6638	1653	5979	86
H(3C)	2673	3095	7634	97
H(3D)	2203	3549	7139	97
H(3E)	2544	2544	7074	97
H(3A)	5378	1257	5572	63
H(3B)	5032	1203	6223	63
H(4A)	4143	1980	5695	94
H(4B)	4949	2638	5511	94
H(2A)	6703	2852	6593	117
H(2B)	6050	2217	6957	117
H(1A)	5316	3571	6937	114
H(1B)	5532	3728	6267	114
H(5A)	3142	3465	6168	130
H(5B)	3836	4263	6328	130
H(6A)	3581	4049	7226	96
H(6B)	3938	3057	7158	96

Tabelle 6: Wasserstoffbrückenbindungen mit  $\text{H}\cdots\text{A} < r(\text{A}) + 2.000 \text{\AA}$  und  $\langle \text{DHA} \rangle > 110 \text{ deg.}$  für  $(\text{aep-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$ .

D-H	d(D-H)	d(H..A)	$\langle \text{DHA} \rangle$	d(D..A)	A
N1-H2	0.860	2.247	170.25	3.098	O6
N1-H2	0.860	2.465	115.59	2.940	O8
N3-H3C	0.900	1.905	165.35	2.786	O8 [ -y+1/2, x-1/2, -z+3/2 ]
N3-H3D	0.900	2.908	136.17	3.611	S1 [ y, -x+1, -z+1 ]
N3-H3E	0.976	1.882	148.18	2.760	O3 [ y, -x+1, -z+1 ]

### 8.3.8 Meßprotokoll für $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

**Tabelle 1:** Meßprotokoll

Verbindung	$(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Formel	$(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16})_4(\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Molekulargewicht	2743.04 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P-42c
Gitterparameter	$a = 14.2358(8) \text{ \AA}$ $c = 23.1417(16) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$4689.9(5) \text{ \AA}^3$
Z	2
Berechnete Dichte	$1.875 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$4.091 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2572
Kristallformat	$0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Meßbereich in Theta	2.02 bis $25.94^\circ$ . $-17 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 9, -28 \leq l \leq 23$
gemessene Reflexe	10977
unabhängige Reflexe	4500 [R(int) = 0.0478]
Vollständigkeit von Theta = $25.94^\circ$	99.0 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen $F^2$
Daten / restraints / Parameter	4500 / 11 / 216
Goodness-of-fit	1.000
R Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1419
R Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1494
Flack-x-Parameter	0.01(2)
Extinktionskoeffizient	0.0028(4)
Restelektronendichte	$1.412 / -0.578 \text{ e.\AA}^{-3}$
5 V -, 2 Ge-, 12 O-, 2 S-, 3 N-, 4 C-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
16 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
Split-Model Verfeinerung:	O(3):O(3a) = 70:30, N(1A):N(1B) = 50:50 N(2A):N(2B) = 50:50, C(4A):C(4B) = 80:20



Tabelle 2: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{dien-}H_3)_4V_{14}Ge_8O_{42}S_8 \cdot 5H_2O$ . Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	7181(1)	7724(1)	7939(1)	48(1)
Ge(2)	7178(1)	9264(1)	8880(1)	55(1)
V(1)	3213(1)	8593(1)	8356(1)	40(1)
V(2)	5000	10000	9173(1)	46(1)
V(3)	2319(1)	10000	7500	41(1)
V(4)	5086(1)	8019(1)	8705(1)	39(1)
V(5)	5000	7245(1)	7500	37(1)
S(1)	7902(2)	6484(2)	7690(1)	72(1)
S(2)	7875(3)	9631(3)	9646(2)	102(1)
O(1)	5950(4)	7620(4)	8088(2)	42(1)
O(2)	4195(4)	9010(4)	8887(3)	45(1)
O(3)	7662(4)	8208(4)	8584(3)	29(1)
O(3A)	6892(8)	8740(8)	8306(6)	19(3)
O(4)	7263(4)	10093(4)	8308(2)	44(1)
O(5)	7239(4)	8679(3)	7440(2)	43(1)
O(6)	5947(4)	9044(4)	8940(3)	49(1)
O(7)	2470(4)	7992(4)	8732(3)	63(2)
O(8)	5000	6100(5)	7500	67(3)
O(9)	5000	10000	9867(4)	68(3)
O(10)	5053(6)	7234(5)	9196(3)	72(2)
O(11)	1195(5)	10000	7500	66(3)
O(12)	4207(3)	7738(4)	8098(2)	39(1)
N(1A)	7190(20)	4000(20)	8591(16)	150(12)
N(1B)	6548(17)	4801(17)	8046(9)	101(7)
C(1)	6419(18)	4637(19)	8660(10)	194(11)
C(2)	6268(13)	5173(15)	9196(9)	141(7)
N(2A)	7199(17)	5731(19)	9173(12)	116(8)
N(2B)	7200(20)	5415(17)	9503(16)	146(12)
C(3)	7229(16)	6308(16)	9590(10)	150(7)
C(4A)	8221(15)	6558(16)	9657(10)	119(7)
C(4B)	7370(40)	6810(60)	10130(20)	140(30)
N(3)	8278(16)	7245(17)	10097(10)	204(9)

Tabelle 3: Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] für (dien-H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>V<sub>14</sub>Ge<sub>8</sub>O<sub>42</sub>S<sub>8</sub> · 5H<sub>2</sub>O.

