

Templatgestützte solvothermale Synthese

Ein Beitrag zur Strukturvielfalt von Thioantimonaten und Thiostannaten



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

vorgelegt von

Angela Puls

Kiel, April 2006

Referent:

Coreferent:

Tag der Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Motivation und Ziele der Arbeit	1
2.	Experimentelles	3
2.1	Die Solvothermalsynthese	3
2.1	Verwendete Geräte und Chemikalien	5
2.3	Verwendete Programme	7
2.4	Aspekte zur Synthese	
3.	Dimensionalität von Thioantimonat-Netzwerken	13
3.1	Baueinheiten in Thioantimonat(III)-Netzwerken	16
3.1.1	Primäre Baueinheiten	16
3.1.2	Sekundäre Baueinheiten	17
3.2	Dimensionalität von Thioantimonat(III)-Strukturen	19
3.2.1	Verbindungen mit isolierten Thioantimonat(III)-Anionen	20
3.2.2	Thioantimonate mit eindimensionalen Anionen	22
3.2.3	Thioantimonate mit zweidimensionalen (lamellaren) Anionen	24
3.2.4	Dreidimensionale Thioantimonate	26
4.	Thioantimonate	27
4.1	Verbindendes Typs $(\text{AminH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$	29
4.1.1	Bekannte Strukturen mit $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Anionen	29
4.1.2	Solvothermal syntheses, crystal structures and properties of five new thioantimonates(III) containing the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion	31
4.1.3	Weitere Ergebnisse	42
4.1.3.1	Spektroskopie	42
4.1.3.1.1	Raman-Spektroskopie	42
4.1.3.1.2	UV/VIS Spektroskopie	45
4.1.3.1.3	EDX/SEM	46
4.1.3.2	Pulverdiffraktometrie	48
4.2	Verbindungen mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen	51
4.2.1	Bekannte Verbindungen mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen	51

4.2.2	The structure directing effect of organic cations onto the crystal structures of layered thioantimonates(III): Solvothermal synthesis and crystal structures of five new compounds containing the $^{2-}_{\infty}[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ anion	56
4.2.3	Weitere Ergebnisse	79
4.2.3.1	Spektroskopie	79
4.2.3.1.1	Raman–Spektroskopie	79
4.2.3.1.2	Lichtmikroskopische und SEM Aufnahmen	80
4.2.3.2	Pulverdiffraktometrie	82
4.3	Das neue Thioantimonat (1,2–Diammoniumpropan)[$\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}$]	85
4.3.1	2–Ammonium–propyleneammonium–decaantimony–hexadecasulfide	87
4.3.2	Weitere Ergebnisse	91
4.3.2.1	Spektroskopie	91
4.3.2.1.1	Raman–Spektroskopie	91
4.3.2.1.2	UV/VIS–Spektroskopie	92
4.3.2.1.3	EDX/SEM	93
4.3.2.2	Thermische Untersuchungen	94
4.3.2.3	Pulverdiffraktometrie	96
4.4	Das neue Thioantimonat (1,2–Diammoniumpropan)[$\text{Sb}_8\text{S}_{12}(\text{S}_2)$]	97
4.4.1	Poly[propane–1,2–diammonium μ –disulfido–deca– μ –sulfido–disulfidooctaantimonate(III)]	98
4.4.2	Weitere Ergebnisse	102
4.4.2.1	Pulverdiffraktometrie	102
4.5	Das neue Mangan–Thioantimonat $\text{Mn}_2(1,3\text{–Diaminopentan})[\text{Sb}_2\text{S}_5]$	103
4.5.1	Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Sb}_2\text{S}_5$: A New Member of the $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$ Family (L is an Organic Structure Director)	105
4.5.2	Weitere Ergebnisse	120
4.5.2.1	Spektroskopie	120
4.5.2.1.1	Raman–Spektroskopie	120
4.5.2.1.2	UV/VIS–Spektroskopie	121
4.5.2.1.3	EDX/SEM	122
4.5.2.2	Thermische Untersuchungen	123

4.5.2.3	Pulverdiffraktometrie	124
5.	Thiostannate	125
5.1	Bekannte Thiostannat–Netzwerke	125
5.2	Bis(2–aminoethylammonium)(ethylendiammonium)–Sn ₂ S ₆	129
5.2.1.	Bis(2–aminoethylammonium) (ethylendiammonium)(di–μ–sulfido– κ ² S:S) bis [dithiostannate(IV)]	130
5.2.3	Weitere Ergebnisse	135
5.2.3.1	EDX/SEM	136
5.2.3.2	Pulverdiffraktometrie	136
5.3	Bis(tris–2–aminoethyl–ammonium)[Sn ₃ S ₇]	137
5.3.1	Synthese und Struktur von Bis(tris–(2–aminoethyl– ammonium) ₂ [Sn ₃ S ₇]	137
5.3.2	Spektroskopische Untersuchungen	140
5.3.2.1	Raman–Spektroskopie	140
5.3.2.2	EDX/SEM	141
5.3.3	Thermische Untersuchungen	143
5.3.4	Pulverdiffraktometrie	145
5.3.5	Kationen–Austauschversuche	146
6.	Zusammenfassung und Ausblick	148
6.1	Zusammenfassung	147
6.2	Ausblick	151
7.	Anhang	154
7.1	Single Crystal Structure Determination of (paH) ₂ [Sb ₄ S ₇]	154
7.2	Single Crystal Structure Determination of (ipaH) ₂ [Sb ₄ S ₇]	163
7.3	Single Crystal Structure Determination of (baH) ₂ [Sb ₄ S ₇]	164
7.4	Single Crystal Structure Determination of (peaH) ₂ [Sb ₄ S ₇]	169
7.5	Single Crystal Structure Determination of (ipaH) ₂ [Sb ₈ S ₁₃]	174
7.6	Single Crystal Structure Determination of (1,2dapH) ₂ [Sb ₈ S ₁₃]	184
7.7	Single Crystal Structure Determination of (1,3dapH) ₂ [Sb ₈ S ₁₃]	193
7.8	Single Crystal Structure Determination of (dienH ₂)[Sb ₈ S ₁₃] · 1.5 H ₂ O	203
7.9	Single Crystal Structure Determination of (1,2dapH ₂)[Sb ₁₀ S ₁₆]	212

7.10	Single Crystal Structure Determination of (1,2dapH ₂)[Sb ₈ S ₁₄]	217
7.11	Single Crystal Structure Determination of Mn ₂ (1,3-Diaminopentan)Sb ₂ S ₅	221
7.12	Single Crystal Structure Determination of (enH) ₂ (enH ₂)[Sn ₂ S ₆]	226
7.13	Single Crystal Structure Determination of (trenH) ₂ [Sn ₃ S ₇]	232
8.	Publikationen und Tagungsbeiträge	235
8.1	Publikationen	235
8.2	Tagungsbeiträge	236
9.	Literatur	237
10.	Danksagung	241

1. Einleitung

1.1 Motivation und Ziele der Arbeit

Der „Heilige Gral“ der Festkörperchemie ist die maßgeschneiderte Synthese von neuartigen Materialien mit definierten chemischen und physikalischen Eigenschaften. Ein besonderes Interesse richtet sich darauf, Festkörper mit offenen Gerüststrukturen darzustellen, da diese ein weites Anwendungsfeld in der heterogenen Katalyse, als Absorbermaterial, Molekülsieb oder Ionentauscher haben.

Die Zeolithe können als poröse Prototypverbindungen angesehen werden, die in vielen industriellen Prozessen und im täglichen Leben eine breite Anwendung finden. Neben den vielen Vorteilen haben Zeolithe auch einige physikalische Nachteile wie z.B. die große optische Bandlücke von über 3 eV, welche eine Anwendung als optisches Material im sichtbaren Bereich des Spektrum ausschließt. Im Gegensatz zu vielen oxidischen Materialien sind Sulfide oft gefärbt. Eine attraktive Materialklasse wären zeotype Materialien auf Sulfidbasis [1–3], da bei solchen die Porosität der Zeolithe mit den optischen Eigenschaften von Sulfiden kombiniert vorliegt. Thioantimonate und Thiostannate sind attraktive Verbindungsklassen, welche in Gegenwart von Strukturdirektoren wenig dichte Strukturen bilden. Die strukturdirigierenden Kationen befinden sich zwischen den Schichtanionen, in Poren und/oder Hohlräumen dreidimensionaler Netzwerke. Ein großer Vorteil der Thioantimonate und Thiostannate besteht in der Tatsache, dass die meisten farbig sind und somit eine Bandlücke im sichtbaren Bereich haben. Durch die Integration von Übergangsmetallen lassen sich Verbindungen mit unterschiedlicher Farbe herstellen [4–9], die darüber hinaus interessante magnetische Eigenschaften aufweisen können. Die übergangsmetallfreien Thioantimonate sind in der Regel orange bis rot [10–12], die Thiostannate meist farblos bis blassgelb [13–15].

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der solvothermalen Synthese und Charakterisierung von übergangsmetallfreien Thioantimonaten und Thiostannaten. Die Thioantimonate sind unter den gewählten Bedingungen oftmals die stabilsten Produkte, die Verbindungen weisen sowohl beim Sb:S–Verhältnis als auch bei den Strukturen eine große Variabilität auf. Bisher konnte kein einfacher

Zusammenhang zwischen der Dimensionalität der Anionenteilstruktur und dem eingesetzten Strukturdirektor erkannt werden. Allerdings gilt, dass bei kleinen, niedrig geladenen strukturdirigierenden Kationen das Netzwerk dichter und eine höhere Dimensionalität aufweist. Mit multifunktionalen Aminen, welche oftmals mehrfach protoniert vorliegen, können Netzwerke mit höheren Ladungen stabilisiert werden. Während die Datenbasis für die Thioantimonate relativ groß ist, ist die Zahl der unter solvothermalen Bedingungen dargestellten Thiostannate recht gering. Für beide Verbindungsklassen gilt, dass eine rationale Synthese nicht möglich ist und nur Faustregeln zur Verfügung stehen. Das bedeutet, dass bei der Synthese empirisch vorgegangen werden muss. Oft werden neue Verbindungen nur als Nebenphase erhalten, so dass anschließend eine Optimierung der Synthesebedingungen erfolgen muss.

2. Experimentelles

2.1 Die Solvothermalsynthese

Die Solvothermalsynthese stellt eine Methode zur Kristallzüchtung aus Lösungen dar, bei der die Gesetzmäßigkeiten chemischer Transportreaktionen gültig sind. Diese Synthesemethode bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber den klassischen Methoden. Unter solvothermalen Bedingungen werden meistens kinetisch stabile oder thermodynamisch metastabile Verbindungen erhalten. Die Strukturen der Produkte sind meistens wenig dicht und von der Anwesenheit komplexer Baueinheiten geprägt. Bei der hydrothermalen Synthese wird Wasser als Solvens eingesetzt. Allerdings eignen sich auch andere Lösungsmittel wie Methanol, Acetonitril, N,N-Dimethylformamid (DMF) sowie Amine als Lösungsmittel. Bei Verwendung von anderen Lösungsmitteln als Wasser spricht man von der Solvothermalsynthese.

Anhand von Wasser sollen kurz die Änderungen der Solvenseigenschaften dargestellt werden. Wasser ist sehr gut untersucht in einem weiten Temperatur- und Druckbereich [16–20]. Mit steigender Temperatur und zunehmendem Druck ändern sich die Solvenseigenschaften deutlich. Die Viskosität nimmt stark ab, die

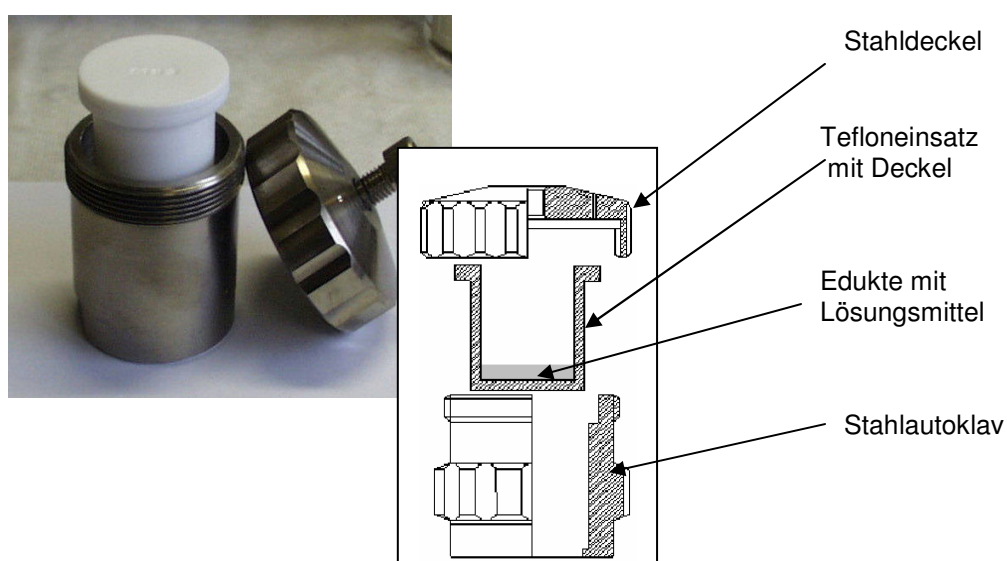


Abb.1.2.1: Stahlautoklav mit schwimmendem Tefloneinsatz, Innenvolumen 30 ml für statische Synthesen.

Dielektrizitätskonstante wird mit steigender Temperatur kleiner, nimmt aber mit steigendem Druck zu, wobei der Temperatureinfluss deutlich stärker ausgeprägt ist. Zusätzlich ändert sich das Ionenprodukt des Wassers deutlich, so dass unter Normalbedingungen gut lösliche Ionenverbindungen eher zur Aggregation neigen. Zusätzlich spielen der pH-Wert, die Redoxpotentiale und die Reaktionszeit eine große Rolle.

Als Reaktionsgefäße für solvothermale Synthesen eignen sich Glasampullen oder Stahlautoklaven (Abb.1.2.1) mit schwimmendem Tefloneinsatz.

2.2 Verwendete Geräte und Chemikalien

Die zur Charakterisierung der Edukte und Produkte verwendeten Geräte sind in Tabelle 2.1 mit ihren wesentlichen Kenndaten zusammengefasst. Die verwendeten Chemikalien wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie, Röntgenfluoreszenzanalyse sowie IR- und Ramanspektroskopie auf Reinheit überprüft und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Eine Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien findet sich in Tab. 2.2.1, die Strukturen der verwendeten Amine sind in Abb. 2.2.1 dargestellt.

Methode	Gerät/Hersteller	Bemerkungen
Einkristallstrukturanalyse	STOE AED II	Mo-K $_{\alpha}$ (0.71073 Å), Graphit Monochromator
	Philips PW1100	Mo-K $_{\alpha}$ (0.71073 Å), Graphit Monochromator
	STOE IPDS	Mo-K $_{\alpha}$ (0.71073 Å)
Pulverdiffraktometrie	STOE Stadi-P	Transmissionsgeometrie, Cu-K $_{\alpha 1}$ (1.54056 Å); Detektoren: lin. PSD, Öffnungswinkel 6° und gebogener PSD, Öffnungswinkel 42°
	Siemens D5000	Reflexionsgeometrie Cu-K $_{\alpha 1}$ (1.54056 Å); Detektor: Szintillationszähler, Punktdetektor
DTA/TG-Untersuchungen	Netzsch STA-409CD	Pt-Rh-Thermoelement, Gasstrom 75 ml/min; 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-Aufsatz (Fa.EDAX)
Elementaranalyse	Eurovektor EuroEA Elemental Analyzer	C-, H-, N-, S-Analyse, He-Trärgas; Verbrennung in O $_2$ bei 1010°C; Detektion über Wärmeleitzelle

Tab. 2.2.1: Verwendete Geräte.

Substanz	Formel	Reinheitsgrad	Hersteller
Antimon	Sb	99.5%	Merck
Schwefel	S	sublimiert	Aldrich
Zinn	Sn		Merck
Zinn(IV)sulfid	SnS ₂		Alfa Aesar
Mangan	Mn	99%	Merck
1,2-Ethylendiamin	C ₂ H ₈ N ₂	99%	Merck
n-Propylamin	C ₃ H ₉ N	99%	Fluka
<i>i</i> -Propylamin	C ₃ H ₉ N	99.5%	Fluka
1,2-Diaminopropan	C ₃ H ₁₀ N ₂	98%	Fluka
1,3-Diaminopropan	C ₃ H ₁₀ N ₂	99%	Fluka
n-Butylamin	C ₄ H ₁₁ N	99%	Fluka
n-Pentylamin	C ₅ H ₁₃ N	99%	Aldrich
1,3-Diaminopentan	C ₅ H ₁₄ N ₂	97%	Fluka
Diethylentriamin	C ₄ H ₁₃ N ₃	97%	Fluka
Tris(2-aminoethyl)amin	C ₆ H ₁₈ N ₄	95%	Fluka

Tab 2.2.2: Verzeichnis der verwendeten Reagenzien.

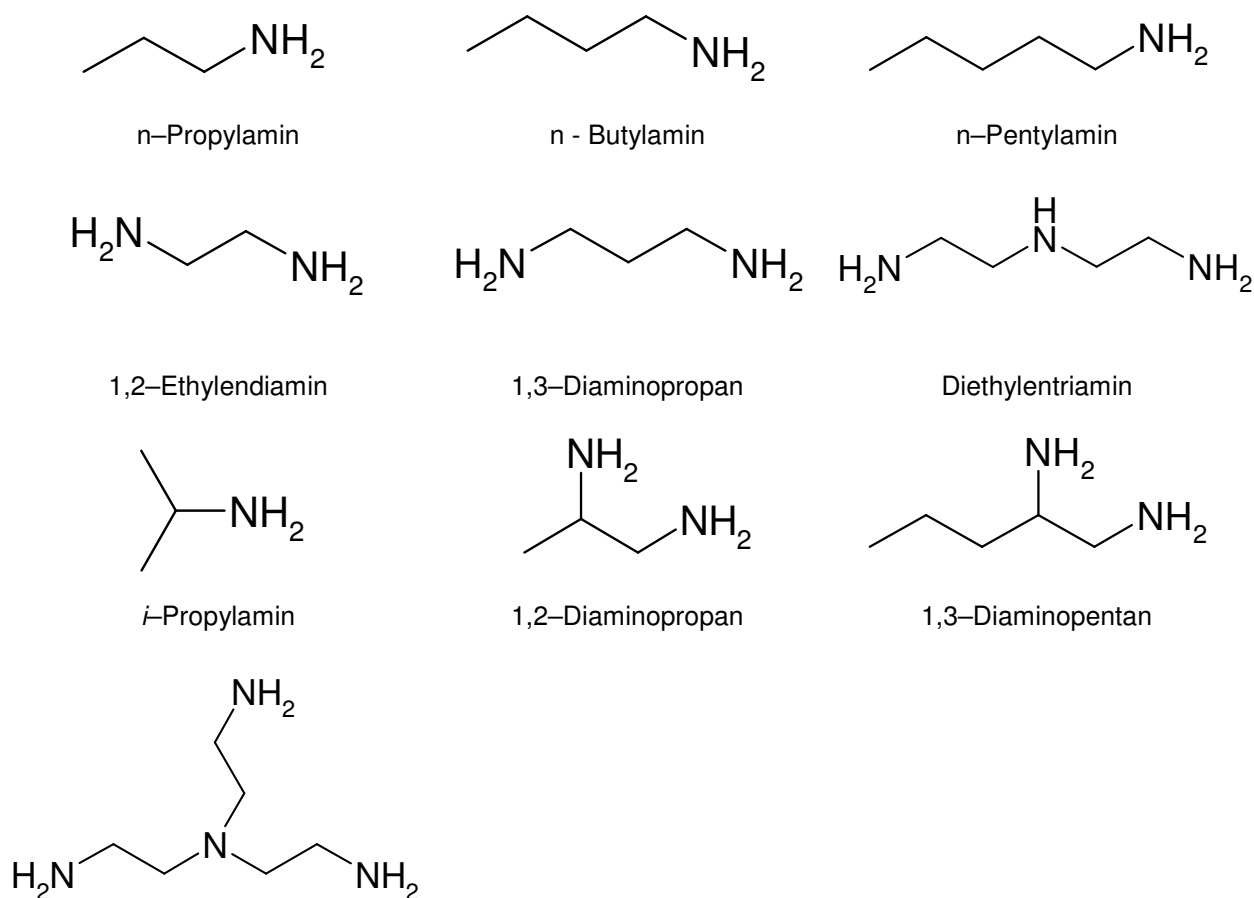


Abb. 2.2.1: Strukturen der verwendeten Amine.

2.3 Verwendete Programme

Zur Erstellung der Grafiken sowie für Berechnungen wurden eine Reihe von Programmen eingesetzt, die im Folgenden kurz aufgeführt werden.

- Diamond (Version 2.1c) [21]: Erstellung der Strukturbilder für die einzelnen Verbindungen
- ISIS Draw [22]: Zeichenprogramm für chemische Formeln und Verbindungen
- Netzsch–Programmpaket Netzsch TA4 [23]: Datensammlung und Auswertung von DTA–TG–MS–Daten
- Microcal ORIGIN 5.0 [24]: Erstellung von Grafiken und Diagrammen
- PLATON [25]: Programmpaket zur Überprüfung von Kristallstrukturdaten
- REDU4 [26]: Programm zur Datenreduktion von Einkristalldaten bei 4–Kreis–Diffraktometermessungen
- SHELXS–97 [27]: Programm zur Strukturlösung von Einkristalldaten
- SHELXL–97 [28]: Programm zur Strukturverfeinerung von Einkristalldaten
- Sp2Tab [29]: Konvertierung von Leerzeichen zu Tabulatoren für die Erstellung von Tabellen aus Einkristalldaten
- SQUEEZE [25]: Unterprogramm von PLATON zur Bestimmung des freien Raumes sowie der vorhandenen Restelektronen bei Strukturen mit hoher Fehlordnung.
- WinXPOW [30]: Programmpaket zur Datensammlung von Pulverdiffraktogrammen, ihrer graphische Auswertung sowie zur Berechnung von theoretischen Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten inkl. umfangreicher Datenbank
- XCIF [31]: Programm zur Erstellung von Tabellen aus den Daten der Strukturverfeinerung
- X–Red [32] und X–Shape [33]: Programme zur Durchführung der numerischen Absorptionskorrektur

2.4 Aspekte zur Synthese

Die solvothermale Synthese kann unter statischen und unter dynamischen Bedingungen (rühren während der Synthese) durchgeführt werden. Nicht alle Verbindungen sind jedoch auf beiden Wegen darstellbar. Generell führt die statische Synthese zu großen Kristallen bzw. Einkristallen, welche für die Einkristalldiffraktometrie geeignet sind. In der Regel erhält man aber mehrphasige Produkte, eine gezielte Syntheseoptimierung kann zu höheren Ausbeuten, besserer Kristallqualität und Phasenreinheit führen. Die Synthesedauer variiert je nach System zwischen vier und 14 Tagen, wobei auch kontrollierte Aufheiz- und/oder Abkühlraten zum Einsatz kommen können. Je nach Produkt hat dies einen deutlichen Einfluss auf Ausbeute, Kristallinität und Reinheit.

Die dynamische Synthese liefert mikrokristalline Pulver. Die Reaktionszeit ist deutlich verkürzt gegenüber Synthesen unter statischen Bedingungen, und in der Regel ist eine Synthesedauer von ein bis zwölf Stunden ausreichend. Wie bereits betont, konnten nicht alle Verbindungen unter dynamischen Bedingungen darstellen, während andere Verbindungen phasenrein auftraten oder aber als Phasenmischung. Die Füllhöhe spielt bei dynamischen Synthesen eine andere Rolle als unter statischen Bedingungen. Wahrscheinlich sind die Druck- und Konzentrationsverhältnisse bzw. -gradienten unterschiedlich.

Als Synthesegefäße für die statischen Versuche wurden Glasampullen (ohne Abbildung), Schraubdeckelgläser mit Teflondichtung (Abb. 2.2) oder Autoklaven mit Tefloneinsatz (Abb. 2.3) benutzt. Die festen Ausgangsverbindungen wurden abgewogen und in die jeweiligen Reaktionsgefäße eingefüllt. Anschließend wurde das jeweilige Lösungsmittel zugegeben, wobei zuerst das Amin und dann das Wasser zugesetzt wurde. Die Glasampullen wurden danach mit einem Hochvakuumflansch verschlossen, in flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und abgeschmolzen. Die Schraubdeckelgläser und die Autoklaven mit Tefloneinsatz wurden unter Normalbedingungen verschlossen. Anschließend wurden die Ansätze in einen auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Trockenschrank (Fa. Memmert) gestellt und für die angegebene Dauer erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit wurden diese auf Raumtemperatur abgekühlt und das erhaltene Produkt über eine Glasfritte abgesaugt und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum

getrocknet. Es wurden außerdem Synthesen mit Temperaturprogrammen mit definierten Aufheiz- und Abkühlraten durchgeführt.

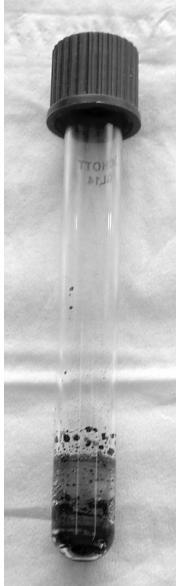


Abb. 2.4.2:
Schraubdeckelglas für
statische und
dynamische Synthese.



Abb. 2.4.3: Stahlautoklav mit Tefloneinsatz für
statische, dynamische und diffusions-kontrollierte
Synthesen.

Unter statischen Bedingungen wurden auch Synthesen mit Diffusionszellen (Abb. 2.4) durchgeführt. Hierbei sind die festen Edukte durch eine poröse Membran (Glasfritte) getrennt, so dass die lokale Konzentration von jeweils einem Edukt sehr gering gegenüber der des anderen angenommen werden kann. Mit diesem Aufbau sollte erreicht werden, dass die Übersättigung ober- und unterhalb der Membran gering bleibt und damit nur wenige Kristallkeime gebildet

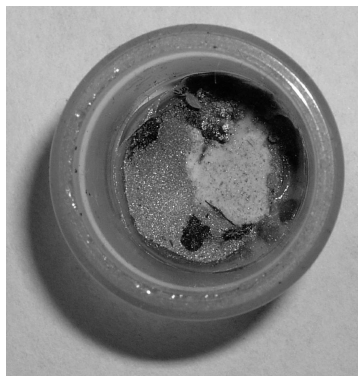


Abb. 2.4.4: Diffusionszelle mit Edukt und Produkt direkt nach der Synthese.

werden, welche dann bedingt durch den geringen Materialtransport langsam wachsen. Bei den Versuchen wurde der Schwefel direkt in den Teflonbehälter gegeben, das Antimon auf die Membran der Diffusionszelle. Das Lösungsmittel wurde vorgemischt und neben der Fritte in den Teflonbecher gefüllt. Generell ergaben sich längere Synthesedauern und bei einigen Verbindungen konnte die Kristallqualität deutlich verbessert werden. Bei einigen Verbindungen konnte beobachtet werden, dass sie nur in Diffusionszellen gebildet werden. Versuche, diese in den Teflongefäßen darzustellen, schlugen fehl.

Für Synthesen unter dynamischen Bedingungen wurden zwei verschiedene Methoden realisiert. Einerseits wurden die Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz mit einem Magnetrührstab versehen und diese über einen isolierten Aluminiumblock mit Magnetheizrührer (Fa. Ika) und Kontaktthermometer erhitzt. (Abb. 2.4.5). Andererseits wurde die Desy–Apparatur verwendet, bei der als Reaktionsgefäße Schraubdeckelgläser oder Teflongefäße mit Magnetrührstab eingesetzt werden. Der Autoklav ist aus Aluminium gefertigt und mit einem Manometeraufsatz verschlossen. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Kupferblock mit Ölheizsystem (Julabo) (Abb. 2.4.6).



Abb. 2.4.5: Apparatur für die dynamische Synthese mit Heizrührer, Aluminiumblock und Kontaktthermometer.

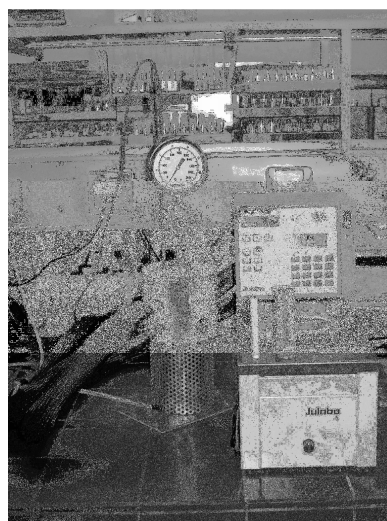


Abb. 2.4.6: Synthese–Apparatur für in situ Röntgendiffraktometrie.

Die Edukte wurden in den entsprechenden Behälter eingewogen und mit dem Lösungsmittel versetzt. Anschließend wurde der Magnetrührstab dazugegeben, der Behälter verschlossen und in die vorgeheizte Apparatur gestellt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsprodukt über eine Glasfritte (Pore 4) abgesaugt. Das erhaltene mikrokristalline Pulver wurde mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei den Synthesen hat sich ergeben, dass die statische Durchführung einer Synthese nicht direkt auf die

dynamische übertragbar ist. Das bedeutet, für die verschiedenen Elementkombinationen mussten die Synthesen getrennt optimiert werden. Neben der Rührgeschwindigkeit ist bei den Synthesen das Lösungsmittelvolumen ein wesentlicher Reaktionsparameter.

Bei dynamischer Reaktionsführung hat sich ein kleineres Lösungsmittelvolumen im Vergleich zu den statisch durchgeführten Synthesen als vorteilhaft erwiesen.

3. Dimensionalität von Thioantimonat–Netzwerken

Thioantimonat(III)–Verbindungen weisen ein-, zwei- und dreidimensionale Netzwerke auf. Die Zahl von Thioantimonaten mit dreidimensionalen Strukturen ist dabei vergleichsweise gering.

Die ausgeprägte Koordinationsvielfalt von Sb(III) ist auf das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar („lone-pair“, LP) zurückzuführen [1,34]. In den trigonal-pyramidal aufgebauten SbS_3 -Einheiten sind drei S-Atome an das Antimonatom gebunden. Unter Berücksichtigung des LP ergibt sich eine verzerrte ψ -tetraedrische Geometrie. Oft wird die Koordinationszahl drei überschritten und ψ -trigonale Bipyramiden (SbS_4), ψ -Oktaeder (SbS_5), verzerrte SbS_6 -Oktaeder und die Koordinationszahl 7 werden beobachtet [34–37]. In der SbS_3 -Pyramide streuen die Sb–S-Bindungslängen in einem recht engen Bereich, während für alle anderen SbS_x -Polyeder mindestens eine Sb–S-Bindung deutlich verlängert ist. Oft werden Sb–S-Bindungen in starke (primäre) und schwächere (sekundäre) Bindungen eingeteilt. Allerdings gibt es für diese Einteilung kein „hartes“ Kriterium. Eine Möglichkeit für eine solche Einteilung besteht darin, die Sb–S-Abstände bis zur Summe der Ionenradien als primäre und diejenigen bis zur Summe der Van der Waals-Radien als sekundäre Bindungen zu bezeichnen [1,34,38,39].

Eine Analyse der Sb–S-Abstände und Sb–S–Sb-Winkel ergibt einige interessante Aspekte. In Abbildung 3.1. ist ein Histogramm der Sb–S-Abstände dargestellt. Es ist offensichtlich, dass zwischen 2.3 und 2.55 Å ein Maximum vorliegt. Oberhalb von 2.55 Å treten aber bis zur Summe der Van der Waals-Radien von 3.8 Å keine Abstandslücken auf. D.h., mit Hilfe dieser Analyse lässt sich nicht zwischen primären und sekundären Sb–S-Bindungen unterscheiden. Bei der Strukturbeschreibung hat jedoch der gewählte „cut-off“ einen entscheidenden Einfluss auf die Dimensionalität der Thioantimonat–Anionen. In der vorliegenden Arbeit wurde bei den Strukturbeschreibungen ein Grenzwert von ca. 3 Å gewählt um zwischen den verschiedenen Strukturen konsistent zu bleiben.

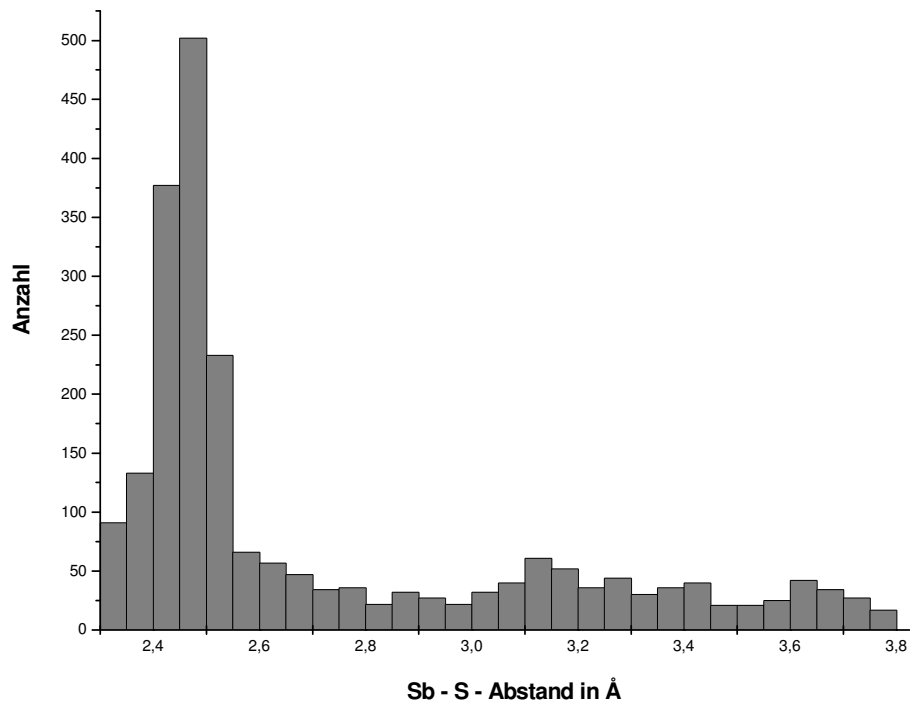


Abb. 3.1: Abstandsverteilung für Thioantimonate bis zu einem „cut-off“ von 3.8 Å.

Im Gegensatz zur Variabilität der Sb–S–Abstände sind die Sb–S–Sb–Winkeln über einen recht engen Bereich von 95–106 ° verteilt (Abb. 3.2).

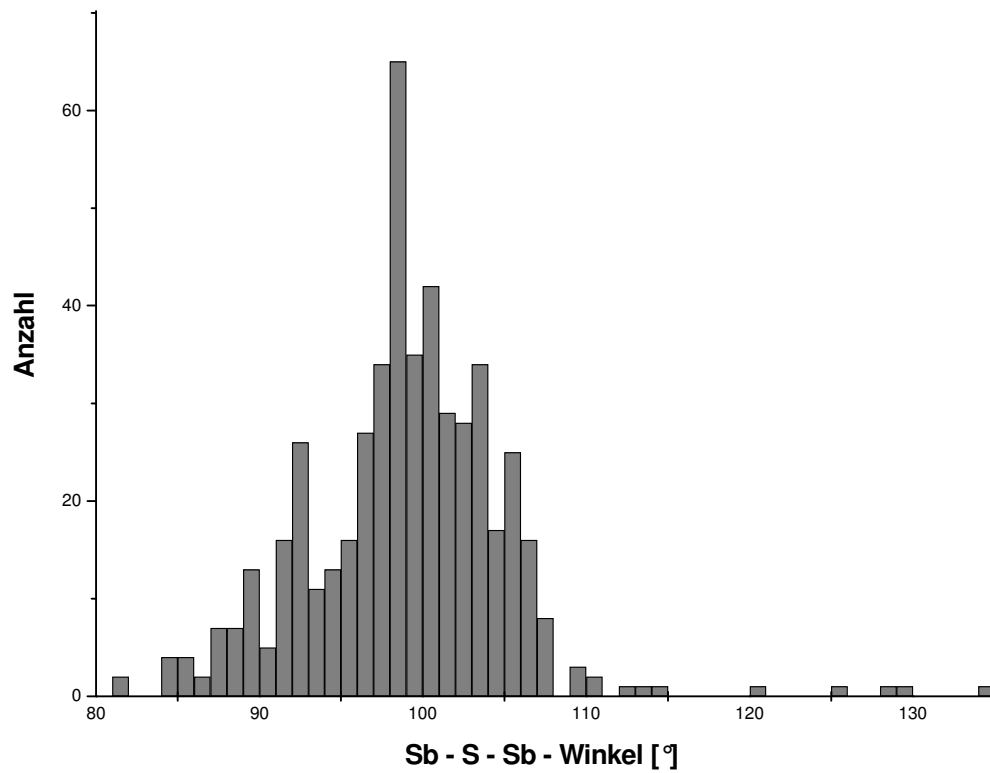


Abb. 3.2: Verteilung der Sb–S–Sb–Winkel in Thioantimonaten.

Diese „Starrheit“ könnte ein Grund dafür sein, dass Thioantimonatnetzwerke nur selten dreidimensional sind.

3.1. Baueinheiten in Thioantimonat(III)–Netzwerken

3.1.1 Primäre Baueinheiten

Bei der Beschreibung der Strukturen von Thioantimonaten(III) kann zwischen primären (PBU = primary building unit) und sekundären Baueinheiten (SBU = secondary building unit) unterschieden werden. Dabei können die oben erwähnten SbS_x -Polyeder als PBU und die durch die Verknüpfung der PBU gebildeten Bildungsblöcke als SBU bezeichnet werden.

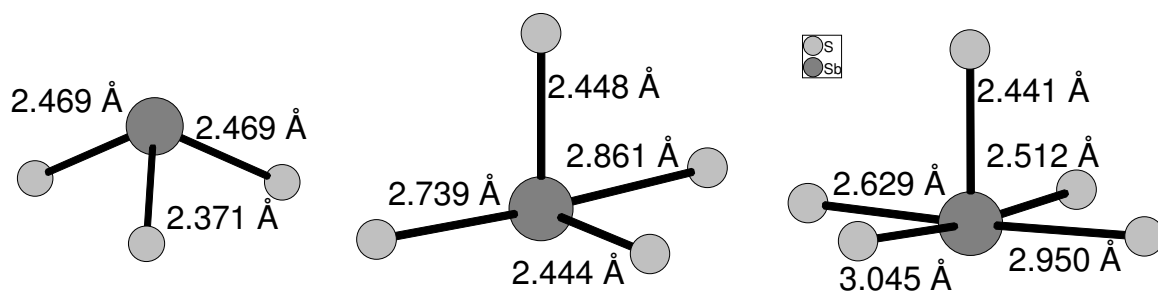


Abb. 3.1.1: Koordinationspolyeder von SbS_x : SbS_4 - ψ -Tetraeder (links), SbS_4 - ψ -trigonale Bipyramide (mitte) und SbS_5 - ψ -Oktaeder (rechts) in $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$.

In Abbildung 3.1.1 sind die Koordinationspolyeder dargestellt, die in der Verbindung $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ [40] (Kapitel 4.2) gefunden wurden. In SbS_3 -Einheiten sind die Sb-S -Bindungen etwa gleich lang, während in SbS_4 -Polyedern immer zwei Sb-S -Abstände kurz und zwei zueinander *trans*-ständigen Sb-S -Abstände lang (Beispiele finden sich u. A. in $\text{Ba}_2[\text{Sb}_2\text{S}_4]$ [41], $[\text{Co}(\text{tren})]_2[\text{Sb}_4\text{S}_8]$ [42] und $[\text{EA}]_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [11]). In der SbS_5 -Baugruppe ist der Sb-S -Abstand zum axialen S-Atom immer kurz, in der Basalebene wird oft das Muster 1x kurz, 1x mittellang und 2x lang beobachtet (z.B.: $\text{Li}[\text{Sb}_6\text{S}_9]$ [43], $\text{Ba}[\text{Sb}_2\text{S}_4]$ [41], $[[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{CH}_2]_2]_{0.5}[\text{Sb}_7\text{S}_{11}]$ [44]).

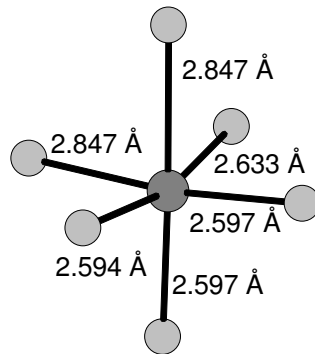


Abb. 3.1.2: SbS_6 –Oktaeder in $\text{Cd}_2[\text{Sb}_6\text{S}_{11}]$ [45].

Der verzerrte SbS_6 –Oktaeder mit Sb–S –Abständen ≤ 3.0 ist sehr selten und das einzige Beispiel dafür wird in $\text{Cd}_2[\text{Sb}_6\text{S}_{11}]$ beobachtet [45] (Abb. 3.1.2).

3.1.2 Sekundäre Baueinheiten (SBU)

Auch bei der Beschreibung der SBU's kann eine gewisse Willkür bei der Identifizierung und Beschreibung nicht vermieden werden. Z.B. bei der Verknüpfung von zwei SbS_4 –Einheiten über eine gemeinsame Kante wird eine Sb_2S_6 –Einheit gebildet. Sowohl der Sb_2S_2 –Heteroring als auch die Sb_2S_6 –Einheit können als SBU beschrieben werden (Abb. 3.1.3).

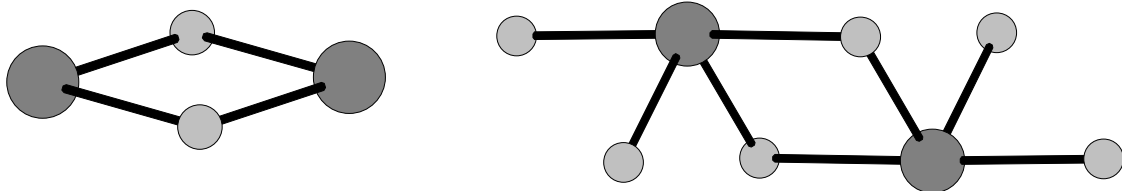


Abb. 3.1.3: Sb_2S_2 –Ring (links) und Sb_2S_6 –Einheit (rechts).

Bei der Beschreibung der Thioantimonatstrukturen hat sich die Identifizierung von Sb_xS_x -Heteroringen und deren Kondensation als praktikabel erwiesen. Kleine Ringe werden häufig in Thioantimonatstrukturen gefunden, und Beispiele für Ringe mit $x = 2$ sind z.B. $\text{Ca}_2[\text{Sb}_2\text{S}_5]$ [46], $\text{NH}_4[\text{SbS}_2]$ [47], $[\text{Co}(\text{tren})][\text{Sb}_4\text{S}_8]$ [42] und $\text{K}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [48]. Oft werden Sb_3S_3 -Ringe (Abb. 3.1.4) beobachtet (z.B. in $(\text{NH}_4)_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]_7$ [5], $\text{Rb}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [7], $\text{Ba}[\text{Sb}_2\text{S}_4]$ [41], $[(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{CH}_2)_2]_{0.5}[\text{Sb}_7\text{S}_{11}]$ [44]. Auffällig ist, dass diese Ringe in nahezu allen dreidimensionalen Thioantimonat(III)-Strukturen zu finden sind (z.B. in $\text{Cs}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ [49], $[\text{Ni}(\text{dien})_2][\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [50] und $\text{Li}_3[\text{Sb}_6\text{S}_9]$ [43]).

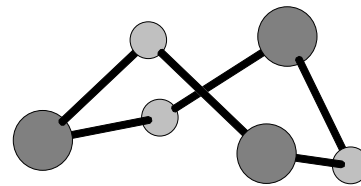


Abb. 3.1.4: Sb_3S_3 -Ring (Wannenkonfiguration).

Eine weitere häufig auftretende sekundäre Baueinheit ist der Sb_3S_4 -Halbwürfel, welcher durch Verknüpfung von drei SbS_3 -Pyramiden gebildet wird (siehe z. B.: $\text{K}[\text{Sb}_5\text{S}_8]$ [51] und $\text{Cd}_2[\text{Sb}_6\text{S}_{11}]$ [45]) (Abb. 3.1.5).

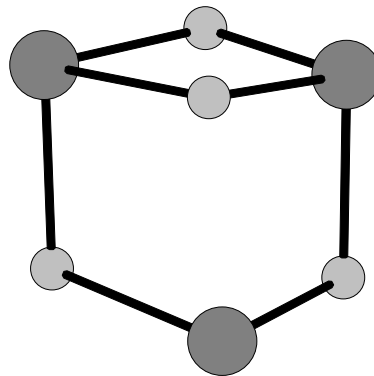


Abb. 3.1.5: Sb_3S_4 -Halbwürfel

Neben den kleinen Heteroringen können oft große Sb_xS_x -Ringe identifiziert werden. Auf diese wird bei den Beschreibungen der einzelnen Strukturen im kumulativen Teil eingegangen.

3.2 Dimensionalität von Thioantimonat(III)–Strukturen

Eine Möglichkeit der Einteilung von Thioantimonat(III)–Strukturen bietet die Dimensionalität der Anionenteilstrukturen. Die Klassifizierung von Verbindungen nach dem Kondensationsgrad erscheint nicht sinnvoll, da für formelgleiche Anionen oftmals verschiedene Strukturen gefunden werden. Ein hervorragendes Beispiel stellen die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen mit dem $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ –Anion dar. Inzwischen sind mehr als zehn Vertreter mit diesem Anion bekannt und die Dimensionalität reicht von eindimensionalen kettenförmigen Anionen über Schichtverbindungen hin zu dreidimensionalen Gerüststrukturen [5–7,10,11,48,52–58]. Nur in $\text{K}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [48] wird ein dreidimensionales Netzwerk gefunden, während die Hydratisierung von K^+ in $\text{K}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zur Ausbildung anionischer Schichten führt [53]. Bei den Thioantimonaten(III) konnte bisher kein einfacher Zusammenhang zwischen der Größe des Kations und der Dimensionalität des Anions hergestellt werden. Andere Faktoren wie die Anzahl und die Stärke von $\text{S}\cdots\text{H}$ –Bindungen, Anzahl und Häufigkeit der unterschiedlichen PBU, die Ringgröße und Anzahl der SBU–Einheiten könnten ebenfalls die Dimensionalität beeinflussen. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Vielfalt der Thioantimonat(III)–Strukturen gegeben werden.

3.2.1 Verbindungen mit isolierten Thioantimonat(III)–Anionen

In Verbindungen des Typs M_3SbS_3 ($M = Na, K, Tl$) liegt ein isoliertes SbS_3^{3-} –Anion vor, welches auch in $Ba_8[Sb_6S_{17}]$ [59], $Ca_2[Sb_2S_5]$ [46], bidentat in $[Cr(en)_2][SbS_3]$ [60] und in Cetineiten beobachtet wird. Cetineite sind Verbindungen des Typs $A_6[Sb_{12}O_{18}][SbX_3]_2[B_xY_{6-y}]$ mit $A = Na^+, K^+, Rb^+, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; $B = Na^+, Sb^{3+}, C^{4+}$; $X = S^{2-}, Se^{2-}$; $Y = H_2O, OH^-, O^{2-}$ [61–63] (Abb. 3.2.1).

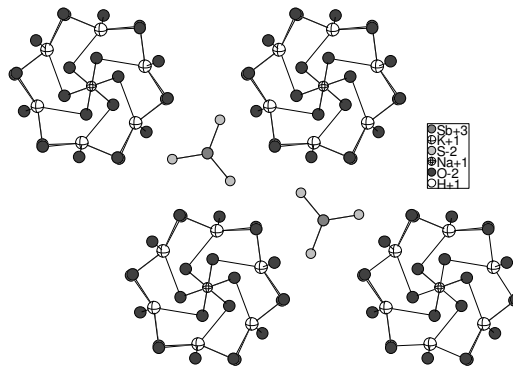


Abb. 3.2.1: Kristallstruktur einer Cetineit–Verbindung.

Die kleinsten durch Verknüpfung zweier SbS_3 –Pyramiden gebildeten Oligomere können über Ecken– oder Kantenverknüpfung gebildet werden.

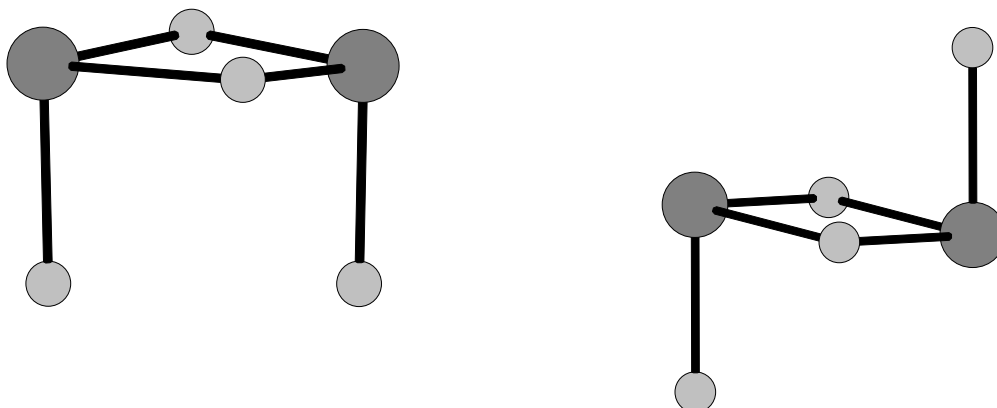


Abb. 3.2.2: *cis*– Sb_2S_4 (links) und *trans*– Sb_2S_4 (rechts).

Abbildung 3.2.2 zeigt die zwei möglichen Isomere, welche durch Kantenverknüpfung gebildet werden. Isoliert wird das *trans*–Dimer in $\text{Ca}_2[\text{Sb}_2\text{S}_5]$ gefunden [46].

Eine isolierte trimere Einheit wie die Sb_3S_8 –Kette, welche aus einer SbS_4 –Einheit und zwei SbS_3 –Pyramiden gebildet wird, ist zentrales Strukturmotiv in $\text{Ba}_8[\text{Sb}_6\text{S}_{16}]$ [59].

Ein zyklisches Trimer liegt in $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3[\text{Sb}_3\text{S}_6]_2$ [64] vor, welches durch Eckenverknüpfung dreier SbS_3 –Pyramiden gebildet wird.

Das zyklische Tetramer $\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}$ tritt in $[\text{Ni}(\text{dien})_2][\text{Sb}_4\text{S}_8]$ auf [65]. Dieses besteht aus vier SbS_3 –Pyramiden und der gebildete Heteroring liegt in der energetisch günstigeren Sessel–Konformation vor (Abb. 3.2.3).

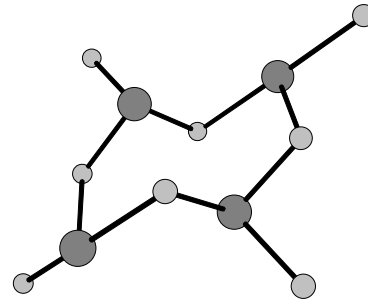


Abb. 3.2.3: Sb_4S_8 –Tetramer.

3.2.2 Thioantimonate mit eindimensionalen Anionen

Thioantimonate mit kettenförmigen Anionen weisen Einfach-, Doppel- oder Dreifachketten auf. In den Verbindungen des Typs $[M(en)_3][Sb_2S_4]$ ($M = Fe, Co, Ni$) [9] liegen Einfachketten vor, welche durch Kondensation von SbS_3 –Pyramiden gebildet werden. Diese Einfachketten sind außerdem in $Cs_2[SbS_2]$ [66], $Pb_2[Sb_2S_5]$ [67] und $[Ni(tren)][Sb_2S_4]$ [68] das wesentliche Motiv der Anionenteilstruktur (Abb. 3.2.4).

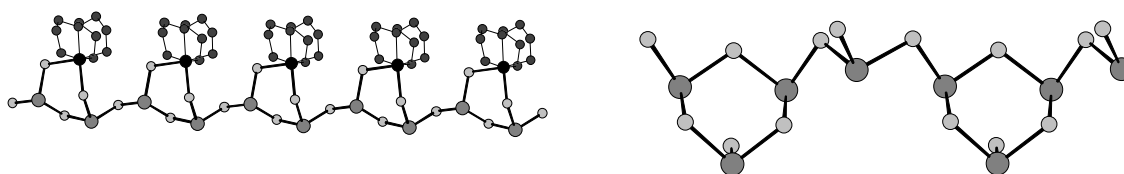


Abb. 3.2.4: SbS_3 –Einfachkette mit $[Ni(tren)]^{2+}$ –Kation (links) [68] und weitere Verbrückung zu Sb_3S_3 –Heteroringen in $(NH_4)_2[Sb_4S_7]$ [5].

Bei einer weiteren Kondensation kann jede zweite und dritte SbS_3 –Einheit über Ecken mit einer weiteren SbS_3 –Einheit verbrückt sein wobei Sb_3S_3 –Heteroringe als sekundäre Baueinheiten gebildet werden. In $(NH_4)_2[Sb_4S_7]$ [5] (Abb. 3.2.4 rechts) ist dieser Aniontyp zu finden.

Die allseitige Kantenverknüpfung von SbS_4 –Einheiten führt zur Bildung von Sb_2S_2 –Ringen und dieser Typ einer Einfachkette wird in $(NH_4)[SbS_2]$ [47] (Abb. 3.2.5 links) beobachtet.

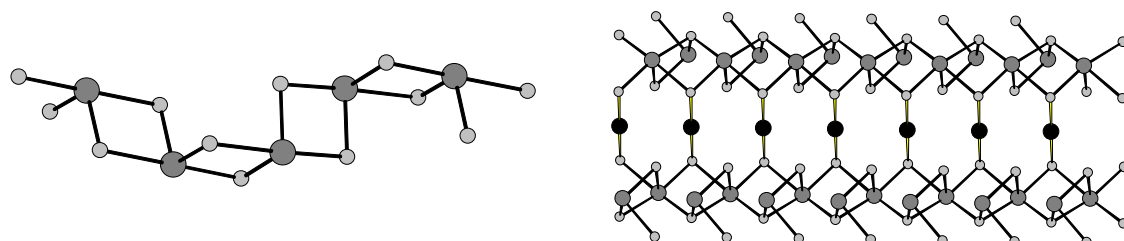


Abb. 3.2.5: kondensierte Sb_2S_2 –Ringe in $(NH_4)[SbS_2]$ [47] (links) und $Hg[Sb_4S_8]$ [69] (rechts).

Die Kantenverknüpfung von SbS_3 –Pyramiden und SbS_5 –Einheiten führt ebenfalls zur Bildung aneinander gebundener Sb_2S_2 –Ringe. Dieser Kettentyp wird in HgSb_4S_8 [69] (Abb. 3.2.5 rechts) ausgebildet, wobei die Ketten über HgS_2 –Brücken zu Doppelketten verknüpft sind.

In MnSb_2S_4 [36] liegen Einfachketten eckenverknüpfter SbS_3 –Pyramiden vor. Diese Ketten werden über MnS_6 –Oktaeder zur endgültigen Struktur verbunden (Abb. 3.2.6).

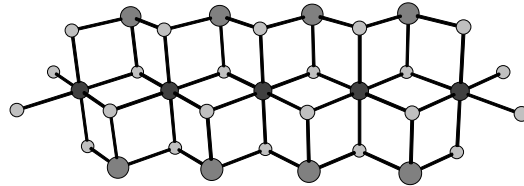


Abb. 3.2.6: SbS_x –Doppelketten in MnSb_2S_4 [36].

In $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ [70] (Abb. 3.2.7) bilden SbS_3 –Pyramiden Doppelketten aus. In einer Einfachkette sind Sb_3S_3 –Heteroringe und SbS_3 –Pyramiden abwechselnd über Ecken verknüpft. Die SbS_3 –Gruppen haben eine Bindung zu einer SbS_3 –Pyramide der benachbarten Kette.

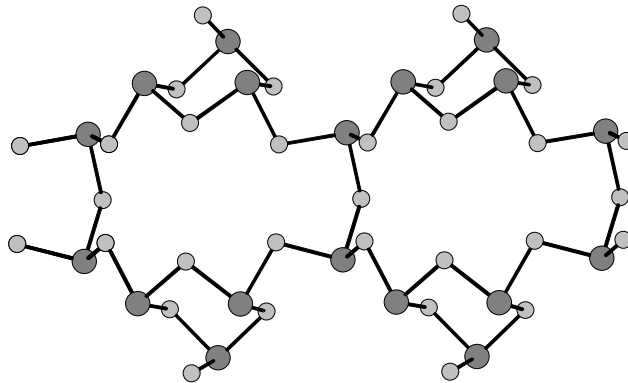


Abb. 3.2.7: Kettenstruktur in $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ [70].

Durch dieses Verknüpfungsmuster werden Sb_8S_8 –Heteroringe gebildet. Das Anion kann als Kondensationsprodukt von Sb_8S_8 –Ringen angesehen werden, wobei an die Ringe an den äußeren Seiten jeweils zwei Sb_3S_3 –Ringe kondensiert sind.

3.2.3 Thioantimonate mit zweidimensionalen (lamellaren) Anionen

Die Thioantimonate(III) mit schichtartigen Anionenteilstrukturen bilden eine große Vielzahl verschiedener Strukturtypen aus, und Schichtanionen werden bei den Thioantimonaten(III) am häufigsten beobachtet. Oft sind die primären Baueinheiten zu großen Heteroringen verknüpft, so dass großen Kanäle oder Poren gebildet werden.

Ein repräsentatives Beispiel ist die Verbindung

$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_{0.5}[\text{Sb}_7\text{S}_{11}]$ [44] (Abb. 3.2.8). Als PBU's können SbS_3 -Pyramiden, SbS_4 -Einheiten sowie SbS_5 -Gruppen identifiziert werden. Diese sind zu Sb_2S_2^- , Sb_3S_3^- , und $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Heteroringen sowie Sb_3S_4 -Halbwürfeln verknüpft.

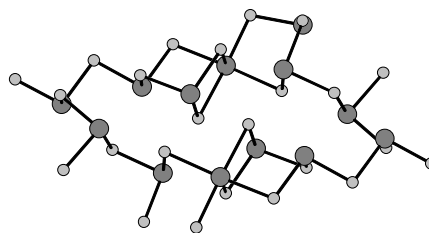


Abb. 3.2.8: $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Ring in $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_{0.5}[\text{Sb}_7\text{S}_{11}]$ [44].

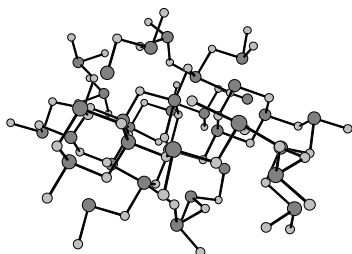


Abb. 3.2.9: $\text{Rb}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 3.28 \text{H}_2\text{O}$ [73].

In $\text{Rb}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [5] sind SbS_4 -Einheiten über gemeinsame Kanten zu Sb_2S_2^- -Heteroringen kondensiert. Jeder vierte Ring ist über ein gemeinsames Schwefelatom mit einem weiteren Sb_2S_2^- -Ring verknüpft, so dass Sb_8S_8^- -Heteroringe gebildet werden (Abb. 3.2.10).

In $\text{Rb}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 3.28 \text{H}_2\text{O}$ [72] (Abb. 3.2.9) werden nur SbS_3^- und SbS_4^- -Einheiten gefunden. Diese sind zu Sb_2S_2^- , Sb_3S_3^- und Sb_4S_4^- -Ringen und Sb_3S_4^- -Halbwürfeln sowie Sb_7S_7^- , Sb_8S_8^- und $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Ringen verbunden.

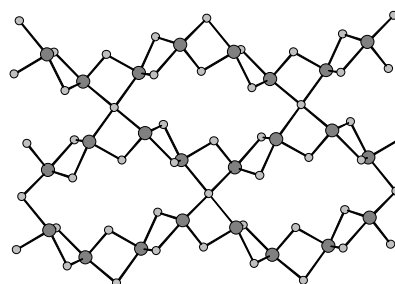
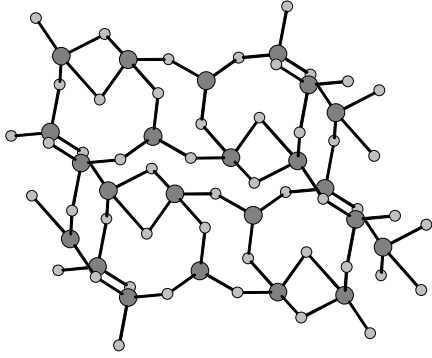


Abb. 3.2.10: Poren in $\text{Rb}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [5].



In $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [11] sind nur SbS_3^- und SbS_4^- -Einheiten vorhanden, welche über Ecken und Kanten zu Sb_2S_2^- , Sb_3S_4^- , $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}^-$ und $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}^-$ -Gruppen verknüpft sind.

Abb. 3.2.11: Anionenstruktur in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [11].

3.2.4 Dreidimensionale Thioantimonate

In der Reihe der Verbindungen mit dem $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Anion kristallisiert nur $\text{K}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [48] mit einer dreidimensionalen Thioantimonat(III)-Teilstruktur (Abb 3.2.12). Man kann die Struktur in ${}^1_\infty[\text{SbS}_2]$ -Ketten zerlegen, in denen abwechselnd SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten über Ecken verknüpft sind. Jede der SbS_4 -Einheit ist mit einer weiteren SbS_4 -Gruppe über Kanten verknüpft.

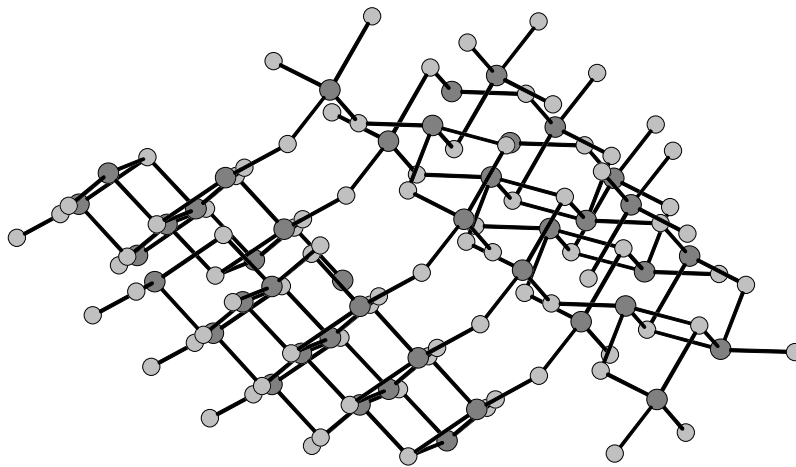


Abb. 3.2.12: Anionenstruktur des dreidimensionalen Thioantimonates $\text{K}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [48].

Ein weiteres Beispiel für dreidimensionale Thioantimonatnetzwerke wird in $\text{Cs}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ [49] gefunden. Die SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten, sind über Ecken- oder Kantenverknüpfung zu Sb_2S_2 -, Sb_3S_3 -, Sb_4S_4 - und Sb_5S_5 -, Sb_7S_7 - und Sb_8S_8 -Ringen sowie Sb_3S_4 -Halbwürfeln verbunden.

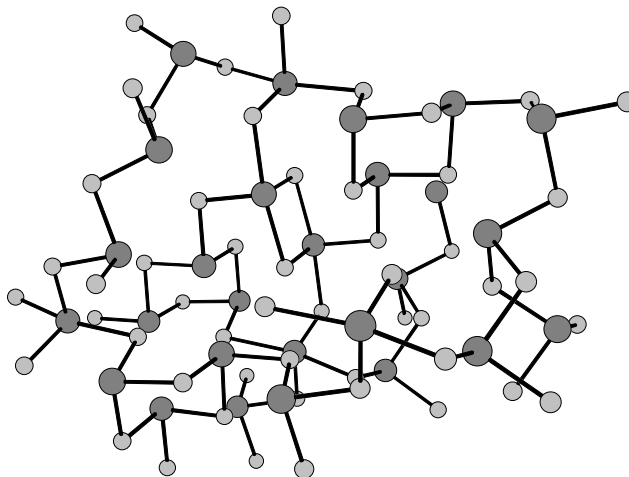


Abb. 3.2.13: Anionenstruktur des dreidimensionalen Thioantimonates $\text{Cs}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ [49].

4. Thioantimonate

In den letzten Jahren wurden neben den schon bekannten Thioantimonaten(III) mit Alkali- und Erdalkali-Kationen auch solche mit Übergangsmetall-Kationen sowie komplexen Kationen und rein organischen Kationen synthetisiert, welche mehr und mehr ins Blickfeld des Interesses gerückt sind [4–12,34–93]. Es werden Ketten-, Schicht- oder dreidimensionale Netzwerk-Strukturen mit Poren oder Kanälen von sehr unterschiedlicher Größe gebildet. Diese Hohlräume können zur Aufnahme von Fremdionen genutzt werden. Solche Verbindungen auf Oxidbasis (Zeolithe) werden als Ionenaustauscher (z.B. in Waschmitteln als Ersatz für Phosphate), in der Sensorik oder als Template z.B. für die Darstellung von Nanowires sowie als Trägermaterial für Katalysatoren eingesetzt [94,95]. Zeolithe werden über templatgestützte Synthesen dargestellt. Durch thermische Zersetzung werden die organischen Komponenten entfernt, zurück bleibt die anorganische Gerüststruktur. Die Bildung der Thioantimonate(III) unter solvothermalen Bedingungen ist bisher nur sehr wenig verstanden. Daher ist die Darstellung neuer Thioantimonate(III) von Interesse, um mehr über den Einfluss der verschiedenen Parameter bei diesen heterogenen Synthesen zu erfahren. Von großem Interesse ist der Einfluss der Konzentration der Edukte, des autogenen Druckes, der Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer auf die Zusammensetzung und Struktur der Produkte. Insbesondere ist die Dimensionalität von Bedeutung, da die Anzahl dreidimensionaler Thioantimonate(III) nicht sehr groß, aber eben jene dreidimensionalen offenen Netzwerkstrukturen für vielfältige Anwendungen geeignet sein könnten. Die Gegenionen der anorganischen Gerüststrukturen befinden sich in der Regel in den Hohlräumen bzw. bei zweidimensionalen Strukturen zwischen den Schichten und müssen entfernt werden, um die Hohlräume freizulegen. Im Gegensatz zu den Zeolithen besteht in der Regel nicht die Möglichkeit durch einfache thermische Zersetzung die organischen Komponenten zu entfernen, so dass rein anorganische Gerüststrukturen auf Antimon-Schwefel-Basis erhalten werden können. In der Regel werden die anorganischen Netzwerke durch das Entfernen der Strukturdirigenten destabilisiert und kollabieren. Ein interessanter Aspekt der Thioantimonat(III)-Strukturen ist die Tatsache, dass bei einem festen Sb:S-Verhältnis sehr

unterschiedliche Thioantimonat(III)–Strukturen verschiedener Dimensionalität gefunden werden. Z. B. werden für das Sb:S–Verhältnis von 1:1.67 abhängig von den Synthesebedingungen und den eingesetzten „Templaten“ sowie deren Konzentration sehr unterschiedliche Strukturen gebildet. Als Beispiel seien $[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ [10,96–99], $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ [73,84,100], $[\text{Sb}_9\text{S}_{15}]^{3-}$ [101] und $[\text{Sb}_{12}\text{S}_{20}]^{4-}$ [73] genannt, welche ein Sb:S–Verhältnis von 1:1.67 aufweisen. Von $[\text{Sb}_3\text{S}_5]^{2-}$ sind fünf verschiedene Verbindungen bekannt und drei mit dem $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ –Anion. Ein weiteres Beispiel sind die Sb_4S_7 –Strukturen mit einem Sb:S–Verhältnis von 1:1.75, von denen über 15 verschiedene Verbindungen bekannt sind. Gleiches gilt für Thioantimonate(III) mit Sb_8S_{13} –Anionen [12,49,70,71,74] (Sb:S–Verhältnis 1: 1.625). Zu den bereits bekannten Verbindungen werden fünf neue vorgestellt, die sehr unterschiedliche Topologien aufweisen.

4.1. Verbindungen des Typs $(\text{AminH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$

4.1.1 Bekannte Strukturen mit $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Anionen

In der Vergangenheit wurde eine große Zahl von Thioantimonaten(III) mit dem $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Anion mit unterschiedlichen Kationen synthetisiert. Neben Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalitionen wie $\text{K}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [48], $\text{Rb}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [7] oder $\text{Sr}_2[\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [54] und Verbindungen mit komplexen Kationen wie $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [56], $[\text{Ni}(\text{dien})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [102] und $[\text{M}(\text{en})_3]\text{Sb}_4\text{S}_7$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$) [9,57,58] sind auch Verbindungen mit organischen Kationen bekannt. Die Verbindungen $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2)[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [10], $(\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4)[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [58] und $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [11] enthalten organische Kationen als Strukturdirektoren. In Abhängigkeit von der Größe der Kationen wurde untersucht, welchen Einfluss diese Strukturdirektoren auf die Netzwerktopologie haben. Es wurden Verbindungen mit Propylamin, Isopropylamin, Butylamin und Pentylamin synthetisiert. In der Veröffentlichung **„Solvothormal syntheses, crystal structures and properties of five new thioantimonates(III) containing the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion“** [103] werden die Ergebnisse vorgestellt. Die fünfte Verbindung, $(\text{trenH}_2)[\text{Sb}_4\text{S}_7]$, wird hier nicht weiter diskutiert, da diese bereits in der Dissertation von M. Schaefer vorgestellt wurde und die weiteren Ergebnisse aus dem Arbeitskreis von A.V. Powell stammen.

Die Synthesen wurden in Autoklaven mit Tefloneinsatz mit den Elementen und jeweils drei Milliliter des reinen Amins als Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sowie Ausbeute und die Ergebnisse der chemischen Analytik sind in der Veröffentlichung auf Seite 117 zu finden. Die Verbindungen konnten auch dynamisch dargestellt werden, wobei die Reaktionszeit auf drei Stunden verkürzt werden konnte. Bei den Strukturen wird der Einfluss der Kettenlänge auf den Schichtabstand deutlich. Für die vier Thioantimonate wird eine sehr ähnliche Netzwerktopologie beobachtet. SbS_3 -Pyramiden und SbS_4 -Gruppen bilden die primären Baueinheiten. Die SbS_3 - und SbS_4 -Gruppen sind zu einer Sb_3S_8 -Baueinheit verknüpft. Diese werden von SbS_3 -Pyramiden verbunden, so dass eine Kette alternierender SbS_3 - und Sb_3S_8 -Einheiten entsteht. Benachbarte Ketten sind über ein S-Atom zu Schichten verbunden. Über ein weiteres S-Atom werden Doppelschichten in der *ab*-Ebene ausgebildet, welche entlang [001] gestapelt sind.

Die Alkylammoniumionen bilden Doppelschichten, wobei die Ammoniumgruppen auf die jeweils benachbarte Anionenstruktur gerichtet sind, so dass von einem Pillaring-Effekt gesprochen werden kann. Die Anionenstruktur wird von den Strukturdirektoren wenig beeinflusst, die Bindungslängen und \angle -Winkel variieren kaum. Die ausführlichen Daten zur Einkristallstruktur-Verfeinerung sind im Anhang in den Kapiteln 7.1 (Messprotokoll von $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$), 7.2 (Messprotokoll von $(\textit{p}\text{aH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$), 7.3 (Messprotokoll von $(\text{baH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$) und 7.4 (Messprotokoll von $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$) zusammengefasst.

Bei der Propylammonium-Verbindung und der Isopropylammonium-Verbindung findet der thermische Abbau in einem Schritt unter Emission zweier Moleküle Amin und eines Moleküls H_2S unter Bildung von Stibnit (Sb_2S_3) statt. Die Onset-Temperaturen liegen bei $230\text{ }^\circ\text{C}$ für $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ bzw. $235\text{ }^\circ\text{C}$ für $(\textit{p}\text{aH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$. Die experimentellen Massenverluste stimmen mit den theoretischen Werten gut überein. Bei der Butylammonium-Verbindung $(\text{baH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ ist der Abbaumechanismus deutlich komplizierter und erfolgt in zwei schlecht aufgelösten Stufen mit einer Onset-Temperatur von $208\text{ }^\circ\text{C}$ und Peak-Temperaturen von $223\text{ }^\circ\text{C}$ und $242\text{ }^\circ\text{C}$. Die Pentylammonium-Verbindung $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ wird in drei Stufen zersetzt. Die erste Onset-Temperatur liegt bei $171\text{ }^\circ\text{C}$, die Peak-Temperaturen bei $190\text{ }^\circ\text{C}$, $215\text{ }^\circ\text{C}$ und $240\text{ }^\circ\text{C}$. Der Gesamtmassenverlust von 22% , weicht leicht von dem theoretisch Wert von 23.4% ab.

4.1.2. Solvothermal syntheses, crystal structures and properties of five new thioantimonates(III) containing the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion [103]



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 1171–1181

JOURNAL OF
SOLID STATE
CHEMISTRY

www.elsevier.com/locate/jssc

Solvothermal syntheses, crystal structures and properties of five new thioantimonates(III) containing the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion

A. Puls^a, M. Schaefer^a, C. Näther^a, W. Bensch^{a,*}, A.V. Powell^b,
S. Boissière^b, A.M. Chippindale^c

^aInstitut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Universität Kiel, Olshausenstrabe 40, (Otto-Hahn-Platz 7)
D-24098 Kiel, Germany

^bDepartment of Chemistry, Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, UK

^cSchool of Chemistry, The University of Reading, Whiteknights Reading RG6 6AD, UK

Received 1 December 2004; received in revised form 19 January 2005; accepted 20 January 2005

Abstract

Five new thioantimonates have been synthesized in the presence of organic amines under solvothermal conditions and their structures determined by single-crystal X-ray diffraction. All of the compounds are layered and contain antimony–sulphide anions of stoichiometry $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$, but the structure of the anion formed is dependent on the amine used in synthesis. $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (**1**) contains $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ double chains directed along [010]. Weak interchain Sb–S interactions between neighbouring chains cause the double chains to pack into layers in the *ab* plane. In the [001] direction, the layers of double chains alternate with doubly protonated diaminobutane molecules to which the chains are hydrogen bonded. Compounds of general formula $(\text{TH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (*T* = $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (**2**), $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ (**3**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (**4**) and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ (**5**)) adopt a more complex structure in which $[\text{Sb}_3\text{S}_8]^{7-}$ units are linked by SbS_3^{3-} pyramids to form chains, which in turn are bridged by sulphur atoms to create sheets containing large heterorings. Pairs of such sheets form double layers of four atoms thickness that are stacked along [001]. Protonated amine molecules are located between anionic antimony–sulphide layers to which they are hydrogen bonded. Thermal analysis reveals that the decomposition temperature of materials containing $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anions is dependent both on the structure of the anion, the lowest decomposition temperature being that of the low-dimensional phase (**1**) and on the identity of the amine, the decomposition temperature decreasing with an increasing number of carbon atoms and decreasing density.

© 2005 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Solvothermal synthesis; Thioantimonates(III); Thermal stability

1. Introduction

In the field of thioantimonate(III) chemistry, Schäfer and co-workers have synthesized, under solvothermal conditions, a large number of compounds containing alkali or alkaline-earth ions as cationic species for charge balancing anionic sulphide frameworks [1–10]. During the last decade, organic amine cations, transition metals and transition-metal complexes have also been exploited as structure directing agents for the synthesis of new and

exciting thioantimonates(III) [11–41]. In this area of synthetic chemistry, several goals are apparent. One is the preparation of open-framework thioantimonates with accessible free voids, cages or holes. Such compounds should be able reversibly to accommodate small molecules, which may induce changes in the physical properties, leading to potential applications as sensors, for example [42]. Another goal is the synthesis of inorganic–organic hybrid materials, in which interaction at the microscopic level between inorganic and organic fragments, may confer on the hybrid, properties which differ markedly from those of either component. In layered thioantimonates(III), the arrangement of the organic molecules between the layers

*Corresponding author. Fax: +49 431 880 1520.

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

may lead to pillaring and, under certain circumstances, an open space between neighbouring pillars is formed [22]. Furthermore, as the mechanism of these heterogeneous multi-component reactions is not well understood, exploratory synthesis is necessary in order to acquire a knowledge of which parameters determine, for instance, the architecture of the product and, in particular, the dimensionality of the thioantimonate(III) network.

In most thioantimonates(III) containing organic amine cations, in addition to an electrostatic interaction between the negatively charged $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ networks and the charge compensating counterions, $\text{S}\cdots\text{H}$ hydrogen bonding also plays a key role in holding the structure together. Although individually weak, there are generally a large number of such $\text{S}\cdots\text{H}$ bonds, which cannot therefore be neglected. Examination of the crystal structures of organically templated thioantimonates(III) shows that the NH_3 groups of the amino cations adopt a special arrangement with respect to the S atoms of the thioantimonate network to allow hydrogen bonding to take place [16,28,35,36].

Anions of stoichiometry $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ are particularly prevalent in thioantimonates and examples include $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [1], $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [2], $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{Cs}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [5], $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6], $\text{SrSb}_4\text{S}_7\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7], $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [26], $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_8)\text{Sb}_4\text{S}_7$ [33], $[\text{M}(\text{en})_3]\text{Sb}_4\text{S}_7$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [29,41,43], $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [37], $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ [39], $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$ [40] and $(\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4)\text{Sb}_4\text{S}_7$ [43]. Of these, only $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ [1] shows a three-dimensional $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anionic framework and, with increasing size of the cation, the dimensionality is reduced to two-dimensional layers and finally to one-dimensional chains [41,44]. However, a serious problem with the assignment of the dimensionality is the fact that Sb–S distances show no clear cut-off in the large range between 2.2 and 4.0 Å. Therefore, there is a degree of arbitrariness in the description of the structures of thioantimonates(III), and hence the assignment of the dimensionality should be treated with caution.

A few years ago, one of us reported the synthesis and crystal structure of $(\text{eaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (ea = ethylamine) [37], which shows a new architecture compared to the known thioantimonates(III). In our ongoing work, we continue to investigate the influence of the size of organic amine cations on the dimensionality of thioantimonate frameworks and on the interconnection of the SbS_x primary building units. Here we report the syntheses, crystal structures and thermal stability of five new thioantimonates(III) containing an $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anionic framework.

2. Experimental section

2.1. Syntheses

The title compounds were prepared in 30 ml Teflon-lined stainless-steel autoclaves. The compound

$(\text{dabH}_2)\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**1**) was synthesized from Sb_2S_3 and 1,4-diaminobutane (dab) in water in a molar ratio of Sb_2S_3 :dab: H_2O of 1:4:30. For the syntheses of $(\text{paH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**2**), $(\text{ipaH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**3**), $(\text{baH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**4**) and $(\text{peaH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**5**), a molar ratio of 1:3 for Sb:S (mmol scale) was used and 3 ml of *n*-propylamine (pa), isopropylamine (ipa), *n*-butylamine (ba), and *n*-pentylamine (pea), respectively was added as solvent. The slurries were heated at 130 °C (**2**) and (**4**) and at 170 °C (**3**) and (**5**) for 14 days and 160 °C (**1**) for 21 days. Compounds (**2**) and (**3**) were obtained as red needles (yield 40% and 70%, respectively, based on Sb) whilst (**1**) (yield 40%) (**4**) (yield 40%) and (**5**) (yield 30%) crystallize as orange needles. When lower temperatures were used during the syntheses, the products consisted of either poor quality crystals or microcrystalline powders. The yield of compounds (**2**)–(**5**) can be dramatically increased when the slurries are stirred during the reaction.

2.1.1. CHN analyses

(**1**) Calc. %C = 5.99; %N = 3.49; %H = 1.76; found: %C = 5.36% N = 3.27% H = 1.85; (**2**) Calc. %C = 8.66; %N = 3.37; %H = 2.405; found: %C = 8.775; %N = 3.27% H = 2.061; (**3**) Calc. %C = 8.66; %N = 3.37; %H = 2.405; found: %C = 7.92; %N = 3.102; %H = 2.20; (**4**) Calc. %C = 11.17; %N = 3.26; %H = 2.792; found: %C = 11.256; %N = 3.151; %H = 2.697; (**5**) Calc. %C = 13.52%; %N = 3.15%; H = 3.154; found: %C = 12.984; %N = 2.985; %H = 2.725

Reaction of elemental Sb, Zn, and S in the molar ratio 1:1:2.5 in 3 ml 80% aqueous solution of tris(2-aminoethylene)amine at 140 °C for 7 days produced $(\text{trenH}_2)\text{Sb}_4\text{S}_7$, identical with that previously reported [43]. It is interesting to note that both in the present work and in that previously reported, the presence of a transition metal is essential for the successful synthesis of this phase.

2.2. Crystallography

Single-crystal X-ray intensity data were collected at room temperature on a STOE IPDS I Imaging Plate Diffraction System (Compounds (**2**), (**3**), (**5**)), a STOE AED II (Compound (**4**)) and a Nonius Kappa CCD diffractometer (Compound (**1**)), all with graphite monochromated MoK_α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The raw intensities were treated in the usual way particular to each instrument by applying Lorentz, polarization and absorption corrections. Structure solution was performed with either SHELXS-97 [45] (Compounds (**2**)–(**5**)) or SIR92 [46] (Compound (**1**)). Refinement was performed against F^2 using SHELXL-97 [47] for Compounds (**2**)–(**5**) and against F using the CRYSTALS suite of programs [48] (Compound (**1**)). In Compounds (**4**) and (**5**), two and three C atoms,

respectively, within the amine chains are disordered over two positions with 50:50 site occupation. The crystal of compound (2) was non-merohedrally twinned. The reflections of both individuals were indexed and integrated separately. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were either placed geometrically and their positions refined using a riding model or they were placed geometrically after each cycle of refinement. Crystallographic data for Compounds (1)–(5) are summarized in Table 1 and selected bond lengths and angles are given in Table 2. Atomic coordinates and isotropic displacement parameters are presented in Table 3.

Crystallographic data (excluding structure factors) have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC 256025 (1) CCDC 253611 (2), CCDC 253612 (3), CCDC 253613 (4) and CCDC 253614 (5). Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK. (fax: +44-(0)1223-336033 or email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

2.3. Thermal investigations

The thermal measurements were performed on a Netzsch STA 429 DTA-TG instrument. The samples were heated to 400 °C in Al₂O₃ crucibles at a rate of

3 °C min⁻¹ and purged in an argon stream of approximately 50 mL min⁻¹. DTA-TG-MS measurements were conducted simultaneously using a STA-409CD device (Netzsch) with Skimmer coupling, which is equipped with a Balzers QMA 400 Quadrupole Mass Spectrometer (max. 512 amu). The MS measurements were performed in the analogue and trend scan modes. All measurements were corrected for buoyancy and current effects and were carried out with heating rates of 4 °C min⁻¹ in Al₂O₃ crucibles under a dynamic nitrogen atmosphere (flow-rate: 75 mL min⁻¹, purity: 5.0).

3. Results and discussion

All compounds (dabH₂)Sb₄S₇ (1), (paH)₂Sb₄S₇ (2), (ipaH)₂Sb₄S₇ (3), (baH)₂Sb₄S₇ (4), and (peaH)₂Sb₄S₇ (5) crystallize in the triclinic space group *P*-1 with two formula units in the unit cell. The crystallographically independent atoms are all located on general positions. All of the structures consist of alternating anionic [Sb₄S₇]²⁻ layers separated by organic cations, which also show layer-like arrangements. Despite the identical stoichiometry of the thioantimonate(III) anions, they are not isostructural and two different binding modes of the SbS₃ pyramids and SbS₄ units are observed in (1)–(5), respectively.

