

Modifizierung von Thioantimonaten durch aromatische Aminmoleküle

**Entwicklung und Untersuchung
neuer Synthesewege**

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

Bearbeitet und vorgelegt von
Carolin Anderer
Kiel, 2016

Erster Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2016

Zum Druck genehmigt: 07.11.2016

Prof. Dr. N. Oppelt, Dekanin

Modifizierung von Thioantimonaten durch aromatische Aminmoleküle

Entwicklung und Untersuchung neuer Synthesewege

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer Thiometallate, in deren Strukturen aromatische Aminmoleküle integriert sein sollten. Aromatische Verbindungen weisen einen erheblichen sterischen Anspruch auf und bringen durch das konjugierte π -Elektronensystem neue elektronische Eigenschaften mit sich.

Um die Synthesebedingungen zu vereinfachen sollten neuen Synthesewege ausgearbeitet und bezüglich ihrer Anwendbarkeit überprüft werden. Insgesamt konnten im Rahmen der Arbeit elf neue Thioantimonate sowie eine neue Modifikation eines $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ Komplexes synthetisiert werden. Unter Verwendung eines Mineralisatoramins wurde die Verbindung $[\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]$ erhalten. Diese hat die gleiche Netzwerktopologie wie die Verbindungen der so genannten $[\text{Mn}_2(\text{Amin})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ -Familie.

$[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ und die isotopen Verbindungen $[\text{ÜM}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ ($\text{ÜM} = \text{Ni}, \text{Fe}$) stellen die ersten Thioantimonate dar, welche über eine neue Synthesestrategie hergestellt werden konnten. Die Verbindungen konnten bei 140 °C durch Reaktion von Schlippe'schem Salz ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$) mit den Übergangsmetallkomplexen synthetisiert werden. Das Erstaunliche ist, dass im Edukt Sb(V) vorliegt, im Produkt aber Sb(III). Bei den Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass innerhalb weniger Stunden eine Reaktionskaskade abläuft, in deren Verlauf Sb(III)-Spezies gebildet werden.

Die Reaktion eines $[\text{Mn}(\text{bipy})]^{2+}$ -Komplexes mit $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur führt innerhalb weniger Sekunden zu einer Ligandenaustauschreaktion. Dabei entsteht $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$, welches aus einem ungewöhnlichen „Thioantimonatkation“ und einem Perchloratanion besteht. Synthesen mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy und $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ bei 140 °C führten zur Bildung der Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$.

Als weiterer geeigneter Syntheseweg stellte sich die Verwendung von Na_3SbS_3 in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen heraus. Dabei konnte die Reaktionszeit bis auf wenige Minuten reduziert werden. Im Vergleich dazu dauern die Reaktionen von Übergangsmetallsalzen mit Amin und Na_3SbS_3 deutlich länger. Mit der neuen Synthesemethode konnten dimorphes $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ und $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ erhalten

werden. In einer Modifikation der dimorphen Verbindung liegt ein Kettenanion und in der anderen ein Schichtanion vor, welches auch in der Struktur der Verbindung $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden wird. Die Struktur des Anions in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ ist einmalig und zusätzlich stellt es das erste Anion mit einem Sb:S-Verhältnis von 1:1.7 dar. In der Struktur der Verbindung $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ ist das Mn^{2+} -Ion in das kettenförmige Thioantimonatnetzwerk integriert.

Modification of Thioantimonates by Aromatic Amines Development and Investigation of new Synthesis Routes

The main intent of this work was the synthesis of new thiometallates with molecules of aromatic amines integrated in the structures. Those amines exhibit a strong steric demand and the conjugated π -electrons implicate different electronic properties.

To simplify the conditions of the syntheses new routes should be elaborated. Overall eleven new thioantimonates and a new modification of a $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ complex were synthesized.

By addition of an amine as a mineralizer $[\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]$ could be obtained. This new compound features the same network topology as the members of the so-called $[\text{Mn}_2(\text{amine})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ -family.

The application of a new synthesis route led to the formation of $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ and the isotypic compounds $[\text{TM}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ ($\text{TM} = \text{Ni, Fe}$). These thioantimonates were synthesized by reaction of Schlippe's Salt ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$) and TM-complexes at 140°C . It should be noted that in the educt there are Sb(V)-species whilst the product consists of trivalent Sb. Within few hours a cascade of reactions takes place in which Sb(III)-species are being formed.

The reaction of a $[\text{Mn}(\text{bipy})]^{2+}$ -complex with $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ at room temperature causes a ligand exchange reaction within a few seconds. In this way $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ is being formed. The compound consists of an extraordinary "thioantimonate cation" and a perchlorate anion. In syntheses with $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy and $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ at 140°C the one-dimensional compound $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ is formed.

The reaction of Na_3SbS_3 with TM-complexes also turned out to be a suitable new synthesis approach. Here the reaction times could be reduced to a few minutes. The reaction of Na_3SbS_3 with TM-salts and amines elongated the reaction times compared to the use of complexes as educts. Four new compounds could be obtained, namely the dimorphic $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, as well as $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ and $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$. One modification of the dimorphic compound contains a chain anion. The other one contains a layered anion. $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ is isotypic to the modification with the layered anion. $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ contains a layered anion, too. In $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ the Mn-atom is part of the thioantimonate chains.

Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Name | Summenformel |
|------------------|----------------------------------|--|
| 1a-2p | 1-Amino-2-propanol | C ₃ H ₉ NO |
| 1a-3p | 1-Amino-3-propanol | C ₃ H ₉ NO |
| 1,2-dach | 1,2- Diaminozyklohexan | C ₆ H ₁₄ N ₂ |
| 1,2-dap | 1,2-Diaminopropan | C ₃ H ₁₀ N ₂ |
| 1,3-dap | 1,3-Diaminopropan | C ₃ H ₁₀ N ₂ |
| 1,4-dab | 1,4-Diaminobutan | C ₄ H ₁₂ N ₂ |
| 1,4-dach | 1,4- Diaminozyklohexan | C ₆ H ₁₄ N ₂ |
| 1,6-dah | 1,6-Diaminohexan | C ₆ H ₁₆ N ₂ |
| 1,8-dao | 1,8-Diaminoooktan | C ₈ H ₂₀ N ₂ |
| aep | 1-(2-aminoethyl)-piperazin | C ₆ H ₁₅ N ₃ |
| api | N-(3-aminopropyl)-imidazol | C ₆ H ₁₁ N ₃ |
| bipy | 2,2'-Bipyridin | C ₁₀ H ₈ N ₂ |
| cyclam | 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan | C ₁₀ H ₂₄ N ₄ |
| dbn | Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en | C ₇ H ₁₂ N ₂ |
| deen | N,N-Diethylethylendiamin | C ₄ H ₁₂ N ₂ |
| dibipy | 4,4-Dimethyl-2,2'-bipyridin | C ₁₂ H ₁₂ N ₂ |
| dien | Diethylentriamin | C ₄ H ₁₃ N ₃ |
| dma | Dimethylamin | C ₂ H ₇ N |
| dmen | N,N'-Dimethylethylendiamin | C ₆ H ₁₆ N ₂ |
| ea | Ethylamin | C ₂ H ₇ N |
| en | Ethylendiamin | C ₂ H ₈ N ₂ |
| eoa | Ethanolamin | C ₂ H ₇ NO |
| ma | Methylamin | CH ₅ N |
| phen | 1,10-Phenanthrolin | C ₁₂ H ₈ N ₂ |
| pip | Piperazin | C ₄ H ₁₀ N ₂ |
| PPh ₄ | Triphenylphosphonium | C ₁₈ H ₁₆ P |
| tepa | Tetraethylenpentamin | C ₈ H ₂₃ N ₅ |
| terpy | 2,2':6',2''-Terpyridin | C ₁₅ H ₁₁ N ₃ |
| tma | Tetramethylammonium | C ₄ H ₁₂ N ⁺ |
| tren | Tris(2-aminoethyl)amin | C ₆ H ₁₈ N ₄ |
| trien | Triethylentetramin | C ₆ H ₁₈ N ₄ |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Motivation und Zielsetzung | 1 |
| 2 | Einleitung | 3 |
| 2.1 | Thioantimonate..... | 3 |
| 2.2 | Die Evolution der Thioantimonate..... | 4 |
| 2.2.1 | Historisches | 4 |
| 2.2.2 | Die ersten Thioantimonate mit organischen Kationen..... | 6 |
| 2.2.3 | Integration von Übergangsmetallen | 8 |
| 2.2.4 | Integration weiterer Metalle..... | 13 |
| 2.2.5 | Integration von Lanthanoiden..... | 13 |
| 2.3 | Thioantimonate(V) | 14 |
| 2.4 | Gemischt-valente Thioantimonate | 16 |
| 2.5 | Entwicklungen der Synthese von Thioantimonaten | 17 |
| 3 | Experimentalteil..... | 19 |
| 3.1 | Untersuchungsmethoden | 19 |
| 3.2 | Synthesemethoden..... | 19 |
| 3.3 | Verwendete Geräte | 21 |
| 3.4 | Verwendete Chemikalien..... | 22 |
| 3.5 | Verwendete Lösungsmittel | 22 |
| 3.6 | Verwendete Programme..... | 23 |
| 4 | Ergebnisse (kumulativer Hauptteil) | 24 |
| 4.1 | Die Verbindung $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ | 24 |
| 4.2 | Synthese und Strukturen der Verbindungen $[\text{ÜM}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ ($\text{ÜM} = \text{Ni}$, Fe) und $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ | 30 |
| 4.3 | Die Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ | 39 |
| 4.4 | Synthese und Strukturen der dimorphen Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ | 47 |
| 4.5 | Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ | 58 |
| 5 | Weitere Ergebnisse..... | 62 |
| 5.1 | $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 62 |
| 5.2 | $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ und $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ | 63 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 71 |
| 7 | Anhang..... | 74 |
| 7.1 | Publikationsliste..... | 74 |
| 7.1.1 | Publikationen | 74 |

| | |
|--|-----|
| 7.1.2 Tagungsbeiträge | 75 |
| 7.2 Zusatzinformationen | 76 |
| 7.2.1 Die Verbindung $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ | 76 |
| 7.2.2 Synthese und Strukturen der Verbindungen $[\ddot{\text{U}}\text{M}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ ($\ddot{\text{U}}\text{M} = \text{Ni, Fe}$) und $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ | 78 |
| 7.2.3 Synthese und Strukturen der dimorphen Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ | 84 |
| 7.2.4 Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ | 107 |
| 7.3 Zusatzinformationen zu nicht publizierten Verbindungen | 114 |
| 7.3.1 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 114 |
| 7.3.2 $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ und $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ | 118 |
| 8 Danksagung..... | 131 |
| 9 Eidesstattliche Erklärung..... | 133 |
| 10 Literatur..... | 134 |

1 Motivation und Zielsetzung

Schon seit den 1990er Jahren wird versucht, die Eigenschaften von Zeolithen mit denen optischer Halbleiter zu kombinieren. Eine Idee war, durch Substitution von Sauerstoff durch Schwefel und von Silizium und Aluminium durch die Hauptgruppenelemente Antimon, Zinn oder Germanium neue (poröse) Netzwerke zu synthetisieren, deren Strukturen den Molekülsieben ähneln und welche die halbleitenden Eigenschaften sulfidischer Materialien aufweisen.^[1] Den ersten Verbindungen, die aufgrund dieser Überlegungen dargestellt wurden, folgte eine große Zahl an Thiometallatverbindungen. Es konnten Thiometallate präpariert werden, die in Analogie zu den Zeolithen als Ionenaustauscher eingesetzt wurden^[2]. Weitere interessante Eigenschaften stellen z.B. die Photoleitfähigkeit^[3], die photokatalytische Wasserstoffentwicklung^[4-6], die photokatalytische Farbstoffdegradation^[7] oder eine eventuelle Eignung als Batteriematerial^[8] dar.

Um das Einsatzgebiet von Thioantimonaten zu erweitern, müssen die Eigenschaften der Thioantimonate verbessert bzw. den Anwendungen angepasst werden. Die Synthese neuer Verbindungen stellt die Grundlage dafür dar. Wichtig für potenzielle Anwendungen ist dabei, die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen herauszuarbeiten, um eventuell Regeln aufstellen zu können, die eine gezielte Synthese erlauben.

In der vorliegenden Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Synthese neuer Thioantimonate, in deren Strukturen aromatische stickstoffhaltige Aminmoleküle integriert sind. Zu Beginn der Arbeit waren nur wenige Thioantimonate mit solchen Aminen bekannt und die Integration gelang erst in den letzten Jahren^[9-11]. Bei der überwiegenden Zahl anorganisch-organischer Thioantimonate wurden aliphatische Amine (kettenförmig oder auch zyklisch) verwendet. Aromatische Amine zeichnen sich gegenüber aliphatischen Aminen durch einige Besonderheiten aus. Während aliphatische Amine strukturell relativ flexibel sind und sich in einem anorganischen Strukturnetzwerk auf verschiedene Weisen orientieren können, handelt es sich bei aromatischen Aminen um starre Moleküle, welche einen erheblichen sterischen Anspruch aufweisen. Aromaten sind durch ein konjugiertes π -System gekennzeichnet, so dass sich die elektronischen Eigenschaften deutlich von aliphatischen Aminen unterscheiden. Durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den

aromatischen Molekülen kann eine zusätzliche Stabilisierung der Struktur erreicht werden^[12].