Ge(1)-O(3A)	1.727(13)	Ge(1)-O(3)	1.780(7)
Ge(1)-O(5)	1.786(5)	Ge(1)-O(1)	1.792(5)
Ge(1)-S(1)	2.122(3)	Ge(2)-O(3A)	1.577(14)
Ge(2)-O(4)	1.778(6)	Ge(2)-O(6)	1.786(6)
Ge(2)-O(3)	1.791(6)	Ge(2)-S(2)	2.096(3)
V(1)-O(7)	1.616(6)	V(1)-O(2)	1.954(7)
V(1)-O(5)#1	1.955(6)	V(1)-O(12)	1.960(5)
V(1)-O(4)#2	1.992(5)	V(1)-V(4)	2.903(2)
V(1)-V(3)	3.0907(16)	V(2)-O(9)	1.606(8)
V(2)-O(2)	1.933(6)	V(2)-O(2)#2	1.933(6)
V(2)-O(6)	1.990(6)	V(2)-O(6)#2	1.990(6)
V(2)-V(4)	3.0233(14)	V(2)-V(4)#2	3.0233(14)
V(3)-O(11)	1.599(7)	V(3)-O(4)#2	1.967(6)
V(3)-O(4)#1	1.967(6)	V(3)-O(5)#2	1.988(5)
V(3)-O(5)#1	1.988(5)	V(3)-V(1)#3	3.0907(16)
V(4)-O(10)	1.594(6)	V(4)-O(12)	1.923(5)
V(4)-O(2)	1.943(5)	V(4)-O(1)	1.968(5)
V(4)-O(6)	1.982(6)	V(4)-V(5)	3.0009(14)
V(5)-O(8)	1.630(8)	V(5)-O(12)	1.919(5)
V(5)-O(12)#1	1.919(5)	V(5)-O(1)	1.992(5)
V(5)-O(1)#1	1.992(5)	V(5)-V(4)#1	3.0009(14)
O(4)-V(3)#2	1.967(6)	O(4)-V(1)#2	1.992(5)
O(5)-V(1)#1	1.955(6)	O(5)-V(3)#2	1.988(5)
N(1A)-C(1)	1.43(2)	N(1B)-C(1)	1.45(2)
C(1)-C(2)	1.47(2)	C(2)-N(2B)	1.54(3)
C(2)-N(2A)	1.55(3)	N(2A)-C(3)	1.27(2)
N(2B)-C(3)	1.29(3)	C(3)-C(4B)	1.45(3)
C(3)-C(4A)	1.47(2)	C(4A)-N(3)	1.41(2)
C(4B)-N(3)	1.44(2)		
O(3A)-Ge(1)-O(3)	49.9(4)	O(3A)-Ge(1)-O(5)	72.1(5)
O(3)-Ge(1)-O(5)	103.3(3)	O(3A)-Ge(1)-O(1)	75.0(4)
O(3)-Ge(1)-O(1)	104.3(3)	O(5)-Ge(1)-O(1)	103.4(2)
O(3A)-Ge(1)-S(1)	161.0(4)	O(3)-Ge(1)-S(1)	111.3(2)
O(5)-Ge(1)-S(1)	115.8(2)	O(1)-Ge(1)-S(1)	117.2(2)
O(3A)-Ge(2)-O(4)	72.8(5)	O(3A)-Ge(2)-O(6)	74.3(5)
O(4)-Ge(2)-O(6)	104.0(3)	O(3A)-Ge(2)-O(3)	51.6(5)
O(4)-Ge(2)-O(3)	104.2(3)	O(6)-Ge(2)-O(3)	105.1(3)
O(3A)-Ge(2)-S(2)	162.1(4)	O(4)-Ge(2)-S(2)	115.6(2)
O(6)-Ge(2)-S(2)	116.3(2)	O(3)-Ge(2)-S(2)	110.5(2)