Table 1
Crystallographic details for compounds (dabH₂)Sb₄S₇ (1), (paH)₂Sb₄S₇ (2), (ipaH)₂Sb₄S₇ (3), (baH)₂Sb₄S₇ (4), and (peaH)₂Sb₄S₇ (5)

	(dabH ₂)Sb ₄ S ₇ (1)	(paH) ₂ Sb ₄ S ₇ (2)	(ipaH) ₂ Sb ₄ S ₇ (3)	(baH) ₂ Sb ₄ S ₇ (4)	(peaH) ₂ Sb ₄ S ₇ (5)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
<i>a</i> /Å	6.0166(3)	7.0123(5)	7.0421(5)	7.038(1)	7.0153(5)
<i>b</i> /Å	8.9747(3)	11.9296(9)	11.9297(9)	11.950(2)	11.9169(9)
<i>c</i> /Å	16.5486(7)	14.2666(10)	14.1285(10)	15.501(3)	16.7426(12)
α /°	89.742(2)	114.064(8)	114.320(8)	67.9(1)	109.179(8)
β /°	86.329(2)	98.434(8)	99.429(9)	77.3(1)	99.745(9)
γ /°	84.602(1)	92.605(8)	92.339(9)	87.3(1)	92.817(9)
<i>V</i> /Å ³	887.79(7)	1070.60(13)	1059.23(13)	1177.5(3)	1294.65(16)
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	2	2	2	2	2
Calc. density/g cm ⁻³	2.999	2.580	2.608	2.425	2.277
Crystal colour	Orange	Orange	Red	Orange	Red
μ /mm ⁻¹	6.825	5.66	5.73	5.155	4.692
Scan range	10° ≤ 2 θ ≤ 55°	3° ≤ 2 θ ≤ 52°	6° ≤ 2 θ ≤ 56°	6° ≤ 2 θ ≤ 60°	5° ≤ 2 θ ≤ 56°
Index range	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	0 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflections collected	5957	5166	9939	7526	12277
Independent reflections	3881	2445	4795	6846	6127
<i>R</i> _{int}	0.046	0.0365	0.0759	0.0248	0.0358
Temperature/K	293	293	293	293	293
Min./max. transmission	0.19/0.93	0.38/0.54	–	0.38/0.57	0.42/0.56
refl. with <i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)	2773	2200	3622	5626	5144
Number of parameters	154	173	163	208	211
<i>R</i> ₁ for <i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)	0.0459	0.0259	0.0423	0.0265	0.0366
<i>WR</i> ₂ for all reflections	0.0517	0.0692	0.1077	0.0691	0.1049
GOOF	1.0846	1.048	1.006	0.994	1.085
$\Delta\rho$ [e/Å ³]	-1.79/1.6	-0.63/0.48	-1.95/0.97	-0.97/1.05	-1.184/1.191

1174

A. Puls et al. / Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 1171–1181

Table 2

Bond lengths (Å) for (dabH₂)Sb₄S₇ (1), (paH)₂Sb₄S₇ (2), (ipaH)₂Sb₄S₇ (3), (baH)₂Sb₄S₇ (4), and (peaH)₂Sb₄S₇ (5)(dabH₂)Sb₄S₇ (1)

Sb(1)–S(5)	2.413(1)	Sb(2)–S(1)	2.505(2)
Sb(1)–S(5) ^l	2.740(2)	Sb(2)–S(2)	2.509(2)
Sb(1)–S(6)	2.576(2)	Sb(2)–S(7)	2.419(2)
Sb(1)–S(7)	2.735(2)	Sb(3)–S(5)	2.486(2)
Sb(3)–S(2)	2.463(2)	Sb(4)–S(1) ⁱⁱⁱ	2.459(2)
Sb(3)–S(3)	2.389(2)	Sb(4)–S(4)	2.501(2)
Sb(3)–S(4) ⁱⁱ	2.471(2)	Sb(4)–S(6)	2.489(2)
Sb(1)–S(1) ^{iv}	3.080(2)	Sb(4)–S(7) ^{vi}	3.079(2)
Sb(2)–S(5)	3.184(2)	Sb(4)–S(5) ^v	3.156(2)
Sb(3)–S(7)	3.329(2)		

Symmetry codes: (i) 1–x, 2–y, 1–z; (ii) x, y–1, z; (iii) x, 1+y, z; (iv) 1–x, 1–y, 1–z; (v) 1–x, 2–y, 1–z; (vi) x, 1+y, z

(paH)₂Sb₄S₇ (2)

Sb(1)–S(1)	2.391(1)	2.577(2)
Sb(1)–S(3) ^l	2.454(2)	3.028(2)
Sb(2)–S(2)	2.414(2)	2.465(2)
Sb(2)–S(4)	2.442(1)	2.525(2)
Sb(3)–S(5)	2.487(1)	2.414(2)
Sb(3)–S(6) ⁱⁱ	3.061(2)	2.655(2)
Sb(4)–S(5) ⁱⁱ	2.459(2)	2.766(2)
Sb(4)–S(7)	2.417(2)	
Sb(1)–S(7)	3.847(2)	3.383(2)
Sb(2)–S(7) ^v	3.749(2)	3.296(2)
Sb(4)–S(6) ^{iv}	3.637(2)	3.808(2)

Symmetry codes: (i) 1+x, y, z; (ii) 1–x, 1–y, 1–z; (iii) 2–x, 2–y, 1–z; (iv) 2–x, 1–y, 1–z; (v) 1–x, 2–y, 1–z

(ipaH)₂Sb₄S₇ (3)

Sb(1)–S(1)	2.3993(19)	2.599(2)
Sb(1)–S(3) ^l	2.461(2)	3.013(2)
Sb(2)–S(2)	2.419(2)	2.473(2)
Sb(2)–S(4)	2.4476(19)	2.543(2)
Sb(3)–S(5)	2.4937(19)	2.4218(18)
Sb(3)–S(6) ⁱⁱ	3.050(2)	2.679(2)
Sb(4)–S(5) ⁱⁱ	2.461(2)	2.771(2)
Sb(4)–S(7)	2.419(2)	
Sb(1)–S(7)	3.956(2)	3.401(2)
Sb(2)–S(7) ^v	3.740(2)	3.291(2)
Sb(4)–S(6) ^{iv}	3.621(2)	3.814(2)

Symmetry codes: (i) 1+x, y, z; (ii) 1–x, 1–y, 1–z; (iii) 2–x, 2–y, 1–z; (iv) 2–x, 1–y, 1–z; (v) 1–x, 2–y, 1–z

(baH)₂Sb₄S₇ (4)

Sb(1)–S(1)	2.397(1)	2.584(1)
Sb(1)–S(3) ⁱⁱⁱ	2.453(1)	3.006(1)
Sb(2)–S(2)	2.414(1)	2.468(1)
Sb(2)–S(4)	2.4387(9)	2.529(1)
Sb(3)–S(5)	2.4858(9)	2.4164(9)
Sb(3)–S(6) ^l	3.061(1)	2.637(1)
Sb(4)–S(5) ^l	2.464(1)	2.784(1)
Sb(4)–S(7)	2.4248(9)	
Sb(1)–S(7)	3.867(1)	3.394(1)
Sb(2)–S(7) ^{iv}	3.786(1)	3.309(1)
Sb(4)–S(6) ^v	3.613(1)	3.851(1)

Symmetry codes: (i) 1–x, 2–y, –z; (ii) 2–x, 1–y, –z; (iii) 1+x, y, z; (iv) 1–x, 1–y, –z; (v) 2–x, 2–y, –z

(peaH)₂Sb₄S₇ (5)

Sb(1)–S(1)	2.3919(14)	2.5681(15)
Sb(1)–S(3) ^l	2.4477(15)	3.0113(5)
Sb(2)–S(2)	2.4097(14)	2.4604(15)
Sb(2)–S(4)	2.4371(14)	2.5234(15)
Sb(3)–S(5)	2.4803(14)	2.4122(16)
Sb(3)–S(6) ⁱⁱ	3.0569(15)	2.6315(15)
Sb(4)–S(5) ⁱⁱ	2.4582(14)	2.7827(15)
Sb(4)–S(7)	2.4208(14)	
Sb(1)–S(7)	3.8394(15)	3.3851(15)

Table 2 (continued)

Sb(2)–S(7) ^v	3.7683(14)	3.2932(15)	
Sb(4)–S(6) ^v	3.6164(14)	3.8286(15)	
Symmetry codes: (i) 1+x, y, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) 2-x, 2-y, 1-z; (iv) 2-x, 1-y, 1-z; (v) 1-x, 2-y, 1-z			
(dabH₂)Sb₄S₇ (1)			
S(5)–Sb(1)–S(5) ⁱ	86.11(6)	S(2)–Sb(3)–S(3)	92.18(8)
S(5)–Sb(1)–S(6)	93.36(7)	S(2)–Sb(3)–S(4) ⁱⁱ	98.84(7)
S(5) ⁱ –Sb(1)–S(6)	93.64(6)	S(3)–Sb(3)–S(4) ⁱⁱ	98.80(9)
S(5) ⁱ –Sb(1)–S(7)	168.00(6)	S(1) ⁱⁱⁱ –Sb(4)–S(4)	94.51(8)
S(6)–Sb(1)–S(7)	96.89(7)	S(1) ⁱⁱⁱ –Sb(4)–S(6)	90.32(7)
S(1)–Sb(2)–S(2)	94.31(7)	S(4)–Sb(4)–S(6)	91.46(7)
S(1)–Sb(2)–S(7)	91.95(7)	S(1)–Sb(1)–S(2)	89.20(7)
S(2)–Sb(2)–S(7)	95.28(7)		
Symmetry codes: (i) 1-x, 2-y, 1-z; (ii) x, y-1, z; (iii) x, 1+y, z;			
(paH)₂Sb₄S₇ (2)			
S(1)–Sb(1)–S(3) ⁱ	97.43(6)	S(1)–Sb(1)–S(2)	89.63(5)
S(3) ⁱ –Sb(1)–S(2)	86.98(5)	S(2)–Sb(2)–S(4)	94.86(6)
S(2)–Sb(2)–S(3)	93.36(6)	S(4)–Sb(2)–S(3)	89.94(5)
S(6)–Sb(3)–S(5)	91.15(5)	S(6)–Sb(3)–S(4)	97.21(5)
S(5)–Sb(3)–S(4)	85.58(5)	S(7)–Sb(4)–S(5) ⁱⁱ	109.90(5)
S(7)–Sb(4)–S(1) ⁱⁱⁱ	87.85(5)	S(5) ⁱⁱ –Sb(4)–S(1) ⁱⁱⁱ	81.34(5)
S(7)–Sb(4)–S(6)	87.32(5)	S(5) ⁱⁱ –Sb(4)–S(6)	88.59(5)
Symmetry codes: (i) 1+x, y, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) 2-x, 2-y, 1-z			
(ipaH)₂Sb₄S₇ (3)			
S(1)–Sb(1)–S(3) ⁱ	97.29(8)	S(1)–Sb(1)–S(2)	89.94(7)
S(3) ⁱ –Sb(1)–S(2)	86.64(7)	S(2)–Sb(2)–S(4)	94.04(7)
S(2)–Sb(2)–S(3)	93.72(8)	S(4)–Sb(2)–S(3)	90.42(7)
S(6)–Sb(3)–S(5)	91.00(7)	S(6)–Sb(3)–S(4)	96.72(7)
S(5)–Sb(3)–S(4)	85.46(7)	S(7)–Sb(4)–S(5) ⁱⁱ	109.30(8)
S(7)–Sb(4)–S(1) ⁱⁱⁱ	88.09(7)	S(5) ⁱⁱ –Sb(4)–S(1) ⁱⁱⁱ	81.70(7)
S(7)–Sb(4)–S(6)	87.54(6)	S(5) ⁱⁱ –Sb(4)–S(6)	87.86(6)
Symmetry codes: (i) 1+x, y, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) 2-x, 2-y, 1-z			
(baH)₂Sb₄S₇ (4)			
S(1)–Sb(1)–S(3) ⁱⁱⁱ	97.11(3)	S(1)–Sb(1)–S(2)	89.20(3)
S(3) ⁱⁱⁱ –Sb(1)–S(2)	87.45(3)	S(2)–Sb(2)–S(4)	94.69(3)
S(2)–Sb(2)–S(3)	93.50(3)	S(4)–Sb(2)–S(3)	90.05(3)
S(6)–Sb(3)–S(4)	97.90(3)	S(6)–Sb(3)–S(5)	91.40(3)
S(5)–Sb(3)–S(4)	85.57(3)	S(7)–Sb(4)–S(5) ⁱ	110.38(3)
S(5) ⁱ –Sb(4)–S(6)	88.93(3)	S(7)–Sb(4)–S(1) ⁱⁱ	87.64(3)
S(5) ⁱ –Sb(4)–S(1) ⁱⁱ	81.85(3)	S(7)–Sb(4)–S(6)	86.47(3)
Symmetry codes: (i) 1-x, 2-y, -z; (ii) 2-x, 1-y, -z; (iii) 1+x, y, z			
(peaH)₂Sb₄S₇ (5)			
S(1)–Sb(1)–S(3) ⁱ	97.17(6)	S(1)–Sb(1)–S(2)	89.41(5)
S(3) ⁱ –Sb(1)–S(2)	87.33(5)	S(2)–Sb(2)–S(4)	94.54(5)
S(2)–Sb(2)–S(3)	93.68(5)	S(4)–Sb(2)–S(3)	89.97(5)
S(6)–Sb(3)–S(5)	91.29(5)	S(6)–Sb(3)–S(4)	97.79(6)
S(5)–Sb(3)–S(4)	85.49(5)	S(7)–Sb(4)–S(5) ⁱⁱ	110.47(5)
S(7)–Sb(4)–S(1) ⁱⁱⁱ	87.67(5)	S(5) ⁱⁱ –Sb(4)–S(1) ⁱⁱⁱ	81.46(5)
S(7)–Sb(4)–S(6)	86.73(5)	S(5) ⁱⁱ –Sb(4)–S(6)	88.86(4)
Symmetry codes: (i) 1+x, y, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) 2-x, 2-y, 1-z			

Estimated standard deviations are given in parentheses.

In the following discussion, the descriptions of the structures are based on a cut-off of ca. 3.1 Å for the Sb–S distances. In **(1)**, Sb(2), Sb(3) and Sb(4) are each coordinated to three sulphur atoms at distances in the range 2.419(2)–2.509(2) Å to form trigonal pyramidal units (Fig. 1). These three SbS₃³⁻ groups share common corners to form an Sb₃S₆³⁻ secondary building unit

(SBU) termed a semicube. The remaining antimony atom, Sb(1), has two short (≤ 2.6 Å) and two longer (≥ 2.73 Å) bonds to sulphur forming an SbS₄⁵⁻ moiety, which connects the Sb₃S₆³⁻ SBUs to form an [Sb₄S₇]²⁻ chain. Two SbS₄⁵⁻ units in adjacent chains share a common edge yielding an Sb₂S₂ ring that serves to link pairs of chains to form Sb₄S₇²⁻ double chains that are

1176

A. Puls et al. / Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 1171–1181

Table 3

Atomic coordinates (10^4) and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in for (dabH₂)Sb₄S₇ (1), (paH₂)Sb₄S₇ (2), (ipaH₂)Sb₄S₇ (3), (baH₂)Sb₄S₇ (4), and (peaH₂)Sb₄S₇ (5)

	x	y	z	U_{eq}
(dabH₂)Sb₄S₇ (1)				
Sb(1)	2704(1)	8790(1)	4789(1)	22
Sb(2)	6538(1)	5274(1)	3774(1)	23
Sb(3)	1695(1)	6223(1)	2354(1)	24
Sb(4)	1823(1)	12695(1)	3814(1)	22
S(1)	5914(1)	2580(2)	3588(1)	23
S(2)	5809(3)	5982(2)	2340(1)	26
S(3)	1755(4)	6569(3)	921(1)	34
S(4)	1080(4)	13540(2)	2406(1)	27
S(5)	6703(3)	8542(2)	4495(1)	22
S(6)	1909(3)	10003(2)	3410(1)	24
S(7)	2719(3)	5881(2)	4302(1)	24
N(1)	7174(12)	9459(8)	2550(4)	27
N(2)	2984(13)	13473(9)	-154(5)	35
C(1)	7431(12)	10400(10)	1813(5)	29
C(2)	5174(13)	10623(11)	1418(5)	34
C(3)	5244(15)	11900(11)	796(6)	38
C(4)	3043(14)	12120(10)	370(6)	34
(paH₂)Sb₄S₇ (2)				
Sb(1)	8846(1)	10147(1)	3767(1)	25(1)
Sb(2)	3616(1)	8577(1)	3633(1)	24(1)
Sb(3)	3781(1)	5924(1)	4331(1)	24(1)
Sb(4)	9416(1)	6606(1)	5332(1)	27(1)
S(1)	8460(2)	11583(1)	2994(1)	34(1)
S(2)	5756(2)	8805(1)	2526(1)	30(1)
S(3)	692(2)	8751(1)	2532(1)	32(1)
S(4)	3020(2)	6327(1)	2718(1)	31(1)
S(5)	1527(2)	3990(1)	3326(1)	29(1)
S(6)	6552(2)	4822(1)	3880(1)	28(1)
S(7)	7433(2)	8132(1)	5141(1)	34(1)
N(1)	3685(11)	1476(7)	2549(6)	56(2)
C(1)	2900(20)	881(14)	1472(11)	95(4)
C(2)	3480(30)	1490(20)	844(15)	167(9)
C(3)	2480(30)	1330(40)	(20)	250(19)
N(2)	7969(10)	6165(5)	2404(5)	46(2)
C(4)	7400(20)	5417(11)	1298(10)	94(4)
C(5)	8070(30)	4232(16)	934(17)	188(13)
C(6)	7580(40)	3321(19)	40(20)	198(12)
(ipaH₂)Sb₄S₇ (3)				
Sb(1)	8849(1)	10143(1)	3719(1)	24(1)
Sb(2)	3641(1)	8574(1)	3583(1)	22(1)
Sb(3)	3769(1)	5938(1)	4327(1)	19(1)
Sb(4)	9425(1)	6609(1)	5353(1)	23(1)
S(1)	8367(3)	11571(2)	2928(2)	29(1)
S(2)	5751(3)	8732(2)	2443(2)	29(1)
S(3)	692(3)	8764(2)	2465(2)	32(1)
S(4)	3000(3)	6313(2)	2666(2)	25(1)
S(5)	1488(3)	3996(2)	3299(2)	25(1)
S(6)	6521(3)	4815(2)	3879(2)	23(1)
S(7)	7428(3)	8143(2)	5181(2)	33(1)
N(1)	3463(13)	1378(8)	2349(7)	43(2)
C(1)	2630(20)	1149(12)	1252(11)	59(3)
C(2)	3530(30)	2062(14)	942(14)	90(6)
C(3)	2640(20)	(13)	542(12)	69(4)
N(2)	7983(11)	6035(7)	2345(6)	33(2)
C(4)	7249(15)	5161(10)	1223(9)	47(2)
C(5)	7760(19)	5751(12)	518(9)	54(3)
C(6)	8100(22)	3952(10)	991(12)	67(4)

Table 3 (continued)

	x	y	z	U_{eq}
(baH₂)Sb₄S₇ (4)				
Sb(1)	3730(1)	8448(1)	625(1)	25(1)
Sb(2)	3557(1)	5150(1)	1247(1)	26(1)
Sb(3)	9458(1)	8736(1)	(1)	28(1)
Sb(4)	8791(1)	3703(1)	1122(1)	27(1)
S(1)	6474(1)	9147(1)	1015(1)	28(1)
S(2)	1407(1)	9423(1)	1560(1)	30(1)
S(3)	2886(1)	6530(1)	2094(1)	31(1)
S(4)	560(1)	3945(1)	2244(1)	34(1)
S(5)	5609(1)	3889(1)	2258(1)	33(1)
S(6)	7469(1)	7015(1)	(1)	33(1)
S(7)	8343(1)	1547(1)	1843(1)	33(1)
N(1)	3575(6)	1242(3)	2215(3)	50(1)
C(1)	2672(8)	823(5)	3228(4)	61(1)
C(2)	3469(10)	(6)	3776(5)	84(2)
C(3)	2491(13)	(9)	4847(6)	128(4)
C(4)	3161(16)	(10)	5425(7)	169(6)
N(2)	7824(6)	6429(3)	2321(3)	47(1)
C(11)	7176(19)	5998(13)	3337(8)	60(3)
C(12)	7970(20)	6790(20)	3737(11)	105(6)
C(11')	7290(19)	6688(12)	3238(9)	58(3)
C(12')	7870(19)	5640(15)	4033(9)	75(3)
C(13)	7451(15)	6050(15)	4922(7)	166(6)
C(14)	8530(20)	6731(17)	5145(12)	213(8)
(peaH₂)Sb₄S₇ (5)				
Sb(1)	8830(1)	10273(1)	3984(1)	25(1)
Sb(2)	3596(1)	8721(1)	3873(1)	25(1)
Sb(3)	3762(1)	5989(1)	4437(1)	24(1)
Sb(4)	9440(1)	6568(1)	5291(1)	27(1)
S(1)	8438(2)	11787(1)	3339(1)	32(1)
S(2)	5706(2)	9070(1)	2962(1)	31(1)
S(3)	642(2)	9014(1)	2971(1)	33(1)
S(4)	2974(2)	6571(1)	3109(1)	31(1)
S(5)	1468(2)	4169(1)	3600(1)	28(1)
S(6)	6514(2)	4928(1)	4078(1)	27(1)
S(7)	7454(2)	8106(1)	5112(1)	32(1)
N(1)	7901(9)	6459(6)	2900(4)	47(1)
C(1)	7280(20)	5909(13)	1974(8)	62(3)
C(1')	7390(50)	5310(20)	2100(20)	52(9)
C(2)	8060(20)	4812(16)	1603(10)	87(5)
C(2')	7930(80)	5620(50)	1360(30)	90(14)
C(3)	7390(30)	4328(16)	616(11)	125(5)
C(4)	8430(40)	3440(20)	198(17)	190(10)
C(5)	7650(40)	2840(20)	(11)	183(10)
N(2)	3692(10)	1780(6)	3017(4)	49(2)
C(6)	2873(17)	1277(10)	2116(6)	74(3)
C(7)	3540(20)	1873(16)	1587(8)	108(5)
C(8)	2520(30)	1100(20)	621(10)	108(6)
C(8')	2890(100)	2150(60)	810(40)	105(17)
C(9)	3240(40)	1450(20)	33(17)	183(9)
C(10)	2350(30)	820(20)	(10)	182(10)

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.

directed along [010]. The linkage of $\text{Sb}_3\text{S}_6^{3-}$ semicubes and Sb_2S_2 rings generates larger Sb_4S_4 heterorings (Fig. 1). Whereas six S atoms connect two Sb atoms, which may be formulated as $\text{S}^{[2]}$ atoms, the S(3) atom is terminal ($\text{S}^{[1]}$ mode).

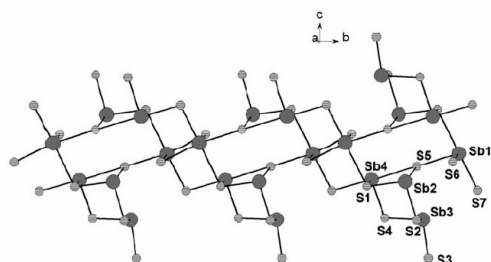


Fig. 1. Interconnection of the primary SbS_3^{3-} and SbS_4^{5-} units together with atom labelling scheme in (1).

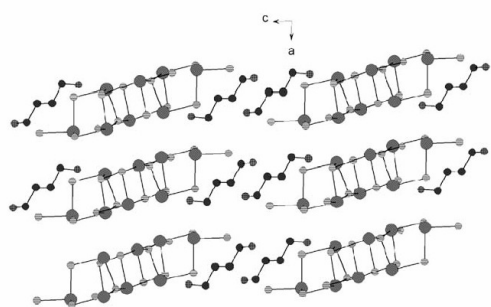
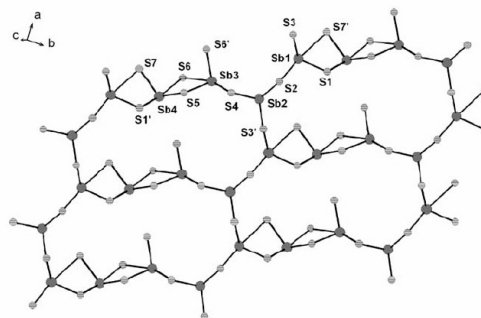


Fig. 2. The arrangement of the anionic $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$ double chains and the doubly protonated diaminobutane molecules in (1).

Secondary Sb–S interactions at distances within the sum of the van der Waals' radii link the two-atom thick $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$ double chains into layers within the (001) plane (Fig. 2) with neighbouring chains lying in the [100] and [001] directions. The shortest separation along [100] is ca. 3.57 Å, whilst along [001], neighbouring anions are separated by pairs of diprotonated diaminobutane molecules, resulting in a significantly longer anion-anion distance of ca. 6.49 Å. Each of the two crystallographically distinct nitrogen atoms has sulphur neighbours at distances in the range 3.29–3.34 Å, suggesting the presence of hydrogen bonding between anions and template, as observed in other thioantimonates(III) [13,16,17,35].

Compounds (2)–(5) all exhibit the same antimony–sulphide network topology, which is distinct from that found in $(\text{dabH}_2)\text{Sb}_4\text{S}_7$ (1) but similar to that reported for $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ [37]. In these compounds, the primary building units (PBUs) are one SbS_3^{3-} trigonal pyramid (Sb(2)) and three SbS_4^{5-} units. The Sb–S bond lengths in the SbS_3^{3-} pyramids and in the SbS_4^{5-} moieties, as well as the S–Sb–S angles, are in the typical range observed previously in extended thioantimonates(III) (Table 2) [1–40]. Individual Sb–S bonds exhibit small differences within the four compounds, but there

is no obvious trend. The Sb atoms complete their coordination spheres via secondary bonds to S atoms (Table 2) forming a ψ -trigonal bipyramid (Sb(1)) and distorted ψ -octahedra for the other unique Sb atoms. The $\text{Sb}(3)\text{S}_4^{5-}$ group is edge-linked to two other SbS_4^{5-} moieties forming an $\text{Sb}_3\text{S}_8^{7-}$ unit as an SBU. These SBUs are joined by SbS_3^{3-} pyramids sharing vertices to form a chain of alternating $\text{Sb}_3\text{S}_8^{7-}$ and SbS_3^{3-} units (Fig. 3). Neighbouring chains are connected via S(3) of the SbS_3^{3-} pyramid to form, within the *ab* crystallographic plane, sheets that contain relatively large $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ heterorings (Fig. 3). These sheets are then further connected through S(6), the binding mode of which is therefore of $\text{S}^{[3]}$ -type, so that double sheets, 4 atoms thick, of condensed heterorings are formed (Fig. 4). The condensation leads to the formation of small Sb_2S_2 rings (Fig. 4). Within these double sheets, six edge-linked SbS_4^{5-} units form a complex $\text{Sb}_6\text{S}_{14}^{9-}$ building block (Fig. 4). It should be noted that in compounds (2)–(5), six S atoms act in an



1178

A. Puls et al. / Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 1171–1181

$S^{[2]}$ mode and one $S(6)$ is $S^{[3]}$, in contrast to **(1)**, where in addition to the six $S^{[2]}$ -type atoms, there is one S atom exhibiting an $S^{[1]}$ mode.

The individual sheets are stacked along [001]. The shortest interlayer spacings are ca. 7.81 Å for $(paH)_2[Sb_4S_7]$, 7.52 Å for $(ipaH)_2[Sb_4S_7]$, 8.34 Å for $(baH)_2[Sb_4S_7]$ and 9.90 Å for $(peaH)_2[Sb_4S_7]$ (Fig. 5). The interlayer distance for the previously prepared compound $(eaH)_2[Sb_4S_7]$ is ca. 6.56 Å [37]. These large interlayer separations result from the arrangement of the organic cations, which form double layers with the protonated amine groups pointing towards the thioantimonate(III) layers. From the amines *ea* to *pea*, the interlayer distance increases by about 3.3 Å, i.e. roughly 1 Å per C atom. The somewhat smaller value for $(ipaH)_2[Sb_4S_7]$ **(3)** compared to $(paH)_2[Sb_4S_7]$ **(2)** is the result of the nature of the orientation of the amine molecules in the interlayer space (Fig. 5), leading to lower unit-cell volume and higher density for **(3)** compared to **(2)** (Table 1).

The arrangement of the organic cations is reminiscent of the arrangement of amines in intercalated layered clays. In vermiculites with a high layer charge, for example, the alkyl-ammonium ions adopt a paraffin-like orientation, very similar to the arrangement of the protonated amines in compounds **(2)–(5)**, which may therefore be viewed as crystalline host-guest compounds. The orientation of the two crystallographically distinct NH_3 groups with respect to the thioantimonate anions ensures the H atoms are involved in $S \cdots H$ bonding interactions. In compounds **(2)**, **(4)**, and **(5)**, all H atoms have short contacts to the S atoms, whereas in compound **(3)**, one H atom bound to N(1) has no such short contact (Table 4).

A short comparison with the hitherto known compounds containing $[Sb_4S_7]^{2-}$ anions is given here. In the compounds $K_2Sb_4S_7$ [1], $Cs_2Sb_4S_7$ [5], $[Ni(dien)_2]Sb_4S_7 \cdot H_2O$ [39], $(ea)_2[Sb_4S_7]$ [37], and $[Mn(dien)_2]Sb_4S_7$ [40], all S atoms bridge in an $S^{[2]}$ mode as observed in the compounds **(2)–(5)**. In

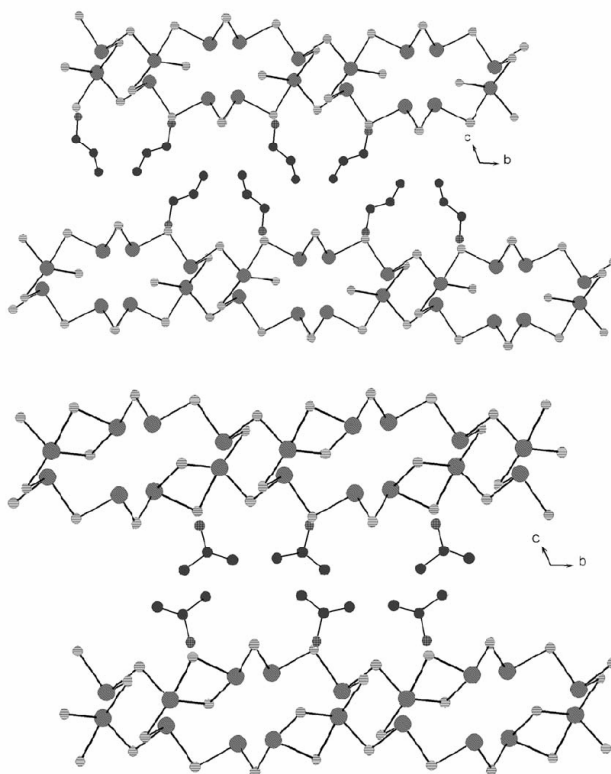


Fig. 5. Stacking of the thioantimonate(III) layers and of the protonated amines in **(2)–(5)**. *n*-propylammonium cations **(2)** (top) and the isopropylammonium cations **(3)** (bottom) are shown as representative examples. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 4
Geometric parameters for possible S...H bonds (Å, °) in (dabH₂)Sb₄S₇ (**1**), (paH)₂Sb₄S₇ (**2**), (ipaH)₂Sb₄S₇ (**3**), (baH)₂Sb₄S₇ (**4**), and (peaH)₂Sb₄S₇ (**5**). (dabH₂)Sb₄S₇ (**1**)

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
N1-H1	1.000	2.538	141.94	3.383	S6
N1-H2	1.000	2.397	157.35	3.342	S6 [x + 1, y, z]
N1-H3	1.000	2.345	166.57	3.326	S2
N2-H1'	1.000	2.210	169.04	3.198	S3 [-x, -y + 2, -z]
N2-H2'	1.000	2.371	155.17	3.305	S3 [x, y + 1, z]
N2-H3'	1.000	2.438	148.38	3.331	S3 [-x + 1, -y + 2, -z]
(paH) ₂ Sb ₄ S ₇ (2)					
N1-H3N1	0.890	2.413	176.75	3.302	S1 [x, y - 1, z]
N1-H2N1	0.890	2.418	160.94	3.272	S5
N1-H1N1	0.890	2.698	131.05	3.350	S7 [-x + 1, -y + 1, -z + 1]
N2-H1N2	0.890	2.659	164.71	3.526	S2
N2-H2N2	0.890	2.616	167.89	3.491	S4 [x + 1, y, z]
N2-H3N2	0.890	2.461	174.20	3.347	S6
(ipaH) ₂ Sb ₄ S ₇ (3)					
N1-H2N1	0.890	2.757	173.70	3.643	S2 [x, y - 1, z]
N1-H3N1	0.890	2.810	131.57	3.466	S7 [-x + 1, -y + 1, -z + 1]
N2-H2N2	0.890	2.723	168.44	3.599	S2
N2-H3N2	0.890	2.585	174.36	3.472	S4 [x + 1, y, z]
N2-H1N2	0.890	2.440	178.68	3.330	S6
(baH) ₂ Sb ₄ S ₇ (4)					
N1-H3N1	0.900	2.638	169.73	3.292	S1 [x + 1, -y + 1, -z]
N1-H2N1	0.900	2.456	151.76	3.277	S5 [x, y - 1, z]
N1-H1N1	0.900	2.402	135.91	3.344	S7 [1 - x, 1 - y, -z]
N2-H1N2	0.900	2.945	150.44	3.520	S2 [x + 1, y, z]
N2-H1N2	0.900	2.631	120.33	3.487	S3 [x + 1, y, z]
N2-H3N2	0.900	2.466	164.02	3.341	S6
N2-H2N2	0.900	2.631	164.03	3.505	S4 [1 + x, y, z]
(peaH) ₂ Sb ₄ S ₇ (5)					
N1-H1A	0.890	2.686	156.07	3.518	S2
N1-H1B	0.890	2.642	164.58	3.508	S4 [x + 1, y, z]
N1-H1C	0.890	2.440	168.68	3.317	S6
N2-H2A	0.890	2.653	133.24	3.326	S7 [-x + 1, -y + 1, -z + 1]
N2-H2B	0.890	2.415	158.18	3.258	S5
N2-H2C	0.890	2.391	178.45	3.280	S1 [x, y - 1, z]

K₂Sb₄S₇·H₂O [6] and Rb₂Sb₄S₇·H₂O [4], besides the S^[2] mode, S^[3] atoms are also observed. Interestingly, in Rb₂Sb₄S₇ [26], there is one S^[4] atom and all others act as S^[2]. The structures of [Mn(en)₃]Sb₄S₇ [41], [Ni(en)₃]Sb₄S₇ [29], (pipH₂)[Sb₄S₇] [33], SrSb₄S₇·6H₂O [7] and (NH₄)₂Sb₄S₇ [2] also contain S^[2] and S^[1] atoms of the same binding mode as those observed in (**1**). In these last five compounds, one-dimensional [Sb₄S₇]²⁻ chains are observed. Whilst the topologies of the chains in [M(en)₃]Sb₄S₇ (M = Mn, Ni, Co) [41], [Ni(en)₃]Sb₄S₇ [29], (pipH₂)[Sb₄S₇] [33] and (NH₄)₂Sb₄S₇ [2] are significantly different from the topology found in (**1**), SrSb₄S₇·6H₂O [7], exhibits the same connectivity of SbS₃³⁻ and SbS₄²⁻ units as for (**1**) yielding also Sb₂S₂, Sb₃S₃ and Sb₄S₄ heterorings. In a similar manner to the arrangement found in Compound (**1**), the chains are stacked on top of each other, but adjacent groups of chains are tilted with respect to each other by ca. 90°.

The compound Cs₂Sb₄S₇ [5] also contains one-dimensional chains, but according to the binding mode of the S atoms they show a different connection mode of the PBUs. The compounds with a layered [Sb₄S₇]²⁻ anion, [Ni(dien)₂]Sb₄S₇·H₂O [39], K₂Sb₄S₇·H₂O [6], Rb₂Sb₄S₇·H₂O [4] and Rb₂Sb₄S₇ [26], all have a different connection mode of the PBUs and also different SBUs compared to compounds (**2**)–(**5**). This analysis demonstrates the enormous flexibility of the SbS_x units to form a large variety of dimensionalities and topologies even for compounds with an identical Sb:S ratio.

Compound (**1**) decomposes in three closely spaced steps with an extrapolated onset temperature T_e of 214 °C ($T_p = 255$ and 265 °C; Fig. 6). Although the decomposition is accompanied by two signals in the DTA curve, there is some uncertainty in the precise values of the temperatures, owing to the strong overlap

1180

A. Puls et al. / Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 1171–1181

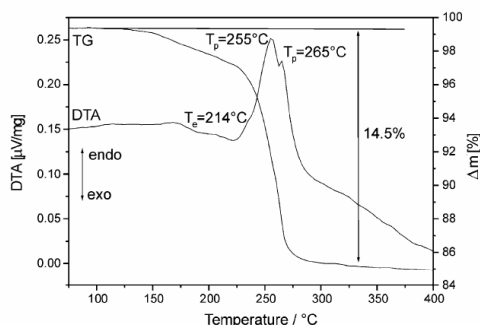


Fig. 6. DTA-TG curves for $(\text{dabH}_2)\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**1**) (T_e = extrapolated onset temperature; T_p = peak temperature).

of successive weight-loss steps. The total weight loss amounts to 14.5%. This suggests that, in addition to the loss of the organic component (calculated: 11.0%), decomposition also involves the loss of a mole of sulphur as H_2S (total calculated: 15.2%). We note that the compound (**1**) starts to decompose at ca. 125 °C.

The two compounds, $(\text{paH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**2**) and $(\text{ipaH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**3**), decompose in one step which is accompanied by a strong signal in the DTA curve (Fig. 7). The extrapolated onset temperatures of 230 and 235 °C, respectively are somewhat higher than the value determined for decomposition of (**1**). The experimental weight loss of 17.8% for (**2**) is in good agreement with the value expected for the emission of the amine and one H_2S molecule (calculated: 17.6%). For Compound (**3**), there is a slight discrepancy of about 1.9% between the experimentally determined value of 15.7% and that expected for loss of amine plus H_2S (17.6%).

For (**4**), the decomposition mechanism is more complex and at least two poorly resolved steps can be identified (Fig. 8). The first step starts at $T_e = 208$ °C ($T_p = 223$ °C) and for the second the peak temperature is about 242 °C. Because the two steps overlap, individual mass losses are rather difficult to determine. The total weight change of 19.5% is lower than expected for the removal of the amine and of one H_2S molecule (20.9%).

Finally, the compound of series (**2**)–(**5**) containing the longest-chain amine, $(\text{peaH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**5**), is decomposed in a three-step manner (Fig. 9). The extrapolated onset temperature of the first peak is 171 °C ($T_p = 190, 215, 240$ °C). Again, the experimental weight loss of 22% is lower than expected for the emission of the organic component and one H_2S molecule (23.4%). The MS spectra recorded during the decomposition of all samples always showed only the signals of the amine fragments and that of H_2S . We note that in the grey residues of the thermal decomposition products, only Sb_2S_3 could be identified with X-ray diffractometry.

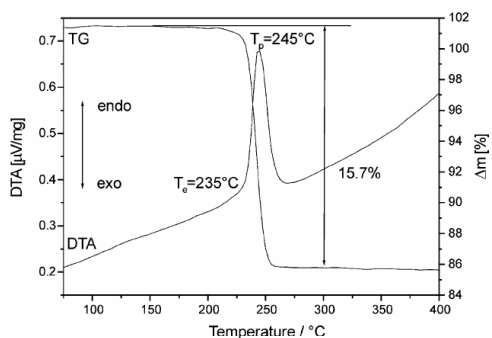
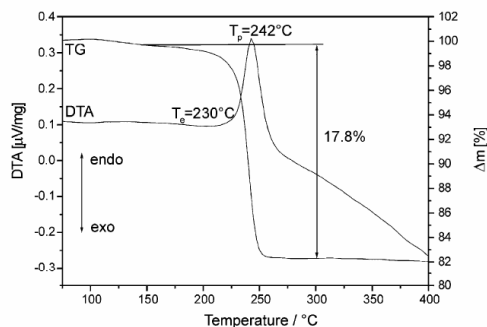


Fig. 7. DTA-TG curves for $(\text{paH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**2**) (top) and $(\text{ipaH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**3**) (bottom) (T_e = extrapolated onset temperature; T_p = peak temperature).

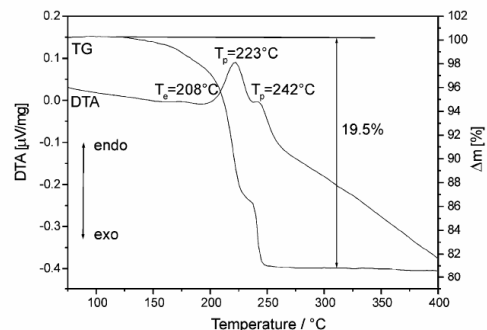


Fig. 8. DTA-TG curves for $(\text{baH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**4**) (T_e = extrapolated onset temperature; T_p = peak temperature).

The experiments demonstrate that the thermal stability decreases with increasing size of the amine in the compounds. The low T_{onset} of (**1**) relative to (**2**)–(**5**) is related to the effective lower dimensionality of (**1**), which consists essentially of isolated double chains with the organic molecules interleaved between them as opposed to

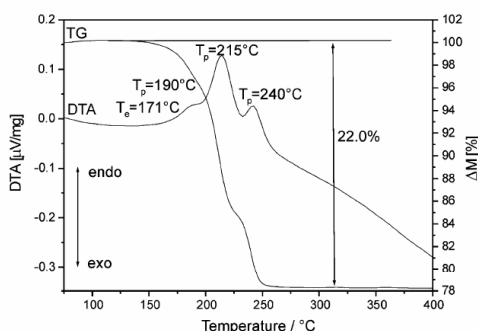


Fig. 9. DTA-TG curves for $(\text{peaH})_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (**5**) (T_e = extrapolated onset temperature; T_p = peak temperature).

the layer-like structure of **(2)–(5)**. The thermal decomposition temperature of **(2)–(5)** decreases with increasing number of carbon atoms in the amine and decreasing density. Interactions between the alkyl chains of the amines in the inter-layer galleries are of van der Waals type and with increasing chain lengths the interaction becomes weaker being reflected by the partial disorder of C atoms in compounds **(4)** and **(5)** (see above).

Acknowledgments

AMC thanks The Leverhulme Trust for a Research Fellowship. We also thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the State of Schleswig-Holstein for financial support.

References

- [1] H.A. Graf, H. Schäfer, Z. Naturforsch. 27b (1972) 735.
- [2] G. Dittmar, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 437 (1977) 183.
- [3] G. Dittmar, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 414 (1975) 211.
- [4] G. Dittmar, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 441 (1978) 93.
- [5] G. Dittmar, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 441 (1978) 98.
- [6] B. Eisenmann, H. Schäfer, Z. Naturforsch. 34b (1979) 383.
- [7] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, Z. Naturforsch. 39b (1984) 131.
- [8] K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, Z. Naturforsch. 34b (1979) 380.
- [9] G. Cordier, H. Schäfer, Rev. Chim. Miner. 18 (1981) 218.
- [10] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, Rev. Chim. Miner. 22 (1985) 722.
- [11] M. Schaefer, L. Engelke, W. Bensch, Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 1912.
- [12] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, Solid State Sci. 5 (2003) 1135.
- [13] R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 532.
- [14] R. Stähler, W. Bensch, Eur. J. Inorg. Chem. 3073 (2001).
- [15] W. Bensch, M. Schur, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 33 (1996) 1149.
- [16] M. Schur, W. Bensch, Z. Naturforsch. 57b (2002) 1.
- [17] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, Chem. Commun. 477 (2001).
- [18] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, Eur. J. Inorg. Chem. 1835 (2001).
- [19] R. Stähler, W. Bensch, Z. Anorg. Allg. Chem. 628 (2002) 1657.
- [20] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, W. Acta Crystallogr. C 57 (2001) 26.
- [21] X. Wang, F. Liebau, J. Solid State Chem. 111 (1994) 385.
- [22] A.V. Powell, R. Paniagua, P. Vaqueiro, A.M. Chippindale, Chem. Mater. 14 (2002) 1220.
- [23] A.V. Powell, S. Boissière, A.M. Chippindale, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 4192 (2000).
- [24] A. Pfitzner, D. Kurowski, Z. Kristallogr. 215 (2000) 373.
- [25] A.V. Powell, S. Boissière, A.M. Chippindale, Chem. Mater. 12 (2000) 182.
- [26] W.S. Sheldrick, H.-J. Häusler, Z. Anorg. Allg. Chem. 557 (1988) 195.
- [27] R. Stähler, W. Bensch, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2518 (2001).
- [28] V. Spetzler, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 142.
- [29] H.-O. Stephan, M.G. Kanatzidis, Inorg. Chem. 36 (1997) 6050.
- [30] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, Z. Naturforsch. 56b (2001) 79.
- [31] X. Wang, A.J. Jacobson, F. Liebau, J. Solid State Chem. 140 (1998) 387.
- [32] Y. Ko, K. Tan, J.B. Parise, A. Darovsky, Chem. Mater. 8 (1996) 493.
- [33] J.B. Parise, Y. Ko, Chem. Mater. 4 (1992) 1446.
- [34] P. Vaqueiro, A.M. Chippindale, A.R. Cowley, A.V. Powell, Inorg. Chem. 42 (2003) 7846.
- [35] M. Schur, A. Gruhl, C. Näther, I. Jess, W. Bensch, Z. Naturforsch. 54b (1999) 1524.
- [36] L. Engelke, C. Näther, W. Bensch, Eur. J. Inorg. Chem. 2936 (2002).
- [37] M. Schur, W. Bensch, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 34 (1997) 457.
- [38] R. Stähler, B.-D. Mosel, H. Eckert, W. Bensch, Angew. Chem. 114 (2002) 4671; R. Stähler, B.-D. Mosel, H. Eckert, W. Bensch, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 4487.
- [39] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, J. Solid State Chem. 174 (2003) 264.
- [40] M. Schaefer, D. Kurowski, A. Pfitzner, C. Näther, W. Bensch, Acta. Cryst. E 60 (2004) m183.
- [41] W. Bensch, M. Schur, Z. Naturforsch. 27b (1996) 405.
- [42] G.A. Ozin, Supramolecular Chem 6 (1995) 125.
- [43] P. Vaqueiro, D.P. Darlow, A.M. Chippindale, A.V. Powell, Solid State Ionics 172 (2004) 601.
- [44] W.S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 3041 (2000).
- [45] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [46] A. Altomare, G. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camelli, J. Appl. Crystallogr. Sect. A 27 (1994) 435.
- [47] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [48] D.J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P.W. Betteridge, R.I. Cooper, Crystals Issue 11; Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, UK, 2001.

4.1.3 Weitere Ergebnisse

4.1.3.1 Spektroskopie

4.1.3.1.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren für $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$, $(\text{ipaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$, $(\text{baH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ und $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ sind in den Abbildungen 4.1.1 – 4.1.4 dargestellt. In den Spektren von $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (Abb. 4.1.1) und $(\text{ipaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (Abb. 4.1.2) kann die Resonanz bei 361 cm^{-1} der symmetrischen SbS_3 -Schwingung zugeordnet werden, die Resonanz bei 324 bzw. 325 cm^{-1} wird der SbS_4 -Schwingung zugeordnet. Die Banden bei 302 bzw. 303 und 293 cm^{-1} konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

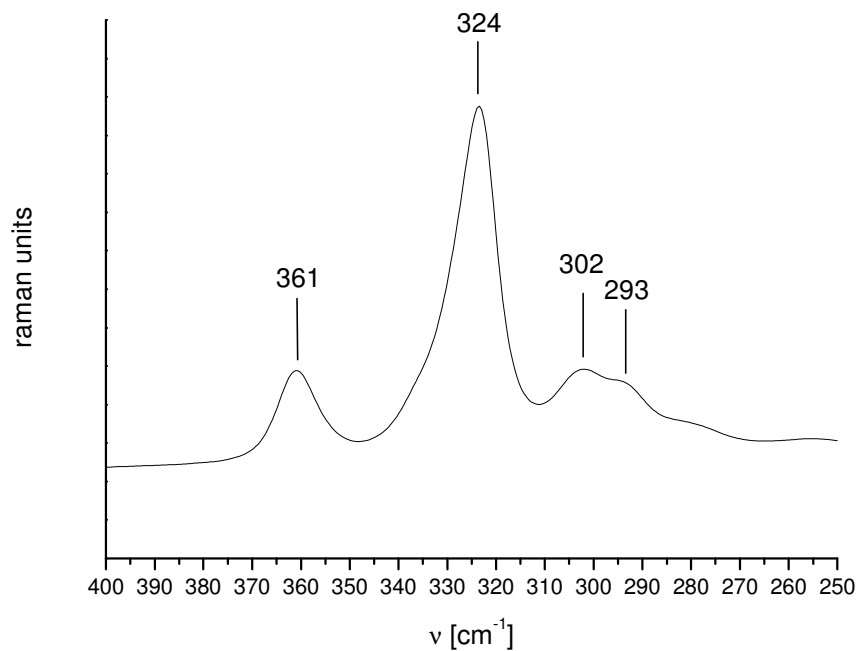


Abb. 4.1.1: Raman-Spektrum von $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

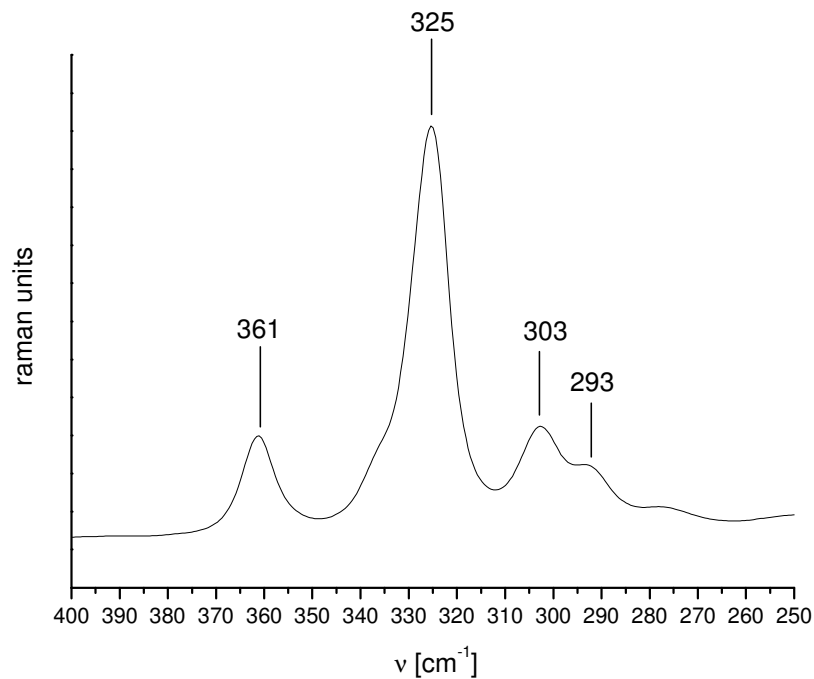


Abb. 4.1.2: Raman-Spektrum von $(ipaH)_2[Sb_4S_7]$.

Für $(baH)_2[Sb_4S_7]$ (Abb. 4.1.3) tritt die Resonanz der symmetrischen SbS_3 -Schwingung bei 360 cm^{-1} , die der SbS_4 -Schwingung bei 322 cm^{-1} auf. Auch hier konnten die Banden bei 302 und 293 cm^{-1} nicht weiter zugeordnet werden.

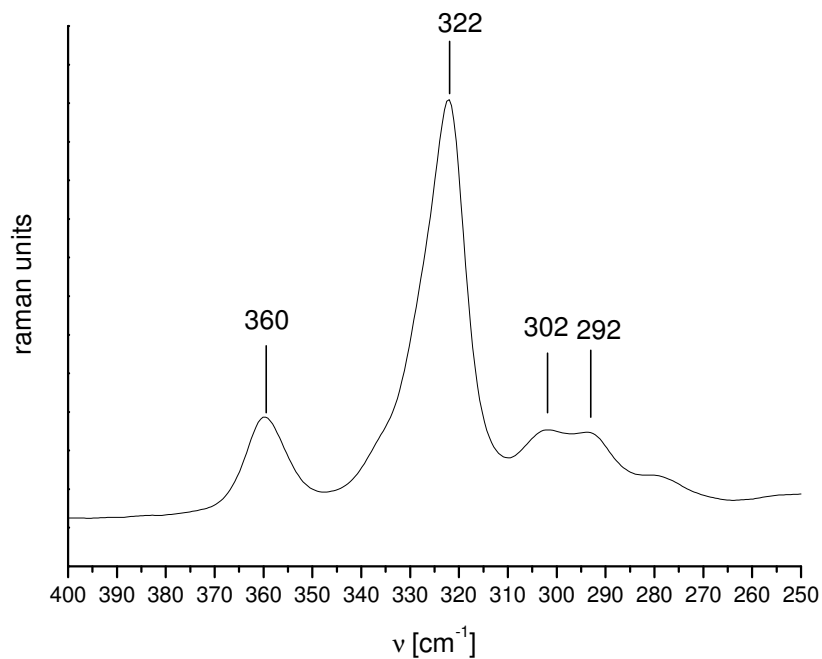


Abb. 4.1.3: Raman-Spektrum von $(baH)_2[Sb_4S_7]$.

Für $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (Abb. 4.1.4), wird die SbS_3 -Schwingung bei 360 cm^{-1} und die SbS_4 -Schwingung bei 322 cm^{-1} beobachtet.

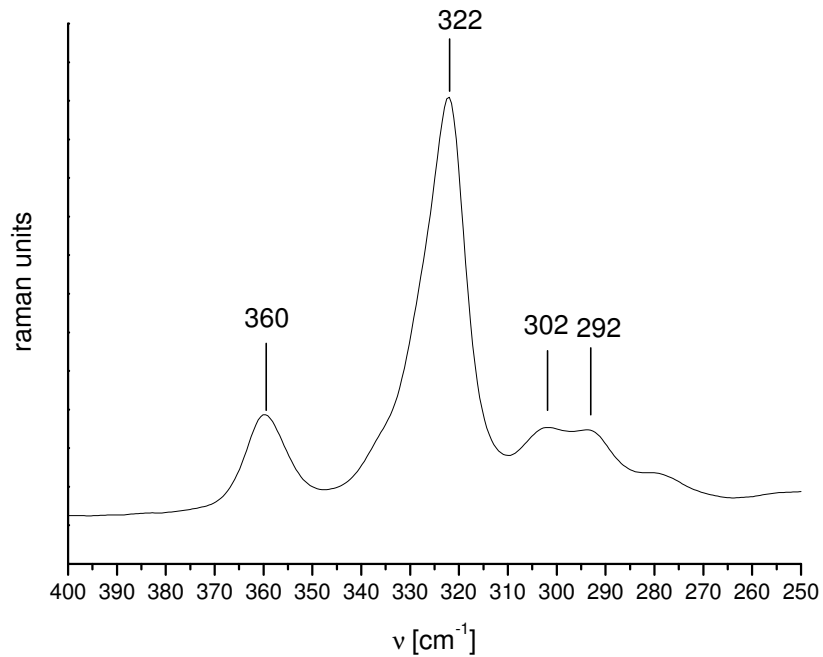


Abb. 4.1.4: Raman-Spektrum von $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

Die Raman-Spektren aller vier Verbindungen sind sehr ähnlich, was aufgrund der Strukturdaten erklärt werden kann.

4.1.3.1.2 UV/VIS Spektroskopie

Die Bestimmung der optischen Bandlücken nach der Methode von Kubelka–Munk ergab für die verschiedenen Verbindungen $(\text{AminH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ Bandlücken zwischen 2.08 und 2.27 eV.

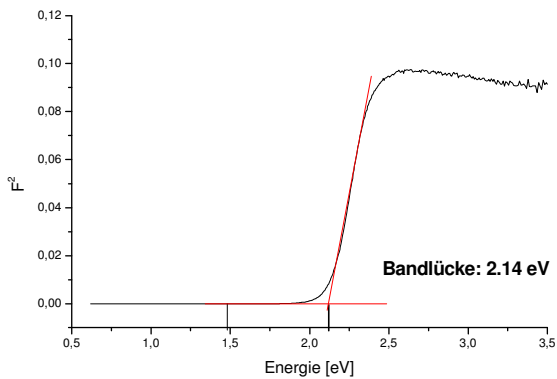


Abb. 4.1.5a: Kubelka–Munk–Auftragung zur Ermittlung der optischen Bandlücke von $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

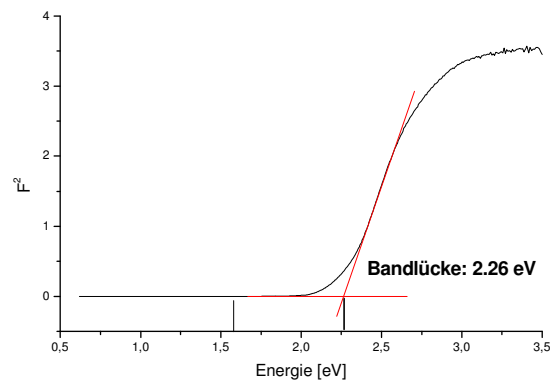


Abb. 4.1.5b: Kubelka–Munk–Auftragung zur Ermittlung der optischen Bandlücke von $(\text{ipaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

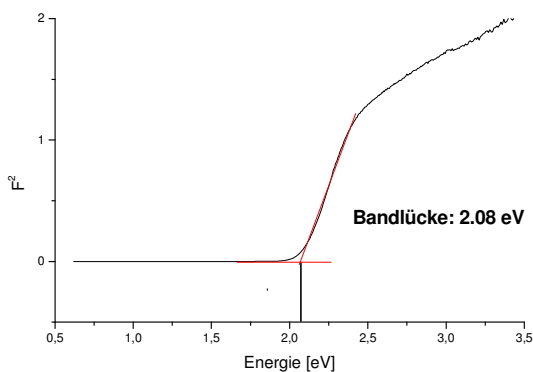


Abb. 4.1.5c: Kubelka–Munk–Auftragung zur Ermittlung der optischen Bandlücke von $(\text{baH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

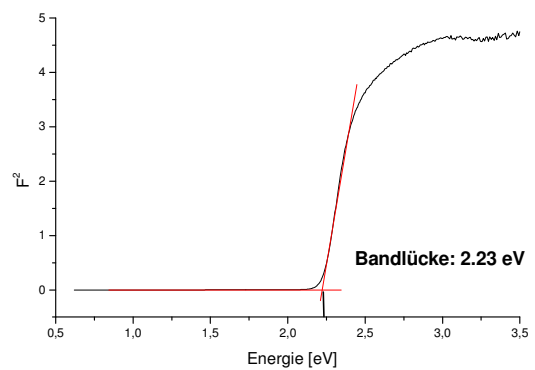
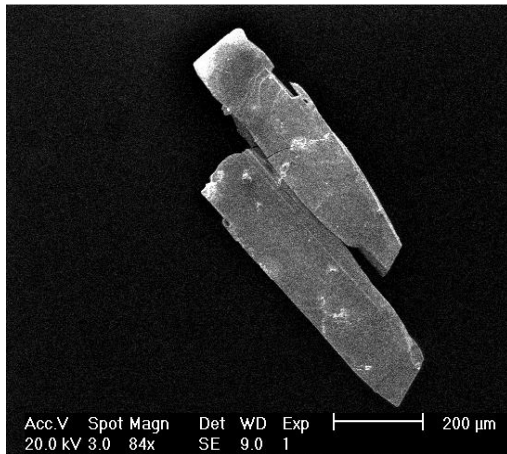


Abb. 4.1.5d: Kubelka–Munk–Auftragung zur Ermittlung der optischen Bandlücke von $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

Für $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ wird eine Bandlücke von 2.14 eV ermittelt (Abb. 4.1.5a), was einer Wellenlänge von 579 nm entspricht. $(\text{ipaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ besitzt eine etwas größere optische Bandlücke von 2.27 eV (Abb. 4.1.5b). Eine etwas kleinere Bandlücke von 2.08 eV wird für $(\text{baH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ erhalten (Abb. 4.1.5c). Für $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ wird die optische Bandlücke zu 2.23 eV bestimmt (Abb. 4.1.5d).

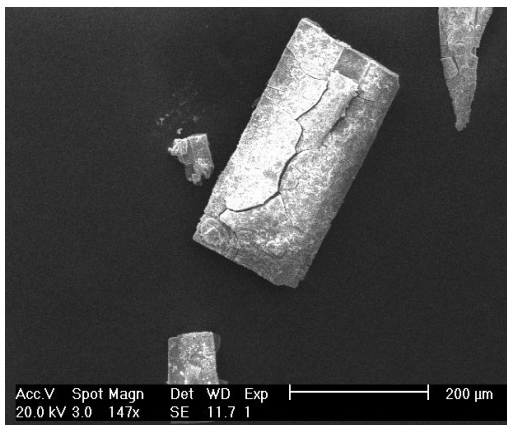
4.1.3.1.3 EDX/SEM

In Abb. 4.1.6 sind die SEM–Aufnahmen von Kristallen der $(\text{AminH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ –Verbindungen dargestellt.

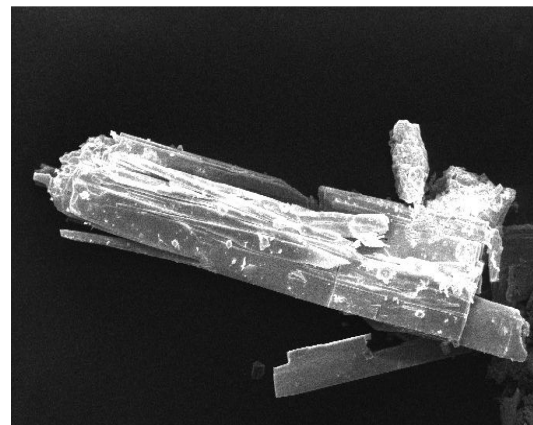


a)

b)



c)



d)

Abb. 4.1.6: SEM–Aufnahmen von a) $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$; b) $(\text{ipaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$; c) $(\text{baH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$; d) $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

Alle vier Verbindungen kristallisieren in Form von Nadeln, wobei die Kristalle oft eine recht schlechte Qualität aufweisen.

Die EDX–Analyse beschränkt sich auf das Verhältnis Antimon zu Schwefel, da die leichten Elemente nicht korrekt bestimmt werden können.

In Tab. 4.1.1 sind die Ergebnisse der EDX–Analysen zusammengefasst. Sie stimmen mit dem theoretischen Verhältnis von Antimon zu Schwefel von 1:1.75 gut überein.

		Sb [At%]	S [At%]
$(paH)_2[Sb_4S_7]$	gemessen	34.54	65.46
$(ipaH)_2[Sb_4S_7]$	gemessen	36.78	63.22
$(baH)_2[Sb_4S_7]$	gemessen	36.08	63.92
$(peaH)_2[Sb_4S_7]$	gemessen	37.01	62.99
$(AminH)_2[Sb_4S_7]$	theoretisch	36.36	63.64

Tab. 4.1.1: Ergebnisse der EDX–Analysen.

4.1.3.2 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme von $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (Abb. 4.1.7a), $(\text{baH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (Abb. 4.1.7c) und $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (Abb. 4.1.7d) wurden mit Co-K_α -Strahlung, $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (Abb. 4.1.7b) mit Cu-K_α -Strahlung gemessen. Der Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten zeigt eine volle Übereinstimmung für die Reflexlagen. Die Intensitätsverhältnisse weichen z. T. ab, was auf eine Texturierung zurückgeführt werden kann. Alle Diffraktogramme werden von einem starken Reflex bei kleinen 2Θ -Werten dominiert. Solche Diffraktogramme sind typisch für Schichtverbindungen.

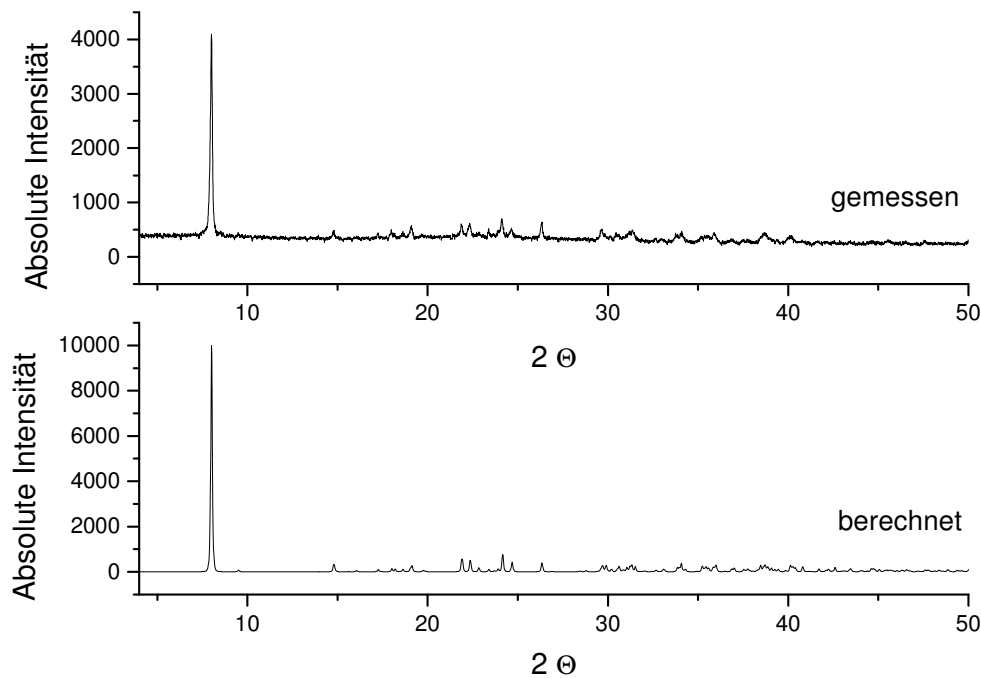


Abb. 4.1.7a: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(\text{paH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

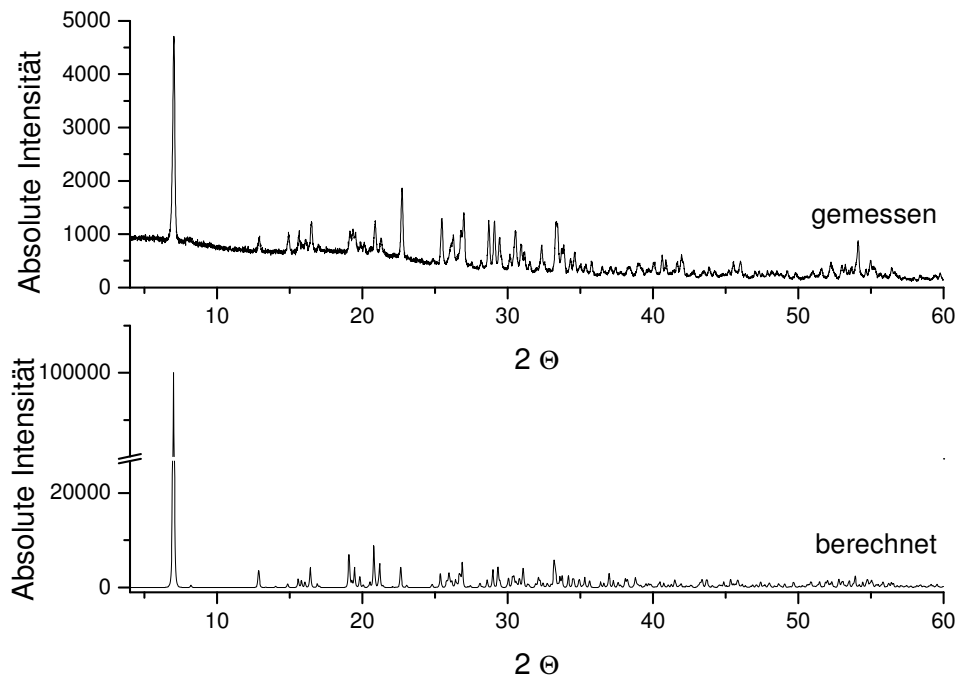


Abb. 4.1.7b: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(ipaH)_2[Sb_4S_7]$.

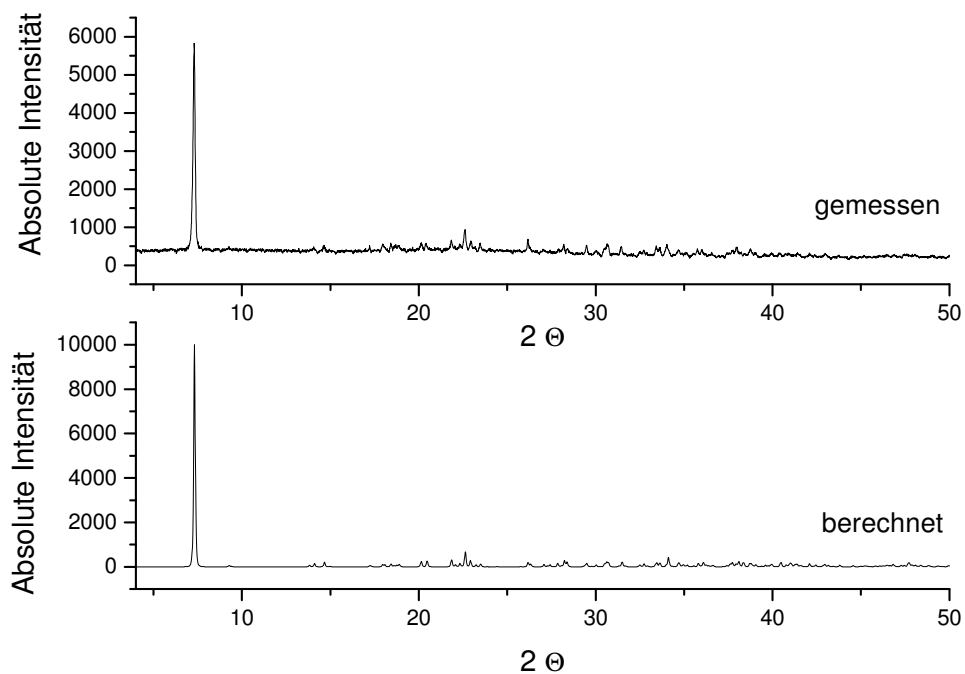


Abb. 4.1.7c: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(baH)_2[Sb_4S_7]$.

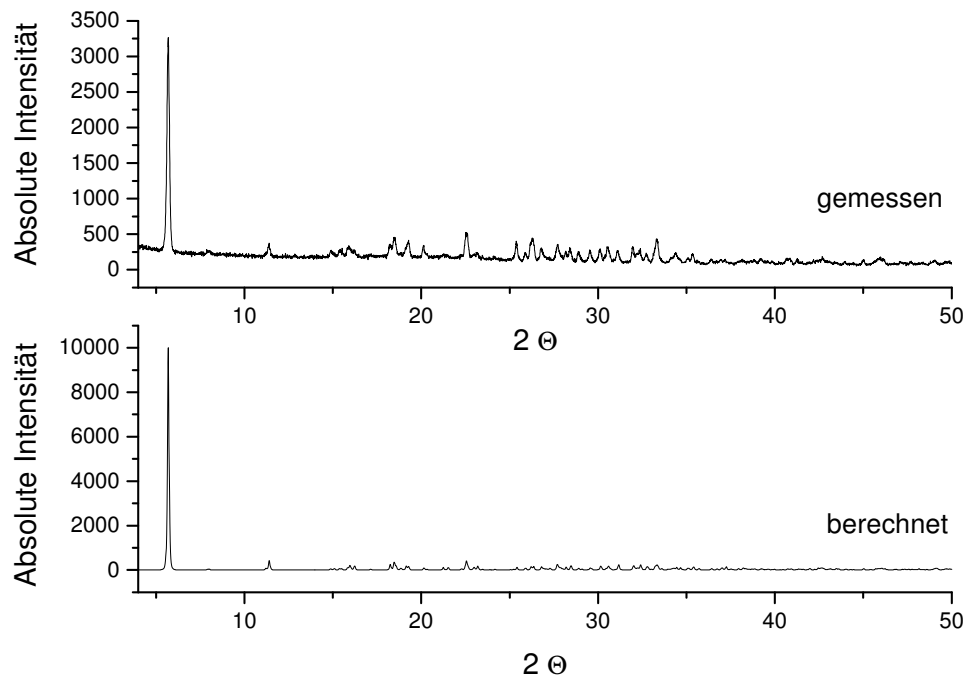


Abb. 4.1.7d: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

4.2 Verbindungen mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen

4.2.1 Bekannte Verbindungen mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen

In der Literatur sind eine Reihe von Verbindungen sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Kationen mit dem $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen beschrieben worden. Diese sind $\text{Cs}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ [49] und $\text{Rb}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13} \cdot 3.28 \text{ H}_2\text{O}$ [71] als anorganische Vertreter, sowie $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ [12], $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}(\text{NH}_4)_{1.5}][\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.8 \text{ H}_2\text{O}$ [71], $(\text{enH}_2)\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ [70] und $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Sb}_8\text{S}_{13} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ [74] mit organischen Kationen. Bei Berücksichtigung von Sb–S–Wechselwirkungen bis 3.0 Å sind die Anionen in der Cäsium-, der Methylammonium-Verbindung und in $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}(\text{NH}_4)_{1.5}][\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.8 \text{ H}_2\text{O}$ [74] dreidimensional verknüpft. In den anderen liegen Schichtstrukturen vor.

In der Cäsiumverbindung (Abb. 4.2.1.) liegen sieben SbS_3 -Pyramiden und eine SbS_4 -Einheit vor, die über Ecken und Kanten zu Sb_8S_8 -Ringen verknüpft sind. Der Durchmesser der Sb_8S_8 -Poren beträgt $4.6 \cdot 9.6 \text{ Å}$. $\text{Rb}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13} \cdot 3.28 \text{ H}_2\text{O}$ (Abb. 4.2.2) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{m}$.

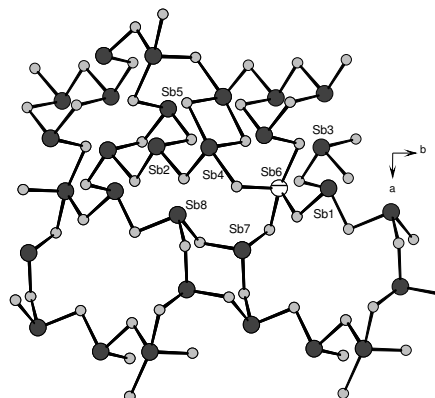


Abb. 4.2.1: Verknüpfung der Baueinheiten in $\text{Cs}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$.

Es werden sechs SbS_3 -Einheiten und zwei SbS_4 -Einheiten als primäre Bildungseinheiten gefunden. Diese sind zu Sb_2S_2^- , Sb_3S_3^- , Sb_4S_4^- , Sb_5S_5^- , Sb_8S_8^- und $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}^-$ -Ringen in der (101)-Ebene verknüpft. Diese Schichten sind so gestapelt, dass Kanäle parallel zur kristallographischen a -Achse ausgebildet werden.

Die Methylammonium–Verbindung (Abb. 4.2.2) weist als primäre Baueinheiten sechs SbS_3 -Einheiten und zwei SbS_4 -Einheiten auf. Durch Ecken –

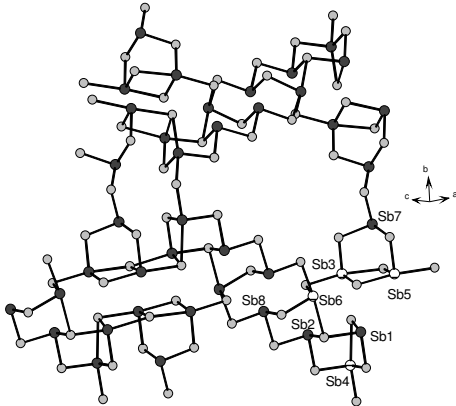


Abb. 4.2.2: Verknüpfung der Baueinheiten in $\text{Rb}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 3.28 \text{H}_2\text{O}$.

In $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}(\text{NH}_4)_{1.5}][\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.8 \text{H}_2\text{O}$ [74] liegen alle Sb–Atome in Form trigonaler SbS_3 -Pyramiden vor. Als SBU's werden Sb_2S_2 -, Sb_3S_3 -, Sb_4S_4 -, Sb_5S_5 -, Sb_6S_6 - und $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Ringe gebildet. Die Netzwerktopologie der Struktur ist sehr ähnlich zu der von $\text{Rb}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13} \cdot 3.28 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4.2.2). Die Struktur von $(\text{enH}_2)\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ [70] (Abb. 4.2.4.) wird aus SbS_3 -

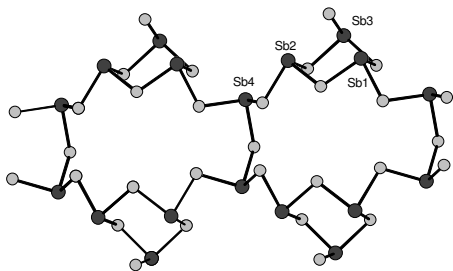


Abb. 4.2.4: Sb_8S_8 -Ringe in $(\text{enH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$.

und Kantenverknüpfung werden Sb_3S_3 - und Sb_4S_4 -Heteroringe in Sesselkonformation sowie zwei Sb_5S_5 -Ringe gebildet, die über einen Sb_2S_2 -Ring aneinander kondensiert sind. Diese sind mit einem Sb_7S_7 -Ring verknüpft. Der Ring ($\text{Sb}_{14}\text{S}_{14}$) hat Abmessungen von $12.1 \cdot 5.1 \text{ \AA}$. Die $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ -Kationen befinden sich in Sb_8S_8 -Heteroringen.

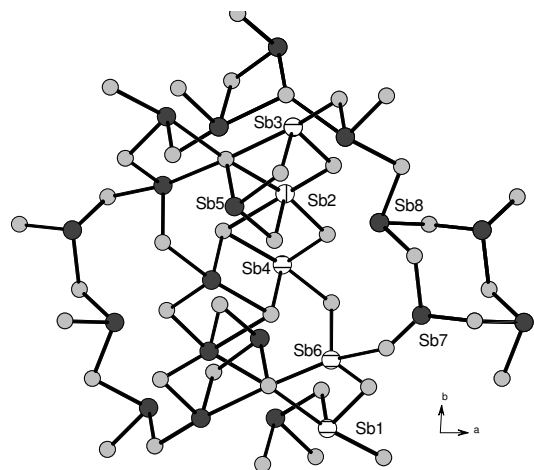


Abb. 4.2.3: Verknüpfung der Baueinheiten in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$.

Pyramiden aufgebaut. Die durch Eckenverknüpfung zu Sb_3S_3 - und Sb_8S_8 -Ringen mit einem Durchmesser von $4.8 \cdot 10 \text{ \AA}$ verknüpft sind. Die Ethylendiammonium–Kationen befinden sich in den Sb_8S_8 -Poren.

$[\text{Pyrrol}]_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 0.15 \text{ H}_2\text{O}$ [74] bildet ein zweidimensionales Netzwerk, die primären Baueinheiten bilden drei SbS_3 -Pyramiden, vier SbS_4 -Einheiten und eine SbS_5 -Gruppe, welche zu Sb_2S_2 -, Sb_4S_4 -Ringen, Sb_3S_4 -Halbwürfeln und annähernd quadratische $\text{Sb}_{18}\text{S}_{18}$ -Ringe mit einem Durchmesser von $11 \cdot 11.5 \text{ \AA}$ verbunden sind (Abb. 4.2.5).

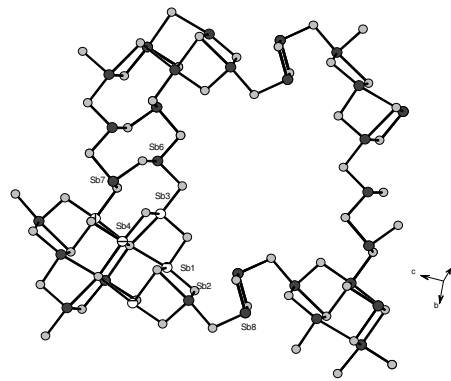


Abb. 4.2.5: Verknüpfung der Baueinheiten in $[\text{Pyrrol}]_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 0.15 \text{ H}_2\text{O}$.

In der nachfolgenden Veröffentlichung „**The structure directing effect of organic cations onto the crystal structures of layered thioantimonates(III): Solvothermal synthesis and crystal structures of five new compounds containing the $^{2-}[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ anion**” [40] werden fünf neue Thioantimonate mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ -Anionen vorgestellt. Die fünf neuen Thioantimonate $(\textit{ipaH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (I), $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (II), $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (III), $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (IV) und $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (V) wurden unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert (*ipa* = Isopropylamin; 1,2-dap = 1,2-Diaminopropan; 1,3-dap = 1,3-Diaminopropan; dien = Diethylentriamin; $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2$ = 3-Aminoethylpyridin). Auf $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (V) wird hier nicht weiter eingegangen, da diese Verbindung von R. Kiebach synthetisiert und in seiner Dissertation (Kiel 2006) bereits diskutiert wurde.

Die Schicht-Anionen in $(\textit{ipaH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (I) und $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (II) sind topologisch sehr ähnlich. Die primären SbS_3 - und SbS_4 -Baueinheiten bilden als sekundäre Baueinheiten Sb_4S_4^- , Sb_5S_5^- , $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}^-$ und große $\text{Sb}_{18}\text{S}_{18}$ -Ringe mit einem Durchmesser von ca. $11 \cdot 11 \text{ \AA}$. Die Schichten sind entlang der kristallographischen *a*-Achse gestapelt und es werden Kanäle entlang [010] gebildet. Der Schichtabstand beträgt für $(\textit{ipaH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (I) 3.43 \AA und 3.52 \AA für $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (II).

In den Struktur von $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (III) werden SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten als primäre Baueinheiten gefunden, die zu großen Ringen ($\text{Sb}_{19}\text{S}_{19}$, $\text{Sb}_{14}\text{S}_{14}$, $\text{Sb}_{13}\text{S}_{13}$, Sb_8S_8) verknüpft sind. Der $\text{Sb}_{19}\text{S}_{19}$ -Ring hat Abmessungen von $9.9 \cdot 7.8 \text{ \AA}$. Die zwei Atome dicken Schichten sind senkrecht zur [001]-Richtung gestapelt, es resultieren Kanäle, die ebenfalls parallel zu [001] verlaufen. Der Schichtabstand beträgt 3.68 \AA . Die beiden neuen Verbindungen $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (IV) und $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (V) weisen topologisch sehr ähnliche Anionenstrukturen auf. SbS_3 - und SbS_4 -Einheiten sind zu Sb_2S_2^- , Sb_3S_3^- , Sb_4S_4^- , Sb_8S_8^- und $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Ringene sowie zu Sb_3S_4 -Halbwürfeln verknüpft. Die Abmessungen der $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Ringe betragen $8.7 \cdot 14.6 \text{ \AA}$. Die Schichten sind zwei Atome dick und stark gewellt mit einem Schichtabstand von 3.54 \AA . Die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (V) wird hier nicht weiter vorgestellt, da sie bereits in der Dissertation von Ragnar Kiebach ausführlich behandelt wurde.

Alle Thioantimonate mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen zeichnen sich durch große Hohlräume aus. Das potentielle freie Volumen reicht von 20.7 % für $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (III) bis 35 % für $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (II). Ein wesentlicher Aspekt bei der Beschreibung von Thioantimonat(III)-Verbindungen ist die enorme Bandbreite der Sb-S-Wechselwirkungen. Eine Analyse der Sb-S-Abstände der Thioantimonate ergibt, dass zwischen 2.3 und 3.8 Å (Summe der Van der Waals-Radien von Sb und S) keine Lücke vorhanden ist. In der Literatur wird zwischen primären und sekundären Sb-S-Bindungen unterschieden. Für primäre Sb-S-Bindungen wird als oberer Wert etwa 2.6 Å angesehen. In der vorliegenden Publikation wird die Frage der Auswirkungen eines „cut-off's“ für Sb-S-Bindungen auf die Dimensionalität sowie die vorhandenen primären Baueinheiten diskutiert. Für einige Verbindungen muss dieser „cut-off“ auf über 2.8 Å vergrößert werden, da sonst nur SbS_2 -Gruppen vorhanden sind. Bei allen Thioantimonaten mit dem $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anion werden die Strukturen der Anionen dreidimensional, wenn sekundäre Sb-S-Bindungen bis etwa 3.3 Å akzeptiert werden.

4.2.2 The structure directing effect of organic cations onto the crystal structures of layered thioantimonates(III): Solvothermal synthesis and crystal structures of five new compounds containing the ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ anion (accepted) [40]

The structure directing effect of organic cations onto the crystal structures of layered thioantimonates(III): Solvothermal synthesis and crystal structures of five new compounds containing the ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ anion

Angela Puls, Christian Näther, Ragnar Kiebach, Wolfgang Bensch*

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

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

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

Abstract

The five new thioantimonates(III) (*iprH*)₂[Sb₈S₁₃] (**I**), (1,2-dapH)₂[Sb₈S₁₃] (**II**), (1,3-dapH₂)[Sb₈S₁₃] (**III**), (dienH₂)[Sb₈S₁₃]·1.5 H₂O (**IV**), and (C₆H₉N₂)[Sb₈S₁₃]·2.5H₂O (**V**) were synthesised under solvothermal conditions (*ipr* = iso-propylamine; 1,2-dap = 1,2-diaminopropane; 1,3-dap = 1,2-diaminopropane; dien = diethylentriamine; C₆H₉N₂ = 3-(aminoethyl)-pyridine). The structures of compounds **I** and **II** are topological very similar and a central motif is a Sb₁₀S₁₀ ring. On both sides of this ring Sb₅S₅ rings are condensed. These rings are connected via Sb₄S₄ rings leading to the sequence Sb₁₀S₁₀-Sb₅S₅-Sb₄S₄-Sb₅S₅-Sb₁₀S₁₀ in the [010] direction. Further interconnection into the two-dimensional [Sb₈S₁₃]²⁻ anion produces a large central Sb₁₈S₁₈ ring with dimensions of 11·11 Å in both compounds. The two atoms thick layers are linear and stacked along the a axis generating large channels

running along [010]. The layered anion of compound **III** is constructed by interconnection of the SbS_3 and SbS_4 units yielding $\text{Sb}_{19}\text{S}_{19}$, $\text{Sb}_{14}\text{S}_{14}$, $\text{Sb}_{13}\text{S}_{13}$, and Sb_8S_8 rings. The linear layers are two atoms thick and are stacked perpendicular to [001] to form channels running along the same direction. The last two compounds **IV** and **V** show a similar network topology. The layered anion is constructed by SbS_3 trigonal pyramids and SbS_4 units. The layer contains a $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ rings as the main structural motif. The corrugated layers extending in the (100) plane are two atoms thick and are stacked in a manner that large tunnels run along [100]. The total potential solvent areas are large and range from 20.7% for **III** to 35% for **II**.