Synthetisch betrachtet stellt die Verwendung aromatischer Amine bei der Darstellung der Thioantimonate eine Herausforderung dar: Bei der solvothermalen Synthese von Thioantimonaten werden elementares Antimon oder Sb₂S₃ und Schwefel mit Aminen (und gegebenenfalls Übergangsmetallen) oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels umgesetzt. Das Amin wirkt als Lösungsmittel/Mineralisator, so dass Polysulfide gebildet werden, welche wiederum die Metalle oder Sulfide in Lösung bringen. Die meisten aromatischen Amine sind in Wasser schwer löslich und sind als Lösungsmittel bzw. Mineralisatoren ungeeignet. Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren, neue Synthesewege für die Herstellung von Thioantimonaten mit aromatischen Aminen zu entwickeln und zu überprüfen, ob die Strategien allgemeingültig sind.

Zunächst sollte dabei der bereits literaturbekannte^[9] Einsatz von so genannten „Hilfsaminen“ als Mineralisator untersucht werden. Insgesamt sollte die Komplexität der Synthesemethoden verringert und unter anderem die Notwendigkeit des Einsatzes von Mineralisatoren vermieden werden. Dabei sollte auch die Anzahl der Reaktionsparameter wie zum Beispiel die Anzahl der Edukte möglichst gering gehalten werden. Als langfristiges Ziel wird die Entwicklung einer neuen Syntheseroute gesehen, bei der die Reaktion bei Raumtemperatur abläuft und daher solvothermal Bedingungen nicht notwendig sind. Daher sollten besonders wasserlösliche Verbindungen bezüglich ihrer Eignung als Edukte bei der Thioantimonatdarstellung untersucht werden.

2 Einleitung

2.1 Thioantimonate

Unter den anorganisch-organischen Thiometallaten nehmen Thioantimonate eine besondere Rolle ein, da Antimon meistens als Sb(III) vorliegt und damit ein stereoaktives einsames Elektronenpaar aufweist. Das einsame Elektronenpaar bewirkt unterschiedliche Koordinationsgeometrien sowie die Ausbildung so genannter sekundärer Bindungen zu Sulfidanionen, so dass die Sb-S-Abstände bis hin zur Summe der van der Waals Radien reichen. Daher kann die Koordinationszahl von Antimon in den primären Baueinheiten (PBU) von drei bzw. vier auf bis zu sechs erhöht werden (Abb. 2.1). Diese besonderen Eigenschaften von Sb(III) führen zu einer unter den Thiometallaten einzigartigen strukturellen Vielfalt.

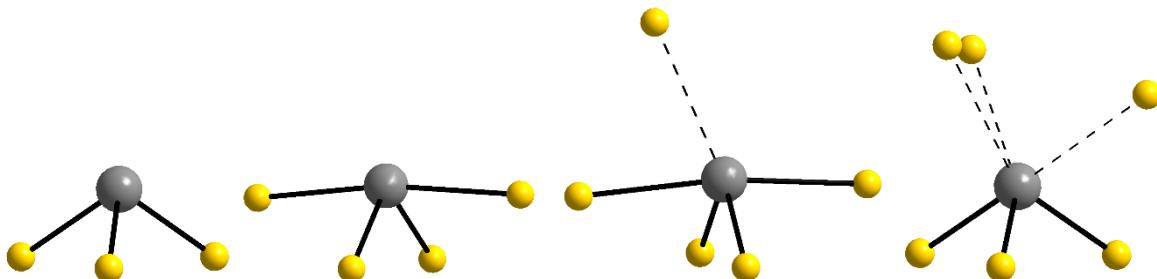


Abb. 2.1 Primäre $[\text{SbS}_x]$ -Baueinheiten. Die gestrichelten Linien markieren sekundäre Bindungen. Die $[\text{SbS}_x]$ -Einheiten mit $x \geq 4$ können durch sekundäre Bindungen aus SbS_3 - oder SbS_4 -Einheiten aufgebaut werden, gezeigt ist jeweils ein Beispiel.

Die Thioantimonatnetzwerke werden durch Ecken- und/oder Kantenverknüpfung der primären Baueinheiten gebildet. In den Strukturen können einige sekundäre Baueinheiten (SBU) identifiziert werden. Beispiele sind der Sb_2S_2 -Heteroring oder der Sb_3S_4 -Halbwürfel (Abb. 2.2).

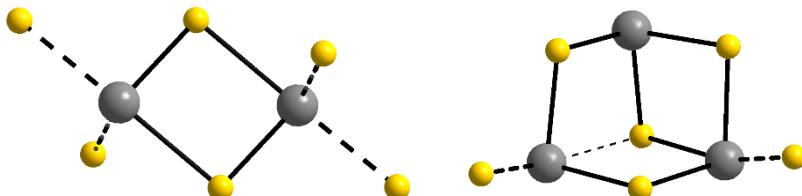


Abb. 2.2. Sb_2S_2 -Heteroring und Sb_3S_4 -Halbwürfel als sekundäre Baueinheiten. Die dünne gestrichelte Linie markiert eine sekundäre Bindung.

Weitere SBUs stellen Sb_xS_x -Heteroringe dar, in denen x bis auf wenige Ausnahmen die Zahlen von zwei bis 32 einnehmen kann. Der bisher größte bekannte Ring, ein $\text{Sb}_{32}\text{S}_{32}$ -Ring, liegt in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3[\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor^[13].

Die strukturelle Vielfalt der Thioantimonate erfordert eine Klassifizierung, um neue Verbindungen einordnen zu können. Die Einteilung nach der Dimensionalität der anionischen Teilstruktur ist nahe liegend, jedoch aufgrund des Auftretens sekundärer Bindungen schwierig, da der Übergang zwischen primären und sekundären Bindungen fließend ist. Eine andere Methode ist eine Einteilung der Verbindungen nach dem Sb:S-Verhältnis. Die Analyse der Verbindungen ergibt, dass das Sb:S-Verhältnis von 1:1.75, welches z.B. beim oft beobachteten $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Anion vorliegt, am häufigsten ist. Das Anion wird in Form von Ketten bis zu dreidimensionalen Netzwerken beobachtet. Die Ladungskompensation erfolgt durch protonierte Amine^[14–21] oder Übergangsmetallkomplexe^[13,14,14,16,22–25] bzw. einem $[\text{Mg}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplex^[26]. In einigen kettenförmigen $[\text{ÜM}(\text{L})\text{Sb}_4\text{S}_7]$ -Verbindungen (ÜM = Übergangsmetall, L = Ligand) sind die Übergangsmetallkomplexe in das Thioantimonatnetzwerk integriert.^[23,27,28] Aber auch Verbindungen mit $[\text{Sb}_8\text{S}_{12}(\text{S}_2)]^{2-}$ ^[29,30] und $[\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}]^{6-}$ ^[13]-Anionen weisen das Sb:S-Verhältnis von 1:1.75 auf. Zusammenfassungen zur Strukturchemie sind in den Arbeiten^[31] und^[32] zu finden.