O(7)-V(1)-O(2)	106.9(3)	O(7)-V(1)-O(5)#1	109.0(3)
O(2)-V(1)-O(5)#1	144.1(2)	O(7)-V(1)-O(12)	107.9(3)
O(2)-V(1)-O(12)	82.1(2)	O(5)#1-V(1)-O(12)	89.4(2)
O(7)-V(1)-O(4)#2	107.7(3)	O(2)-V(1)-O(4)#2	89.6(2)
O(5)#1-V(1)-O(4)#2	77.1(2)	O(12)-V(1)-O(4)#2	144.3(2)
O(7)-V(1)-V(4)	107.6(3)	O(2)-V(1)-V(4)	41.69(15)
O(5)#1-V(1)-V(4)	125.64(17)	O(12)-V(1)-V(4)	41.12(15)
O(4)#2-V(1)-V(4)	126.32(17)	O(7)-V(1)-V(3)	114.8(3)
O(2)-V(1)-V(3)	120.08(17)	O(5)#1-V(1)-V(3)	38.75(15)
O(12)-V(1)-V(3)	120.34(16)	O(4)#2-V(1)-V(3)	38.38(16)
V(4)-V(1)-V(3)	137.66(6)	O(9)-V(2)-O(2)	110.01(17)
O(9)-V(2)-O(2)#2	110.00(18)	O(2)-V(2)-O(2)#2	140.0(3)
O(9)-V(2)-O(6)	105.67(18)	O(2)-V(2)-O(6)	79.1(2)
O(2)#2-V(2)-O(6)	90.3(2)	O(9)-V(2)-O(6)#2	105.67(18)
O(2)-V(2)-O(6)#2	90.3(2)	O(2)#2-V(2)-O(6)#2	79.1(2)
O(6)-V(2)-O(6)#2	148.7(4)	O(9)-V(2)-V(4)	110.98(4)
O(2)-V(2)-V(4)	38.85(15)	O(2)#2-V(2)-V(4)	122.27(17)
O(6)-V(2)-V(4)	40.35(17)	O(6)#2-V(2)-V(4)	124.66(19)
O(9)-V(2)-V(4)#2	110.98(4)	O(2)-V(2)-V(4)#2	122.27(17)
O(2)#2-V(2)-V(4)#2	38.85(15)	O(6)-V(2)-V(4)#2	124.66(19)
O(6)#2-V(2)-V(4)#2	40.35(17)	V(4)-V(2)-V(4)#2	138.05(8)
O(11)-V(3)-O(4)#2	107.62(15)	O(11)-V(3)-O(4)#1	107.62(15)
O(4)#2-V(3)-O(4)#1	144.8(3)	O(11)-V(3)-O(5)#2	108.45(16)
O(4)#2-V(3)-O(5)#2	92.0(2)	O(4)#1-V(3)-O(5)#2	77.0(2)
O(11)-V(3)-O(5)#1	108.45(16)	O(4)#2-V(3)-O(5)#1	77.0(2)
O(4)#1-V(3)-O(5)#1	92.0(2)	O(5)#2-V(3)-O(5)#1	143.1(3)
O(11)-V(3)-V(1)#3	114.33(4)	O(4)#2-V(3)-V(1)#3	121.87(17)
O(4)#1-V(3)-V(1)#3	38.98(16)	O(5)#2-V(3)-V(1)#3	38.00(16)
O(5)#1-V(3)-V(1)#3	121.82(17)	O(11)-V(3)-V(1)	114.33(4)
O(4)#2-V(3)-V(1)	38.98(15)	O(4)#1-V(3)-V(1)	121.87(16)
O(5)#2-V(3)-V(1)	121.82(17)	O(5)#1-V(3)-V(1)	38.00(16)
V(1)#3-V(3)-V(1)	131.34(7)	O(10)-V(4)-O(12)	110.8(3)
O(10)-V(4)-O(2)	109.6(3)	O(12)-V(4)-O(2)	83.4(3)
O(10)-V(4)-O(1)	109.5(3)	O(12)-V(4)-O(1)	79.4(2)
O(2)-V(4)-O(1)	140.7(2)	O(10)-V(4)-O(6)	109.8(4)
O(12)-V(4)-O(6)	139.1(2)	O(2)-V(4)-O(6)	79.0(2)
O(1)-V(4)-O(6)	91.4(3)	O(10)-V(4)-V(1)	111.6(3)
O(12)-V(4)-V(1)	42.09(16)	O(2)-V(4)-V(1)	41.99(19)
O(1)-V(4)-V(1)	116.94(16)	O(6)-V(4)-V(1)	115.92(18)
O(10)-V(4)-V(5)	113.8(3)	O(12)-V(4)-V(5)	38.58(16)
O(2)-V(4)-V(5)	116.20(19)	O(1)-V(4)-V(5)	41.02(16)
O(6)-V(4)-V(5)	123.4(2)	V(1)-V(4)-V(5)	78.89(4)
O(10)-V(4)-V(2)	113.4(3)	O(12)-V(4)-V(2)	115.42(17)
O(2)-V(4)-V(2)	38.62(19)	O(1)-V(4)-V(2)	123.62(18)