Keywords: Solvothermal Synthesis, Thioantimonates, Organic-inorganic hybrid material

Introduction

An interesting structural feature of thioantimonates(III) is that for a given Sb:S ratio different crystal structures and dimensionalities of the anionic networks are observed. An example is the Sb:S ratio 1:1.67 for which four different anions were reported, i. e. $[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$, $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$, $[\text{Sb}_9\text{S}_{15}]^{3-}$, and $[\text{Sb}_{12}\text{S}_{20}]^{4-}$. Until now, five different compounds were reported with the $[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ anion [1-5], three with $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ [6-8], and one with the $[\text{Sb}_{12}\text{S}_{20}]^{4-}$ anion [9]. A three-dimensional network with a two-dimensional intersecting system of channels was reported for $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Sb}_3\text{S}_5]$ [1]. In $[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2][\text{Sb}_3\text{S}_5]$ the anion is layered [5], whereas one-dimensional chains are observed in $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4][\text{Sb}_3\text{S}_5]$ [3] and in $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ [6]. The structure of $\text{RbSb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ contains condensed Sb_xS_x rings to form a two atoms thick layered anion [2]. Finally, the structure of TlSb_3S_5 is complex forming a three-dimensional anionic network [4]. The anion in $[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2][\text{Sb}_6\text{S}_{10}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) [7] contains several Sb_xS_x heterorings which are joined into the final layered anion via common corners and edges [7]. The thioantimonate(III) in $[\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{17}][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ is one-dimensional [8]. In $[\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_{13}]_3[\text{Sb}_9\text{S}_{15}]$ the one-dimensional $[\text{Sb}_9\text{S}_{15}]^{3-}$ anion contains a central chain being

exclusively formed by SbS_4 units and two other chains which are composed of SbS_3 pyramids. The one-dimensional $[\text{Sb}_{12}\text{S}_{20}]^{4-}$ anion in $[(\text{MA})_{1.03}\text{K}_{2.97}][\text{Sb}_{12}\text{S}_{20}]\cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$ is two atoms thick. The main structural motifs are a central Sb_4S_4 ring which is bound to 6 Sb_3S_3 units forming the next hierarchical building block. The blocks are joined via S atoms and larger Sb_8S_8 heterorings are formed [9].

A crucial point describing the crystal structures of these compounds is the cut-off for Sb-S distances, and several approaches are used in the literature. Several authors consider only Sb-S bonds up to about 2.6 Å because the majority of Sb-S distances are observed between about 2.3 and 2.6 Å (Fig. 1). An analysis of Sb-S distance shows a continuous distribution between 2.3 and 3.8 Å (Fig. 1), i. e., up to the sum of the van der Waals radii of Sb and S. A maximum is observed at around 2.4 Å and a Sb-S distance up to about 2.6 Å is called a primary (covalent) bond. Above about 3 Å the Sb-S contacts are called secondary bonds. Several authors calculated the bond valence sums (BVS) applying the method of Brown and Altermatt to get an ‘impression’ about the strengths of this secondary bonds. But it was demonstrated by Wang and Liebau that the classical BVS approach is a crude estimation, and the stereochemical activity of the Sb(III) lone electronic pair must be taken into account for an adequately evaluation whether a distinct Sb-S distance can be considered as a significant bonding interaction [10,11]. A different approach is used by Mackoviky, Moelo and others to classify sulfosalts which will be not considered in the present contribution.

Most of the thioantimonates(III) crystallise with low symmetries, the structures are open and the unit cells contain a large number of atoms. Therefore, the application of well developed, powerful and highly advanced methods of band structure calculations is time consuming and until now no such calculations have been performed.

The Sb-S distance patterns should shortly be highlighted for the six known compounds with the Sb:S ratio of 1:1.625, i.e. for compounds with $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ anions. These examples show the

influence onto the dimensionality of the structures and the identification of primary building units (PBUs). The values for the Sb-S cut-off are chosen according to the following observations made for the previously reported and the five new compounds:

- i) In all 11 structures Sb-S distances are found between about 2.6 and 2.9 Å, i.e., they are longer than a typical primary bond.
- ii) A relatively narrow group of Sb-S separations occurs between about 2.9 and 3.25 Å.

Observation i) results simply from the fact that a distinct value is required so that the Sb atoms are bound to at least 3 S atoms. The structure of $\text{Cs}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ [12] is 3D despite the fact that one Sb has only two primary bonds and two further S atoms are at 2.725 and 2.781 Å, i.e., it forms a SbS_4 unit. The situation is similar for the 3D compound $[\text{MA}][\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ with one Sb having only two primary bonds [13]. Similar to the Cs compound this Sb atom has two short and two long Sb-S bonds (long: 2.656 and 2.855 Å). In $[(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.5}(\text{NH}_4)_{1.5}][\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.8 \text{H}_2\text{O}$ only SbS_3 pyramids are observed (Sb-S bond lengths: 2.38 - 2.65 Å), and interestingly the structure of the anion is 3D despite the relatively short Sb-S bonds [14]. The next block of Sb-S distances is in the range from 2.85 to 3.11 Å. In $\text{Rb}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 3.28 \text{H}_2\text{O}$ [14] three Sb atoms require an extension beyond the typical value for a primary Sb-S bond to form SbS_4 units showing the pattern “two-short two-long” Sb-S bonds. Only with these longer bonds the anion is 2 D, without these bonds the structure is composed of two fragments Sb_6S_9 and $\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}$, i.e. it is 0 D. The anion remains 2D when Sb-S interactions up to 3.25 Å are considered. In $[\text{en}]_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ [15] all Sb atoms are bound to 3 S atoms forming a 1D chain anion. The next shortest Sb-S separation is 3.113 Å, i.e. there is a very large gap between the short and long bonds. Below the long distance the compound contains a one-dimensional anionic chain, and with separations up to about 3.25 Å a 3D network results. In the last compound, $[\text{Pyrrol}]_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ [16], SbS_3 pyramids are

present and the anion is layered. Including the Sb-S separations mentioned under ii) the material becomes a 3D network.

In the contribution the solvothermal syntheses, crystal structures and thermal stability of five new thioantimonates(III) (*iprH*)₂[Sb₈S₁₃] (**I**), (1,2-dapH)₂[Sb₈S₁₃] (**II**), (1,3-dapH₂)[Sb₈S₁₃] (**III**), (dienH₂)[Sb₈S₁₃]·1.5 H₂O (**IV**), and (C₆H₉N₂)[Sb₈S₁₃]·2.5H₂O (**V**) are presented.

Results and Discussion

Crystal structures

The two new compounds (*iprH*)₂[Sb₈S₁₃] (**I**) and (1,2-dapH)₂[Sb₈S₁₃] (**II**) are topological identical. Both crystallise in $P\bar{1}$ with the 8 Sb atoms and the 13 S atoms being located on general positions. The unit cell parameters, unit cell volumes as well as the calculated densities of the two compounds are different (Table 3). With the Sb-S bonds of category i) all Sb atoms form SbS₃ pyramids (Table 2, Fig. 2). Five SbS₃ units share common corners to form a Sb₅S₅ ring. The remaining three SbS₃ groups are joined via corners into a Sb₃S₇ unit which is bound to the ring via S(7) (Fig. 2). A central motif of the anion is a Sb₁₀S₁₀ ring generated by the centre of inversion involving Sb(3-7) and the symmetry related atoms (Fig. 3). On both sides of this ring the Sb₅S₅ rings are condensed. The Sb₁₀S₁₀ rings are joined parallel to [001] by two Sb(8)S₃ groups which share a common edge giving the final two-dimensional [Sb₈S₁₃]²⁻ anion (Fig. 3). The connection mode generates a large central ring Sb₁₈S₁₈ ring with dimensions of 11·11 Å in both compounds. The two atoms thick layers are linear (interlayer distances: 3.42 Å for **I** and 3.45 Å for **II**) and stacked along the a axis so that large channels are generated running along [010] (Fig. 3).

The next block of Sb-S distances is found between about 2.946 and 3.175 Å (**I**) (2.916–3.211 Å in **II**) (Table 2), and considering these secondary bonds 4 SbS₄ and 4 SbS₅ units are formed.

The formerly $\text{Sb}_{18}\text{S}_{18}$ ring is reduced to a $\text{Sb}_{14}\text{S}_{14}$ ring. The thioantimonate(III) anions in **I** and **II** are still 2D and a 3D anionic structure is obtained considering Sb-S distances larger than 3.26 Å (**I**) (3.275 Å for **II**). The total potential solvent areas for these two compounds amounts to 30% for **I** and 35% for **II**, i.e. in the latter compound the structure directing molecule requires more space.

The structure directing effect of the cations is demonstrated for **I**. The N atoms point towards the corners of the large nearly rectangular ring and are located above/below the layers (Fig. 5). Relatively short N...S separations indicate weak hydrogen bonding interactions. We note that a similar arrangement of the 1,2-dapH molecules is observed in **II**, and again short N...S separations suggest weak hydrogen bonding interactions. We note that the network topology of **I** and **II** is similar to that reported for $[\text{Pyrrol}]_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ [16]. As expected the main differences are the lattice parameters, unit cell volumes and slightly differing Sb-S distances and S-Sb-S angles. The inter-layer separation of 3.366 Å is longer than in **I** and **II** due to the larger size of the structure directing cation and the small amount of water which are located between the layers. The potential solvent area of 35% is identical with that of compound **II**.

The new compound $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (**III**) crystallises in the tetragonal space group $I4_1md$ with 10 unique Sb and 16 S atoms. Four Sb and six S atoms located on special positions. The Sb(3) atom has only two primary bonds and two further S atoms at 2.739(3) and 2.861(2) Å yielding a SbS_4 group with the typical bond alternation “two long–two short” bonds (Fig. 6, Table 2). The $\text{SbS}_3/\text{SbS}_4$ units are joined into two Sb_3S_3 rings which have bonds to two Sb_2S_5 (Sb(1,2) and Sb(9,10)) groups and one SbS_3 (Sb(8)) pyramid (Fig. 6). Along [001] the unique part of the structure is joined via a symmetry related $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ group sharing two S atoms with the $\text{Sb}(1)\text{Sb}(2)\text{S}_5$ moiety to form another Sb_3S_3 ring (Fig. 7). In the opposite direction of [100] the $\text{Sb}(8)\text{S}_3$ unit connects two neighboured symmetry related unique structural motifs. Finally, along [010] the unique part of the thioantimonate anion is interconnected by a symmetry

related Sb(9)S_3 pyramid which shares two S atoms with the Sb(9)Sb(10)S_5 unit. The resulting layered $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ anion contains different types of larger rings: $\text{Sb}_{19}\text{S}_{19}$ (\varnothing : $9.9 \cdot 7.8 \text{ \AA}$), $\text{Sb}_{13}\text{S}_{13}$ (\varnothing : $10.2 \cdot 3.5 \text{ \AA}$), Sb_8S_8 (\varnothing : $13.2 \cdot 4.2 \text{ \AA}$), $\text{Sb}_{14}\text{S}_{14}$ (\varnothing : $6.8 \cdot 7 \text{ \AA}$). Hence, another description of the structure may base on the condensation of these large rings alternating along the [100] and [010] directions. The total potential solvent area was calculated as 20.7%. The linear layers are two atoms thick and are stacked perpendicular to [001] (Fig. 8) to form channels running along the same direction. The disordered organic molecules (see Experimental section) are most probably located between the layers.

Including the Sb-S interactions up to 3.1 \AA the atoms Sb(1,4,6,8,10) have still only bonds to three S atoms whereas the remaining Sb atoms are surrounded by 4 S atoms. The effect of the extension of Sb-S interactions is that the sizes rings are reduced. A 3 D network results when Sb-S interactions up to about 3.45 \AA are considered.

The last two compounds $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**IV**) and $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**V**) both crystallise in $P2_1/m$ with 8 Sb and 14 S atoms of which 2 S atoms are on special positions and all other atoms are located on general positions. The network topology of these two compounds is very similar, and only small differences are observed for interatomic distances and angles of the SbS_3 pyramids (Table 2, Fig. 9).

Two crystallographically independent but similar fragments are formed by interconnection of 4 SbS_3 pyramids, i.e., two Sb_3S_3 rings each having a bond to a SbS_3 group are the unique features of the structures. The fragments are joined into chains running along [010] (Fig. 10). The chains contain a central $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ ring (size about $8.7 \cdot 14.6 \text{ \AA}$ in **IV** and **V**) which is surrounded by two Sb_4S_4 and 4 Sb_3S_3 rings (Fig. 10). Adjacent $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ rings are joined by the Sb_4S_4 ring along [010] and the thioantimonate(III) anion is one-dimensional.

Considering Sb-S distances to about 2.9 \AA changes the environment of Sb(2,3) which are now surrounded by 4 S atoms and Sb(3)S_4 interconnects the 1 D anion into a two-dimensional

layered one (Fig.'s 9 and 11). Extension of the Sb-S interactions to about 3.22 Å enhances the coordination number of Sb(1,2,3,6) to four and of Sb(4,5,7,8) to five, but the layered nature is maintained. The corrugated layers extending in the (100) plane are two atoms thick (Fig. 12) and are stacked in a manner that large tunnels run along [100].

The location of the water molecules and the organic cation in the structure clearly reflect the structure directing effect (see Fig. 11). The organic ions are above/below the large rings whereas some water molecules are in the plane of the ring. Between N/O and S atoms the interatomic separations suggest weak hydrogen bonding interactions. The shortest interlayer Sb-S separation is 3.452 Å in **V** (3.447 Å in **IV**) and treating this distance as a weak interaction the structure is 3D. The total potential solvent areas for the two compounds are 26.5% for **IV** and 26.3% for **V**. We note that the structure of the thioantimonate(III) anions in the two compounds are topologically similar with that of $\text{Rb}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [14]. Small differences are observed for the individual Sb-S bond lengths as well as for S-Sb-S angles. In the Rb compound the hydrated Rb^+ ions are also located at the inflection points of the layers with the shortest interlayer separation of 3.562 Å. The potential solvent area of 26.7% is identical with the values calculated for **IV** and **V**.

Thermal stability

The two compounds (**I**) and (**II**) decompose in one step at $T_{\text{onset}} = 221$ and 241 °C, respectively. The thermal decompositions are accompanied by endothermic events and the mass loss amounts to 10 % for (**I**) (theoretical: 10.02 %) and to 12.0 % for (**II**) (theoretical: 11.8 %). Compound (**III**) is also decomposed in one step at $T_{\text{onset}} = 220$ °C, and again a strong endothermic peaks is seen in the DTA curve. The experimental mass loss of 8.4 % is in good agreement with the expected value of 7.7 %. Compound (**IV**) loses weight starting below 100 °C and a strong mass loss occurs above about 220 °C ($T_{\text{onset}} = 245$ °C). The total weight

loss of 10.4 % agrees well with the emission of 1.5 H₂O, the dien ligands and one molecule H₂S (theoretical: 10.08 %). The removal of H₂O, dien and H₂S was proved with mass spectroscopy. Finally, compound (V) starts to decompose at about 80 °C and it can be assumed that first the water molecules are released. At T_{onset} = 257 °C a steep mass loss occurs and the total weight change of 9.5 % is also in nice agreement with the expected value of 9.57 %.

Optical band gaps

The optical band gaps of the samples were determined applying the Kubelka-Munk method. The values are 1.76 eV (I), 1.98 eV (II), 1.83 eV (III), 2.14 eV (IV), and 2.0 eV (V). All values are in agreement with the colours of the compounds and indicate that the samples are narrow band gap semiconductors.

Summary

The successful synthesis of five new compounds with the [Sb₈S₁₃]²⁻ anion demonstrates the large potential of the solvothermal approach. The different compounds were obtained under different synthesis conditions with reaction temperatures between 150 and 200 °C suggesting that the [Sb₈S₁₃]²⁻ anion is a very stable species. A fascinating observation in the field of thioantimonate(III) chemistry is the enormous flexibility and variability of the primary building units to form different structures for an identical Sb:S ratio. These structures are characterised by a large range for Sb-S interatomic separations and very different secondary building units like Sb_xS_x heterorings of different size. In addition, the structure directing effect of the organic ions is nicely seen analysing their arrangements with respect to the thioantimonate(III) anion. We are currently investigating whether other polyamines are suitable structure directors for the preparation of thioantimonate(III) compounds with the [Sb₈S₁₃]²⁻ anion.

Experimental section

Syntheses

The title compounds were prepared in stainless steel autoclaves with Teflon liners of 30 ml volume mixing the elements and the amine solutions. For $(i\text{prH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (**I**) Sb and S were mixed in a molar ratio of 1: 3 (mmol scale) adding 3 mL 60% aqueous solution of isopropylamine (*i*pr). The mixture was heated at 170°C for 7 days. Compound (**I**) was obtained as long gray violet needles with a yield of 75 % based on Sb. For $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (**II**) also a molar ratio of 1: 3 mmol (Sb: S) was used with 3 mL of 50% aqueous 1,2-diaminopropane (1,2-dap). The slurry was heated at 170 °C for 7 days giving long grey-red needles with a yield of 75% based on Sb. For $(1,3\text{dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (**III**) the same molar ratio Sb:S was applied as before. After adding 3 mL 50% aqueous 1,3–diaminopropane (1,3-dap) the mixture was heated 6 days at 190 °C. Red needles with a yield of 70% based on Sb were obtained. $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**IV**) was synthesised with a special designed diffusion cell. 1 mmol Sb and 3 mmol S are horizontally separated by a porous glass membrane (pore size 4) and after adding 3 mL 50% aqueous diethylenetriamine (*dien*) the mixtures was heated using a temperature program: in 4 °C/h to 200 °C, hold for 96 h, cool with 2 °C/h to 25 °C. Compound (**IV**) was obtained as very long bright red needles with a yield of over 95% based on antimony. The products of the syntheses were washed with water, ethanol, acetone and dried on air. For $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**V**) 6.6 mmol Sb_2O_3 and 10 mmol S were mixed with 4 mL 50 % aqueous solution of 3-aminomethylpiperazin as solvent. The reaction mixture was kept for 7 days at 150 °C and cooled to room temperature within 3 h. The product was washed with water, ethanol and acetone. The compound was obtained as red needles with a yield of 70 % based on Sb. In the powder diffraction pattern of the product Sb_2O_3 could be identified as minor phase.

Chemical analysis

Data of the C, H, N, S analyses are summarised in Table 1.

	I		II		III		IV		V	
	exp.	theo.	exp.	theo.	exp.	theo.	exp.	theo.	exp.	theo.
C [wt%]	4.88	4.69	4.706	4.765	2.691	2.457	3.330	3.217	4.799	4.674
H [wt%]	1.257	1.334	1.501	1.466	0.98	0.825	1.114	1.012	0.896	0.915
N [wt%]	2.161	1.854	1.863	1.852	2.071	1.910	2.517	2.814	2.004	1.817
S [wt%]	27.58	27.55	27.55	27.52	28.41	28.39	27.63	27.87	27.00	27.11

X-ray single crystal work

Data sets for all five compounds were collected on an Imaging Plate Diffraction System (IPDS-1, STOE, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). The raw data were treated in the usual way applying a Lorentz and polarisation correction. The structures were solved with SHELXS-97 [17] and refined against F^2 with SHELXL-97 [18]. The total potential volume areas of the compounds were calculated with the Platon program suite [19]. All non-hydrogen atoms except disordered C and N atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms if considered were positioned with idealised geometry and were refined isotropic using a riding model. The crystal investigated for compound **I** was non-merohedrally twinned. Both individuals were indexed and integrated separately. Overlapping reflections have to be omitted. In compounds **III** and **IV** the organic cations are fully disordered and no reasonable structure model was found. The water molecules in **III** are also fully disordered. Therefore the data were corrected for disordered solvents using the Squeeze option in Platon [19]. In compounds **I**, **II** and **V** some atoms of the organic cations are disordered and were refined using a split model. Due to the disorder the hydrogen atoms were not included in the refinement and the carbon atoms were refined only isotropic for **II**.

The absolute structure for **III** was determined and is in agreement with the selected setting (Flack x-parameter: 0.07(5)).

Selected interatomic distances and S-Sb-S angles are summarised in Table 2, details of data collection and selected refinement results are compiled in Table 3.

Crystallographic data (excluding structure factors) have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC xxxxx (I) CCDC xxxxx (II), CCDC xxxxx (III), CCDC xxxxx (IV) and CCDC xxxxx (V). Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK. (fax: +44-(0)1223-336033 or email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Thermoanalytical measurements

Thermal investigations were performed on a Netzsch STA-409CD DTA-TG measurement device. All measurements were corrected for buoyancy and current effects and were performed using a heating rate of 4 K/min in Al₂O₃ crucibles under a dynamic nitrogen atmosphere (flow rate: 75 mL/min, purity: 99.999%).

Solid-State UV/Vis/NIR Spectroscopy

UV/Vis spectroscopic investigations were conducted at room temperature using a UV-VIS-NIR two-channel spectrometer Cary 5 from Varian Techtron Pty., Darmstadt. The optical properties of the compounds were investigated by studying the UV/Vis reflectance spectrum of the powdered sample. The absorption data were calculated using the Kubelka-Munk relation for diffuse reflectance data. BaSO₄ powder was used as reference material.

References

- [1] Parise J. B., *Science* 251 (1991) 293.
- [2] Volk K., Schäfer H., *Z. Naturforsch.* 34b (1979) 172.
- [3] Parise J. B., Ko Y., *Chem. Mater.* 4 (1992) 1446.
- [4] Gostojic M., W. Nowacki W., Engel P., *Z. Kristallogr.* 159 (1982) 217.
- [5] Engelke L., Näther C., Bensch W., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 2936.
- [6] Rijnberk H., Näther C., Bensch W., *Monatsh. Chem.* 131 (2000) 721.
- [7] Stähler R., Näther C., Bensch W., *Eur. J. Chem.* (2001) 1835.
- [9] Wang X., Jacobson A. J., Liebau F., *J. Solid State Chem.* 140 (1998) 387.
- [8] Spetzler V., Kiebach R., Näther C., Bensch W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 2398.
- [10] Wang X., Liebau F., *Acta Cryst.* B52 (1996) 7.
- [11] Wang X., Liebau F., *Z. Krist.* 211 (1996) 437.
- [12] Volk K., Schäfer H., *Z. Naturforsch.* 34b (1979) 1637.
- [13] Wang X., Liebau F., *J. Solid State Chem.* 111 (1994) 385.
- [14] Wang X., Liu L., Jacobson A. J., *J. Solid State Chem.* 155 (2000) 409.
- [15] Tan K., Ko Y., Parise J. B., *Acta Crystallogr.* C50 (1994) 1439.
- [16] Ko Y., Tan K., Parise J. B., Darovsky A., *Chem. Mater.* 8 (1996) 493.
- [17] Sheldrick G. M., SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany (1997).
- [18] Sheldrick G. M., SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] Spek A. L., PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2000.

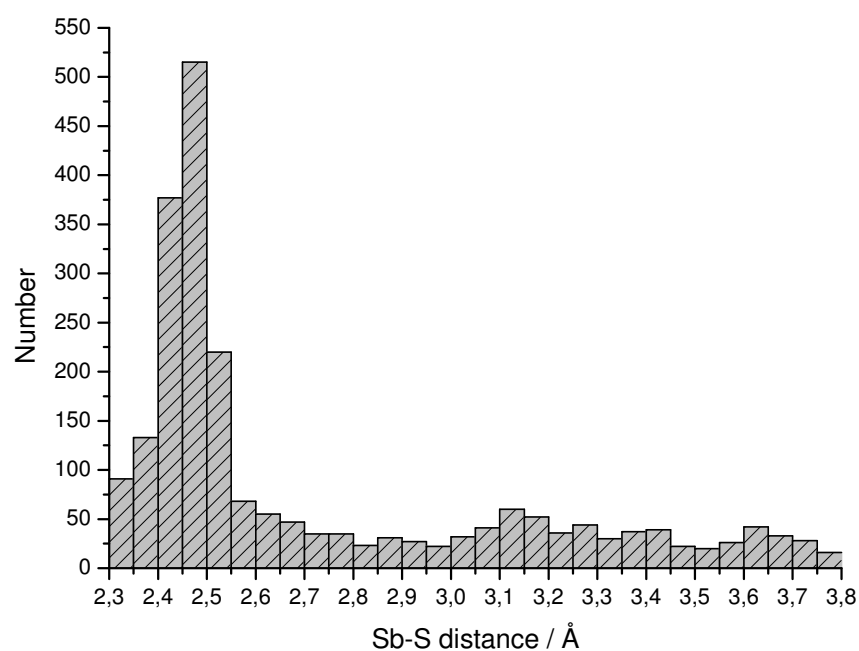


Fig. 1: Histogram of Sb-S distance distribution in thioantimonates(III).

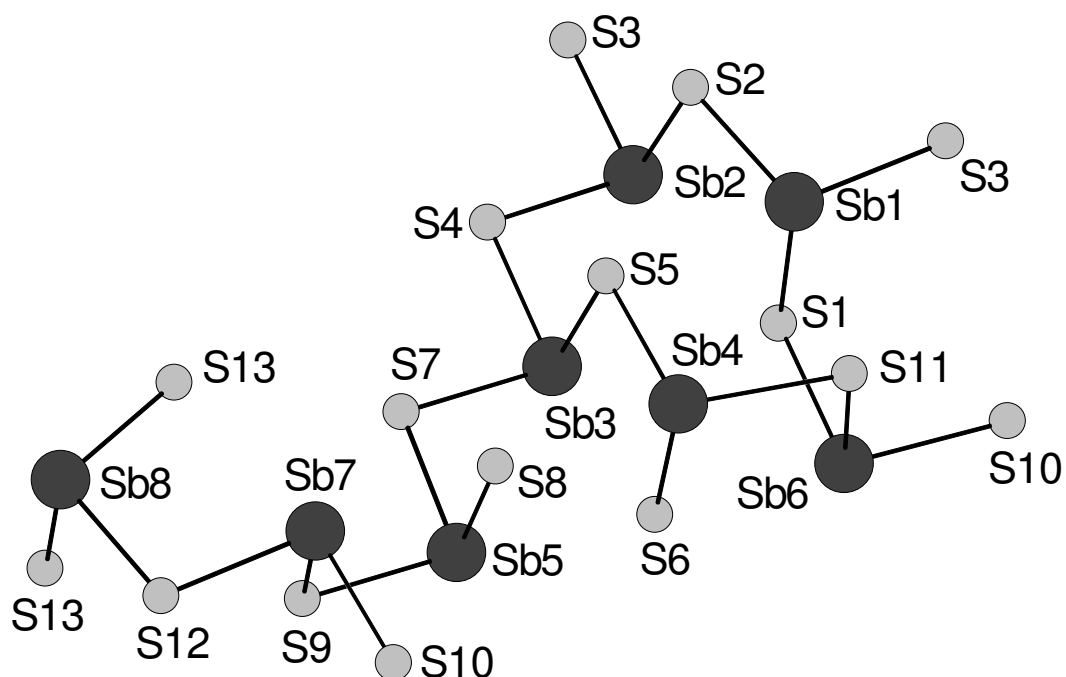


Fig. 2: Interconnection of the SbS_3 pyramids in the structure of compound **I**. Note that the structures of **I** and **II** are topological very similar.

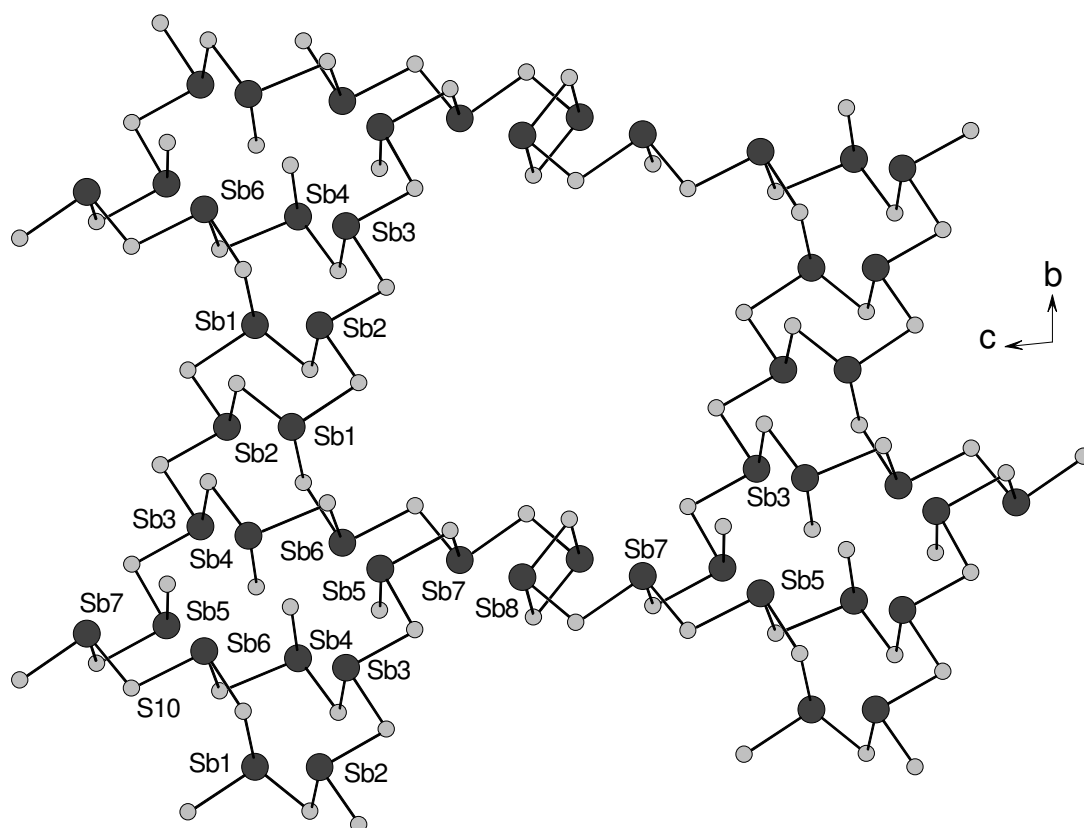


Fig. 3: The layered anion in the structure of **I** with the different heterorings mentioned in the text. The organic cations are not shown for clarity.

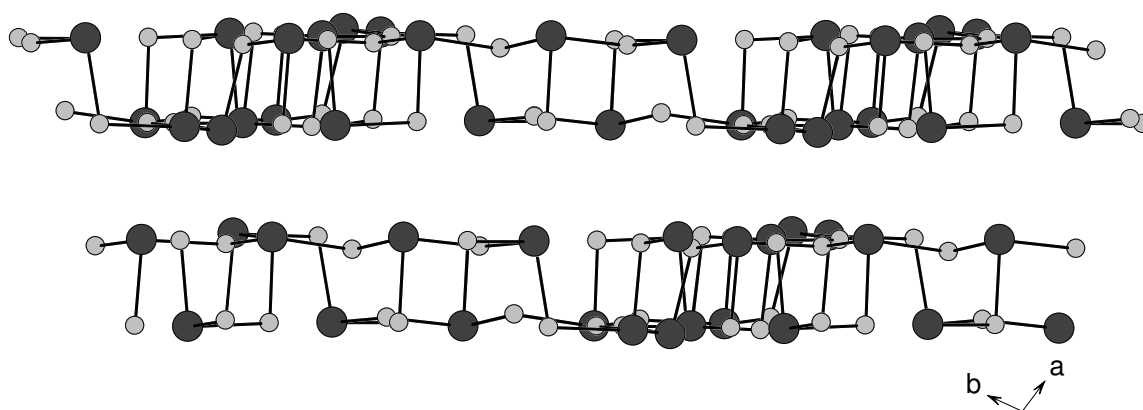


Fig. 4: Stacking of the two atoms thick layers in the structure of compound **I**. The organic cation is not shown for clarity.

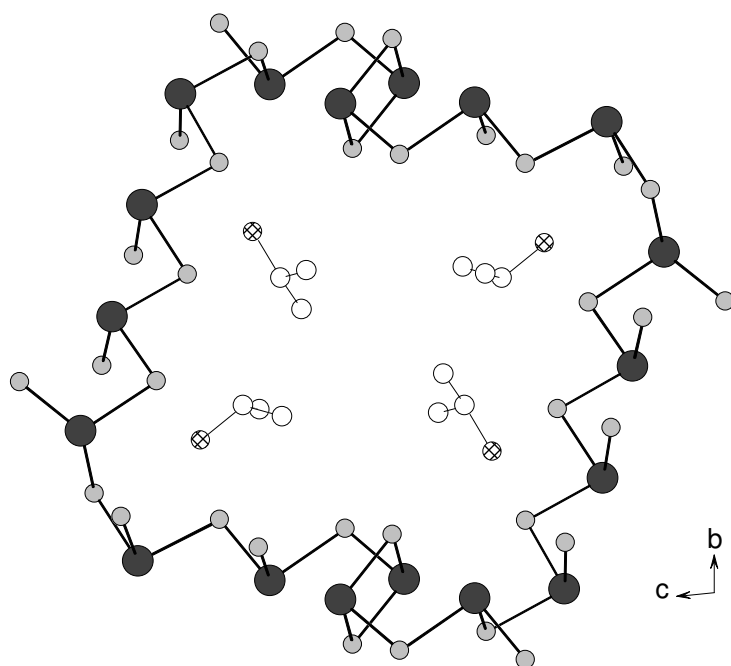


Fig. 5: The arrangement of the iPrH molecules with respect to the large ring in **I**.
Open spheres: C; hatched spheres: N.

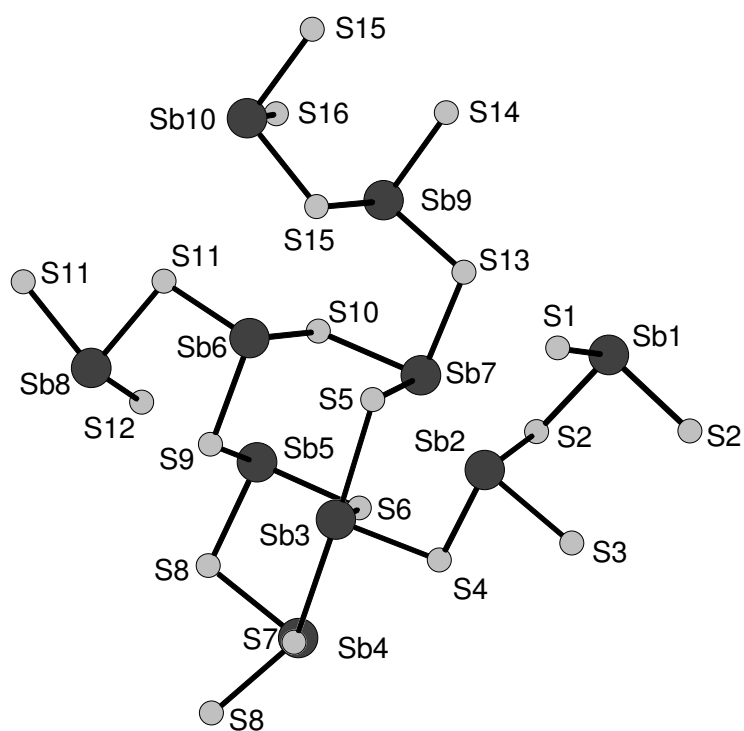


Fig. 6: The interconnection of the primary building units in the structure of compound **III**.

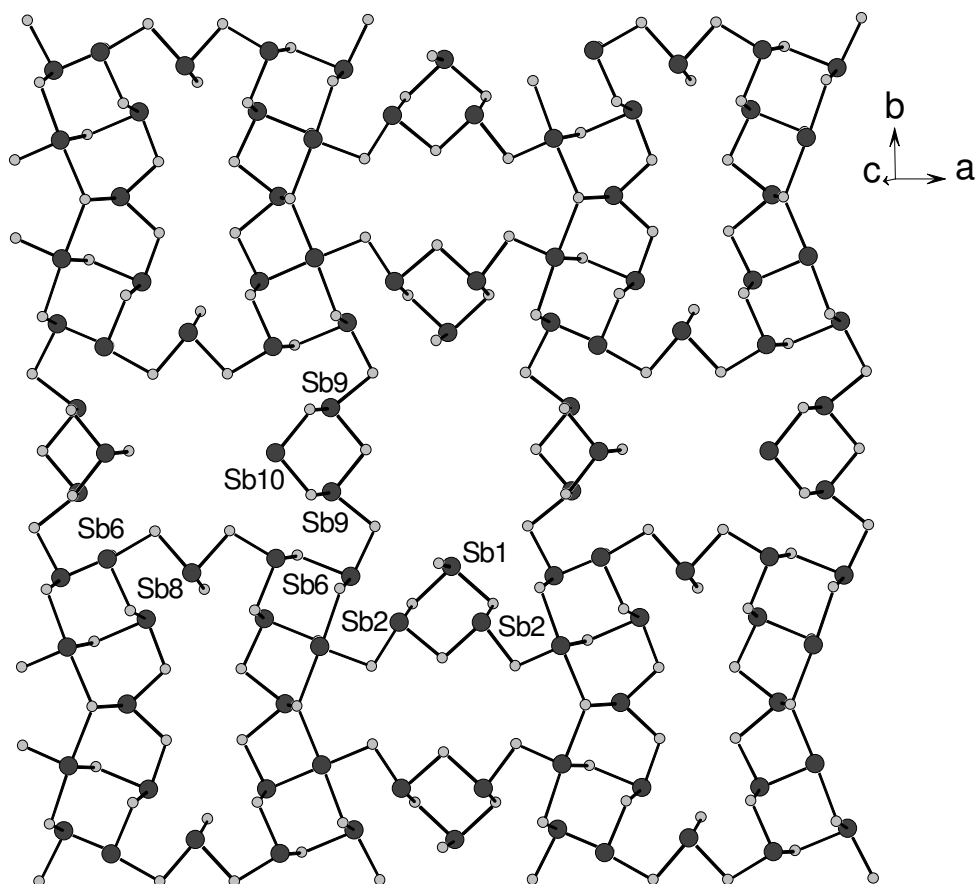


Fig. 7: The layered anion in the structure of compound **III** with the large rings labeled. Some Sb atoms are also labelled for a better understanding of the description given in the text.

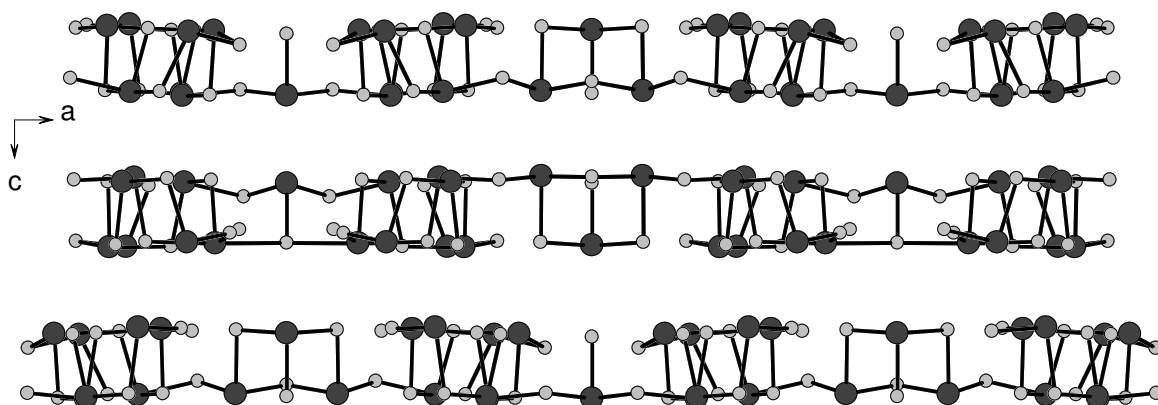


Fig. 8: Stacking of the two atoms thick layers in the structure of compound **III**.

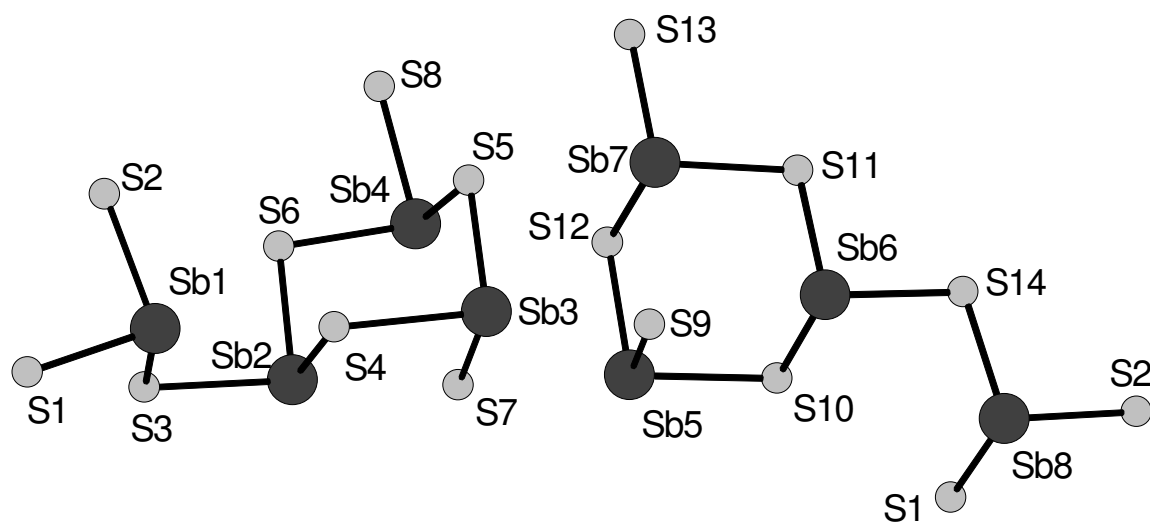


Fig. 9: Interconnection of the basic building units in the structure of compound **V**. Note that the structure of compound **IV** is topological very similar with that of **V**.

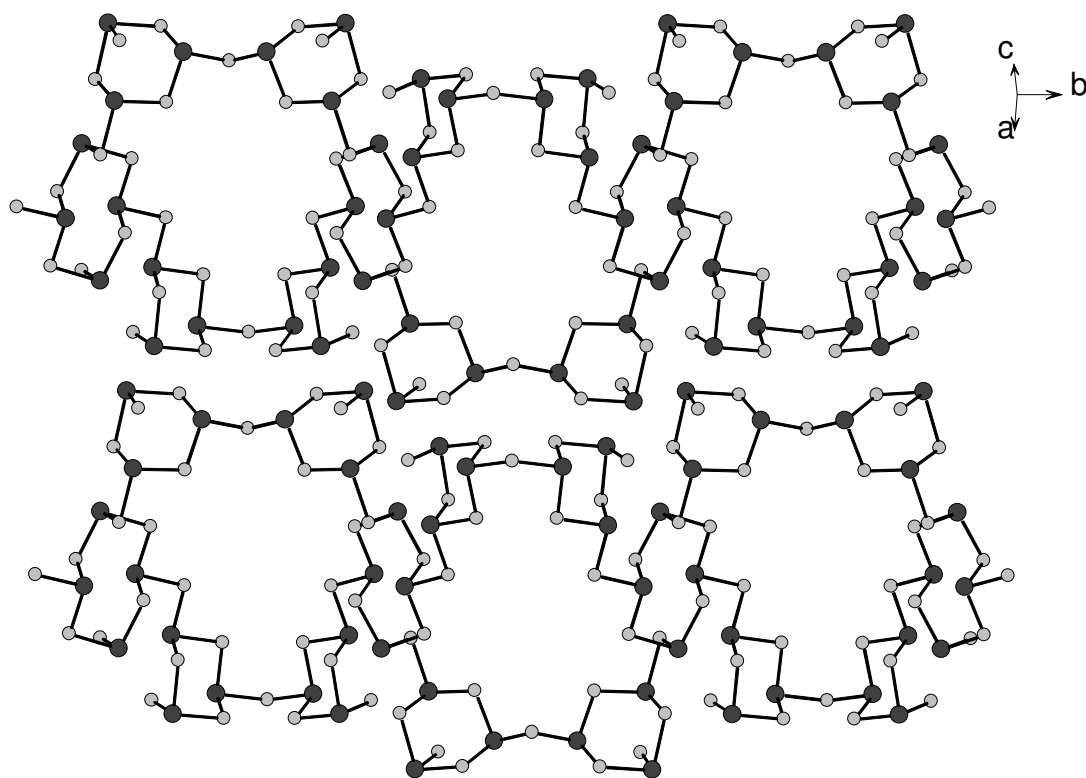


Fig. 10: The chains with the different heterorings in the structure of compound **V**.

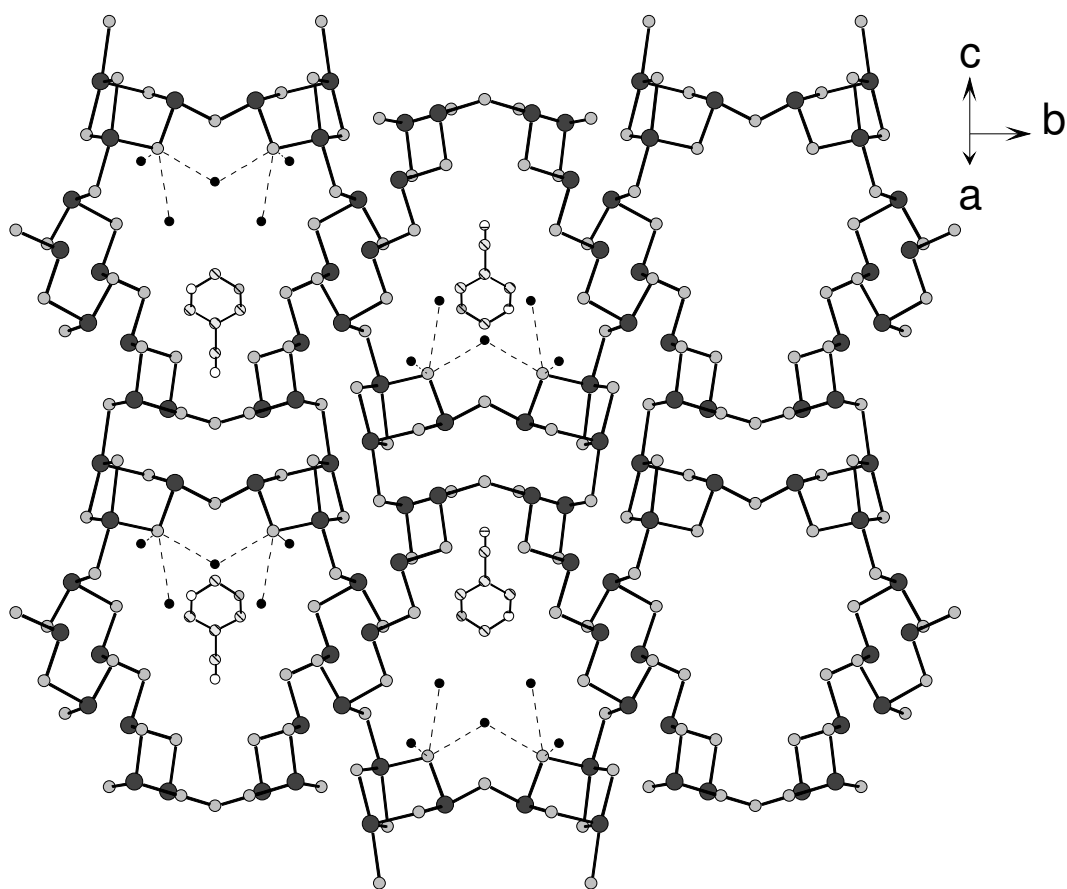


Fig. 11: Structure of the layered anion in compound **V** with view onto the (101) plane. Note that only one orientation of the disordered organic cation is displayed. Possible O-H...S bonds are indicated as broken lines.

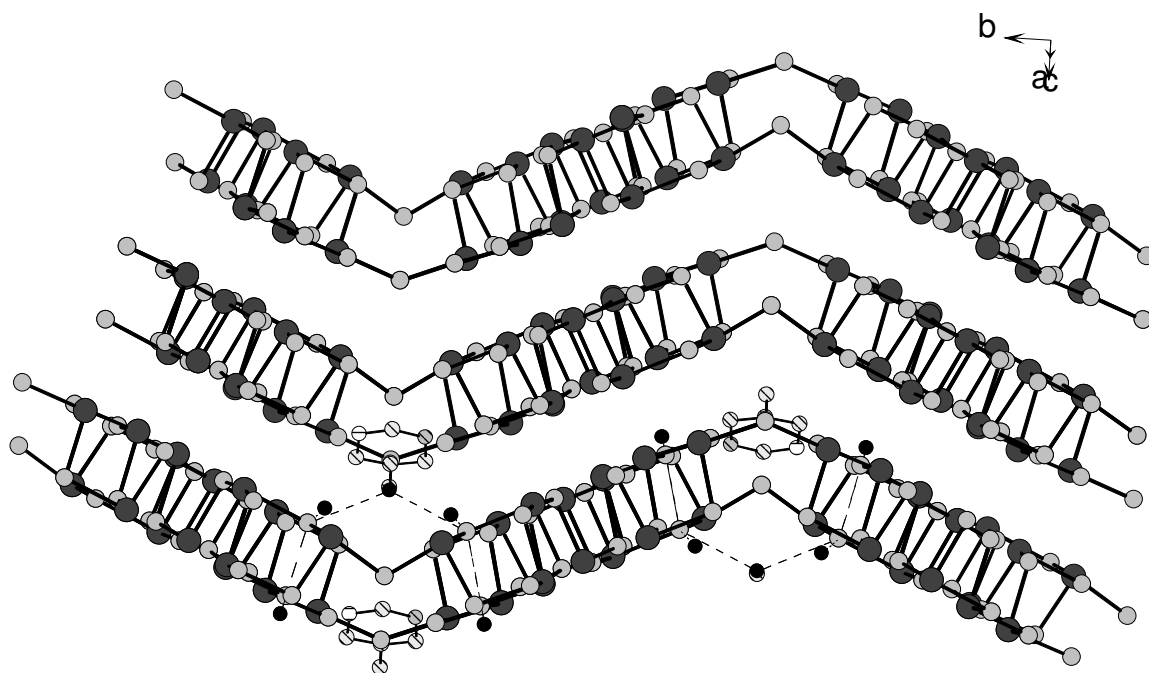
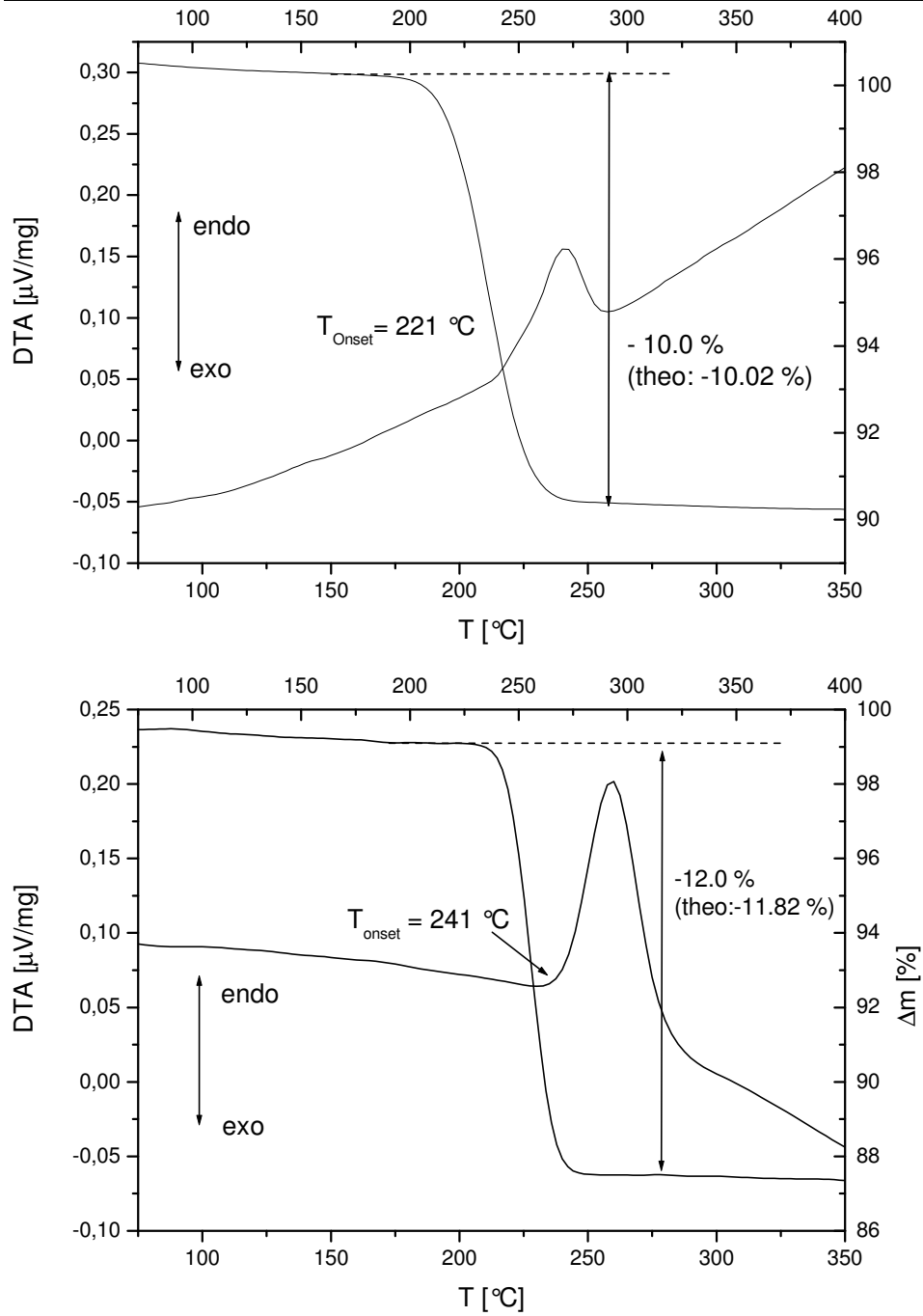
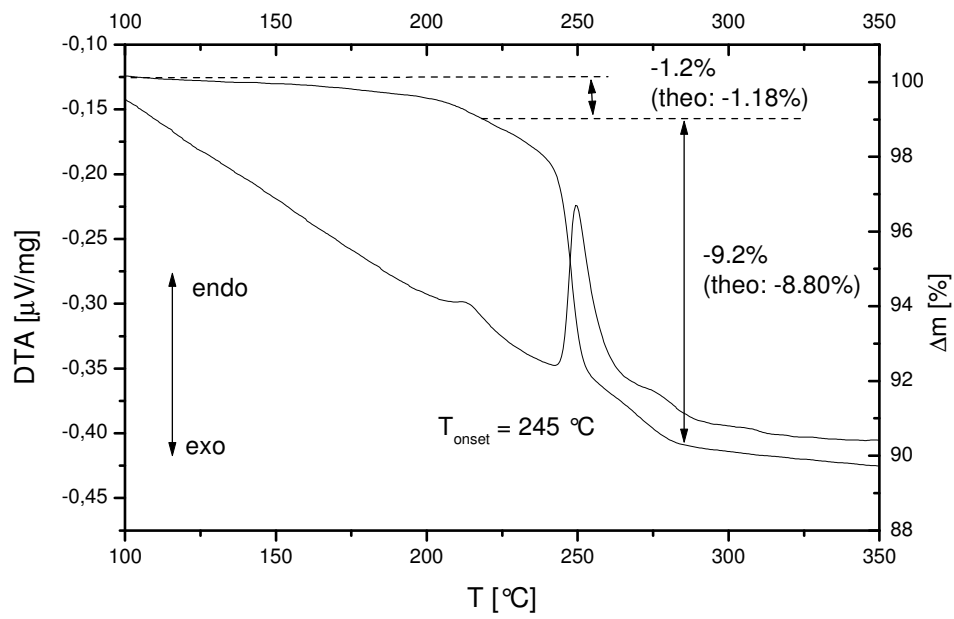
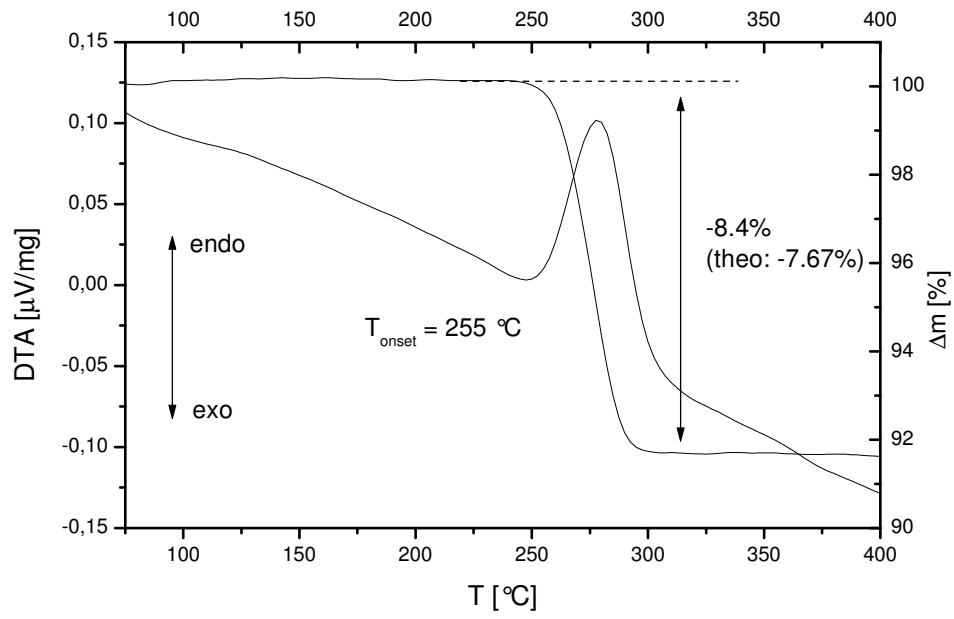


Fig. 12: The two atoms thick undulated layers of compound **V** with view along [10-1]. The inflection points of the layers coincide with the large 24 membered rings (see text). Note: only a few organic ions and O atoms of H₂O are shown.





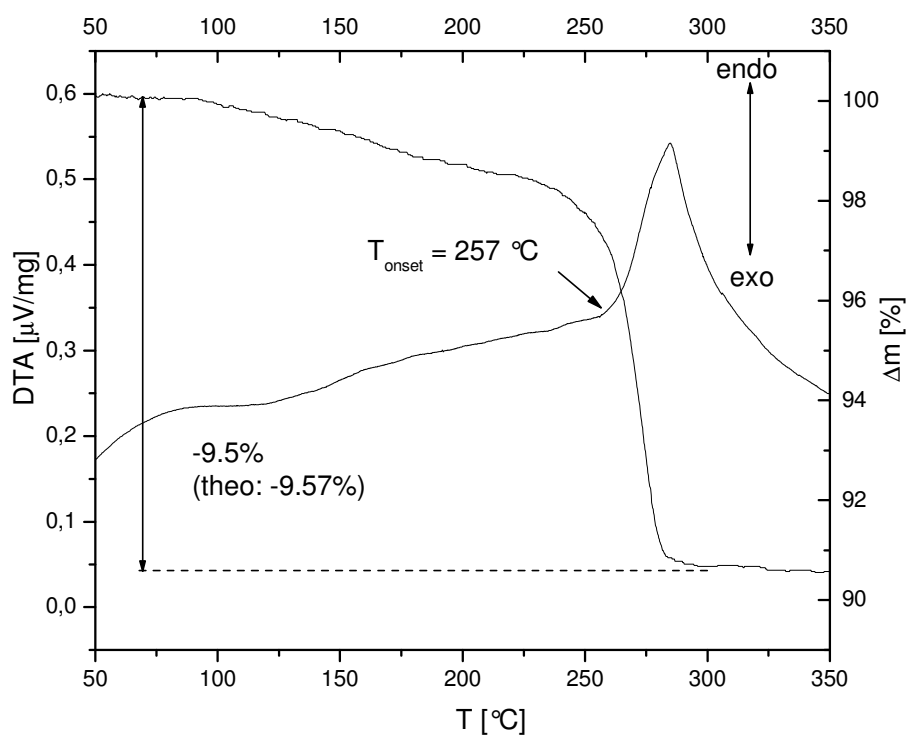


Fig. 13: DTA-TG curves for $(\text{iPrH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (I), $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (II), $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (III), $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (IV), and $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (V) (from top to bottom).

4.2.3 Weitere Ergebnisse

4.2.3.1 Spektroskopie

4.2.3.1.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren der vier $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Verbindungen sind in Abb. 4.2.6 zusammengefasst. Deutlich spiegeln sich hier die Unterschiede in der Koordination der Antimon-Atome wieder. Die Banden bei etwa 320 cm^{-1} sind SbS_4 -Valenzen zuzuordnen, die Resonanzen unter 300 cm^{-1} können nicht konkret zuwiesen werden. Wahrscheinlich werden diese von den sekundären Sb-S-Bindungen verursacht.

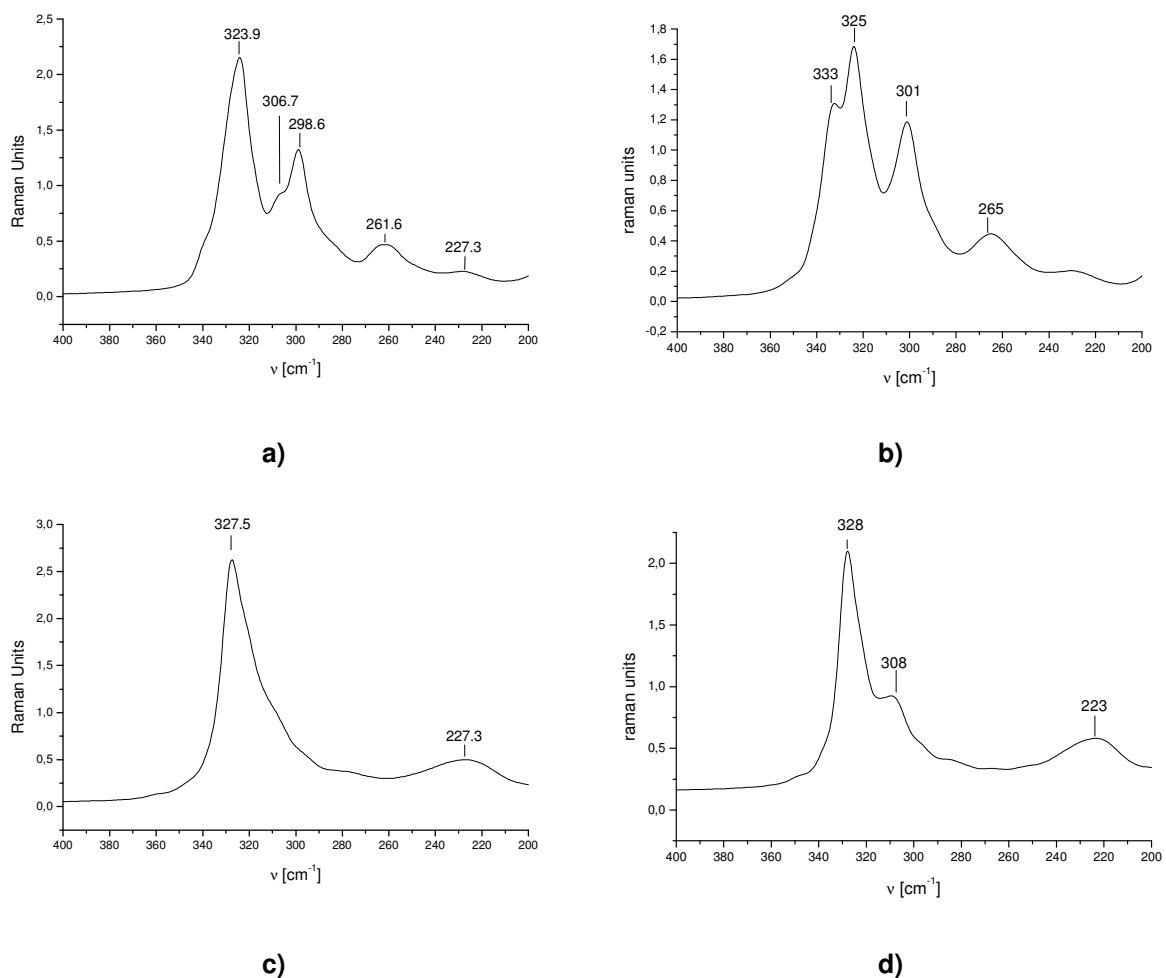


Abb. 4.2.6: Raman-Spektren von a) $(\text{ipaH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$, b) $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$, c) $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ und d) $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5\text{ H}_2\text{O}$.

4.2.3.1.2 Lichtmikroskopische und SEM–Aufnahmen

In Abb. 4.2.7 sind die lichtmikroskopischen und SEM–Aufnahmen von $(ipaH)_2[Sb_8S_{13}]$ (I), $(1,2-dapH)_2[Sb_8S_{13}]$ (II), $(1,3-dapH_2)[Sb_8S_{13}]$ (III) und $(dienH_2)[Sb_8S_{13}] \cdot 1.5 H_2O$ (IV) abgebildet.

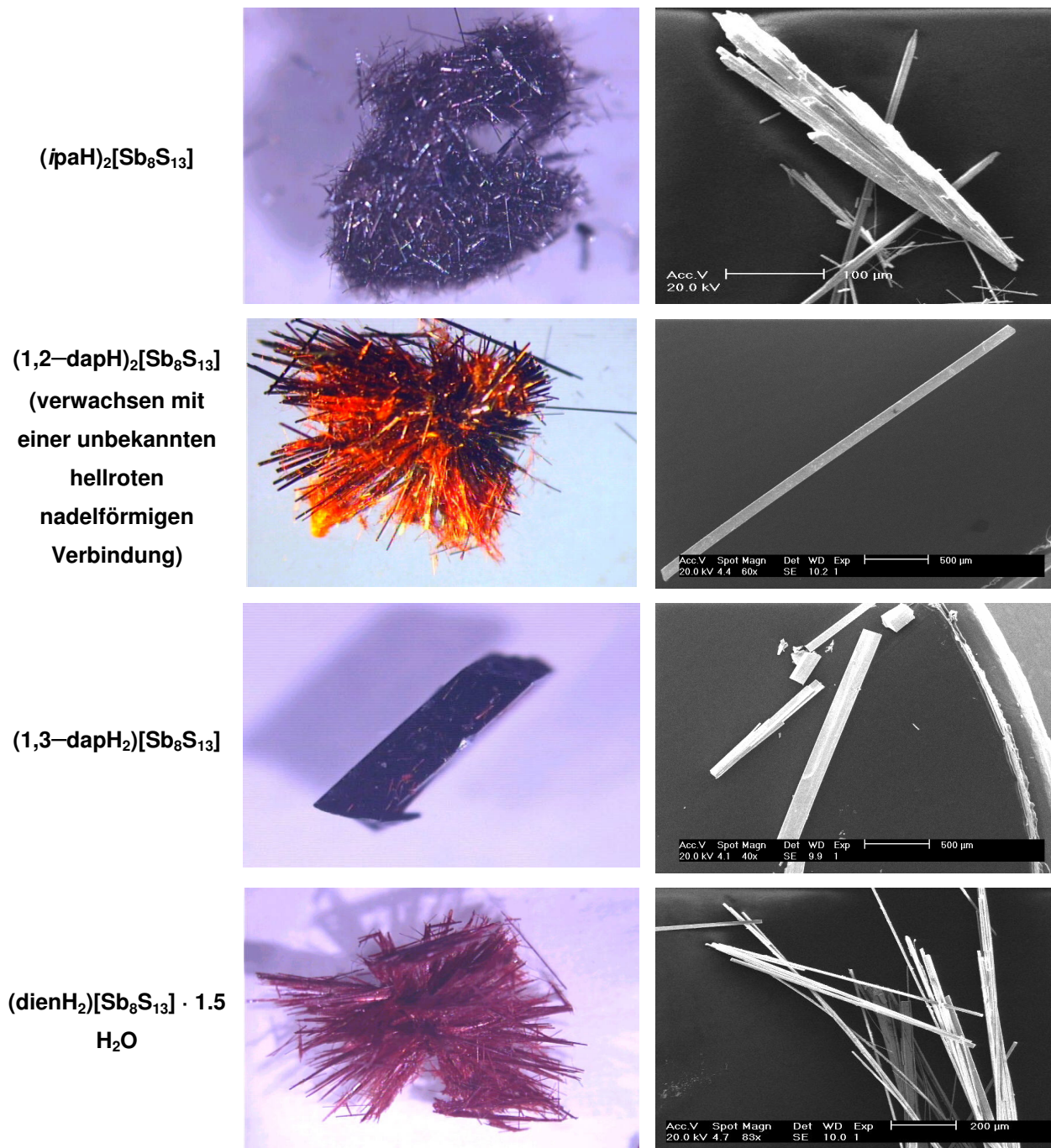


Abb. 4.2.7: Lichtmikroskopische und SEM–Aufnahmen von $(ipaH)_2[Sb_8S_{13}]$, $(1,2-dapH)_2[Sb_8S_{13}]$, $(1,3-dapH_2)[Sb_8S_{13}]$ und $(dienH_2)[Sb_8S_{13}] \cdot 1.5 H_2O$.

Die Verbindung $(\text{paH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (**I**) kristallisiert in Form sehr langer und dünner grau-violetter Nadeln, die stark verwachsen sind. $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (**II**) wird nicht immer phasenrein erhalten. In dem Foto (Abb. 4.2.7) ist ein stark verwachsener Kristallverbund aus den dunklen grau-violetten Nadeln von $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (**II**) und einer nadelförmigen hellroten Nebenphase zu erkennen, deren Charakterisierung bisher nicht gelang. $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ (**III**) kristallisiert in Form dunkelroter Stäbchen von bis zu 1 cm Länge und einer Dicke von bis zu 1 mm. $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**IV**) kristallisiert in Form hellroter sehr langer und extrem dünner Nadeln, die fast watteartig sind. Um ausreichend große Einkristalle zu erhalten, wurde mit einer Diffusionszelle und sehr langer Reaktionszeit gearbeitet.

4.2.3.2 Pulverdiffraktometrie

In Abb. 4.2.8a–d sind die gemessenen und die berechneten Pulverdiffraktogramme der einzelnen Verbindungen dargestellt. Der Vergleich der experimentellen mit den aus den Einkristalldaten berechneten zeigt eine volle Übereinstimmung der Reflexlagen und eine gute Übereinstimmung der Intensitätsverhältnisse.

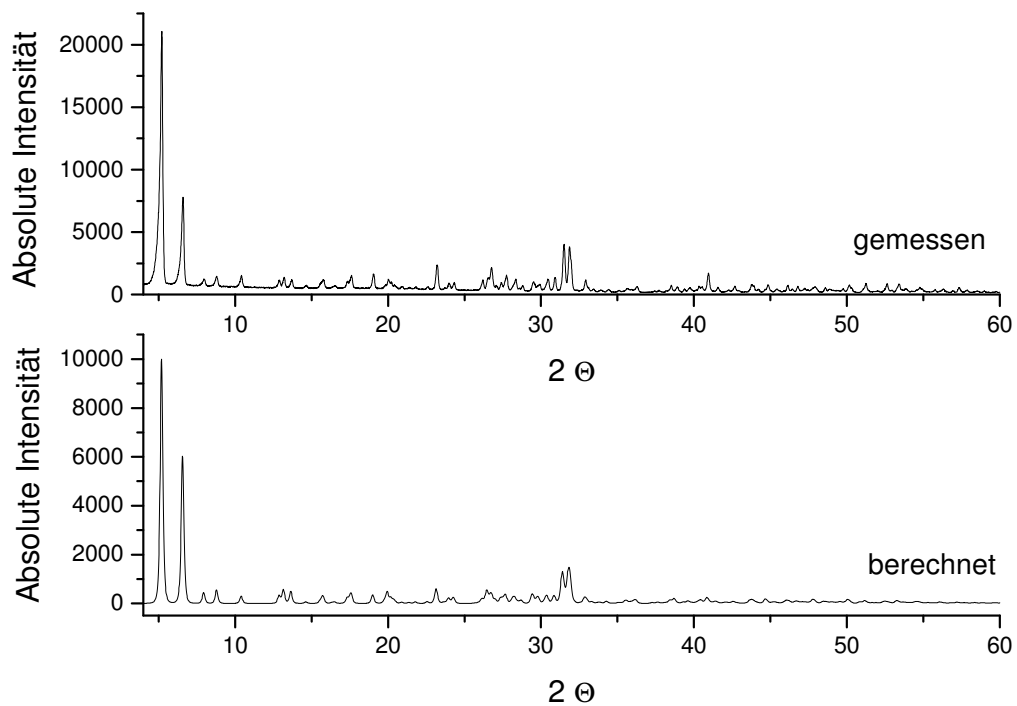


Abb. 4.2.8a: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(ipaH)_2[Sb_8S_{13}]$.

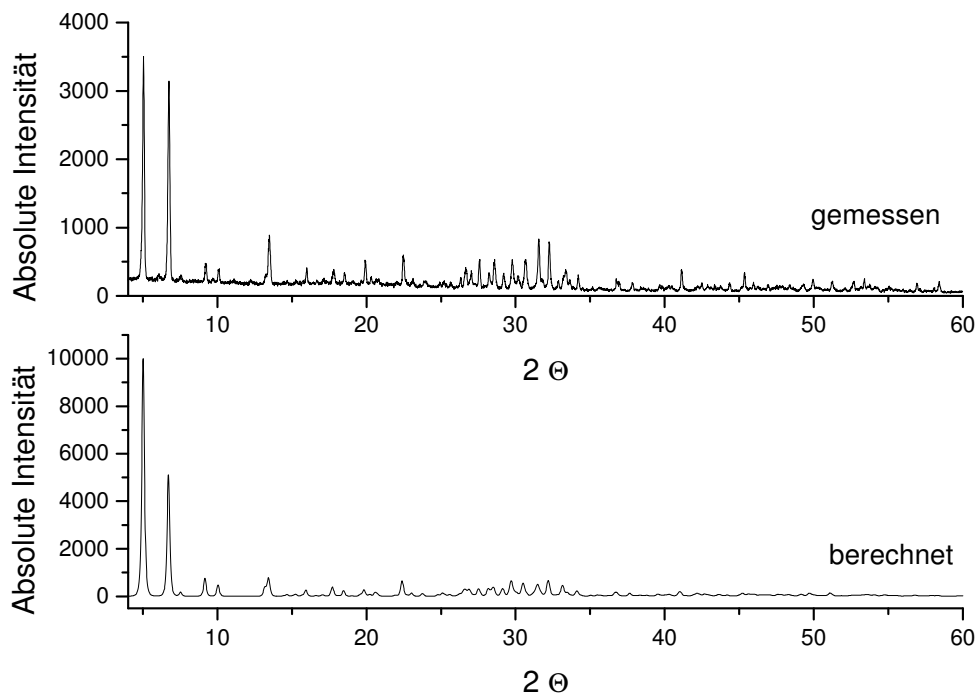


Abb. 4.2.8b: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$.

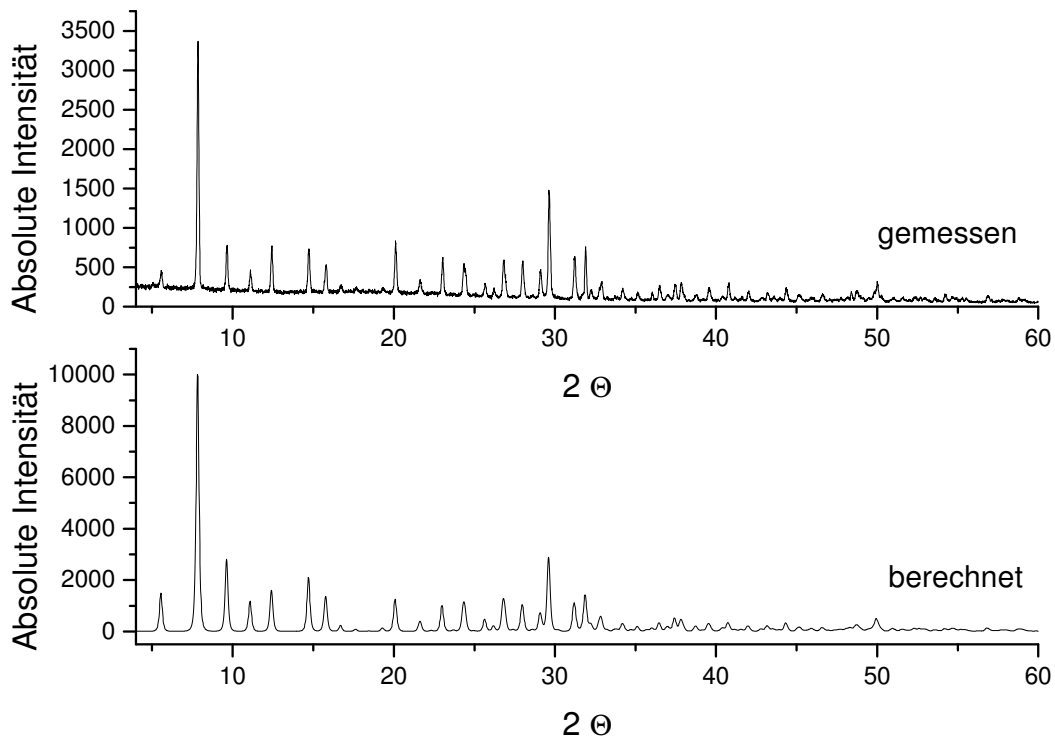


Abb. 4.2.8c: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(1,3\text{dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$.

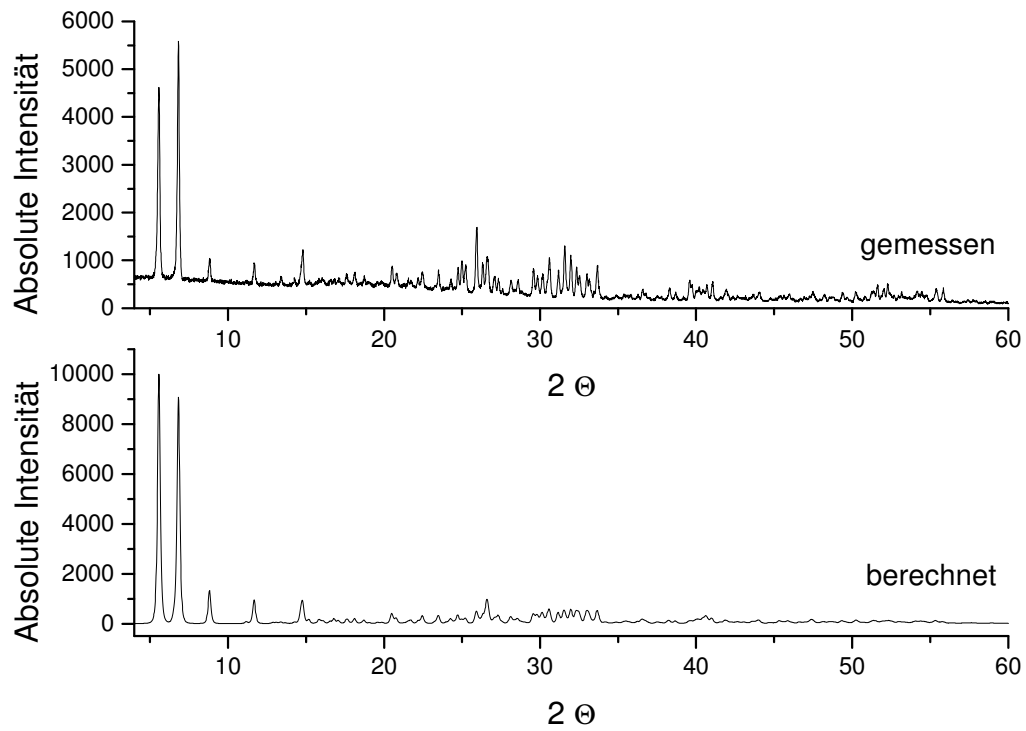


Abb. 4.2.8d: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$.

4.3 Das neue Thioantimonat (1,2-Diammoniumpropan)[Sb₁₀S₁₆] [104]

Bei bestimmten Sb–S–Verhältnissen werden oft verschiedene Strukturen beobachtet. Die Wahl des „Templates“ beeinflusst die Struktur und Dimensionalität des gebildeten Thioantimonates(III) wobei die Tendenz zu beobachten ist, dass die Größe des Kations die Dimensionalität dirigiert, so dass große „Template“ zur

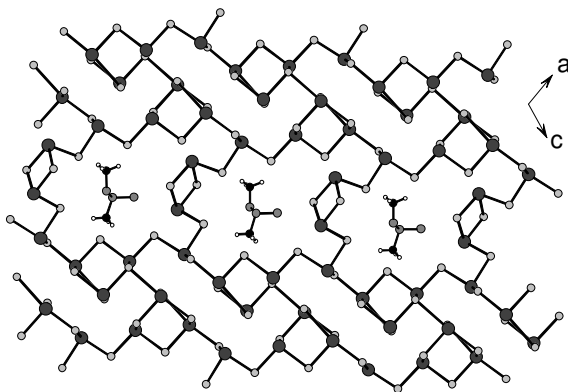


Abb. 4.3.1: Netzwerk-Topologie von (1,2-dapH₂)[Sb₁₀S₁₆].

Ausbildung niederdimensionaler Strukturen führt. Bei dem Sb–S–Verhältnis von 1:1.6 werden die Anionen [Sb₅S₈]²⁻ und [Sb₁₀S₁₆]²⁻ gefunden, z.B. (1,3-Diammoniumpropan)[Sb₁₀S₁₆] [73]. Das neue Thioantimonat (1,2-Diammoniumpropan)[Sb₁₀S₁₆] wird aus SbS₃-Pyramiden aufgebaut, die über Ecken zu Sb₂S₂- und Sb₃S₃-Ringen sowie große Sb₁₂S₁₂-Ringen

verknüpft sind. Der Durchmesser des 24-gliedrigen Ringes beträgt 6.3 · 8.2 Å. Die 1,2-Diammoniumpropan-Kationen befinden sich ober- und unterhalb der Poren, die N–S–Abstände deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die Anionenschichten sind in der ac-Ebene angeordnet und senkrecht zu [010] gestapelt (Abb. 4.3.1 und 4.3.2). Der Interschichtabstand beträgt 3.6 Å.

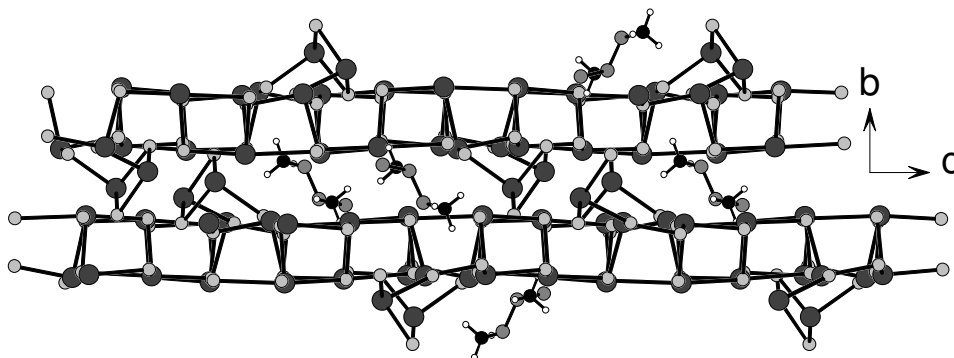


Abb. 4.3.2: Schichtenfolge senkrecht zur b-Achse.

Unter Berücksichtigung der sekundären Sb–S–Bindungen wird aus dem zweidimensionalen Schichtanion ein dreidimensionales Netzwerk.

Die Daten zur Synthese und zur Einkristallstrukturbestimmung und–verfeinerung sind in der Veröffentlichung „**2–Ammonium–propyleneammonium–Decaantimonyhexadecasulfide**“ [104] zusammengefasst. Das ausführliche Messprotokoll ist im Anhang in Kapitel 7.9 zu finden.

4.3.1 2-Ammonium-propyleneammonium-decaantimony-hexadecasulfide [104]

electronic reprint

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

2-Ammoniopropylammonium dodeca- μ -sulfido-tetrasulfidodecaantimony

Angela Puls, Christian Näther and Wolfgang Bensch

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

metal-organic papers

Acta Crystallographica Section E
Structure Reports
Online

ISSN 1600-5368

Angela Puls, Christian Näther
and Wolfgang Bensch*

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

Correspondence e-mail:
wbensch@ac.uni-kiel.de

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(C-C)$ = 0.009 Å
R factor = 0.024
wR factor = 0.056
Data-to-parameter ratio = 25.0

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

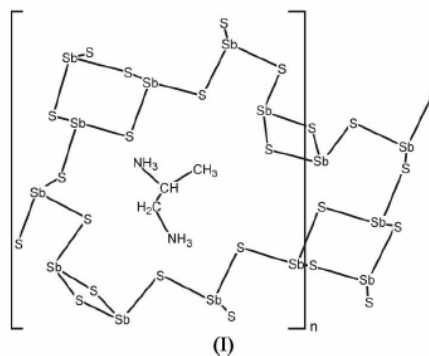
2-Ammoniopropylammonium dodeca- μ -sulfido-
tetrasulfidodecaantimony

In the structure of the title compound, $(C_3H_{12}N_2)[Sb_{10}S_{16}]$, the SbS_3 pyramids are interconnected to form a one-dimensional $[Sb_6S_{10}]^{2-}$ chain anion which contains 24-membered $Sb_{12}S_{12}$ rings that are interconnected. The structure-directing cations are located above and below this ring. Accepting Sb—S distances up to 3.2 Å, a three-dimensional thioantimonate(III) network results.

Received 21 February 2006
Accepted 23 February 2006

Comment

The number of known thioantimonates(III) with organic cations acting as structure directors has significantly increased during the past few years. One interesting aspect of thioantimonate(III) structures is the fact that for a given Sb:S ratio different structures with differing dimensionality are observed. One example is the Sb:S ratio of 1:1.667 for which $[Sb_3S_5]^-$ (Parise, 1991; Volk & Schäfer, 1979; Parise & Ko, 1992; Gostojic *et al.*, 1982; Engelke *et al.*, 2002), $[Sb_6S_{10}]^{2-}$ (Rijnberk *et al.*, 2000; Stähler *et al.*, 2001; Spetzler *et al.*, 2004), $[Sb_9S_{15}]^{3-}$ (Spetzler *et al.*, 2004) and $[Sb_{12}S_{20}]^{4-}$ (Wang *et al.*, 1998) anions have been reported. The dimensionality of thioantimonates(III) with organic structure directors ranges from one-dimensional chains to three-dimensional networks. The trend shows that the dimensionality decreases with the size of the organic molecules but a strict relationship cannot be deduced. In our ongoing work in the field of solvothermal syntheses of thioantimonate(III) network compounds we prepared another member of the series of compounds with an Sb:S ratio of 1:1.667 applying 1,2-diaminopropane as structure director.