2.2 Die Evolution der Thioantimonate

2.2.1 Historisches

Im Jahre 1989 wurde das Fundament für die Chemie der anorganisch-organischen Thiometallate gelegt. Werden jedoch nicht nur anorganisch-organische Hybridverbindungen berücksichtigt, beginnt die "Geschichte" der Thioantimonate bedeutend früher. In der Natur werden Minerale als Ergebnis geologischer Prozesse gefunden, die per Definition kristallin sind (Verbindung oder ein Element).^[33] Antimonhaltige sulfidische Verbindungen wurden schon von Alchimisten untersucht. Laut E. Klaussohn lieferte der Alchemist Basilius Valentinus eine erste ausführliche Abhandlung über das Antimonium (SbS_3)^[34].

Im Jahre 1827 führte J. Berzelius mit der Bezeichnung Schwefelsalze (Sulfosalze) einen neuen Begriff ein, mit dem schwefelhaltige Minerale bezeichnet werden^[35]. Diese Bezeichnung, beziehungsweise die englische Variante „Sulfosalts“, konnte sich in der Wissenschaft etablieren und seither werden diese Sulfosalze in verschiedenen Bereichen erforscht. Die 1958 gegründete International Mineralogical Association (IMA) hat die Commission on Ore Mineralogy gegründet. Ein Sub-Komitee befasst sich ausschließlich mit den Sulfosalzen der Elemente Arsen,

Antimon und Bismut in der Oxidationsstufe III^[36]. In einem Übersichtsartikel über die Systematik der Sulfosalze wurde über 220 Sulfosalze berichtet, von denen 89 Antimon enthalten. Antimonhaltige sulfidische Minerale werden meistens hydrothermal in Lagerstätten und Erzgängen^[37] oder in geothermalen Gewässern gebildet^[38].

Die Zahl anorganischer Thioantimonate wird zusätzlich durch synthetische Antimonsulfid-Verbindungen vergrößert. Die bekannteste Verbindung stellt das so genannte Schlippe'sche Salz, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, dar, welches 1821 von J. K. F. von Schlippe^[39] dargestellt wurde und dessen Zusammensetzung 1841 von C. F. von Rammelsberg^[40], sowie später von W. Müller^[41] und B. Unger^[42] untersucht und bestimmt wurde. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts folgten weitere Verbindungen, wie zum Beispiel die von V. Stanek^[43] beschriebenen $(\text{NH}_4)_3[\text{SbS}_3] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$, sowie die von I. Pouget^[44] publizierten Verbindungen K_3SbS_3 und $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$. 1907 berichtete A. Ditte^[45] ebenfalls von Verbindungen aus K_2S und Sb_2S_3 . Zu diesem Zeitpunkt war es jedoch noch nicht möglich, die Struktur zu bestimmen, so dass die Zusammensetzungen mit quantitativen Analysen sowie Gravimetrie^[40,42] ermittelt wurden.

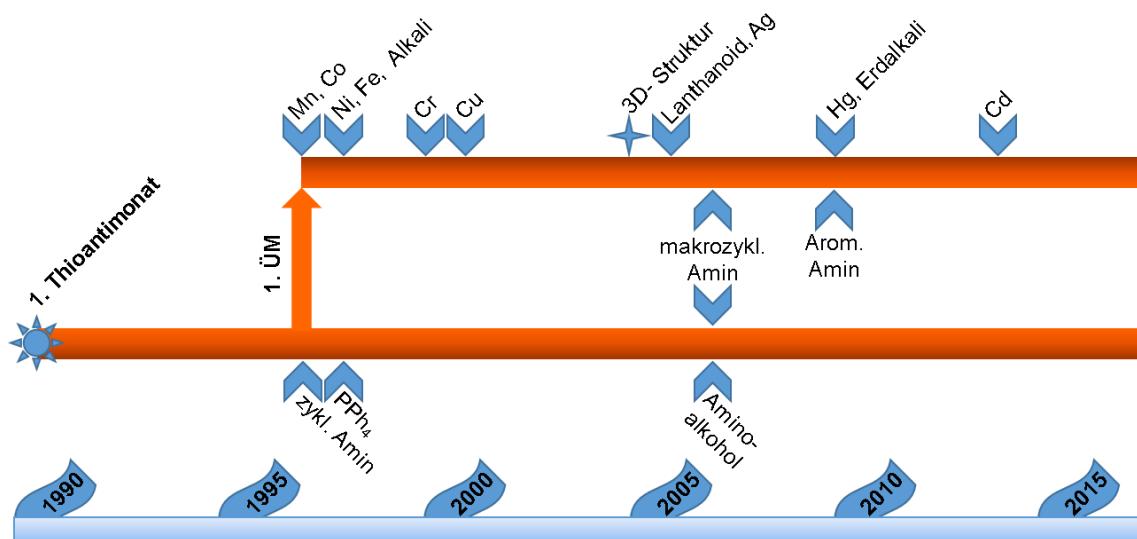
Nachdem von W. C. Röntgen^[46] und M. von Laue^[47] die Grundlagen für röntgenkristallographische Untersuchungen geschaffen wurden, konnte im Jahre 1913 von W. L. Bragg^[48] erstmals die Struktur von Kochsalz bestimmt werden. In den 1970er Jahren wurden von H. Schäfer et al. verschiedene Verbindungen synthetisiert, deren Strukturen erstmals aufgeklärt werden konnten^[49] und ein weiterer Meilenstein war das erste anorganisch-organische Thioantimonat (tma)[Sb_3S_5]^[50,51].

Das folgende Kapitel liefert einen Überblick über die zeitliche Entwicklung der inzwischen knapp 300 anorganisch-organischen Thioantimonate sowie einige Daten bezüglich der Synthesen, Stabilitäten etc.

Als Thioantimonate werden Verbindungen mit Antimon in den Oxidationsstufen +III und +V bezeichnet, wobei Verbindungen mit Sb(III) als „Thioantimonite“ bezeichnet werden müssten.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ereignisse im Verlauf der anorganisch-organischen Thioantimonatchemie ist in Schema 2.1 dargestellt. Ausgehend vom ersten Thioantimonat(III), das 1990 publiziert wurde, wird die Entwicklung der

Thioantimonate beschrieben, in denen protonierte organische Aminmoleküle die negative Ladung kompensieren. 1996 wurde mit der Synthese der ersten übergangsmetallhaltigen (ÜM) anorganisch-organischen Thioantimonate ein neuer Zweig in der Thioantimonatchemie eröffnet. Dieser wird im Anschluss an das Kapitel über Thioantimonate mit organischen Aminen diskutiert. Abschließend werden Thioantimonate(V) sowie gemischt-valente Thioantimonate(III,V) vorgestellt und diskutiert.



Schema 2.1. Darstellung der zeitlichen Entwicklung der anorganisch-organischen Thioantimonate.