O(6)-V(4)-V(2)	40.52(18)	V(1)-V(4)-V(2)	78.46(4)
V(5)-V(4)-V(2)	132.34(6)	O(8)-V(5)-O(12)	111.47(16)
O(8)-V(5)-O(12)#1	111.47(16)	O(12)-V(5)-O(12)#1	137.1(3)
O(8)-V(5)-O(1)	105.58(17)	O(12)-V(5)-O(1)	78.9(2)
O(12)#1-V(5)-O(1)	89.7(2)	O(8)-V(5)-O(1)#1	105.58(17)
O(12)-V(5)-O(1)#1	89.7(2)	O(12)#1-V(5)-O(1)#	178.9(2)
O(1)-V(5)-O(1)#1	148.8(3)	O(8)-V(5)-V(4)	111.54(4)
O(12)-V(5)-V(4)	38.67(15)	O(12)#1-V(5)-V(4)	120.79(16)
O(1)-V(5)-V(4)	40.43(15)	O(1)#1-V(5)-V(4)	124.33(17)
O(8)-V(5)-V(4)#1	111.54(4)	O(12)-V(5)-V(4)#1	120.79(16)
O(12)#1-V(5)-V(4)#1	38.67(15)	O(1)-V(5)-V(4)#1	124.33(17)
O(1)#1-V(5)-V(4)#1	40.43(15)	V(4)-V(5)-V(4)#1	136.91(7)
Ge(1)-O(1)-V(4)	136.6(3)	Ge(1)-O(1)-V(5)	123.7(3)
V(4)-O(1)-V(5)	98.6(2)	V(2)-O(2)-V(4)	102.5(3)
V(2)-O(2)-V(1)	149.4(3)	V(4)-O(2)-V(1)	96.3(3)
Ge(1)-O(3)-Ge(2)	119.8(3)	Ge(2)-O(3A)-Ge(1)	138.5(8)
Ge(2)-O(4)-V(3)#2	133.2(3)	Ge(2)-O(4)-V(1)#2	124.0(3)
V(3)#2-O(4)-V(1)#2	102.6(2)	Ge(1)-O(5)-V(1)#1	123.1(3)
Ge(1)-O(5)-V(3)#2	133.6(3)	V(1)#1-O(5)-V(3)#2	103.2(2)
Ge(2)-O(6)-V(4)	135.6(4)	Ge(2)-O(6)-V(2)	124.5(3)
V(4)-O(6)-V(2)	99.1(3)	V(5)-O(12)-V(4)	102.7(2)
V(5)-O(12)-V(1)	150.6(3)	V(4)-O(12)-V(1)	96.8(2)
N(1A)-C(1)-N(1B)	84(2)	N(1A)-C(1)-C(2)	122(3)
N(1B)-C(1)-C(2)	139(2)	C(1)-C(2)-N(2B)	112(2)
C(1)-C(2)-N(2A)	96.5(18)	N(2B)-C(2)-N(2A)	33.3(16)
C(3)-N(2A)-C(2)	110(2)	C(3)-N(2B)-C(2)	109(2)
N(2A)-C(3)-N(2B)	41(2)	N(2A)-C(3)-C(4B)	168(5)
N(2B)-C(3)-C(4B)	129(5)	N(2A)-C(3)-C(4A)	106(2)
N(2B)-C(3)-C(4A)	107(2)	C(4B)-C(3)-C(4A)	70(2)
N(3)-C(4A)-C(3)	107(2)	N(3)-C(4B)-C(3)	107(2)
C(4A)-N(3)-C(4B)	72(2)		

Symmetrie-Transformationen:

#1 -x+1,y,-z+3/2 #2 -x+1,-y+2,z #3 x,-y+2,-z+3/2

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(1)	43(1)	41(1)	60(1)	1(1)	-9(1)	7(1)
Ge(2)	62(1)	52(1)	52(1)	-1(1)	-27(1)	6(1)
V(1)	38(1)	37(1)	45(1)	4(1)	11(1)	-5(1)
V(2)	65(1)	48(1)	26(1)	0	0	4(1)
V(3)	28(1)	39(1)	56(1)	0(1)	0	0
V(4)	51(1)	35(1)	33(1)	8(1)	1(1)	2(1)
V(5)	38(1)	30(1)	41(1)	0	3(1)	0
S(1)	72(2)	53(1)	92(2)	-5(1)	-1(1)	23(1)
S(2)	122(3)	96(2)	87(2)	-22(2)	-69(2)	21(2)
O(1)	38(3)	44(3)	42(3)	2(2)	1(2)	6(2)
O(2)	55(3)	41(3)	38(3)	7(2)	5(3)	8(2)
O(3)	24(3)	20(3)	42(4)	5(3)	-13(3)	7(2)
O(3A)	11(6)	18(6)	29(7)	5(6)	-4(5)	0(5)
O(4)	41(3)	42(3)	49(3)	-2(3)	-6(2)	3(2)
O(5)	41(3)	40(3)	47(3)	7(2)	-5(3)	-1(2)
O(6)	56(3)	49(3)	41(3)	1(3)	-14(3)	5(3)
O(7)	51(3)	57(4)	79(5)	11(3)	27(3)	-14(3)
O(8)	86(7)	30(4)	85(7)	0	12(6)	0
O(9)	112(8)	61(5)	30(4)	0	0	-9(6)
O(10)	106(5)	55(4)	54(4)	25(3)	5(4)	-3(4)
O(11)	22(4)	63(5)	114(8)	10(6)	0	0
O(12)	36(3)	35(3)	45(3)	3(2)	-4(2)	-6(2)