The structure of the title compound, (I), is constructed by interconnection of ten unique SbS_3 trigonal pyramids. $Sb1-Sb3S3$ and $Sb8-Sb10S3$ are joined to form the well known

© 2006 International Union of Crystallography
All rights reserved

m674 Puls *et al.* • $(C_3H_{12}N_2)[Sb_{10}S_{16}]$

doi:10.1107/S1600536806006738

Acta Cryst. (2006). E62, m674–m676

electronic reprint

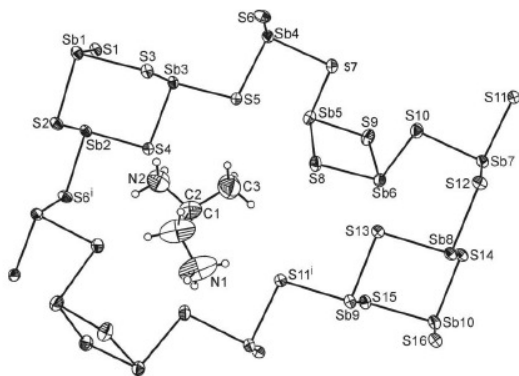


Figure 1

The structure of the title compound, with atom labeling and with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. [Symmetry codes: (i) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.]

Sb_3S_4 semicube. Sb_5S_3 and Sb_6S_3 share a common edge yielding an Sb_2S_4 group. The semicubes and the Sb_2S_4 group are interconnected by Sb_4S_3 and Sb_7S_3 pyramids to form an $\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}$ unit (Fig. 1). These large units are condensed into a chain anion which is directed along [101]. A remarkable feature of the anion is a 24-membered $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ ring (Figs. 1 and 2). The Sb—S bonds are in the range observed for other thioantimonates(III). The charge-compensating organic structure directors are located above and below the large rings (Figs. 2 and 3). Relatively short N...S separations indicate weak hydrogen-bonding interactions. The shortest interchain Sb...S distance is below 3 Å and, treating such Sb...S contacts as secondary bonds, a layered anion is formed. Three-dimensional interconnection is achieved by expanding bonding Sb...S separations to about 3.2 Å, a distance which is markedly shorter than the sum of the van der Waals radii (3.8 Å). We note that the thioantimonate(III) network topology is closely related to that of $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$ (Wang *et al.*, 1998).

Experimental

$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$ was synthesized under solvothermal conditions from a mixture of elemental antimony (1 mmol), sulfur (3 mmol) and 10% aqueous 1,2-diaminopropane solution in a Teflon-lined steel autoclave. The mixture was heated for 6 d at 433 K. The title compound crystallized as dark-red crystals in 40% yield based on antimony. The product was washed with water and ethanol.

Crystal data

$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$
 $M_r = 1806.61$
 Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 17.480$ (3) Å
 $b = 10.922$ (2) Å
 $c = 18.030$ (3) Å
 $\beta = 111.415$ (10)°
 $V = 3204.5$ (10) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 3.745$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 92 reflections
 $\theta = 11$ –20°
 $\mu = 9.34$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
 Block, red
 $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ mm

Data collection

Stoe AED-II four-circle diffractometer
 ω - θ scans
 Absorption correction: numerical (*X-SHAPE*; Stoe & Cie, 1998)
 $T_{\min} = 0.345, T_{\max} = 0.401$
 11455 measured reflections
 6992 independent reflections
 5739 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.025$
 $\theta_{\text{max}} = 27.0^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 22$
 $k = -13 \rightarrow 6$
 $l = -23 \rightarrow 21$
 4 standard reflections every 120 reflections
 intensity decay: none

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.024$
 $wR(F^2) = 0.056$
 $S = 1.03$
 6992 reflections
 280 parameters
 H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0224P)^2 + 5.0622P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta\sigma)_{\text{max}} = 0.003$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.92 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.80 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

Sb1—S1	2.4099 (12)	Sb6—S10	2.4753 (13)
Sb1—S3	2.5604 (12)	Sb6—S8	2.5113 (13)
Sb1—S2	2.5777 (12)	Sb7—S12	2.4392 (13)
Sb2—S2	2.4477 (12)	Sb7—S11	2.4727 (12)
Sb2—S4	2.5408 (12)	Sb7—S10	2.4983 (13)
Sb2—S6'	2.5475 (12)	Sb8—S14	2.4368 (12)
Sb3—S3	2.4551 (12)	Sb8—S13	2.5353 (12)
Sb3—S5	2.5082 (12)	Sb8—S12	2.5397 (12)
Sb3—S4	2.5490 (12)	Sb9—S15	2.4669 (13)
Sb4—S6	2.4451 (13)	Sb9—S11'	2.5288 (12)
Sb4—S7	2.5055 (13)	Sb9—S13	2.5472 (12)
Sb4—S5	2.5115 (12)	Sb10—S16	2.4070 (13)
Sb5—S8	2.4561 (13)	Sb10—S15	2.5317 (12)
Sb5—S9	2.4583 (13)	Sb10—S14	2.6014 (12)
Sb5—S7	2.5340 (13)	S6—Sb2 ^a	2.5475 (12)
Sb6—S9	2.4747 (14)	S11—Sb9 ^b	2.5288 (12)
S1—Sb1—S3	92.29 (4)	S9—Sb6—S10	89.95 (5)
S1—Sb1—S2	90.73 (4)	S9—Sb6—S8	87.72 (4)
S3—Sb1—S2	94.07 (4)	S10—Sb6—S8	97.01 (4)
S2—Sb2—S4	91.28 (4)	S12—Sb7—S11	94.18 (4)
S2—Sb2—S6'	92.40 (4)	S12—Sb7—S10	94.30 (4)
S4—Sb2—S6'	93.04 (4)	S11—Sb7—S10	89.48 (4)
S3—Sb3—S5	89.41 (4)	S14—Sb8—S13	93.03 (4)
S3—Sb3—S4	91.37 (4)	S14—Sb8—S12	95.60 (4)
S5—Sb3—S4	95.80 (4)	S13—Sb8—S12	95.68 (4)
S6—Sb4—S7	95.06 (4)	S15—Sb9—S13	89.67 (4)
S6—Sb4—S5	91.59 (4)	S15—Sb9—S11'	90.36 (4)
S7—Sb4—S5	91.11 (4)	S11'—Sb9—S13	95.83 (4)
S8—Sb5—S9	89.34 (4)	S16—Sb10—S15	92.12 (4)
S8—Sb5—S7	89.91 (5)	S16—Sb10—S14	90.89 (4)
S9—Sb5—S7	99.13 (4)	S15—Sb10—S14	95.24 (4)

Symmetry codes: (i) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (ii) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1C...S7 ⁱⁱⁱ	0.89	2.53	3.341 (7)	151
N1—H1C...S10 ⁱⁱⁱ	0.89	3.37	3.905 (8)	121
N2—H2A...S7 ⁱ	0.89	2.53	3.309 (5)	147
N2—H2B...S4	0.89	2.52	3.340 (6)	153
N2—H2C...S13 ⁱⁱⁱ	0.89	2.48	3.343 (6)	163

Symmetry codes: (i) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (ii) $-x + 2, -y + 1, -z$.

metal-organic papers

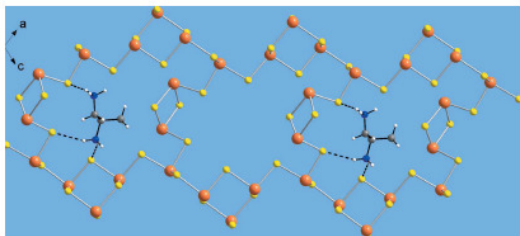


Figure 2
Part of the crystal structure of the title compound, showing the connection of the SbS rings (hydrogen bonding is shown as dashed lines).

All H atoms were positioned with idealized geometry and were refined with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C,N})$ for methyl and ammonium H atoms and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ for methine and methylene H atoms using a riding model, with $\text{C,N-H} = 0.96 \text{ \AA}$ for methyl, 0.89 \AA for ammonium, 0.98 \AA for methine and 0.97 \AA for methylene H atoms.

Data collection: *DIF4* (Stoe & Cie, 1992); cell refinement: *DIF4*; data reduction: *REDU4* (Stoe & Cie, 1992); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *SHELXTL* (Bruker, 1998) and *DIAMOND* (Brandenburg, 1999); software used to prepare material for publication: CIFTAB in *SHELXL97*.

This work was supported by the State of Schleswig-Holstein. We are very thankful to cand.chem. Bianca Schweiger.

References

Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Version 2.1.c. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

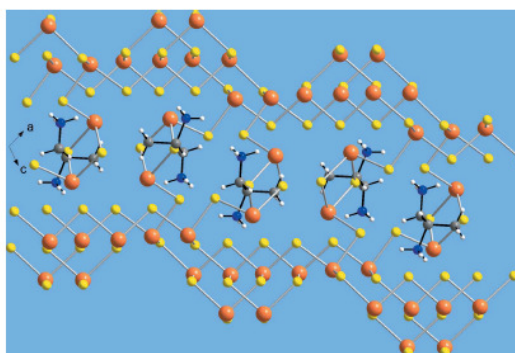


Figure 3
The crystal structure of the title compound, viewed along the *b* axis.

Bruker (1998). *SHELXTL*. Version 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Engelke, L., Näther, C. & Bensch, W. (2002). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 2936–2941.

Gostojic, M., Nowacki, W. & Engel, P. (1982). *Z. Kristallogr.* **159**, 217–224.

Parise, J. B. (1991). *Science*, **251**, 293–294.

Parise, J. B. & Ko, Y. (1992). *Chem. Mater.* **4**, 1446–1450.

Rijnberk, H., Näther, C. & Bensch, W. (2000). *Monatsh. Chem.* **131**, 721–726.

Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.

Spetzler, V., Kiebach, R., Näther, C. & Bensch, W. (2004). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 2398–2404.

Stähler, R., Näther, C. & Bensch, W. (2001). *Eur. J. Chem.* pp. 1835–1840.

Stoe & Cie (1992). *DIF4* (Version 7.09X/DOS) and *REDU4* (Version 7.03). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Stoe & Cie (1998). *X-SHAPE*. Version 1.03. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Volk, K. & Schäfer, H. (1979). *Z. Naturforsch. Teil B*, **34**, 172–175.

Wang, X., Jacobson, A. J. & Liebau, F. (1998). *J. Solid State Chem.* **140**, 387–395.

4.3.2 Weitere Ergebnisse

4.3.2.1 Spektroskopie

4.3.2.1.1 Raman-Spektroskopie

Das Raman-Spektrum von $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$ (Abb. 4.3.3) weist die für Thioantimonate(III) typischen Banden im Bereich von $300\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ auf. Die Lage der Resonanzen wird stark von der Koordinationszahl der Sb-Atome beeinflusst. SbS_x -Gruppen mit $x = 3$ zeigen Banden bei höheren Wellenzahlen, mit zunehmendem x werden die Wellenzahlen der Banden kleiner. In der Verbindung weisen die Banden darauf hin, dass SbS_4 -Gruppen vorliegen.

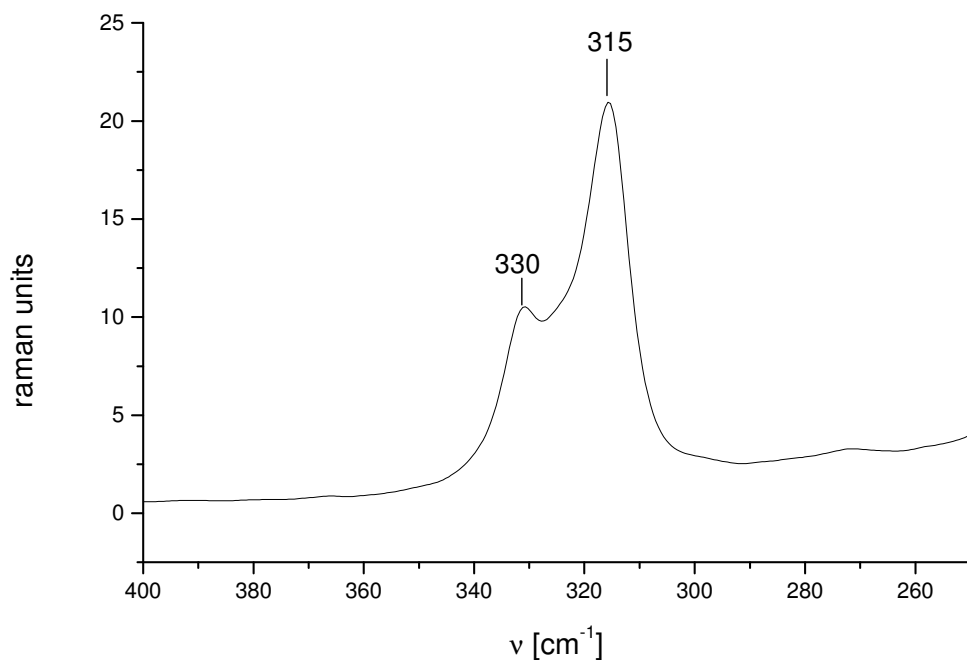


Abb. 4.3.3: Raman-Spektrum von $(1,2\text{-dapH}_2)\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}$.

4.3.2.1.2 UV/VIS–Spektroskopie

Die optische Bandlücke wurde mittels UV/VIS und der Auswertung nach der Methode von Kubelka–Munk ermittelt (Abb. 4.3.4). Für $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$ ergibt sich ein Wert von 1.70 eV, was einer Wellenlänge von 729 nm entspricht.

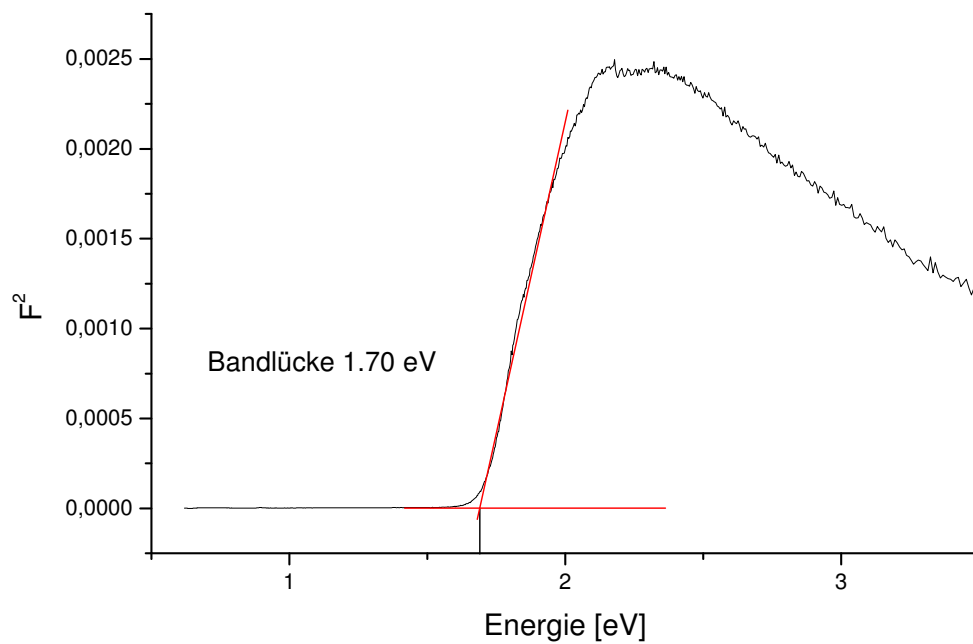


Abb. 4.3.4: Kubelka–Munk–Auftragung zur Ermittlung der optischen Bandlücke von $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$.

4.3.2.1.3 EDX/SEM

Die Verbindung $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$ kristallisiert in Form dunkelroter Polyeder. In Abb. 4.3.5 ist eine SEM-Aufnahme stark verwachsener Kristalle dargestellt.

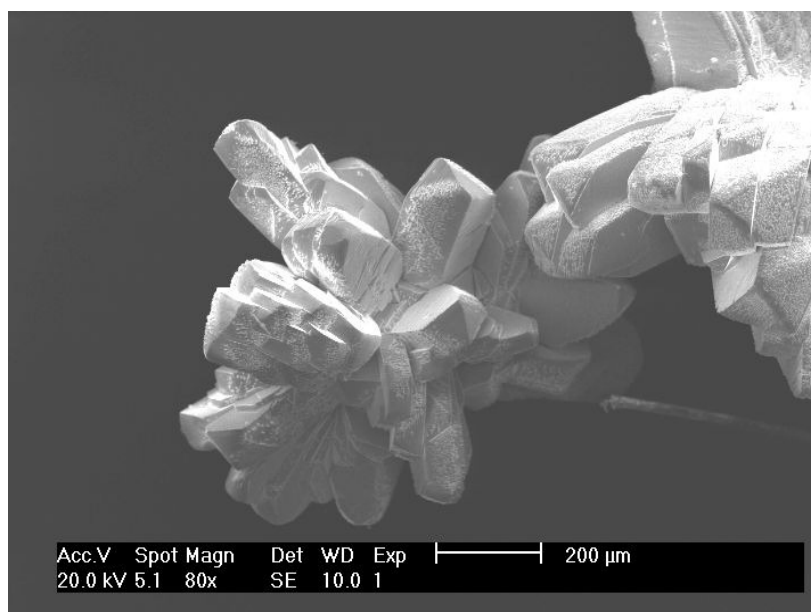


Abb. 4.3.5: SEM-Aufnahme von $(1,2\text{-dapH}_2)\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}$.

4.3.2.2 Thermische Untersuchungen

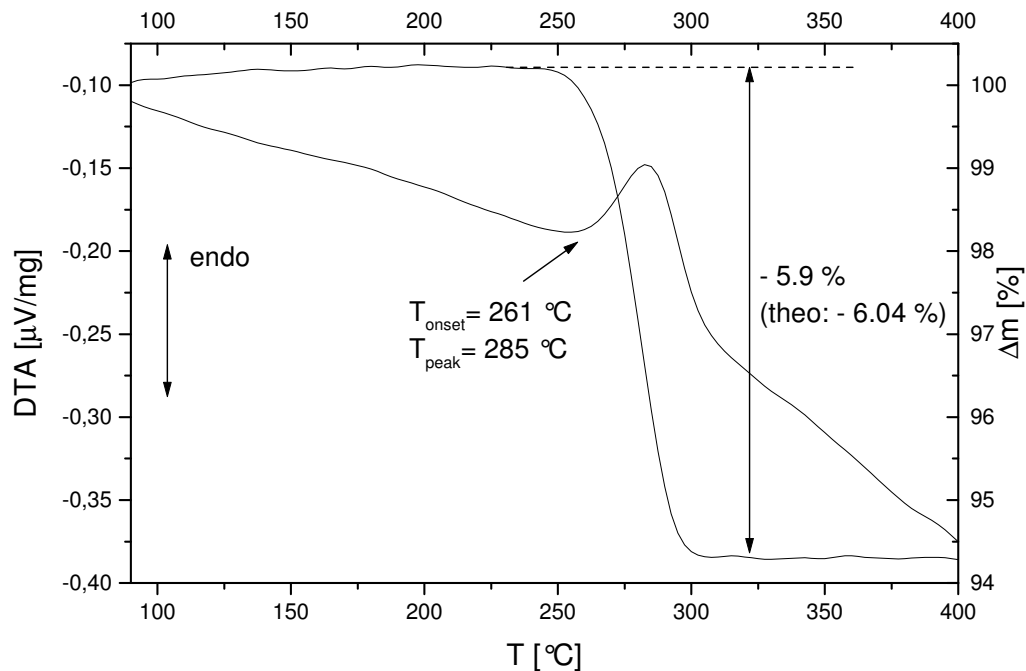


Abb. 4.3.6: Thermischer Abbau von $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$.

Die thermischen Untersuchungen wurden unter Argon–Atmosphäre (Durchfluss 75 mL / min) mit einer Heizrate von 4 K/min durchgeführt. Die DTA/TG–Kurven sind in Abb. 4.3.6 dargestellt. Der gemessene Massenverlust beträgt 5.9 % und stimmt mit dem theoretisch berechneten Massenverlust für die Emission von einem Molekül H_2S und ein Molekül 1,2–Diaminopropan von 6.04 % sehr gut überein. Die Onset–Temperatur beträgt 261 °C, die Peak–Temperatur liegt bei 285 °C. Weitere Phasenumwandlungen finden auch bei höheren Temperaturen nicht statt, das Endprodukt des thermischen Abbaus ist Stibnit (Sb_2S_3). In Abb. 4.3.7 ist das Pulverdiffraktogramm des thermischen Abbauproduktes dargestellt, alle Reflexe können Sb_2S_3 zugeordnet werden.

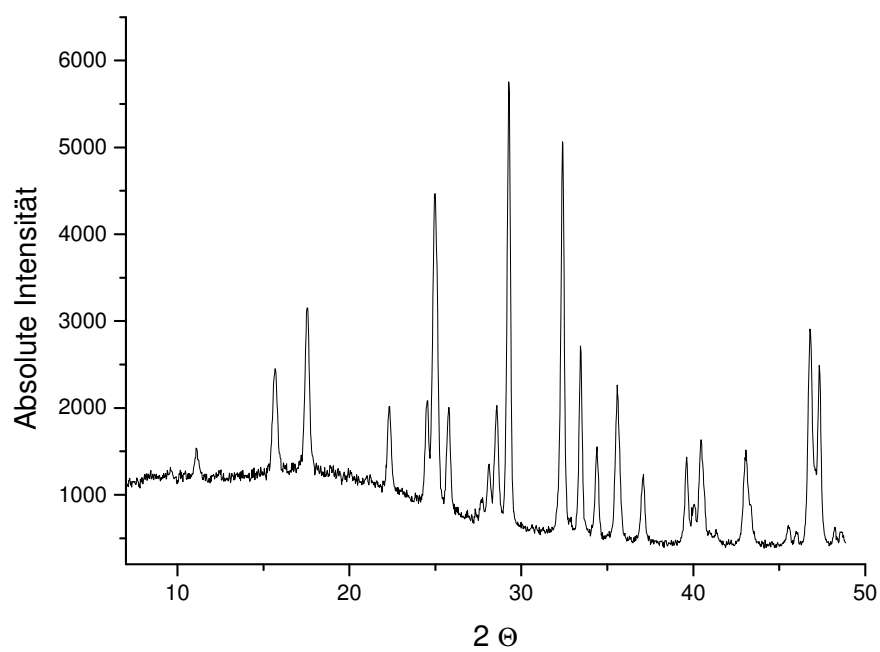


Abb. 4.3.7: Pulverdiffraktogramm des thermischen Abbauproduktes von $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$.

4.3.2.3 Pulverdiffraktometrie

In Abb. 4.3.7 ist das gemessene und das berechnete Pulverdiffraktogramm dargestellt. Der Vergleich zeigt eine volle Übereinstimmung der Reflexlagen und eine gute Übereinstimmung der Intensitätsverhältnisse.

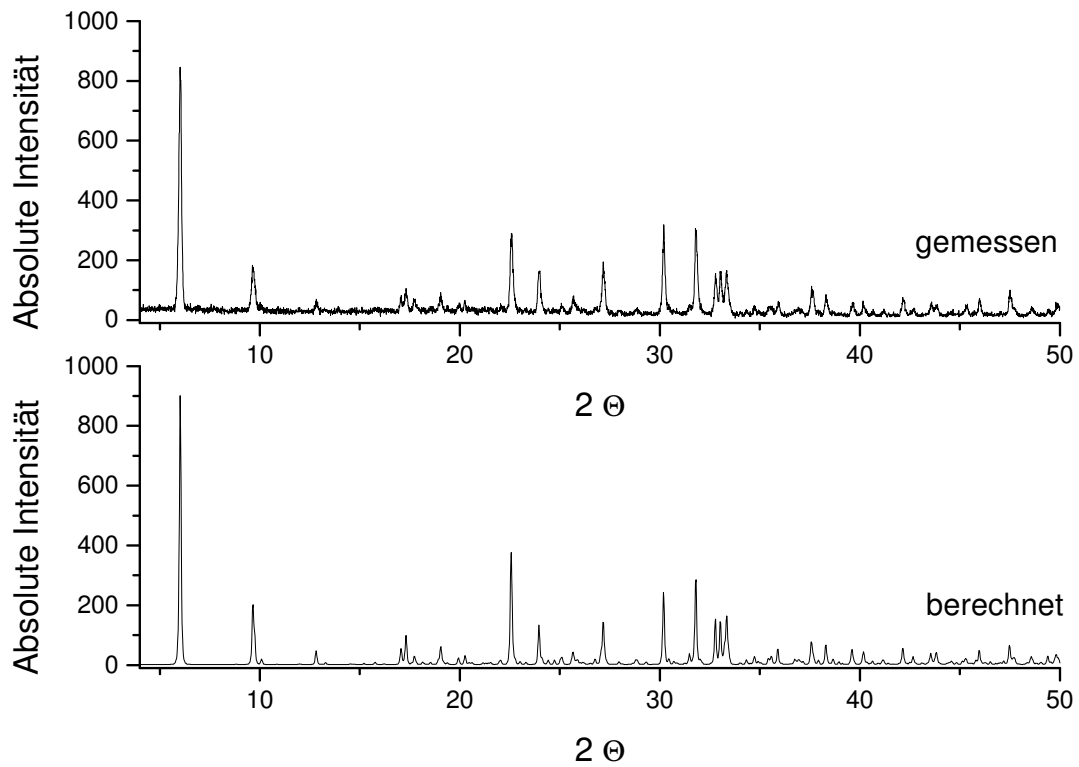


Abb. 4.3.7: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$.

4.4 Das neue Thioantimonat (1,2-Diammoniumpropan)[Sb₈S₁₂(S₂)] [105]

In Thioantimonaten werden in der Regel nur Sb–S–Bindungen beobachtet, Strukturen mit Sb–Sb–und/oder S–S–Bindungen sind sehr selten. S–S–Bindungen werden in den Verbindungen [P(C₆H₅)₄]₃[Sb₃S₂₅] [106], [P(C₆H₅)₄]₂[Sb₂S₁₇] [107] und [Ph₄P]₃[Sb₂S₁₅] [108] sowie den Thioantimonaten Rb₂[Sb₈S₁₄] [109], [C₂H₈N][Sb₈S₁₄] [110] und [CH₃NH₃]₂[Sb₈S₁₄] [111] gefunden. Sb–Sb–Bindungen werden ausschließlich in Verbindungen mit den Anionen [Sb₆S₆]²⁻ und [Sb₄S₆]²⁻ gefunden []. Die neue Verbindung [C₃H₁₃N₂][Sb₈S₁₄] ist ein weiteres Beispiel für ein Thioantimonat mit S–S–Bindungen. Die Struktur besteht aus vier SbS₃–Pyramiden, die Sb₃S₃–Ringe in Sesselkonformation bilden, welche über eine weitere SbS₃–Einheit zu Ketten entlang [101] verknüpft sind. Je zwei gegenüberliegende Ketten sind über S–S–Bindungen verbrückt und es entstehen 18–gliedrige Ringe der Zusammensetzung Sb₈S₁₀ mit einem Durchmesser von 7.8 · 10 Å. Die 1,2–Diammoniumpropan–Kationen ((H₃N)(CH₃)CH(CH₂)NH₃) befinden sich in der Ringebene und verdeutlichen so den strukturdirigierenden Effekt des „Templates“. Werden sekundäre Sb–S–Kontakte oberhalb von 3.1 Å mit einbezogen, so ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen entlang [101] und [100], welche von Kationen besetzt sind (Abb. 4.4.1). Die Topologie von [C₃H₁₃N₂][Sb₈S₁₄] ist sehr ähnlich zu den bereits bekannten Verbindungen Rb₂[Sb₈S₁₄] [109] und [CH₃NH₃]₂[Sb₈S₁₄] [111]. Bei [C₃H₁₃N₂][Sb₈S₁₄] handelt es sich um eine Nebenphase mit geringer Ausbeute, als Hauptphase kristallisiert [C₃H₁₃N₂][Sb₁₀S₁₆] (s. Kapitel 4.3).

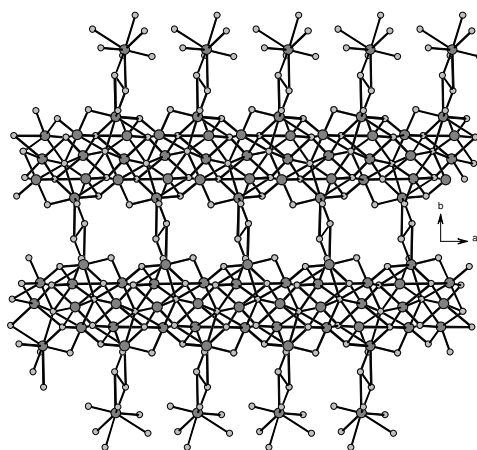


Abb. 4.4.1: Dreidimensionale Struktur von [C₃H₁₃N₂][Sb₈S₁₄] unter Einbeziehung der sekundären Sb–S–Bindungen.

4.4.1 Poly[propane-1,2-diammonium μ -disulfido-deca- μ -sulfido-disulfidoctaantimonate(III)] [105]

electronic reprint

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

**Poly[propane-1,2-diammonium
 μ -disulfido-deca- μ -sulfido-disulfidoctaantimonate(III)]**

Angela Puls, Christian Näther and Wolfgang Bensch

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Angela Puls, Christian Näther
and Wolfgang Bensch*Institut für Anorganische Chemie, Christian-
Albrechts-Universität Kiel, Olshausenstrasse 40,
D-24098 Kiel, GermanyCorrespondence e-mail:
wbensch@ac.uni-kiel.de

Key indicators

Single-crystal X-ray study

T = 293 K

Mean $\sigma(S-S) = 0.003 \text{ \AA}$

Disorder in solvent or counterion

R factor = 0.033

wR factor = 0.094

Data-to-parameter ratio = 21.1

For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.Poly[propane-1,2-diammonium μ -disulfido-
deca- μ -sulfido-disulfido-octaantimonate(III)]

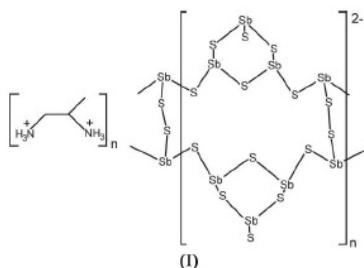
In the structure of the title compound, $[(C_3H_7N_2)[Sb_8S_{14}]]_n$, SbS_3 pyramids are joined to form an $[Sb_4S_7]$ chain. Two adjacent chains are joined *via* an S_2 bridge, yielding the final $[Sb_8S_{14}]^{2-}$ anion. The structure-directing organic cations are located in the plane of large rings composed of ten S and eight Sb atoms. If $Sb-S$ bonds longer than 3.1 \AA are considered, a three-dimensional network with two types of channels is observed.

Received 4 April 2006

Accepted 10 April 2006

Comment

In the overwhelming majority of thioantimonate(III) compounds, only $Sb-S$ bonds occur, covering the large range from about 2.4 \AA up to the sum of the van der Waals radii of S and Sb of 3.8 \AA (Bondi, 1964), and $S-S$ or $Sb-Sb$ bonds are very rare. To date, there are only a few examples of thioantimonates with $S-S$ bonds and these are $[P(C_6H_5)_4]_3[Sb_3S_{25}]$ (Schur & Bensch, 1998), $[P(C_6H_5)_4]_2[Sb_2S_{17}]$ (Bensch & Schur, 1997), $[Ph_4P]_2[Sb_2S_{15}]$ (Rijnberk *et al.*, 1998), $Rb_2[Sb_8S_{14}] \cdot 2H_2O$ (Berlepsch *et al.*, 2001), $[CH_3NH_3]_2[Sb_8S_{14}]$ (Powell *et al.*, 2005) and $[C_2H_8N][Sb_8S_{14}]$ (Tan *et al.*, 1996). To the best of our knowledge, only two thioantimonates(III) with $Sb-Sb$ bonds have been reported to date containing the $[Sb_6S_6]^{2-}$ and $[Sb_4S_6]^{2-}$ anions (Martin *et al.*, 1995). The title compound, $[C_3H_7N_2][Sb_8S_{14}]$, (I), is another example of a thioantimonate(III) containing an S_2^{2-} anion.



The four unique Sb atoms of (I) each have bonds to three S atoms to form the well known trigonal SbS_3 pyramids, with $Sb-S$ bonds ranging from $2.399(2)$ to $2.494(2) \text{ \AA}$. Three such pyramids are joined to form an Sb_3S_3 ring in a chair conformation by vertex sharing. These rings are connected by another SbS_3 pyramid, yielding an $[Sb_4S_7]^{2-}$ chain propagating along $[101]$ (Fig. 1). Two adjacent chains are joined *via* the S_2 group into the final $[Sb_8S_{14}]^{2-}$ anion (Fig. 2). The $S-S$ bond length of $2.089(5) \text{ \AA}$ is typical for a single bond.

© 2006 International Union of Crystallography
All rights reserved

Acta Cryst. (2006). E62, m1045–m1047

doi:10.1107/S1600536806012979

Puls *et al.* • $(C_3H_7N_2)[Sb_8S_{14}]$ m1045

electronic reprint

metal-organic papers

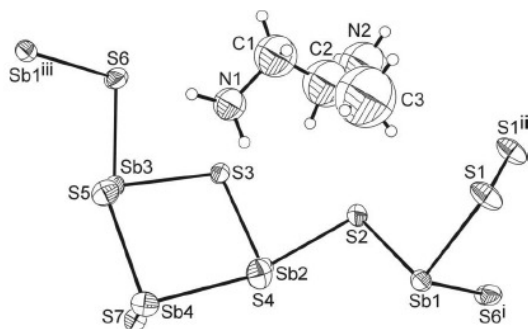


Figure 1
The structure of (I), with the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. [Symmetry codes: (i) $x + 1, y, z + 1$; (ii) $-x + 2, -y + 1, -z + 3$; (iii) $x - 1, y, z - 1$.] Only one of the two disordered components of the cation is shown.

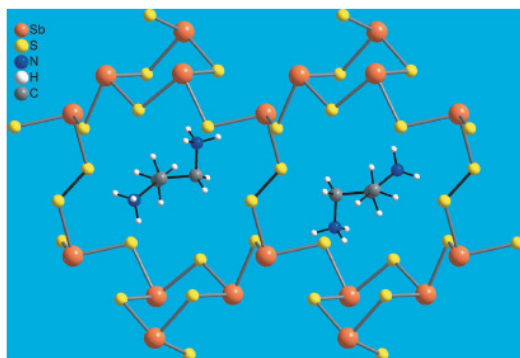


Figure 2
The crystal structure of (I), viewed along the a axis. Only one of the two disordered components of the cations is shown.

A central motif of the chain anion is a large ring composed of 18 atoms, *viz.* eight Sb and ten S atoms. The dimensions of the ring are about 7.8×10 Å. The $[(\text{H}_3\text{N})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2)\text{NH}_3]^{2+}$ cations are located in the plane of the rings, demonstrating the structure-directing effect. The next-nearest S neighbours of the Sb atoms are at distances longer than 3.1 Å. Such long Sb–S distances are called secondary bonds and taking these bonds into account, atoms Sb1 and Sb4 are in a fourfold coordination environment, atom Sb2 in a fivefold coordination environment and atom Sb3 in a sixfold coordination environment. With these long bonds, a three-dimensional network is formed, with channels running along [001] which are occupied by the cations.

We note that the topology of the title compound is very similar to those of $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2[\text{Sb}_8\text{S}_{14}]$ (Powell *et al.*, 2005), $\text{Rb}_2[\text{Sb}_8\text{S}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Berlepsch *et al.*, 2001) and $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{Sb}_8\text{S}_{14}]$ (Tan *et al.*, 1996).

Experimental

The title compound was synthesized under solvothermal conditions from a mixture of elemental antimony (1 mmol), sulfur (3 mmol) and 10% aqueous 1,2-diaminopropane solution (3 ml) in a Teflon-lined steel autoclave. The mixture was heated at 433 K for 6 d. The yield of the dark-red crystals of (I) was approximately 5 to 10% based on Sb. The main phase was $[\text{C}_3\text{H}_{13}\text{N}_2][\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$. The product was washed with water and ethanol and dried under vacuum.

Crystal data

$(\text{C}_3\text{H}_{13}\text{N}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{14}]$	$Z = 2$
$M_r = 1498.99$	$D_x = 3.474 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 7.1404$ (13) Å	$\mu = 8.44 \text{ mm}^{-1}$
$b = 25.522$ (4) Å	$T = 293$ (2) K
$c = 7.9316$ (9) Å	Block, red
$\beta = 97.558$ (11)°	$0.21 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$
$V = 1432.9$ (4) Å ³	

Data collection

Stoe AED2 diffractometer	2160 reflections with $I > 2\sigma(I)$
ω/θ scans	$R_{\text{int}} = 0.037$
Absorption correction: numerical	$\theta_{\text{max}} = 25.0^\circ$
(<i>X-SHAPE</i> ; Stoe & Cie, 1998)	4 standard reflections
$T_{\text{min}} = 0.368, T_{\text{max}} = 0.450$	frequency: 120 min
4911 measured reflections	intensity decay: none
2537 independent reflections	

Refinement

Refinement on F^2	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0477P)^2 + 9.1338P]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.094$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
$S = 1.10$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.50 \text{ e \AA}^{-3}$
2537 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.18 \text{ e \AA}^{-3}$
120 parameters	
H-atom parameters constrained	

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

Sb1–S6 ⁱ	2.430 (2)	Sb3–S3	2.481 (2)
Sb1–S2	2.439 (2)	Sb3–S6	2.489 (2)
Sb1–S1	2.494 (2)	Sb4–S7	2.399 (2)
Sb2–S4	2.466 (2)	Sb4–S4	2.479 (2)
Sb2–S3	2.468 (2)	Sb4–S5	2.487 (2)
Sb2–S2	2.495 (2)	S1–S1 ⁱⁱ	2.089 (5)
Sb3–S5	2.473 (2)	S6–Sb1 ⁱⁱⁱ	2.430 (2)
S6 ⁱ –Sb1–S2	93.99 (9)	S7–Sb4–S4	96.43 (7)
S6 ⁱ –Sb1–S1	93.59 (9)	S7–Sb4–S5	95.33 (7)
S2–Sb1–S1	95.70 (8)	S4–Sb4–S5	95.20 (8)
S4–Sb2–S3	97.07 (8)	S1 ⁱⁱ –S1–Sb1	103.16 (14)
S4–Sb2–S2	90.73 (8)	Sb1–S2–Sb2	100.35 (8)
S3–Sb2–S2	85.28 (7)	Sb2–S3–Sb3	105.03 (8)
S5–Sb3–S3	99.69 (8)	Sb2–S4–Sb4	99.03 (7)
S5–Sb3–S6	90.93 (8)	Sb3–S5–Sb4	98.04 (8)
S3–Sb3–S6	82.26 (7)	Sb1 ⁱⁱⁱ –S6–Sb3	101.50 (9)

Symmetry codes: (i) $x + 1, y, z + 1$; (ii) $-x + 2, -y + 1, -z + 3$; (iii) $x - 1, y, z - 1$.

The H atoms could not be located in a difference map and were positioned with idealized geometry, with C–H = 0.96 Å and N–H = 0.90 Å, and refined using a riding model, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{parent})$, or $1.5U_{\text{eq}}(\text{parent})$ for methyl and N-bound H atoms. The 1,2-propanediammonium cation is disordered around a centre of inversion. Therefore, the site-occupancy factors must be 0.5.

According to the composition of the compound, both amino groups must be protonated. Because of the disorder, the C and N atoms were refined isotropically. The disorder remains identical in all space groups of lower symmetry and there are no hints of superstructure reflections. The largest peak is located 1.06 Å from Sb3 and the deepest hole 1.42 Å from Sb2.

Data collection: *DIF4* (Stoe & Cie, 1992); cell refinement: *DIF4*; data reduction: *REDU4* (Stoe & Cie, 1992); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 1999); software used to prepare material for publication: *CIFTAB* in *SHELXL97*.

This work was supported by the State of Schleswig-Holstein. We are also very thankful to Cand. Chem. Bianca Schweiger for support of synthetic work.

References

- Bensch, W. & Schur, M. (1997). *Z. Kristallogr.* **212**, 305–307.
Berlepsch, P., Miletich, R., Makovicky, E., Balic-Zunic, T. & Topa, D. (2001). *Z. Kristallogr.* **216**, 272–277.
Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Version 2.1c. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
Lees, R. J. E., Powell, A. V. & Chippindale, A. M. (2005). *Acta Cryst.* **C61**, m516–m518.
Martin, T. M., Schimek, G. L., Pennington, L. T. & Kolis, J. W. (1995). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 501–502.
Rijnberk, H., Näther, C., Schur, M. & Bensch, W. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 920–923.
Schur, M. & Bensch, W. (1998). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 310–314.
Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
Stoe & Cie (1992). *DIF4* (Version 7.09X/DOS) and *REDU4* (Version 7.03). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
Stoe & Cie (1998). *X-SHAPE*. Version 1.03. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
Tan, K., Ko, Y., Parise, J. B., Park, J.-H. & Darovsky, A. (1996). *Chem. Mater.* **8**, 2510–2515.

4.4.2 Weitere Ergebnisse

4.4.2.1 Pulverdiffraktometrie

In Abb. 4.2.2 ist ein Vergleich des gemessenen mit dem theoretischen Pulverdiffraktogramm abgebildet. Die Reflexlagen stimmen gut mit den theoretisch berechneten überein. Außerdem sind im Pulverdiffraktogramm Reflexe einer Fremdphase (mit einem * gekennzeichnet) zu erkennen. Hierbei handelt es sich um Reflexe von $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}][104]$, welches bei den Synthesen in der Regel als Hauptphase auftritt.

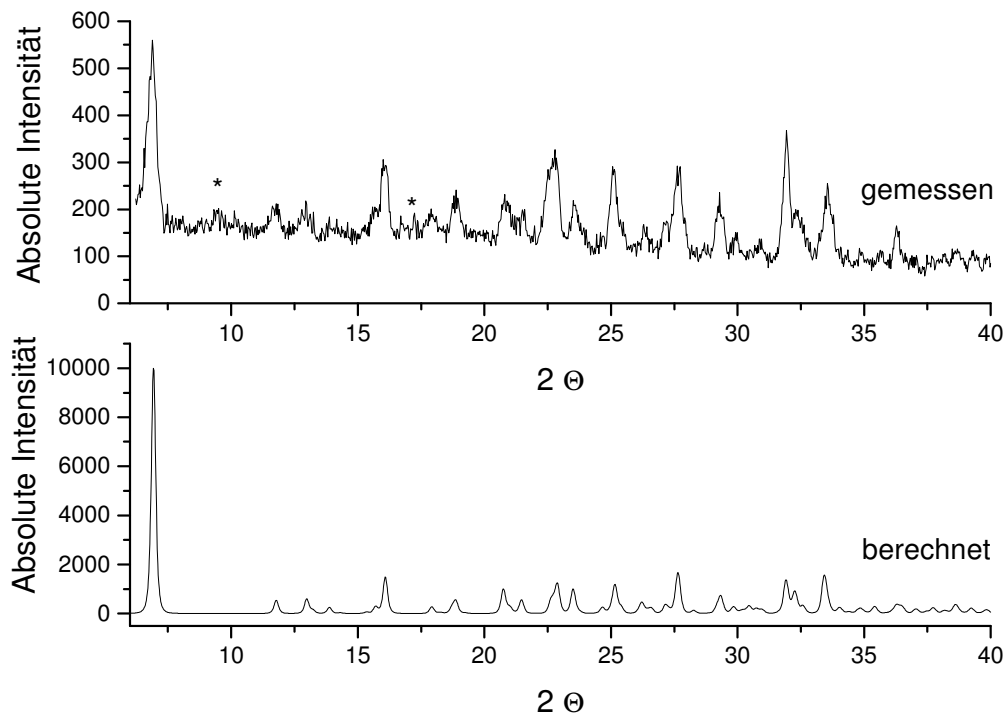


Abb. 4.4.2: Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Pulverdiffraktogramm von $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{14}]$.

4.5 **Das neue Mangan–Thioantimonat $Mn_2(1,3\text{-Diaminopentan})[Sb_2S_5]$ [112]**

Eine Herausforderung in der Thioantimonatchemie ist die Darstellung ladungsneutraler Übergangsmetallhaltiger Verbindungen. Die Integration von Übergangsmetall-Ionen in der Thioantimonat-Struktur könnte zu interessanten magnetischen oder optischen Eigenschaften führen. Von den Übergangsmetallen lässt sich Mn am leichtesten in die Thioantimonatnetzwerke integrieren. Die ersten waren Mn-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $Mn_2(L)Sb_2S_5$ mit L = Aminliganden [4,88–90]. Die beiden Verbindungen $[Mn(CH_3NH_2)_2]_2Sb_2S_5$ und $[Mn(C_2H_5NH_2)_2]_2Sb_2S_5$ sind besonders gut charakterisierte Systeme. Für einige konnten die Bildungsmechanismen aufgeklärt und die relativen Stabilitäten bestimmt werden [113,114]. Neben monodentaten Liganden können in diese Verbindungsfamilie auch bidentate und sogar tridentate Amine eingebaut werden. Die bisher bekannten Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und die Netzwerktopologie ist bei allen sehr ähnlich. Die neue Verbindung mit dem Amin 1,3–Diaminopentan kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit $a = 12.620(3) \text{ \AA}$, $b = 11.877(2) \text{ \AA}$, $c = 21.814(4) \text{ \AA}$ und acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Elementarzelle ist somit etwa doppelt so groß wie die der monoklinen Verbindungen. In der nachfolgenden Publikation „**Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of $Mn_2(C_5H_{14}N_2)Sb_2S_5$: A New Member of the $Mn_2(L)Sb_2S_5$ Family (L is an Organic Structure Director)**“ [112] werden die Ergebnisse über $Mn_2(1,3\text{-Diaminopentan})[Sb_2S_5]$ ($Mn_2(C_5H_{14}N_2)$ [Sb_2S_5]) vorgestellt. Die wesentlichen strukturellen Merkmale der Verbindungsfamilie $Mn_2(L)Sb_2S_5$ stellen zwei unterschiedliche Heterocubaneinheiten dar, welche durch Verknüpfung der MnS_6 -, MnN_2S_4 -Oktaeder und der SbS_3 -Einheiten gebildet werden. Die Heterocubaneinheiten sind zu Schichten verknüpft, welche elliptische Poren enthalten. Diese Poren sind zum Teil von Amin-Liganden besetzt, so dass der freie Raum nicht zugänglich ist. Die Schichten sind so übereinander gestapelt, dass Kanäle entlang einer Raumrichtung gebildet werden. In dem Raum zwischen den Schichten befinden sich die aliphatischen Reste der Amin-Liganden. Benachbarte Schichten sind immer so angeordnet, dass die gegenüberstehenden Alkylreste nach dem „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ zueinander passen. Die Größe der Poren, die Bindungsabstände und –winkel sowie der Interschicht –Abstand werden von den

Aminen bestimmt. Erstaunlich ist, dass in allen Verbindungen der MnN_2S_4 -Oktaeder besonders stark verzerrt ist. Das hervorstechendste Merkmal ist ein besonders langer Mn–S-Abstand, der je nach Amin von 2.866 bis 3.185 Å reicht. In der gleichen Richtung wie die Verlängerung wird die gegenüberliegende Mn–S-Bindung verkürzt. Die Umgebungen um die Sb-Atome und um das zweiten Mn-Atom sind in den verschiedenen Verbindungen nur wenig unterschiedlich. Die Ursache für diese Beobachtung könnte darin liegen, dass das S-Atom, welches an das Mn-Atom des MnN_2S_4 -Oktaeders gebunden ist, gleichzeitig noch Bindungen zu zwei weiteren Mn- und Sb-Atomen hat, während alle anderen S-Atome entweder an drei oder vier Mn/Sb-Atome gebunden sind. Es scheint so zu sein, dass das fünfbindige S-Atom die sterischen Ansprüche der Aminliganden „abfängt“, d. h. das schwache Glied der Verbindung darstellt.

4.5.1 Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Sb}_2\text{S}_5$: A New Member of the $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$ Family (L is an Organic Structure Director)

A. Puls, C. Näther and W. Bensch*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts Universität

Dedicated to Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum on the occasion of his 75th birthday

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

Abstract. The new compound $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Sb}_2\text{S}_5$ ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 = 1,3$ -diaminopentane, DAPE) was prepared under solvothermal conditions using the elements as starting materials. The compound crystallises in the orthorhombic space group $Pbca$ with the lattice parameters $a = 12.620(3)$, $b = 11.877(2)$ and $c = 21.814(4)$ Å. The primary building units are trigonal SbS_3 pyramids and distorted MnS_6 and MnS_4N_2 octahedra. These primary building blocks are joined to form $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ hetero-cubane units which are then connected via common corners, edges and faces thus forming a second type of hetero-cubane. The hetero-cubanes are condensed into layers within the (001) plane. The connection mode yields ellipsoidal pores within the layers with dimensions of about $9 \cdot 7.5$ Å. The N atoms of the structure directing amines are exclusively bound to one of the two crystallographically independent Mn^{2+} cations and they point into the pores and between the layers separating the layers from each other. The interlayer separation measures about 6.7 Å. Whereas the MnS_6 octahedron shows only a

moderate distortion the MnS_4N_2 octahedron is severely distorted with a remarkable long Mn-S bond length of 2.968 Å.

Key words: Solvothermal Synthesis, Thioantimonates, Crystal Structure

Introduction

In the last few years a large number of thioantimonates(III) showing a broad variety of structural features and physical properties were reported [1-26]. The structural features as well as physical properties of the thioantimonates can greatly be enhanced by the integration of transition metal ions. Cu and Ag are chalcophilic and it is not surprising that several Cu/Ag containing thioantimonate compounds were synthesised and characterised [27-31]. But it is a challenge to integrate transition metals like Fe, Co or Zn into the thioantimonate(III) frameworks. With a special synthesis strategy applying multidentate amines like tren as structure directing molecules we were able to prepare several transition metal containing thioantimonates(III) [32-38]. Applying Mn it is not necessary to use such multidentate amines as is evidenced by the $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$ structure family with L = methylamine (MA), ethylamine (EA) and diaminopropane (DAP), diethylenetriamine (DIEN), *N*-methyl-1,3-diaminopropane (MDAP), or ethylenediamine (EN) [39-42]. In the structures of these compounds Mn is part of the thioantimonate network with the amines acting as the structure directing molecules. A comparison of the structural details of the compounds gave evidences that the $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ network is flexible enough to account for the sterical demands of different organic ligands. It is noted that $\text{Mn}_2(\text{EN})\text{Sb}_2\text{S}_5$ (EN = ethylenediamine) [40] exhibits a significantly different network topology compared to the other mentioned compounds. It can be assumed that Mn^{2+} has a similar affinity to S and N in contrast to the other transition metal cations explaining the relatively ease incorporation into the thioantimonate(III) networks. In the present contribution

the solvothermal synthesis and crystal structure of the new compound $\text{Mn}_2(\text{DAPE})\text{Sb}_2\text{S}_5$ is reported (DAPE = 1,3-diaminopentane).

Experimental Section

Synthesis

For the synthesis of $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Sb}_2\text{S}_5$ 1 mmol Mn, 1 mmol Sb and 3 mmol S were heated in 3 mL 1,3-diaminopentane at 170 °C for 14 days. The compound crystallises as yellow polyhedra with a yield of 40 % based on antimony applying static conditions. We note that it is also possible to prepare a microcrystalline powder under dynamic conditions within stirring for 12 hours at 170 °C.

Structure refinement details

The intensity data were collected on a STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS I) using graphite monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The intensity data were corrected for Lorentz, polarisation effects and a numerical absorption correction was also applied. The structure was solved with SHELXS-97 [44] and structure refinement was done on F^2 with SHELXL-97 [43]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The H atoms were positioned with idealised geometry and refined with fixed isotropic displacement parameters applying a riding model with the parameters $d_{\text{C-H}} = 0.97 \text{ \AA}$ and $d_{\text{N-H}} = 0.90 \text{ \AA}$. The details of data acquisition and some refinement results are listed in Table 1. The atomic parameters of the compound are listed in Table 2.

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 xxxxx. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK. (fax: +44-(0)1223-336033 or email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Results and Discussion

The new compound $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Sb}_2\text{S}_5$ crystallises in the orthorhombic space group *Pbca* with all unique atoms being located on general positions. All other members of the $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$ family crystallise in the monoclinic space group *P2₁/c*. In all compounds of the series the primary building units as well as their interconnection are identical. The relation between the unit cell parameters of the series crystallising in *P2₁/c* and the new compound are $a(\text{Pbca}) \approx a(\text{P2}_1/\text{c})$, $b(\text{Pbca}) \approx c(\text{P2}_1/\text{c})$ and $c(\text{Pbca}) \approx 2a(\text{P2}_1/\text{c})$. The unit cell volume of $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Sb}_2\text{S}_5$ is about twice as large as that of the monoclinic compounds. Obviously, the title compound is not isotypic to the previously reported compounds $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$ [39, 41, 42]. The neutral framework of $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Sb}_2\text{S}_5$ is composed of MnS_6 and MnS_4N_2 octahedra and trigonal pyramidal SbS_3 units (see Fig. 1) which may be regarded as the primary building units (PBU). The geometric parameters for the two independent Sb atoms (Sb-S bond lengths, S-Sb-S angles, Table 3) are in the range reported for other thioantimonates(III) [1-26].

When Sb-S distances up to the sum of the van der Waals radii of the two atoms (3.8 Å) are considered the PBU's are joined to form hetero-cubane like moieties with composition $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ (see Figure 1). The hetero-cubanes may be denoted as the secondary building units (SBU).

One edge of the cube is built by a relatively long Sb(1)-S(5) bond and one by a relatively long Mn(1)-S(2) bond (see Table 3 and Fig. 1). The interconnection of the SBU's generates a second hetero-cubane which is denoted as **2** in Fig. 2. In this cube two edges are formed by the long Sb(2)-S(1) and Sb(1)-S4 contacts (Table 4). With the $6s^2$ lone pair of Sb(III), the

environment of Sb(2) may be described as ψ -octahedral and Sb(1) is in a ψ -trigonal bipyramidal coordination. The average Mn(2)-S distances as well as the Mn(1)-N bond

lengths (Table 3) are in the range observed for the other members of the series [39, 41, 42]. A remarkable structural detail is the long Mn(1)-S(2) distance of 2.968(1) Å.

The two different SBU's are joined via common faces, edges and corners thus leading to the formation of layers within the (001) plane that contain ellipsoidal holes with dimensions 9.7.5 Å (Fig. 2). The layers are stacked onto each other in a way that channels along [001] are formed. One N atom of the 1,3- diaminopentane ligand points into the ellipsoidal holes within the layers whereas the remaining part is perpendicular oriented to the layers separating the sheets from each other (Figure 3).

Interestingly, the alternating layers are arranged like a "key into lock" manner with the hydrophobic part of the chains of the ligands filling the space between the layers. The shortest separation between C atoms of neighboured layers is 4 Å and the shortest inter-layer distance is 7.25 Å. The interactions between the layers are restricted to van der Waals bonds, but weak interlayer hydrogen bonding may also stabilise the framework.

A short comparison with the other members of the $Mn_2(L)Sb_2S_5$ structure family yields the following results. The short Sb-S bonds, the average Mn(1)-N as well as the average Mn(2)-S distances show no significant and systematic alterations within the series.

The most pronounced difference are found for the long Mn(1)-S(2) bond and the angles N-Mn(1)-N in the MnS_4N_2 octahedra. The value for the long Mn(1)-S(2) bond scatters from 2.866 Å for L = MA to 3.185 Å for MDAP and the value in the title compound of 2.986(1) Å is in between (Table 4). The elongation of the Mn(1)-S(2) bond is accompanied by a reduction of the average Mn(1)-S distance to the other 3 S atoms. For the two monodentate amines the N-Mn(1)-N angles are 98.7° (MA) and 95.1° (EA) (Table 4). The bidentate amines

DAP, MDAP and DAPE form six membered rings MnN_2C_3 in chair conformation and N-Mn-N angles are near 90° (Table 4). A strong deviation from 90° is observed for L = DIEN

because a five membered ring MnN_2C_2 is formed that forces an acute angle of 77.6° . One explanation why one Mn-S distance is significantly larger than the other Mn-S bonds may be due to the fact that the S atom involved at the longer distances has bonds to three Mn^{2+} ions and to two Sb(III) ions. The remaining S atoms have only bonds to one Mn^{2+} and two Sb(III) or to two Mn^{2+} and two Sb(III) ions. Different sterical and spatial requirements as well as the different bonding properties of the amino-ligands may also play a role for the weakening of one Mn-S bond. The enlargement of the Mn(1)-S(2) distance is accompanied by a shortening of the Mn(1)-S(4) bond lengths, i.e. the compound with the shortest Mn(1)-S(2) bond has the longest Mn(1)-S(4) bond length, and vice versa. The analysis of the structural details suggest that the long Mn-S bond is the “weakest” link within the network allowing the crystal structure to relax and to reduce an internal “strain” exerted by the amino ligands.

The interconnection of the different building blocks yields ellipsoidal pores that are filled by the amines. The diameters D1 (Mn(2) - Mn(2)) and D2 (Sb(1) - Sb(1)) (see Figure 2) give an impression of the changes of the shape of the rings caused by the different amines. D1 increases from 8.72 \AA for MA to 9.15 \AA for DIEN (see Table 4) and amounts to 8.965 \AA in the title compound. The value for D2 of 7.495 \AA in $\text{Mn}_2(\text{DAPE})\text{Sb}_2\text{S}_5$ is the smallest of all 6 compounds of the $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$ family (Table 4). The ratio D1/D2 reveals that for all bidentate amines the pores deviate stronger from an ideal round hole.

Acknowledgements

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

References

- [1] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* 1972, 27b, 735.
- [2] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 437, 183.
- [3] H.A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 211.
- [4] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978, 441, 93.
- [5] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441, 98.
- [6] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 383.
- [7] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 131.
- [8] K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 380.
- [9] G. Cordier, H. Schäfer, *Rev. Chim. Miner.* **1981**, 18, 218.
- [10] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Rev. Chim. Miner.* **1985**, 22, 722.
- [11] A. V. Powell, S. Boissière, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 182.
- [12] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 195.
- [13] H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12226.
- [14] X. Wang, A. J. Jacobson, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1998**, 140, 387.
- [15] Y. Ko, K. Tan, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 493.
- [16] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1446.
- [17] M. Schur, A. Gruhl, C. Näther, I. Jess, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1524.
- [18] R. Stähler, B.-D. Mosel, H. Eckert, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2001**, 114, 4671.
- [19] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 264.
- [20] L. Engelke, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2936.
- [21] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073.
- [22] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *Chem. Commun.* **2001**, 477.
- [23] R. Stähler, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1657.
- [24] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 385.
- [25] A. Puls, M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, A.V. Powell, S. Boissiere, A.M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1171.
- [26] R. Kiebach, F. Studt, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2553.
- [27] A. V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5805.
- [28] A. V. Powell, S. Boissiere, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4192.

-
- [29] A. V. Powell, R. Paniagua, P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1220.
- [30] P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, A. R. Cowley, A. V. Powell, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7846.
- [31] V. Spetzler, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 142.
- [32] R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 532.
- [33] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835.
- [34] R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2518.
- [35] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1135.
- [36] M. Schaefer, R. Stähler, R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1816.
- [37] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2004**, *135*, 461.
- [38] M. Schaefer, C. Näther, N. Lehnert, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2914.
- [39] L. Engelke, R. Stähler, M. Schur, C. Näther, W. Bensch, R. Pöttgen, M.H. Möller, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 869.
- [40] M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1.
- [41] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 1149.
- [42] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 79.
- [43] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, University of Göttingen, **1997**.
- [44] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**.

Table 1. Details of the data collection and some refinement results for $\text{Mn}_2(\text{DAPE})\text{Sb}_2\text{S}_5$

Estimated standard deviations are given in parentheses.

Formula	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{S}_5\text{Sb}_2$
Space group	Pbca
$a/\text{\AA}$	12.620(3)
$b/\text{\AA}$	11.877(2)
$c/\text{\AA}$	21.814(4)
$V/\text{\AA}^3$	3269.7(11)
Z	8
Formula weight / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	615.86
$\rho_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.502
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073
2θ range / $^\circ$	$4 \leq 2\theta \leq 56$
index ranges	$16 \leq h \leq 16$ $-15 \leq k \leq 15$ $-28 \leq l \leq 28$
No. reflections	27137
Unique reflections	3950
Reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$	3560
R_{int}	0.0426
Absorption coeff. / mm^{-1}	5.394 mm^{-1}
No. refined parameters	146
Extinc. Corr. x	0.00161(10)
$R1 (F_o > 4\sigma(F_o))$	0.0311
$R1$ (all data)	0.0348
$wR2^a$ (all data)	0.0843
GOF	1.030
$\Delta F / e^{-}/\text{\AA}^3$	1.02/ -0.90

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0522 \cdot P)^2 + 6.32 \cdot P]; P = (\text{Max}(F^2, 0) + 2 \cdot F^2) / 3$$

Table 2. Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) for $\text{Mn}_2(\text{DAPE})\text{Sb}_2\text{S}_5$. Estimated standard deviations are given in parentheses.

	X	y	z	U_{eq}
Sb(1)	5183(1)	7199(1)	4216(1)	21(1)
Sb(2)	2156(1)	7111(1)	4165(1)	25(1)
Mn(1)	3139(1)	7956(1)	5613(1)	28(1)
Mn(2)	6450(1)	5049(1)	5052(1)	23(1)
S(1)	2009(1)	6322(1)	5181(1)	24(1)
S(2)	4979(1)	6540(1)	5261(1)	21(1)
S(3)	3719(1)	5926(1)	3860(1)	24(1)
S(4)	6574(1)	5866(1)	3971(1)	24(1)
S(5)	3064(1)	8761(1)	4502(1)	24(1)
N(1)	4346(3)	9166(3)	5931(2)	33(1)
N(2)	3407(4)	7004(3)	6472(2)	39(1)
C(3)	3634(4)	7583(4)	7059(2)	41(1)
C(1)	4399(5)	9411(4)	6589(2)	55(1)
C(2)	4553(5)	8372(5)	6992(2)	58(1)
C(4)	3820(5)	6732(6)	7575(2)	65(2)
C(5)	2904(7)	5930(7)	7684(3)	89(2)

Table 3: Bond lengths (Å) for Mn₂(DAPE)Sb₂S₅. Estimated standard deviations are given in parentheses.

Sb(1)-S(2)	2.4231(10)	Sb(1)-S(4)	2.4239(9)
Sb(1)-S(3)	2.5103(9)	Sb(2)-S(5)	2.3854(9)
Sb(2)-S(1)	2.4139(10)	Sb(2)-S(3)	2.5120(9)
Mn(1)-N(1)	2.206(3)	Mn(1)-N(2)	2.215(4)
Mn(1)-S(4) ^c	2.5851(11)	Mn(1)-S(1)	2.5860(11)
Mn(1)-S(5)	2.6066(11)	Mn(1)-S(2)	2.986(1)
Mn(2)-S(4)	2.5556(11)	Mn(2)-S(1) ^a	2.5881(10)
Mn(2)-S(2)	2.6058(10)	Mn(2)-S(3) ^a	2.6489(11)
Mn(2)-S(5) ^b	2.6636(10)	Mn(2)-S(2) ^a	2.6982(10)
Sb(1)-S(5)	3.314(1)	Sb(1) - S(1) ^c	3.181(1)
Sb(2)-S(2) ^c	3.418(1)		

Symmetry codes: a:1 -x+1,-y+1,-z+1; b: x+1/2,-y+3/2,-z+1; c: x-1/2,-y+3/2,-z+1

Table 4: Selected distances and angles for the compounds $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$. Estimated standard deviations are given in parentheses. Data for L = MA and DAP are taken from [41], for L = DIEN and MDAP from [39] and those for L = EA from [42].

Amine	MA	EA	DIEN	DAP	MDAP	DAPE
average Sb-S /Å	2.454	2.444	2.446	2.448	2.450	2.450
< Mn(2)-S > /Å	2.637	2.634	2.637	2.634	2.639	2.622
< Mn(1)-S> ¹ /Å	2.643	2.614	2.604	2.595	2.593	2.593
Mn(1)-S(2) /Å	2.866(2)	2.927(1)	3.038(1)	3.074(2)	3.185(2)	2.986(1)
< Mn(1)-N > /Å	2.238	2.238	2.254	2.214	2.234	2.211
N-Mn(1)-N /°	98.7(2)	95.1(2)	77.6(2)	89.9(2)	89.4(5)	87.78(4)
D1 (Mn2-Mn2) /Å	8.716(3)	8.760(4)	9.153(1)	9.079(3)	9.138(3)	8.965(1)
D2 (Sb1-Sb1) /Å	7.696(3)	7.700(4)	7.522(1)	7.527(3)	7.513(3)	7.495(1)
Ratio D1/D2	1.133	1.138	1.217	1.206	1.216	1.196

¹ The average Mn(1)-S bond lengths are calculated without the long Mn(1)-S distance.

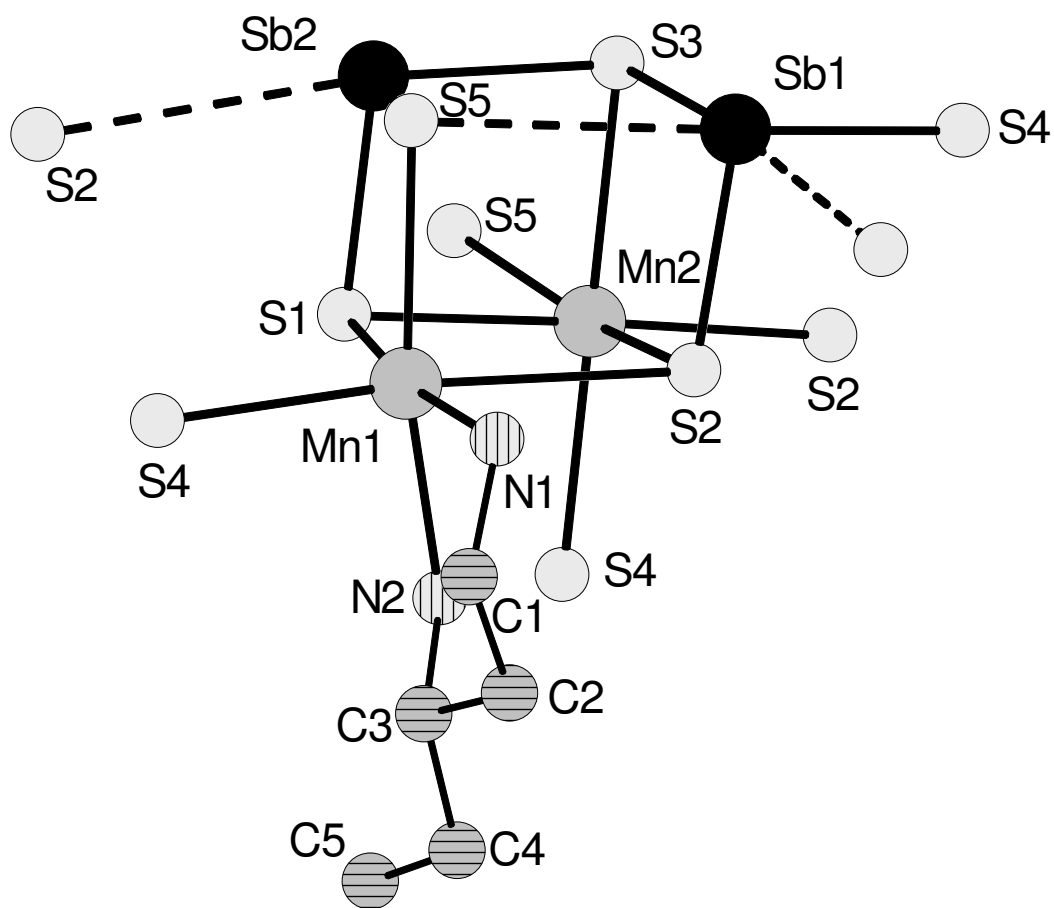


Fig. 1: The interconnection of SbS_3 pyramids, MnS_6 and MnS_4N_2 octahedra in $\text{Mn}_2(\text{DAPE})\text{Sb}_2\text{S}_5$. Note: The broken line between Sb(1) and S(5) indicates a long Sb-S separation.

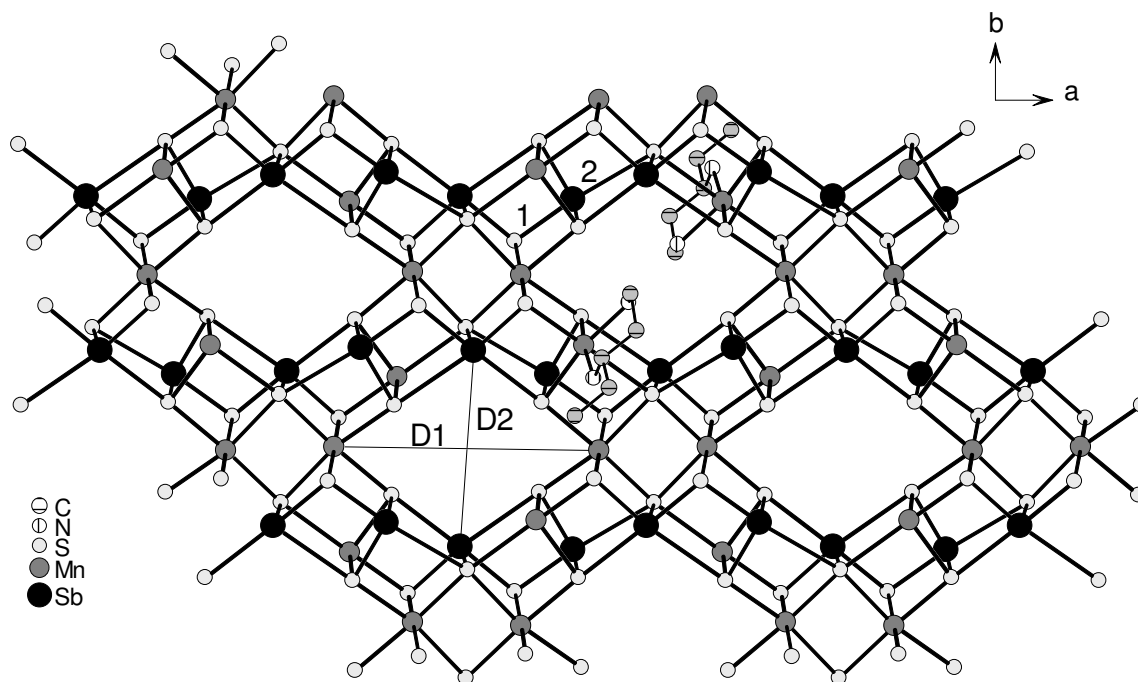


Fig. 2: The layered structure in $\text{Mn}_2(\text{DAPE})\text{Sb}_2\text{S}_5$ with the two different hetero-cubanes **1** and **2**. D1 and D2 are the diameters of the ellipsoidal holes in the layers (see text).

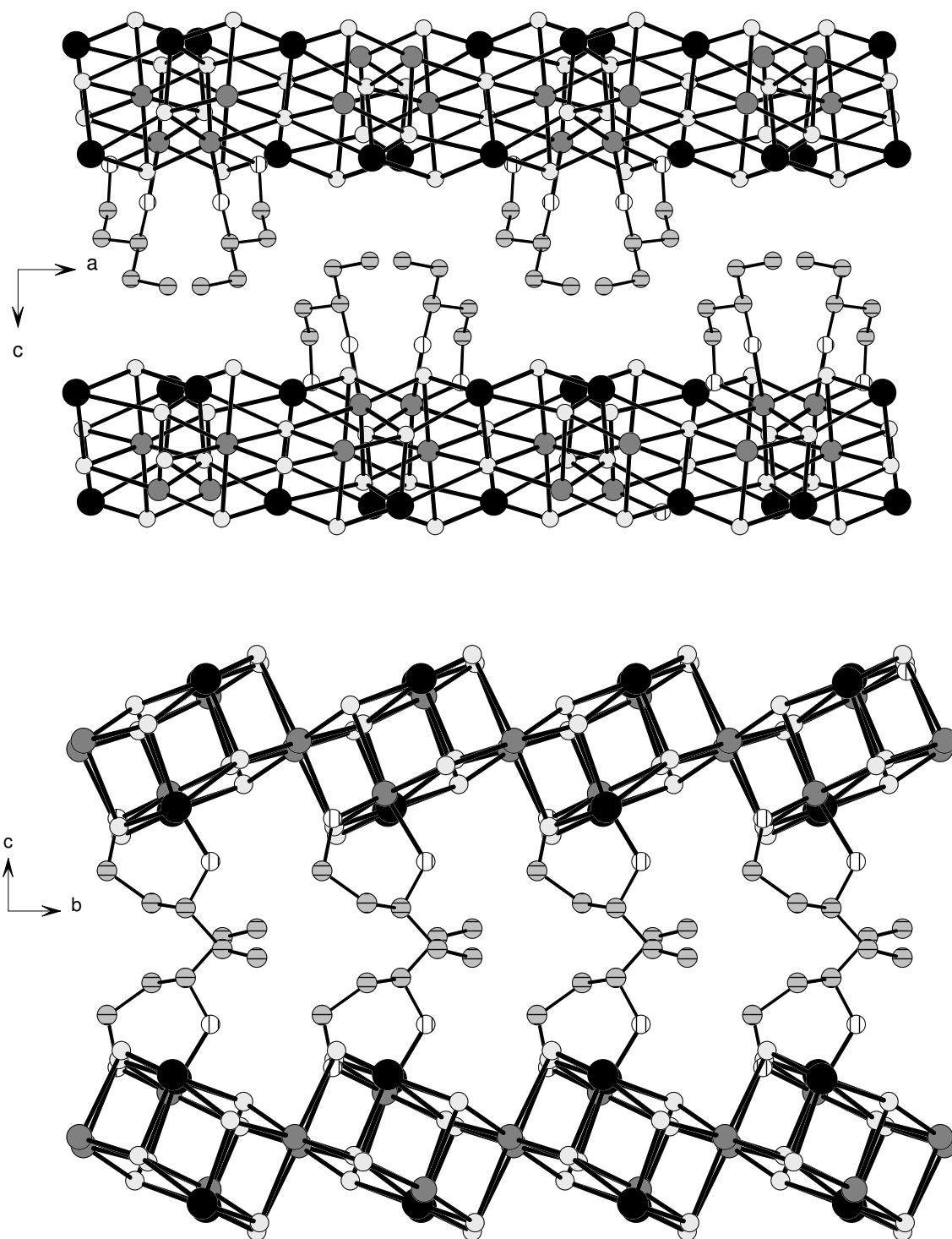


Fig. 3: Two different views of the arrangement of the layers in $\text{Mn}_2(\text{DAPE})\text{Sb}_2\text{S}_5$.

4.5.2 Weitere Ergebnisse

4.5.2.1 Spektroskopie

4.5.2.1.1 Raman-Spektroskopie

Das Raman-Spektrum von $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$ ist in Abb. 4.5.1 dargestellt. Die Banden bei 360 und 350 cm^{-1} sind Resonanzen der symmetrischen SbS_3 - und SbS_4 -Schwingung zuzuordnen. Die Bande bei 332 cm^{-1} können einer SbS_4 -Gruppe zugeordnet werden, welche schwache Wechselwirkungen zu weiteren S-Atomen hat. Die Resonanzen 289 cm^{-1} , 243 cm^{-1} und 219 cm^{-1} sind nicht eindeutig bar.

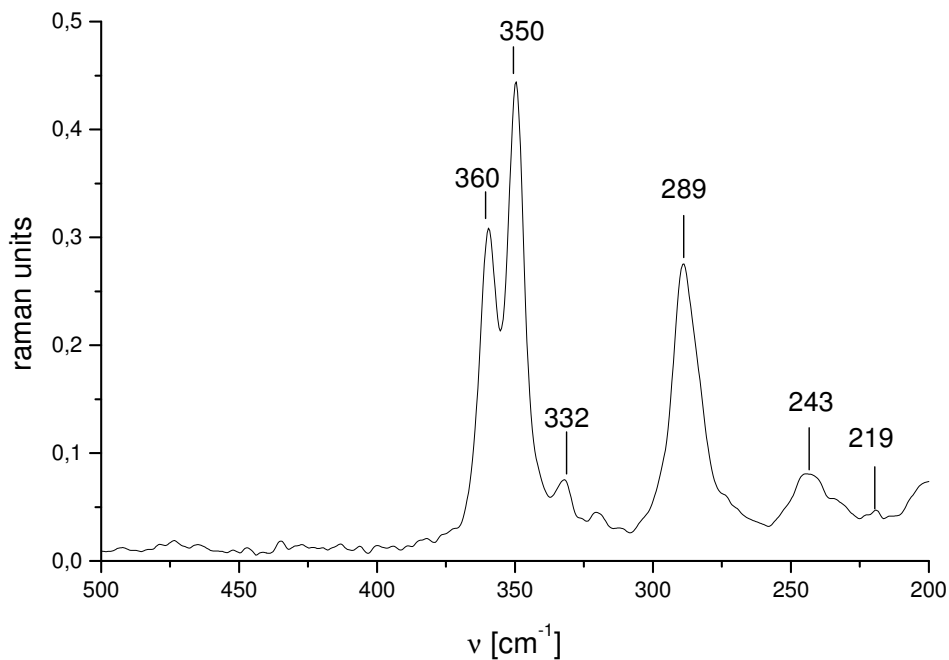


Abb. 4.5.1: Raman-Spektrum von $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$.

4.5.2.1.2 UV/VIS–Spektroskopie

Die Bestimmung der optischen Bandlücke nach Kubelka–Munk (Abb. 4.5.2) ergab für $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$ einen Wert von 2.59 eV. Dies entspricht einer Wellenlänge von 478.71 nm.

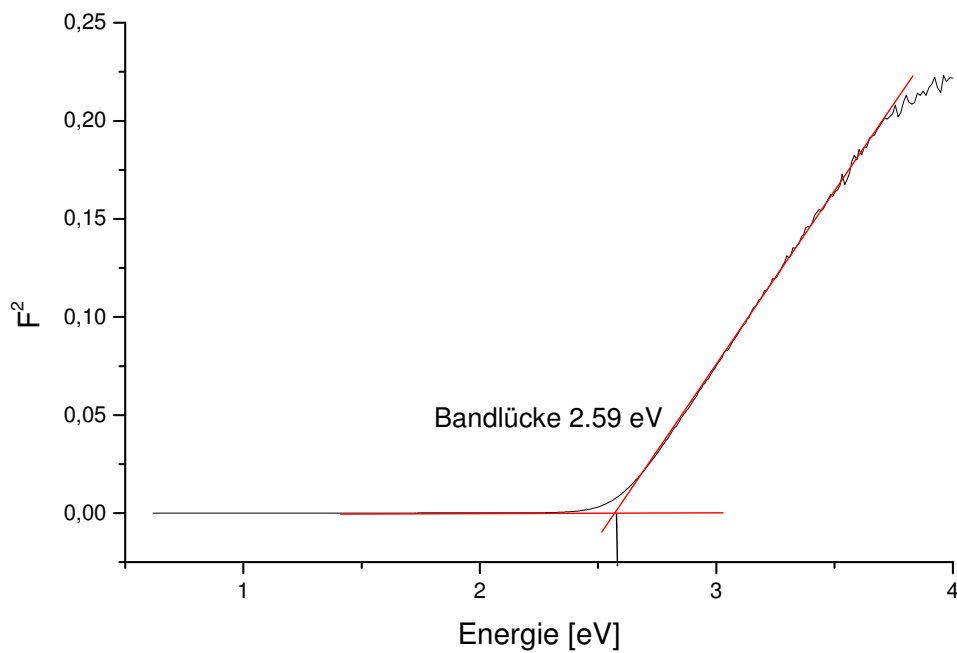


Abb. 4.5.2: Kubelka–Munk–Auftragung zur Ermittlung der optischen Bandlücke von $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$.

4.5.2.1.3 EDX/SEM

$\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$ kristallisiert in Form gelber Polyeder. In Abb. 4.5.3. ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme zusammengewachsener Kristalle von $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$ abgebildet.

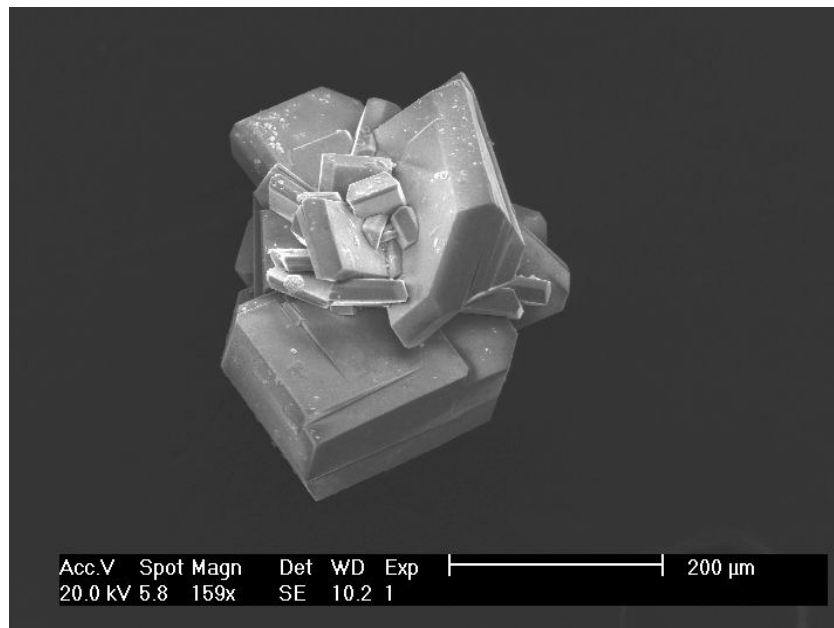


Abb. 4.5.3: SEM–Aufnahme eines Kristallkonglomerats von $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$.

4.5.2.2 Thermische Untersuchungen

Die thermischen Untersuchungen wurden unter Argonatmosphäre (75 mL/min) mit einer Heizrate von 4 K/min bis 500 °C durchgeführt (Abb. 4.5.4). In der DTA-Kurve tritt ein endothermes Ereignis mit einer Onset-Temperatur von 282 °C und einer Peak-Temperatur von 286 °C auf. Der damit einhergehende Massenverlust beträgt 15.4 %. Die Emission eines Moleküls 1,3-Diaminopentan führt zu einem theoretischen Massenverlust von 16.6 %, was relativ gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt. Im Pulverdiffraktogramm des Abbauproduktes sind Sb_2S_3 und MnS identifizierbar.

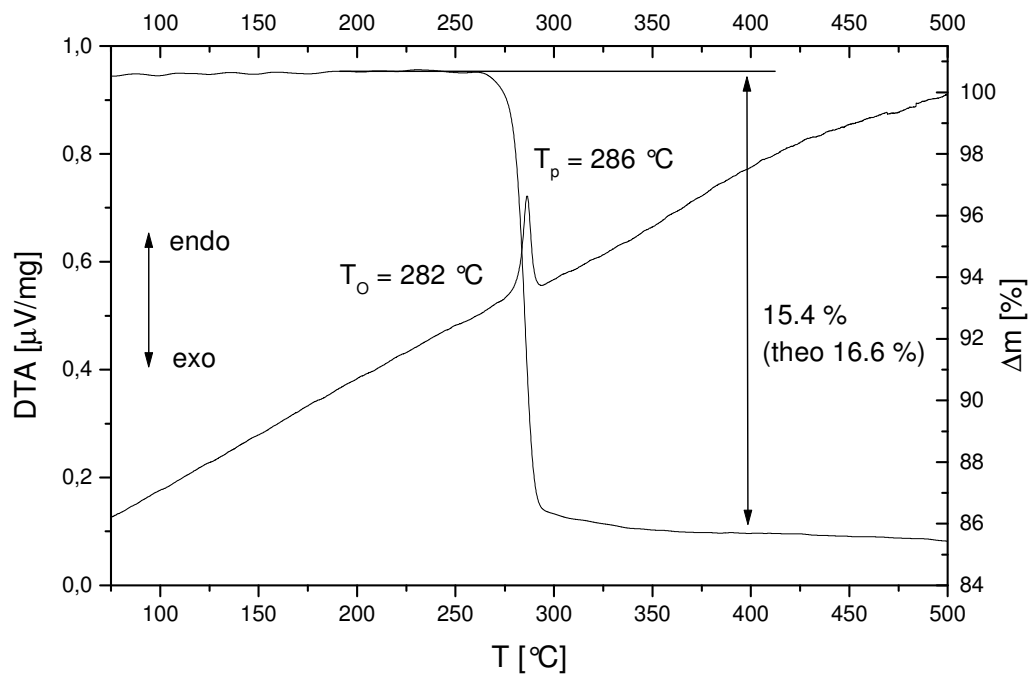


Abb. 4.5.4: Thermischer Abbau von $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$.

4.5.2.3 Pulverdiffraktometrie

In Abb. 4.5.5 ist das gemessene und das berechnete Pulverdiffraktogramm dargestellt. Der Vergleich zeigt eine volle Übereinstimmung der Reflexlagen und eine gute Übereinstimmung der Intensitätsverhältnisse.