2.2.2 Die ersten Thioantimonate mit organischen Kationen

Die Erfolgsgeschichte begann mit der Verbindung (tma)[Sb₃S₅]^[50]. Bei der solvothermalen Synthese wurden Sb₂S₃ und Tetramethylammoniumionen als so genanntes „Templat“ eingesetzt. Die Kationen befinden sich in Kanälen, die durch ein dreidimensionales anorganisches Thioantimonatnetzwerk gebildet werden. In den Folgejahren wurden bei den Solvothermal-synthesen meistens elementares Antimon und Schwefel oder Sb₂S₃ verwendet. Die organischen Amine sollten einerseits als Mineralisatoren und andererseits als Strukturdirigenten fungieren. Neben einfachen organischen Aminen wie Tetramethylamin^[17] und Methylamin^[52] wurden auch bidentate Amine wie Ethylendiamin^[21,30] oder zyklische Amine wie Pyrrolidin^[53] und Piperazin^[17] verwendet. Später erfolgte der Einsatz zyklischer Amine wie Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en^[54] oder zyklischer Amine mit Alkylketten wie 1-(2-Aminoethyl)-piperazin^{[54][55]} und 1,2- und 1,4- Diaminozyklohexan^[56].

Mit $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_2\text{S}_{17.25}]^{[57]}$ konnte die erste Verbindung mit einem Tetraphenylphosphonium-Ion erhalten werden und es folgten weitere Verbindungen mit PPh_4^+ wie $(\text{PPh}_4)_2[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{[58]}$ oder Verbindungen mit einem Persulfid- oder Polysulfidanion^[57,59]. Ausgehend von Methylamin wurden Amine mit längeren Alkylketten wie Propylamin, Butylamin oder Pentylamin eingesetzt^[15]. Bidentate Amine wie 1,2-dap, 1,3-dap^[60], 1,6-dah^[20], 1,8-dao^[19], deen und dmen^[61] sowie das tridentate Amin dien^[60] und das tetradentate Amin tren^[62] wurden ebenfalls verwendet.

Mit $(\text{cyclamH}_2)[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{[14]}$ und $(\text{cyclamH}_2)[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{[63]}$ wurde über die ersten Thioantimonate berichtet, welche ein makrozyklisches Aminmolekül enthalten. Makrozyklische Aminmoleküle sind für die Thioantimonatchemie interessant, da diese sozusagen von Natur aus „Poren“ aufweisen, in die Ionen eingelagert bzw. integriert werden könnten. 2006 wurden mit der dimorphen Verbindung $(1\text{a}-2\text{pH}_2)_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ die ersten Thioantimonate hergestellt, welche ein Aminoalkoholmolekül enthalten^[18]. Die Idee für die Verwendung dieser Moleküle war, dass chirale Moleküle wie Aminoalkohole ihre chirale Information auf die gesamte Verbindung übertragen, sodass nicht-zentrosymmetrische oder sogar chirale Verbindungen gebildet werden. Solche Verbindungen hätten zum Beispiel Potenzial als nicht-lineare optische Materialien^[18]. Bei einem der Polymorphe handelt es sich um eine nicht-zentrosymmetrische Verbindung. Weitere Verbindungen mit Aminoalkoholen sind $[(1\text{a}-3\text{pH})(\text{paH})][\text{Sb}_8\text{S}_{13}]$ und $[(\text{eoah})(\text{eaH})(\text{ma})][\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{[19]}$, die jedoch in zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren.

Eine Erweiterung der Thioantimonatchemie sollte mit der Integration von Übergangsmetallkationen gelingen^[64] und damit die strukturelle Diversität erweitern^[21]. Durch den Einbau von Übergangsmetallkationen sollte die hohe negative Ladung des Thioantimonatanions ausgeglichen oder sogar ladungsneutrale Verbindungen generiert werden können^[65]. Durch den Einbau sollten auch die physikalischen Eigenschaften (z.B. optische und magnetische Eigenschaften) der Verbindungen verändert werden^[66].

2.2.3 Integration von Übergangsmetallen

1996 konnten die Schichtverbindungen $[\text{Mn}_2(\text{ma})_2\text{Sb}_2\text{S}_5]$ und $[\text{Mn}_2(\text{dap})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ ^[64] sowie $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{CoSb}_4\text{S}_8]$ ^[67] als erste anorganisch-organische Thioantimonate mit integrierten Übergangsmetallen synthetisiert werden. In den beiden Manganverbindungen sind die Mn^{2+} -Ionen in das Thioantimonatnetzwerk integriert und es resultiert eine neutrale Schichtverbindung. Später wurden weitere manganhaltige Verbindungen mit der allgemeinen Formel $[\text{Mn}(\text{Amin})_x]\text{Sb}_2\text{S}_5$, $x = 1,2$ ^[9,68-71] hergestellt, die zusammengefasst als $[\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ -Familie bezeichnet und bezüglich unterschiedlicher Eigenschaften untersucht wurden. Neben der thermischen Stabilität und dem Magnetismus wurde besonders der Einfluss der verschiedenen Aminmoleküle auf die Gitterparameter und die Netzwerktopologie untersucht^[69]. In der Verbindung $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{CoSb}_4\text{S}_8]$ ist ein Co^{2+} -Ion in das Netzwerk integriert, das zweite ist das Zentralion des $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplexes, der für Ladungsneutralität sorgt.

In weiteren Arbeiten wurde über Thioantimonate besonders mit Übergangsmetallen der 4. Periode wie Mn, Ni, Co und Fe in Gegenwart von Ethylendiamin und Diethylentriamin berichtet^[24,25,66,72]. Allerdings liegen in den meisten Verbindungen Übergangsmetall-Amin-Komplexe neben Thioantimonatanionen vor. Eine Ausnahme bilden Verbindungen mit dem Mn^{2+} -Kation, welches eine vergleichbare Affinität zu Schwefel und Stickstoff hat und daher oft Bestandteil des Thioantimonatnetzwerkes ist^[73,74]. Um die Bildung eines diskreten Übergangsmetallkomplexes zu verhindern, wurde eine neue Synthesestrategie entwickelt. Mit ausgewählten multidentaten Aminmolekülen werden nicht alle Koordinationsstellen des Übergangsmetallkations abgesättigt, so dass die Möglichkeit der Bildung einer Bindung zwischen dem Übergangsmetallion und Schwefelanionen vorhanden ist^[75]. Mit dem tetridentaten Aminmolekül tren konnten verschiedene Verbindungen mit Ni^{2+} , Co^{2+} und Fe^{2+} synthetisiert werden, welche neutrale Netzwerke mit integriertem Übergangsmetallkation bilden^[27,75,76]. Zu dieser Gruppe von Materialien zählen unter anderem die isostrukturellen Verbindungen $[\text{ÜM}(\text{tren})\text{Sb}_4\text{S}_7]$ ($\text{ÜM} = \text{Mn, Fe, Co, Zn}$)^[27], bei denen durch Wahl des Übergangsmetallions die optische Bandlücke eingestellt werden kann und die Werte zwischen 2.04 eV (Fe) und 3.11 eV (Mn) variieren.