Tabelle 5: H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
für  $(\text{dien-H}_3)_4\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

	x	y	z	U(eq)
H(1N1)	7114	3672	8266	224
H(2N1)	7204	3603	8890	224
H(3N1)	7724	4317	8575	224
H(4N1)	6638	4255	7867	152
H(5N1)	7046	5169	7992	152
H(6N1)	6040	5080	7902	152
H(1A)	5849	4281	8590	233
H(1B)	6467	5092	8349	233
H(1C)	6964	4259	8755	233
H(1D)	5896	4200	8664	233
H(2A)	6227	4771	9534	169
H(2B)	5720	5577	9175	169
H(1N2)	7688	5333	9196	139
H(2N2)	7239	6043	8836	139
H(3N2)	7235	5107	9842	175
H(4N2)	7689	5237	9282	175
H(3A)	6990	6020	9941	180
H(3B)	6856	6861	9505	180
H(3C)	6642	6547	9436	180
H(3D)	7717	6538	9335	180
H(4A)	8586	6008	9763	142
H(4B)	8467	6806	9297	142
H(4C)	6883	7281	10182	163
H(4D)	7342	6377	10455	163
H(1N3)	8878	7386	10162	305
H(2N3)	8021	7022	10419	305
H(3N3)	7972	7759	9986	305
H(4N3)	8678	6941	10326	305
H(5N3)	8236	7841	10208	305
H(6N3)	8485	7221	9734	305

Tabelle 6: Wasserstoffbrückenbindungen mit  $H..A < r(A) + 2.000 \text{ \AA}$  und  $\langle DHA \rangle > 110 \text{ deg.}$  für  $(\text{dien-}H_3)_4V_{14}Ge_8O_{42}S_8 \cdot 5H_2O$ .

D-H	d(D-H)	d(H..A)	$\langle DHA \rangle$	d(D..A)	A
N1A-H1N1_a	0.890	2.490	138.10	3.208	S1 [ x, -y+1, -z+3/2 ]
N1A-H2N1_a	0.890	2.346	119.55	2.891	O7 [ -x+1, -y+1, z ]
N1A-H3N1_a	0.890				
N1B-H4N1_b	0.890	2.451	136.51	3.156	S1 [ x, -y+1, -z+3/2 ]
N1B-H5N1_b	0.890	2.340	157.94	3.182	S1
N1B-H6N1_b	0.890	2.273	165.40	3.142	O8
N2A-H1N2_a	0.900				
N2A-H2N2_a	0.900	2.883	157.75	3.732	S1
N2B-H3N2_b	0.900	2.238	156.46	3.084	O10 [ y, -x+1, -z+2 ]
N2B-H4N2_b	0.900				
N3-H1N3_a	0.890	2.278	174.96	3.165	S2 [ -y+2, x, -z+2 ]
N3-H2N3_a	0.890	2.094	132.21	2.771	O7 [ y, -x+1, -z+2 ]
N3-H3N3_a	0.890	2.782	153.35	3.600	S2
N3-H4N3_b	0.890	2.481	151.20	3.289	O2 [ y, -x+1, -z+2 ]
N3-H5N3_b	0.890	2.907	135.91	3.600	S2
N3-H6N3_b	0.890				

## 8.4 Versuchsübersicht

Tab. I: Übersicht über die durchgeführten Versuche im System In-O-Ge.

Versuch	Edukt1	Edukt2	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp606	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	8	100	2:3	150	unbekanntes Produkt
dp607	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	8	75	2:3	150	unbekanntes Produkt
dp608	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	8	50	2:3	150	unbekanntes Produkt
dp609	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	8	25	2:3	150	unbekanntes Produkt
dp610	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	150	unbekanntes Produkt
dp165	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	8	25	2:3	160	unbekanntes Produkt
dp164	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	160	unbekanntes Produkt
dp196	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	1:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp302	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	1:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp203	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	1:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp193	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp194	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp201	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp202	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp221	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp222	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp223	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp311	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	unbekanntes Produkt
dp312	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp313	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp314	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp315	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	170	unbekanntes Produkt
dp301	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:1	170	In(OH) <sub>3</sub>
dp303	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:2	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp304	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:4	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (en) <sub>2</sub>
dp305	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	4:2	170	In(OH) <sub>3</sub>
dp172	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	en	9	33	2:3	200	unbekanntes Produkt
dp328	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:3	100	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp329	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:3	100	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O



Versuch	Edukt1	Edukt2	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp326	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:3	110	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp327	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:3	110	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp721	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	100	2:3	130	In(OH) <sub>3</sub> + GeO <sub>2</sub>
dp291	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	100	2:3	130	In(OH) <sub>3</sub> + GeO <sub>2</sub>
dp722	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	80	2:3	130	In(OH) <sub>3</sub>
dp292	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	75	2:3	130	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp723	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	60	2:3	130	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp293	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	50	2:3	130	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp724	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	40	2:3	130	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp294	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	25	2:3	130	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp725	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	20	2:3	130	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp295	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:3	130	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp401	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	100	2:3	140	In(OH) <sub>3</sub> + GeO <sub>2</sub>
dp402	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	80	2:3	140	In(OH) <sub>3</sub>
dp403	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	60	2:3	140	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp404	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	40	2:3	140	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp405	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	20	2:3	140	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp625	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:1	140	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp624	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	3:1	140	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp623	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	3:2	140	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp796	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	100	2:3	150	In(OH) <sub>3</sub> + GeO <sub>2</sub>
dp797	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	80	2:3	150	In(OH) <sub>3</sub>
dp798	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	60	2:3	150	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp799	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	40	2:3	150	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp800	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	20	2:3	150	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp615	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	0.66:1	150	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp614	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:3	150	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp613	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:3	150	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp612	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:3	150	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp611	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33	2:3	150	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O