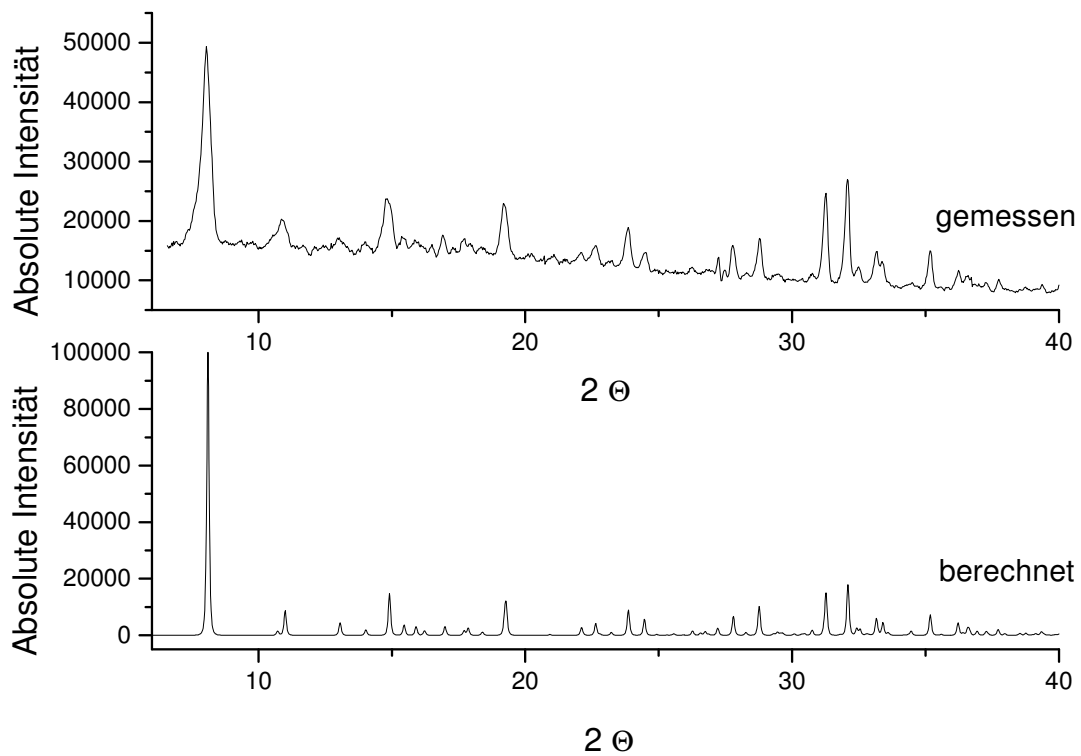


Abb. 4.5.5: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$.

5. Thiostannate

5.1. Bekannte Thiostannat-Netzwerke

Zinn kann in sulfidischer Umgebung primäre Baueinheiten mit den Koordinationszahlen vier, fünf oder sechs ausbilden [20]. Die tetraedrischen, trigonal-bipyramidalen oder oktaedrischen Koordinationspolyeder können zu einer Vielzahl unterschiedlich dimensionaler Netzwerke verknüpft werden [115]. Neben Thiostannaten mit Netzwerkstrukturen sind viele Verbindungen mit isolierten $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Anionen bekannt [116–123]. Diesen Verbindungen mit isolierten Anionen sind mit anorganischen, organischen und komplexen Kationen bekannt und bilden wohl die häufigste Verbindungsklasse der Thiostannate.

Bisher sind, ähnlich wie bei den Thioantimonaten, nur wenige Thiostannate mit dreidimensionalen Netzwerken beschrieben worden [115]. Bei den lamellaren Thiostannaten unterscheidet man zwei Strukturtypen: R-SnS-1 mit Anionenschichten der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ und R-SnS-3 mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{R}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Als ladungskompensierende Kationen (R) dienen protonierte Amine oder Tetraalkylammoniumionen sowie Alkalimetall-Ionen [124–129]. In diesen Verbindungen sind $[\text{Sn}_3\text{S}_4]$ -Halbwürfel, welche über $\text{Sn}(\mu\text{-S})_2\text{Sn}$ -Bindungen kondensiert (Abb. 5.1.1). Die ladungskompensierenden Kationen sind über schwache Wasserstoff-Brückenbindungen an die Anionenschichten gebunden und befinden sich zwischen den Schichten oberhalb und unterhalb der gebildeten Poren.

Ähnlich wie bei den Thioantimonaten haben die Größe und die Form der Kationen Einfluss auf den Schichtabstand und damit auch auf die Eigenschaften der Thiostannate [124,130]. Es gibt Hinweise aus in-situ-Untersuchungen, dass diese Gerüststrukturen aus einer dimeren Vorstufe $[\text{Sn}_3\text{S}_6]^{4-}$ gebildet werden [128] und dieser Aufbau ist wahrscheinlich pH-Wert abhängig [131]. Des Weiteren wurde eine weitere Phase mit schichtartigem Aufbau der Zusammensetzung $[\text{Sn}_5\text{S}_{12}]^{4-}$ als Intermediat identifiziert [132].

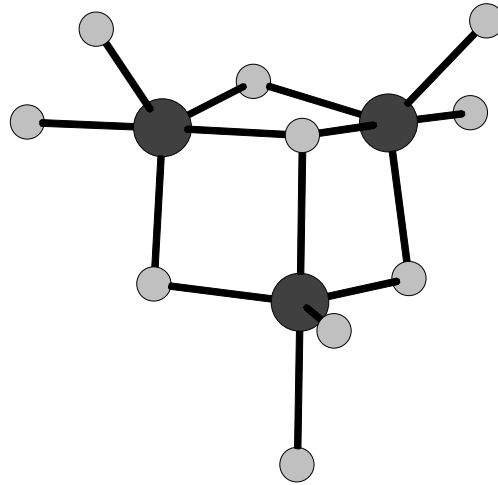


Abb. 5.1.1: $[\text{Sn}_3\text{S}_4]$ -Halbwürfel gebildet aus drei SnS_5 -Bipyramiden.

Die Zinnatome sind trigonal-bipyramidal umgeben. Zwölf SnS_5 -Polyeder bilden im R-SnS-1 Strukturtyp hexagonale Ringe, welche zu Schichten kondensiert sind (Abb. 5.1.2).

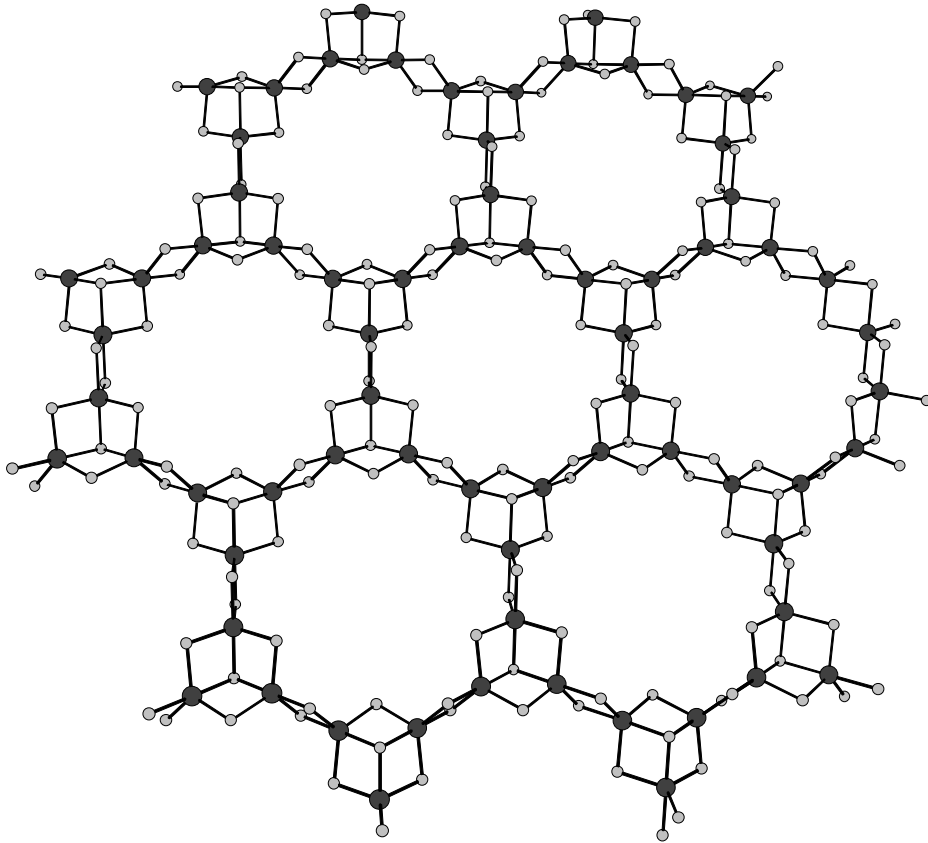


Abb. 5.1.2: Hexagonale Poren im R-SnS-1-Strukturtyp (Blick entlang [001]).

Die Porengröße der 24-gliedrigen Ringe beträgt ca. 10 Å. Neben den Vertretern mit hexagonalen Poren wurden auch Strukturen vom R-SnS-1-Typ mit annähernd elliptischen Poren beschrieben.

Mit sehr großen Kationen entstehen Verbindungen des Typs R-Sn-S-3. Hierbei handelt es sich um Schichtverbindungen, in denen Sn₃S₄-Halbwürfel und SnS₄-Tetramer abwechselnd zu 32-gliedrigen Ringen kondensiert sind. Diese weisen ellipsoidale Form mit Durchmessern von 15 · 13 Å auf (Abb. 5.1.3) [126,127].

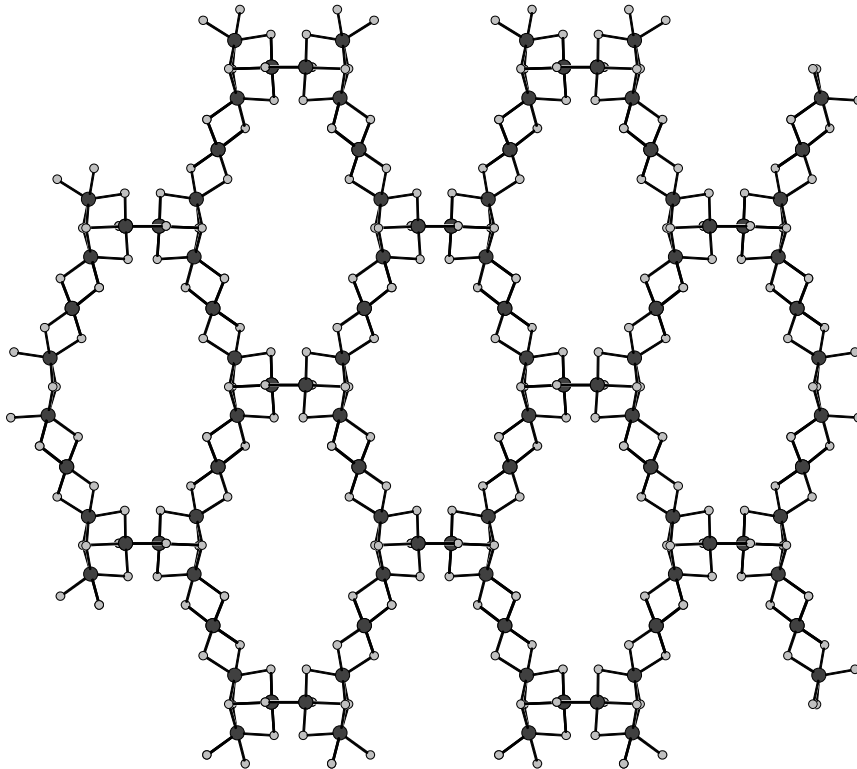


Abb. 5.1.3: Ellipsoidale Poren im R-SnS-3-Strukturtyp (Blick entlang [001]).

Ein weiterer häufiger Strukturtyp stellt das isolierte $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anion dar (Abb. 5.1.4.), welches durch Kantenverknüpfung zweier SnS_4 -Tetraeder gebildet wird.

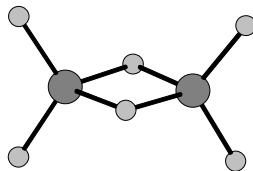


Abb. 5.1.4: isoliertes $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anion.

Oberflächensensitive Untersuchungen von Thiostannaten der Sn-S-n-Typen ergaben, dass die dehydratisierten Formen in der Lage sind reversibel Wasser oder Schwefelwasserstoff zu adsorbieren. Einige Oberflächen unterscheiden bei der Adsorption zwischen Argon und Kohlendioxid, obwohl die Differenz der Radien weniger als 0.1 Å beträgt. Mikroporöse Thiostannate sind in der Regel Halbleiter und durch die Adsorption/Desorption von Molekülen wird die elektronische Struktur verändert, so dass z.B. neuartige Transistoren entwickelt werden könnten [133]. Die Atmosphäre bzw. die Luftfeuchtigkeit beeinflussen nachweislich die Struktur und

durch Wasser-Adsorption wird der Schichtabstand der Anionenschichten verändert. Die Adsorption verschiedener Gast-Moleküle wird nicht nur durch deren Größe und dem vorhandenen Hohlraum, sondern auch durch die Adsorptionseigenschaften der Substanz selbst kontrolliert [134]. Für Anwendungen ähnlich den Zeolithen muss das vorhandene Templat aus den Poren entfernt werden, ohne dass die Gerüststruktur hierbei zerstört wird [135].

Untersuchungen der thermischen Eigenschaften von Thiostannaten(IV) ergaben gegenüber den Zeolithen einen deutlich eingeschränkten Stabilitätsbereich [127].

Untersuchungen des Systems TEA-SnS-1 (TEA = Tetraethylammonium) ergaben, dass bereits bei 80 °C physisorbiertes Wasser desorbiert wird [136]. Bei Temperaturen oberhalb von 200 °C reagieren chemisorbiertes Wasser und Templatkationen mit den Anionenschichten. Hierbei erfolgt eine Reorganisation der Struktur, es entstehen Berndtitschichten (SnS_2), welche eine hohe Dichte aufweisen. Zwischen 400 und 600 °C wird aus Berndtit anschließend Herzenbergit (SnS) und Ottemannit (Sn_2S_3) gebildet [3], d.h. Sn(IV) wird zu Sn(II) reduziert. Bei Temperaturen oberhalb von 600 °C wird nur Herzenbergit (SnS) und abhängig vom Abbaumedium gegebenenfalls noch Cassiterit SnO_2 (bei Luftzutritt) beobachtet [136]. Mit TMA-SnS-1 (TMA = Tetramethylammonium) wurden Kationaustauschversuche durchgeführt. Dabei können zwei Tetramethylammonium-Kationen, die zum Ladungsausgleich die Poren der Struktur besetzen, gegen Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallkationen ausgetauscht werden, was mit einer Verkleinerung der Schichtabstände einhergeht [125].

5.2. Bis(2-aminoethylammonium)(ethylendiammonium)- Sn_2S_6 [137]

Die Kristallstruktur von $(\text{enH})_2(\text{enH}_2)\text{Sn}_2\text{S}_6$ ist ein weiteres Beispiel für die hohe Flexibilität von Strukturen mit diskreten $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen. In der Literatur sind Verbindungen mit organischen Kationen wie $(\text{CHAH})_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ [122], $(\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4)[\text{Sn}_2\text{S}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [123], $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_4[\text{Sn}_2\text{S}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [120] und $(\text{enH})_4[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ [121], Verbindungen mit Übergangsmetallkomplexen als Kationen wie z.B. $[\text{Ni}(1,2\text{-dap})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$, $[\text{Ni}(\text{tren})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$, $[\text{Co}(\text{tren})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ [119] und $[(\text{C}_{12}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_2)[\text{Sn}_2\text{S}_6]][[\text{M}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$) [116] bekannt. In der Publikation „**Bis(2-aminoethylammonium) (ethylendiammonium)(di- μ -sulfido $\kappa^2\text{S} : \text{S}$)bis[dithiostannate(IV)]**“ [137] wird die Verbindung $(\text{enH})_2(\text{enH}_2)[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ vorgestellt.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen, zwei kristallographisch unabhängige einfachprotonierte 2-Aminoethylammonium-Ionen und zweifach protonierte Ethylendiammonium-Ionen. Die zweifach protonierten Ethyldiammonium-Ionen liegen auf Inversionszentren, während die einfach protonierten Ethylammonium-Ionen und das $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anion auf allgemeinen Lagen positioniert sind. Das $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anion wird aus zwei kantenverknüpften SnS_4 -Tetraedern gebildet.

Die terminalen Sn-S-Bindungen sind mit Werten zwischen 2.3337(9) und 2.3509(8) Å leicht verkürzt gegenüber den verbrückenden Sn-S-Bindungen mit Bindungslängen zwischen 2.440(9) und 2.486(8) Å. Die S-Sn-S-Winkel im Sn_2S_2 -Ring sind mit $93.46(3)^\circ$ und $94.34(3)^\circ$ deutlich kleiner als die terminalen S-Sn-S-Winkel ($106.50(3)^\circ$ bis $117.06(3)^\circ$). Die geometrischen Parameter sind vergleichbar mit denen anderer Sn_2S_6 -Verbindungen. Die Orientierung der protonierten Amine relativ zu den Anionen weist auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die beiden monoprotinierten 2-Aminoethylammonium-Moleküle bilden ein Dimer, wobei die Ammoniumgruppe des einen Moleküls via Wasserstoffbrückenbindung mit der nicht protonierten Aminogruppe des zweiten Moleküls verbunden ist. Die S...H-Kontakte zwischen den terminalen S-Atomen und den Amino- bzw. Ammonium-Gruppen liegen im Bereich von 2.40 bis 2.83 Å.

5.2.1. Bis(2-aminoethylammonium) (ethylenediammonium)(di- μ -sulfido- κ^2 S:S) bis [dithiostannate(IV)] [137]

electronic reprint

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

**Bis(2-aminoethylammonium) (ethylenediammonium)
(di- μ -sulfido- κ^2 S:S)bis[dithiostannate(IV)]**

Angela Puls, Christian Näther and Wolfgang Bensch

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

metal-organic papers

Acta Crystallographica Section E
Structure Reports
Online

ISSN 1600-5368

Angela Puls, Christian Näther
and Wolfgang Bensch*

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

Correspondence e-mail:
cnaether@ac.uni-kiel.de

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 170$ K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005$ Å
 R factor = 0.029
 wR factor = 0.076
Data-to-parameter ratio = 25.9

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

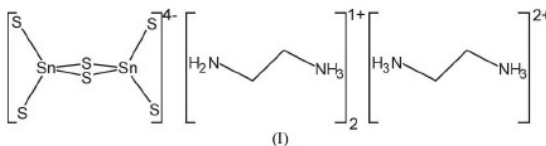
Bis(2-aminoethylammonium) (ethylene- diammonium) (di- μ -sulfido- κ^2 S:S)bis- [dithiostannate(IV)]

The crystal structure of the title compound, $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_2)_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$, consists of discrete $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ anions and mono- as well as diprotonated ethylenediamine molecules. The anion and the monoprotinated cation occupy general positions, whereas the dications are located on centres of inversion. In the crystal structure, the anions and cations are connected *via* $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds.

Received 4 April 2005
Accepted 7 April 2005
Online 16 April 2005

Comment

In the last few years, several compounds containing the $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ anion have been reported. Examples with protonated organic amines as counterions are $(\text{CHAH})_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ (CHA is cyclohexylamine; Jiang *et al.*, 1998), $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_4[\text{Sn}_2\text{S}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Li *et al.*, 1997), $(\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4)_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Näther *et al.*, 2003) and $(\text{enH})_4[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ (en = ethylenediamine) (Dehnen & Zimmermann, 2002). There are also some compounds containing transition metal complexes as charge-compensating cations, *e.g.* $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$, $[\text{Ni}(\text{dap})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dap is 1,2-diaminopropane), $[\text{Co}(\text{tren})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ [tren is tris(2-aminoethyl)amine] and $[\text{Ni}(\text{tren})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ (Behrens *et al.*, 2003), and $\text{C}_{12}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_2[\text{S}_6\text{Sn}_2][M(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ (M is Mn, Co or Zn; Jia *et al.*, 2004). Many of these compounds were prepared under solvothermal conditions. We are interested in the syntheses, structures and properties of thiostannates containing protonated organic amines. We now report the synthesis and crystal structure of the title novel thiostannate, (I), prepared under solvothermal conditions.



The asymmetric unit of (I) consists of one crystallographically independent $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ anion, two crystallographically independent monoprotinated ethylenediamine ions and half each of two crystallographically independent diprotonated ethylenediammonium dications (Fig. 1). The two diprotonated cations are each located on centres of inversion, whereas the $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ anion and the two monoprotinated cations occupy general positions. The $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ anions are formed by two edge-sharing SnS_4 tetrahedra.

The $\text{Sn}-\text{S}$ distances to the terminal S atoms range from 2.3337 (9) to 2.3509 (8) Å, shorter than the $\text{Sn}-\text{S}$ bond lengths to the bridging S atoms [2.4409 (9)–2.4868 (8) Å]

© 2005 International Union of Crystallography
Printed in Great Britain – all rights reserved

metal-organic papers

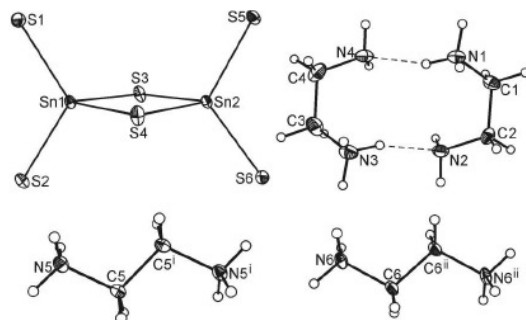


Figure 1

The structure of (I), with the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. Hydrogen bonds are indicated by dashed lines. [Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+1, -z+2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.]

(Table 1). The S—Sn—S angles in the Sn_2S_2 ring [93.46 (3) and 94.34 (3)°] are smaller than those to the terminal S atoms [106.50 (3)—117.06 (3)°]. The geometric parameters found in the $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ anion are comparable with those in other thiostannates (Behrens *et al.*, 2003).

Between the anions and cations, N—H...S hydrogen bonds are found (Fig. 2). The N...S distances are in the range 3.228 (3)—3.683 (3) Å and the H...S distances are between 2.40 and 2.83 Å; the N—H...S angles range from 147 to 174°. The two monoprotonated cations are also connected *via* N—H...N hydrogen bonds into dimers (Fig. 1). The two diprotonated cations are each. In these dimers, each of the cations acts as a hydrogen-bond donor and acceptor. The N...N distances are 2.833 (4) and 2.849 (5) Å, the H...N distances are 1.95 and 1.97 Å, and the N—H...N angles are both 162°. We note that a thiostannate with four monoprotonated ethylenediamine molecules has been obtained using a room-temperature solvent route (Dehnen & Zimmermann, 2002).

Experimental

The title compound was prepared by the reaction of elemental Sn (275.4 mg) and S (48.2 mg) in a 20% solution of ethylenediamine in methanol (3.75 ml), in a Teflon-lined steel autoclave under solvothermal conditions. The reaction mixture was heated for 3 d at 433 K, tempered for 12 h at 363 K and cooled. The product was washed with water and ethanol (yield 10%, based on Sn) and was contaminated with large amounts of SnS_2 .

Crystal data

$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_2)_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$
 $M_r = 614.08$
 Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 8.7638$ (7) Å
 $b = 10.729$ (1) Å
 $c = 12.222$ (1) Å
 $\alpha = 74.85$ (1)°
 $\beta = 73.00$ (1)°
 $\gamma = 88.98$ (1)°
 $V = 1058.54$ (16) Å³

$Z = 2$
 $D_x = 1.927$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 8000 reflections
 $\theta = 2.5$ – 28°
 $\mu = 2.95$ mm⁻¹
 $T = 170$ (2) K
 Block, colourless
 $0.09 \times 0.09 \times 0.08$ mm

Data collection

Stoe IPDS-1 diffractometer
 φ scans
 Absorption correction: none
 11 088 measured reflections
 4820 independent reflections
 3926 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.044$
 $\theta_{max} = 28.0^\circ$
 $h = -11 \rightarrow 11$
 $k = -14 \rightarrow 14$
 $l = -16 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.029$
 $wR(F^2) = 0.077$
 $S = 0.97$
 4820 reflections
 186 parameters
 H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0472P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta\rho)_{max} = 0.001$
 $\Delta\rho_{min} = -1.80$ e Å⁻³
 Extinction correction: SHELXL97
 (Sheldrick, 1997)
 Extinction coefficient: 0.0039 (5)

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

Sn1—S2	2.3337 (9)	Sn2—S5	2.3434 (9)
Sn1—S1	2.3474 (8)	Sn2—S6	2.3509 (8)
Sn1—S3	2.4549 (9)	Sn2—S4	2.4409 (9)
Sn1—S4	2.4868 (8)	Sn2—S3	2.4659 (8)
S2—Sn1—S1	117.06 (3)	S5—Sn2—S4	113.84 (3)
S2—Sn1—S3	111.51 (3)	S6—Sn2—S4	112.12 (3)
S1—Sn1—S3	112.48 (3)	S5—Sn2—S3	106.50 (3)
S2—Sn1—S4	109.00 (3)	S6—Sn2—S3	113.35 (3)
S1—Sn1—S4	110.79 (3)	S4—Sn2—S3	94.34 (3)
S3—Sn1—S4	93.46 (3)	Sn1—S3—Sn2	86.14 (3)
S5—Sn2—S6	114.80 (3)	Sn2—S4—Sn1	85.98 (3)

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1N1...N4	0.91	1.95	2.833 (4)	162
N1—H2N1...S2 ⁱ	0.91	2.40	3.228 (3)	151
N1—H3N1...S5	0.91	2.49	3.390 (3)	168
N2—H1N2...S6 ⁱⁱ	0.91	2.65	3.477 (3)	152
N2—H2N2...S1 ⁱⁱⁱ	0.91	2.83	3.683 (3)	157
N3—H1N3...N2	0.91	1.97	2.849 (5)	162
N3—H2N3...S5 ^{iv}	0.91	2.36	3.271 (3)	174
N3—H3N3...S6	0.91	2.55	3.436 (4)	164
N4—H1N4...S1 ^v	0.91	2.68	3.523 (3)	155
N4—H2N4...S2 ^{vi}	0.91	2.72	3.533 (3)	150
N5—H1N5...S2 ^{vii}	0.91	2.41	3.263 (3)	157
N5—H2N5...S1 ^{viii}	0.91	2.44	3.303 (3)	159
N5—H3N5...S6 ^{ix}	0.91	2.35	3.260 (3)	174
N6—H1N6...S5	0.91	2.40	3.293 (3)	167
N6—H2N6...S6 ^x	0.91	2.60	3.399 (3)	147
N6—H3N6...S1 ^{xi}	0.91	2.35	3.250 (3)	173

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x, -y, -z+1$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $x, y, z+1$; (vi) $x+1, y, z+1$; (vii) $-x, -y+1, -z+1$.

All H atoms were located in difference maps. C-bound H atoms were positioned with idealized geometry, with C—H = 0.99 Å, and refined with fixed isotropic displacement parameters [$U_{iso}(\text{H}) = 1.2U_{eq}(\text{C})$] using a riding model. The positions of the N-bound H atoms of the tertiary amino group were idealized with N—H distances of 0.91 Å, and they were then refined as rigid groups allowed to rotate but not tip, with $U_{iso}(\text{H}) = 1.5U_{eq}(\text{N})$. N-bound H atoms of the secondary amino groups were located in difference maps, and they were refined as riding with N—H 0.91 Å and $U_{iso}(\text{H})$

metal-organic papers

$= 1.2U_{eq}(N)$. The deepest hole in the difference map is $-1.80 e/\text{\AA}^3$, located 0.78 \AA from Sn2.

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

This work was supported by the State of Schleswig-Holstein.

References

- Behrens, M., Scherb, S., Näther, C. & Bensch, W. (2003). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1367–1373.
- Bruker (1998) *SHELXTL*. Version 5.10. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dehnen, S. & Zimmermann, C. (2002). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 2463–2469.
- Jiang, T., Lough, A., Ozin, G. A. & Bedard, R. L. (1998). *J. Mater. Chem.* **8**, 733–741.
- Li, J., Marler, B., Kessler, H., Soulard, M. & Kallus, S. (1997). *Inorg. Chem.* **36**, 4697–4701.
- Jia, D. X., Zhang, Y., Dai, J., Zhu, Q. Y. & Gu, X. M. (2004). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 313–318.

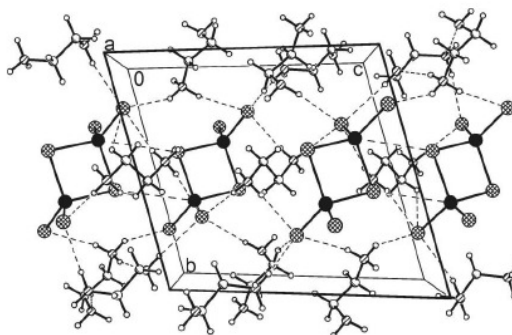


Figure 2
The crystal structure of (I), viewed in the direction of the crystallographic *a* axis. Hydrogen bonds are shown as dashed lines.

- Näther, C., Scherb, S. & Bensch, W. (2003). *Acta Cryst. E* **59**, m280–m282.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (1998). *IPDS*. Version 2.89. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

5.2.3 Weitere Ergebnisse

5.2.3.1 EDX/SEM

Das Ergebnis der EDX-Analyse ist in Tabelle 5.2.1 zusammengefasst.

	S [At%]	S [Gew%]	Sn [At%]	Sn [Gew%]
gemessen	73.90	43.34	26.10	56.66
berechnet	75.00	44.34	25.00	55.27

Tab.5.2.1: Vergleich zwischen EDX-Analyse und theoretisch berechnetem Schwefel/Zinn-Verhältnis für $(enH)_2(enH_2)Sn_2S_6$.

Es wird eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den theoretisch berechneten Werten gefunden.

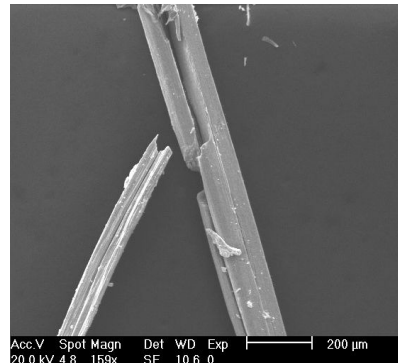
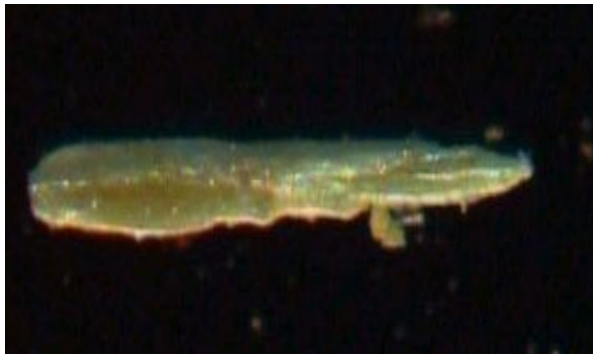


Abb. 5.2.1: Lichtmikroskopische Aufnahme (links) eines Kristalls von $(enH)_2(enH_2)Sn_2S_6$ (deutlich ist die starke Verunreinigung der Oberfläche mit anhaftendem SnS_2 (gelb) zu erkennen) und SEM-Aufnahme von $(enH)_2(enH_2)Sn_2S_6$ (rechts).

In Abb. 5.2.1 sind eine lichtmikroskopische Aufnahme (links) und eine SEM-Aufnahme (rechts) von Kristallen von $(enH)_2(enH_2)Sn_2S_6$ abgebildet. Deutlich sind die anhaftenden Verunreinigungen zu erkennen.

5.2.3.2 Pulverdiffraktometrie

Ein Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm ist in Abb. 5.2.2 dargestellt. Es sind keine Fremdphasen erkennbar, Reflexlagen und –intensitäten des experimentellen Diffraktogramms stimmen sehr gut mit den berechneten Daten überein.

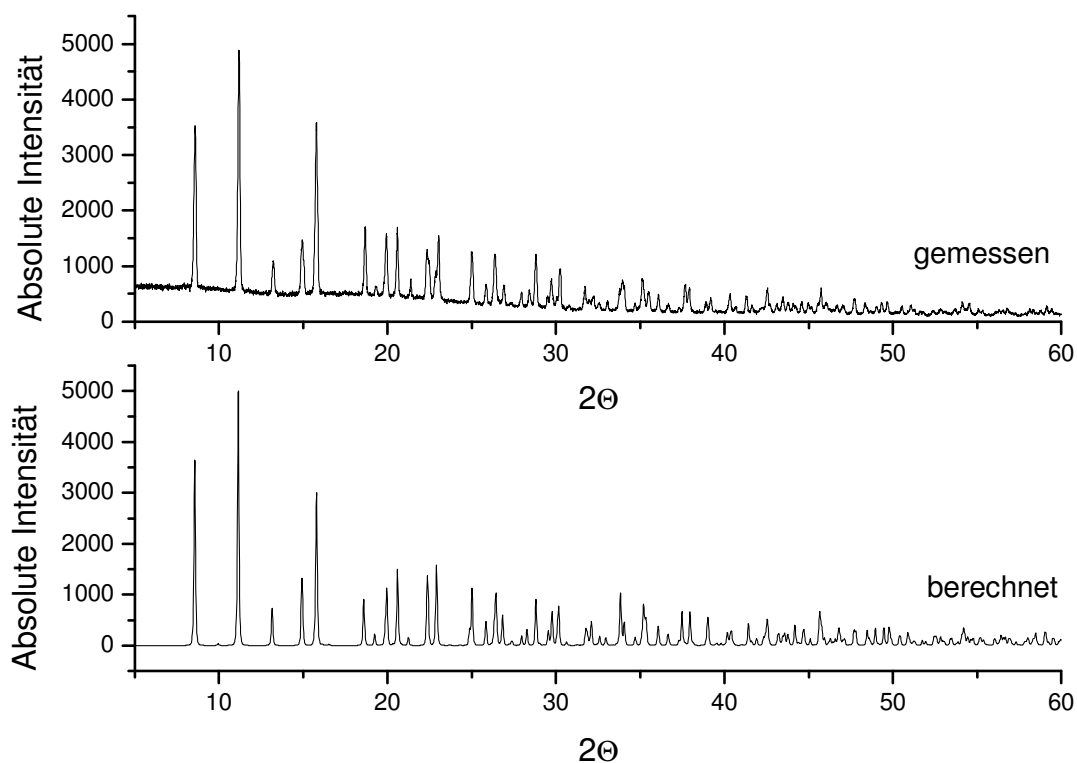


Abb. 5.2.2: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(\text{enH})_2(\text{enH}_2)\text{Sn}_2\text{S}_6$.

5.3 Bis(tris–2–aminoethyl–ammonium)[Sn₃S₇]

5.3.1 Synthese und Struktur von Bis(tris–(2–aminoethyl–ammonium)₂[Sn₃S₇]

Die neue Verbindung Bis(tris–(2–aminoethyl–ammonium)₂[Sn₃S₇] ((trenH)₂[Sn₃S₇]) wurde unter solvothermalen Bedingungen bei der Reaktion von 243.4 mg elementarem Zinn mit 171.6 mg Schwefel in 4 mL Tris–(2–aminoethyl)amin (tren) nach acht Tagen bei 200 °C erhalten. Die farblosen bis schwach gelblichen hexagonalen Plättchen wurden über eine Fritte (Pore 3) abgesaugt und mit dest. Wasser und Ethanol nachgewaschen.

Ausgewählte Daten zur Einkristallstruktur–Lösung und –Verfeinerung sind in Tabelle 5.3.1 zusammengefasst (s. auch Kapitel 7.13).

a /Å	13.2642 (19)	Dichte (calc) [g/cm ³]	1.326
c /Å	19.078 (3)	Diffraktometer	Stoe-IPDS I
α /°	90	2θ-Bereich	4 - 56
β /°	90	Gemessene Reflexe	13533
γ /°	120	Unabhängige Reflexe	1334
V /Å ³	2906.9 (7)	Unabhängige Reflexe mit (F ₀ > 4 σ (F ₀))	1083
Temperatur [K]	180 (2)	Parameter	22
Z	4	ΔF [e/Å ³]	-0.664 / 0.656
μ [mm ⁻¹]	3.07	R1(F ₀ > 4 σ (F ₀))	0.0473
Molgewicht [g/mol]	580.49	wR2(F ₀ > 4 σ (F ₀))	0.1345
Raumgruppe	P6 ₃ /mmc	Goodnes of fit	1.174

Tab.5.3.1: Ausgewählte kristallographische Daten der Einkristallstrukturverfeinerung von (trenH)₂[Sn₃S₇].

Die Struktur von $(\text{trenH})_2[\text{Sn}_3\text{S}_7]$ gehört zur R-SnS-1-Familie. Das $[\text{Sn}_3\text{S}_7]^{2-}$ -Schichtanion wird aus kondensierten SnS_5 -Einheiten, welche zu Halbwürfeln verknüpft sind, gebildet (Abb. 5.3.1).

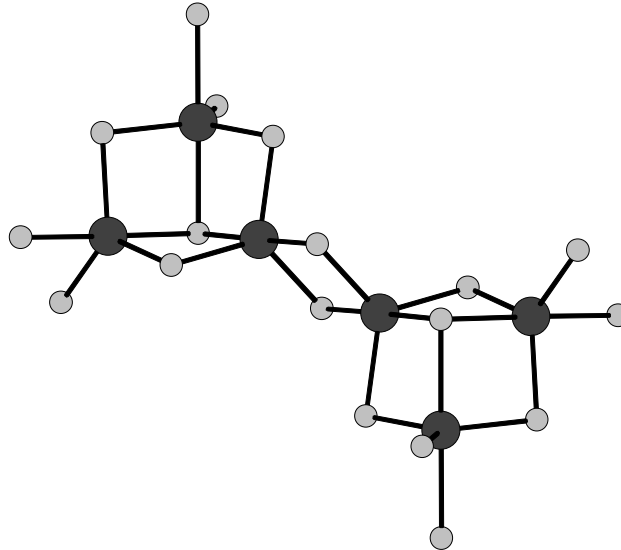


Abb. 5.3.1: Kantenverknüpfte Sn_3S_7 -Halbwürfel. Als weitere SBU entstehen Sn_2S_2 -Ringe.

Die Halbwürfel sind zu $\text{Sn}_{12}\text{S}_{12}$ -Heteroringen verbunden (Abb. 5.3.1). Die Schichten liegen in den (001)-Ebenen (Abb. 5.3.2). Bedingt durch die starke Fehlordnung der Kationen konnten diese nicht lokalisiert werden.

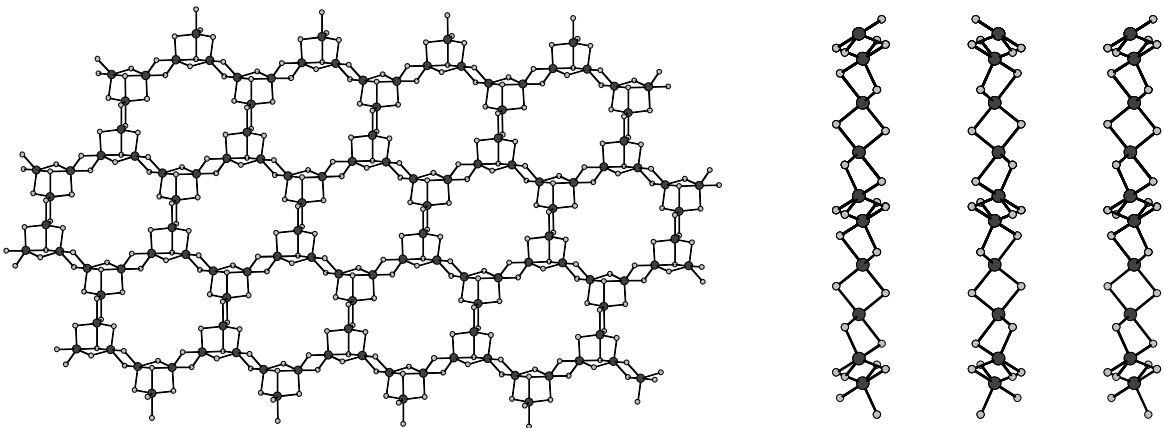


Abb. 5.3.2: Poren in der (001)-Ebene (links) und Anionenschichten senkrecht zu [100] (rechts).

Es ist jedoch zu vermuten, dass sich die Kationen entweder zwischen den Schichten ober- und unterhalb der Poren oder direkt in den Poren befinden.

Mit thermogravimetrischen Untersuchungen und CHNS–Analytik lässt sich aber die Anzahl der Kationen bestimmen (s. Tabelle 5.3.2). Mit PLATON [25] wurde ein freies Volumen von 1975.8 \AA^3 berechnet, was für die Aufnahme von zwei tren–Molekülen zur Verfügung steht. Dies ist ein relativ kleiner Raum, da ein Nicht–Wasserstoff–Atom einen Raumbedarf von etwa 20 \AA^3 benötigt.

	N [Gew%]	C [Gew%]	H [Gew%]	S [Gew%]
gemessen	13.435	16.332	4.375	26.662
berechnet	12.810	16.476	4.379	25.624

Tab.5.3.2: Ergebnisse der CHNS–Analyse

5.3.2 Spektroskopische Untersuchungen

5.3.2.1 Raman-Spektroskopie

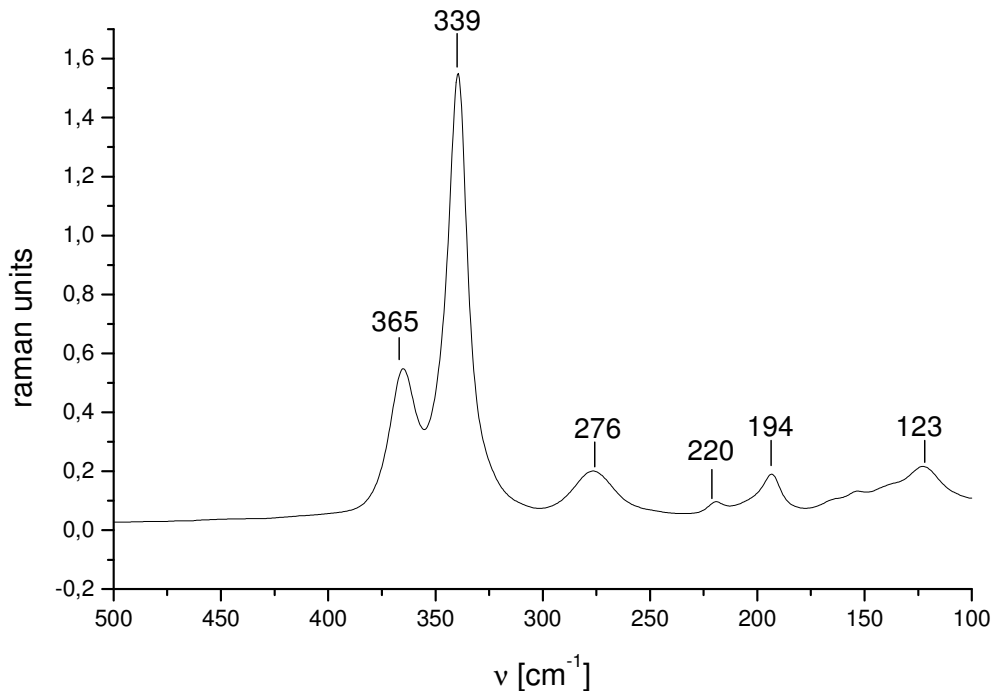


Abb. 5.3.3: Raman-Spektrum von (trenH)₂Sn₃S₇

Die im Raman-Spektrum (Abb. 5.3.3) auftretenden Sn-S-Schwingungen werden im Bereich von 400 bis 100 Wellenzahlen gefunden. Das Spektrum von (trenH)₂[Sn₃S₇] weist gute Übereinstimmung mit denen von R-SnS-1-Verbindungen mit R = Cs, TEA auf [125,136]. Die Resonanzen bei 364,5, 339,5 und 276,7 cm⁻¹ sind den trigonal-bipyramidal koordinierten SnS₅-Einheiten zuzuordnen. Bei 364,5 cm⁻¹ liegt die Sn-S_{terminal}- und bei 339,5 cm⁻¹ Sn-S_{bridging}-Schwingung. Die Bande bei 276,7 cm⁻¹ gehört zu einer Sn₂S₂-Ringschwingung. Unterhalb von 200 cm⁻¹ treten Deformationsschwingungen auf. Die Absorptionen bei 192,2 und 122,7 cm⁻¹ könnten bereits durch Gitterschwingungen verursacht sein, allerdings liegen in diesem Bereich auch „wagging“- und „twist“-Schwingungen. Eine konkrete Zuordnung ist daher nicht möglich.

5.3.2.2 EDX/SEM

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (Tabelle 5.3.3) stimmt für das Sn:S–Verhältnis sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten überein.

	S [At%]	S [Gew%]	Sn [At%]	Sn [Gew%]
gemessen	70.01	38.67	29.99	61.33
berechnet	70.00	38.63	30.00	61.37

Tab. 5.3.3: Vergleich zwischen EDX–Analyse und theoretisch berechnetem Schwefel/Zinn–Verhältnis

Anhand der elektronenmikroskopischen Untersuchungen lassen sich eine Reihe von Rückschlüssen ziehen. Die Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Substanz mit hexagonaler Geometrie wächst (Abb. 5.3.4a). Die einzelnen Schichten sind nicht homogen angeordnet, sondern gegeneinander verkippt und verdreht (turbostratische Fehlordnung). In den Schichten treten ausgeprägte Defekte auf (Abb. 5.3.4b–d). Bei einer polykristallinen Probe sind an den Kanten bereits einzelne Schichten erkennbar (Abb. 5.3.4b). Diese Defekte werden bei Produkten mit kleineren Templaten wie z.B. Ethylendiamin besonders oft beobachtet. Durch Variation der Synthesebedingungen konnte nicht geklärt werden, ob diese Defekte statistisch oder nur unter bestimmten Synthesebedingungen auftreten. Sowohl bei langen als auch bei kürzeren Reaktionszeiten wurden diese Defekte beobachtet. Die Temperatur scheint auch keinen direkten Einfluss auf die Anzahl, Größe und Dichte dieser Defekte zu haben. In Abb. 5.3.4f ist exemplarisch eine lichtmikroskopische Aufnahme eines hexagonalen $(\text{trenH})_2[\text{Sn}_3\text{S}_7]$ –Kristalls abgebildet.

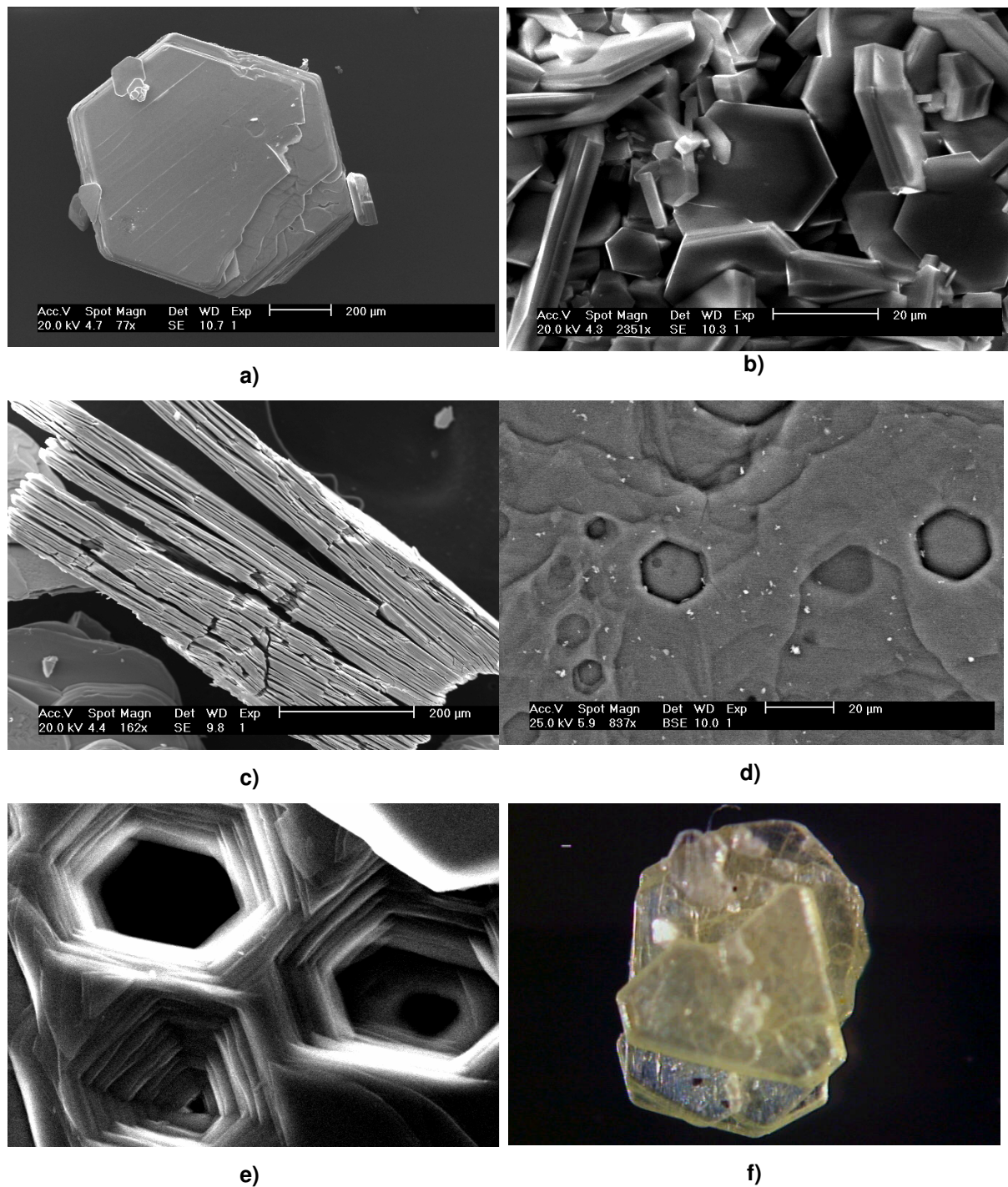


Abb. 5.3.4: a) einzelner Kristall von $(trenH)_2[Sn_3S_7]$; b) polykristalline Probe; c) Aufnahme der Kante eines hexagonalen Kristalls, deutlich sind einzelne Schichten erkennbar; d) Kristalldefekte auf der Oberfläche eines ausgewählten Kristalls; e) Nahaufnahme einiger Defekte bei einem mit Ethylendiamin synthetisierten Kristall; f) lichtmikroskopische Aufnahme von $(trenH)_2[Sn_3S_7]$.

5.3.3 Thermische Untersuchungen

Aus dem thermischen Abbau–Verhalten können weitere Rückschlüsse über die korrekte Zusammensetzung gewonnen werden. Die DTA/TG–Messung wurde unter Stickstoff mit einer Heizrate von 1 K/min bis 1000 °C durchgeführt (Abb. 5.3.5).

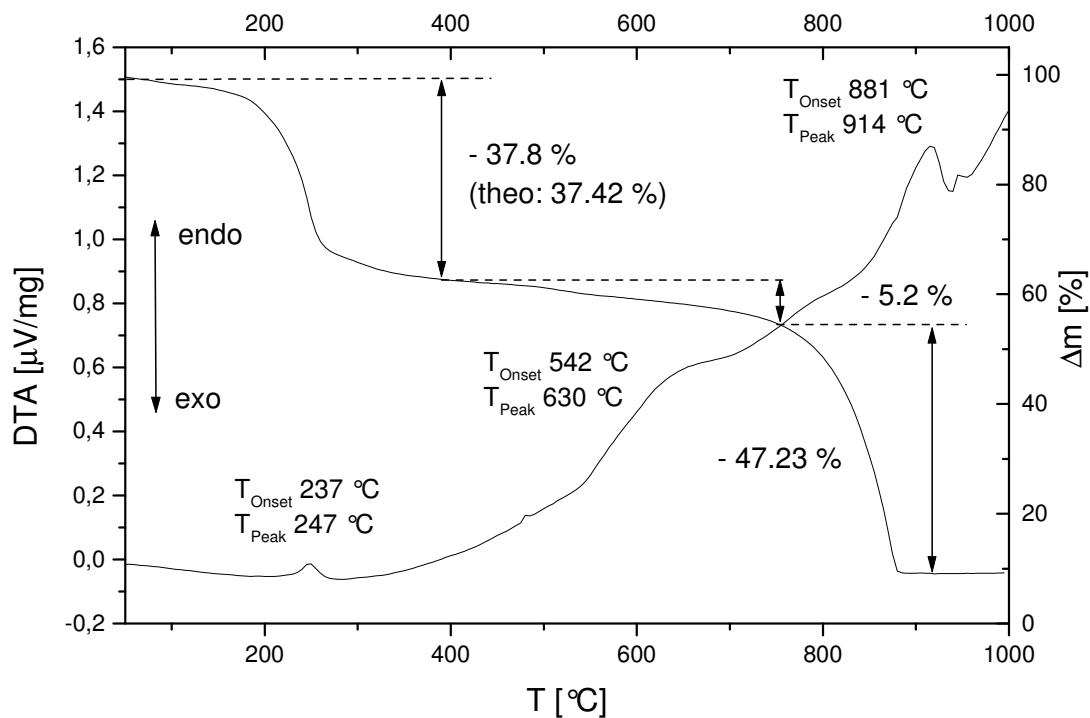


Abb. 5.3.5: DTA/TG–Kurve von $(trenH)_2[Sn_3S_7]$ bis 1000 °C.

In der DTA/TG–Kurve sind mehrere thermische Abbauschritte erkennbar. Die Onset–Temperatur für den ersten Abbauschritt liegt bei 237 °C, das Peak–Maximum bei 247 °C. Der gemessene Massenverlust beträgt 37.8 %, was mit dem theoretisch erwarteten Massenabbau von 37.4 % gut übereinstimmt.

Bis 754 °C tritt ein stetiger weiterer Massenabbau auf. Ein weiteres endothermes Ereignis mit einer Onset–Temperatur von 542 °C begleitet diesen Massenabbau von etwa 5.2 %. In einem weiteren ausgeprägten Zersetzungsschritt beträgt der Massenverlust 47.23 %. Dem endothermen Ereignis mit einer Onset–Temperatur von 881 °C kann das Schmelzen von SnS (Schmp. 882 °C [20]) zugeordnet werden. Wird die Messung bei 500 °C abgebrochen, hat noch keine vollständige Zersetzung

stattgefunden. Im Pulverdiffraktogramm dieses Abbauproduktes können Reflexe von 4H–Berndtit und SnS sowie Reflexe des Eduktes identifiziert werden (Abb. 5.3.6).

Mit der CHNS–Analyse können noch größere Mengen Kohlenstoff und Stickstoff im thermischen Abbauprodukt nachgewiesen werden.

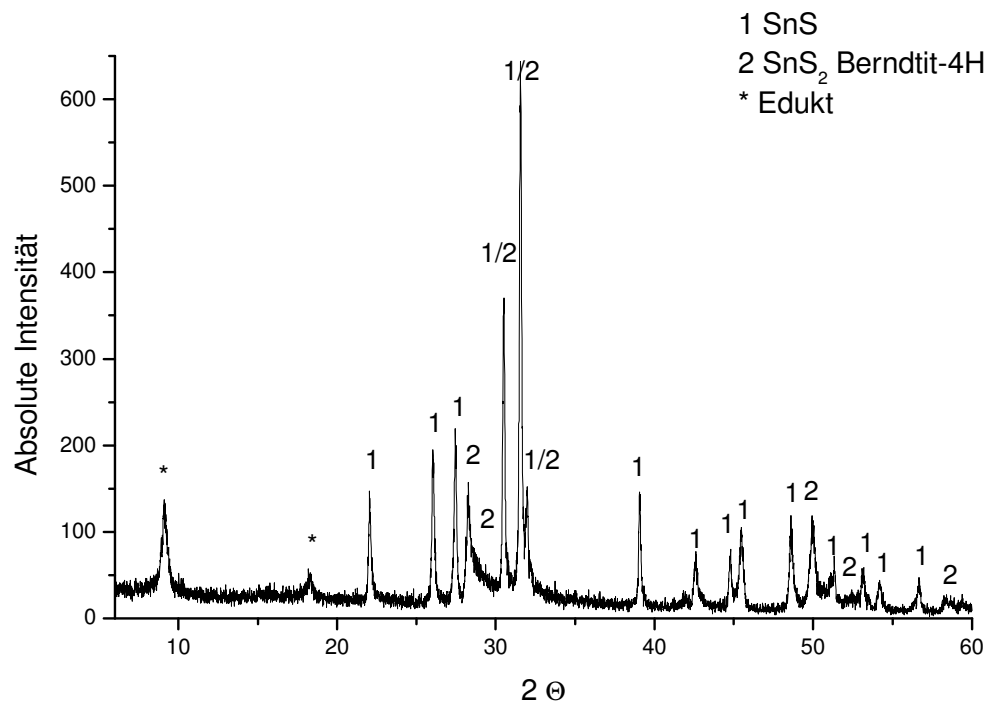


Abb. 5.3.6: Pulverdiffraktogramm des thermischen Abbauproduktes von $(trenH)_2[Sn_3S_7]$.

5.3.4 Pulverdiffraktometrie

In Abb. 5.3.7 sind das gemessene Pulverdiffraktogramm sowie ein aus den Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt.

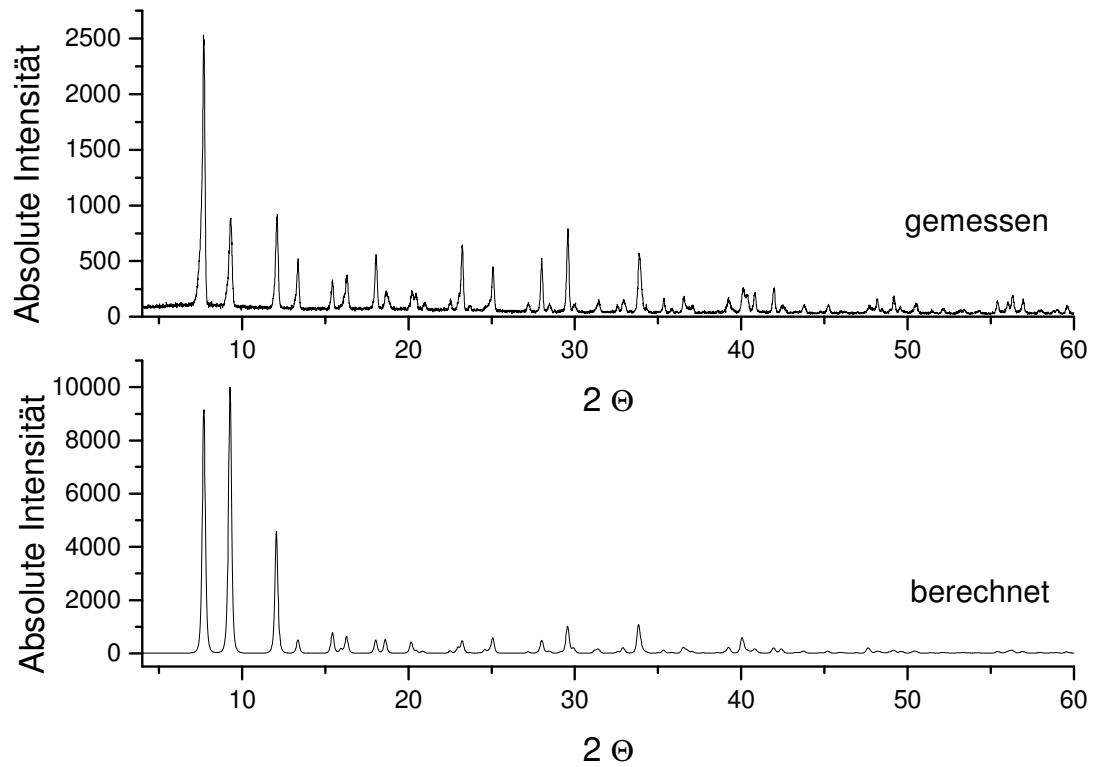


Abb. 5.3.7: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von $(\text{trenH})_2[\text{Sn}_3\text{S}_7]$.

Die Reflexlagen stimmen gut überein, die Intensitätsverhältnisse weisen jedoch Unterschiede auf, die auf Textureffekte zurückzuführen sind.

5.3.5 Kationen–Austauschversuche

Erste Versuche, die organischen Kationen in R–SnS–1–Strukturen gegen Cäsium–Ionen auszutauschen, wurden von Nicole Pienack durchgeführt [138]. Anhand der ersten Ergebnisse wurden Kristalle von $(trenH)_2[Sn_3S_7]$ sieben Tage bei Raumtemperatur mit einer ethanolischen Cs_2CO_3 –Lösung behandelt. Anschließend wurden die Kristalle abgesaugt und ein neues Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Hierbei ist eine deutliche Veränderung des Pulverdiffraktogramms im Vergleich zur Ausgangssubstanz zu erkennen (Abb. 5.3.8), deren konkrete Interpretation ist allerdings schwer, da das Diffraktogramm von schlechter Qualität ist und die Kristalle nicht die für eine Einkristallbestimmung notwendige Qualität aufweisen. Durch CHNS– und EDX–Analytik lässt sich jedoch zumindest nachweisen, dass ein Kationen–Austausch erfolgt ist.

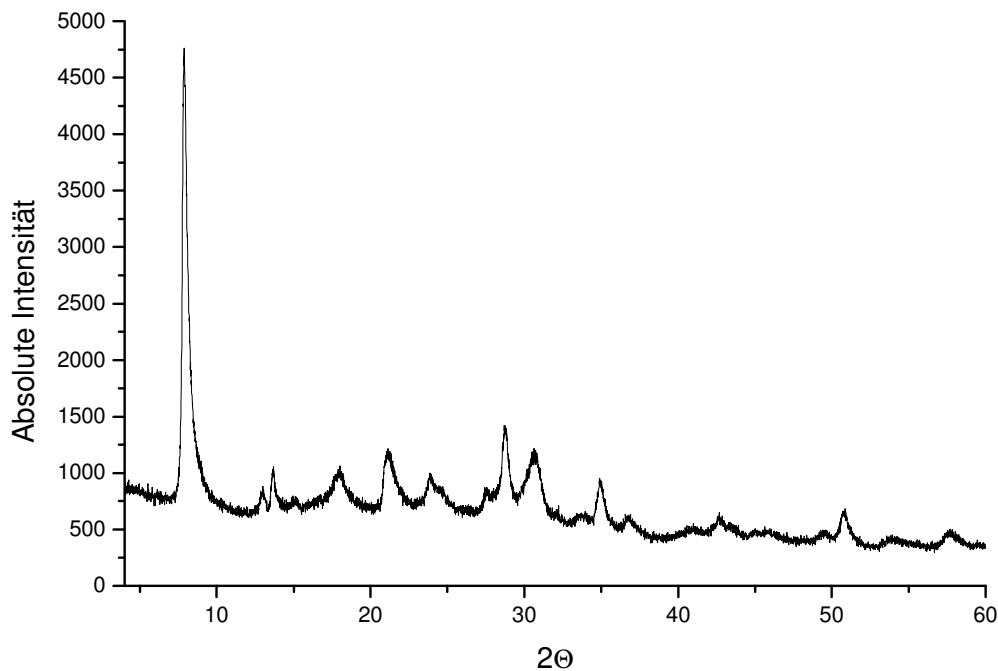


Abb. 5.3.8: Pulverdiffraktogramm nach Kationenaustausch mit Cs_2CO_3 .

Eine Gegenüberstellung der analytischen Ergebnisse ist in den Tabellen 5.3.5 und 5.3.6 zusammengefasst.

	Cs [At%]	Cs [Gew%]	S [At%]	S [Gew%]	Sn [At%]	Sn [Gew%]
gemessen	16.84	31.26	57.12	25.58	26.04	43.16
berechnet	16.67	38.23	58.33	27.63	25.00	34.14

Tab.5.3.5: Vergleich zwischen EDX–Analyse und theoretisch berechnetem Cäsium/Schwefel/Zinn–Verhältnis.

Als Annahme dient, dass beide trenH–Kationen durch Cs⁺–Ionen ausgetauscht werden, was zu einem Verhältnis von Cäsium zu Schwefel zu Zinn von 2 : 7 : 2 führt. Die EDX–Analyse zeigt deutlich, dass ein Kationenaustausch stattgefunden hat. Dieser ist nahezu vollständig, die Verhältnisse stimmen recht gut mit den theoretisch erwarteten Werten überein. Einen Nachweis liefert die CHNS–Analyse, es konnten keine organischen Anteile mehr nachgewiesen werden konnten.

	N [Gew%]	C [Gew%]	H [Gew%]	S [Gew%]
gemessen	0.562	1.126	0.631	23.398
berechnet	0	0	0	27.63

Tab.5.3.6: CHNS–Analyse nach Kationenaustausch mit Cs₂CO₃.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Die Ziele dieser Arbeit bestanden darin, unter solvothermalen Bedingungen neue Thioantimonate und Thiostannate darzustellen und diese mit thermischen, spektroskopischen und röntgenographischen Methoden zu charakterisieren. Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit konnten insgesamt elf neue Thioantimonate und zwei neue Thiostannate dargestellt werden: vier Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{AminH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$, vier Verbindungen mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen mit unterschiedlicher Topologie, $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$, $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{14}]$ mit einer ungewöhnlichen Disulfid-Brücke, $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$, welches im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen dieses Typs in einer orthorhombischen Raumgruppe kristallisiert sowie zwei Thiostannate der Zusammensetzung $(\text{enH})_2(\text{enH}_2)[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ und $(\text{trenH})_2[\text{Sn}_3\text{S}_7]$.

In den Verbindungen $(\text{AminH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ wurden erfolgreich Propylamin, Isopropylamin, Butylamin und Pentylamin als Strukturdirektoren eingesetzt (Kapitel 4.1). Im $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Anion bilden SbS_3 -Pyramiden und SbS_4 -Gruppen die primären Baueinheiten. Die SbS_3 - und SbS_4 -Gruppen sind zu einer Sb_3S_8 -Baueinheit verknüpft. Diese werden von SbS_3 -Pyramiden verbunden, so dass eine Kette aus alternierenden SbS_3 - und Sb_3S_8 -Einheiten entsteht. Benachbarte Ketten sind über ein S-Atom zu Schichten verbunden. Über ein weiteres S-Atom werden Doppelschichten in der *ab*-Ebene ausgebildet, welche entlang [001] gestapelt sind. Die Kationen befinden sich zwischen den Schichten, wobei die Ammonium-Gruppe zur jeweils benachbarten Anionenschicht gerichtet ist, die Alkylreste der Kationen dirigieren den Schichtabstand.

Bei den Verbindungen mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen wurden sehr unterschiedliche Netzwerktopologien gefunden (Kapitel 4.2). Die neuen Thioantimonate $(\text{ipaH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$, $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$, $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ und $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (IV) wurden unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert (*ipa* = Isopropylamin; 1,2-dap = 1,2-Diaminopropan; 1,3-dap = 1,3-Diaminopropan; dien = Diethylentriamin). Die Schicht-Anionen in $(\text{ipaH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ und $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$

sind topologisch sehr ähnlich. Die primären SbS_3^- und SbS_4^- -Baueinheiten bilden als sekundäre Baueinheiten Sb_4S_4^- , Sb_5S_5^- , $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}^-$ und große $\text{Sb}_{18}\text{S}_{18}$ -Ringe mit einem Durchmesser von ca. $11 \cdot 11 \text{ \AA}$. Die Schichten sind entlang der kristallographischen a -Achse gestapelt und es werden Kanäle entlang $[010]$ gebildet. Der Schichtabstand beträgt für $(\text{paH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ 3.43 \AA und 3.52 \AA für $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$. In der Struktur von $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ werden SbS_3^- und SbS_4^- -Einheiten als primäre Baueinheiten gefunden, die zu großen Sb_xS_x^- -Ringen ($x = 8, 13, 14, 19$) verknüpft sind. Der $\text{Sb}_{19}\text{S}_{19}$ -Ring hat Abmessungen von $9.9 \cdot 7.8 \text{ \AA}$. Die zwei Atome dicken Schichten sind senkrecht zur $[001]$ -Richtung gestapelt, es resultieren Kanäle, die ebenfalls parallel zu $[001]$ verlaufen. Der Schichtabstand beträgt 3.68 \AA . In der neuen Verbindung $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ sind SbS_3^- und SbS_4^- -Einheiten zu Sb_2S_2^- , Sb_3S_3^- , Sb_4S_4^- , Sb_8S_8^- und $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Ringen sowie zu Sb_3S_4 -Halbwürfeln verknüpft. Die Abmessungen der $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Ringe betragen $8.7 \cdot 14.6 \text{ \AA}$. Die Schichten zwei Atomlagen dick und stark gewellt mit einem Schichtabstand von 3.54 \AA .

Alle Thioantimonate mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen zeichnen sich durch große Hohlräume aus. Das potentielle freie Volumen reicht von 20.7% für $(1,3\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ bis 35% für $(1,2\text{-dapH})_2[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$.

Das neue Thioantimonat $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}]$ (Kapitel 4.3) wird aus SbS_3^- -Pyramiden aufgebaut, die über Ecken zu Sb_2S_2^- und Sb_3S_3^- -Ringen sowie großen $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Ringe verknüpft sind. Der Durchmesser des 24-gliedrigen Ringes beträgt $6.3 \cdot 8.2 \text{ \AA}$. Die 1,2-Diammoniumpropan-Kationen befinden sich ober- und unterhalb der Poren, die N-S-Abstände deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die Anionenschichten sind in der ac -Ebene angeordnet und senkrecht zu $[010]$ gestapelt (Abb.4.3.1 und 4.3.2). Der Interschichtabstand beträgt 3.6 \AA .

Die Verbindung $(1,2\text{-dapH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{14}]$ ist ein weiteres Beispiel für Thioantimonate mit S-S-Bindungen (Kapitel 4.4). Die Struktur besteht aus vier SbS_3^- -Pyramiden, die Sb_3S_3^- -Ringe in Sesselkonformation bilden, welche über eine weitere SbS_3^- -Einheit zu Ketten entlang $[101]$ verknüpft sind. Je zwei gegenüberliegende Ketten sind über S-S-Bindungen verbrückt, es entstehen 18-gliedrige Ringe der Zusammensetzung Sb_8S_{13} mit einem Durchmesser von $7.8 \cdot 10 \text{ \AA}$. Die 1,2-Diammoniumpropan-Kationen befinden sich in der Ringebene. Werden sekundäre Sb-S-Kontakte

oberhalb von 3.1 Å mit einbezogen, so ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen entlang [101] und [100], welche von Kationen besetzt sind.

Die neue Verbindung $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$ (Kapitel 4.5) besitzt die wesentlichen strukturellen Merkmale der Verbindungsfamilie $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$: zwei unterschiedliche Heterocubaneinheiten, welche durch Verknüpfung der MnS_6^- und MnN_2S_4 -Oktaeder mit den SbS_3 -Einheiten gebildet werden. Die Heterocubaneinheiten sind zu Schichten verknüpft, welche elliptische Poren enthalten. Diese Poren sind zum Teil von Amin-Liganden besetzt, so dass der freie Raum nicht zugänglich ist. Die Schichten sind so übereinander gestapelt, dass Kanäle entlang einer Raumrichtung gebildet werden. In dem Raum zwischen den Schichten befinden sich die aliphatischen Reste der Amin-Liganden. Im Gegensatz zu den anderen Mitgliedern der Verbindungsfamilie $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$ kristallisiert $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$ nicht monoklin, sondern in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcu.

In dem neuen Thiostannat $(\text{enH})_2(\text{enH}_2)[\text{Sn}_2\text{S}_6]$ (Kapitel 5.1) enthält die asymmetrische Einheit zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen, zwei kristallographisch unabhängige einfach protonierte 2-Aminoethylammonium-Ionen und zwei "halbe" zweifach protonierte Ethylendiammonium-Ionen. Die zweifach protonierten Diammonium-Ionen liegen auf Inversionszentren, während die einfach protonierten Ammonium-Ionen und das $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anion kristallographisch unabhängig liegen. Das $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anion wird aus zwei kantenverknüpften SnS_4 -Tetraedern gebildet.

Die Struktur des neuen Thiostannates $(\text{trenH})_2[\text{Sn}_3\text{S}_7]$ (Kapitel 5.2) entspricht dem R-SnS-1-Typ. Das $[\text{Sn}_3\text{S}_7]^{2-}$ -Anion wird aus trigonal-bipyramidalen SnS_5 -Einheiten gebildet, welche zu Halbwürfeln verknüpft sind. Die Halbwürfel sind zu $\text{Sn}_{12}\text{S}_{12}$ -Heteroringen kondensiert. Sn_2S_2 -Ringe verbinden die einzelnen Halbwürfel miteinander. Die resultierenden Schichten liegen in den (001)-Ebenen. Die Kationen konnten röntgenographisch nicht lokalisiert werden, die Zusammensetzung der Verbindung wurde mit thermischen Untersuchungen und CHNS-Analysen ermittelt. Die schlechte Kristallqualität war ebenfalls ein Problem. Die Schichten sind oft gegeneinander verdreht (turbostratische Fehlordnung) und in den Schichten wurden oft Defekte in Form von Löchern beobachtet.

Trotz der großen Anzahl bereits bekannter Thioantimonate und Thiostannate stellt die solvothermale Synthese eine aussichtsreiche Methode für die Synthese neuer Verbindungen dar. Im Bereich der Thioantimonate konnte gezeigt werden, dass bei bestimmten Sb:S-Verhältnissen sehr unterschiedliche Strukturen gebildet werden. Neben bereits bekannten Strukturen konnten weitere mit völlig neuartiger Topologie dargestellt und charakterisiert werden. Damit wird deutlich, dass die Strukturvielfalt der Thioantimonate(III) noch längst nicht erschöpft ist. Der Einsatz des gleichen Templates in unterschiedlicher Konzentration führte in einigen Fällen zur Bildung von neuen Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen.

Ein weiterer interessanter Aspekt der Thioantimonatchemie ist die Varianz der Sb-S-Bindungslängen. In der Literatur wird zwischen primären und sekundären Sb:S-Kontakten unterschieden, wobei die Grenze zwischen diesen relativ willkürlich gesetzt wird. Die Sb-S-Abstandsverteilung ist bis zur Summe der van der Waals-Radien kontinuierlich, eine deutliche Häufung kurzer Bindungen wird zwischen 2.3 und 2.6 Å beobachtet. Wurden nur diese kurzen Bindungen berücksichtigt, so lassen sich einige Strukturen nur als diskrete Ionen beschreiben. Eine Erhöhung der Dimensionalität tritt ein, wenn Sb-S-Abstände bis 3 Å bei der Strukturdiskussion einbezogen werden. Werden die Sb-S-Abstände bis 3.8 Å als schwache Wechselwirkungen betrachtet, resultieren Schichtstrukturen und dreidimensionale Netzwerke, welche Poren und Kanäle aufweisen. Verbindungen mit S-S oder Sb-Sb-Bindungen sind von großem Interesse, da diese aufgrund dieser Bindungen interessante Eigenschaften im optischen Bereich aufweisen könnten.

6.2 Ausblick

Bis heute sind die unter den solvothermalen Bedingungen ablaufenden Reaktionsmechanismen nicht verstanden und trotz der wachsenden Zahl an neuen Thioantimonaten/Thiostannaten bleibt deren Synthese bis heute nicht planbar. In-situ-Untersuchungen der Reaktionsabläufe mit Röntgen- oder Neutronenbeugung und spektroskopischen Methoden sind notwendig, um die Spezies in Lösung zu erfassen und die Kristallisation der Produkte zu verfolgen. Erst wenn es gelingt, die Nukleation mit anschließender Kristallisation zu kontrollieren, sind gezielte Synthesen möglich.

Die Funktionalität der Thioantimonate/Thiostannate wird durch die Tatsache eingeschränkt, dass die Strukturdirektoren nicht ohne Kollaps der Struktur entfernt werden können. Eine Alternative könnte der Ionenaustausch sein, z.B. bei den topologisch sehr ähnlichen Verbindungen mit dem $[\text{Sb}_8\text{S}_{14}]^{2-}$ -Anion. Ein solcher Austausch könnte zu Verbindungen mit einstellbaren elektronischen und optischen Eigenschaften führen.

Mit Mangan konnten bisher die meisten Übergangsmetallhaltigen Thioantimonate(III) dargestellt werden. Die erfolgreich Synthese von $\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5$ mit einer Schichtstruktur zeigt, dass auch Diamine mit längeren aliphatischen Ketten erfolgreich als Strukturdirektoren eingesetzt werden können. Ein Ziel zukünftiger Arbeiten könnte sein, Diamine mit starrem Rückgrat zu verwenden, um die Thioantimonatschichten zu verbrücken und auf diese Weise Stege einzuziehen. Solche Verbindungen enthalten Hohlräume zwischen den Stegen, welche für kleinere Moleküle zugänglich sein könnten. Ein weiteres Ziel der synthetischen Arbeiten besteht darin, die Dichte an magnetisch aktiven Zentren in solchen Verbindungen zu erhöhen. Attraktiv ist sicher auch, heterometallische Thioantimonate darzustellen, d.h. Verbindungen in denen zwei unterschiedliche Übergangsmetalle vorhanden sind.

Während von den Thioantimonaten allein in den letzten Jahren mehr als 50 neue Verbindungen dargestellt und charakterisiert wurden, ist die Zahl der Thiostannate vergleichsweise gering. Eine rationale Erklärung kann dafür nicht gegeben werden. Aber wahrscheinlich sind bisher deutlich weniger Anstrengungen unternommen worden, solche Verbindungen zu synthetisieren. Da Zinn von Schwefel sowohl

tetraedrisch, trigonal-bipyramidal als auch oktaedrisch umgeben sein kann, stehen für die Bildung von Netzwerkstrukturen unterschiedliche Baueinheiten zur Verfügung. Ein Problem, das bei der Darstellung von Thiostannaten umschiffen werden muss, ist die Bildung der sehr stabilen $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Einheit. Eventuell ist die hohe Stabilität dieser einfachen Baugruppe der Grund, dass relativ wenige Thiostannate bekannt sind. Um das Problem der Bildung von $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen zu umgehen, sollten andere Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, welche größere Sn_xS_y -Baugruppen enthalten. Attraktiv sind auch mit Übergangsmetallen modifizierte Thiostannate, von denen interessante physikalische Eigenschaften erwartet werden können. Eine besondere Herausforderung stellt die Zusammenführung der Thiostannat- mit der Thioantimonatchemie dar. Erste Erfolge konnten im Rahmen einer Diplomarbeit (Fr. N. Sükür) erreicht werden, allerdings ist die Bildung der Thiostannat-Thioantimonat-Verbindung nicht gut reproduzierbar. Auf diesem Gebiet müssen Anstrengungen unternommen werden, um zu reproduzierbaren Ergebnissen zu gelangen.

7. Anhang**7.1 Single Crystal Structure Determination of (paH)₂[Sb₄S₇]****Table 7.1.1: Crystal data and structure refinement for (paH)₂[Sb₄S₇].**

Identification code	AP 50	
Empirical formula	C ₆ H ₂₀ N ₂ Sb ₄ S ₇	
Crystal colour, – Habitues	orange needles	
Formula weight	831.66 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.0123(5) Å	α = 114.064(8)°.
	b = 11.9296(9) Å	β = 98.434(8)°.
	c = 14.2666(10) Å	γ = 92.605(8)°.
Volume	1070.60(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.580 g/cm ³	
Absorption coefficient	5.665 mm ⁻¹	
F(000)	772	
Crystal size	0.05 · 0.05 · 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	3.09 to 25.91°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	5165	
Independent reflections	2445 [R(int) = 0.0365]	
Completeness to theta = 25.91°	58.5 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2445 / 0 / 173	
Goodness – of – fit on F ²	1.048	

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0669
R indices (all data)	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0692
Extinction coefficient	0.0013(6)
Largest diff. peak and hole	0.479 and -0.626 e.Å ⁻³

Comments:

All non – hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C – H and the N – H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

Table 7.1.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	8846(1)	10147(1)	3767(1)	25(1)
Sb(2)	3616(1)	8577(1)	3633(1)	24(1)
Sb(3)	3781(1)	5924(1)	4331(1)	24(1)
Sb(4)	9416(1)	6606(1)	5332(1)	27(1)
S(1)	8460(2)	11583(1)	2994(1)	34(1)
S(2)	5756(2)	8805(1)	2526(1)	30(1)
S(3)	692(2)	8751(1)	2532(1)	32(1)
S(4)	3020(2)	6327(1)	2718(1)	31(1)
S(5)	1527(2)	3990(1)	3326(1)	29(1)
S(6)	6552(2)	4822(1)	3880(1)	28(1)
S(7)	7433(2)	8132(1)	5141(1)	34(1)
N(1)	3685(11)	1476(7)	2549(6)	56(2)
C(1)	2900(20)	881(14)	1472(11)	95(4)
C(2)	3480(30)	1490(20)	844(15)	167(9)
C(3)	2480(30)	1330(40)	-50(20)	250(19)
N(2)	7969(10)	6165(5)	2404(5)	46(2)
C(4)	7400(20)	5417(11)	1298(10)	94(4)
C(5)	8070(30)	4232(16)	934(17)	188(13)
C(6)	7580(40)	3321(19)	40(20)	198(12)

Table 7.1.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(1)	2.3913(14)		
Sb(1)-S(3)#1	2.4542(16)	S(1)-Sb(1)-S(3)#1	97.43(6)
Sb(1)-S(2)	2.5765(16)	S(1)-Sb(1)-S(2)	89.63(5)
Sb(2)-S(2)	2.4143(15)	S(3)#1-Sb(1)-S(2)	86.98(5)
Sb(2)-S(4)	2.4418(14)	S(2)-Sb(2)-S(4)	94.86(6)
Sb(2)-S(3)	2.4652(16)	S(2)-Sb(2)-S(3)	93.36(6)
Sb(3)-S(6)	2.4140(15)	S(4)-Sb(2)-S(3)	89.94(5)
Sb(3)-S(5)	2.4867(14)	S(6)-Sb(3)-S(5)	91.15(5)
Sb(3)-S(4)	2.5253(15)	S(6)-Sb(3)-S(4)	97.21(5)
Sb(4)-S(7)	2.4174(15)	S(5)-Sb(3)-S(4)	85.58(5)
Sb(4)-S(5)#2	2.4592(15)	S(7)-Sb(4)-S(5)#2	109.90(6)
Sb(4)-S(1)#3	2.6547(16)	S(7)-Sb(4)-S(1)#3	87.85(5)
Sb(4)-S(6)	2.7659(16)	S(5)#2-Sb(4)-S(1)#3	81.34(5)
S(1)-Sb(4)#3	2.6547(16)	S(7)-Sb(4)-S(6)	87.32(5)
S(3)-Sb(1)#4	2.4542(16)	S(5)#2-Sb(4)-S(6)	88.59(5)
S(5)-Sb(4)#2	2.4592(15)	S(1)#3-Sb(4)-S(6)	166.63(5)
Sb(1)-S(7)#3	3.028(2)	Sb(1)-S(1)-Sb(4)#3	91.96(5)
Sb(1)-S(7)	3.847(2)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)	105.87(6)
Sb(2)-S(7)	3.383(2)	Sb(1)#4-S(3)-Sb(2)	104.83(6)
Sb(2)-S(7)#5	3.749(2)	Sb(2)-S(4)-Sb(3)	95.81(6)
Sb(3)-S(6)#2	3.061(2)	Sb(4)#2-S(5)-Sb(3)	104.28(6)
Sb(3)-S(7)	3.296(2)	Sb(3)-S(6)-Sb(4)	98.35(5)
Sb(4)-S(5)#1	3.808(2)	N(1)-C(1)-C(2)	115.5(14)
Sb(4)-S(6)#6	3.637(2)	C(3)-C(2)-C(1)	124(2)
N(1)-C(1)	1.412(15)	C(5)-C(4)-N(2)	115.2(13)
C(1)-C(2)	1.453(19)	C(6)-C(5)-C(4)	129(2)
C(2)-C(3)	1.30(3)		
N(2)-C(4)	1.442(13)		
C(4)-C(5)	1.418(19)		
C(5)-C(6)	1.27(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+1, y, z$ #2 $-x+1, -y+1, -z+1$ #3 $-x+2, -y+2, -z+1$
 #4 $x-1, y, z$ #5 $-x+1, -y+2, -z+1$ #6 $-x+2, -y+1, -z+1$

Table 7.1.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	18(1)	22(1)	40(1)	18(1)	7(1)	3(1)
Sb(2)	16(1)	21(1)	37(1)	15(1)	5(1)	1(1)
Sb(3)	15(1)	18(1)	43(1)	18(1)	5(1)	2(1)
Sb(4)	17(1)	20(1)	47(1)	17(1)	10(1)	2(1)
S(1)	28(1)	22(1)	53(1)	23(1)	-7(1)	-5(1)
S(2)	16(1)	34(1)	43(1)	21(1)	4(1)	-6(1)
S(3)	19(1)	34(1)	43(1)	15(1)	3(1)	11(1)
S(4)	29(1)	21(1)	45(1)	20(1)	-2(1)	-2(1)
S(5)	23(1)	21(1)	44(1)	17(1)	3(1)	-3(1)
S(6)	16(1)	23(1)	46(1)	17(1)	6(1)	5(1)
S(7)	29(1)	22(1)	54(1)	22(1)	-5(1)	0(1)
N(1)	46(5)	66(4)	76(5)	42(4)	25(4)	32(3)
C(1)	80(10)	127(10)	98(9)	73(9)	2(7)	4(7)
C(2)	200(20)	250(20)	121(15)	133(17)	60(14)	70(19)
C(3)	120(20)	530(60)	200(30)	270(40)	0(17)	10(30)
N(2)	36(4)	46(3)	57(4)	23(3)	12(3)	-4(3)
C(4)	76(9)	95(8)	73(7)	-1(6)	6(6)	10(6)
C(5)	130(18)	127(14)	170(20)	-69(13)	-5(13)	34(12)
C(6)	170(20)	122(14)	210(30)	-19(15)	15(17)	35(13)

Table 7.1.5: Hydrogen coordinates ($\cdot 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N1)	3188	1073	2879	84
H(2N1)	3392	2250	2804	84
H(3N1)	4969	1480	2642	84
H(1A)	1496	803	1389	114
H(1B)	3282	52	1200	114
H(2A)	3611	2374	1281	200
H(2B)	4767	1285	726	200
H(3A)	3178	1772	-351	375
H(3B)	1247	1629	42	375
H(3C)	2292	464	-509	375
H(1N2)	7454	6875	2572	68
H(2N2)	9256	6319	2571	68
H(3N2)	7543	5763	2753	68
H(4A)	5999	5309	1121	113
H(4B)	7893	5862	929	113
H(5A)	9466	4394	1036	226
H(5B)	7813	3909	1432	226
H(6A)	8242	2633	44	297
H(6B)	7940	3550	-484	297
H(6C)	6207	3093	-99	297

7.2 Single Crystal Structure Determination of $(ipaH)_2[Sb_4S_7]$

Table 7.2.1: Crystal data and structure refinement for $(ipaH)_2[Sb_4S_7]$.