Das Spektrum der bei den Experimenten eingesetzten Aminmoleküle wurde fortwährend erweitert und zusätzlich wurden Mischungen mehrerer Amine

verwendet. Tab. 2.1 bietet eine Übersicht ausgewählter Thioantimonate mit den oben genannten Übergangsmetallen in Kombination mit verschiedenen Aminen, wobei isostrukturelle Verbindungen bzw. die mit ähnlichen Netzwerktopologien farbig markiert sind. Die Tabelle verdeutlicht die Herausforderungen in der Thiometallatchemie. Es sind kaum Zusammenhänge zu erkennen, welche Metallionen in Gegenwart welcher Aminmoleküle zur Bildung isostruktureller Verbindungen führen. Mit *dien* und *en* zum Beispiel konnten je zwei nickelhaltige Verbindungen ($[\text{Ni}(\text{dien})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{dien})_2][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$, sowie $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Sb}_4\text{S}_7]$ und $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Sb}_2\text{S}_4]$) hergestellt werden, zu denen isostrukturelle Verbindungen mit Co und Fe bekannt sind. Die Daten in Tab. 2.1 lassen vermuten, dass Ni^{2+} , Co^{2+} und Fe^{2+} in der Thiometallatchemie ähnlich reagieren. Ein weiterer Blick in die Tabelle zeigt jedoch, dass derartige Rückschlüsse mit Vorsicht gezogen werden sollten. So gibt es vier Verbindungen ($[\text{ÜM}(\text{en})_3][\text{Sb}_{12}\text{S}_{19}]$, $[\text{ÜM}(1,2\text{-dap})_3][\text{Sb}_4\text{S}_7]$, $[\text{ÜM}(\text{phen})_3][\text{Sb}_{18}\text{S}_{29}]$ und $[\text{ÜM}(\text{cyclam})][\text{Sb}_4\text{S}_7]$ $\text{ÜM} = \text{Ni, Co}$), zu denen keine isostrukturellen Eisenverbindungen bekannt sind. Andererseits gibt es eine Reihe isostruktureller tren-haltiger Verbindungen ($\{\text{ÜM}(\text{tren})\}\text{Sb}_4\text{S}_7$, $\text{ÜM} = \text{Mn, Fe, Co, Zn}$), zu denen keine analoge Nickelverbindung bekannt ist.

Zusätzlich wird die besondere Eigenschaft von Mn^{2+} deutlich. Einerseits sind nur wenige Thioantimonate mit Mn^{2+} bekannt, zu denen über isostrukturelle Verbindungen mit anderen Übergangsmetallen berichtet wurde, und andererseits sticht die $[\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ -Familie besonders hervor. Mangan ist das einzige Übergangsmetall, das eine derartige Vielzahl pseudo-isostruktureller Verbindungen mit unterschiedlichsten Aminen bildet. Ergänzend verdeutlicht die Tabelle das abweichende Koordinationsverhalten von Mn^{2+} , da nur sehr wenige Verbindungen mit diskreten $[\text{Mn}(\text{Amin})_x]^{2+}$ -Komplexen bekannt sind. In den meisten Materialien ist Mn^{2+} in das Netzwerk integriert.

Tab. 2.1 Übersicht über Thioantimonatverbindungen mit den Übergangsmetallen Mn, Ni, Co und Fe, geordnet nach der Zahl von Verbindungen mit dem entsprechenden Amin. Isostrukturelle Verbindungen (bzw. mit ähnlichen Netzwerktopologien) sind farbig (und kursiv) markiert.

| | Mn | Ni | Co | Fe |
|-----------------|---|--|--|--|
| tren | $[\text{Mn}(\text{tren})\text{Sb}_4\text{S}_7]^{[27]}$ $[\text{Mn}_4(\text{tren})_4\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{12}]^{[77]}$ $[\text{Mn}_2(\text{tren})_2\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[65]}$ $[\text{Mn}_2(\text{tren})_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]^{[65]}$ $[\text{Mn}(\text{tren})\text{Sb}_2\text{S}_4] \text{ I, II}^{[78]}$ | $[\text{Ni}(\text{tren})\text{Sb}_2\text{S}_4]^{[76]}$ $[\text{Ni}(\text{tren})\text{Sb}_4\text{S}_7]^{[23]}$ | $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_4\text{S}_7]^{[27]}$ $[\text{Co}_2(\text{tren})_2\text{Sb}_4\text{S}_8]^{[75]}$ $[\text{Co}_2(\text{tren})_2\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[75]}$ $[\text{Co}(\text{tren})\text{Sb}_2\text{S}_4]^{[76]}$ $[\text{Co}_2(\text{tren})_2\text{CoSb}_2\text{S}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[74]}$ | $[\text{Fe}(\text{tren})\text{Sb}_4\text{S}_7]^{[27]}$ $[\text{Fe}(\text{tren})\text{FeSb}_4\text{S}_4]^{[79]}$ |
| dien | $[\text{Mn}(\text{dien})_2]\text{[Sb}_4\text{S}_7] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}^{[22]}$ $[\text{Mn}(\text{dien})\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[69]}$ $(\text{dienH}_3)[(\text{dienH})\text{MnSb}_8\text{S}_{15}] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[80]}$ | $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{[Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[13]}$ $[\text{Ni}(\text{dien})_2]\text{[Sb}_6\text{S}_{10}] \cdot x \text{ H}_2\text{O} (x \approx 0.45)^{[81]}$ $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{[Sb}_4\text{S}_8]^{[66]}$ $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{[Sb}_{22}\text{S}_{42}] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}^{[82]}$ $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{[Sb}_{12}\text{S}_{21}] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[13]}$ $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{[Sb}_3\text{S}_6]_2^{[83]}$ | $[\text{Co}(\text{dien})_2]\text{[Sb}_4\text{S}_7] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}^{[23]}$ $[\text{Co}(\text{dien})_2]\text{[Sb}_6\text{S}_{10}] \cdot x \text{ H}_2\text{O} (x \approx 0.45)^{[81]}$ $[\text{Co}(\text{dien})_2]_4\text{[CoSb}_6\text{S}_{14}]^{[84]}$ | $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{[Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[23]}$ $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{[Sb}_6\text{S}_{10}] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}^{[72]}$ $[\text{Fe}(\text{dien})_2]\text{FeSb}_4\text{S}_{10}]^{[79]}$ |
| en | $[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[24]}$ $[\text{Mn}_2(\text{en})\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[85]}$ $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{[Sb}_2\text{S}_5]^{[86]}$ | $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[25]}$ $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{[Sb}_2\text{S}_4]^{[25]}$ $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{[Sb}_{12}\text{S}_{19}]^{[81]}$ | $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[16]}$ $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{[Sb}_2\text{S}_4]^{[25]}$ $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{[Sb}_{12}\text{S}_{19}]^{[87]}$ $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{[CoSb}_4\text{S}_8]^{[67]}$ | $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[25]}$ $[\text{Fe}(\text{en})_3]_2\text{[Sb}_4\text{S}_8]^{[88]}$ $[\text{Fe}(\text{en})_3]_2\text{[Sb}_2\text{S}_5] \cdot 0.55 \text{ H}_2\text{O}^{[88]}$ |
| dap | $[\text{Mn}_2(\text{dap})\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[64]}$ $[\text{Mn}(1,3\text{-dap})_3]_2\text{[Sb}_4\text{S}_8] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}^{[89]}$ | $[\text{Ni}(1,2\text{-dap})_3]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[61,90]}$ | $[\text{Co}(1,2\text{-dap})_3]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[90]}$ | |
| trien | $[\text{Mn}(\text{trien})]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[23]}$ $[\text{Mn}_3(\text{trien})\text{Sb}_2\text{S}_6]^{[91]}$ | | | |
| phen | $[\text{Mn}_2(\text{phen})\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[9]}$ | $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{[Sb}_{18}\text{S}_{29}]^{[10]}$ | $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2\text{[Sb}_{18}\text{S}_{29}]^{[92]}$ $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{[Sb}_4\text{S}_5(\text{S}_4)_2]^{[92]}$ | |
| aepa | | $[\text{Ni}(\text{aepa})_2]_3\text{[Sb}_6\text{S}_{12}]^{[4]}$ $[\text{Ni}(\text{aepa})_2]_6\text{[Sb}_3\text{S}_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}^{[4]}$ $[\text{Ni}(\text{aepa})_2]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[4]}$ | | |
| cyclam | | $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[14]}$ | $[\text{Co}(\text{cyclam})]_x(\text{cyclam})_{1-x}\text{[Sb}_4\text{S}_7] (0.08 \leq x \leq 0.74)^{[14]}$ | |
| 1,2-dach | $[\text{Mn}(1,2\text{-dach})_2\text{SbS}_3\text{H}]^{[93]}$ | | | $[\text{Fe}(1,2\text{-dach})_2\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{[94]}$ |
| sonstige | $[\text{Mn}_2(\text{ma})_2\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[64]}$ $[\text{Mn}_2(\text{ea})_2\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[68]}$ $[\text{Mn}_2(\text{dape})\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[70]}$ $[\text{Mn}_2(\text{api})\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[71]}$ $[\text{Mn}(\text{tepa})\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{[6]}$ $[\text{Mn}(\text{N-methyl-1,3-dap})\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[69]}$ | $[\text{Ni}(\text{dien})(\text{tren})]\text{[Sb}_4\text{S}_7]^{[23]}$ $[\text{Ni}(\text{tren})_2]_2\text{[Ni}(\text{tren})(\text{en})]\text{[Sb}_4\text{S}_8]_2 \cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}^{[95]}$ $[\text{Ni}(\text{en})(\text{tren})]_4\text{[Sb}_{14}\text{S}_{25}]^{[5]}$ | | |