Versuch	Edukt1	Edukt2	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp630	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	0,2:3	160	unbekanntes Produkt
dp629	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	0,4:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp628	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	0,5:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp627	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	0,7:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp626	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	1:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp281	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	25%	1:2	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp282	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	25%	1:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp771	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	100%	2:3	160	In(OH) <sub>3</sub> + GeO <sub>2</sub>
dp772	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	80%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp773	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	60%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp774	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	40%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp775	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	20%	2:3	160	In(OH) <sub>3</sub>
dp268	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	66%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp267	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	66%	2:3	160	In(OH) <sub>3</sub>
dp296	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	1:2	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp283	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	1:2	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp213	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	1:3	160	In(OH) <sub>3</sub>
dp214	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	1:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp285	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	1:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp297	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	1:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp284	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	1:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp299	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:2	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp1002	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp163	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp206	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp207	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp208	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp209	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp210	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp1004	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In(OH) <sub>3</sub>

Versuch	Edukt1	Edukt2	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp1003	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp217	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp244	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp266	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp560	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp1001	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp1005	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp720	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp556	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp557	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp558	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp559	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp245	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp298	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:4	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp300	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	3:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp216	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	15	33%	2:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp162	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	18	33%	3:3	160	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp236	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	80%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp231	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	75%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp238	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	50%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp233	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	40%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp240	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	25%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp235	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	8	25%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp237	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	60%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp232	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	66%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp239	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp234	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	2:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp197	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	9	33%	1:3	165	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp490	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	4	33%	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp485	In(OH) <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	1,2-DAP	6	33%	2:3	170	In <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (1,2-DAP) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O



Tab. II: Übersicht über die mit DEA durchgeführten Versuche im System In-S-Ge.

Versuch	Edukt1	Edukt2	Edukt3	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp91	In	Ge	S	DEA	4	100	1:1:10	120	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp92	In	Ge	S	DEA	5	100	1:1:10	120	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp93	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	120	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp440	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:3	125	In + Ge
dp439	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:5	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp131	In	Ge	S	DEA	4	100	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp133	In	Ge	S	DEA	4	100	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp132	In	Ge	S	DEA	5	100	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp146	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp406	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp436	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp437	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp438	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp411	In	Ge	S	DEA	6	100	2:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp412	In	Ge	S	DEA	6	100	2:0,5:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp551	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp552	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1,5:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp553	In	Ge	S	DEA	6	100	1:2:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp554	In	Ge	S	DEA	6	100	1:2,5:10	125	röntgenamorph
dp555	In	Ge	S	DEA	6	100	1:3:10	125	Ge
dp410	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1,5:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp407	In	Ge	S	DEA	6	100	1:2:10	125	Ge
dp408	In	Ge	S	DEA	6	100	1:4:10	125	Ge
dp409	In	Ge	S	DEA	6	100	1:5:10	125	Ge
dp136	In	Ge	S	DEA	5	80	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp137	In	Ge	S	DEA	6	80	1:1:10	125	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp451	In	Ge	S	DEA	3	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp734	In	Ge	S	DEA	3	100	1:2:10	130	Ge
dp735	In	Ge	S	DEA	3	100	1:4:10	130	Ge
dp77	In	Ge	S	DEA	4	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>

Versuch	Edukt1	Edukt2	Edukt3	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp79	In	Ge	S	DEA	4	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp116	In	Ge	S	DEA	4	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp449	In	Ge	S	DEA	4	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp446	In	Ge	S	DEA	4	80	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp447	In	Ge	S	DEA	4	66	1:1:10	130	Ge
dp448	In	Ge	S	DEA	4	50	1:1:10	130	Ge
dp686	In	Ge	S	DEA	4	100	1:2:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp731	In	Ge	S	DEA	4	100	1:2:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp757	In	Ge	S	DEA	4	100	1:2:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp760	In	Ge	S	DEA	4	100	1:2:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp687	In	Ge	S	DEA	4	100	1:3:10	130	Ge
dp732	In	Ge	S	DEA	4	100	1:3:10	130	Ge
dp688	In	Ge	S	DEA	4	100	1:4:10	130	Ge
dp733	In	Ge	S	DEA	4	100	1:4:10	130	Ge
dp756	In	Ge	S	DEA	4	100	1:4:10	130	Ge
dp759	In	Ge	S	DEA	4	100	1:4:10	130	Ge
dp452	In	Ge	S	DEA	4	100	1,5:1,5:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp758	In	Ge	S	DEA	4	100	4:2:14	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp76	In	Ge	S	DEA	5	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp117	In	Ge	S	DEA	5	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp119	In	Ge	S	DEA	5	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp78	In	Ge	S	DEA	5	50	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp80	In	Ge	S	DEA	5	50	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp453	In	Ge	S	DEA	5	100	1,5:1,5:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp118	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp450	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp549	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp550	In	Ge	S	DEA	6	100	1:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp546	In	Ge	S	DEA	6	100	2:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
dp547	In	Ge	S	DEA	6	100	3:1:10	130	(DEA-H) <sub>2</sub> (DEA) <sub>0,25</sub> In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>8</sub>



Tab III: Übersicht über die Versuche im System In/Ge-O-V.