Identification code	AP 332	
Empirical formula	$C_6H_{20}N_2Sb_4S_7$	
Crystal colour, – Habitudes	orange needles	
Formula weight	831.66 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 7.0421(5)$ Å	$\alpha = 114.320(8)^\circ$.
	$b = 11.9297(9)$ Å	$\beta = 99.429(9)^\circ$.
	$c = 14.1285(10)$ Å	$\gamma = 92.339(9)^\circ$.
Volume	$1059.23(13)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.608 g/cm ³	
Absorption coefficient	5.726 mm ⁻¹	
F(000)	772	
Crystal size	$0.1 \cdot 0.3 \cdot 1$ mm ³	
Theta range for data collection	2.95 to 27.98°.	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	9937	
Independent reflections	4795 [R(int) = 0.0759]	
Completeness to theta = 27.98°	94.0 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4795 / 0 / 163	
Goodness – of – fit on F ²	1.006	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0990	
R indices (all data)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1077	
Extinction coefficient	0.0053(5)	
Largest diff. peak and hole	0.974 and -1.947 eÅ ⁻³	

Comments:

All non – hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C – H and the N – H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

Table 7.2.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	8849(1)	10143(1)	3719(1)	24(1)
Sb(2)	3641(1)	8574(1)	3583(1)	22(1)
Sb(3)	3769(1)	5938(1)	4327(1)	19(1)
Sb(4)	9425(1)	6609(1)	5353(1)	23(1)
S(1)	8367(3)	11571(2)	2928(2)	29(1)
S(2)	5751(3)	8732(2)	2443(2)	29(1)
S(3)	692(3)	8764(2)	2465(2)	32(1)
S(4)	3000(3)	6313(2)	2666(2)	25(1)
S(5)	1488(3)	3996(2)	3299(2)	25(1)
S(6)	6521(3)	4815(2)	3879(2)	23(1)
S(7)	7428(3)	8143(2)	5181(2)	33(1)
N(1)	3463(13)	1378(8)	2349(7)	43(2)
C(1)	2630(20)	1149(12)	1252(11)	59(3)
C(2)	3530(30)	2062(14)	942(14)	90(6)
C(3)	2640(20)	-169(13)	542(12)	69(4)
N(2)	7983(11)	6035(7)	2345(6)	33(2)
C(4)	7249(15)	5161(10)	1223(9)	47(2)
C(5)	7760(19)	5751(12)	518(9)	54(3)
C(6)	8100(20)	3952(10)	991(12)	67(4)

Table 7.2.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(1)	2.3993(19)	C(4)-C(6)	1.515(16)
Sb(1)-S(3)#1	2.461(2)	S(1)-Sb(1)-S(3)#1	97.29(8)
Sb(1)-S(2)	2.599(2)	S(1)-Sb(1)-S(2)	89.94(7)
Sb(2)-S(2)	2.419(2)	S(3)#1-Sb(1)-S(2)	86.64(7)
Sb(2)-S(4)	2.4476(19)	S(2)-Sb(2)-S(4)	94.04(7)
Sb(2)-S(3)	2.473(2)	S(2)-Sb(2)-S(3)	93.72(8)
Sb(3)-S(6)	2.4218(18)	S(4)-Sb(2)-S(3)	90.42(7)
Sb(3)-S(5)	2.4937(19)	S(6)-Sb(3)-S(5)	91.00(7)
Sb(3)-S(4)	2.543(2)	S(6)-Sb(3)-S(4)	96.72(7)
Sb(4)-S(7)	2.419(2)	S(5)-Sb(3)-S(4)	85.46(7)
Sb(4)-S(5)#2	2.461(2)	S(7)-Sb(4)-S(5)#2	109.30(8)
Sb(4)-S(1)#3	2.679(2)	S(7)-Sb(4)-S(1)#3	88.09(7)
Sb(4)-S(6)	2.771(2)	S(5)#2-Sb(4)-S(1)#3	81.70(7)
S(1)-Sb(4)#3	2.679(2)	S(7)-Sb(4)-S(6)	87.54(6)
S(3)-Sb(1)#4	2.461(2)	S(5)#2-Sb(4)-S(6)	87.86(6)
S(5)-Sb(4)#2	2.461(2)	S(1)#3-Sb(4)-S(6)	166.65(7)
Sb(1)-S(7)#3	3.013(2)	Sb(1)-S(1)-Sb(4)#3	90.86(7)
Sb(1)-S(7)	3.956(2)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)	105.20(9)
Sb(2)-S(7)	3.401(2)	Sb(1)#4-S(3)-Sb(2)	105.16(9)
Sb(2)-S(7d)	3.740(2)	Sb(2)-S(4)-Sb(3)	95.83(7)
Sb(3)-S(7)	3.050(2)	Sb(4)#2-S(5)-Sb(3)	104.76(8)
Sb(3)-S(6)#2	3.061(2)	Sb(3)-S(6)-Sb(4)	98.38(7)
Sb(4)-S(6)#5	3.621(2)	N(1)-C(1)-C(3)	109.8(11)
Sb(4)-S(5)#1	3.814(2)	N(1)-C(1)-C(2)	111.8(13)
N(1)-C(1)	1.468(16)	C(3)-C(1)-C(2)	115.9(13)
C(1)-C(3)	1.477(19)	N(2)-C(4)-C(5)	109.0(9)
C(1)-C(2)	1.485(18)	N(2)-C(4)-C(6)	109.6(10)
N(2)-C(4)	1.482(13)	C(5)-C(4)-C(6)	111.7(10)
C(4)-C(5)	1.513(17)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+1, y, z$ #2 $-x+1, -y+1, -z+1$ #3 $-x+2, -y+2, -z+1$
 #4 $x-1, y, z$ #5 $-x+2, -y+1, -z+1$

Table 7.2.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	20(1)	25(1)	34(1)	18(1)	8(1)	5(1)
Sb(2)	17(1)	21(1)	28(1)	11(1)	5(1)	3(1)
Sb(3)	18(1)	19(1)	26(1)	12(1)	6(1)	4(1)
Sb(4)	20(1)	21(1)	31(1)	12(1)	11(1)	4(1)
S(1)	28(1)	22(1)	38(1)	18(1)	-4(1)	-1(1)
S(2)	16(1)	35(1)	38(1)	20(1)	4(1)	-5(1)
S(3)	20(1)	34(1)	38(1)	12(1)	3(1)	12(1)
S(4)	29(1)	20(1)	30(1)	14(1)	3(1)	2(1)
S(5)	26(1)	20(1)	28(1)	10(1)	6(1)	-1(1)
S(6)	18(1)	24(1)	30(1)	14(1)	7(1)	7(1)
S(7)	34(1)	22(1)	40(1)	16(1)	-5(1)	2(1)
C(1)	77(9)	67(7)	46(8)	36(6)	14(6)	14(6)
C(2)	160(18)	77(10)	76(12)	56(9)	65(12)	56(11)
C(3)	79(10)	69(8)	52(9)	14(6)	26(7)	6(7)
C(4)	33(5)	52(6)	40(6)	5(4)	9(4)	0(4)
C(5)	63(7)	72(7)	27(7)	18(5)	13(5)	17(6)
C(6)	87(10)	36(6)	71(10)	12(6)	28(8)	5(6)

Table 7.2.5: Hydrogen coordinates ($\cdot 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N1)	4276	2076	2653	64
H(2N1)	4100	749	2349	64
H(3N1)	2514	1447	2708	64
H(1)	1269	1285	1235	71
H(2A)	3447	2886	1449	135
H(2B)	2855	1944	253	135
H(2C)	4866	1946	922	135
H(3A)	2002	-681	799	104
H(3B)	3955	-349	524	104
H(3C)	1971	-335	-160	104
H(1N2)	7601	5721	2765	49
H(2N2)	7517	6755	2473	49
H(3N2)	9273	6155	2472	49
H(4)	5835	4997	1102	56
H(5A)	7200	6514	687	81
H(5B)	7260	5198	-211	81
H(5C)	9144	5916	630	81
H(6A)	7757	3606	1453	100
H(6B)	9490	4103	1106	100
H(6C)	7606	3381	267	100

7.3 Single Crystal Structure Determination of $(baH)_2[Sb_4S_7]$

Table 7.3.1: Crystal data and structure refinement for $(baH)_2[Sb_4S_7]$.

Identification code	AP 46	
Empirical formula	$C_8H_{24}N_2Sb_4S_7$	
Crystal colour, – Habitues	orange needles	
Formula weight	859.71 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 7.0380(10)$ Å	$\alpha = 67.900(10)^\circ$.
	$b = 11.950(2)$ Å	$\beta = 77.300(10)^\circ$.
	$c = 15.501(3)$ Å	$\gamma = 87.280(10)^\circ$.
Volume	1177.5(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.425 g/cm ³	
Absorption coefficient	5.155 mm ⁻¹	
F(000)	804	
Crystal size	0.1 · 0.3 · 0.5 mm ³	
Theta range for data collection	2.74 to 30.03°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	7526	
Independent reflections	6864 [R(int) = 0.0248]	
Completeness to theta = 30.03°	99.9 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6864 / 0 / 208	
Goodness – of – fit on F ²	0.994	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0655	
R indices (all data)	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0691	
Largest diff. peak and hole	1.051 and -0.974 e.Å ⁻³	

Comments:

All non – hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C – H and the N – H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

Table 7.3.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(3)	3730(1)	8448(1)	625(1)	25(1)
Sb(2)	3557(1)	5150(1)	1247(1)	26(1)
Sb(4)	9458(1)	8736(1)	-331(1)	28(1)
Sb(1)	8791(1)	3703(1)	1122(1)	27(1)
S(6)	6474(1)	9147(1)	1015(1)	28(1)
S(5)	1407(1)	9423(1)	1560(1)	30(1)
S(4)	2886(1)	6530(1)	2094(1)	31(1)
S(3)	560(1)	3945(1)	2244(1)	34(1)
S(2)	5609(1)	3889(1)	2258(1)	33(1)
S(7)	7469(1)	7015(1)	-127(1)	33(1)
S(1)	8343(1)	1547(1)	1843(1)	33(1)
N(1)	3575(6)	1242(3)	2215(3)	50(1)
C(1)	2672(8)	823(5)	3228(4)	61(1)
C(2)	3469(10)	-330(6)	3776(5)	84(2)
C(3)	2491(13)	-772(9)	4847(6)	128(4)
C(4)	3161(16)	-1830(10)	5425(7)	169(6)
N(2)	7824(6)	6429(3)	2321(3)	47(1)
C(11)	7176(19)	5998(13)	3337(8)	60(3)
C(12)	7970(20)	6790(20)	3737(11)	105(6)
C(11')	7290(19)	6688(12)	3238(9)	58(3)
C(12')	7870(19)	5640(15)	4033(9)	75(3)
C(13)	7451(15)	6050(15)	4922(7)	166(6)
C(14)	8530(20)	6731(17)	5145(12)	213(8)

Table 7.3.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(3)-S(6)	2.4164(9)		
Sb(3)-S(5)	2.4858(9)	S(6)-Sb(3)-S(5)	91.40(3)
Sb(3)-S(4)	2.5291(10)	S(6)-Sb(3)-S(4)	97.90(3)
Sb(2)-S(2)	2.4138(10)	S(5)-Sb(3)-S(4)	85.57(3)
Sb(2)-S(4)	2.4387(9)	S(2)-Sb(2)-S(4)	94.69(3)
Sb(2)-S(3)	2.4683(10)	S(2)-Sb(2)-S(3)	93.50(3)
Sb(4)-S(7)	2.4248(9)	S(4)-Sb(2)-S(3)	90.05(3)
Sb(4)-S(5)#1	2.4644(10)	S(7)-Sb(4)-S(5)#1	110.38(3)
Sb(4)-S(1)#2	2.6373(10)	S(7)-Sb(4)-S(1)#2	87.64(3)
Sb(4)-S(6)	2.7837(10)	S(5)#1-Sb(4)-S(1)#2	81.85(3)
Sb(1)-S(1)	2.3967(10)	S(7)-Sb(4)-S(6)	86.47(3)
Sb(1)-S(3)#3	2.4533(10)	S(5)#1-Sb(4)-S(6)	88.93(3)
Sb(1)-S(2)	2.5840(10)	S(1)#2-Sb(4)-S(6)	166.60(3)
S(5)-Sb(4)#1	2.4644(10)	S(1)-Sb(1)-S(3)#3	97.11(4)
S(3)-Sb(1)#4	2.4533(10)	S(1)-Sb(1)-S(2)	89.20(3)
S(1)-Sb(4)#2	2.6373(10)	S(3)#3-Sb(1)-S(2)	87.45(3)
Sb(1)-S(7)#2	3.006(1)	Sb(3)-S(6)-Sb(4)	98.98(3)
Sb(2)-S(7)	3.394(1)	Sb(4)#1-S(5)-Sb(3)	103.68(4)
Sb(2)-S(7)#5	3.786(1)	Sb(2)-S(4)-Sb(3)	95.88(4)
Sb(3)-S(6)#1	3.061(1)	Sb(1)#4-S(3)-Sb(2)	105.59(4)
Sb(3)-S(7)	3.309(1)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)	105.95(4)
Sb(4)-S(6)#6	3.613(1)	Sb(1)-S(1)-Sb(4)#2	92.28(3)
N(1)-C(1)	1.457(6)	N(1)-C(1)-C(2)	111.7(5)
C(1)-C(2)	1.479(8)	C(1)-C(2)-C(3)	111.3(6)
C(2)-C(3)	1.544(10)	C(4)-C(3)-C(2)	115.9(9)
C(3)-C(4)	1.378(11)	C(11)-N(2)-C(11')	30.4(5)
N(2)-C(11)	1.432(12)	N(2)-C(11)-C(12)	111.2(12)
N(2)-C(11')	1.531(13)	C(11)-C(12)-C(13)	106.0(15)
C(11)-C(12)	1.49(2)	C(12)-C(11)-N(2)	108.7(10)
C(12)-C(13)	1.67(2)	C(11)-C(12)-C(13)	104.8(13)
C(11')-C(12')	1.505(19)	C(14)-C(13)-C(12')	129.8(12)
C(12')-C(13)	1.595(16)	C(14)-C(13)-C(12)	98.3(13)
C(13)-C(14)	1.322(15)	C(12')-C(13)-C(12)	45.7(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

#4 x-1,y,z #5 -x+1,-y+1,-z #6 -x+2,-y+2,-z

Table 7.3.4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(3)	19(1)	21(1)	36(1)	-13(1)	-7(1)	1(1)
Sb(2)	20(1)	26(1)	33(1)	-12(1)	-5(1)	1(1)
Sb(4)	21(1)	27(1)	40(1)	-17(1)	-12(1)	5(1)
Sb(1)	22(1)	23(1)	36(1)	-10(1)	-8(1)	1(1)
S(6)	20(1)	29(1)	39(1)	-17(1)	-6(1)	-2(1)
S(5)	26(1)	26(1)	38(1)	-14(1)	-5(1)	5(1)
S(4)	30(1)	23(1)	39(1)	-13(1)	-1(1)	0(1)
S(3)	22(1)	42(1)	40(1)	-18(1)	-5(1)	-8(1)
S(2)	20(1)	33(1)	40(1)	-11(1)	-5(1)	8(1)
S(7)	32(1)	26(1)	41(1)	-16(1)	0(1)	-3(1)
S(1)	29(1)	23(1)	43(1)	-14(1)	4(1)	-2(1)
N(1)	55(2)	45(2)	49(2)	-5(2)	-25(2)	-18(2)
C(1)	56(3)	67(3)	56(3)	-18(3)	-13(2)	-2(3)
C(2)	77(4)	84(4)	64(4)	6(3)	-23(3)	-4(3)
C(3)	100(7)	150(8)	74(5)	22(5)	-14(5)	-2(6)
C(4)	129(9)	183(11)	105(7)	48(7)	-27(7)	-2(8)
N(2)	43(2)	51(2)	49(2)	-21(2)	-15(2)	12(2)
C(11)	61(7)	68(7)	44(6)	-18(6)	-1(5)	2(6)
C(12)	75(9)	200(20)	67(9)	-83(13)	-6(7)	-19(12)
C(11')	55(6)	59(7)	58(7)	-22(6)	-9(5)	5(6)
C(12')	58(7)	106(11)	54(7)	-26(7)	-5(5)	-1(7)
C(13)	106(8)	320(18)	103(7)	-119(10)	-7(6)	-10(10)
C(14)	155(13)	330(20)	231(17)	-161(17)	-87(12)	16(13)

Table 7.3.5. Hydrogen coordinates ($\cdot 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N1)	3006	1913	1892	60
H(2N1)	3429	670	1985	60
H(3N1)	4849	1402	2144	60
H(1A)	1277	713	3314	73
H(1B)	2891	1432	3473	73
H(2A)	4862	-220	3695	100
H(2B)	3259	-938	3529	100
H(3A)	2670	-141	5077	153
H(3B)	1102	-883	4916	153
H(4A)	2473	-2023	6074	253
H(4B)	4530	-1730	5379	253
H(4C)	2946	-2473	5224	253
H(1N2)	7668	5830	2120	56
H(2N2)	9110	6613	2177	56
H(3N2)	7228	7081	1990	56
H(11A)	7593	5180	3617	73
H(11B)	5763	5981	3503	73
H(12A)	7369	7563	3565	126
H(12B)	9370	6917	3496	126
H(11C)	7966	7424	3150	69
H(11D)	5899	6794	3395	69
H(12C)	9239	5483	3864	90
H(12D)	7101	4915	4175	90
H(13A)	6076	6064	5198	199
H(13B)	7860	5222	5107	199
H(14A)	7807	6797	5724	319
H(14B)	9756	6373	5246	319
H(14C)	8769	7521	4649	319

7.4 Single Crystal Structure Determination of $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$

Table 7.4.1: Crystal data and structure refinement for $(\text{peaH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$

Identification code	ap 172	
Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$	
Crystal colour, – Habitues	orange – red plates	
Formula weight	887.76 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 7.0153(5)$ Å	$\alpha = 109.179(8)^\circ$
	$b = 11.9169(9)$ Å	$\beta = 99.745(9)^\circ$
	$c = 16.7426(12)$ Å	$\gamma = 92.817(9)^\circ$
Volume	$1294.65(16)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.277 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.692 mm ⁻¹	
F(000)	836	
Crystal size	$0.1 \cdot 0.5 \cdot 3$ mm ³	
Theta range for data collection	2.58 to 28.13°	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 9$, $-15 \leq k \leq 15$, $-22 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	12277	
Independent reflections	6127 [R(int) = 0.0358]	
Completeness to theta = 28.13°	96.7 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6127 / 0 / 211	
Goodness – of – fit on F ²	1.085	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.1004	
R indices (all data)	R1 = 0.0446, wR2 = 0.1049	
Extinction coefficient	0.0065(4)	
Largest diff. peak and hole	1.191 and -1.184 e.Å ⁻³	

Comments:

All non – hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C – H and the N – H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

Table 7.4.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	8830(1)	10273(1)	3984(1)	25(1)
Sb(2)	3596(1)	8721(1)	3873(1)	25(1)
Sb(3)	3762(1)	5989(1)	4437(1)	24(1)
Sb(4)	9440(1)	6568(1)	5291(1)	27(1)
S(1)	8438(2)	11787(1)	3339(1)	32(1)
S(2)	5706(2)	9070(1)	2962(1)	31(1)
S(3)	642(2)	9014(1)	2971(1)	33(1)
S(4)	2974(2)	6571(1)	3109(1)	31(1)
S(5)	1468(2)	4169(1)	3600(1)	28(1)
S(6)	6514(2)	4928(1)	4078(1)	27(1)
S(7)	7454(2)	8106(1)	5112(1)	32(1)
N(1)	7901(9)	6459(6)	2900(4)	47(1)
C(1)	7280(20)	5909(13)	1974(8)	62(3)
C(1')	7390(50)	5310(20)	2100(20)	52(9)
C(2)	8060(20)	4812(16)	1603(10)	87(5)
C(2')	7930(80)	5620(50)	1360(30)	90(14)
C(3)	7390(30)	4328(16)	616(11)	125(5)
C(4)	8430(40)	3440(20)	198(17)	190(10)
C(5)	7650(40)	2840(20)	-797(11)	183(10)
N(2)	3692(10)	1780(6)	3017(4)	49(2)
C(6)	2873(17)	1277(10)	2116(6)	74(3)
C(7)	3540(20)	1873(16)	1587(8)	108(5)
C(8)	2520(30)	1100(20)	621(10)	108(6)
C(8')	2890(100)	2150(60)	810(40)	105(17)
C(9)	3240(40)	1450(20)	33(17)	183(9)
C(10)	2350(30)	820(20)	-908(10)	182(10)

Table 7.4.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(1)	2.3919(14)	S(1)-Sb(1)-S(2)	89.41(5)
Sb(1)-S(3)#1	2.4477(15)	S(3)#1-Sb(1)-S(2)	87.33(5)
Sb(1)-S(2)	2.5681(15)	S(2)-Sb(2)-S(4)	94.54(5)
Sb(2)-S(2)	2.4097(14)	S(2)-Sb(2)-S(3)	93.68(5)
Sb(2)-S(4)	2.4371(14)	S(4)-Sb(2)-S(3)	89.97(5)
Sb(2)-S(3)	2.4604(15)	S(6)-Sb(3)-S(5)	91.29(5)
Sb(3)-S(6)	2.4121(14)	S(6)-Sb(3)-S(4)	97.78(5)
Sb(3)-S(5)	2.4803(14)	S(5)-Sb(3)-S(4)	85.49(5)
Sb(3)-S(4)	2.5234(15)	S(7)-Sb(4)-S(5)#2	110.47(5)
Sb(4)-S(7)	2.4208(14)	S(7)-Sb(4)-S(1)#3	87.67(5)
Sb(4)-S(5)#2	2.4582(14)	S(5)#2-Sb(4)-S(1)#3	81.46(5)
Sb(4)-S(1)#3	2.6315(15)	S(7)-Sb(4)-S(6)	86.73(5)
Sb(4)-S(6)	2.7827(15)	S(5)#2-Sb(4)-S(6)	88.86(4)
S(1)-Sb(4)#3	2.6315(15)	S(1)#3-Sb(4)-S(6)	166.35(5)
S(3)-Sb(1)#4	2.4477(15)	Sb(1)-S(1)-Sb(4)#3	92.36(5)
S(5)-Sb(4)#2	2.4582(14)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)	106.00(6)
Sb(1)-S(7)#3	3.011(20)	Sb(1)#4-S(3)-Sb(2)	105.32(6)
Sb(2)-S(7)	3.385(16)	Sb(2)-S(4)-Sb(3)	95.70(5)
Sb(2)-S(7)#5	3.786(15)	Sb(4)#2-S(5)-Sb(3)	103.91(5)
Sb(3)-S(6)	3.057(7)	Sb(3)-S(6)-Sb(4)	98.47(5)
Sb(3)-S(7)	3.293(21)	C(1)-N(1)-C(1')	31.5(13)
Sb(4)-S(6)#6	3.616(15)	C(2)-C(1)-N(1)	114.7(12)
N(1)-C(1)	1.449(13)	C(2')-C(1')-N(1)	107(3)
N(1)-C(1')	1.54(3)	C(1)-C(2)-C(3)	110.9(14)
C(1)-C(2)	1.43(2)	C(1')-C(2')-C(3)	100(3)
C(1')-C(2')	1.50(7)	C(4)-C(3)-C(2)	114.1(18)
C(2)-C(3)	1.54(2)	C(4)-C(3)-C(2')	136(3)
C(2')-C(3)	1.61(6)	C(2)-C(3)-C(2')	43(2)
C(3)-C(4)	1.38(3)	C(3)-C(4)-C(5)	115(2)
C(4)-C(5)	1.57(3)	C(7)-C(6)-N(2)	115.8(10)
N(2)-C(6)	1.429(11)	C(6)-C(7)-C(8')	141(3)
C(6)-C(7)	1.426(16)	C(6)-C(7)-C(8)	105.6(13)
C(7)-C(8')	1.45(6)	C(8')-C(7)-C(8)	46(2)
C(7)-C(8)	1.60(2)	C(9)-C(8)-C(7)	112.4(19)
C(8)-C(9)	1.35(3)	C(9)-C(8')-C(7)	121(5)
C(8')-C(9)	1.37(6)	C(8)-C(9)-C(8')	52(3)
C(9)-C(10)	1.51(3)	C(8)-C(9)-C(10)	118(2)
S(1)-Sb(1)-S(3)#1	97.17(6)	C(8')-C(9)-C(10)	145(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+1, y, z$ #2 $-x+1, -y+1, -z+1$ #3 $-x+2, -y+2, -z+1$
 #4 $x-1, y, z$ #5 $-x+1, -y+2, -z+1$ #6 $-x+2, -y+1, -z+1$

Table 7.4.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	22(1)	25(1)	33(1)	14(1)	8(1)	3(1)
Sb(2)	20(1)	24(1)	31(1)	10(1)	5(1)	2(1)
Sb(3)	20(1)	19(1)	35(1)	12(1)	7(1)	3(1)
Sb(4)	21(1)	22(1)	39(1)	10(1)	11(1)	2(1)
S(1)	31(1)	23(1)	41(1)	15(1)	-4(1)	-2(1)
S(2)	21(1)	35(1)	38(1)	15(1)	5(1)	-6(1)
S(3)	22(1)	35(1)	39(1)	10(1)	4(1)	10(1)
S(4)	31(1)	24(1)	37(1)	14(1)	1(1)	0(1)
S(5)	26(1)	23(1)	37(1)	12(1)	5(1)	-2(1)
S(6)	20(1)	24(1)	38(1)	10(1)	5(1)	4(1)
S(7)	31(1)	24(1)	39(1)	13(1)	1(1)	3(1)
N(1)	44(3)	49(3)	46(3)	14(3)	14(3)	-6(3)
C(1)	68(8)	64(8)	49(6)	13(6)	7(5)	11(6)
C(1')	60(20)	12(10)	70(20)	0(13)	15(16)	25(12)
C(2)	70(9)	95(11)	65(8)	-8(8)	-6(7)	21(8)
C(5)	210(20)	200(20)	84(11)	-28(12)	36(13)	41(18)
N(2)	48(4)	67(4)	46(3)	27(3)	22(3)	30(3)
C(6)	76(7)	83(7)	54(5)	16(5)	1(4)	17(5)
C(7)	103(10)	166(14)	79(8)	65(9)	33(7)	23(9)
C(8)	128(16)	149(17)	55(8)	48(10)	17(9)	2(13)
C(10)	180(20)	300(30)	59(8)	64(13)	4(10)	0(20)

Table 7.4.5: Hydrogen coordinates ($\cdot 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N1)	7341	7126	3084	70
H(2N1)	9189	6634	3029	70
H(3N1)	7558	5955	3155	70
H(1A)	5866	5758	1840	74
H(1B)	7644	6472	1705	74
H(1C)	8109	4677	2200	63
H(1D)	6007	5042	1982	63
H(2A)	7634	4225	1841	105
H(2B)	9469	4945	1749	105
H(2C)	9306	5895	1473	108
H(2D)	7164	6209	1229	108
H(3A)	6028	4020	477	150
H(3B)	7517	4984	400	150
H(3C)	6497	3912	834	150
H(3D)	6599	4501	147	150
H(4A)	8414	2820	458	228
H(4B)	9771	3769	294	228
H(5A)	8490	2262	-1038	274
H(5B)	7642	3445	-1062	274
H(5C)	6358	2457	-901	274
H(1N2)	3187	1355	3295	74
H(2N2)	3423	2532	3219	74
H(3N2)	4977	1767	3098	74
H(6A)	3150	452	1911	89
H(6B)	1471	1270	2042	89
H(6C)	3150	452	1911	89
H(6D)	1471	1270	2042	89
H(7A)	4949	1911	1654	129
H(7B)	3179	2680	1738	129
H(7C)	4700	1490	1461	129
H(7D)	4036	2658	2004	129
H(8A)	2697	261	521	129
H(8B)	1131	1161	548	129
H(8C)	1491	2174	745	126
H(8D)	3461	2957	914	126
H(9A)	4617	1361	110	220
H(9B)	3112	2292	165	220
H(9C)	3757	789	185	220
H(9D)	4368	1908	-11	220
H(10A)	2519	-16	-1064	272
H(10B)	2987	1162	-1252	272
H(10C)	990	910	-1006	272

7.5 Single Crystal Structure Determination of $(ipaH)_2[Sb_8S_{13}]$

Table 7.5.1: Crystal data and structure refinement for $(ipaH)_2[Sb_8S_{13}]$.

Identification code	ap381	
Empirical formula	$C_6H_{20}N_2Sb_8S_{13}$	
Crystal colour, – Habitudes	violet needles	
Formula weight	1511.02 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 7.0122(8)$ Å	$\alpha = 94.498(16)^\circ$.
	$b = 13.7938(17)$ Å	$\beta = 96.494(16)^\circ$.
	$c = 17.216(3)$ Å	$\gamma = 101.211(14)^\circ$.
Volume	$1614.4(4)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	3.108 g/cm ³	
Absorption coefficient	7.433 mm ⁻¹	
F(000)	1372	
Crystal size	$0.1 \cdot 0.1 \cdot 8$ mm ³	
Theta range for data collection	2.70 to 28.03°.	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -18 \leq k \leq 18, -22 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	11690	
Independent reflections	4337 [R(int) = 0.0498]	
Completeness to theta = 28.03°	55.5 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4337 / 0 / 261	
Goodness – of – fit on F ²	1.080	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.1032	
R indices (all data)	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1083	
Largest diff. peak and hole	1.141 and -0.955 e.Å ⁻³	

Comments:

All non – hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C – H and the N – H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

Table 7.5.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	3214(1)	8802(1)	-325(1)	20(1)
Sb(2)	-1155(1)	8957(1)	830(1)	19(1)
Sb(3)	1063(1)	6767(1)	1309(1)	17(1)
Sb(4)	5821(1)	6445(1)	444(1)	17(1)
Sb(5)	3365(1)	4607(1)	1920(1)	16(1)
Sb(6)	8425(1)	3937(1)	1238(1)	16(1)
Sb(7)	7927(1)	4605(1)	3354(1)	18(1)
Sb(8)	7294(1)	4861(1)	5515(1)	21(1)
S(1)	257(4)	7516(2)	-539(2)	19(1)
S(2)	2096(4)	9924(2)	659(2)	19(1)
S(3)	-2113(5)	10343(2)	1537(2)	26(1)
S(4)	160(4)	8251(2)	2031(2)	23(1)
S(5)	4303(4)	7761(2)	1170(2)	18(1)
S(6)	2745(4)	5267(2)	307(2)	15(1)
S(7)	2091(4)	6073(2)	2541(2)	21(1)
S(8)	6675(4)	5542(2)	1906(2)	17(1)
S(9)	4371(4)	3912(2)	3176(2)	17(1)
S(10)	8893(5)	3270(2)	2547(2)	22(1)
S(11)	5046(4)	3003(2)	968(2)	16(1)
S(12)	8448(5)	3716(2)	4558(2)	24(1)
S(13)	6251(4)	6066(2)	4677(2)	23(1)
N(1)	6498(18)	7534(8)	3082(7)	39(3)
C(1)	6420(40)	8517(12)	3521(13)	82(8)
C(2)	4720(40)	8426(15)	3941(17)	95(9)
C(3)	8620(50)	8780(20)	4095(19)	56(7)
C(3')	7810(80)	9200(30)	3860(30)	65(12)
N(2)	2390(20)	1630(8)	2240(8)	55(4)
C(11)	2640(30)	1014(10)	2923(12)	53(5)
C(12)	4830(30)	1135(16)	3190(18)	90(9)
C(13)	1450(30)	1321(16)	3548(12)	74(6)

Table 7.5.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(1)	2.424(3)	Sb(8)-S(9)#7	3.175(3)
Sb(1)-S(2)	2.498(3)	Sb(8)-S(12)#6	3.260(3)
Sb(1)-S(3)#1	2.591(3)	Sb(8)-Sb(7)#6	3.5927(12)
Sb(1)-S(5)	3.136(3)	Sb(8)-Sb(8)#7	3.5962(16)
Sb(1)-S(11)#2	3.157(3)	S(1)-Sb(6)#2	2.629(3)
Sb(1)-S(2)#3	3.546(3)	S(1)-S(11)#8	3.626(4)
Sb(1)-Sb(1)#3	3.7435(15)	S(1)-S(3)#1	3.629(4)
Sb(2)-S(3)	2.431(3)	S(1)-S(11)#2	3.645(4)
Sb(2)-S(2)	2.469(3)	S(2)-Sb(2)#1	3.165(3)
Sb(2)-S(4)	2.512(3)	S(2)-Sb(1)#3	3.546(3)
Sb(2)-S(2)#1	3.165(3)	S(2)-S(2)#1	3.555(6)
Sb(2)-S(1)	3.324(3)	S(2)-S(3)	3.587(4)
Sb(2)-S(5)#4	3.426(3)	S(2)-S(4)	3.621(4)
Sb(2)-Sb(4)#4	3.6619(11)	S(3)-Sb(1)#1	2.591(3)
Sb(3)-S(5)	2.462(3)	S(3)-S(1)#1	3.629(4)
Sb(3)-S(7)	2.485(3)	S(3)-S(4)	3.669(4)
Sb(3)-S(4)	2.535(3)	S(3)-S(2)#1	3.771(4)
Sb(3)-S(6)	3.081(3)	S(3)-S(5)#4	3.900(4)
Sb(3)-S(1)	3.442(3)	S(4)-S(5)	3.560(4)
Sb(3)-S(8)#4	3.514(3)	S(4)-S(7)	3.655(4)
Sb(3)-Sb(4)#4	3.7349(12)	S(4)-S(8)#4	4.023(4)
Sb(4)-S(6)	2.410(2)	S(5)-Sb(2)#5	3.426(3)
Sb(4)-S(5)	2.586(3)	S(5)-S(6)	3.551(3)
Sb(4)-S(11)#2	2.644(3)	S(5)-S(7)	3.699(4)
Sb(4)-S(8)	2.946(3)	S(6)-Sb(4)#2	2.999(3)
Sb(4)-S(6)#2	2.999(3)	S(6)-Sb(6)#2	3.045(3)
Sb(4)-Sb(2)#5	3.6619(11)	S(6)-S(8)	3.609(4)
Sb(4)-Sb(3)#5	3.7349(12)	S(7)-Sb(8)#7	3.690(3)
Sb(5)-S(8)	2.430(3)	S(7)-S(8)	3.694(4)
Sb(5)-S(9)	2.516(3)	S(7)-Sb(7)#4	3.695(3)
Sb(5)-S(7)	2.570(3)	S(8)-Sb(3)#5	3.514(3)
Sb(5)-S(6)	3.001(3)	S(8)-S(9)	3.550(3)
Sb(5)-S(11)	3.140(3)	S(9)-Sb(8)#7	3.175(3)
Sb(5)-Sb(6)#4	3.4492(11)	S(9)-S(12)	3.573(4)
Sb(5)-S(10)#4	3.638(3)	S(9)-S(10)	3.704(4)
Sb(6)-S(11)	2.441(3)	S(9)-S(13)	3.709(4)
Sb(6)-S(10)	2.512(3)	S(10)-S(12)	3.527(4)
Sb(6)-S(1)#2	2.629(3)	S(10)-S(11)	3.551(4)
Sb(6)-S(8)	2.950(3)	S(10)-Sb(5)#5	3.638(3)
Sb(6)-S(6)#2	3.045(3)	S(10)-S(1)#2	3.689(4)
Sb(6)-Sb(5)#5	3.4492(11)	S(11)-Sb(4)#2	2.644(3)
Sb(6)-Sb(7)	3.7573(12)	S(11)-Sb(1)#2	3.157(3)
Sb(7)-S(10)	2.465(3)	S(11)-S(6)#2	3.614(3)
Sb(7)-S(9)	2.466(3)	S(11)-S(1)#8	3.626(4)
Sb(7)-S(12)	2.517(3)	S(12)-Sb(8)#6	3.260(3)
Sb(7)-S(8)	3.018(3)	S(12)-S(13)#7	3.740(4)
Sb(7)-S(13)	3.383(3)	S(12)-S(13)#6	3.747(4)
Sb(7)-Sb(8)#6	3.5927(12)	S(13)-Sb(8)#7	2.536(3)
Sb(7)-S(7)#5	3.695(3)	S(13)-S(13)#7	3.450(5)
Sb(8)-S(13)	2.446(3)	S(13)-S(12)#7	3.740(4)
Sb(8)-S(12)	2.501(3)	S(13)-S(12)#6	3.747(4)
Sb(8)-S(13)#7	2.536(3)	Sb(1)-S(5)	3.136 (3)

Sb(1)-S(2)#10	3.578 (3)	S(2)#1-Sb(2)-S(1)	80.35(7)
Sb(1)-S(11)	3.157 (3)	S(3)-Sb(2)-S(5)#4	81.58(9)
Sb(2)-S(1)	3.324 (3)	S(2)-Sb(2)-S(5)#4	175.59(8)
Sb(2)-S(2)#9	3.165 (3)	S(4)-Sb(2)-S(5)#4	86.20(9)
Sb(2)-S(5)#4	3.426 (3)	S(2)#1-Sb(2)-S(5)#4	103.25(7)
Sb(3)-S(1)	3.442 (3)	S(1)-Sb(2)-S(5)#4	106.84(7)
Sb(3)-S(8)#4	3.514 (3)	S(3)-Sb(2)-Sb(4)#4	124.20(8)
Sb(3)-S(6)	3.081 (3)	S(2)-Sb(2)-Sb(4)#4	141.60(7)
Sb(4)-S(8)	3.946 (2)	S(4)-Sb(2)-Sb(4)#4	81.61(7)
Sb(4)-S(1)#5	3.811 (3)	S(2)#1-Sb(2)-Sb(4)#4	106.74(5)
Sb(5)-S(6)	3.002 (3)	S(1)-Sb(2)-Sb(4)#4	65.92(5)
Sb(5)-S(10)#4	3.638 (3)	S(5)#4-Sb(2)-Sb(4)#4	42.64(4)
Sb(6)-S(6)#3	3.045 (3)	S(5)-Sb(3)-S(7)	96.77(10)
Sb(6)-S(6)#5	3.810 (3)	S(5)-Sb(3)-S(4)	90.86(9)
Sb(6)-S(7)#5	3.877 (3)	S(7)-Sb(3)-S(4)	93.45(9)
Sb(7)-S(7)#5	3.695 (3)	S(5)-Sb(3)-S(6)	78.80(8)
Sb(7)-S(8)	3.018 (3)	S(7)-Sb(3)-S(6)	91.85(8)
Sb(7)-S(13)	3.383 (3)	S(4)-Sb(3)-S(6)	168.88(8)
N(1)-C(1)	1.51(2)	S(5)-Sb(3)-S(1)	78.08(8)
C(1)-C(3')	1.27(5)	S(7)-Sb(3)-S(1)	169.54(8)
C(1)-C(2)	1.45(3)	S(4)-Sb(3)-S(1)	95.71(8)
C(1)-C(3)	1.70(4)	S(6)-Sb(3)-S(1)	78.28(6)
N(2)-C(11)	1.52(2)	S(5)-Sb(3)-S(8)#4	168.44(8)
C(11)-C(13)	1.52(3)	S(7)-Sb(3)-S(8)#4	75.04(8)
C(11)-C(12)	1.53(3)	S(4)-Sb(3)-S(8)#4	81.66(8)
S(1)-Sb(1)-S(2)	97.07(9)	S(6)-Sb(3)-S(8)#4	109.18(6)
S(1)-Sb(1)-S(3)#1	92.64(10)	S(1)-Sb(3)-S(8)#4	111.28(7)
S(2)-Sb(1)-S(3)#1	95.62(9)	S(5)-Sb(3)-Sb(4)#4	139.51(7)
S(1)-Sb(1)-S(5)	85.09(8)	S(7)-Sb(3)-Sb(4)#4	122.88(7)
S(2)-Sb(1)-S(5)	82.28(8)	S(4)-Sb(3)-Sb(4)#4	79.84(8)
S(3)#1-Sb(1)-S(5)	176.68(9)	S(6)-Sb(3)-Sb(4)#4	105.35(5)
S(1)-Sb(1)-S(11)#2	80.38(8)	S(1)-Sb(3)-Sb(4)#4	63.99(5)
S(2)-Sb(1)-S(11)#2	157.70(8)	S(8)#4-Sb(3)-Sb(4)#4	47.85(5)
S(3)#1-Sb(1)-S(11)#2	106.60(8)	S(6)-Sb(4)-S(5)	90.50(8)
S(5)-Sb(1)-S(11)#2	75.44(7)	S(6)-Sb(4)-S(11)#2	91.16(8)
S(1)-Sb(1)-S(2)#3	156.94(8)	S(5)-Sb(4)-S(11)#2	94.78(8)
S(2)-Sb(1)-S(2)#3	105.71(7)	S(6)-Sb(4)-S(8)	84.09(8)
S(3)#1-Sb(1)-S(2)#3	81.82(9)	S(5)-Sb(4)-S(8)	91.80(8)
S(5)-Sb(1)-S(2)#3	101.20(7)	S(11)#2-Sb(4)-S(8)	171.92(7)
S(11)#2-Sb(1)-S(2)#3	79.82(6)	S(6)-Sb(4)-S(6)#2	83.63(9)
S(1)-Sb(1)-Sb(1)#3	162.49(7)	S(5)-Sb(4)-S(6)#2	173.01(7)
S(2)-Sb(1)-Sb(1)#3	65.75(6)	S(11)#2-Sb(4)-S(6)#2	89.15(7)
S(3)#1-Sb(1)-Sb(1)#3	86.02(7)	S(8)-Sb(4)-S(6)#2	83.85(7)
S(5)-Sb(1)-Sb(1)#3	95.42(6)	S(6)-Sb(4)-Sb(2)#5	153.07(7)
S(11)#2-Sb(1)-Sb(1)#3	116.74(5)	S(5)-Sb(4)-Sb(2)#5	63.80(6)
S(2)#3-Sb(1)-Sb(1)#3	39.97(5)	S(11)#2-Sb(4)-Sb(2)#5	83.58(6)
S(3)-Sb(2)-S(2)	94.13(10)	S(8)-Sb(4)-Sb(2)#5	103.57(5)
S(3)-Sb(2)-S(4)	95.82(10)	S(6)#2-Sb(4)-Sb(2)#5	122.52(5)
S(2)-Sb(2)-S(4)	93.26(10)	S(6)-Sb(4)-Sb(3)#5	141.00(6)
S(3)-Sb(2)-S(2)#1	83.62(9)	S(5)-Sb(4)-Sb(3)#5	108.39(7)
S(2)-Sb(2)-S(2)#1	77.15(10)	S(11)#2-Sb(4)-Sb(3)#5	119.73(6)
S(4)-Sb(2)-S(2)#1	170.31(9)	S(8)-Sb(4)-Sb(3)#5	62.15(5)
S(3)-Sb(2)-S(1)	163.23(9)	S(6)#2-Sb(4)-Sb(3)#5	74.39(5)
S(2)-Sb(2)-S(1)	77.57(8)	Sb(2)#5-Sb(4)-Sb(3)#5	61.14(2)
S(4)-Sb(2)-S(1)	99.15(8)	S(8)-Sb(5)-S(9)	91.72(9)
		S(8)-Sb(5)-S(7)	95.21(9)
		S(9)-Sb(5)-S(7)	97.41(9)

7. Anhang

S(8)-Sb(5)-S(6)	82.57(8)	S(12)-Sb(7)-S(7)#5	121.47(9)
S(9)-Sb(5)-S(6)	169.39(9)	S(8)-Sb(7)-S(7)#5	66.91(7)
S(7)-Sb(5)-S(6)	92.03(8)	S(13)-Sb(7)-S(7)#5	110.15(6)
S(8)-Sb(5)-S(11)	80.79(8)	Sb(8)#6-Sb(7)-S(7)#5	60.83(5)
S(9)-Sb(5)-S(11)	89.80(8)	S(13)-Sb(8)-S(12)	102.23(10)
S(7)-Sb(5)-S(11)	171.88(8)	S(13)-Sb(8)-S(13)#7	87.62(9)
S(6)-Sb(5)-S(11)	80.48(7)	S(12)-Sb(8)-S(13)#7	95.88(10)
S(8)-Sb(5)-Sb(6)#4	153.51(7)	S(13)-Sb(8)-S(9)#7	83.13(9)
S(9)-Sb(5)-Sb(6)#4	114.54(6)	S(12)-Sb(8)-S(9)#7	173.26(8)
S(7)-Sb(5)-Sb(6)#4	78.71(7)	S(13)#7-Sb(8)-S(9)#7	80.13(9)
S(6)-Sb(5)-Sb(6)#4	72.01(5)	S(13)-Sb(8)-S(12)#6	80.72(9)
S(11)-Sb(5)-Sb(6)#4	101.72(5)	S(12)-Sb(8)-S(12)#6	83.39(9)
S(8)-Sb(5)-S(10)#4	163.40(9)	S(13)#7-Sb(8)-S(12)#6	167.86(9)
S(9)-Sb(5)-S(10)#4	73.28(8)	S(9)#7-Sb(8)-S(12)#6	101.65(7)
S(7)-Sb(5)-S(10)#4	80.10(8)	S(13)-Sb(8)-Sb(7)#6	120.63(7)
S(6)-Sb(5)-S(10)#4	113.34(7)	S(12)-Sb(8)-Sb(7)#6	89.77(8)
S(11)-Sb(5)-S(10)#4	105.69(6)	S(13)#7-Sb(8)-Sb(7)#6	149.34(7)
Sb(6)#4-Sb(5)-S(10)#4	41.41(5)	S(9)#7-Sb(8)-Sb(7)#6	90.97(5)
S(11)-Sb(6)-S(10)	91.58(10)	S(12)#6-Sb(8)-Sb(7)#6	42.76(5)
S(11)-Sb(6)-S(1)#2	91.84(8)	S(13)-Sb(8)-Sb(8)#7	44.80(7)
S(10)-Sb(6)-S(1)#2	91.69(9)	S(12)-Sb(8)-Sb(8)#7	102.49(8)
S(11)-Sb(6)-S(8)	84.64(8)	S(13)#7-Sb(8)-Sb(8)#7	42.82(6)
S(10)-Sb(6)-S(8)	91.94(9)	S(9)#7-Sb(8)-Sb(8)#7	78.33(6)
S(1)#2-Sb(6)-S(8)	175.02(9)	S(12)#6-Sb(8)-Sb(8)#7	125.43(6)
S(11)-Sb(6)-S(6)#2	81.61(8)	Sb(7)#6-Sb(8)-Sb(8)#7	162.41(4)
S(10)-Sb(6)-S(6)#2	171.83(9)	Sb(1)-S(1)-Sb(6)#2	100.16(10)
S(1)#2-Sb(6)-S(6)#2	93.02(8)	Sb(1)-S(1)-Sb(2)	82.97(7)
S(8)-Sb(6)-S(6)#2	82.99(7)	Sb(6)#2-S(1)-Sb(2)	161.81(11)
S(11)-Sb(6)-Sb(5)#5	161.87(6)	Sb(1)-S(1)-Sb(3)	93.09(9)
S(10)-Sb(6)-Sb(5)#5	73.32(8)	Sb(6)#2-S(1)-Sb(3)	94.32(8)
S(1)#2-Sb(6)-Sb(5)#5	78.93(6)	Sb(2)-S(1)-Sb(3)	67.56(6)
S(8)-Sb(6)-Sb(5)#5	105.40(6)	Sb(1)-S(1)-S(11)#8	145.34(10)
S(6)#2-Sb(6)-Sb(5)#5	114.16(5)	Sb(6)#2-S(1)-S(11)#8	108.65(9)
S(11)-Sb(6)-Sb(7)	92.27(7)	Sb(2)-S(1)-S(11)#8	75.69(7)
S(10)-Sb(6)-Sb(7)	40.51(7)	Sb(3)-S(1)-S(11)#8	103.30(8)
S(1)#2-Sb(6)-Sb(7)	132.10(7)	Sb(1)-S(1)-S(3)#1	45.49(7)
S(8)-Sb(6)-Sb(7)	51.78(5)	Sb(6)#2-S(1)-S(3)#1	103.99(10)
S(6)#2-Sb(6)-Sb(7)	134.76(5)	Sb(2)-S(1)-S(3)#1	91.05(7)
Sb(5)#5-Sb(6)-Sb(7)	82.77(3)	Sb(3)-S(1)-S(3)#1	136.62(10)
S(10)-Sb(7)-S(9)	97.41(10)	S(11)#8-S(1)-S(3)#1	107.30(10)
S(10)-Sb(7)-S(12)	90.13(10)	Sb(1)-S(1)-S(11)#2	58.64(7)
S(9)-Sb(7)-S(12)	91.62(9)	Sb(6)#2-S(1)-S(11)#2	42.02(6)
S(10)-Sb(7)-S(8)	91.29(9)	Sb(2)-S(1)-S(11)#2	134.86(10)
S(9)-Sb(7)-S(8)	80.01(8)	Sb(3)-S(1)-S(11)#2	90.10(8)
S(12)-Sb(7)-S(8)	171.62(9)	S(11)#8-S(1)-S(11)#2	149.34(11)
S(10)-Sb(7)-S(13)	168.40(8)	S(3)#1-S(1)-S(11)#2	78.88(8)
S(9)-Sb(7)-S(13)	76.94(8)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)	102.26(9)
S(12)-Sb(7)-S(13)	80.02(8)	Sb(2)-S(2)-Sb(2)#1	102.85(10)
S(8)-Sb(7)-S(13)	97.59(7)	Sb(1)-S(2)-Sb(2)#1	82.75(8)
S(10)-Sb(7)-Sb(8)#6	89.68(8)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)#3	176.54(11)
S(9)-Sb(7)-Sb(8)#6	152.35(7)	Sb(1)-S(2)-Sb(1)#3	74.29(7)
S(12)-Sb(7)-Sb(8)#6	61.55(7)	Sb(2)#1-S(2)-Sb(1)#3	76.68(6)
S(8)-Sb(7)-Sb(8)#6	126.72(5)	Sb(2)-S(2)-S(2)#1	60.24(8)
S(13)-Sb(7)-Sb(8)#6	90.96(6)	Sb(1)-S(2)-S(2)#1	92.01(11)
S(10)-Sb(7)-S(7)#5	80.19(8)	Sb(2)#1-S(2)-S(2)#1	42.61(6)
S(9)-Sb(7)-S(7)#5	146.69(8)	Sb(1)#3-S(2)-S(2)#1	119.21(11)
		Sb(2)-S(2)-S(3)	42.53(7)

Sb(1)-S(2)-S(3)	143.31(11)	Sb(4)-S(5)-Sb(2)#5	73.55(7)
Sb(2)#1-S(2)-S(3)	94.46(9)	Sb(1)-S(5)-Sb(2)#5	78.85(6)
Sb(1)#3-S(2)-S(3)	140.80(9)	Sb(3)-S(5)-S(6)	58.33(7)
S(2)#1-S(2)-S(3)	63.74(10)	Sb(4)-S(5)-S(6)	42.75(6)
Sb(2)-S(2)-S(4)	43.84(7)	Sb(1)-S(5)-S(6)	97.53(8)
Sb(1)-S(2)-S(4)	103.06(9)	Sb(2)#5-S(5)-S(6)	115.86(9)
Sb(2)#1-S(2)-S(4)	146.67(11)	Sb(3)-S(5)-S(4)	45.39(6)
Sb(1)#3-S(2)-S(4)	136.64(10)	Sb(4)-S(5)-S(4)	146.18(10)
S(2)#1-S(2)-S(4)	104.06(12)	Sb(1)-S(5)-S(4)	92.37(8)
S(3)-S(2)-S(4)	61.19(8)	Sb(2)#5-S(5)-S(4)	140.26(8)
Sb(2)-S(3)-Sb(1)#1	97.49(11)	S(6)-S(5)-S(4)	103.64(9)
Sb(2)-S(3)-S(2)	43.34(6)	Sb(3)-S(5)-S(7)	41.85(6)
Sb(1)#1-S(3)-S(2)	89.76(10)	Sb(4)-S(5)-S(7)	94.99(8)
Sb(2)-S(3)-S(1)#1	104.77(11)	Sb(1)-S(5)-S(7)	141.92(10)
Sb(1)#1-S(3)-S(1)#1	41.86(6)	Sb(2)#5-S(5)-S(7)	139.17(10)
S(2)-S(3)-S(1)#1	70.95(8)	S(6)-S(5)-S(7)	67.32(7)
Sb(2)-S(3)-S(4)	42.93(7)	S(4)-S(5)-S(7)	60.43(7)
Sb(1)#1-S(3)-S(4)	140.23(12)	Sb(4)-S(6)-Sb(4)#2	96.37(9)
S(2)-S(3)-S(4)	59.86(8)	Sb(4)-S(6)-Sb(5)	95.29(8)
S(1)#1-S(3)-S(4)	129.64(11)	Sb(4)#2-S(6)-Sb(5)	92.91(7)
Sb(2)-S(3)-S(2)#1	56.53(8)	Sb(4)-S(6)-Sb(6)#2	88.64(7)
Sb(1)#1-S(3)-S(2)#1	41.24(6)	Sb(4)#2-S(6)-Sb(6)#2	94.82(7)
S(2)-S(3)-S(2)#1	57.71(9)	Sb(5)-S(6)-Sb(6)#2	170.89(10)
S(1)#1-S(3)-S(2)#1	59.77(7)	Sb(4)-S(6)-Sb(3)	89.37(7)
S(4)-S(3)-S(2)#1	98.99(9)	Sb(4)#2-S(6)-Sb(3)	169.45(9)
Sb(2)-S(3)-S(5)#4	60.35(7)	Sb(5)-S(6)-Sb(3)	77.71(6)
Sb(1)#1-S(3)-S(5)#4	101.83(11)	Sb(6)#2-S(6)-Sb(3)	94.15(7)
S(2)-S(3)-S(5)#4	103.69(9)	Sb(4)-S(6)-S(5)	46.75(6)
S(1)#1-S(3)-S(5)#4	141.59(11)	Sb(4)#2-S(6)-S(5)	142.97(10)
S(4)-S(3)-S(5)#4	65.73(7)	Sb(5)-S(6)-S(5)	88.31(8)
S(2)#1-S(3)-S(5)#4	84.73(9)	Sb(6)#2-S(6)-S(5)	88.41(7)
Sb(2)-S(4)-Sb(3)	96.41(11)	Sb(3)-S(6)-S(5)	42.86(5)
Sb(2)-S(4)-S(5)	92.66(10)	Sb(4)-S(6)-S(8)	54.29(6)
Sb(3)-S(4)-S(5)	43.75(6)	Sb(4)#2-S(6)-S(8)	89.23(8)
Sb(2)-S(4)-S(2)	42.90(6)	Sb(5)-S(6)-S(8)	41.88(5)
Sb(3)-S(4)-S(2)	92.90(9)	Sb(6)#2-S(6)-S(8)	142.92(8)
S(5)-S(4)-S(2)	62.72(8)	Sb(3)-S(6)-S(8)	86.95(8)
Sb(2)-S(4)-S(7)	139.00(11)	S(5)-S(6)-S(8)	67.56(7)
Sb(3)-S(4)-S(7)	42.74(6)	Sb(3)-S(7)-Sb(5)	98.02(10)
S(5)-S(4)-S(7)	61.66(7)	Sb(3)-S(7)-S(4)	43.81(6)
S(2)-S(4)-S(7)	124.35(10)	Sb(5)-S(7)-S(4)	141.62(11)
Sb(2)-S(4)-S(3)	41.24(7)	Sb(3)-S(7)-Sb(8)#7	168.75(11)
Sb(3)-S(4)-S(3)	137.62(12)	Sb(5)-S(7)-Sb(8)#7	90.35(7)
S(5)-S(4)-S(3)	121.67(9)	S(4)-S(7)-Sb(8)#7	128.00(9)
S(2)-S(4)-S(3)	58.96(8)	Sb(3)-S(7)-S(8)	94.73(9)
S(7)-S(4)-S(3)	176.08(11)	Sb(5)-S(7)-S(8)	40.93(6)
Sb(2)-S(4)-S(8)#4	103.32(10)	S(4)-S(7)-S(8)	122.76(9)
Sb(3)-S(4)-S(8)#4	59.78(7)	Sb(8)#7-S(7)-S(8)	96.52(8)
S(5)-S(4)-S(8)#4	103.11(8)	Sb(3)-S(7)-Sb(7)#4	112.87(10)
S(2)-S(4)-S(8)#4	136.80(10)	Sb(5)-S(7)-Sb(7)#4	97.55(7)
S(7)-S(4)-S(8)#4	58.12(7)	S(4)-S(7)-Sb(7)#4	101.65(8)
S(3)-S(4)-S(8)#4	118.16(10)	Sb(8)#7-S(7)-Sb(7)#4	58.22(4)
Sb(3)-S(5)-Sb(4)	100.80(8)	S(8)-S(7)-Sb(7)#4	134.38(8)
Sb(3)-S(5)-Sb(1)	100.16(9)	Sb(3)-S(7)-S(5)	41.38(6)
Sb(4)-S(5)-Sb(1)	95.61(9)	Sb(5)-S(7)-S(5)	92.11(9)
Sb(3)-S(5)-Sb(2)#5	174.06(11)	S(4)-S(7)-S(5)	57.91(7)
		Sb(8)#7-S(7)-S(5)	146.32(10)

7. Anhang

S(8)-S(7)-S(5)	65.17(7)	S(12)-S(10)-S(1)#2	170.93(10)
Sb(7)#4-S(7)-S(5)	153.84(10)	S(11)-S(10)-S(1)#2	60.42(8)
Sb(5)-S(8)-Sb(4)	96.29(9)	Sb(5)#5-S(10)-S(1)#2	64.59(6)
Sb(5)-S(8)-Sb(6)	99.07(8)	Sb(7)-S(10)-S(9)	41.31(6)
Sb(4)-S(8)-Sb(6)	97.99(8)	Sb(6)-S(10)-S(9)	93.99(9)
Sb(5)-S(8)-Sb(7)	88.17(8)	S(12)-S(10)-S(9)	59.17(8)
Sb(4)-S(8)-Sb(7)	174.48(10)	S(11)-S(10)-S(9)	67.20(8)
Sb(6)-S(8)-Sb(7)	78.03(7)	Sb(5)#5-S(10)-S(9)	136.24(8)
Sb(5)-S(8)-Sb(3)#5	163.78(11)	S(1)#2-S(10)-S(9)	127.61(10)
Sb(4)-S(8)-Sb(3)#5	70.01(6)	Sb(6)-S(11)-Sb(4)#2	97.93(9)
Sb(6)-S(8)-Sb(3)#5	75.15(6)	Sb(6)-S(11)-Sb(5)	93.93(8)
Sb(7)-S(8)-Sb(3)#5	105.07(8)	Sb(4)#2-S(11)-Sb(5)	97.16(8)
Sb(5)-S(8)-S(9)	45.11(6)	Sb(6)-S(11)-Sb(1)#2	86.71(8)
Sb(4)-S(8)-S(9)	141.40(10)	Sb(4)#2-S(11)-Sb(1)#2	93.96(8)
Sb(6)-S(8)-S(9)	90.05(7)	Sb(5)-S(11)-Sb(1)#2	168.67(9)
Sb(7)-S(8)-S(9)	43.16(6)	Sb(6)-S(11)-S(10)	45.00(7)
Sb(3)#5-S(8)-S(9)	147.83(9)	Sb(4)#2-S(11)-S(10)	142.92(10)
Sb(5)-S(8)-S(6)	55.55(7)	Sb(5)-S(11)-S(10)	88.13(8)
Sb(4)-S(8)-S(6)	41.63(5)	Sb(1)#2-S(11)-S(10)	84.32(8)
Sb(6)-S(8)-S(6)	95.20(8)	Sb(6)-S(11)-S(6)#2	56.46(7)
Sb(7)-S(8)-S(6)	141.92(8)	Sb(4)#2-S(11)-S(6)#2	41.82(6)
Sb(3)#5-S(8)-S(6)	109.28(8)	Sb(5)-S(11)-S(6)#2	93.89(7)
S(9)-S(8)-S(6)	100.25(8)	Sb(1)#2-S(11)-S(6)#2	95.87(8)
Sb(7)-S(9)-Sb(5)	99.87(9)	S(10)-S(11)-S(6)#2	101.36(9)
Sb(7)-S(9)-Sb(8)#7	104.87(9)	Sb(6)-S(11)-S(1)#8	160.06(10)
Sb(5)-S(9)-Sb(8)#7	104.23(9)	Sb(4)#2-S(11)-S(1)#8	72.97(8)
Sb(7)-S(9)-S(8)	56.83(7)	Sb(5)-S(11)-S(1)#8	70.30(7)
Sb(5)-S(9)-S(8)	43.16(6)	Sb(1)#2-S(11)-S(1)#8	111.20(8)
Sb(8)#7-S(9)-S(8)	109.90(8)	S(10)-S(11)-S(1)#8	141.78(10)
Sb(7)-S(9)-S(12)	44.76(7)	S(6)#2-S(11)-S(1)#8	110.97(9)
Sb(5)-S(9)-S(12)	144.54(11)	Sb(8)-S(12)-Sb(7)	98.24(10)
Sb(8)#7-S(9)-S(12)	90.57(8)	Sb(8)-S(12)-Sb(8)#6	96.61(9)
S(8)-S(9)-S(12)	101.60(9)	Sb(7)-S(12)-Sb(8)#6	75.69(8)
Sb(7)-S(9)-S(10)	41.28(7)	Sb(8)-S(12)-S(10)	142.39(11)
Sb(5)-S(9)-S(10)	95.18(9)	Sb(7)-S(12)-S(10)	44.33(7)
Sb(8)#7-S(9)-S(10)	144.17(10)	Sb(8)#6-S(12)-S(10)	79.52(8)
S(8)-S(9)-S(10)	65.73(7)	Sb(8)-S(12)-S(9)	87.99(9)
S(12)-S(9)-S(10)	57.94(8)	Sb(7)-S(12)-S(9)	43.62(6)
Sb(7)-S(9)-S(13)	62.69(7)	Sb(8)#6-S(12)-S(9)	118.98(9)
Sb(5)-S(9)-S(13)	106.61(9)	S(10)-S(12)-S(9)	62.89(8)
Sb(8)#7-S(9)-S(13)	42.36(6)	Sb(8)-S(12)-S(13)#7	42.43(7)
S(8)-S(9)-S(13)	83.21(8)	Sb(7)-S(12)-S(13)#7	97.00(10)
S(12)-S(9)-S(13)	63.82(8)	Sb(8)#6-S(12)-S(13)#7	137.73(10)
S(10)-S(9)-S(13)	103.42(9)	S(10)-S(12)-S(13)#7	123.99(11)
Sb(7)-S(10)-Sb(6)	98.05(9)	S(9)-S(12)-S(13)#7	62.00(8)
Sb(7)-S(10)-S(12)	45.54(7)	Sb(8)-S(12)-S(13)#6	103.79(11)
Sb(6)-S(10)-S(12)	143.57(11)	Sb(7)-S(12)-S(13)#6	113.33(11)
Sb(7)-S(10)-S(11)	96.96(10)	Sb(8)#6-S(12)-S(13)#6	40.12(5)
Sb(6)-S(10)-S(11)	43.42(6)	S(10)-S(12)-S(13)#6	96.97(10)
S(12)-S(10)-S(11)	125.70(11)	S(9)-S(12)-S(13)#6	156.23(11)
Sb(7)-S(10)-Sb(5)#5	101.08(9)	S(13)#7-S(12)-S(13)#6	138.99(12)
Sb(6)-S(10)-Sb(5)#5	65.27(7)	Sb(8)-S(13)-Sb(8)#7	92.38(9)
S(12)-S(10)-Sb(5)#5	115.66(10)	Sb(8)-S(13)-Sb(7)	79.44(8)
S(11)-S(10)-Sb(5)#5	108.09(8)	Sb(8)#7-S(13)-Sb(7)	97.72(9)
Sb(7)-S(10)-S(1)#2	143.35(11)	Sb(8)-S(13)-S(13)#7	47.27(7)
Sb(6)-S(10)-S(1)#2	45.43(6)	Sb(8)#7-S(13)-S(13)#7	45.11(7)
		Sb(7)-S(13)-S(13)#7	88.21(11)

Sb(8)-S(13)-S(9)	85.75(9)	S(13)#7-S(13)-S(12)#6	106.37(12)
Sb(8)#7-S(13)-S(9)	57.51(7)	S(9)-S(13)-S(12)#6	112.52(10)
Sb(7)-S(13)-S(9)	40.37(5)	S(12)#7-S(13)-S(12)#6	138.99(12)
S(13)#7-S(13)-S(9)	63.42(10)	C(3')-C(1)-C(2)	111(3)
Sb(8)-S(13)-S(12)#7	99.77(10)	C(3')-C(1)-N(1)	129(3)
Sb(8)#7-S(13)-S(12)#7	41.69(7)	C(2)-C(1)-N(1)	111.1(14)
Sb(7)-S(13)-S(12)#7	139.38(10)	C(3')-C(1)-C(3)	34(2)
S(13)#7-S(13)-S(12)#7	64.62(10)	C(2)-C(1)-C(3)	115(2)
S(9)-S(13)-S(12)#7	99.05(9)	N(1)-C(1)-C(3)	101.2(19)
Sb(8)-S(13)-S(12)#6	59.16(8)	N(2)-C(11)-C(13)	108.4(14)
Sb(8)#7-S(13)-S(12)#6	151.36(11)	N(2)-C(11)-C(12)	108.2(15)
Sb(7)-S(13)-S(12)#6	75.39(8)	C(13)-C(11)-C(12)	115(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

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

#8 -x,-y+1,-z #9 -x, 2-y, -z #10 -x+1,-y+2,z

Table 7.5.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	13(1)	17(1)	31(1)	-2(1)	8(1)	2(1)
Sb(2)	16(1)	14(1)	26(1)	0(1)	6(1)	3(1)
Sb(3)	12(1)	18(1)	22(1)	3(1)	3(1)	5(1)
Sb(4)	10(1)	18(1)	20(1)	0(1)	1(1)	2(1)
Sb(5)	11(1)	18(1)	18(1)	3(1)	1(1)	3(1)
Sb(6)	12(1)	19(1)	16(1)	0(1)	1(1)	2(1)
Sb(7)	13(1)	24(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	4(1)
Sb(8)	17(1)	34(1)	13(1)	3(1)	0(1)	10(1)
S(1)	14(1)	16(1)	27(2)	-2(1)	6(1)	4(1)
S(2)	16(1)	18(1)	22(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
S(3)	31(2)	24(1)	27(2)	2(1)	10(1)	12(1)
S(4)	28(2)	20(1)	24(1)	5(1)	9(1)	10(1)
S(5)	16(1)	16(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
S(6)	13(1)	17(1)	14(1)	3(1)	3(1)	3(1)
S(7)	19(2)	21(1)	24(1)	5(1)	6(1)	9(1)
S(8)	11(1)	20(1)	19(1)	2(1)	3(1)	2(1)
S(9)	15(1)	22(1)	15(1)	4(1)	1(1)	3(1)
S(10)	27(2)	28(1)	16(1)	3(1)	4(1)	14(1)
S(11)	11(1)	16(1)	20(1)	0(1)	3(1)	2(1)
S(12)	24(2)	33(1)	19(1)	4(1)	3(1)	14(1)
S(13)	18(2)	28(1)	24(1)	6(1)	3(1)	6(1)
N(1)	41(8)	42(6)	32(7)	1(5)	7(5)	1(5)
C(1)	140(20)	34(8)	58(14)	-11(8)	25(14)	-9(10)
C(2)	140(20)	58(11)	100(20)	-17(12)	52(19)	47(13)
N(2)	83(11)	34(6)	41(8)	1(5)	16(8)	-11(6)
C(11)	72(13)	26(7)	60(12)	-4(7)	11(10)	6(6)
C(12)	74(17)	71(13)	140(30)	38(15)	11(16)	31(11)
C(13)	84(16)	98(15)	40(11)	25(10)	24(11)	1(12)

Table 7.5.5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N1)	7556	7606	2834	59
H(2N1)	5427	7334	2734	59
H(3N1)	6559	7083	3422	59
H(1)	6367	9017	3149	99
H(1A)	5965	8860	3080	99
H(2A)	4692	9060	4207	143
H(2B)	4798	7954	4319	143
H(2C)	3547	8203	3576	143
H(3A)	9653	8843	3768	83
H(3B)	8717	8258	4423	83
H(3C)	8743	9396	4418	83
H(3D)	8911	9247	3574	98
H(3E)	8191	9037	4385	98
H(3F)	7389	9818	3896	98
H(1N1)	3083	1462	1869	83
H(2N1)	2800	2272	2407	83
H(3N1)	1124	1517	2042	83
H(11)	2109	315	2734	64
H(12A)	5460	917	2760	136
H(12B)	5025	743	3618	136
H(12C)	5390	1822	3359	136
H(13A)	94	1210	3331	111
H(13B)	1918	2013	3726	111
H(13C)	1586	934	3983	111

7.6 Single Crystal Structure Determination of (1,2dapH)₂[Sb₈S₁₃]

Table 7.6.1: Crystal data and structure refinement for (1,2dapH)₂[Sb₈S₁₃].

Identification code	AP 744	
Empirical formula	C ₆ H ₂₂ N ₄ Sb ₈ S ₁₃	
Crystal colour, – Habitudes	violet needles	
Formula weight	1541.06 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.9922(5) Å	α = 100.150(8)°
	b = 13.7048(10) Å	β = 96.224(8)°
	c = 18.1045(12) Å	γ = 101.093(9)°
Volume	1657.5(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	3.088 g/cm ³	
Absorption coefficient	7.244 mm ⁻¹	
F(000)	1404	
Crystal size	0.1 · 0.3 · 5 mm ³	
Theta range for data collection	2.11 to 28.03°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 8, -18 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	16192	
Independent reflections	7406 [R(int) = 0.0424]	
Completeness to theta = 28.03°	92.2 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7406 / 1 / 239	
Goodness – of – fit on F ²	0.976	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1308	
R indices (all data)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1368	
Extinction coefficient	0.0024(2)	
Largest diff. peak and hole	2.400 and -1.979 e.Å ⁻³	

Comments:

The Structure was calculated without Hydrogen atoms.

Table 7.6.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	8964(1)	-1901(1)	3733(1)	17(1)
Sb(2)	6596(1)	152(1)	3113(1)	15(1)
Sb(3)	2063(1)	131(1)	1695(1)	20(1)
Sb(4)	1582(1)	888(1)	3798(1)	16(1)
Sb(5)	5833(1)	1486(1)	5448(1)	16(1)
Sb(6)	2813(1)	303(1)	-418(1)	25(1)
Sb(7)	3227(1)	3737(1)	4731(1)	21(1)
Sb(8)	-1198(1)	4061(1)	5776(1)	18(1)
S(1)	9928(3)	-3469(2)	3062(1)	22(1)
S(2)	5730(3)	-2892(1)	3862(1)	17(1)
S(3)	7872(3)	-1385(2)	2530(1)	21(1)
S(4)	5651(3)	736(2)	1907(1)	20(1)
S(5)	3262(3)	-769(1)	3090(1)	17(1)
S(6)	1155(3)	1493(2)	2563(1)	23(1)
S(7)	4966(3)	1872(1)	4097(1)	15(1)
S(8)	2751(3)	277(1)	5300(1)	14(1)
S(9)	1591(3)	1171(2)	705(1)	26(1)
S(10)	3581(3)	-1147(2)	54(1)	27(1)
S(11)	252(3)	2420(1)	4505(1)	19(1)
S(12)	2084(3)	5001(1)	5653(1)	19(1)
S(13)	-2058(4)	5567(2)	6453(1)	26(1)
N(1)	-240(90)	-3230(40)	360(40)	150(20)
N(1')	50(70)	-2910(40)	1130(30)	182(17)
N(2)	3698(15)	-3146(7)	2054(6)	49(2)
C(1)	980(50)	-3730(30)	900(20)	188(14)
C(2)	3070(30)	-2909(16)	1321(12)	104(6)
C(3)	4480(70)	-3450(30)	730(20)	250(20)
N(11)	5160(20)	5101(11)	2272(9)	42(3)
N(12)	6050(30)	3191(16)	2679(12)	121(7)
C(11)	4690(40)	4140(20)	1758(15)	145(9)
N(11')	7690(40)	3079(18)	2834(14)	46(5)
N(12')	4690(40)	4140(20)	1758(15)	145(9)
C(11')	6050(30)	3191(16)	2679(12)	121(7)
C(12)	5880(40)	3359(18)	1856(14)	121(8)
C(13)	8120(50)	3600(20)	1785(16)	147(10)

Table 7.6.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(1)	2.4216(19)	Sb(8)-Sb(8)#7	3.5719(12)
Sb(1)-S(2)	2.495(2)	Sb(8)-Sb(7)#6	3.7872(8)
Sb(1)-S(3)#1	2.610(2)	S(1)-Sb(6)#2	2.641(2)
Sb(1)-S(5)	3.053(2)	S(1)-S(11)#8	3.594(3)
Sb(1)-S(11)#2	3.129(2)	S(1)-S(3)#1	3.611(3)
Sb(1)-S(2)#3	3.600(2)	S(1)-S(11)#2	3.642(3)
Sb(1)-Sb(1)#3	3.7508(10)	S(2)-Sb(2)#1	3.139(2)
Sb(2)-S(3)	2.422(2)	S(2)-S(3)	3.531(3)
Sb(2)-S(2)	2.4595(19)	S(2)-S(2)#1	3.547(4)
Sb(2)-S(4)	2.520(2)	S(2)-Sb(1)#3	3.600(2)
Sb(2)-S(2)#1	3.139(2)	S(2)-S(4)	3.619(3)
Sb(2)-S(1)	3.307(2)	S(3)-Sb(1)#1	2.610(2)
Sb(2)-S(5)#4	3.451(2)	S(3)-S(1)#1	3.611(3)
Sb(2)-Sb(4)#4	3.6465(8)	S(3)-S(4)	3.675(3)
Sb(3)-S(5)	2.4610(19)	S(3)-S(2)#1	3.751(3)
Sb(3)-S(7)	2.493(2)	S(3)-S(5)#4	3.959(3)
Sb(3)-S(4)	2.522(2)	S(4)-S(5)	3.570(3)
Sb(3)-S(6)	3.093(2)	S(4)-S(7)	3.660(3)
Sb(3)-S(1)	3.399(2)	S(4)-S(8)#4	3.964(3)
Sb(3)-S(8)#4	3.5204(19)	S(5)-Sb(2)#5	3.451(2)
Sb(3)-Sb(4)#4	3.6736(8)	S(5)-S(6)	3.542(2)
Sb(4)-S(6)	2.4088(17)	S(5)-S(7)	3.697(3)
Sb(4)-S(5)	2.595(2)	S(6)-Sb(4)#2	2.9511(19)
Sb(4)-S(11)#2	2.6244(19)	S(6)-Sb(6)#2	3.0570(18)
Sb(4)-S(6)#2	2.9511(19)	S(6)-S(6)#2	3.608(4)
Sb(4)-S(8)	3.0269(19)	S(7)-S(8)	3.686(3)
Sb(4)-Sb(2)#5	3.6465(7)	S(7)-S(8)#4	3.686(3)
Sb(4)-Sb(3)#5	3.6736(8)	S(7)-S(9)	3.828(3)
Sb(5)-S(8)	2.4206(19)	S(8)-Sb(3)#5	3.5204(19)
Sb(5)-S(9)	2.5200(19)	S(8)-S(9)	3.556(3)
Sb(5)-S(7)	2.549(2)	S(8)-S(11)	3.659(3)
Sb(5)-S(6)	3.0383(18)	S(9)-Sb(8)#7	3.211(2)
Sb(5)-S(11)	3.165(2)	S(9)-S(12)	3.593(3)
Sb(5)-Sb(6)#4	3.4612(8)	S(9)-S(10)	3.741(3)
Sb(5)-S(10)#4	3.689(2)	S(9)-S(13)#7	3.770(3)
Sb(6)-S(11)	2.4382(18)	S(10)-S(12)	3.369(3)
Sb(6)-S(10)	2.526(2)	S(10)-S(11)	3.527(3)
Sb(6)-S(1)#2	2.641(2)	S(10)-S(1)#2	3.688(3)
Sb(6)-S(8)	2.916(2)	S(10)-Sb(5)#5	3.689(2)
Sb(6)-S(6)#2	3.0570(18)	S(11)-Sb(4)#2	2.6244(19)
Sb(6)-Sb(5)#5	3.4612(8)	S(11)-Sb(1)#2	3.129(2)
Sb(6)-S(6)#5	3.8121(18)	S(11)-S(1)#8	3.594(3)
Sb(7)-S(10)	2.448(2)	S(11)-S(6)#2	3.608(3)
Sb(7)-S(9)	2.451(2)	S(12)-Sb(8)#6	3.275(2)
Sb(7)-S(12)	2.510(2)	S(12)-S(13)#6	3.719(3)
Sb(7)-S(8)	3.1058(19)	S(12)-S(13)	3.762(3)
Sb(7)-S(13)	3.547(2)	S(13)-Sb(8)#7	2.526(2)
Sb(7)-Sb(8)#6	3.7872(8)	S(13)-S(13)#7	3.429(4)
Sb(8)-S(13)	2.425(2)	S(13)-S(12)#6	3.719(3)
Sb(8)-S(12)	2.489(2)	S(13)-S(9)#7	3.770(3)
Sb(8)-S(13)#7	2.526(2)	N(1)-C(1)	1.47(2)
Sb(8)-S(9)#7	3.211(2)	C(1)-C(2)	1.55(4)
Sb(8)-S(12)#6	3.275(2)	C(1)-C(3)	1.89(5)

C(2)-N(2)	1.48(4)	S(4)-Sb(3)-S(1)	95.11(6)
C(2)-N(2')	1.48(4)	S(6)-Sb(3)-S(1)	77.77(5)
N(11)-C(11)	1.54(3)	S(5)-Sb(3)-S(8)#4	166.30(6)
C(11)-C(12)	1.51(3)	S(7)-Sb(3)-S(8)#4	73.38(6)
C(11)-C(13)	1.57(3)	S(4)-Sb(3)-S(8)#4	80.15(6)
C(12)-N(12)	1.42(3)	S(6)-Sb(3)-S(8)#4	110.78(5)
S(1)-Sb(1)-S(2)	96.97(7)	S(1)-Sb(3)-S(8)#4	114.22(5)
S(1)-Sb(1)-S(3)#1	91.64(7)	S(5)-Sb(3)-Sb(4)#4	139.28(5)
S(2)-Sb(1)-S(3)#1	94.54(7)	S(7)-Sb(3)-Sb(4)#4	123.09(5)
S(1)-Sb(1)-S(5)	84.92(6)	S(4)-Sb(3)-Sb(4)#4	78.09(5)
S(2)-Sb(1)-S(5)	83.24(6)	S(6)-Sb(3)-Sb(4)#4	106.25(4)
S(3)#1-Sb(1)-S(5)	175.64(7)	S(1)-Sb(3)-Sb(4)#4	64.99(3)
S(1)-Sb(1)-S(11)#2	80.90(6)	S(8)#4-Sb(3)-Sb(4)#4	49.71(3)
S(2)-Sb(1)-S(11)#2	159.81(6)	S(6)-Sb(4)-S(5)	90.06(6)
S(3)#1-Sb(1)-S(11)#2	105.56(6)	S(6)-Sb(4)-S(11)#2	91.49(6)
S(5)-Sb(1)-S(11)#2	76.58(5)	S(5)-Sb(4)-S(11)#2	94.47(6)
S(1)-Sb(1)-S(2)#3	155.58(6)	S(6)-Sb(4)-S(6)#2	83.96(6)
S(2)-Sb(1)-S(2)#3	106.54(5)	S(5)-Sb(4)-S(6)#2	173.69(5)
S(3)#1-Sb(1)-S(2)#3	80.20(6)	S(11)#2-Sb(4)-S(6)#2	87.72(6)
S(5)-Sb(1)-S(2)#3	104.02(5)	S(6)-Sb(4)-S(8)	84.43(6)
S(11)#2-Sb(1)-S(2)#3	79.24(5)	S(5)-Sb(4)-S(8)	91.28(6)
S(1)-Sb(1)-Sb(1)#3	162.66(6)	S(11)#2-Sb(4)-S(8)	172.96(6)
S(2)-Sb(1)-Sb(1)#3	66.93(4)	S(6)#2-Sb(4)-S(8)	86.15(5)
S(3)#1-Sb(1)-Sb(1)#3	83.64(5)	S(6)-Sb(4)-Sb(2)#5	152.83(5)
S(5)-Sb(1)-Sb(1)#3	98.88(4)	S(5)-Sb(4)-Sb(2)#5	64.59(4)
S(11)#2-Sb(1)-Sb(1)#3	116.43(4)	S(11)#2-Sb(4)-Sb(2)#5	81.50(4)
S(2)#3-Sb(1)-Sb(1)#3	39.61(3)	S(6)#2-Sb(4)-Sb(2)#5	121.65(4)
S(3)-Sb(2)-S(2)	92.65(7)	S(8)-Sb(4)-Sb(2)#5	104.70(4)
S(3)-Sb(2)-S(4)	96.06(7)	S(6)-Sb(4)-Sb(3)#5	140.97(5)
S(2)-Sb(2)-S(4)	93.22(7)	S(5)-Sb(4)-Sb(3)#5	109.63(5)
S(3)-Sb(2)-S(2)#1	83.76(6)	S(11)#2-Sb(4)-Sb(3)#5	118.94(4)
S(2)-Sb(2)-S(2)#1	77.59(7)	S(6)#2-Sb(4)-Sb(3)#5	74.24(4)
S(4)-Sb(2)-S(2)#1	170.78(6)	S(8)-Sb(4)-Sb(3)#5	62.51(4)
S(3)-Sb(2)-S(1)	163.88(6)	Sb(2)#5-Sb(4)-Sb(3)#5	62.454(16)
S(2)-Sb(2)-S(1)	77.82(6)	S(8)-Sb(5)-S(9)	92.03(6)
S(4)-Sb(2)-S(1)	97.42(6)	S(8)-Sb(5)-S(7)	95.73(7)
S(2)#1-Sb(2)-S(1)	81.51(5)	S(9)-Sb(5)-S(7)	98.07(7)
S(3)-Sb(2)-S(5)#4	82.79(6)	S(8)-Sb(5)-S(6)	83.98(6)
S(2)-Sb(2)-S(5)#4	174.01(6)	S(9)-Sb(5)-S(6)	168.84(6)
S(4)-Sb(2)-S(5)#4	83.44(6)	S(7)-Sb(5)-S(6)	92.71(6)
S(2)#1-Sb(2)-S(5)#4	105.65(5)	S(8)-Sb(5)-S(11)	80.63(6)
S(1)-Sb(2)-S(5)#4	107.49(5)	S(9)-Sb(5)-S(11)	91.91(6)
S(3)-Sb(2)-Sb(4)#4	125.51(6)	S(7)-Sb(5)-S(11)	169.51(6)
S(2)-Sb(2)-Sb(4)#4	141.41(5)	S(6)-Sb(5)-S(11)	77.17(5)
S(4)-Sb(2)-Sb(4)#4	78.66(5)	S(8)-Sb(5)-Sb(6)#4	154.16(5)
S(2)#1-Sb(2)-Sb(4)#4	108.98(4)	S(9)-Sb(5)-Sb(6)#4	113.56(5)
S(1)-Sb(2)-Sb(4)#4	66.17(3)	S(7)-Sb(5)-Sb(6)#4	77.92(5)
S(5)#4-Sb(2)-Sb(4)#4	42.77(3)	S(6)-Sb(5)-Sb(6)#4	71.48(4)
S(5)-Sb(3)-S(7)	96.54(7)	S(11)-Sb(5)-Sb(6)#4	101.06(4)
S(5)-Sb(3)-S(4)	91.51(7)	S(8)-Sb(5)-S(10)#4	163.41(6)
S(7)-Sb(3)-S(4)	93.74(7)	S(9)-Sb(5)-S(10)#4	72.41(6)
S(5)-Sb(3)-S(6)	78.34(6)	S(7)-Sb(5)-S(10)#4	81.22(6)
S(7)-Sb(3)-S(6)	92.52(6)	S(6)-Sb(5)-S(10)#4	112.37(5)
S(4)-Sb(3)-S(6)	168.63(6)	S(11)-Sb(5)-S(10)#4	105.02(5)
S(5)-Sb(3)-S(1)	77.12(6)	Sb(6)#4-Sb(5)-S(10)#4	41.21(3)
S(7)-Sb(3)-S(1)	169.24(6)	S(11)-Sb(6)-S(10)	90.53(7)