Trotz der großen strukturellen Vielfalt kristallisieren die Thioantimonate überwiegend als Ketten- bzw. Schichtverbindungen, deren Dimensionalität teilweise durch sekundäre Sb-S-Bindungen erweitert wird. $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Sb}_{12}\text{S}_{19}]^{[87]}$ stellt das erste Thioantimonat mit einem “echten” dreidimensionalen Netzwerk dar. Eine Strategie „poröse“ Verbindungen zu synthetisieren basiert auf zweizähnigen Aminmolekülen wie 1,6-Diaminohexan, welche Thioantimonatschichtanionen wie Säulen verbinden sollten^[20]. In der Struktur von $[\text{Fe}(1,2\text{-dach})_2][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{[94]}$ verknüpfen koordinativ ungesättigte $[\text{Fe}(1,2\text{-dach})_2]^{2+}$ -Komplexe die $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ -Schichten, so dass Kanäle entlang [100] und [001] generiert werden^[94].

Neben der erfolgreichen Integration der Übergangsmetallkationen in die Thioantimonatnetzwerke stellt die Größe der Übergangsmetallkomplexe einen synthetischen Vorteil dar. Ist der Übergangsmetallkomplex nicht in das anionische Netzwerk integriert, werden oft Thioantimonatstrukturen mit großen Ringen oder Hohlräumen gebildet^[10,13,74,82,92].

Zusätzlich zu den im vorigen Kapitel erwähnten cyclamhaltigen Verbindungen ((cyclamH₂)[Sb₄S₇] und (cyclamH₂)[Sb₆S₁₀]) konnten mit Co²⁺ und Ni²⁺ die pseudo-isostrukturellen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{cyclam})][\text{Sb}_4\text{S}_7]$ und $[\text{Co}(\text{cyclam})]_x(\text{cyclamH}_2)_{1-x}[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ ($0.08 \leq x \leq 0.74$) synthetisiert werden^[14]. Das Besondere ist, dass die zweite Verbindung protonierte, unkoordinierte Aminmoleküle enthält und dass auch in Abwesenheit eines Übergangsmetallions eine identische Netzwerktopologie vorliegt wie in ((cyclamH₂)[Sb₄S₇])^[14].

Die Synthese des ersten Thioantimonats mit einem aromatischen Aminmolekül gelang 2009. Bei der Verbindung handelt es sich um $[\text{Mn}_2(\text{phen})\text{Sb}_2\text{S}_5]^{[9]}$, welches aufgrund seiner Zusammensetzung und Struktur der $[\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ -Familie zugeordnet werden kann. Erst drei Jahre später folgte mit $[\text{Ni}(\text{phen})_3]_2[\text{Sb}_{18}\text{S}_{29}]$ eine weitere Verbindung mit aromatischem Aminmolekül. Um die Komplexkationen befindet sich ein dreidimensionales Sb-S-Netzwerk^[10]. Zusätzlich konnten die isostrukturelle Verbindung $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[\text{Sb}_{18}\text{S}_{29}]$ sowie $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Sb}_4\text{S}_5(\text{S}_4)_2]$ synthetisiert werden^[92]. Das zyklische Thioantimonatanion der zuletzt genannten Verbindung besteht aus einem Sb₈S₈-Heteroring, an dessen Kanten zwei Sb₂S₂-Heteroringe lokalisiert sind sowie vier Sb₂S₅-Ringe, in denen Disulfidanionen an die Sb(III)-Atome gebunden sind.