Versuch	Edukt1	Edukt2	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp696	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	100	2:4	160	unbekanntes Produkt
dp697	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	75	2:4	160	unbekanntes Produkt
dp698	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp701	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp702	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	2:5	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp770	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp699	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	25	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp742	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	25	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp899	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	25	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp900	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	25	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp768	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp769	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp705	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp741	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp743	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp766	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp767	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp700	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp703	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	2:4	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp704	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	2:5	160	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp708	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	2:4	170	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp854	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	40	2:4	170	unbekanntes Produkt
dp855	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	40	2:4	170	unbekanntes Produkt
dp709	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	25	2:4	170	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp710	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	2:4	170	[In(en) <sub>3</sub> ]V <sub>15</sub> O <sub>36</sub> · 4H <sub>2</sub> O
dp846	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	75	2:4	180	In(OH) <sub>3</sub> + unbekanntes Produkt
dp847	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	2:4	180	In(OH) <sub>3</sub> + unbekanntes Produkt
dp848	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	25	2:4	180	In(OH) <sub>3</sub> + unbekanntes Produkt
dp850	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	2:4	180	In(OH) <sub>3</sub> + unbekanntes Produkt
dp849	In(OH) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	9	33	2:4	180	In(OH) <sub>3</sub> + unbekanntes Produkt



Versuch	Edukt1	Edukt2	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp651	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	100	5:5	150	unbekanntes Produkt
dp652	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	75	5:5	150	unbekanntes Produkt
dp653	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	5:5	150	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp654	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	25	5:5	150	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp655	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	5:5	150	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp692	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	3:5	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp694	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	4:4	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp693	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	5:5	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp691	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	3:6	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp667	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:4	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp776	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:4	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp777	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:4	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp778	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:5	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp779	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:5	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp780	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:5	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp695	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:6	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp739	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:6	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp669	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	5:5	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub>
dp666	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	4:4	160	unbekanntes Produkt
dp740	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	33	4:6	160	unbekanntes Produkt
dp668	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	66	4:4	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt
dp670	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	8	50	5:5	160	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt
dp663	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	4	50	4:4	170	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt
dp746	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	5	40	4:5	170	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt
dp664	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	3:4	170	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt
dp662	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:4	170	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt
dp749	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:6	170	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt
dp750	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:6	170	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt
dp665	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	6	50	4:6	170	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt
dp661	GeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	en	8	50	4:4	170	(en) <sub>n</sub> Ge <sub>6</sub> V <sub>12</sub> O <sub>66</sub> + unbekanntes Produkt



Tab. IV: Übersicht über die durchgeführten Versuche im System S-Ge-O-V.

Versuch	Edukt1	Edukt2	Edukt3	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp1026	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	50	2:4:4	150	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1027	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	45	2:4:4	150	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1028	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	150	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1029	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	35	2:4:4	150	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1030	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	30	2:4:4	150	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1011	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	100	2:4:4	160	unbekanntes Produkt
dp1012	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	2:4:4	160	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1013	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	60	2:4:4	160	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1014	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	50	2:4:4	160	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1021	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	50	2:4:4	160	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1022	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	45	2:4:4	160	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1023	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	160	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1024	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	35	2:4:4	160	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1025	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	30	2:4:4	160	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1015	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	25	2:4:4	160	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp791	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	1:2:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp818	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	1:2:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp795	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	1:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp792	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	2:2:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp819	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	2:2:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp896	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	2:2:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1006	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	100	2:4:4	170	unbekanntes Produkt
dp794	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1007	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp897	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp898	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1008	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	60	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1009	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	50	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1016	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	50	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1017	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	45	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>

Versuch	Edukt1	Edukt2	Edukt3	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp1071	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	43	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1018	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1031	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1032	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1033	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1036	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1037	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1038	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1039	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1040	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1067	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1068	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1069	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1070	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	40	2:4:4	170	unbekanntes Produkt
dp1034	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	35	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1035	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	35	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1019	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	35	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1072	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	32	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1020	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	30	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1073	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	27	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1010	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	25	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1074	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	20	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp1075	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	10	2:4:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp793	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	2:2:8	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp820	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	aep	4	75	3:2:4	170	(aep-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub>
dp844	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	1:2:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp845	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	6	50	1:2:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1062	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	45	2:3:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1063	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	40	2:3:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O

Versuch	Edukt1	Edukt2	Edukt3	Amin	ml	%	Verhältnis	T/°C	Ergebnis
dp1064	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	35	2:3:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1077	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	35	2:3:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1078	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	35	2:3:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1065	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	30	2:3:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1066	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	25	2:3:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1046	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	100	2:4:4	160	unbekanntes Produkt
dp1047	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	75	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1048	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1056	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1061	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1057	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	45	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1058	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	40	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1049	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	40	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1076	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	40	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1079	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	40	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1080	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	40	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1059	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	35	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1060	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	30	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1050	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	25	2:4:4	160	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1041	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	100	2:4:4	170	unbekanntes Produkt
dp1042	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	75	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1081	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	75	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1086	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1087	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1088	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1089	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1090	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1091	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1092	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O
dp1093	Ge	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	S	dien	4	50	2:4:4	170	(dien-H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> V <sub>14</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>42</sub> S <sub>8</sub> · 5H <sub>2</sub> O



## 8.5 Publikationsliste und Tagungsbeiträge

### 8.5.1 Publikationsliste

(DEA-H)<sub>7</sub>In<sub>11</sub>S<sub>21</sub>H<sub>2</sub>: a new layered open framework indium sulfide based on the interconnection of [In<sub>10</sub>S<sub>20</sub>]<sup>10-</sup> supertetrahedra

D. Pitzschke, C. Näther, W. Bensch

*Solid State Sciences* **2002**, 4, 1167.