7. Anhang

S(11)-Sb(6)-S(1)#2	91.51(6)	S(13)-Sb(8)-Sb(7)#6	116.76(6)
S(10)-Sb(6)-S(1)#2	91.04(7)	S(12)-Sb(8)-Sb(7)#6	93.53(5)
S(11)-Sb(6)-S(8)	85.71(6)	S(13)#7-Sb(8)-Sb(7)#6	150.74(5)
S(10)-Sb(6)-S(8)	91.17(6)	S(9)#7-Sb(8)-Sb(7)#6	85.22(4)
S(1)#2-Sb(6)-S(8)	176.47(6)	S(12)#6-Sb(8)-Sb(7)#6	40.84(4)
S(11)-Sb(6)-S(6)#2	81.23(6)	Sb(8)#7-Sb(8)-Sb(7)#6	157.30(3)
S(10)-Sb(6)-S(6)#2	171.52(6)	Sb(1)-S(1)-Sb(6)#2	99.47(7)
S(1)#2-Sb(6)-S(6)#2	91.21(6)	Sb(1)-S(1)-Sb(2)	83.01(5)
S(8)-Sb(6)-S(6)#2	86.21(5)	Sb(6)#2-S(1)-Sb(2)	165.02(8)
S(11)-Sb(6)-Sb(5)#5	161.48(5)	Sb(1)-S(1)-Sb(3)	93.15(6)
S(10)-Sb(6)-Sb(5)#5	74.24(5)	Sb(6)#2-S(1)-Sb(3)	96.14(6)
S(1)#2-Sb(6)-Sb(5)#5	78.56(4)	Sb(2)-S(1)-Sb(3)	68.92(4)
S(8)-Sb(6)-Sb(5)#5	104.71(4)	Sb(1)-S(1)-S(11)#8	145.18(8)
S(6)#2-Sb(6)-Sb(5)#5	114.23(4)	Sb(6)#2-S(1)-S(11)#8	109.42(6)
S(11)-Sb(6)-S(6)#5	142.76(5)	Sb(2)-S(1)-S(11)#8	74.14(5)
S(10)-Sb(6)-S(6)#5	122.91(6)	Sb(3)-S(1)-S(11)#8	102.41(6)
S(1)#2-Sb(6)-S(6)#5	73.62(5)	Sb(1)-S(1)-S(3)#1	46.27(5)
S(8)-Sb(6)-S(6)#5	107.40(5)	Sb(6)#2-S(1)-S(3)#1	102.40(7)
S(6)#2-Sb(6)-S(6)#5	65.56(5)	Sb(2)-S(1)-S(3)#1	90.04(6)
Sb(5)#5-Sb(6)-S(6)#5	49.09(3)	Sb(3)-S(1)-S(3)#1	137.32(7)
S(10)-Sb(7)-S(9)	99.59(8)	S(11)#8-S(1)-S(3)#1	106.93(7)
S(10)-Sb(7)-S(12)	85.59(7)	Sb(1)-S(1)-S(11)#2	58.05(5)
S(9)-Sb(7)-S(12)	92.82(7)	Sb(6)#2-S(1)-S(11)#2	42.01(4)
S(10)-Sb(7)-S(8)	88.28(6)	Sb(2)-S(1)-S(11)#2	135.63(6)
S(9)-Sb(7)-S(8)	78.59(6)	Sb(3)-S(1)-S(11)#2	91.16(6)
S(12)-Sb(7)-S(8)	168.49(7)	S(11)#8-S(1)-S(11)#2	150.21(8)
S(10)-Sb(7)-S(13)	159.42(6)	S(3)#1-S(1)-S(11)#2	78.35(6)
S(9)-Sb(7)-S(13)	76.27(6)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)	102.12(7)
S(12)-Sb(7)-S(13)	74.61(6)	Sb(2)-S(2)-Sb(2)#1	102.41(7)
S(8)-Sb(7)-S(13)	110.20(5)	Sb(1)-S(2)-Sb(2)#1	83.48(6)
S(10)-Sb(7)-Sb(8)#6	90.51(6)	Sb(2)-S(2)-S(3)	43.26(5)
S(9)-Sb(7)-Sb(8)#6	148.98(5)	Sb(1)-S(2)-S(3)	144.13(8)
S(12)-Sb(7)-Sb(8)#6	58.56(5)	Sb(2)#1-S(2)-S(3)	94.31(6)
S(8)-Sb(7)-Sb(8)#6	131.33(4)	Sb(2)-S(2)-S(2)#1	59.79(6)
S(13)-Sb(7)-Sb(8)#6	84.00(4)	Sb(1)-S(2)-S(2)#1	92.58(8)
S(10)-Sb(7)-Sb(6)	40.29(5)	Sb(2)#1-S(2)-S(2)#1	42.62(4)
S(9)-Sb(7)-Sb(6)	93.76(5)	S(3)-S(2)-S(2)#1	64.00(7)
S(12)-Sb(7)-Sb(6)	125.80(6)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)#3	174.16(8)
S(8)-Sb(7)-Sb(6)	48.29(4)	Sb(1)-S(2)-Sb(1)#3	73.46(5)
S(13)-Sb(7)-Sb(6)	158.26(4)	Sb(2)#1-S(2)-Sb(1)#3	73.54(4)
Sb(8)#6-Sb(7)-Sb(6)	112.189(19)	S(3)-S(2)-Sb(1)#3	140.18(6)
S(13)-Sb(8)-S(12)	99.92(8)	S(2)#1-S(2)-Sb(1)#3	116.04(8)
S(13)-Sb(8)-S(13)#7	87.67(7)	Sb(2)-S(2)-S(4)	44.05(5)
S(12)-Sb(8)-S(13)#7	97.98(8)	Sb(1)-S(2)-S(4)	102.04(7)
S(13)-Sb(8)-S(9)#7	82.70(7)	Sb(2)#1-S(2)-S(4)	146.45(7)
S(12)-Sb(8)-S(9)#7	177.38(6)	S(3)-S(2)-S(4)	61.85(6)
S(13)#7-Sb(8)-S(9)#7	82.10(7)	S(2)#1-S(2)-S(4)	103.84(8)
S(13)-Sb(8)-S(12)#6	79.94(7)	Sb(1)#3-S(2)-S(4)	139.93(7)
S(12)-Sb(8)-S(12)#6	82.93(7)	Sb(2)-S(3)-Sb(1)#1	97.35(7)
S(13)#7-Sb(8)-S(12)#6	167.53(7)	Sb(2)-S(3)-S(2)	44.09(5)
S(9)#7-Sb(8)-S(12)#6	97.57(5)	Sb(1)#1-S(3)-S(2)	91.00(7)
S(13)-Sb(8)-Sb(8)#7	44.95(5)	Sb(2)-S(3)-S(1)#1	105.77(8)
S(12)-Sb(8)-Sb(8)#7	102.42(5)	Sb(1)#1-S(3)-S(1)#1	42.09(4)
S(13)#7-Sb(8)-Sb(8)#7	42.72(5)	S(2)-S(3)-S(1)#1	72.23(6)
S(9)#7-Sb(8)-Sb(8)#7	79.43(4)	Sb(2)-S(3)-S(4)	42.98(5)
S(12)#6-Sb(8)-Sb(8)#7	124.87(5)	Sb(1)#1-S(3)-S(4)	140.27(8)

S(2)-S(3)-S(4)	60.25(6)	Sb(4)-S(6)-Sb(5)	94.83(6)
S(1)#1-S(3)-S(4)	131.61(8)	Sb(4)#2-S(6)-Sb(5)	95.44(5)
Sb(2)-S(3)-S(2)#1	56.30(5)	Sb(4)-S(6)-Sb(6)#2	88.28(5)
Sb(1)#1-S(3)-S(2)#1	41.53(4)	Sb(4)#2-S(6)-Sb(6)#2	93.02(5)
S(2)-S(3)-S(2)#1	58.21(7)	Sb(5)-S(6)-Sb(6)#2	170.62(7)
S(1)#1-S(3)-S(2)#1	59.98(5)	Sb(4)-S(6)-Sb(3)	89.69(5)
S(4)-S(3)-S(2)#1	98.85(6)	Sb(4)#2-S(6)-Sb(3)	170.56(6)
Sb(2)-S(3)-S(5)#4	59.84(5)	Sb(5)-S(6)-Sb(3)	76.55(4)
Sb(1)#1-S(3)-S(5)#4	102.39(7)	Sb(6)#2-S(6)-Sb(3)	94.65(5)
S(2)-S(3)-S(5)#4	103.85(6)	Sb(4)-S(6)-S(5)	47.09(5)
S(1)#1-S(3)-S(5)#4	142.63(8)	Sb(4)#2-S(6)-S(5)	143.09(7)
S(4)-S(3)-S(5)#4	63.66(5)	Sb(5)-S(6)-S(5)	87.45(5)
S(2)#1-S(3)-S(5)#4	85.87(6)	Sb(6)#2-S(6)-S(5)	88.21(5)
Sb(2)-S(4)-Sb(3)	97.64(7)	Sb(3)-S(6)-S(5)	42.88(4)
Sb(2)-S(4)-S(5)	92.23(7)	Sb(4)-S(6)-S(6)#2	54.43(5)
Sb(3)-S(4)-S(5)	43.56(5)	Sb(4)#2-S(6)-S(6)#2	41.60(4)
Sb(2)-S(4)-S(2)	42.73(5)	Sb(5)-S(6)-S(6)#2	97.68(7)
Sb(3)-S(4)-S(2)	93.15(7)	Sb(6)#2-S(6)-S(6)#2	91.32(7)
S(5)-S(4)-S(2)	62.11(6)	Sb(3)-S(6)-S(6)#2	143.44(8)
Sb(2)-S(4)-S(7)	140.43(8)	S(5)-S(6)-S(6)#2	101.51(7)
Sb(3)-S(4)-S(7)	42.82(5)	Sb(3)-S(7)-Sb(5)	97.75(7)
S(5)-S(4)-S(7)	61.50(5)	Sb(3)-S(7)-S(4)	43.44(5)
S(2)-S(4)-S(7)	123.60(7)	Sb(5)-S(7)-S(4)	141.05(8)
Sb(2)-S(4)-S(3)	40.95(5)	Sb(3)-S(7)-S(8)	95.82(7)
Sb(3)-S(4)-S(3)	138.59(8)	Sb(5)-S(7)-S(8)	40.79(4)
S(5)-S(4)-S(3)	120.02(7)	S(4)-S(7)-S(8)	123.92(6)
S(2)-S(4)-S(3)	57.91(5)	Sb(3)-S(7)-S(8)#4	66.22(6)
S(7)-S(4)-S(3)	178.37(7)	Sb(5)-S(7)-S(8)#4	107.09(7)
Sb(2)-S(4)-S(8)#4	107.46(7)	S(4)-S(7)-S(8)#4	65.32(6)
Sb(3)-S(4)-S(8)#4	61.03(5)	S(8)-S(7)-S(8)#4	143.03(8)
S(5)-S(4)-S(8)#4	103.94(6)	Sb(3)-S(7)-S(5)	41.40(4)
S(2)-S(4)-S(8)#4	140.46(7)	Sb(5)-S(7)-S(5)	91.98(6)
S(7)-S(4)-S(8)#4	57.66(5)	S(4)-S(7)-S(5)	58.05(5)
S(3)-S(4)-S(8)#4	121.77(7)	S(8)-S(7)-S(5)	66.16(5)
Sb(3)-S(5)-Sb(4)	101.29(6)	S(8)#4-S(7)-S(5)	107.12(6)
Sb(3)-S(5)-Sb(1)	101.28(7)	Sb(3)-S(7)-S(9)	138.36(8)
Sb(4)-S(5)-Sb(1)	95.55(6)	Sb(5)-S(7)-S(9)	40.68(4)
Sb(3)-S(5)-Sb(2)#5	173.25(8)	S(4)-S(7)-S(9)	178.05(7)
Sb(4)-S(5)-Sb(2)#5	72.64(5)	S(8)-S(7)-S(9)	56.45(5)
Sb(1)-S(5)-Sb(2)#5	76.77(4)	S(8)#4-S(7)-S(9)	115.69(6)
Sb(3)-S(5)-S(6)	58.78(5)	S(5)-S(7)-S(9)	122.49(7)
Sb(4)-S(5)-S(6)	42.85(4)	Sb(5)-S(8)-Sb(6)	99.54(6)
Sb(1)-S(5)-S(6)	97.89(6)	Sb(5)-S(8)-Sb(4)	94.87(6)
Sb(2)#5-S(5)-S(6)	114.85(6)	Sb(6)-S(8)-Sb(4)	94.35(6)
Sb(3)-S(5)-S(4)	44.93(5)	Sb(5)-S(8)-Sb(7)	87.36(5)
Sb(4)-S(5)-S(4)	146.22(7)	Sb(6)-S(8)-Sb(7)	79.04(5)
Sb(1)-S(5)-S(4)	92.67(6)	Sb(4)-S(8)-Sb(7)	173.30(8)
Sb(2)#5-S(5)-S(4)	141.10(6)	Sb(5)-S(8)-Sb(3)#5	160.24(7)
S(6)-S(5)-S(4)	103.57(6)	Sb(6)-S(8)-Sb(3)#5	73.54(4)
Sb(3)-S(5)-S(7)	42.06(5)	Sb(4)-S(8)-Sb(3)#5	67.78(4)
Sb(4)-S(5)-S(7)	95.46(6)	Sb(7)-S(8)-Sb(3)#5	108.86(6)
Sb(1)-S(5)-S(7)	143.21(7)	Sb(5)-S(8)-S(9)	45.10(4)
Sb(2)#5-S(5)-S(7)	139.97(7)	Sb(6)-S(8)-S(9)	92.21(6)
S(6)-S(5)-S(7)	68.13(5)	Sb(4)-S(8)-S(9)	139.96(7)
S(4)-S(5)-S(7)	60.45(5)	Sb(7)-S(8)-S(9)	42.51(4)
Sb(4)-S(6)-Sb(4)#2	96.04(6)	Sb(3)#5-S(8)-S(9)	150.93(7)

7. Anhang

Sb(5)-S(8)-S(11)	58.62(5)	Sb(4)#2-S(11)-S(10)	144.03(7)
Sb(6)-S(8)-S(11)	41.65(4)	Sb(1)#2-S(11)-S(10)	83.58(6)
Sb(4)-S(8)-S(11)	90.15(5)	Sb(5)-S(11)-S(10)	87.15(6)
Sb(7)-S(8)-S(11)	85.62(5)	Sb(6)-S(11)-S(1)#8	159.41(8)
Sb(3)#5-S(8)-S(11)	110.09(6)	Sb(4)#2-S(11)-S(1)#8	73.65(5)
S(9)-S(8)-S(11)	69.47(5)	Sb(1)#2-S(11)-S(1)#8	112.01(6)
Sb(7)-S(9)-Sb(5)	101.47(7)	Sb(5)-S(11)-S(1)#8	70.47(5)
Sb(7)-S(9)-Sb(8)#7	106.05(7)	S(10)-S(11)-S(1)#8	140.45(7)
Sb(5)-S(9)-Sb(8)#7	116.29(8)	Sb(6)-S(11)-S(6)#2	56.86(5)
Sb(7)-S(9)-S(8)	58.90(5)	Sb(4)#2-S(11)-S(6)#2	41.87(4)
Sb(5)-S(9)-S(8)	42.87(4)	Sb(1)#2-S(11)-S(6)#2	95.15(6)
Sb(8)#7-S(9)-S(8)	120.78(7)	Sb(5)-S(11)-S(6)#2	95.37(6)
Sb(7)-S(9)-S(12)	44.24(5)	S(10)-S(11)-S(6)#2	102.57(6)
Sb(5)-S(9)-S(12)	143.97(8)	S(1)#8-S(11)-S(6)#2	111.40(7)
Sb(8)#7-S(9)-S(12)	88.89(6)	Sb(8)-S(12)-Sb(7)	104.69(8)
S(8)-S(9)-S(12)	102.82(7)	Sb(8)-S(12)-Sb(8)#6	97.07(7)
Sb(7)-S(9)-S(10)	40.18(5)	Sb(7)-S(12)-Sb(8)#6	80.60(6)
Sb(5)-S(9)-S(10)	93.04(6)	Sb(8)-S(12)-S(10)	150.28(9)
Sb(8)#7-S(9)-S(10)	141.47(7)	Sb(7)-S(12)-S(10)	46.43(5)
S(8)-S(9)-S(10)	64.49(6)	Sb(8)#6-S(12)-S(10)	85.91(7)
S(12)-S(9)-S(10)	54.64(6)	Sb(8)-S(12)-S(9)	89.21(7)
Sb(7)-S(9)-S(13)#7	99.45(7)	Sb(7)-S(12)-S(9)	42.94(5)
Sb(5)-S(9)-S(13)#7	152.51(9)	Sb(8)#6-S(12)-S(9)	122.41(7)
Sb(8)#7-S(9)-S(13)#7	39.65(4)	S(10)-S(12)-S(9)	64.92(6)
S(8)-S(9)-S(13)#7	149.44(7)	Sb(8)-S(12)-S(13)#6	102.75(8)
S(12)-S(9)-S(13)#7	61.79(6)	Sb(7)-S(12)-S(13)#6	116.59(8)
S(10)-S(9)-S(13)#7	114.44(7)	Sb(8)#6-S(12)-S(13)#6	39.94(4)
Sb(7)-S(10)-Sb(6)	100.89(8)	S(10)-S(12)-S(13)#6	98.40(8)
Sb(7)-S(10)-S(12)	47.98(5)	S(9)-S(12)-S(13)#6	159.14(8)
Sb(6)-S(10)-S(12)	148.73(9)	Sb(8)-S(12)-S(13)	39.42(5)
Sb(7)-S(10)-S(11)	99.55(8)	Sb(7)-S(12)-S(13)	65.35(6)
Sb(6)-S(10)-S(11)	43.73(4)	Sb(8)#6-S(12)-S(13)	88.21(6)
S(12)-S(10)-S(11)	127.05(8)	S(10)-S(12)-S(13)	111.58(7)
Sb(7)-S(10)-S(1)#2	146.45(8)	S(9)-S(12)-S(13)	62.20(6)
Sb(6)-S(10)-S(1)#2	45.74(5)	S(13)#6-S(12)-S(13)	117.85(7)
S(12)-S(10)-S(1)#2	165.52(8)	Sb(8)-S(13)-Sb(8)#7	92.33(7)
S(11)-S(10)-S(1)#2	60.59(6)	Sb(8)-S(13)-S(13)#7	47.38(6)
Sb(7)-S(10)-Sb(5)#5	101.98(7)	Sb(8)#7-S(13)-S(13)#7	44.95(5)
Sb(6)-S(10)-Sb(5)#5	64.55(5)	Sb(8)-S(13)-Sb(7)	80.64(7)
S(12)-S(10)-Sb(5)#5	118.25(7)	Sb(8)#7-S(13)-Sb(7)	95.47(7)
S(11)-S(10)-Sb(5)#5	107.63(6)	S(13)#7-S(13)-Sb(7)	87.44(9)
S(1)#2-S(10)-Sb(5)#5	64.12(5)	Sb(8)-S(13)-S(12)#6	60.12(6)
Sb(7)-S(10)-S(9)	40.23(5)	Sb(8)#7-S(13)-S(12)#6	152.42(9)
Sb(6)-S(10)-S(9)	94.77(7)	S(13)#7-S(13)-S(12)#6	107.49(10)
S(12)-S(10)-S(9)	60.45(6)	Sb(7)-S(13)-S(12)#6	79.71(6)
S(11)-S(10)-S(9)	68.83(6)	Sb(8)-S(13)-S(12)	40.66(5)
S(1)#2-S(10)-S(9)	129.35(7)	Sb(8)#7-S(13)-S(12)	96.78(8)
Sb(5)#5-S(10)-S(9)	135.10(7)	S(13)#7-S(13)-S(12)	63.29(8)
Sb(6)-S(11)-Sb(4)#2	98.42(6)	Sb(7)-S(13)-S(12)	40.04(4)
Sb(6)-S(11)-Sb(1)#2	87.03(6)	S(12)#6-S(13)-S(12)	62.15(7)
Sb(4)#2-S(11)-Sb(1)#2	93.16(6)	Sb(8)-S(13)-S(9)#7	57.65(6)
Sb(6)-S(11)-Sb(5)	92.75(6)	Sb(8)#7-S(13)-S(9)#7	84.78(7)
Sb(4)#2-S(11)-Sb(5)	99.46(6)	S(13)#7-S(13)-S(9)#7	63.56(7)
Sb(1)#2-S(11)-Sb(5)	167.27(7)	Sb(7)-S(13)-S(9)#7	138.23(8)
Sb(6)-S(11)-S(10)	45.73(5)	S(12)#6-S(13)-S(9)#7	81.31(6)
		S(12)-S(13)-S(9)#7	98.32(7)

N(1)-C(1)-C(2)	112(2)	N(2')-C(2)-C(1)	116(4)
N(1)-C(1)-C(3)	102(2)	C(12)-C(11)-N(11)	111(2)
C(2)-C(1)-C(3)	95(2)	C(12)-C(11)-C(13)	119(2)
N(2)-C(2)-N(2')	54(3)	N(11)-C(11)-C(13)	99(2)
N(2)-C(2)-C(1)	89(3)	N(12)-C(12)-C(11)	120(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

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

Table 7.6.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	11(1)	17(1)	25(1)	8(1)	3(1)	6(1)
Sb(2)	9(1)	19(1)	19(1)	8(1)	1(1)	5(1)
Sb(3)	15(1)	27(1)	19(1)	3(1)	0(1)	7(1)
Sb(4)	10(1)	19(1)	18(1)	5(1)	1(1)	3(1)
Sb(5)	9(1)	17(1)	23(1)	4(1)	1(1)	3(1)
Sb(6)	20(1)	43(1)	18(1)	13(1)	3(1)	16(1)
Sb(7)	13(1)	15(1)	36(1)	4(1)	11(1)	4(1)
Sb(8)	13(1)	14(1)	28(1)	6(1)	7(1)	4(1)
S(1)	23(1)	23(1)	28(1)	9(1)	11(1)	13(1)
S(2)	14(1)	14(1)	24(1)	3(1)	4(1)	4(1)
S(3)	22(1)	25(1)	23(1)	10(1)	7(1)	12(1)
S(4)	16(1)	32(1)	16(1)	12(1)	4(1)	7(1)
S(5)	11(1)	21(1)	19(1)	7(1)	3(1)	4(1)
S(6)	26(1)	31(1)	18(1)	9(1)	5(1)	17(1)
S(7)	9(1)	18(1)	17(1)	6(1)	2(1)	3(1)
S(8)	11(1)	16(1)	16(1)	6(1)	3(1)	3(1)
S(9)	25(1)	40(1)	20(1)	11(1)	3(1)	17(1)
S(10)	22(1)	36(1)	29(1)	14(1)	3(1)	9(1)
S(11)	10(1)	17(1)	32(1)	4(1)	6(1)	5(1)
S(12)	15(1)	15(1)	26(1)	2(1)	5(1)	3(1)
S(13)	36(1)	23(1)	26(1)	7(1)	14(1)	16(1)

7.7. Single Crystal Structure Determination of (1,3dapH₂)[Sb₈S₁₃]**Table 7.7.1: Crystal data and structure refinement for (1,3dapH₂)[Sb₈S₁₃].**

Identification code	AP 677	
Empirical formula	C ₃ H ₁₂ N ₂ Sb ₈ S ₁₃	
Crystal colour, – Habitudes	red rods	
Formula weight	1466.93	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	tetragonal	
Space group	I4 ₁ md	
Unit cell dimensions	a = 22.5895(11) Å	α = 90°.
	b = 22.5895(11) Å	β = 90°.
	c = 22.4608(12) Å	γ = 90°.
Volume	11461.4(10) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	3.400 g/cm ³	
Absorption coefficient	8.370 mm ⁻¹	
F(000)	10560	
Crystal size	0.2 · 0.2 · 0.8 mm ³	
Theta range for data collection	2.21 to 28.02°.	
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 29, -29 ≤ k ≤ 29, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	54859	
Independent reflections	7191 [R(int) = 0.0423]	
Completeness to theta = 28.02°	99.0 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7191 / 1 / 206	
Goodness – of – fit on F ²	1.174	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0518, wR2 = 0.1249	
R indices (all data)	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1255	
Absolute structure parameter	0.07(6)	
Extinction coefficient	0.000124(8)	
Largest diff. peak and hole	2.050 and -1.832 e.Å ⁻³	

Comments:

The structure was corrected with PLATON [25] for disordered cations and solvent molecules.

Table 7.7.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	2690(1)	0	711(1)	41(1)
Sb(2)	1635(1)	836(1)	1711(1)	28(1)
Sb(3)	1169(1)	2440(1)	1730(1)	31(1)
Sb(4)	0	3399(1)	736(1)	29(1)
Sb(5)	1675(1)	3807(1)	719(1)	27(1)
Sb(6)	2906(1)	3290(1)	1793(1)	24(1)
Sb(7)	2497(1)	2062(1)	642(1)	24(1)
Sb(8)	2628(1)	5000	1789(1)	28(1)
Sb(9)	4165(1)	2431(1)	616(1)	27(1)
Sb(10)	5000	3276(1)	1763(1)	37(1)
S(1)	2804(3)	0	1755(3)	48(2)
S(2)	1958(2)	823(2)	657(2)	34(1)
S(3)	932(2)	0	1567(3)	34(1)
S(4)	772(2)	1459(2)	1503(2)	35(1)
S(5)	2309(1)	2027(1)	1707(2)	22(1)
S(6)	1234(2)	2734(2)	683(2)	27(1)
S(7)	0	2926(2)	1720(3)	28(1)
S(8)	701(2)	4231(2)	951(2)	38(1)
S(9)	1891(2)	3741(1)	1782(2)	22(1)
S(10)	2930(2)	3119(2)	714(2)	27(1)
S(11)	3447(2)	4245(2)	1698(2)	33(1)
S(12)	2258(3)	5000	776(3)	36(1)
S(13)	3480(2)	1550(2)	682(2)	32(1)
S(14)	5000	1727(2)	634(3)	28(1)
S(15)	4157(2)	2583(2)	1710(2)	34(1)
S(16)	5000	3499(3)	731(3)	44(1)

Table 7.7.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(1)	2.359(8)	Sb(8)-S(11)#6	2.525(4)
Sb(1)-S(2)#1	2.491(4)	Sb(8)-S(9)	3.296(3)
Sb(1)-S(2)	2.491(4)	Sb(8)-S(9)#6	3.296(3)
Sb(1)-S(7)#2	3.627(6)	Sb(8)-Sb(4)#3	3.690(2)
Sb(1)-Sb(2)	3.7801(17)	Sb(8)-Sb(6)#6	3.9137(10)
Sb(1)-Sb(2)#1	3.7801(17)	Sb(9)-S(14)	2.467(3)
Sb(1)-S(13)	3.930(4)	Sb(9)-S(15)	2.481(4)
Sb(2)-S(4)	2.451(4)	Sb(9)-S(13)	2.525(4)
Sb(2)-S(2)	2.479(4)	Sb(9)-S(16)	3.074(5)
Sb(2)-S(3)	2.488(4)	Sb(9)-S(10)	3.202(3)
Sb(2)-S(5)	3.092(3)	Sb(9)-Sb(2)#2	3.6317(15)
Sb(2)-S(1)	3.247(6)	Sb(9)-S(1)#2	3.690(6)
Sb(2)-Sb(9)#3	3.6317(15)	Sb(10)-S(16)	2.371(7)
Sb(2)-S(13)#3	3.653(4)	Sb(10)-S(15)	2.469(4)
Sb(3)-S(4)	2.444(4)	Sb(10)-S(15)#7	2.469(4)
Sb(3)-S(6)	2.448(4)	Sb(10)-S(12)#3	3.607(6)
Sb(3)-S(5)	2.739(3)	Sb(10)-Sb(9)#7	3.7192(17)
Sb(3)-S(7)	2.861(2)	Sb(10)-S(11)#7	4.138(4)
Sb(3)-S(9)	3.362(3)	S(1)-Sb(2)#1	3.247(6)
Sb(3)-S(2)#3	3.568(4)	S(1)-S(2)#1	3.632(8)
Sb(3)-Sb(7)#3	3.7625(14)	S(1)-S(2)	3.632(8)
Sb(4)-S(7)	2.453(6)	S(1)-S(16)#3	3.670(10)
Sb(4)-S(8)	2.504(4)	S(1)-Sb(9)#3	3.690(6)
Sb(4)-S(8)#4	2.504(4)	S(2)-Sb(3)#2	3.568(4)
Sb(4)-S(6)#4	3.170(4)	S(2)-S(4)	3.586(6)
Sb(4)-S(6)	3.170(4)	S(2)-S(3)	3.607(7)
Sb(4)-Sb(8)#2	3.690(2)	S(3)-Sb(2)#1	2.488(4)
Sb(4)-S(11)#5	3.855(5)	S(3)-S(4)	3.319(4)
Sb(5)-S(9)	2.441(4)	S(3)-S(4)#1	3.319(4)
Sb(5)-S(8)	2.455(4)	S(3)-S(2)#1	3.607(7)
Sb(5)-S(6)	2.620(4)	S(3)-S(14)#3	3.951(8)
Sb(5)-S(12)	3.004(3)	S(4)-S(4)#4	3.487(8)
Sb(5)-S(10)	3.232(3)	S(4)-S(6)	3.574(5)
Sb(5)-Sb(6)#2	3.7944(13)	S(4)-S(5)	3.730(5)
Sb(5)-Sb(6)	3.8625(13)	S(5)-Sb(7)#3	3.443(4)
Sb(6)-S(10)	2.456(4)	S(5)-S(10)	3.609(5)
Sb(6)-S(11)	2.487(3)	S(5)-S(13)	3.669(5)
Sb(6)-S(9)	2.510(3)	S(6)-Sb(6)#2	3.323(4)
Sb(6)-S(5)	3.162(3)	S(6)-S(8)	3.640(5)
Sb(6)-S(15)	3.251(4)	S(7)-Sb(3)#4	2.861(2)
Sb(6)-S(6)#3	3.323(4)	S(7)-Sb(1)#3	3.627(6)
Sb(6)-Sb(5)#3	3.7944(13)	S(7)-S(6)#4	3.658(5)
Sb(7)-S(5)	2.431(4)	S(7)-S(2)#3	3.734(6)
Sb(7)-S(13)	2.507(4)	S(8)-S(8)#4	3.168(8)
Sb(7)-S(10)	2.584(4)	S(8)-S(9)	3.455(6)
Sb(7)-S(2)	3.053(4)	S(8)-S(8)#6	3.474(7)
Sb(7)-S(6)	3.233(4)	S(9)-S(10)	3.639(5)
Sb(7)-S(5)#2	3.443(4)	S(10)-S(11)	3.566(5)
Sb(7)-Sb(3)#2	3.7625(14)	S(11)-S(11)#6	3.411(7)
Sb(8)-S(12)	2.422(6)	S(11)-S(12)	3.795(7)
Sb(8)-S(11)	2.525(4)	S(11)-Sb(4)#3	3.855(5)

7. Anhang

S(12)-Sb(5)#6	3.004(3)	S(2)-Sb(1)-S(13)	68.66(11)
S(12)-Sb(10)#2	3.607(6)	S(7)#2-Sb(1)-S(13)	99.17(8)
S(12)-S(9)#6	3.727(5)	Sb(2)-Sb(1)-S(13)	81.45(6)
S(12)-S(11)#6	3.795(7)	Sb(2)#1-Sb(1)-S(13)	137.80(7)
S(13)-S(14)	3.458(4)	S(4)-Sb(2)-S(2)	93.33(15)
S(13)-S(15)	3.621(6)	S(4)-Sb(2)-S(3)	84.45(13)
S(13)-Sb(2)#2	3.653(4)	S(2)-Sb(2)-S(3)	93.14(18)
S(14)-Sb(9)#7	2.467(3)	S(4)-Sb(2)-S(5)	83.73(11)
S(14)-S(13)#7	3.458(4)	S(2)-Sb(2)-S(5)	82.09(11)
S(14)-S(15)#7	3.634(6)	S(3)-Sb(2)-S(5)	166.97(13)
S(14)-S(15)	3.634(6)	S(4)-Sb(2)-S(1)	170.71(18)
S(14)-Sb(2)#2	3.718(5)	S(2)-Sb(2)-S(1)	77.46(17)
S(15)-S(16)	3.572(7)	S(3)-Sb(2)-S(1)	94.70(13)
S(16)-Sb(9)#7	3.074(5)	S(5)-Sb(2)-S(1)	96.08(10)
S(16)-S(15)#7	3.572(7)	S(4)-Sb(2)-Sb(9)#3	124.06(11)
S(16)-S(1)#2	3.670(10)	S(2)-Sb(2)-Sb(9)#3	133.23(11)
Sb(1)-S(7)#2	3.627(6)	S(3)-Sb(2)-Sb(9)#3	115.37(14)
Sb(2)-S(1)	3.247(6)	S(5)-Sb(2)-Sb(9)#3	76.07(7)
Sb(2)-S(5)	3.092(3)	S(1)-Sb(2)-Sb(9)#3	64.61(13)
Sb(2)-S(13)#3	3.653(4)	S(4)-Sb(2)-S(13)#3	83.55(13)
Sb(2)-S(14)#3	3.718(5)	S(2)-Sb(2)-S(13)#3	152.24(11)
Sb(3)-S(2)#3	3.568(4)	S(3)-Sb(2)-S(13)#3	113.88(17)
Sb(4)-S(6)	3.170(4)	S(5)-Sb(2)-S(13)#3	70.15(9)
Sb(4)-S(6)#8	3.170(4)	S(1)-Sb(2)-S(13)#3	105.17(14)
Sb(5)-S(10)	3.232(4)	Sb(9)#3-Sb(2)-S(13)#3	40.56(6)
Sb(5)-S(12)	3.004(3)	S(4)-Sb(3)-S(6)	93.90(14)
Sb(6)-S(5)	3.162(3)	S(4)-Sb(3)-S(5)	91.88(12)
Sb(6)-S(15)	3.251(4)	S(6)-Sb(3)-S(5)	91.05(12)
Sb(6)-S(6)#3	3.324(4)	S(4)-Sb(3)-S(7)	90.43(14)
Sb(7)-S(2)	3.053(4)	S(6)-Sb(3)-S(7)	86.76(15)
Sb(7)-S(6)	3.233(4)	S(5)-Sb(3)-S(7)	176.92(14)
Sb(7)-S(5)#2	3.444(4)	S(4)-Sb(3)-S(9)	167.84(13)
Sb(8)-S(9)	3.296(3)	S(6)-Sb(3)-S(9)	76.54(11)
Sb(8)-S(9)#6	3.296(3)	S(5)-Sb(3)-S(9)	80.95(9)
Sb(9)-S(10)	3.202(4)	S(7)-Sb(3)-S(9)	96.43(12)
Sb(9)-S(16)	3.074(5)	S(4)-Sb(3)-S(2)#3	116.90(14)
Sb(9)-S(1)#2	3.690(6)	S(6)-Sb(3)-S(2)#3	140.56(12)
Sb(10)-S(12)#3	3.607(6)	S(5)-Sb(3)-S(2)#3	110.63(10)
S(1)-Sb(1)-S(2)#1	96.95(16)	S(7)-Sb(3)-S(2)#3	70.02(13)
S(1)-Sb(1)-S(2)	96.95(16)	S(9)-Sb(3)-S(2)#3	75.01(10)
S(2)#1-Sb(1)-S(2)	96.53(19)	S(4)-Sb(3)-Sb(7)#3	114.03(11)
S(1)-Sb(1)-S(7)#2	163.7(2)	S(6)-Sb(3)-Sb(7)#3	140.13(10)
S(2)#1-Sb(1)-S(7)#2	72.54(11)	S(5)-Sb(3)-Sb(7)#3	61.61(8)
S(2)-Sb(1)-S(7)#2	72.54(11)	S(7)-Sb(3)-Sb(7)#3	119.15(12)
S(1)-Sb(1)-Sb(2)	58.52(15)	S(9)-Sb(3)-Sb(7)#3	71.17(7)
S(2)#1-Sb(1)-Sb(2)	89.04(10)	S(2)#3-Sb(3)-Sb(7)#3	49.13(6)
S(2)-Sb(1)-Sb(2)	40.36(10)	S(7)-Sb(4)-S(8)	98.85(16)
S(7)#2-Sb(1)-Sb(2)	107.87(8)	S(7)-Sb(4)-S(8)#4	98.85(16)
S(1)-Sb(1)-Sb(2)#1	58.52(15)	S(8)-Sb(4)-S(8)#4	78.46(17)
S(2)#1-Sb(1)-Sb(2)#1	40.36(10)	S(7)-Sb(4)-S(6)#4	80.08(9)
S(2)-Sb(1)-Sb(2)#1	89.04(10)	S(8)-Sb(4)-S(6)#4	156.83(12)
S(7)#2-Sb(1)-Sb(2)#1	107.87(8)	S(8)#4-Sb(4)-S(6)#4	78.85(11)
Sb(2)-Sb(1)-Sb(2)#1	59.91(4)	S(7)-Sb(4)-S(6)	80.08(9)
S(1)-Sb(1)-S(13)	88.09(11)	S(8)-Sb(4)-S(6)	78.85(11)
S(2)#1-Sb(1)-S(13)	164.90(12)	S(8)#4-Sb(4)-S(6)	156.83(12)

S(6)#4-Sb(4)-S(6)	123.21(14)	S(5)-Sb(7)-S(10)	92.00(12)
S(7)-Sb(4)-Sb(8)#2	125.99(13)	S(13)-Sb(7)-S(10)	95.11(12)
S(8)-Sb(4)-Sb(8)#2	121.59(12)	S(5)-Sb(7)-S(2)	83.69(11)
S(8)#4-Sb(4)-Sb(8)#2	121.59(12)	S(13)-Sb(7)-S(2)	85.97(13)
S(6)#4-Sb(4)-Sb(8)#2	75.09(7)	S(10)-Sb(7)-S(2)	175.65(12)
S(6)-Sb(4)-Sb(8)#2	75.09(7)	S(5)-Sb(7)-S(6)	80.40(10)
S(7)-Sb(4)-S(11)#5	144.98(10)	S(13)-Sb(7)-S(6)	176.29(13)
S(8)-Sb(4)-S(11)#5	115.55(13)	S(10)-Sb(7)-S(6)	84.15(10)
S(8)#4-Sb(4)-S(11)#5	82.62(13)	S(2)-Sb(7)-S(6)	94.50(11)
S(6)#4-Sb(4)-S(11)#5	65.79(9)	S(5)-Sb(7)-S(5)#2	168.83(10)
S(6)-Sb(4)-S(11)#5	111.61(10)	S(13)-Sb(7)-S(5)#2	80.31(12)
Sb(8)#2-Sb(4)-S(11)#5	39.02(7)	S(10)-Sb(7)-S(5)#2	77.92(10)
S(9)-Sb(5)-S(8)	89.75(15)	S(2)-Sb(7)-S(5)#2	106.43(10)
S(9)-Sb(5)-S(6)	92.87(12)	S(6)-Sb(7)-S(5)#2	103.05(9)
S(8)-Sb(5)-S(6)	91.57(12)	S(5)-Sb(7)-Sb(3)#2	144.99(9)
S(9)-Sb(5)-S(12)	85.74(14)	S(13)-Sb(7)-Sb(3)#2	75.47(10)
S(8)-Sb(5)-S(12)	91.92(15)	S(10)-Sb(7)-Sb(3)#2	122.23(9)
S(6)-Sb(5)-S(12)	176.24(14)	S(2)-Sb(7)-Sb(3)#2	62.12(8)
S(9)-Sb(5)-S(10)	78.43(10)	S(6)-Sb(7)-Sb(3)#2	108.00(7)
S(8)-Sb(5)-S(10)	166.95(14)	S(5)#2-Sb(7)-Sb(3)#2	44.40(6)
S(6)-Sb(5)-S(10)	83.61(10)	S(12)-Sb(8)-S(11)	100.17(17)
S(12)-Sb(5)-S(10)	92.68(13)	S(12)-Sb(8)-S(11)#6	100.17(17)
S(9)-Sb(5)-Sb(6)#2	142.07(8)	S(11)-Sb(8)-S(11)#6	85.00(15)
S(8)-Sb(5)-Sb(6)#2	113.99(11)	S(12)-Sb(8)-S(9)	79.76(10)
S(6)-Sb(5)-Sb(6)#2	59.08(9)	S(11)-Sb(8)-S(9)	77.69(9)
S(12)-Sb(5)-Sb(6)#2	120.50(13)	S(11)#6-Sb(8)-S(9)	162.34(11)
S(10)-Sb(5)-Sb(6)#2	73.80(7)	S(12)-Sb(8)-S(9)#6	79.76(10)
S(9)-Sb(5)-Sb(6)	39.38(8)	S(11)-Sb(8)-S(9)#6	162.34(11)
S(8)-Sb(5)-Sb(6)	129.13(12)	S(11)#6-Sb(8)-S(9)#6	77.69(9)
S(6)-Sb(5)-Sb(6)	90.80(9)	S(9)-Sb(8)-S(9)#6	119.32(12)
S(12)-Sb(5)-Sb(6)	85.91(11)	S(12)-Sb(8)-Sb(4)#3	171.94(17)
S(10)-Sb(5)-Sb(6)	39.25(7)	S(11)-Sb(8)-Sb(4)#3	74.03(12)
Sb(6)#2-Sb(5)-Sb(6)	110.51(3)	S(11)#6-Sb(8)-Sb(4)#3	74.03(12)
S(10)-Sb(6)-S(11)	92.35(14)	S(9)-Sb(8)-Sb(4)#3	104.02(7)
S(10)-Sb(6)-S(9)	94.23(12)	S(9)#6-Sb(8)-Sb(4)#3	104.02(7)
S(11)-Sb(6)-S(9)	95.50(12)	S(12)-Sb(8)-Sb(6)#6	93.33(4)
S(10)-Sb(6)-S(5)	78.84(11)	S(11)-Sb(8)-Sb(6)#6	123.30(8)
S(11)-Sb(6)-S(5)	170.56(13)	S(11)#6-Sb(8)-Sb(6)#6	38.32(7)
S(9)-Sb(6)-S(5)	88.58(10)	S(9)-Sb(8)-Sb(6)#6	158.92(7)
S(10)-Sb(6)-S(15)	81.21(11)	S(9)#6-Sb(8)-Sb(6)#6	39.60(6)
S(11)-Sb(6)-S(15)	89.72(12)	Sb(4)#3-Sb(8)-Sb(6)#6	85.50(3)
S(9)-Sb(6)-S(15)	173.22(11)	S(14)-Sb(9)-S(15)	94.51(17)
S(5)-Sb(6)-S(15)	85.62(9)	S(14)-Sb(9)-S(13)	87.66(12)
S(10)-Sb(6)-S(6)#3	168.68(11)	S(15)-Sb(9)-S(13)	92.64(14)
S(11)-Sb(6)-S(6)#3	81.85(13)	S(14)-Sb(9)-S(16)	92.06(12)
S(9)-Sb(6)-S(6)#3	76.77(10)	S(15)-Sb(9)-S(16)	79.22(16)
S(5)-Sb(6)-S(6)#3	107.41(10)	S(13)-Sb(9)-S(16)	171.81(16)
S(15)-Sb(6)-S(6)#3	108.34(10)	S(14)-Sb(9)-S(10)	167.95(13)
S(10)-Sb(6)-Sb(5)#3	145.60(9)	S(15)-Sb(9)-S(10)	81.85(12)
S(11)-Sb(6)-Sb(5)#3	77.99(12)	S(13)-Sb(9)-S(10)	81.06(11)
S(9)-Sb(6)-Sb(5)#3	119.32(9)	S(16)-Sb(9)-S(10)	98.50(10)
S(5)-Sb(6)-Sb(5)#3	107.41(7)	S(14)-Sb(9)-Sb(2)#2	72.28(13)
S(15)-Sb(6)-Sb(5)#3	65.99(8)	S(15)-Sb(9)-Sb(2)#2	158.28(10)
S(6)#3-Sb(6)-Sb(5)#3	42.55(6)	S(13)-Sb(9)-Sb(2)#2	70.17(10)
S(5)-Sb(7)-S(13)	96.00(13)	S(16)-Sb(9)-Sb(2)#2	117.50(13)

7. Anhang

S(10)-Sb(9)-Sb(2)#2	107.42(8)	Sb(2)-S(2)-S(4)	43.03(10)
S(14)-Sb(9)-S(1)#2	76.71(15)	Sb(1)-S(2)-S(4)	140.28(17)
S(15)-Sb(9)-S(1)#2	142.47(14)	Sb(7)-S(2)-S(4)	86.33(11)
S(13)-Sb(9)-S(1)#2	122.81(15)	Sb(3)#2-S(2)-S(4)	132.31(14)
S(16)-Sb(9)-S(1)#2	64.96(16)	Sb(2)-S(2)-S(3)	43.53(11)
S(10)-Sb(9)-S(1)#2	113.05(11)	Sb(1)-S(2)-S(3)	90.81(12)
Sb(2)#2-Sb(9)-S(1)#2	52.64(11)	Sb(7)-S(2)-S(3)	137.29(15)
S(16)-Sb(10)-S(15)	95.08(15)	Sb(3)#2-S(2)-S(3)	150.14(15)
S(16)-Sb(10)-S(15)#7	95.08(15)	S(4)-S(2)-S(3)	54.97(10)
S(15)-Sb(10)-S(15)#7	100.97(19)	Sb(2)-S(2)-S(1)	60.76(14)
S(16)-Sb(10)-S(12)#3	172.7(2)	Sb(1)-S(2)-S(1)	40.14(12)
S(15)-Sb(10)-S(12)#3	80.35(13)	Sb(7)-S(2)-S(1)	105.46(14)
S(15)#7-Sb(10)-S(12)#3	80.35(13)	Sb(3)#2-S(2)-S(1)	121.44(17)
S(16)-Sb(10)-Sb(9)	55.45(13)	S(4)-S(2)-S(1)	103.79(17)
S(15)-Sb(10)-Sb(9)	41.42(10)	S(3)-S(2)-S(1)	71.88(15)
S(15)#7-Sb(10)-Sb(9)	91.87(10)	Sb(2)-S(3)-Sb(2)#1	98.69(19)
S(12)#3-Sb(10)-Sb(9)	118.72(10)	Sb(2)-S(3)-S(4)	47.30(7)
S(16)-Sb(10)-Sb(9)#7	55.45(13)	Sb(2)#1-S(3)-S(4)	145.97(19)
S(15)-Sb(10)-Sb(9)#7	91.87(10)	Sb(2)-S(3)-S(4)#1	145.97(19)
S(15)#7-Sb(10)-Sb(9)#7	41.42(10)	Sb(2)#1-S(3)-S(4)#1	47.30(7)
S(12)#3-Sb(10)-Sb(9)#7	118.72(10)	S(4)-S(3)-S(4)#1	166.5(2)
Sb(9)-Sb(10)-Sb(9)#7	60.94(4)	Sb(2)-S(3)-S(2)	43.33(11)
S(16)-Sb(10)-S(11)#7	81.56(11)	Sb(2)#1-S(3)-S(2)	93.13(18)
S(15)-Sb(10)-S(11)#7	171.15(12)	S(4)-S(3)-S(2)	62.19(11)
S(15)#7-Sb(10)-S(11)#7	71.32(10)	S(4)#1-S(3)-S(2)	123.86(19)
S(12)#3-Sb(10)-S(11)#7	102.13(9)	Sb(2)-S(3)-S(2)#1	93.13(18)
Sb(9)-Sb(10)-S(11)#7	132.63(8)	Sb(2)#1-S(3)-S(2)#1	43.33(11)
Sb(9)#7-Sb(10)-S(11)#7	79.47(6)	S(4)-S(3)-S(2)#1	123.86(19)
Sb(1)-S(1)-Sb(2)#1	83.2(2)	S(4)#1-S(3)-S(2)#1	62.19(11)
Sb(1)-S(1)-Sb(2)	83.2(2)	S(2)-S(3)-S(2)#1	62.05(16)
Sb(2)#1-S(1)-Sb(2)	71.10(16)	Sb(2)-S(3)-S(14)#3	66.06(13)
Sb(1)-S(1)-S(2)#1	42.91(13)	Sb(2)#1-S(3)-S(14)#3	66.06(13)
Sb(2)#1-S(1)-S(2)#1	41.77(10)	S(4)-S(3)-S(14)#3	95.07(13)
Sb(2)-S(1)-S(2)#1	81.34(18)	S(4)#1-S(3)-S(14)#3	95.07(13)
Sb(1)-S(1)-S(2)	42.91(13)	S(2)-S(3)-S(14)#3	102.32(15)
Sb(2)#1-S(1)-S(2)	81.34(18)	S(2)#1-S(3)-S(14)#3	102.32(15)
Sb(2)-S(1)-S(2)	41.77(10)	Sb(3)-S(4)-Sb(2)	100.89(14)
S(2)#1-S(1)-S(2)	61.58(17)	Sb(3)-S(4)-S(3)	148.31(18)
Sb(1)-S(1)-S(16)#3	160.9(3)	Sb(2)-S(4)-S(3)	48.24(11)
Sb(2)#1-S(1)-S(16)#3	112.05(19)	Sb(3)-S(4)-S(4)#4	111.55(10)
Sb(2)-S(1)-S(16)#3	112.05(19)	Sb(2)-S(4)-S(4)#4	142.72(9)
S(2)#1-S(1)-S(16)#3	147.04(12)	S(3)-S(4)-S(4)#4	96.26(11)
S(2)-S(1)-S(16)#3	147.04(12)	Sb(3)-S(4)-S(6)	43.10(9)
Sb(1)-S(1)-Sb(9)#3	143.02(17)	Sb(2)-S(4)-S(6)	109.21(14)
Sb(2)#1-S(1)-Sb(9)#3	97.84(19)	S(3)-S(4)-S(6)	142.26(19)
Sb(2)-S(1)-Sb(9)#3	62.75(10)	S(4)#4-S(4)-S(6)	107.00(8)
S(2)#1-S(1)-Sb(9)#3	134.8(2)	Sb(3)-S(4)-S(2)	101.50(14)
S(2)-S(1)-Sb(9)#3	100.43(13)	Sb(2)-S(4)-S(2)	43.64(10)
S(16)#3-S(1)-Sb(9)#3	49.38(12)	S(3)-S(4)-S(2)	62.84(14)
Sb(2)-S(2)-Sb(1)	99.03(15)	S(4)#4-S(4)-S(2)	138.35(9)
Sb(2)-S(2)-Sb(7)	96.71(12)	S(6)-S(4)-S(2)	80.30(12)
Sb(1)-S(2)-Sb(7)	114.83(16)	Sb(3)-S(4)-S(5)	47.21(9)
Sb(2)-S(2)-Sb(3)#2	165.45(14)	Sb(2)-S(4)-S(5)	55.49(9)
Sb(1)-S(2)-Sb(3)#2	87.39(12)	S(3)-S(4)-S(5)	103.56(14)
Sb(7)-S(2)-Sb(3)#2	68.75(8)	S(4)#4-S(4)-S(5)	158.58(8)

S(6)-S(4)-S(5)	60.94(9)	Sb(3)#4-S(7)-S(6)	131.54(18)
S(2)-S(4)-S(5)	60.49(10)	Sb(3)-S(7)-S(6)	41.91(8)
Sb(7)-S(5)-Sb(3)	99.87(12)	Sb(1)#3-S(7)-S(6)	122.83(11)
Sb(7)-S(5)-Sb(2)	96.73(11)	S(6)#4-S(7)-S(6)	99.31(18)
Sb(3)-S(5)-Sb(2)	80.42(9)	Sb(4)-S(7)-S(2)#3	138.38(15)
Sb(7)-S(5)-Sb(6)	87.49(10)	Sb(3)#4-S(7)-S(2)#3	118.67(18)
Sb(3)-S(5)-Sb(6)	95.33(10)	Sb(3)-S(7)-S(2)#3	63.92(10)
Sb(2)-S(5)-Sb(6)	174.44(13)	Sb(1)#3-S(7)-S(2)#3	39.53(9)
Sb(7)-S(5)-Sb(7)#3	159.93(13)	S(6)#4-S(7)-S(2)#3	159.71(14)
Sb(3)-S(5)-Sb(7)#3	73.99(8)	S(6)-S(7)-S(2)#3	100.31(9)
Sb(2)-S(5)-Sb(7)#3	100.92(10)	Sb(5)-S(8)-Sb(4)	103.46(13)
Sb(6)-S(5)-Sb(7)#3	74.34(8)	Sb(5)-S(8)-S(8)#4	153.62(9)
Sb(7)-S(5)-S(10)	45.70(8)	Sb(4)-S(8)-S(8)#4	50.77(9)
Sb(3)-S(5)-S(10)	98.28(11)	Sb(5)-S(8)-S(9)	44.96(10)
Sb(2)-S(5)-S(10)	141.99(13)	Sb(4)-S(8)-S(9)	110.80(15)
Sb(6)-S(5)-S(10)	41.88(8)	S(8)#4-S(8)-S(9)	141.05(10)
Sb(7)#3-S(5)-S(10)	115.35(11)	Sb(5)-S(8)-S(8)#6	113.00(10)
Sb(7)-S(5)-S(13)	42.79(9)	Sb(4)-S(8)-S(8)#6	138.62(9)
Sb(3)-S(5)-S(13)	142.15(14)	S(8)#4-S(8)-S(8)#6	90.0
Sb(2)-S(5)-S(13)	95.80(11)	S(9)-S(8)-S(8)#6	108.70(8)
Sb(6)-S(5)-S(13)	89.76(10)	Sb(5)-S(8)-S(6)	46.02(9)
Sb(7)#3-S(5)-S(13)	142.73(12)	Sb(4)-S(8)-S(6)	58.69(9)
S(10)-S(5)-S(13)	62.15(9)	S(8)#4-S(8)-S(6)	109.33(9)
Sb(3)-S(6)-Sb(5)	104.12(14)	S(9)-S(8)-S(6)	62.23(10)
Sb(3)-S(6)-Sb(4)	92.26(11)	S(8)#6-S(8)-S(6)	158.29(9)
Sb(5)-S(6)-Sb(4)	83.96(10)	Sb(5)-S(8)-S(7)	99.67(13)
Sb(3)-S(6)-Sb(7)	87.28(11)	Sb(4)-S(8)-S(7)	40.07(11)
Sb(5)-S(6)-Sb(7)	95.74(11)	S(8)#4-S(8)-S(7)	65.13(7)
Sb(4)-S(6)-Sb(7)	179.37(15)	S(9)-S(8)-S(7)	80.10(12)
Sb(3)-S(6)-Sb(6)#2	162.40(15)	S(8)#6-S(8)-S(7)	141.51(9)
Sb(5)-S(6)-Sb(6)#2	78.37(10)	S(6)-S(8)-S(7)	59.18(11)
Sb(4)-S(6)-Sb(6)#2	105.34(11)	Sb(5)-S(9)-Sb(6)	102.51(13)
Sb(7)-S(6)-Sb(6)#2	75.12(8)	Sb(5)-S(9)-Sb(8)	93.00(11)
Sb(3)-S(6)-S(4)	43.01(9)	Sb(6)-S(9)-Sb(8)	83.59(9)
Sb(5)-S(6)-S(4)	147.12(16)	Sb(5)-S(9)-Sb(3)	85.52(10)
Sb(4)-S(6)-S(4)	96.04(11)	Sb(6)-S(9)-Sb(3)	95.10(10)
Sb(7)-S(6)-S(4)	83.92(10)	Sb(8)-S(9)-Sb(3)	177.78(13)
Sb(6)#2-S(6)-S(4)	132.26(13)	Sb(5)-S(9)-S(8)	45.29(10)
Sb(3)-S(6)-S(8)	94.23(14)	Sb(6)-S(9)-S(8)	147.80(16)
Sb(5)-S(6)-S(8)	42.41(9)	Sb(8)-S(9)-S(8)	96.80(11)
Sb(4)-S(6)-S(8)	42.46(8)	Sb(3)-S(9)-S(8)	83.35(10)
Sb(7)-S(6)-S(8)	137.14(13)	Sb(5)-S(9)-S(10)	60.48(9)
Sb(6)#2-S(6)-S(8)	98.82(12)	Sb(6)-S(9)-S(10)	42.30(9)
S(4)-S(6)-S(8)	124.52(15)	Sb(8)-S(9)-S(10)	90.58(10)
Sb(4)-S(7)-Sb(3)#4	100.05(13)	Sb(3)-S(9)-S(10)	87.24(10)
Sb(4)-S(7)-Sb(3)	100.05(13)	S(8)-S(9)-S(10)	105.59(13)
Sb(3)#4-S(7)-Sb(3)	134.8(2)	Sb(5)-S(9)-S(6)	45.48(8)
Sb(4)-S(7)-Sb(1)#3	176.8(2)	Sb(6)-S(9)-S(6)	97.16(12)
Sb(3)#4-S(7)-Sb(1)#3	81.10(12)	Sb(8)-S(9)-S(6)	137.87(12)
Sb(3)-S(7)-Sb(1)#3	81.10(12)	Sb(3)-S(9)-S(6)	40.44(8)
Sb(4)-S(7)-S(6)#4	58.58(10)	S(8)-S(9)-S(6)	61.35(10)
Sb(3)#4-S(7)-S(6)#4	41.91(8)	S(10)-S(9)-S(6)	65.01(10)
Sb(3)-S(7)-S(6)#4	131.54(18)	Sb(6)-S(10)-Sb(7)	101.48(13)
Sb(1)#3-S(7)-S(6)#4	122.83(11)	Sb(6)-S(10)-Sb(9)	99.38(12)
Sb(4)-S(7)-S(6)	58.58(10)	Sb(7)-S(10)-Sb(9)	82.93(9)

7. Anhang

Sb(6)-S(10)-Sb(5)	84.37(10)	Sb(5)-S(12)-S(11)#6	137.47(16)
Sb(7)-S(10)-Sb(5)	96.46(11)	Sb(5)#6-S(12)-S(11)#6	85.99(8)
Sb(9)-S(10)-Sb(5)	176.26(14)	Sb(10)#2-S(12)-S(11)#6	138.67(16)
Sb(6)-S(10)-S(11)	44.18(10)	S(9)#6-S(12)-S(11)#6	58.91(10)
Sb(7)-S(10)-S(11)	145.22(16)	S(9)-S(12)-S(11)#6	99.77(15)
Sb(9)-S(10)-S(11)	95.93(12)	Sb(7)-S(13)-Sb(9)	100.19(13)
Sb(5)-S(10)-S(11)	86.68(11)	Sb(7)-S(13)-S(14)	145.63(17)
Sb(6)-S(10)-S(5)	59.28(9)	Sb(9)-S(13)-S(14)	45.48(10)
Sb(7)-S(10)-S(5)	42.30(8)	Sb(7)-S(13)-S(15)	95.70(13)
Sb(9)-S(10)-S(5)	92.83(10)	Sb(9)-S(13)-S(15)	43.20(9)
Sb(5)-S(10)-S(5)	89.17(10)	S(14)-S(13)-S(15)	61.74(13)
S(11)-S(10)-S(5)	103.40(12)	Sb(7)-S(13)-Sb(2)#2	108.54(14)
Sb(6)-S(10)-S(9)	43.47(8)	Sb(9)-S(13)-Sb(2)#2	69.27(10)
Sb(7)-S(10)-S(9)	98.85(12)	S(14)-S(13)-Sb(2)#2	62.98(12)
Sb(9)-S(10)-S(9)	142.64(13)	S(15)-S(13)-Sb(2)#2	111.36(12)
Sb(5)-S(10)-S(9)	41.09(8)	Sb(7)-S(13)-S(5)	41.21(9)
S(11)-S(10)-S(9)	61.78(9)	Sb(9)-S(13)-S(5)	104.31(13)
S(5)-S(10)-S(9)	66.77(9)	S(14)-S(13)-S(5)	134.56(16)
Sb(6)-S(11)-Sb(8)	102.67(13)	S(15)-S(13)-S(5)	73.44(11)
Sb(6)-S(11)-S(11)#6	150.12(9)	Sb(2)#2-S(13)-S(5)	148.98(13)
Sb(8)-S(11)-S(11)#6	47.50(8)	Sb(7)-S(13)-S(10)	43.25(8)
Sb(6)-S(11)-S(10)	43.47(9)	Sb(9)-S(13)-S(10)	57.34(9)
Sb(8)-S(11)-S(10)	106.97(15)	S(14)-S(13)-S(10)	102.73(14)
S(11)#6-S(11)-S(10)	135.51(10)	S(15)-S(13)-S(10)	61.30(11)
Sb(6)-S(11)-S(9)	42.49(8)	Sb(2)#2-S(13)-S(10)	96.16(11)
Sb(8)-S(11)-S(9)	60.50(9)	S(5)-S(13)-S(10)	58.14(9)
S(11)#6-S(11)-S(9)	107.93(8)	Sb(9)#7-S(14)-Sb(9)	99.70(18)
S(10)-S(11)-S(9)	60.08(9)	Sb(9)#7-S(14)-S(13)#7	46.86(7)
Sb(6)-S(11)-S(12)	95.15(13)	Sb(9)-S(14)-S(13)#7	146.50(18)
Sb(8)-S(11)-S(12)	38.92(11)	Sb(9)#7-S(14)-S(13)	146.50(18)
S(11)#6-S(11)-S(12)	63.29(7)	Sb(9)-S(14)-S(13)	46.86(7)
S(10)-S(11)-S(12)	75.58(12)	S(13)#7-S(14)-S(13)	166.2(2)
S(9)-S(11)-S(12)	59.63(12)	Sb(9)#7-S(14)-S(15)#7	42.89(11)
Sb(6)-S(11)-Sb(4)#3	107.02(15)	Sb(9)-S(14)-S(15)#7	93.94(16)
Sb(8)-S(11)-Sb(4)#3	66.95(10)	S(13)#7-S(14)-S(15)#7	61.34(11)
S(11)#6-S(11)-Sb(4)#3	63.74(6)	S(13)-S(14)-S(15)#7	124.13(17)
S(10)-S(11)-Sb(4)#3	149.53(13)	Sb(9)#7-S(14)-S(15)	93.94(16)
S(9)-S(11)-Sb(4)#3	93.66(11)	Sb(9)-S(14)-S(15)	42.89(11)
S(12)-S(11)-Sb(4)#3	105.70(12)	S(13)#7-S(14)-S(15)	124.13(17)
Sb(8)-S(12)-Sb(5)	101.00(14)	S(13)-S(14)-S(15)	61.34(11)
Sb(8)-S(12)-Sb(5)#6	101.00(14)	S(15)#7-S(14)-S(15)	63.22(16)
Sb(5)-S(12)-Sb(5)#6	127.7(2)	Sb(9)#7-S(14)-Sb(2)#2	114.19(19)
Sb(8)-S(12)-Sb(10)#2	179.4(3)	Sb(9)-S(14)-Sb(2)#2	68.51(10)
Sb(5)-S(12)-Sb(10)#2	79.24(12)	S(13)#7-S(14)-Sb(2)#2	121.63(16)
Sb(5)#6-S(12)-Sb(10)#2	79.24(12)	S(13)-S(14)-Sb(2)#2	61.08(9)
Sb(8)-S(12)-S(9)#6	60.48(11)	S(15)#7-S(14)-Sb(2)#2	150.16(17)
Sb(5)-S(12)-S(9)#6	127.8(2)	S(15)-S(14)-Sb(2)#2	109.58(9)
Sb(5)#6-S(12)-S(9)#6	40.79(8)	Sb(10)-S(15)-Sb(9)	97.40(15)
Sb(10)#2-S(12)-S(9)#6	119.80(12)	Sb(10)-S(15)-Sb(6)	110.83(14)
Sb(8)-S(12)-S(9)	60.48(11)	Sb(9)-S(15)-Sb(6)	97.56(14)
Sb(5)-S(12)-S(9)	40.79(8)	Sb(10)-S(15)-S(16)	41.40(12)
Sb(5)#6-S(12)-S(9)	127.8(2)	Sb(9)-S(15)-S(16)	57.74(14)
Sb(10)#2-S(12)-S(9)	119.80(12)	Sb(6)-S(15)-S(16)	102.34(13)
S(9)#6-S(12)-S(9)	99.49(18)	Sb(10)-S(15)-S(13)	139.88(16)
Sb(8)-S(12)-S(11)#6	40.91(11)	Sb(9)-S(15)-S(13)	44.16(10)

Sb(6)-S(15)-S(13)	89.25(12)	Sb(9)-S(16)-S(15)#7	85.61(17)
S(16)-S(15)-S(13)	101.89(16)	Sb(9)#7-S(16)-S(15)#7	43.04(10)
Sb(10)-S(15)-S(14)	87.98(12)	Sb(10)-S(16)-S(15)	43.52(11)
Sb(9)-S(15)-S(14)	42.60(10)	Sb(9)-S(16)-S(15)	43.04(10)
Sb(6)-S(15)-S(14)	139.04(15)	Sb(9)#7-S(16)-S(15)	85.61(17)
S(16)-S(15)-S(14)	67.63(15)	S(15)#7-S(16)-S(15)	64.47(18)
S(13)-S(15)-S(14)	56.93(9)	Sb(10)-S(16)-S(1)#2	142.4(3)
Sb(10)-S(15)-S(10)	113.10(14)	Sb(9)-S(16)-S(1)#2	65.66(16)
Sb(9)-S(15)-S(10)	57.39(10)	Sb(9)#7-S(16)-S(1)#2	65.66(16)
Sb(6)-S(15)-S(10)	40.16(8)	S(15)#7-S(16)-S(1)#2	107.9(2)
S(16)-S(15)-S(10)	80.79(11)	S(15)-S(16)-S(1)#2	107.9(2)
S(13)-S(15)-S(10)	61.14(11)	Sb(10)-S(16)-S(14)	80.82(19)
S(14)-S(15)-S(10)	99.32(13)	Sb(9)-S(16)-S(14)	37.94(8)
Sb(10)-S(16)-Sb(9)	85.12(17)	Sb(9)#7-S(16)-S(14)	37.94(8)
Sb(10)-S(16)-Sb(9)#7	85.12(17)	S(15)#7-S(16)-S(14)	56.93(13)
Sb(9)-S(16)-Sb(9)#7	75.68(16)	S(15)-S(16)-S(14)	56.93(13)
Sb(10)-S(16)-S(15)#7	43.52(11)	S(1)#2-S(16)-S(14)	61.53(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x, y, z #2 $-y+1/2, x+0, z-1/4$ #3 $y+0, -x+1/2, z+1/4$
 #4 $-x+0, y+0, z+0$ #5 $y-1/2, x, z-1/4$ #6 $x, -y+1, z$
 #7 $-x+1, y+0, z+0$ #8 $-x, y, z$ #9 $x, -y+1, z$

Table 7.7.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	29(1)	58(1)	35(1)	0	11(1)	0
Sb(2)	26(1)	28(1)	30(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
Sb(3)	41(1)	27(1)	24(1)	0(1)	2(1)	-14(1)
Sb(4)	35(1)	15(1)	36(1)	-4(1)	0	0
Sb(5)	28(1)	25(1)	27(1)	2(1)	1(1)	2(1)
Sb(6)	22(1)	24(1)	25(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
Sb(7)	19(1)	29(1)	23(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
Sb(8)	26(1)	28(1)	29(1)	0	-1(1)	0
Sb(9)	21(1)	30(1)	31(1)	0(1)	1(1)	3(1)
Sb(10)	51(1)	27(1)	34(1)	-10(1)	0	0
S(1)	55(4)	48(4)	41(3)	0	7(3)	0
S(2)	54(2)	21(2)	27(2)	-2(1)	4(2)	-9(2)
S(3)	22(2)	22(2)	57(4)	0	-12(2)	0
S(4)	25(2)	22(2)	58(3)	-2(2)	-5(2)	-7(1)
S(5)	17(1)	25(2)	25(2)	-2(1)	1(1)	-1(1)
S(6)	32(2)	24(2)	24(2)	-2(1)	3(1)	4(1)
S(7)	21(2)	32(2)	30(3)	-4(2)	0	0
S(8)	25(2)	18(2)	70(3)	-15(2)	-3(2)	5(1)
S(9)	20(1)	23(1)	24(2)	-3(1)	0(1)	1(1)
S(10)	30(2)	25(2)	25(2)	1(1)	9(1)	7(1)
S(11)	25(2)	18(2)	55(2)	-9(2)	9(2)	-11(1)
S(12)	49(3)	30(3)	30(3)	0	-10(2)	0
S(13)	28(2)	26(2)	43(2)	-1(2)	4(2)	4(1)
S(14)	27(2)	20(2)	38(3)	-5(2)	0	0
S(15)	42(2)	33(2)	28(2)	-1(2)	8(2)	3(2)
S(16)	57(4)	37(3)	38(3)	7(3)	0	0

7.8 Single Crystal Structure Determination of $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

Table 7.8.1: Crystal data and structure refinement for $(\text{dienH}_2)[\text{Sb}_8\text{S}_{13}] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$.

Identification code	AP 369	
Empirical formula	$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Sb}_8\text{S}_{13}$	
Crystal colour, – Habitues	red needles	
Formula weight	1599.14 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/m$	
Unit cell dimensions	$a = 7.1903(4) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 25.8998(16) \text{ Å}$	$\beta = 97.391(7)^\circ$.
	$c = 15.9788(10) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2951.0(3) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	3.599 g/cm^3	
Absorption coefficient	8.147 mm^{-1}	
F(000)	2936	
Crystal size	$0.1 \cdot 0.1 \cdot 0.8 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	2.03 to 27.02°	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -32 \leq k \leq 32, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	25957	
Independent reflections	6293 [R(int) = 0.0367]	
Completeness to theta = 27.02°	95.2 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6293 / 0 / 194	
Goodness – of – fit on F^2	1.021	
Final R indices [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0854	
R indices (all data)	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0880	
Extinction coefficient	0.00085(6)	
Largest diff. peak and hole	1.504 and -1.388 e.Å^{-3}	

Comments:

The structure was corrected with PLATON [25] for disordered cations and solvent molecules.

Table 7.8.2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	7021(1)	4873(1)	1272(1)	18(1)
Sb(2)	7814(1)	5554(1)	3505(1)	16(1)
Sb(3)	2930(1)	5377(1)	4131(1)	16(1)
Sb(4)	4915(1)	6751(1)	4011(1)	16(1)
Sb(5)	3755(1)	6005(1)	6432(1)	15(1)
Sb(6)	-1237(1)	5912(1)	7054(1)	17(1)
Sb(7)	-348(1)	6633(1)	5123(1)	15(1)
Sb(8)	-2161(1)	5371(1)	9099(1)	17(1)
S(1)	8902(2)	4413(1)	319(1)	18(1)
S(2)	6450(3)	5682(1)	317(1)	23(1)
S(3)	9552(2)	5276(1)	2188(1)	20(1)
S(4)	4959(2)	5126(1)	2888(1)	15(1)
S(5)	2020(2)	6268(1)	3537(1)	17(1)
S(6)	6713(2)	6419(1)	2888(1)	18(1)
S(7)	5812(2)	5685(1)	4921(1)	15(1)
S(8)	3772(4)	7500	3096(2)	28(1)
S(9)	1191(2)	5538(1)	5641(1)	16(1)
S(10)	1979(2)	6121(1)	7696(1)	17(1)
S(11)	-1901(2)	6770(1)	6416(1)	20(1)
S(12)	2812(2)	6858(1)	5754(1)	17(1)
S(13)	-1133(3)	7500	4503(1)	19(1)
S(14)	-2686(3)	6196(1)	8321(1)	24(1)

Table 7.8.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(3)	2.4206(16)	Sb(8)-S(1)#6	3.1871(16)
Sb(1)-S(1)	2.4694(16)	Sb(8)-S(3)#1	3.3994(17)
Sb(1)-S(2)	2.5938(17)	Sb(8)-Sb(1)#2	3.5258(6)
Sb(1)-S(10)#1	3.0916(15)	S(1)-Sb(8)#1	2.4710(16)
Sb(1)-S(4)	3.2068(15)	S(1)-Sb(8)#7	3.1871(16)
Sb(1)-Sb(8)#2	3.5258(6)	S(1)-S(10)#1	3.591(2)
Sb(1)-S(2)#3	3.6211(19)	S(1)-S(14)#1	3.619(2)
Sb(2)-S(4)	2.4272(15)	S(1)-S(2)#8	3.624(2)
Sb(2)-S(6)	2.5341(15)	S(1)-S(1)#8	3.630(3)
Sb(2)-S(3)	2.6798(16)	S(2)-Sb(8)#7	2.4352(16)
Sb(2)-S(7)	2.8542(16)	S(2)-S(14)#7	3.583(2)
Sb(2)-S(9)#1	3.1812(15)	S(2)-Sb(1)#3	3.6211(19)
Sb(2)-S(5)#4	3.5400(16)	S(2)-S(1)#8	3.624(2)
Sb(2)-Sb(3)#4	3.7141(6)	S(2)-S(3)	3.648(2)
Sb(3)-S(7)	2.4193(15)	S(3)-Sb(8)#1	3.3994(17)
Sb(3)-S(5)	2.5486(15)	S(3)-Sb(6)#1	3.4687(17)
Sb(3)-S(4)	2.6897(16)	S(3)-S(4)	3.641(2)
Sb(3)-S(9)	2.8873(16)	S(3)-S(5)#4	3.662(2)
Sb(3)-S(7)#1	3.2149(15)	S(4)-Sb(5)#1	3.2195(15)
Sb(3)-S(3)#5	3.6958(16)	S(4)-S(7)	3.537(2)
Sb(3)-Sb(2)#5	3.7141(6)	S(4)-S(6)	3.579(2)
Sb(4)-S(5)	2.4631(15)	S(5)-S(8)	3.5337(19)
Sb(4)-S(6)	2.4946(16)	S(5)-Sb(2)#5	3.5400(16)
Sb(4)-S(8)	2.5035(16)	S(5)-S(7)	3.614(2)
Sb(4)-S(7)	3.1476(15)	S(5)-S(3)#5	3.662(2)
Sb(4)-S(12)	3.3468(17)	S(6)-S(8)	3.549(2)
Sb(4)-S(13)#4	3.447(2)	S(6)-S(5)#4	3.843(2)
Sb(4)-Sb(7)#4	3.6460(6)	S(7)-Sb(3)#1	3.2149(15)
Sb(5)-S(9)	2.4217(15)	S(8)-Sb(4)#9	2.5035(16)
Sb(5)-S(12)	2.5139(15)	S(8)-S(5)#9	3.5337(19)
Sb(5)-S(10)	2.5417(16)	S(8)-S(6)#9	3.549(2)
Sb(5)-S(7)	3.1023(16)	S(8)-S(13)#4	4.044(3)
Sb(5)-S(4)#1	3.2195(15)	S(9)-Sb(2)#1	3.1812(15)
Sb(5)-Sb(6)#4	3.6183(6)	S(9)-S(10)	3.593(2)
Sb(5)-S(11)#4	3.7005(18)	S(9)-S(12)	3.609(2)
Sb(6)-S(11)	2.4640(16)	S(10)-Sb(1)#1	3.0916(16)
Sb(6)-S(10)	2.4662(16)	S(10)-S(1)#1	3.591(2)
Sb(6)-S(14)	2.5038(17)	S(10)-S(14)	3.627(2)
Sb(6)-S(9)	3.1788(16)	S(10)-S(11)	3.650(2)
Sb(6)-S(3)#1	3.4687(17)	S(11)-S(14)	3.498(2)
Sb(6)-Sb(5)#5	3.6183(6)	S(11)-S(12)	3.685(2)
Sb(6)-Sb(8)	3.6930(6)	S(11)-S(13)	3.696(2)
Sb(7)-S(12)	2.4348(16)	S(11)-Sb(5)#5	3.7005(17)
Sb(7)-S(13)	2.4888(10)	S(12)-S(12)#9	3.326(3)
Sb(7)-S(11)	2.4963(17)	S(12)-S(13)	3.654(2)
Sb(7)-S(9)	3.1180(15)	S(13)-Sb(7)#9	2.4888(10)
Sb(7)-S(5)	3.3658(17)	S(13)-Sb(4)#5	3.447(2)
Sb(7)-Sb(4)#5	3.6460(6)	S(13)-Sb(4)#10	3.447(2)
Sb(7)-S(7)#5	3.6781(16)	S(13)-S(12)#9	3.654(2)
Sb(8)-S(2)#6	2.4352(16)	S(13)-S(11)#9	3.696(2)
Sb(8)-S(1)#1	2.4710(16)	S(14)-S(2)#6	3.583(2)
Sb(8)-S(14)	2.4761(17)	S(14)-S(1)#1	3.619(2)

7. Anhang

S(14)-Sb(5)#5	3.7308(18)	S(7)-Sb(2)-S(5)#4	116.32(4)
Sb(1)-S(4)	3.2068(15)	S(9)#1-Sb(2)-S(5)#4	108.30(4)
Sb(1)-S(2)#3	3.6211(19)	S(4)-Sb(2)-Sb(3)#4	144.07(4)
Sb(2)-S(9)#4	3.9256(15)	S(6)-Sb(2)-Sb(3)#4	117.55(4)
Sb(2)-S(7)	2.8542(16)	S(3)-Sb(2)-Sb(3)#4	68.44(4)
Sb(3)-S(9)	2.8873(16)	S(7)-Sb(2)-Sb(3)#4	112.61(3)
Sb(3)-S(7)#1	3.2149(15)	S(9)#1-Sb(2)-Sb(3)#4	67.34(3)
Sb(3)-S(9)#2	3.8484(16)	S(5)#4-Sb(2)-Sb(3)#4	41.05(2)
Sb(4)-S(7)	3.1476(15)	S(7)-Sb(3)-S(5)	93.30(5)
Sb(4)-S(12)	3.3468(17)	S(7)-Sb(3)-S(4)	87.46(5)
Sb(4)-S(13)#4	3.4465(20)	S(5)-Sb(3)-S(4)	94.70(5)
Sb(5)-S(7)	3.1023(16)	S(7)-Sb(3)-S(9)	87.14(5)
Sb(5)-S(11)#4	3.7005(18)	S(5)-Sb(3)-S(9)	93.59(5)
Sb(5)-S(14)#4	3.7308(18)	S(4)-Sb(3)-S(9)	170.35(5)
Sb(5)-S(4)#1	3.2195(15)	S(7)-Sb(3)-S(7)#1	82.30(5)
Sb(6)-S(3)#1	3.4687(17)	S(5)-Sb(3)-S(7)#1	173.66(4)
Sb(6)-S(4)#2	3.8036(15)	S(4)-Sb(3)-S(7)#1	89.68(4)
Sb(7)-S(5)	3.3658(17)	S(9)-Sb(3)-S(7)#1	81.68(4)
Sb(7)-S(9)	3.1180(15)	S(7)-Sb(3)-S(3)#5	152.63(5)
Sb(7)-S(6)#5	3.9474(16)	S(5)-Sb(3)-S(3)#5	69.02(4)
Sb(7)-S(7)#5	3.6781(16)	S(4)-Sb(3)-S(3)#5	73.95(4)
Sb(8)-S(3)#5	3.3994(17)	S(9)-Sb(3)-S(3)#5	113.79(4)
S(3)-Sb(1)-S(1)	98.76(5)	S(7)#1-Sb(3)-S(3)#5	116.73(4)
S(3)-Sb(1)-S(2)	93.28(6)	S(7)-Sb(3)-Sb(2)#5	148.44(4)
S(1)-Sb(1)-S(2)	94.82(5)	S(5)-Sb(3)-Sb(2)#5	65.81(4)
S(3)-Sb(1)-S(10)#1	86.08(5)	S(4)-Sb(3)-Sb(2)#5	116.33(3)
S(1)-Sb(1)-S(10)#1	79.59(5)	S(9)-Sb(3)-Sb(2)#5	71.74(3)
S(2)-Sb(1)-S(10)#1	174.19(5)	S(7)#1-Sb(3)-Sb(2)#5	116.17(3)
S(3)-Sb(1)-S(4)	79.30(5)	S(3)#5-Sb(3)-Sb(2)#5	42.40(3)
S(1)-Sb(1)-S(4)	160.42(5)	S(5)-Sb(4)-S(6)	95.72(5)
S(2)-Sb(1)-S(4)	104.73(5)	S(5)-Sb(4)-S(8)	90.71(6)
S(10)#1-Sb(1)-S(4)	80.83(4)	S(6)-Sb(4)-S(8)	90.49(7)
S(3)-Sb(1)-Sb(8)#2	146.19(4)	S(5)-Sb(4)-S(7)	79.16(4)
S(1)-Sb(1)-Sb(8)#2	114.80(4)	S(6)-Sb(4)-S(7)	86.33(4)
S(2)-Sb(1)-Sb(8)#2	88.14(4)	S(8)-Sb(4)-S(7)	169.01(5)
S(10)#1-Sb(1)-Sb(8)#2	95.60(3)	S(5)-Sb(4)-S(12)	81.00(5)
S(4)-Sb(1)-Sb(8)#2	67.74(3)	S(6)-Sb(4)-S(12)	163.37(4)
S(3)-Sb(1)-S(2)#3	172.76(5)	S(8)-Sb(4)-S(12)	105.79(7)
S(1)-Sb(1)-S(2)#3	76.05(4)	S(7)-Sb(4)-S(12)	77.04(4)
S(2)-Sb(1)-S(2)#3	82.26(5)	S(5)-Sb(4)-S(13)#4	174.44(5)
S(10)#1-Sb(1)-S(2)#3	97.78(4)	S(6)-Sb(4)-S(13)#4	82.51(5)
S(4)-Sb(1)-S(2)#3	107.30(4)	S(8)-Sb(4)-S(13)#4	84.05(6)
Sb(8)#2-Sb(1)-S(2)#3	39.81(3)	S(7)-Sb(4)-S(13)#4	105.92(4)
S(4)-Sb(2)-S(6)	92.31(5)	S(12)-Sb(4)-S(13)#4	102.18(5)
S(4)-Sb(2)-S(3)	90.82(5)	S(5)-Sb(4)-Sb(7)#4	143.83(4)
S(6)-Sb(2)-S(3)	94.94(5)	S(6)-Sb(4)-Sb(7)#4	77.51(4)
S(4)-Sb(2)-S(7)	83.67(5)	S(8)-Sb(4)-Sb(7)#4	124.43(6)
S(6)-Sb(2)-S(7)	92.21(5)	S(7)-Sb(4)-Sb(7)#4	65.08(3)
S(3)-Sb(2)-S(7)	171.15(5)	S(12)-Sb(4)-Sb(7)#4	95.46(3)
S(4)-Sb(2)-S(9)#1	84.29(4)	S(13)#4-Sb(4)-Sb(7)#4	40.96(2)
S(6)-Sb(2)-S(9)#1	174.21(5)	S(9)-Sb(5)-S(12)	93.96(5)
S(3)-Sb(2)-S(9)#1	89.80(5)	S(9)-Sb(5)-S(10)	92.72(5)
S(7)-Sb(2)-S(9)#1	82.78(4)	S(12)-Sb(5)-S(10)	95.97(5)
S(4)-Sb(2)-S(5)#4	157.02(5)	S(9)-Sb(5)-S(7)	82.36(5)
S(6)-Sb(2)-S(5)#4	76.51(5)	S(12)-Sb(5)-S(7)	91.61(5)
S(3)-Sb(2)-S(5)#4	70.59(4)	S(10)-Sb(5)-S(7)	171.24(5)

S(9)-Sb(5)-S(4)#1	83.53(4)	Sb(4)#5-Sb(7)-S(7)#5	50.90(2)
S(12)-Sb(5)-S(4)#1	174.10(5)	S(2)#6-Sb(8)-S(1)#1	95.22(6)
S(10)-Sb(5)-S(4)#1	89.50(4)	S(2)#6-Sb(8)-S(14)	93.68(6)
S(7)-Sb(5)-S(4)#1	82.77(4)	S(1)#1-Sb(8)-S(14)	94.03(6)
S(9)-Sb(5)-Sb(6)#4	140.72(4)	S(2)#6-Sb(8)-S(1)#6	81.90(5)
S(12)-Sb(5)-Sb(6)#4	112.36(4)	S(1)#1-Sb(8)-S(1)#6	78.70(5)
S(10)-Sb(5)-Sb(6)#4	111.93(4)	S(14)-Sb(8)-S(1)#6	171.05(5)
S(7)-Sb(5)-Sb(6)#4	68.82(3)	S(2)#6-Sb(8)-S(3)#1	164.02(5)
S(4)#1-Sb(5)-Sb(6)#4	67.30(3)	S(1)#1-Sb(8)-S(3)#1	76.63(4)
S(9)-Sb(5)-S(11)#4	148.23(5)	S(14)-Sb(8)-S(3)#1	100.52(5)
S(12)-Sb(5)-S(11)#4	73.03(4)	S(1)#6-Sb(8)-S(3)#1	83.01(4)
S(10)-Sb(5)-S(11)#4	116.96(4)	S(2)#6-Sb(8)-Sb(1)#2	72.20(5)
S(7)-Sb(5)-S(11)#4	69.51(4)	S(1)#1-Sb(8)-Sb(1)#2	167.21(4)
S(4)#1-Sb(5)-S(11)#4	106.44(4)	S(14)-Sb(8)-Sb(1)#2	89.23(5)
Sb(6)#4-Sb(5)-S(11)#4	39.33(3)	S(1)#6-Sb(8)-Sb(1)#2	96.76(3)
S(11)-Sb(6)-S(10)	95.52(5)	S(3)#1-Sb(8)-Sb(1)#2	114.95(3)
S(11)-Sb(6)-S(14)	89.52(5)	S(2)#6-Sb(8)-Sb(6)	136.10(4)
S(10)-Sb(6)-S(14)	93.72(6)	S(1)#1-Sb(8)-Sb(6)	88.72(4)
S(11)-Sb(6)-S(9)	94.33(5)	S(14)-Sb(8)-Sb(6)	42.42(4)
S(10)-Sb(6)-S(9)	77.93(5)	S(1)#6-Sb(8)-Sb(6)	141.28(3)
S(14)-Sb(6)-S(9)	171.09(5)	S(3)#1-Sb(8)-Sb(6)	58.38(3)
S(11)-Sb(6)-S(3)#1	169.86(5)	Sb(1)#2-Sb(8)-Sb(6)	101.916(15)
S(10)-Sb(6)-S(3)#1	77.44(5)	Sb(1)-S(1)-Sb(8)#1	103.12(5)
S(14)-Sb(6)-S(3)#1	98.14(5)	Sb(1)-S(1)-Sb(8)#7	83.95(5)
S(9)-Sb(6)-S(3)#1	77.18(4)	Sb(8)#1-S(1)-Sb(8)#7	101.30(5)
S(11)-Sb(6)-Sb(5)#5	72.14(4)	Sb(1)-S(1)-S(10)#1	57.85(4)
S(10)-Sb(6)-Sb(5)#5	161.18(4)	Sb(8)#1-S(1)-S(10)#1	91.20(5)
S(14)-Sb(6)-Sb(5)#5	72.52(4)	Sb(8)#7-S(1)-S(10)#1	141.68(6)
S(9)-Sb(6)-Sb(5)#5	116.31(3)	Sb(1)-S(1)-S(14)#1	105.61(5)
S(3)#1-Sb(6)-Sb(5)#5	116.46(3)	Sb(8)#1-S(1)-S(14)#1	43.04(4)
S(11)-Sb(6)-Sb(8)	131.36(4)	Sb(8)#7-S(1)-S(14)#1	144.06(6)
S(10)-Sb(6)-Sb(8)	88.92(4)	S(10)#1-S(1)-S(14)#1	60.40(4)
S(14)-Sb(6)-Sb(8)	41.85(4)	Sb(1)-S(1)-S(2)#8	143.49(6)
S(9)-Sb(6)-Sb(8)	133.68(3)	Sb(8)#1-S(1)-S(2)#8	42.01(4)
S(3)#1-Sb(6)-Sb(8)	56.57(3)	Sb(8)#7-S(1)-S(2)#8	92.23(5)
Sb(5)#5-Sb(6)-Sb(8)	88.989(14)	S(10)#1-S(1)-S(2)#8	119.69(5)
S(12)-Sb(7)-S(13)	95.81(6)	S(14)#1-S(1)-S(2)#8	59.30(4)
S(12)-Sb(7)-S(11)	96.71(6)	Sb(1)-S(1)-S(1)#8	93.56(6)
S(13)-Sb(7)-S(11)	95.69(7)	Sb(8)#1-S(1)-S(1)#8	59.42(5)
S(12)-Sb(7)-S(9)	80.04(5)	Sb(8)#7-S(1)-S(1)#8	41.87(3)
S(13)-Sb(7)-S(9)	168.75(7)	S(10)#1-S(1)-S(1)#8	134.67(7)
S(11)-Sb(7)-S(9)	95.18(5)	S(14)#1-S(1)-S(1)#8	102.32(7)
S(12)-Sb(7)-S(5)	80.99(5)	S(2)#8-S(1)-S(1)#8	61.86(5)
S(13)-Sb(7)-S(5)	93.70(6)	Sb(8)#7-S(2)-Sb(1)	98.83(6)
S(11)-Sb(7)-S(5)	170.52(5)	Sb(8)#7-S(2)-S(14)#7	43.61(4)
S(9)-Sb(7)-S(5)	75.38(4)	Sb(1)-S(2)-S(14)#7	142.36(6)
S(12)-Sb(7)-Sb(4)#5	160.97(4)	Sb(8)#7-S(2)-Sb(1)#3	67.98(4)
S(13)-Sb(7)-Sb(4)#5	65.21(5)	Sb(1)-S(2)-Sb(1)#3	97.74(5)
S(11)-Sb(7)-Sb(4)#5	84.38(4)	S(14)#7-S(2)-Sb(1)#3	72.92(4)
S(9)-Sb(7)-Sb(4)#5	118.86(3)	Sb(8)#7-S(2)-S(1)#8	42.77(4)
S(5)-Sb(7)-Sb(4)#5	100.82(3)	Sb(1)-S(2)-S(1)#8	91.62(5)
S(12)-Sb(7)-S(7)#5	147.76(4)	S(14)#7-S(2)-S(1)#8	60.28(5)
S(13)-Sb(7)-S(7)#5	115.96(6)	Sb(1)#3-S(2)-S(1)#8	110.72(5)
S(11)-Sb(7)-S(7)#5	75.88(5)	Sb(8)#7-S(2)-S(3)	106.84(6)
S(9)-Sb(7)-S(7)#5	69.67(4)	Sb(1)-S(2)-S(3)	41.49(4)
S(5)-Sb(7)-S(7)#5	101.13(4)	S(14)#7-S(2)-S(3)	132.78(6)

7. Anhang

Sb(1)#3-S(2)-S(3)	138.95(6)	Sb(4)-S(5)-Sb(2)#5	163.02(6)
S(1)#8-S(2)-S(3)	73.84(5)	Sb(3)-S(5)-Sb(2)#5	73.14(4)
Sb(8)#7-S(2)-S(1)	57.81(4)	Sb(7)-S(5)-Sb(2)#5	69.13(3)
Sb(1)-S(2)-S(1)	41.30(3)	S(8)-S(5)-Sb(2)#5	142.64(6)
S(14)#7-S(2)-S(1)	101.10(5)	Sb(4)-S(5)-S(7)	58.82(4)
Sb(1)#3-S(2)-S(1)	86.22(4)	Sb(3)-S(5)-S(7)	41.94(3)
S(1)#8-S(2)-S(1)	59.15(5)	Sb(7)-S(5)-S(7)	94.08(4)
S(3)-S(2)-S(1)	60.41(4)	S(8)-S(5)-S(7)	103.82(6)
Sb(1)-S(3)-Sb(2)	101.56(6)	Sb(2)#5-S(5)-S(7)	111.48(5)
Sb(1)-S(3)-Sb(8)#1	81.47(4)	Sb(4)-S(5)-S(3)#5	149.73(7)
Sb(2)-S(3)-Sb(8)#1	163.10(6)	Sb(3)-S(5)-S(3)#5	70.45(4)
Sb(1)-S(3)-Sb(6)#1	91.71(5)	Sb(7)-S(5)-S(3)#5	112.74(5)
Sb(2)-S(3)-Sb(6)#1	98.13(5)	S(8)-S(5)-S(3)#5	132.42(6)
Sb(8)#1-S(3)-Sb(6)#1	65.04(3)	Sb(2)#5-S(5)-S(3)#5	43.65(3)
Sb(1)-S(3)-S(4)	59.92(4)	S(7)-S(5)-S(3)#5	109.71(5)
Sb(2)-S(3)-S(4)	41.80(3)	Sb(4)-S(6)-Sb(2)	100.95(6)
Sb(8)#1-S(3)-S(4)	136.57(5)	Sb(4)-S(6)-S(8)	44.86(5)
Sb(6)#1-S(3)-S(4)	95.05(5)	Sb(2)-S(6)-S(8)	145.22(7)
Sb(1)-S(3)-S(2)	45.23(4)	Sb(4)-S(6)-S(4)	96.14(5)
Sb(2)-S(3)-S(2)	105.58(6)	Sb(2)-S(6)-S(4)	42.66(3)
Sb(8)#1-S(3)-S(2)	88.44(4)	S(8)-S(6)-S(4)	121.58(6)
Sb(6)#1-S(3)-S(2)	133.71(5)	Sb(4)-S(6)-S(5)	41.81(4)
S(4)-S(3)-S(2)	78.44(5)	Sb(2)-S(6)-S(5)	92.78(5)
Sb(1)-S(3)-S(5)#4	158.15(7)	S(8)-S(6)-S(5)	58.53(5)
Sb(2)-S(3)-S(5)#4	65.76(4)	S(4)-S(6)-S(5)	64.16(4)
Sb(8)#1-S(3)-S(5)#4	116.03(5)	Sb(4)-S(6)-S(5)#4	115.44(6)
Sb(6)#1-S(3)-S(5)#4	107.24(5)	Sb(2)-S(6)-S(5)#4	63.61(4)
S(4)-S(3)-S(5)#4	106.50(5)	S(8)-S(6)-S(5)#4	129.64(6)
S(2)-S(3)-S(5)#4	118.62(6)	S(4)-S(6)-S(5)#4	104.03(5)
Sb(2)-S(4)-Sb(3)	95.79(5)	S(5)-S(6)-S(5)#4	145.99(6)
Sb(2)-S(4)-Sb(1)	88.03(5)	Sb(4)-S(6)-S(3)	144.91(6)
Sb(3)-S(4)-Sb(1)	174.01(6)	Sb(2)-S(6)-S(3)	44.00(4)
Sb(2)-S(4)-Sb(5)#1	95.00(5)	S(8)-S(6)-S(3)	168.48(7)
Sb(3)-S(4)-Sb(5)#1	97.52(4)	S(4)-S(6)-S(3)	58.63(4)
Sb(1)-S(4)-Sb(5)#1	86.72(4)	S(5)-S(6)-S(3)	122.77(5)
Sb(2)-S(4)-S(7)	53.33(4)	S(5)#4-S(6)-S(3)	56.90(4)
Sb(3)-S(4)-S(7)	43.10(3)	Sb(3)-S(7)-Sb(2)	91.84(5)
Sb(1)-S(4)-S(7)	141.23(6)	Sb(3)-S(7)-Sb(5)	91.86(5)
Sb(5)#1-S(4)-S(7)	93.13(4)	Sb(2)-S(7)-Sb(5)	171.31(6)
Sb(2)-S(4)-S(6)	45.03(4)	Sb(3)-S(7)-Sb(4)	86.40(4)
Sb(3)-S(4)-S(6)	89.90(5)	Sb(2)-S(7)-Sb(4)	80.36(4)
Sb(1)-S(4)-S(6)	89.54(4)	Sb(5)-S(7)-Sb(4)	92.03(4)
Sb(5)#1-S(4)-S(6)	139.99(5)	Sb(3)-S(7)-Sb(3)#1	97.70(5)
S(7)-S(4)-S(6)	66.26(4)	Sb(2)-S(7)-Sb(3)#1	97.56(4)
Sb(2)-S(4)-S(3)	47.38(4)	Sb(5)-S(7)-Sb(3)#1	89.73(4)
Sb(3)-S(4)-S(3)	143.16(6)	Sb(4)-S(7)-Sb(3)#1	175.49(6)
Sb(1)-S(4)-S(3)	40.78(3)	Sb(3)-S(7)-S(4)	49.44(4)
Sb(5)#1-S(4)-S(3)	88.17(5)	Sb(2)-S(7)-S(4)	43.00(3)
S(7)-S(4)-S(3)	100.45(5)	Sb(5)-S(7)-S(4)	141.30(6)
S(6)-S(4)-S(3)	64.32(4)	Sb(4)-S(7)-S(4)	86.20(4)
Sb(4)-S(5)-Sb(3)	100.28(5)	Sb(3)#1-S(7)-S(4)	95.02(4)
Sb(4)-S(5)-Sb(7)	96.60(5)	Sb(3)-S(7)-S(5)	44.76(3)
Sb(3)-S(5)-Sb(7)	96.00(5)	Sb(2)-S(7)-S(5)	88.99(4)
Sb(4)-S(5)-S(8)	45.11(5)	Sb(5)-S(7)-S(5)	88.11(5)
Sb(3)-S(5)-S(8)	144.15(7)	Sb(4)-S(7)-S(5)	42.02(3)
Sb(7)-S(5)-S(8)	97.14(6)	Sb(3)#1-S(7)-S(5)	142.25(5)

S(4)-S(7)-S(5)	65.22(4)	S(1)#1-S(10)-S(14)	60.18(4)
Sb(4)#9-S(8)-Sb(4)	101.59(9)	S(9)-S(10)-S(14)	103.40(5)
Sb(4)#9-S(8)-S(5)	133.00(10)	Sb(6)-S(10)-S(11)	42.22(4)
Sb(4)-S(8)-S(5)	44.19(3)	Sb(5)-S(10)-S(11)	92.00(5)
Sb(4)#9-S(8)-S(5)#9	44.19(3)	Sb(1)#1-S(10)-S(11)	142.24(6)
Sb(4)-S(8)-S(5)#9	133.00(10)	S(1)#1-S(10)-S(11)	117.60(6)
S(5)-S(8)-S(5)#9	129.05(10)	S(9)-S(10)-S(11)	70.23(4)
Sb(4)#9-S(8)-S(6)#9	44.65(4)	S(14)-S(10)-S(11)	57.46(4)
Sb(4)-S(8)-S(6)#9	120.71(9)	Sb(6)-S(11)-Sb(7)	97.58(6)
S(5)-S(8)-S(6)#9	164.26(8)	Sb(6)-S(11)-S(14)	45.71(4)
S(5)#9-S(8)-S(6)#9	62.53(4)	Sb(7)-S(11)-S(14)	143.11(6)
Sb(4)#9-S(8)-S(6)	120.71(9)	Sb(6)-S(11)-S(10)	42.26(4)
Sb(4)-S(8)-S(6)	44.65(4)	Sb(7)-S(11)-S(10)	90.44(5)
S(5)-S(8)-S(6)	62.53(4)	S(14)-S(11)-S(10)	60.93(4)
S(5)#9-S(8)-S(6)	164.26(8)	Sb(6)-S(11)-S(12)	92.20(5)
S(6)#9-S(8)-S(6)	104.10(9)	Sb(7)-S(11)-S(12)	41.01(4)
Sb(4)#9-S(8)-S(13)#4	57.95(5)	S(14)-S(11)-S(12)	122.24(6)
Sb(4)-S(8)-S(13)#4	57.95(5)	S(10)-S(11)-S(12)	61.60(4)
S(5)-S(8)-S(13)#4	102.12(5)	Sb(6)-S(11)-S(13)	139.64(6)
S(5)#9-S(8)-S(13)#4	102.12(5)	Sb(7)-S(11)-S(13)	42.08(4)
S(6)#9-S(8)-S(13)#4	62.87(5)	S(14)-S(11)-S(13)	174.31(6)
S(6)-S(8)-S(13)#4	62.87(5)	S(10)-S(11)-S(13)	120.95(6)
Sb(5)-S(9)-Sb(3)	97.24(5)	S(12)-S(11)-S(13)	59.34(5)
Sb(5)-S(9)-Sb(7)	84.49(4)	Sb(6)-S(11)-Sb(5)#5	68.54(4)
Sb(3)-S(9)-Sb(7)	94.97(4)	Sb(7)-S(11)-Sb(5)#5	113.47(5)
Sb(5)-S(9)-Sb(6)	85.82(4)	S(14)-S(11)-Sb(5)#5	62.36(4)
Sb(3)-S(9)-Sb(6)	166.99(6)	S(10)-S(11)-Sb(5)#5	109.58(5)
Sb(7)-S(9)-Sb(6)	72.68(3)	S(12)-S(11)-Sb(5)#5	147.52(5)
Sb(5)-S(9)-Sb(2)#1	96.09(5)	S(13)-S(11)-Sb(5)#5	119.72(5)
Sb(3)-S(9)-Sb(2)#1	97.63(4)	Sb(7)-S(12)-Sb(5)	98.87(5)
Sb(7)-S(9)-Sb(2)#1	167.21(6)	Sb(7)-S(12)-S(12)#9	103.82(3)
Sb(6)-S(9)-Sb(2)#1	94.59(4)	Sb(5)-S(12)-S(12)#9	151.43(3)
Sb(5)-S(9)-S(10)	44.96(4)	Sb(7)-S(12)-Sb(4)	97.66(5)
Sb(3)-S(9)-S(10)	142.20(6)	Sb(5)-S(12)-Sb(4)	99.24(5)
Sb(7)-S(9)-S(10)	82.46(4)	S(12)#9-S(12)-Sb(4)	94.74(2)
Sb(6)-S(9)-S(10)	42.16(3)	Sb(7)-S(12)-S(9)	58.31(4)
Sb(2)#1-S(9)-S(10)	88.91(4)	Sb(5)-S(12)-S(9)	42.02(3)
Sb(5)-S(9)-S(12)	44.02(3)	S(12)#9-S(12)-S(9)	161.31(3)
Sb(3)-S(9)-S(12)	90.37(5)	Sb(4)-S(12)-S(9)	93.30(4)
Sb(7)-S(9)-S(12)	41.64(3)	Sb(7)-S(12)-S(13)	42.66(3)
Sb(6)-S(9)-S(12)	83.04(4)	Sb(5)-S(12)-S(13)	141.52(6)
Sb(2)#1-S(9)-S(12)	140.09(5)	S(12)#9-S(12)-S(13)	62.92(3)
S(10)-S(9)-S(12)	62.87(4)	Sb(4)-S(12)-S(13)	89.12(5)
Sb(6)-S(10)-Sb(5)	100.59(5)	S(9)-S(12)-S(13)	100.40(5)
Sb(6)-S(10)-Sb(1)#1	100.40(5)	Sb(7)-S(12)-S(11)	42.28(4)
Sb(5)-S(10)-Sb(1)#1	102.68(5)	Sb(5)-S(12)-S(11)	91.63(5)
Sb(6)-S(10)-S(1)#1	91.16(5)	S(12)#9-S(12)-S(11)	93.56(3)
Sb(5)-S(10)-S(1)#1	145.10(6)	Sb(4)-S(12)-S(11)	139.84(5)
Sb(1)#1-S(10)-S(1)#1	42.55(3)	S(9)-S(12)-S(11)	69.66(4)
Sb(6)-S(10)-S(9)	59.90(4)	S(13)-S(12)-S(11)	60.47(5)
Sb(5)-S(10)-S(9)	42.32(3)	Sb(7)#9-S(13)-Sb(7)	128.81(9)
Sb(1)#1-S(10)-S(9)	97.82(5)	Sb(7)#9-S(13)-Sb(4)#5	137.44(9)
S(1)#1-S(10)-S(9)	128.34(6)	Sb(7)-S(13)-Sb(4)#5	73.82(3)
Sb(6)-S(10)-S(14)	43.55(4)	Sb(7)#9-S(13)-Sb(4)#10	73.82(3)
Sb(5)-S(10)-S(14)	143.34(6)	Sb(7)-S(13)-Sb(4)#10	137.45(9)
Sb(1)#1-S(10)-S(14)	93.31(5)	Sb(4)#5-S(13)-Sb(4)#10	68.51(5)

7. Anhang

Sb(7)#9-S(13)-S(12)#9	41.53(4)	Sb(8)-S(14)-S(2)#6	42.71(4)
Sb(7)-S(13)-S(12)#9	94.15(6)	Sb(6)-S(14)-S(2)#6	138.43(7)
Sb(4)#5-S(13)-S(12)#9	160.10(7)	S(11)-S(14)-S(2)#6	176.70(7)
Sb(4)#10-S(13)-S(12)#9	115.33(3)	Sb(8)-S(14)-S(1)#1	42.93(4)
Sb(7)#9-S(13)-S(12)	94.15(6)	Sb(6)-S(14)-S(1)#1	89.91(5)
Sb(7)-S(13)-S(12)	41.53(4)	S(11)-S(14)-S(1)#1	120.98(6)
Sb(4)#5-S(13)-S(12)	115.33(3)	S(2)#6-S(14)-S(1)#1	60.42(4)
Sb(4)#10-S(13)-S(12)	160.10(7)	Sb(8)-S(14)-S(10)	90.29(5)
S(12)#9-S(13)-S(12)	54.15(5)	Sb(6)-S(14)-S(10)	42.73(4)
Sb(7)#9-S(13)-S(11)#9	42.23(4)	S(11)-S(14)-S(10)	61.60(5)
Sb(7)-S(13)-S(11)#9	100.55(7)	S(2)#6-S(14)-S(10)	119.84(6)
Sb(4)#5-S(13)-S(11)#9	105.69(7)	S(1)#1-S(14)-S(10)	59.43(4)
Sb(4)#10-S(13)-S(11)#9	72.18(4)	Sb(8)-S(14)-Sb(5)#5	109.64(6)
S(12)#9-S(13)-S(11)#9	60.19(4)	Sb(6)-S(14)-Sb(5)#5	67.68(4)
S(12)-S(13)-S(11)#9	88.22(6)	S(11)-S(14)-Sb(5)#5	61.48(4)
Sb(8)-S(14)-Sb(6)	95.73(6)	S(2)#6-S(14)-Sb(5)#5	119.43(6)
Sb(8)-S(14)-S(11)	140.51(7)	S(1)#1-S(14)-Sb(5)#5	144.33(6)
Sb(6)-S(14)-S(11)	44.78(4)	S(10)-S(14)-Sb(5)#5	109.41(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x,-y+1,-z+1 #3 -x+1,-y+1,-z
 #4 x+1,y,z #5 x-1,y,z #6 x-1,y,z+1 #7 x+1,y,z-1
 #8 -x+2,-y+1,-z #9 x,-y+3/2,z #10 x-1,-y+3/2,z

Table 7.8.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	11(1)	27(1)	15(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)
Sb(2)	12(1)	16(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
Sb(3)	13(1)	13(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
Sb(4)	15(1)	13(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
Sb(5)	12(1)	14(1)	17(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
Sb(6)	16(1)	19(1)	17(1)	3(1)	3(1)	-2(1)
Sb(7)	16(1)	14(1)	16(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
Sb(8)	13(1)	24(1)	13(1)	0(1)	2(1)	0(1)
S(1)	15(1)	24(1)	14(1)	-4(1)	2(1)	1(1)
S(2)	26(1)	27(1)	19(1)	2(1)	9(1)	10(1)
S(3)	15(1)	29(1)	16(1)	-4(1)	4(1)	-5(1)
S(4)	13(1)	16(1)	17(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
S(5)	13(1)	14(1)	22(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
S(6)	19(1)	14(1)	22(1)	2(1)	6(1)	2(1)
S(7)	14(1)	17(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
S(8)	32(1)	14(1)	35(1)	0	-8(1)	0
S(9)	15(1)	15(1)	18(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
S(10)	16(1)	21(1)	15(1)	1(1)	2(1)	0(1)
S(11)	19(1)	21(1)	21(1)	4(1)	5(1)	3(1)
S(12)	15(1)	13(1)	23(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
S(13)	25(1)	12(1)	19(1)	0	-7(1)	0
S(14)	25(1)	29(1)	21(1)	6(1)	8(1)	9(1)

7.9 Single Crystal Structure Determination of (1,2dapH₂)[Sb₁₀S₁₆]

Table 7.9.1: Crystal data and structure refinement for (1,2dapH₂)[Sb₁₀S₁₆].

Identification code	ap1053	
Empirical formula	C ₃ H ₁₂ N ₂ Sb ₁₀ S ₁₆	
Crystal colour, – Habitues	dark red plates	
Formula weight	1806.61 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 17.480(4) Å	α = 90°.
	b = 10.922(2) Å	β = 111.42(3)°.
	c = 18.030(4) Å	γ = 90°.
Volume	3204.5(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	3.745 g/cm ³	
Absorption coefficient	9.336 mm ⁻¹	
F(000)	3240	
Crystal size	0.1 · 0.3 · 0.5 mm ³	
Theta range for data collection	2.04 to 27.02°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 22, -13 ≤ k ≤ 6, -23 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	11469	
Independent reflections	7000 [R(int) = 0.0253]	
Completeness to theta = 27.02°	99.9 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7000 / 0 / 280	
Goodness – of – fit on F ²	1.204	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0684	
R indices (all data)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0891	
Largest diff. peak and hole	1.491 and -1.195 e.Å ⁻³	

Comments:

All non – hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C – H and the N – H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

Table 7.9.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	14122(1)	6235(1)	-1113(1)	18(1)
Sb(2)	14565(1)	8647(1)	515(1)	18(1)
Sb(3)	12457(1)	8509(1)	-1090(1)	17(1)
Sb(4)	10282(1)	8596(1)	-2647(1)	19(1)
Sb(5)	9599(1)	10123(1)	-1252(1)	24(1)
Sb(6)	8065(1)	9482(1)	-458(1)	23(1)
Sb(7)	5819(1)	8528(1)	-1534(1)	18(1)
Sb(8)	6548(1)	6471(1)	359(1)	17(1)
Sb(9)	8656(1)	6521(1)	1931(1)	18(1)
Sb(10)	7009(1)	8802(1)	2001(1)	19(1)
S(1)	14168(1)	8426(1)	-1252(1)	19(1)
S(2)	14716(1)	6432(1)	418(1)	20(1)
S(3)	12626(1)	6294(1)	-1206(1)	19(1)
S(4)	13089(1)	8393(2)	425(1)	21(1)
S(5)	11005(1)	8147(2)	-1190(1)	23(1)
S(6)	10131(1)	6414(2)	-2969(1)	23(1)
S(7)	8930(1)	8787(2)	-2468(1)	26(1)
S(8)	9386(1)	8504(2)	-403(1)	25(1)
S(9)	8367(1)	11177(2)	-1220(1)	27(1)
S(10)	7168(1)	8522(2)	-1719(1)	26(1)
S(11)	5118(1)	8105(2)	-2972(1)	25(1)
S(12)	5901(1)	6375(1)	-1150(1)	20(1)
S(13)	8012(1)	6717(2)	420(1)	21(1)
S(14)	6359(1)	8668(1)	456(1)	19(1)
S(15)	8481(1)	8740(1)	2075(1)	20(1)
S(16)	6956(1)	6611(2)	2109(1)	19(1)
C(1)	11868(9)	4301(8)	1510(7)	73(3)
C(2)	11768(5)	5556(7)	1139(5)	39(2)
C(3)	10972(6)	5793(11)	475(6)	66(3)
N(1)	11464(7)	4056(8)	2048(6)	86(3)
N(2)	12424(5)	5699(7)	810(5)	53(2)

Table 7.9.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(1)	2.4096(17)	Sb(5)-S(11)#11	3.6488(20)
Sb(1)-S(3)	2.5594(17)	Sb(6)-S(5)#8	3.8267(19)
Sb(1)-S(2)	2.5787(17)	Sb(6)-S(4)#8	3.0901(17)
Sb(2)-S(2)	2.4468(16)	Sb(6)-S(13)	3.4264(18)
Sb(2)-S(4)	2.5403(17)	Sb(6)-S(14)	3.9976(20)
Sb(2)-S(6)#1	2.5458(18)	Sb(7)-S(14)	3.3632(18)
Sb(3)-S(3)	2.4548(16)	Sb(7)-S(1)#12	3.1106(17)
Sb(3)-S(5)	2.5088(16)	Sb(7)-S(6)#11	3.5234(18)
Sb(3)-S(4)	2.5485(18)	Sb(8)-S(2)#7	3.8263(17)
Sb(4)-S(6)	2.4442(17)	Sb(8)-S(3)#7	3.4531(17)
Sb(4)-S(7)	2.5071(18)	Sb(8)-S(2)#12	3.2429(18)
Sb(4)-S(5)	2.5126(17)	Sb(9)-S(3)#7	3.7482(17)
Sb(5)-S(8)	2.4551(18)	Sb(9)-S(3)#7	3.7482(17)
Sb(5)-S(9)	2.4612(18)	Sb(9)-S(1)#3	3.0662(18)
Sb(5)-S(7)	2.5357(19)	Sb(10)-S(1)#8	3.6319(17)
Sb(6)-S(9)	2.4743(19)	Sb(10)-S(3)#3	3.0134(18)
Sb(6)-S(10)	2.4754(19)	Sb(10)-S(6)#3	3.3100 (19)
Sb(6)-S(8)	2.5121(17)	Sb(10)- S(16)#12	3.6245(17)
Sb(7)-S(12)	2.4404(17)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)	98.46(5)
Sb(7)-S(11)	2.4729(18)	Sb(3)-S(3)-Sb(1)	99.88(6)
Sb(7)-S(10)	2.5000(18)	Sb(2)-S(4)-Sb(3)	95.49(6)
Sb(8)-S(14)	2.4374(17)	Sb(3)-S(5)-Sb(4)	98.85(6)
Sb(8)-S(13)	2.5347(17)	Sb(4)-S(6)-Sb(2)#2	104.29(6)
Sb(8)-S(12)	2.5389(18)	Sb(4)-S(7)-Sb(5)	90.02(6)
Sb(9)-S(15)	2.4682(17)	Sb(5)-S(8)-Sb(6)	90.89(6)
Sb(9)-S(11)#1	2.5305(17)	Sb(5)-S(9)-Sb(6)	91.65(6)
Sb(9)-S(13)	2.5484(17)	Sb(6)-S(10)-Sb(7)	100.86(7)
Sb(10)-S(16)	2.4062(17)	Sb(7)-S(11)-Sb(9)#2	98.25(7)
Sb(10)-S(15)	2.5295(17)	Sb(7)-S(12)-Sb(8)	102.81(6)
Sb(10)-S(14)	2.6016(18)	S(1)-Sb(1)-S(3)	92.30(5)
S(6)-Sb(2)#2	2.5458(18)	S(1)-Sb(1)-S(2)	90.73(5)
S(11)-Sb(9)#2	2.5305(17)	S(3)-Sb(1)-S(2)	94.03(6)
C(1)-N(1)	1.419(14)	S(2)-Sb(2)-S(4)	91.22(6)
C(1)-C(2)	1.507(12)	S(2)-Sb(2)-S(6)#1	92.35(5)
C(2)-N(2)	1.479(11)	S(4)-Sb(2)-S(6)#1	93.05(6)
C(2)-C(3)	1.490(12)	S(3)-Sb(3)-S(5)	89.38(6)
Sb(1)-S(15)#4	3.0428(18)	S(3)-Sb(3)-S(4)	91.35(5)
Sb(1)-S(2)#5	3.5107(17)	S(5)-Sb(3)-S(4)	95.79(6)
Sb(1)-S(12)#6	3.1374(18)	S(6)-Sb(4)-S(7)	94.99(6)
Sb(1)-S(16)#7	3.7371(17)	S(6)-Sb(4)-S(5)	91.59(6)
Sb(2)-S(1)	3.0120(18)	S(7)-Sb(4)-S(5)	91.12(6)
Sb(2)-S(14)#8	3.4935(17)	S(8)-Sb(5)-S(9)	89.36(6)
Sb(2)-S(14)#6	3.1776(18)	S(8)-Sb(5)-S(7)	89.85(6)
Sb(2)-S(1)#9	3.8404(17)	S(9)-Sb(5)-S(7)	99.13(6)
Sb(3)-S(16)#4	3.0422(17)	S(9)-Sb(6)-S(10)	89.93(6)
Sb(3)-S(15)#8	3.5701(17)	S(9)-Sb(6)-S(8)	87.78(6)
Sb(3)-S(14)#8	3.6567(17)	S(10)-Sb(6)-S(8)	96.93(6)
Sb(4)-S(15)#8	3.5467(17)	S(12)-Sb(7)-S(11)	94.21(6)
Sb(4)-S(12)#11	3.8624(18)	S(12)-Sb(7)-S(10)	94.31(6)
Sb(4)-S(16)#4	3.1224(17)	S(11)-Sb(7)-S(10)	89.42(6)
Sb(4)-S(2)#2	3.2616(18)	S(11)#1-Sb(9)-S(13)	95.82(6)
Sb(5)-S(8)#8	3.2301(20)	S(14)-Sb(8)-S(13)	93.07(6)

S(14)-Sb(8)-S(12)	95.61(5)	Sb(8)-S(13)-Sb(9)	94.72(6)
S(13)-Sb(8)-S(12)	95.67(6)	Sb(8)-S(14)-Sb(10)	96.56(5)
S(15)-Sb(9)-S(11)#1	89.73(6)	Sb(9)-S(15)-Sb(10)	100.60(6)
S(15)-Sb(9)-S(13)	90.38(5)	N(1)-C(1)-C(2)	118.0(9)
S(15)-Sb(10)-S(14)	95.28(6)	N(2)-C(2)-C(3)	107.0(7)
S(16)-Sb(10)-S(15)	92.13(5)	N(2)-C(2)-C(1)	107.0(8)
S(16)-Sb(10)-S(14)	90.90(5)	C(3)-C(2)-C(1)	115.9(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+0.5, -y+1.5, z+0.5$ #2 $x-0.5, -y+1.5, -0.5+z$ #3 $-0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$

#4 $x+0.5, -y+1.5, z-0.5$ #5 $3-x, 1-y, -z$ #6 $1+x, y, z$ #7 $2-x, 1-y, -z$ #8 $2-x, 2-y, -z$

#9 $1+x, y, z$ #10 $3-x, 2-y, -z$ #11 $1.5-x, 0.5-y, -0.5-z$ #12 $1.5-x, 0.5+y, -0.5-z$

Table 7.9.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	18(1)	14(1)	20(1)	0(1)	3(1)	2(1)
Sb(2)	19(1)	16(1)	17(1)	0(1)	3(1)	2(1)
Sb(3)	15(1)	16(1)	19(1)	0(1)	4(1)	2(1)
Sb(4)	18(1)	19(1)	18(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
Sb(5)	21(1)	26(1)	29(1)	-1(1)	12(1)	0(1)
Sb(6)	18(1)	25(1)	25(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
Sb(7)	17(1)	18(1)	19(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
Sb(8)	18(1)	15(1)	17(1)	1(1)	3(1)	1(1)
Sb(9)	15(1)	18(1)	19(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Sb(10)	19(1)	15(1)	22(1)	0(1)	4(1)	1(1)
S(1)	18(1)	14(1)	21(1)	1(1)	4(1)	0(1)
S(2)	22(1)	15(1)	18(1)	2(1)	3(1)	3(1)
S(3)	18(1)	14(1)	23(1)	0(1)	5(1)	0(1)
S(4)	17(1)	27(1)	19(1)	0(1)	6(1)	4(1)
S(5)	15(1)	36(1)	19(1)	1(1)	6(1)	3(1)
S(6)	29(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
S(7)	17(1)	37(1)	23(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
S(8)	19(1)	26(1)	29(1)	3(1)	8(1)	5(1)
S(9)	26(1)	20(1)	40(1)	2(1)	17(1)	3(1)
S(10)	18(1)	31(1)	28(1)	-5(1)	8(1)	-5(1)
S(11)	16(1)	37(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
S(12)	23(1)	17(1)	18(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
S(13)	17(1)	26(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
S(14)	22(1)	14(1)	18(1)	2(1)	3(1)	1(1)
S(15)	18(1)	17(1)	23(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
S(16)	20(1)	15(1)	19(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(1)	133(11)	26(5)	77(7)	-10(5)	59(8)	-10(6)
C(2)	59(5)	25(4)	38(4)	-10(3)	22(4)	-2(4)
C(3)	60(6)	77(8)	59(6)	-19(6)	19(5)	3(6)
N(1)	143(10)	48(5)	93(7)	-15(5)	75(7)	-28(6)
N(2)	51(4)	53(5)	49(4)	-11(4)	12(4)	-10(4)

Table 7.9.5: Hydrogen coordinates ($\cdot 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	11677	3706	1082	87
H(1B)	12450	4158	1788	87
H(2)	11846	6172	1555	47
H(3A)	10967	6616	286	99
H(3B)	10529	5688	663	99
H(3C)	10908	5229	49	99
H(1C)	11571	3292	2227	129
H(1D)	10924	4148	1799	129
H(1E)	11642	4575	2456	129
H(2A)	12911	5562	1192	79
H(2B)	12411	6456	624	79
H(2C)	12345	5164	417	79

7.9 Single Crystal Structure Determination of (1,2dapH₂)[Sb₁₀S₁₆]

Table 7.9.1: Crystal data and structure refinement for (1,2dapH₂)[Sb₁₀S₁₆].

Identification code	ap1053	
Empirical formula	C ₃ H ₁₂ N ₂ Sb ₁₀ S ₁₆	
Crystal colour, – Habitues	dark red plates	
Formula weight	1806.61 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 17.480(4) Å	α = 90°.
	b = 10.922(2) Å	β = 111.42(3)°.
	c = 18.030(4) Å	γ = 90°.
Volume	3204.5(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	3.745 g/cm ³	
Absorption coefficient	9.336 mm ⁻¹	
F(000)	3240	
Crystal size	0.1 · 0.3 · 0.5 mm ³	
Theta range for data collection	2.04 to 27.02°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 22, -13 ≤ k ≤ 6, -23 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	11469	
Independent reflections	7000 [R(int) = 0.0253]	
Completeness to theta = 27.02°	99.9 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7000 / 0 / 280	
Goodness – of – fit on F ²	1.204	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0684	
R indices (all data)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0891	
Largest diff. peak and hole	1.491 and -1.195 e.Å ⁻³	

Comments:

All non – hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C – H and the N – H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

Table 7.9.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	14122(1)	6235(1)	-1113(1)	18(1)
Sb(2)	14565(1)	8647(1)	515(1)	18(1)
Sb(3)	12457(1)	8509(1)	-1090(1)	17(1)
Sb(4)	10282(1)	8596(1)	-2647(1)	19(1)
Sb(5)	9599(1)	10123(1)	-1252(1)	24(1)
Sb(6)	8065(1)	9482(1)	-458(1)	23(1)
Sb(7)	5819(1)	8528(1)	-1534(1)	18(1)
Sb(8)	6548(1)	6471(1)	359(1)	17(1)
Sb(9)	8656(1)	6521(1)	1931(1)	18(1)
Sb(10)	7009(1)	8802(1)	2001(1)	19(1)
S(1)	14168(1)	8426(1)	-1252(1)	19(1)
S(2)	14716(1)	6432(1)	418(1)	20(1)
S(3)	12626(1)	6294(1)	-1206(1)	19(1)
S(4)	13089(1)	8393(2)	425(1)	21(1)
S(5)	11005(1)	8147(2)	-1190(1)	23(1)
S(6)	10131(1)	6414(2)	-2969(1)	23(1)
S(7)	8930(1)	8787(2)	-2468(1)	26(1)
S(8)	9386(1)	8504(2)	-403(1)	25(1)
S(9)	8367(1)	11177(2)	-1220(1)	27(1)
S(10)	7168(1)	8522(2)	-1719(1)	26(1)
S(11)	5118(1)	8105(2)	-2972(1)	25(1)
S(12)	5901(1)	6375(1)	-1150(1)	20(1)
S(13)	8012(1)	6717(2)	420(1)	21(1)
S(14)	6359(1)	8668(1)	456(1)	19(1)
S(15)	8481(1)	8740(1)	2075(1)	20(1)
S(16)	6956(1)	6611(2)	2109(1)	19(1)
C(1)	11868(9)	4301(8)	1510(7)	73(3)
C(2)	11768(5)	5556(7)	1139(5)	39(2)
C(3)	10972(6)	5793(11)	475(6)	66(3)
N(1)	11464(7)	4056(8)	2048(6)	86(3)
N(2)	12424(5)	5699(7)	810(5)	53(2)

Table 7.9.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(1)	2.4096(17)	Sb(5)-S(11)#11	3.6488(20)
Sb(1)-S(3)	2.5594(17)	Sb(6)-S(5)#8	3.8267(19)
Sb(1)-S(2)	2.5787(17)	Sb(6)-S(4)#8	3.0901(17)
Sb(2)-S(2)	2.4468(16)	Sb(6)-S(13)	3.4264(18)
Sb(2)-S(4)	2.5403(17)	Sb(6)-S(14)	3.9976(20)
Sb(2)-S(6)#1	2.5458(18)	Sb(7)-S(14)	3.3632(18)
Sb(3)-S(3)	2.4548(16)	Sb(7)-S(1)#12	3.1106(17)
Sb(3)-S(5)	2.5088(16)	Sb(7)-S(6)#11	3.5234(18)
Sb(3)-S(4)	2.5485(18)	Sb(8)-S(2)#7	3.8263(17)
Sb(4)-S(6)	2.4442(17)	Sb(8)-S(3)#7	3.4531(17)
Sb(4)-S(7)	2.5071(18)	Sb(8)-S(2)#12	3.2429(18)
Sb(4)-S(5)	2.5126(17)	Sb(9)-S(3)#7	3.7482(17)
Sb(5)-S(8)	2.4551(18)	Sb(9)-S(3)#7	3.7482(17)
Sb(5)-S(9)	2.4612(18)	Sb(9)-S(1)#3	3.0662(18)
Sb(5)-S(7)	2.5357(19)	Sb(10)-S(1)#8	3.6319(17)
Sb(6)-S(9)	2.4743(19)	Sb(10)-S(3)#3	3.0134(18)
Sb(6)-S(10)	2.4754(19)	Sb(10)-S(6)#3	3.3100 (19)
Sb(6)-S(8)	2.5121(17)	Sb(10)- S(16)#12	3.6245(17)
Sb(7)-S(12)	2.4404(17)	Sb(2)-S(2)-Sb(1)	98.46(5)
Sb(7)-S(11)	2.4729(18)	Sb(3)-S(3)-Sb(1)	99.88(6)
Sb(7)-S(10)	2.5000(18)	Sb(2)-S(4)-Sb(3)	95.49(6)
Sb(8)-S(14)	2.4374(17)	Sb(3)-S(5)-Sb(4)	98.85(6)
Sb(8)-S(13)	2.5347(17)	Sb(4)-S(6)-Sb(2)#2	104.29(6)
Sb(8)-S(12)	2.5389(18)	Sb(4)-S(7)-Sb(5)	90.02(6)
Sb(9)-S(15)	2.4682(17)	Sb(5)-S(8)-Sb(6)	90.89(6)
Sb(9)-S(11)#1	2.5305(17)	Sb(5)-S(9)-Sb(6)	91.65(6)
Sb(9)-S(13)	2.5484(17)	Sb(6)-S(10)-Sb(7)	100.86(7)
Sb(10)-S(16)	2.4062(17)	Sb(7)-S(11)-Sb(9)#2	98.25(7)
Sb(10)-S(15)	2.5295(17)	Sb(7)-S(12)-Sb(8)	102.81(6)
Sb(10)-S(14)	2.6016(18)	S(1)-Sb(1)-S(3)	92.30(5)
S(6)-Sb(2)#2	2.5458(18)	S(1)-Sb(1)-S(2)	90.73(5)
S(11)-Sb(9)#2	2.5305(17)	S(3)-Sb(1)-S(2)	94.03(6)
C(1)-N(1)	1.419(14)	S(2)-Sb(2)-S(4)	91.22(6)
C(1)-C(2)	1.507(12)	S(2)-Sb(2)-S(6)#1	92.35(5)
C(2)-N(2)	1.479(11)	S(4)-Sb(2)-S(6)#1	93.05(6)
C(2)-C(3)	1.490(12)	S(3)-Sb(3)-S(5)	89.38(6)
Sb(1)-S(15)#4	3.0428(18)	S(3)-Sb(3)-S(4)	91.35(5)
Sb(1)-S(2)#5	3.5107(17)	S(5)-Sb(3)-S(4)	95.79(6)
Sb(1)-S(12)#6	3.1374(18)	S(6)-Sb(4)-S(7)	94.99(6)
Sb(1)-S(16)#7	3.7371(17)	S(6)-Sb(4)-S(5)	91.59(6)
Sb(2)-S(1)	3.0120(18)	S(7)-Sb(4)-S(5)	91.12(6)
Sb(2)-S(14)#8	3.4935(17)	S(8)-Sb(5)-S(9)	89.36(6)
Sb(2)-S(14)#6	3.1776(18)	S(8)-Sb(5)-S(7)	89.85(6)
Sb(2)-S(1)#9	3.8404(17)	S(9)-Sb(5)-S(7)	99.13(6)
Sb(3)-S(16)#4	3.0422(17)	S(9)-Sb(6)-S(10)	89.93(6)
Sb(3)-S(15)#8	3.5701(17)	S(9)-Sb(6)-S(8)	87.78(6)
Sb(3)-S(14)#8	3.6567(17)	S(10)-Sb(6)-S(8)	96.93(6)
Sb(4)-S(15)#8	3.5467(17)	S(12)-Sb(7)-S(11)	94.21(6)
Sb(4)-S(12)#11	3.8624(18)	S(12)-Sb(7)-S(10)	94.31(6)
Sb(4)-S(16)#4	3.1224(17)	S(11)-Sb(7)-S(10)	89.42(6)
Sb(4)-S(2)#2	3.2616(18)	S(11)#1-Sb(9)-S(13)	95.82(6)
Sb(5)-S(8)#8	3.2301(20)	S(14)-Sb(8)-S(13)	93.07(6)

S(14)-Sb(8)-S(12)	95.61(5)	Sb(8)-S(13)-Sb(9)	94.72(6)
S(13)-Sb(8)-S(12)	95.67(6)	Sb(8)-S(14)-Sb(10)	96.56(5)
S(15)-Sb(9)-S(11)#1	89.73(6)	Sb(9)-S(15)-Sb(10)	100.60(6)
S(15)-Sb(9)-S(13)	90.38(5)	N(1)-C(1)-C(2)	118.0(9)
S(15)-Sb(10)-S(14)	95.28(6)	N(2)-C(2)-C(3)	107.0(7)
S(16)-Sb(10)-S(15)	92.13(5)	N(2)-C(2)-C(1)	107.0(8)
S(16)-Sb(10)-S(14)	90.90(5)	C(3)-C(2)-C(1)	115.9(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+0.5, -y+1.5, z+0.5$ #2 $x-0.5, -y+1.5, -0.5+z$ #3 $-0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$

#4 $x+0.5, -y+1.5, z-0.5$ #5 $3-x, 1-y, -z$ #6 $1+x, y, z$ #7 $2-x, 1-y, -z$ #8 $2-x, 2-y, -z$

#9 $1+x, y, z$ #10 $3-x, 2-y, -z$ #11 $1.5-x, 0.5-y, -0.5-z$ #12 $1.5-x, 0.5+y, -0.5-z$

Table 7.9.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	18(1)	14(1)	20(1)	0(1)	3(1)	2(1)
Sb(2)	19(1)	16(1)	17(1)	0(1)	3(1)	2(1)
Sb(3)	15(1)	16(1)	19(1)	0(1)	4(1)	2(1)
Sb(4)	18(1)	19(1)	18(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
Sb(5)	21(1)	26(1)	29(1)	-1(1)	12(1)	0(1)
Sb(6)	18(1)	25(1)	25(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
Sb(7)	17(1)	18(1)	19(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
Sb(8)	18(1)	15(1)	17(1)	1(1)	3(1)	1(1)
Sb(9)	15(1)	18(1)	19(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Sb(10)	19(1)	15(1)	22(1)	0(1)	4(1)	1(1)
S(1)	18(1)	14(1)	21(1)	1(1)	4(1)	0(1)
S(2)	22(1)	15(1)	18(1)	2(1)	3(1)	3(1)
S(3)	18(1)	14(1)	23(1)	0(1)	5(1)	0(1)
S(4)	17(1)	27(1)	19(1)	0(1)	6(1)	4(1)
S(5)	15(1)	36(1)	19(1)	1(1)	6(1)	3(1)
S(6)	29(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
S(7)	17(1)	37(1)	23(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
S(8)	19(1)	26(1)	29(1)	3(1)	8(1)	5(1)
S(9)	26(1)	20(1)	40(1)	2(1)	17(1)	3(1)
S(10)	18(1)	31(1)	28(1)	-5(1)	8(1)	-5(1)
S(11)	16(1)	37(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
S(12)	23(1)	17(1)	18(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
S(13)	17(1)	26(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
S(14)	22(1)	14(1)	18(1)	2(1)	3(1)	1(1)
S(15)	18(1)	17(1)	23(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
S(16)	20(1)	15(1)	19(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(1)	133(11)	26(5)	77(7)	-10(5)	59(8)	-10(6)
C(2)	59(5)	25(4)	38(4)	-10(3)	22(4)	-2(4)
C(3)	60(6)	77(8)	59(6)	-19(6)	19(5)	3(6)
N(1)	143(10)	48(5)	93(7)	-15(5)	75(7)	-28(6)
N(2)	51(4)	53(5)	49(4)	-11(4)	12(4)	-10(4)

Table 7.9.5: Hydrogen coordinates ($\cdot 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	11677	3706	1082	87
H(1B)	12450	4158	1788	87
H(2)	11846	6172	1555	47
H(3A)	10967	6616	286	99
H(3B)	10529	5688	663	99
H(3C)	10908	5229	49	99
H(1C)	11571	3292	2227	129
H(1D)	10924	4148	1799	129
H(1E)	11642	4575	2456	129
H(2A)	12911	5562	1192	79
H(2B)	12411	6456	624	79
H(2C)	12345	5164	417	79

7.11 Single Crystal Structure Determination of *Mn₂(1,3-Diaminopentan)Sb₂S₅*

**Table 7.11.1: Crystal data and structure refinement for
Mn₂(1,3-Diaminopentan)Sb₂S₅.**

Identification code	AP 231	
Empirical formula	C ₅ H ₁₄ N ₂ Mn ₂ Sb ₂ S ₅	
Crystal colour, – Habitudes	yellow cuboids	
Formula weight	615.86 g/mol	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pbac	
Unit cell dimensions	a = 12.620(3) Å	α = 90°.
	b = 11.877(2) Å	β = 90°.
	c = 21.814(4) Å	γ = 90°.
Volume	3269.7(11) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.502 g/cm ³	
Absorption coefficient	5.394 mm ⁻¹	
F(000)	2320	
Crystal size	0.05 · 0.05 · 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.47 to 28.06°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 15, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	25400	
Independent reflections	3950 [R(int) = 0.0426]	
Completeness to theta = 28.06°	99.6 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3950 / 0 / 146	
Goodness – of – fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0818	
R indices (all data)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0843	
Extinction coefficient	0.00161(10)	
Largest diff. peak and hole	1.017 and -0.899 e.Å ⁻³	

Comments:

All non – hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C – H and the N – H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

Table 7.11.2. Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	5183(1)	7199(1)	4216(1)	21(1)
Sb(2)	2156(1)	7111(1)	4165(1)	25(1)
Mn(1)	3139(1)	7956(1)	5613(1)	28(1)
Mn(2)	6450(1)	5049(1)	5052(1)	23(1)
S(1)	2009(1)	6322(1)	5181(1)	24(1)
S(2)	4979(1)	6540(1)	5261(1)	21(1)
S(3)	3719(1)	5926(1)	3860(1)	24(1)
S(4)	6574(1)	5866(1)	3971(1)	24(1)
S(5)	3064(1)	8761(1)	4502(1)	24(1)
N(1)	4346(3)	9166(3)	5931(2)	33(1)
N(2)	3407(4)	7004(3)	6472(2)	39(1)
C(3)	3634(4)	7583(4)	7059(2)	41(1)
C(1)	4399(5)	9411(4)	6589(2)	55(1)
C(2)	4553(5)	8372(5)	6992(2)	58(1)
C(4)	3820(5)	6732(6)	7575(2)	65(2)
C(5)	2904(7)	5930(7)	7684(3)	89(2)

Table 7.11.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sb(1)-S(2)	2.4231(10)	S(2)-Mn(2)-S(5)#2	96.89(3)
Sb(1)-S(4)	2.4239(9)	S(3)#1-Mn(2)-S(5)#2	88.06(3)
Sb(1)-S(3)	2.5103(9)	S(4)-Mn(2)-S(2)#1	94.20(3)
Sb(2)-S(5)	2.3854(9)	S(1)#1-Mn(2)-S(2)#1	90.70(3)
Sb(2)-S(1)	2.4139(10)	S(2)-Mn(2)-S(2)#1	92.52(3)
Sb(2)-S(3)	2.5120(9)	S(3)#1-Mn(2)-S(2)#1	82.37(3)
Sb(1)-S(4)	3.418(1)	S(5)#2-Mn(2)-S(2)#1	167.10(3)
Sb(2)-S(1)#3	3.181(1)	N(1)-Mn(1)-N(2)	87.77(14)
Sb(2a)-S(2)	3.314(1)	N(1)-Mn(1)-S(4)#3	93.70(9)
Mn(1)-N(1)	2.206(3)	N(2)-Mn(1)-S(4)#3	95.47(11)
Mn(1)-N(2)	2.215(4)	N(1)-Mn(1)-S(1)	169.82(9)
Mn(1)-S(4)#3	2.5851(11)	N(2)-Mn(1)-S(1)	90.52(10)
Mn(1)-S(1)	2.5860(11)	S(4)#3-Mn(1)-S(1)	96.45(3)
Mn(1)-S(5)	2.6066(11)	N(1)-Mn(1)-S(5)	94.52(10)
Mn(2)-S(4)	2.5556(11)	N(2)-Mn(1)-S(5)	168.36(10)
Mn(2)-S(1)#1	2.5881(10)	S(4)#3-Mn(1)-S(5)	95.77(3)
Mn(2)-S(2)	2.6058(10)	S(1)-Mn(1)-S(5)	85.22(3)
Mn(2)-S(3)#1	2.6489(11)	Sb(2)-S(1)-Mn(1)	90.02(3)
Mn(2)-S(5)#2	2.6636(10)	Sb(2)-S(1)-Mn(2)#1	90.32(3)
Mn(2)-S(2)#1	2.6982(10)	Mn(1)-S(1)-Mn(2)#1	97.42(4)
Mn(1)-S(4)	2.986(1)	Sb(1)-S(2)-Mn(2)	88.81(3)
N(1)-C(1)	1.467(6)	Sb(1)-S(2)-Mn(2)#1	93.36(3)
N(2)-C(3)	1.481(5)	Mn(2)-S(2)-Mn(2)#1	87.48(3)
C(3)-C(2)	1.497(7)	Sb(1)-S(3)-Sb(2)	99.12(3)
C(3)-C(4)	1.531(7)	Sb(1)-S(3)-Mn(2)#1	92.59(3)
C(1)-C(2)	1.527(8)	Sb(2)-S(3)-Mn(2)#1	86.85(3)
C(4)-C(5)	1.516(9)	Sb(1)-S(4)-Mn(2)	89.97(3)
S(2)-Sb(1)-S(4)	94.25(3)	Sb(1)-S(4)-Mn(1)#2	97.04(3)
S(2)-Sb(1)-S(3)	91.06(3)	Mn(2)-S(4)-Mn(1)#2	85.87(3)
S(4)-Sb(1)-S(3)	94.11(3)	Sb(2)-S(5)-Mn(1)	90.16(3)
S(5)-Sb(2)-S(1)	94.19(3)	Sb(2)-S(5)-Mn(2)#3	100.45(3)
S(5)-Sb(2)-S(3)	99.49(3)	Mn(1)-S(5)-Mn(2)#3	83.27(3)
S(1)-Sb(2)-S(3)	94.95(3)	C(1)-N(1)-Mn(1)	117.9(3)
S(4)-Mn(2)-S(1)#1	90.65(3)	C(3)-N(2)-Mn(1)	121.6(3)
S(4)-Mn(2)-S(2)	86.97(3)	N(2)-C(3)-C(2)	111.0(4)
S(1)#1-Mn(2)-S(2)	176.12(3)	N(2)-C(3)-C(4)	111.0(4)
S(4)-Mn(2)-S(3)#1	176.20(3)	C(2)-C(3)-C(4)	111.5(4)
S(1)#1-Mn(2)-S(3)#1	87.78(3)	N(1)-C(1)-C(2)	114.2(4)
S(2)-Mn(2)-S(3)#1	94.79(3)	C(3)-C(2)-C(1)	117.6(4)
S(4)-Mn(2)-S(5)#2	95.08(3)	C(5)-C(4)-C(3)	114.5(5)
S(1)#1-Mn(2)-S(5)#2	80.27(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 7.11.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sb(1)	19(1)	17(1)	27(1)	3(1)	1(1)	0(1)
Sb(2)	20(1)	26(1)	28(1)	-3(1)	-7(1)	1(1)
Mn(2)	20(1)	17(1)	33(1)	2(1)	2(1)	1(1)
Mn(1)	32(1)	25(1)	27(1)	0(1)	-8(1)	-4(1)
S(1)	21(1)	17(1)	33(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
S(2)	19(1)	19(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
S(3)	22(1)	22(1)	27(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
S(4)	23(1)	22(1)	28(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
S(5)	23(1)	18(1)	30(1)	2(1)	0(1)	3(1)
N(1)	23(1)	29(2)	46(2)	-1(1)	-4(1)	2(1)
N(2)	59(2)	29(2)	27(2)	-2(1)	-7(2)	4(2)
C(3)	49(2)	42(2)	33(2)	-8(2)	-4(2)	4(2)
C(1)	65(3)	47(3)	54(3)	-17(2)	-10(3)	-15(2)
C(2)	56(3)	77(4)	42(3)	0(3)	-16(2)	-15(3)
C(4)	86(4)	75(4)	33(3)	7(3)	-13(3)	-4(3)
C(5)	120(6)	107(6)	39(3)	19(3)	6(3)	-32(5)

Table 7.11.5: Hydrogen coordinates ($\cdot 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N1)	4985	8908	5813	39
H(2N1)	4237	9821	5733	39
H(1N2)	2829	6575	6534	46
H(2N2)	3949	6529	6402	46
H(3)	3010	8032	7167	49
H(1C)	3750	9786	6711	66
H(1D)	4981	9927	6662	66
H(2C)	5146	7948	6830	70
H(2D)	4752	8627	7399	70
H(4A)	4447	6295	7479	78
H(4B)	3959	7141	7951	78
H(5A)	3082	5423	8011	133
H(5B)	2768	5508	7317	133
H(5C)	2283	6351	7793	133

7.12 Single Crystal Structure Determination of $(enH)_2(enH_2)[Sn_2S_6]$

Table 7.12.1: Crystal data and structure refinement for $(enH)_2(enH_2)[Sn_2S_6]$.

Identification code	Sn 089	
Empirical formula	$C_6H_{28}N_6Sn_2S_6$	
Crystal colour, – Habitudes	colourless needles	
Formula weight	614.08 g/mol	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.7638(7)$ Å	$\alpha = 74.845(10)^\circ$
	$b = 10.7287(10)$ Å	$\beta = 72.997(10)^\circ$
	$c = 12.2216(10)$ Å	$\gamma = 88.978(10)^\circ$
Volume	$1058.54(16)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.927 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.950 mm ⁻¹	
F(000)	604	
Crystal size	$0.1 \cdot 0.2 \cdot 3$ mm ³	
Theta range for data collection	2.29 to 27.99°	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	11088	
Independent reflections	4820 [R(int) = 0.0441]	
Completeness to theta = 27.99°	94.4 %	
Refinement method	Full – matrix least – squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4820 / 0 / 186	
Goodness – of – fit on F ²	0.965	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0732	
R indices (all data)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0765	
Extinction coefficient	0.0039(5)	
Largest diff. peak and hole	0.912 and -1.800 e.Å ⁻³	

Comments:

All non – hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C – H and the N – H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

Table 7.12.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	3475(1)	6375(1)	1542(1)	9(1)
Sn(2)	1377(1)	3641(1)	3347(1)	8(1)
S(1)	5869(1)	7042(1)	1777(1)	12(1)
S(2)	2556(1)	7751(1)	78(1)	13(1)
S(3)	3458(1)	4133(1)	1406(1)	12(1)
S(4)	1300(1)	5880(1)	3460(1)	12(1)
S(5)	2485(1)	2274(1)	4712(1)	12(1)
S(6)	-1077(1)	2844(1)	3298(1)	12(1)
N(1)	4617(3)	1191(3)	2382(3)	17(1)
C(1)	5430(4)	112(4)	2955(3)	19(1)
C(2)	4283(4)	-776(4)	4039(3)	18(1)
N(2)	3002(3)	-1333(3)	3732(3)	20(1)
N(3)	231(4)	-186(3)	3250(3)	21(1)
C(3)	89(4)	-303(4)	2093(4)	26(1)
C(4)	1134(5)	740(5)	1061(3)	28(1)
N(4)	2832(4)	595(3)	970(3)	22(1)
N(5)	7907(3)	4613(3)	11043(2)	14(1)
C(5)	9384(4)	5432(3)	10258(3)	15(1)
N(6)	2903(3)	4523(3)	6009(2)	14(1)
C(6)	4303(4)	5403(3)	5202(3)	15(1)

Table 7.12.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Sn(1)-S(2)	2.3337(9)	S(5)-Sn(2)-S(6)	114.80(3)
Sn(1)-S(1)	2.3474(8)	S(5)-Sn(2)-S(4)	113.84(3)
Sn(1)-S(3)	2.4549(9)	S(6)-Sn(2)-S(4)	112.12(3)
Sn(1)-S(4)	2.4868(8)	S(5)-Sn(2)-S(3)	106.50(3)
Sn(2)-S(5)	2.3434(9)	S(6)-Sn(2)-S(3)	113.35(3)
Sn(2)-S(6)	2.3509(8)	S(4)-Sn(2)-S(3)	94.34(3)
Sn(2)-S(4)	2.4409(9)	Sn(1)-S(3)-Sn(2)	86.14(3)
Sn(2)-S(3)	2.4659(8)	Sn(2)-S(4)-Sn(1)	85.98(3)
N(1)-C(1)	1.475(5)	C(1)-N(1)-H(1N1)	109.5
N(1)-H(1N1)	0.9100	C(1)-N(1)-H(2N1)	109.5
N(1)-H(2N1)	0.9100	H(1N1)-N(1)-H(2N1)	109.5
N(1)-H(3N1)	0.9100	C(1)-N(1)-H(3N1)	109.5
C(1)-C(2)	1.507(5)	H(1N1)-N(1)-H(3N1)	109.5
C(1)-H(1A)	0.9900	H(2N1)-N(1)-H(3N1)	109.5
C(1)-H(1B)	0.9900	N(1)-C(1)-C(2)	111.6(3)
C(2)-N(2)	1.465(4)	N(1)-C(1)-H(1A)	109.3
C(2)-H(2A)	0.9900	C(2)-C(1)-H(1A)	109.3
C(2)-H(2B)	0.9900	N(1)-C(1)-H(1B)	109.3
N(2)-H(1N2)	0.9100	C(2)-C(1)-H(1B)	109.3
N(2)-H(2N2)	0.9100	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0
N(3)-C(3)	1.491(5)	N(2)-C(2)-C(1)	111.0(3)
N(3)-H(1N3)	0.9100	N(2)-C(2)-H(2A)	109.4
N(3)-H(2N3)	0.9100	C(1)-C(2)-H(2A)	109.4
N(3)-H(3N3)	0.9100	N(2)-C(2)-H(2B)	109.4
C(3)-C(4)	1.517(6)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.4
C(3)-H(3A)	0.9900	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.0
C(3)-H(3B)	0.9900	C(2)-N(2)-H(1N2)	108.8
C(4)-N(4)	1.468(5)	C(2)-N(2)-H(2N2)	108.6
C(4)-H(4A)	0.9900	H(1N2)-N(2)-H(2N2)	107.9
C(4)-H(4B)	0.9900	C(3)-N(3)-H(1N3)	109.5
N(4)-H(1N4)	0.9100	C(3)-N(3)-H(2N3)	109.5
N(4)-H(2N4)	0.9100	H(1N3)-N(3)-H(2N3)	109.5
N(5)-C(5)	1.497(4)	C(3)-N(3)-H(3N3)	109.5
N(5)-H(1N5)	0.9100	H(1N3)-N(3)-H(3N3)	109.5
N(5)-H(2N5)	0.9100	H(2N3)-N(3)-H(3N3)	109.5
N(5)-H(3N5)	0.9100	N(3)-C(3)-C(4)	111.2(3)
C(5)-C(5)#1	1.514(7)	N(3)-C(3)-H(3A)	109.4
C(5)-H(5A)	0.9900	C(4)-C(3)-H(3A)	109.4
C(5)-H(5B)	0.9900	N(3)-C(3)-H(3B)	109.4
N(6)-C(6)	1.489(4)	C(4)-C(3)-H(3B)	109.4
N(6)-H(1N6)	0.9100	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.0
N(6)-H(2N6)	0.9100	N(4)-C(4)-C(3)	110.9(3)
N(6)-H(3N6)	0.9100	N(4)-C(4)-H(4A)	109.5
C(6)-C(6)#2	1.521(6)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(6)-H(6A)	0.9900	N(4)-C(4)-H(4B)	109.5
C(6)-H(6B)	0.9900	C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
S(2)-Sn(1)-S(1)	117.06(3)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.0
S(2)-Sn(1)-S(3)	111.51(3)	C(4)-N(4)-H(1N4)	110.5
S(1)-Sn(1)-S(3)	112.48(3)	C(4)-N(4)-H(2N4)	108.9
S(2)-Sn(1)-S(4)	109.00(3)	H(1N4)-N(4)-H(2N4)	108.3
S(1)-Sn(1)-S(4)	110.79(3)	C(5)-N(5)-H(1N5)	109.5
S(3)-Sn(1)-S(4)	93.46(3)	C(5)-N(5)-H(2N5)	109.5

H(1N5)-N(5)-H(2N5)	109.5	C(6)-N(6)-H(2N6)	109.5
C(5)-N(5)-H(3N5)	109.5	H(1N6)-N(6)-H(2N6)	109.5
H(1N5)-N(5)-H(3N5)	109.5	C(6)-N(6)-H(3N6)	109.5
H(2N5)-N(5)-H(3N5)	109.5	H(1N6)-N(6)-H(3N6)	109.5
N(5)-C(5)-C(5)#1	108.8(3)	H(2N6)-N(6)-H(3N6)	109.5
N(5)-C(5)-H(5A)	109.9	N(6)-C(6)-C(6)#2	109.1(4)
C(5)#1-C(5)-H(5A)	109.9	N(6)-C(6)-H(6A)	109.9
N(5)-C(5)-H(5B)	109.9	C(6)#2-C(6)-H(6A)	109.9
C(5)#1-C(5)-H(5B)	109.9	N(6)-C(6)-H(6B)	109.9
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.3	C(6)#2-C(6)-H(6B)	109.9
C(6)-N(6)-H(1N6)	109.5	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 7.12.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sn(1)	9(1)	7(1)	7(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
Sn(2)	9(1)	7(1)	7(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
S(1)	11(1)	13(1)	11(1)	-3(1)	-3(1)	1(1)
S(2)	15(1)	10(1)	11(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
S(3)	16(1)	8(1)	8(1)	-2(1)	2(1)	3(1)
S(4)	13(1)	9(1)	11(1)	-4(1)	3(1)	1(1)
S(5)	13(1)	11(1)	11(1)	-1(1)	-4(1)	3(1)
S(6)	11(1)	12(1)	12(1)	-2(1)	-3(1)	1(1)
N(1)	17(1)	14(2)	15(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(1)	15(1)	15(2)	23(2)	-5(1)	-2(1)	1(1)
C(2)	25(2)	13(2)	19(2)	-3(1)	-12(1)	3(1)
N(2)	20(1)	18(2)	16(1)	-1(1)	-2(1)	-5(1)
N(3)	19(1)	19(2)	20(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
C(3)	17(2)	33(2)	28(2)	-14(2)	-4(2)	1(2)
C(4)	31(2)	32(2)	18(2)	-3(2)	-8(2)	12(2)
N(4)	26(1)	19(2)	16(1)	-1(1)	-1(1)	-6(1)
N(5)	14(1)	15(2)	10(1)	-4(1)	-3(1)	3(1)
C(5)	14(1)	11(2)	19(2)	-4(1)	-3(1)	4(1)
N(6)	12(1)	20(2)	9(1)	-5(1)	0(1)	3(1)
C(6)	12(1)	14(2)	16(2)	-4(1)	-2(1)	5(1)

Table 7.12.5: Hydrogen coordinates (10^4) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1N1)	3919	876	2080	26
H(2N1)	5356	1758	1785	26
H(3N1)	4075	1603	2928	26
H(1A)	6289	465	3186	22
H(1B)	5931	-387	2380	22
H(2A)	4870	-1481	4405	22
H(2B)	3813	-287	4628	22
H(1N2)	2409	-1942	4383	29
H(2N2)	3452	-1736	3156	29
H(1N3)	1225	-389	3300	31
H(2N3)	-515	-737	3856	31
H(3N3)	69	641	3298	31
H(3A)	-1039	-229	2096	31
H(3B)	411	-1165	1993	31
H(4A)	949	683	314	33
H(4B)	837	1602	1174	33
H(1N4)	3453	1211	340	33
H(2N4)	3099	-195	857	33
H(1N5)	7591	4119	10636	20
H(2N5)	7114	5131	11279	20
H(3N5)	8118	4089	11693	20
H(5A)	9813	5888	10723	18
H(5B)	9128	6088	9610	18
H(1N6)	2649	3974	5626	21
H(2N6)	2055	5000	6230	21
H(3N6)	3151	4059	6666	21
H(6A)	4607	5986	5622	18
H(6B)	4024	5941	4504	18

7.13 Single Crystal Structure Determination of $(trenH)_2[Sn_3S_7]$

Table 7.13.1: Crystal data and structure refinement for $(trenH)_2[Sn_3S_7]$.

Identification code	Sn 162
Empirical formula	$C_{12}H_{38}N_8Sn_3S_7$
Crystal colour, – Habitues	colourless, hexagonal plates
Formula weight	580.49 g/mol
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	hexagonal
Space group	$P6_3/mmc$
Unit cell dimensions	$a = 13.2642(19)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.2642(19)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 19.078(3)$ Å $\gamma = 120^\circ$
Volume	$2906.9(7)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.326 g/cm ³
Absorption coefficient	3.035 mm ⁻¹
F(000)	1048
Crystal size	$0.1 \cdot 2 \cdot 2$ mm ³
Theta range for data collection	1.77 to 27.03° .
Index ranges	$0 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 7, -24 \leq l \leq 1$
Reflections collected	6383
Independent reflections	1240 [R(int) = 0.0538]
Completeness to theta = 27.03°	99.8 %
Refinement method	Full – matrix least – squares on F^2
Data / restraints / parameters	1240 / 0 / 22
Goodness – of – fit on F^2	1.060
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1122
R indices (all data)	R1 = 0.0588, wR2 = 0.1149
Largest diff. peak and hole	0.925 and -0.627 e.Å ⁻³

Comments:

The structure was corrected with PLATON [25] for disordered cations and solvent molecules.

Table 7.13.2: Atomic coordinates ($\cdot 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	5761(1)	1523(1)	5085(1)	47(1)
S(1)	6667	3333	4261(2)	43(1)
S(2)	7690(1)	2310(1)	5602(1)	61(1)
S(3)	5113(1)	226(1)	4105(1)	63(1)

Table 7.13.3: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Sn(1)-S(3)	2.390(2)	S(3)-Sn(1)-S(3)#2	89.05(7)
Sn(1)-S(2)	2.4364(13)	S(2)-Sn(1)-S(3)#2	92.70(5)
Sn(1)-S(2)#1	2.4364(13)	S(2)#1-Sn(1)-S(3)#2	92.70(5)
Sn(1)-S(3)#2	2.5353(19)	S(3)-Sn(1)-S(1)	91.45(7)
Sn(1)-S(1)	2.6074(19)	S(2)-Sn(1)-S(1)	87.02(5)
S(1)-Sn(1)#3	2.6074(19)	S(2)#1-Sn(1)-S(1)	87.02(5)
S(1)-Sn(1)#1	2.6074(19)	S(3)#2-Sn(1)-S(1)	179.50(7)
S(2)-Sn(1)#3	2.4364(13)	Sn(1)#3-S(1)-Sn(1)	87.39(8)
S(3)-Sn(1)#2	2.5352(19)	Sn(1)#3-S(1)-Sn(1)#1	87.39(8)
S(3)-Sn(1)-S(2)	123.24(6)	Sn(1)-S(1)-Sn(1)#1	87.39(8)
S(3)-Sn(1)-S(2)#1	123.24(6)	Sn(1)-S(2)-Sn(1)#3	95.35(7)
S(2)-Sn(1)-S(2)#1	113.34(11)	Sn(1)-S(3)-Sn(1)#2	90.95(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 7.13.4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the 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}
Sn(1)	38(1)	28(1)	72(1)	1(1)	0(1)	14(1)
S(1)	31(1)	31(1)	67(2)	0	0	15(1)
S(2)	46(1)	46(1)	86(1)	12(1)	-12(1)	20(1)
S(3)	74(1)	30(1)	71(1)	3(1)	2(1)	15(1)

8. Publikationen und Tagungsbeiträge

8.1 Publikationen

Bis(2-aminoethylammonium) (ethylen diammonium)(di- μ -sulfido κ^2 S : S) bis[dithiostannate(IV)]

A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2006**, E61, m868.

Solvothermal syntheses, crystal structures and properties of five new thioantimonates(III) containing the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion

A. Puls, M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, A. V. Powell, S. Bossière, A. M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **2005**, 78, 1171.

The structure directing effect of organic cations onto the crystal structures of layered thioantimonates(III): Solvothermal synthesis and crystal structures of five new compounds containing the $^{2-}[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ anion

A. Puls, R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 1085.

2-Ammonium-propyleneammonium-Decaantimonyhexadecasulfide

A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Acta. Crystallogr.* **2006**, E62, m674.

Poly[propane-1,2-diammonium μ -disulfido-deca- μ -sulfido-disulfidoctaantimonate(III)] [105]

A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Acta. Crystallogr.* **2006**, E62, m1045.

Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Sb}_2\text{S}_5$: A New Member of the $\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5$ Family (L is an Organic Structure Director)

A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1239.

8.2 Tagungsbeiträge

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

Synthese und Kristallstruktur von $(C_3H_{10}N)_2Sb_4S_7$ und $(C_4H_{12}N)_2Sb_4S_7$: neue Thioantimonat(III)-Netzwerke mit organischen Kationen

A. Puls, C. Näther, W. Bensch

6. Doktorandentreffen des Norddeutschen Universitätsverbundes, Hamburg 2003.

Synthese und Struktur von $(C_3H_{10}N)_2Sb_8S_{13}$: Ein „nanoporöses“ Thioantimonat mit ungewöhnlicher Farbe

A. Puls, M. E. Ordolff, C. Näther, W. Bensch

12. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie Z. Krist. **Suppl. 21**, 167, Jena 2004.

Synthesen, Kristallstrukturen und Eigenschaften neuer Thioantimonat(III)-Netzwerke mit organischen Kationen als Strukturdirektoren: $(C_3H_{10}N)_2Sb_8S_{13}$ und $(C_3H_{11}N_2)_2Sb_8S_{13}$

Angela Puls, Marie-Eve Ordolff, Christian Näther und Wolfgang Bensch

9. Literatur

- [1] X. Wang, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 437.
- [2] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 211.
- [3] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 206.
- [4] M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1.
- [5] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 437,183.
- [6] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414,211.
- [7] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441,98.
- [8] H. O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12226.
- [9] H. O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6050.
- [10] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1446.
- [11] M. Schur, W. Bensch, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 457
- [12] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 385.
- [13] J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *J. Chem. Soc.* **1994**, 254, 527.
- [14] T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, D. Young, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 245.
- [15] Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 506.
- [16] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214.
- [17] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017.
- [18] R. J. Francis, S. J. Price, J. S. O. Evans, S. O'Brian, D. O'Hare, S. M. Clark, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2102.
- [19] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [20] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, New York, 91. – 100. Aufl., **1985**.
- [21] K. Brandenburg, DIAMOND, Release 2.1c, Crystal impact GbR, Bonn, **1996 – 1999**.
- [22] MDL Information System, ISIS Draw, V. 2.1.3d, **1990 – 1997**.
- [23] Netzsch, *Netzsch – TA Windows software*, V. 4.1.2, Selb. Deutschland, **2001**.

-
- [24] Microcal *ORIGIN*, V. 5.0, Microcal Software Inc., Northampton, USA, **1991 – 1997**.
- [25] A. L. Spek, *PLATON A Multipurpose Crystallographic Tool*, V. 1.08, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1995 – 2005**.
- [26] Stoe & Cie, *STOE 4 – CIRCLE DATA REDUKTION ROUTINE*, Rev. 7.03, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1998**.
- [27] G. M. Sheldrick, *SHELXS – 97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [28] G. M. Sheldrick, *SHELXL – 97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [29] J. Schödel, *Space to Tabs*, **1993**.
- [30] Stoe & Cie, *WinXPOW*, V. 1.04, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1999**.
- [31] G. M. Sheldrick, *XCIF, Program for Tables for Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [32] Stoe & Cie, *X – Red 32*, V. 1.11, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1998**.
- [33] Stoe & Cie, *X – Shape*, V. 1.03, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **1998**.
- [34] X. Wang, F. Liebau, *Acta Crystallogr.* **1996**, B52, 7.
- [35] J. O. Fourcade, A. Ibanez, J. C. Jumas, M. Maurin, I. Lefebvre, P. Lippens, M. Lannoo, G. Allan, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 366.
- [36] A. Pfitzner, D. Kurowski, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 373.
- [37] R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 629, 2003, 532.
- [38] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim, **1962**.
- [39] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 44.
- [40] A. Puls, R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2006**, accepted.
- [41] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *J. Solid State Chem.* **1984**, 54, 84.
- [42] R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2518.
- [43] J. O. Fourcade, L. Izghouti, E. Philippot, *Revue de Chimie Minerale* **1981**, 18, 207.
- [44] A. V. Powell, S. Boissiere, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 182.

-
- [45] I. P. Deineko, Y. K. Egorov-Tismenko, V. D. Spitsina, M. A. Simonov, N. V. Belov, N V, *Danka*, **1980**, 254, 877.
- [46] G. Cordier, H. Schäfer, *Rev. Chim. Min.* **1981**, 18, 218.
- [47] K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 380.
- [48] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **1972**, 27b, 735.
- [49] K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1637.
- [50] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 264.
- [51] P. Berlepsch, R. Miletich, T. Armbruster, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 57.
- [52] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441,93.
- [53] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **1979**, 34b, 383.
- [54] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Z. Naturforsch.*, **1984**, 39b, 131.
- [55] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 557,195.
- [56] M. Schaefer, D. Kurowski, A. Pfitzner, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, m183.
- [57] W. Bensch, M. Schur, *Z. Naturforsch.*, **1996**, 27b, 405.
- [58] P. Vaqueiro, D. P. Darlow, A. M. Chippindale, A. V. Powell, *Solid State Ionics*, **2004**, 172, 601.
- [59] W. Dörrscheidt, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 410.
- [60] M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron* **1998**, 18, 101.
- [61] X. Wang, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 820.
- [62] U. Simon, F. Schüth, S. Schunk, F. Liebau, *Angew. Chem.* **1996**, 109, 1138.
- [63] X. Wang, F. Liebau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, t35, 27.
- [64] R. Kiebach, F. Studt, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2553.
- [65] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 477.
- [66] A. S. Kanishcheva, Y. N. Michailov, V. G. Kuznetsov, V. M. Batoy, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1980**, 251, 603.
- [67] A. Skowron, I. D. Brown, *Acta Crystallogr.* **1994**, B50, 524.
- [68] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073.
- [69] T. Srikrishnan, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1975**, 141, 174.
- [70] K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, *Acta Crystallogr.* **1994**, C50,1439.

-
- [71] X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *J. Solid State Chem.* **2000**, 155, 409.
- [72] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Rev. Chim. Miner.* **1985**, 22, 722.
- [73] X. Wang, A. J. Jacobson, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1998**, 140, 387.
- [74] Y. Ko, K. Tan, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 493.
- [75] M. Schur, A. Gruhl, C. Näther, I. Jess, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1524.
- [76] R. Stähler, B.-D. Mosel, H. Eckert, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2001**, 114, 4671.
- [77] R. Stähler, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1657.
- [78] A. V. Powell, S. Boissiere, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4192.
- [79] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5805.
- [80] A. V. Powell, R. Paniagua, P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1220.
- [81] P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, A. R. Cowley, A. V. Powell, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7846.
- [82] V. Spetzler, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 142.
- [83] R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 532.
- [84] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835.
- [85] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1135.
- [86] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2004**, 135, 461.
- [87] M. Schaefer, C. Näther, N. Lehnert, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2914.
- [88] L. Engelke, R. Stähler, M. Schur, C. Näther, W. Bensch, R. Pöttgen, M.H. Möller, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 869.
- [89] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 1149.
- [90] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 79.
- [91] M. Schaefer, L. Engelke, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1912.
- [92] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2001**, C 57, 26.
- [93] W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3041.

-
- [94] G. A. Ozin, *Supramolecular Chem.*, **1995**, 6, 125.
- [95] K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, **1993**.
- [96] J. B. Parise, *Science*, **1991**, 251, 293.
- [97] K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 172.
- [98] M. Gostojic, W. Nowacki, P. Engel, *Z. Kristallogr.* **1982**, 159, 217.
- [99] L. Engelke, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2936.
- [100] H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chemie*, **2000**, 131, 721.
- [101] V. Spetzler, R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2398.
- [102] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 264.
- [103] A. Puls, M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, A. V. Powell, S. Bossière, A. M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **2005**, 78, 1171.
- [104] A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, m674.
- [105] A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, m1045.
- [106] M. Schur, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 624, 310.
- [107] M. Schur, W. Bensch, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 305.
- [108] H. Rijnberk, C. Näther, M. Schur, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **1998**, C54, 920.
- [109] P. Berlepsch, R. Miletich, E. Mackovicki, T. Balic-Zunic, D. Topa, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 272.
- [110] Y. Ko, K. Tan, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2510.
- [111] R. J. E. Lees, A. V. Powell, A. M. Chippindale, *Acta Crystallogr.* **2005**, C61, m516.
- [112] A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, revised.
- [113] L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1383.
- [114] L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 506.
- [115] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214.
- [116] D. X. Jia, Y. Zhang, J. Dai, Q. Y. Zhu, X. M. Gu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 313.
- [117] D. X. Jia, J. Dai, Q. Y. Zhu, Y. Zhang, X. M. Gu, *Polyhedron* **2004**, 937.

-
- [118] M. L. Fu, G. C. Guo, B. Lin, A. Q. Wu, J. S. Huang, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, *21*, 25.
- [119] M. Behrens, S. Scherb, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1367.
- [120] J. Li, B. Marler, H. Kessler, M. Soullard, S. Kallus, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4697.
- [121] S. Dehnen, C. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2463.
- [122] T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 733.
- [123] C. Näther, S. Scherb, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2003**, *E59*, m280.
- [124] T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, R. Broach, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 721.
- [125] J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *Chem. Commun.* **1994**, 527.
- [126] Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 506.
- [127] T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, D. Young, R. L. Bedard, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 245.
- [128] T. Jiang, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 860.
- [129] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **2004**, *B60*, 252.
- [130] C. L. Bowes, S. Petrov, G. Vovk, D. Young, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Chem. Mater.* **1998**, *8*, 711.
- [131] T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 42.
- [132] Y. Ko, C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 69.
- [133] P. Enzel, G. S. Henderson, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 64.
- [134] T. Jiang, G. A. Ozin, A. Verma, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1649.
- [135] J. Patarin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3968.
- [136] T. Jiang, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 166.
- [137] A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2006**, *E61*, 868.
- [138] N. Pienack, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2004**.

10. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian – Albrechts – Universität zu Kiel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich meinen Eltern für die Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen danken. Ohne sie wäre das alles nicht möglich gewesen.

Bei meinem akademischen Lehrer, Prof. Dr. Wolfgang Bensch, bedanke ich mich für die vielseitige und interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit, frei meiner wissenschaftlichen Intuition folgen zu können. Des weiteren danke ich ihm für die Hilfestellungen und die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe.

Herrn Dr. habil. Christian Näther danke ich für die allzeitige Bereitschaft zur Hilfestellung bei der Lösung und Interpretation der Einkristallstrukturen.

Frau Inke Jess danke ich für die unendliche Geduld bei der Suche nach der richtigen Nadel im Kristallhaufen und der Messung der Einkristallstrukturen.

Großen Dank gilt auch Frau Cornelissen und Frau Pehlke für die spektroskopischen Messungen und die Durchführung der CHNS-Analysen. Herrn Dr. G. Peters danke ich für die Durchführung von Festkörper – NMR – Messungen. Herrn Prof. G. Schiemenz danke ich für seine konstruktive Unterstützung beim Verständnis unerwarteter Ergebnisse.

Dem Team der Institutswerkstatt , Herrn Suren, Herrn Melzer, Herrn Wesing und Herrn Götsche sowie Herrn Puttig danke ich für die stetige Hilfsbereitschaft in technischen Fragen, die mich manches Mal vor Verzweiflungstaten bewahrt haben.

Ich danke den Damen des Sekretariats, insbesondere Frau Sobotta für die organisatorischen Hilfestellungen und manches aufbauende Wort.

Meinen Kollegen des Arbeitskreises, insbesondere Dr. Lars Engelke, Dr. Michael Schaefer, Dr. Ralph Stähler, Dr. Petra Stoll, Dr. Sabine Kuczmann, meinen Laborkollegen Martha Poisot Vazquez, Volker Spetzler, Marie-Eve Ordolff, Nicole Pienack, Henning Lühmann und Nergis Sükür danke ich für stetige Diskussionsbereitschaft und manches aufmunternde Wort.

Mein weiterer Dank gilt denjenigen, die im Rahmen ihres Studiums oder ihrer Ausbildung einen Beitrag zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, namentlich Karina Möller, Zomaje Rejai, Nancy Ziegler, Handan Güder, Bianca Schweiger und Christian Stelter.

Last but not least, ein ganz herzliches Dankeschön allen meinen Freunden, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Erklärung zur eigenständigen Anfertigung der Dissertation

hiermit bestätige ich, Angela Puls, geboren am 10. Dezember 1971 in Preetz, meine im Rahmen des Antrags auf Zulassung zum Promotionsverfahren vorgelegte Dissertation mit dem Titel „Templatgestützte solvothermale Synthese – ein Beitrag zur Strukturvielfalt von Thioantimonaten und Thiostannaten“ eigenständig angefertigt zu haben.

Die Dissertation hat noch nicht ganz oder zum Teil einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen, ist noch nicht veröffentlicht worden und nicht zur Veröffentlichung eingereicht worden.

Kiel, im April 2006

(Angela Puls)

Curriculum Vitae

Diplom-Chemikerin Angela **Puls**

Mettlachstrasse 21

24114 Kiel

Telefon 0172-45 32 715

apuls@ac.uni-kiel.de

geboren am 10. Dezember 1971 in Preetz (Bundesrepublik Deutschland)

Staatsangehörigkeit deutsch

ledig

Ausbildung

- | | |
|----------------------|---|
| 1978-1982 | Matthias – Claudius – Grundschule in
Kiel – Elmschenhagen |
| 1982-1992 | Gymnasium im Schulzentrum Elmschenhagen, mit dem Abitur
abgeschlossen am 22.05.1992 |
| ab 01.10.1992 | Studium im Fach Chemie/Diplom an der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel |
| 02.1999 -
05.2000 | Diplomarbeit mit dem Titel „Untersuchungen zur solvothormalen
Synthese von Manganthioantimonaten, $Mn_2(L)Sb_2S_5$ mit neuen bidentaten
Stickstofftemplaten“ an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel |
| seit 01.02.
2001 | Promotionsarbeit mit dem Arbeitstitel „Funktionalisierte Oberflächen zur
Adsorption von Schwermetallen“ |

Kiel, April 2006

ANGELA PULS