(1,2-DAPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>9</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>18</sub> · 2H<sub>2</sub>O: A New Microporous Germanate Based on the Interconnection of Ge<sub>9</sub>O<sub>18</sub> Clusters Showing Reversible Water Emission and Uptake

D. Pitzschke, C. Näther, W. Bensch

*Z. Naturforsch.* **2002**, 58b, 205.

In<sub>2</sub>Ge<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(en)<sub>2</sub>: eine In-Ge-Verbindung mit Germanatschichten, die über In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>-Doppeloktaeder als Pfeiler verknüpft sind

D. Pitzschke, W. Bensch

*Angew. Chem.* **2003**, 115, 4525.

[{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>8</sub>].[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH]<sub>0.25</sub>: A Three-Dimensional Thiogermanate-Indate Framework Based on the Interconnection of [In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub>S<sub>4/2</sub>]<sup>2-</sup> Adamantane-Like Building Units

D. Pitzschke, W. Bensch

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2206.

### 8.5.2 Tagungsbeiträge

Solvothermale Synthese und Struktur des neuen Thioindats (DEA-H)<sub>7</sub>In<sub>11</sub>S<sub>21</sub>H<sub>2</sub>

10. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Z. Krist. Suppl. 19, 118, Kiel, **2002**

D. Pitzschke, C. Näther, W. Bensch

---

Hydrothermale Synthese, Struktur und Charakterisierung des neuen Indium-Germanats  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$

11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Z. Krist. Suppl. 20, 148, Berlin, **2003**

D. Pitzschke, W. Bensch

Hydrothermale Synthese, Struktur und Charakterisierung Germanium-Vanadates

12. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Z. Krist. Suppl. 21, 177, Jena, **2004**

D. Pitzschke, C. Näther, W. Bensch

Hydrothermale Synthese, Struktur und Charakterisierung von  $[\text{In}(\text{en})_3]_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

13. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Z. Krist. Suppl. 22, 176, Köln, **2005**

D. Pitzschke, C. Näther, W. Bensch

Solvothermale Synthese und Struktur des neuen Thioindats  $(\text{DEA-H})_7\text{In}_{11}\text{S}_{21}\text{H}_2$

4. Doktorandenkolloquium des Norddeutschen Universitätenverbundes, Hamburg-Rissen, September **2001**

D. Pitzschke, C. Näther, W. Bensch



---

## 9. Danksagung

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

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas, für die vielen Anregungen und für seine Unterstützung während der Arbeit danken.

Bei Dr. Christian Näther bedanke ich mich für seine große Hilfsbereitschaft bei allen kristallographischen Problemen und Fragestellungen, sowie bei Frau Inke Jeß für die unendliche Geduld und Mühe auf der Suche nach geeigneten Einkristallen.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit und das tolle Arbeitsklima. Besonders hervorheben möchte ich die Jungs aus dem 2.Stock: Wolff-Ragnar Kiebach, Malte Behrens, Enno May und Jan Tomforde. Außerdem möchte ich den ehemaligen Mitarbeitern Dr. Frank Wendland und Dr. Jan Ellermeier aus Raum 110 für die Einweisung an Geräten und Programmen, sowie für die hervorragende Zusammenarbeit danken.

Frau Uschi Cornelissen und Frau Stefanie Pehlke danke ich für die zahlreichen durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen und CHNS-Analysen. Herrn Dr. C. Teske und Frau Jessica Lichte danke ich für die Durchführung zahlreicher thermischer Untersuchungen.

Großer Dank gilt ebenfalls den Damen vom Sekretariat Frau Ute Sobotta, Frau Cornelia Schilz und Frau Britta Bahn und den Mitarbeitern der Werkstatt.

---

## 10. Lebenslauf

Name: Dragan Pitzschke  
Adresse: Eckernförder Str.81  
24116 Kiel  
Geburtsdatum: 18.01.1974  
Geburtsort: Kiel  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig, keine Kinder

### Schulbildung:

1980 – 1984 Adolf-Reichwein-Grundschule, Kiel  
1984 – 1990 Toni-Jensen-Schule, Kiel  
1990 – 1993 Fachgymnasium, Berufliche Schulen am Königsweg  
in Kiel  
Abschluss: Hochschulreife

### Wehrdienst:

1993 – 1994 Grundwehrdienst beim Heer  
in Eutin und Lütjenburg

### Hochschulausbildung:

1995 – 2001 Chemiestudium an der  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Abschluss: Diplom  
  
2001 – 2005 Doktorarbeit bei Prof. Dr. W. Bensch am  
Institut für Anorganische Chemie der  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Ziel: Promotion im Fachbereich Chemie