Bei der Verwendung von Cr, welches meist als Cr(III) vorliegt, werden isolierte Moleküle gebildet. Diese bestehen aus ungesättigten $[\text{Cr}(\text{Amin})]^{3+}$ -Komplexen, deren Koordinationssphäre durch zweizähnig koordinierende $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Pyramiden abgesättigt ist^[93,96]. Eine Ausnahme stellt $[\text{Cr}(\text{tren})\text{Sb}_4\text{S}_7]$ ^[28] dar, in der Chrom überraschenderweise als Chrom(II) vorliegt und in einer Kettenstruktur integriert ist. Mit der Verbindung $(\text{enH}_2)_{0.5}[\text{Cu}_2\text{SbS}_3]$ wurde 2000 das erste kupferhaltige Thioantimonat publiziert, welches Teil einer Reihe von Thioantimonaten mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{AminH}_2)_{0.5}[\text{Cu}_2\text{SbS}_3]$ (Amin = en,^[97] 1,3-dap, 1,4-dab,^[98] 1,6-dah, dien, aep^[99]) ist. Zusätzlich wurde über die Schichtverbindungen $(\text{dienH})[\text{Cu}_3\text{Sb}_2\text{S}_5]$ und $(\text{trienH}_2)_{0.5}[\text{Cu}_3\text{Sb}_2\text{S}_5]$ berichtet^[99]. In der Struktur von $[\text{pipH}_2]_{0.5}[\text{CuSb}_6\text{S}_{10}]$ ^[100] werden die $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ -Schichten über $[\text{CuS}_4]$ -Tetraeder zu einem dreidimensionalem Netzwerk verknüpft. Da Kupfer eine ausgeprägte Chalkophilie aufweist, werden anionische Cu-Sb-S-Netzwerke gebildet, deren Ladung durch protonierte Amine ausgeglichen wird. Analog verhält sich Silber, welches in den Thioantimonaten $(\text{trienH}_2)[\text{Ag}_5\text{Sb}_3\text{S}_8]$ ^[101], $(\text{enH})_2[\text{Ag}_5\text{Sb}_3\text{S}_8]$ und $(1,4\text{-dabH}_2)[\text{Ag}_3\text{Sb}_3\text{S}_7]$ ^[102] in das anorganische Netzwerk integriert ist.

Das erste Zn-haltige Thioantimonat wurde 2004 publiziert. In Kombination mit den tetridentaten Aminen tren und trien bildeten sich ungesättigte $[\text{Zn}(\text{Amin})]^{2+}$ -Komplexe, die in die anorganischen Netzwerke integriert sind^[23,27,73].

Nur kurze Zeit nach der Publikation des Zn-haltigen Thioantimonates wurde über die ersten quecksilberhaltigen Thioantimonate^[103] berichtet: $(\text{dmaH})_2[\text{HgSb}_8\text{S}_{14}]$ (1D), $((\text{enH}_2)_{0.5}[\text{HgSbS}_3], (\text{trienH}_2)_{0.5}[\text{HgSbS}_3]$ und $(1,2\text{-dapH})[\text{HgSbS}_3]$) (2D)^[103]. Zusätzlich wurde erstmals ein Thioantimonat synthetisiert, welches zwei verschiedene Übergangsmetallionen enthält. Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{en})_3]_{0.5}[\text{HgSbS}_3]$ ^[103] bildete den Anfang einer Reihe von ketten- und schichtartigen Thioantimonaten, in denen Quecksilber kombiniert mit Übergangsmetallen wie Ni, Mn, Co und Fe vorliegt^[7,11,103,104]. Die Übergangsmetallkationen der Gruppen 7-10 liegen koordinativ gesättigt neben Thioantimonatanionen, in denen das Quecksilber in das Netzwerk integriert ist, vor. Ein weiteres Beispiel dieser Gruppe von Verbindungen stellt $\{[\text{Mn}(\text{phen})]_2\text{HgSb}_2\text{S}_6\}$ ^[11] dar, welches ein aromatisches Molekül enthält.

Die Schichtverbindung $(1,4\text{-dabH}_2)[\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{S}_6]$ ^[105] schloss 2013 die Lücke der Thioantimonate mit Übergangsmetallen der zwölften Gruppe im Periodensystem.

2.2.4 Integration weiterer Metalle

Neben den zahlreichen anorganisch-organischen Thioantimonaten mit Übergangsmetallen wurden zwei Verbindungen dargestellt, die Alkali- bzw. Erdalkalimetalle enthalten. In $(\text{maH})_{1.03}\text{K}_{2.97}[\text{Sb}_{12}\text{S}_{20}] \cdot 1.34 \text{ H}_2\text{O}$ ^[106] befinden sich die maH^+ - und K^+ -Kationen zwischen den $[\text{Sb}_{12}\text{S}_{20}]^{4-}$ -Schichten. Das einzige Thioantimonat, welches einen Hauptgruppenmetall-Komplex enthält, stellt $[\text{Mg}(\text{en})_3][\text{Sb}_4\text{S}_7]$ dar^[26]. Eine größere Zahl von Thioantimonaten enthalten Hauptgruppenelemente wie Indium, Germanium, Gallium oder Zinn. Da dies eine eigene Materialklasse darstellt, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

2.2.5 Integration von Lanthanoiden

Lanthanoid-Chalkogenide sind besonders interessant, da sie viel versprechende Thermo- und Elektrolumineszenz-, sowie nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen^[107-109]. Die Integration von Lanthanoiden in das Netzwerk erweitert die strukturelle Vielfalt der Thioantimonate, da diese ein zu den Übergangsmetallen völlig unterschiedliches Koordinationsverhalten aufweisen und deutlich größere Ionenradien haben. Das erste Lanthanoidhaltige Thioantimonat(III), $[\text{La}(\text{dien})_2(\mu_4\text{-Sb}_2\text{S}_5)(\mu_3\text{-SO}_4)]$ ^[110] konnte 2010 in unserem Arbeitskreis hergestellt werden. Das $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ -Anion agiert als tetridentater verbrückender Ligand und das Sulfatanion als tridentater verbrückender Ligand zwischen benachbarten La^{3+} -Ionen, was zur Bildung einer Kette führt. In der Struktur von $[\text{Eu}(\text{dien})_2\text{SbS}_3]$ ^[111] agiert das SbS_3^{3-} -Anion bidentat. In der Verbindung $\{[\text{Eu}(\text{dien})_2]_2(\mu_4\text{-Sb}_2\text{S}_5)\}\text{Cl}_2$ ^[111] wird die tetridentate $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ -Einheit beobachtet. In der Kettenverbindung $[\text{Sm}_4(\text{tepa})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^3\text{-Sb}_3\text{S}_7)_2(\mu\text{-Sb}_2\text{S}_4)]$ ^[112] liegen ebenfalls verbrückende Liganden vor, die $[\text{Sb}_3\text{S}_7]$ -Einheit wirkt pentadentat, die $[\text{Sb}_2\text{S}_4]$ -Einheit bidentat verbrückend.

2.3 Thioantimonate(V)

Neben den Thioantimonaten(III) sind diverse anorganisch-organische Thioantimonate(V) beschrieben worden. In Tab. 2.2 ist eine Übersicht der Thioantimonate(V) gegeben.

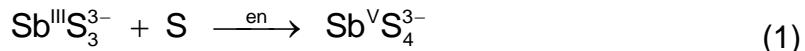
Tab. 2.2: Übersicht der Übergangsmetallhaltigen Thioantimonate(V).

| Verbindung | [SbS ₄] ³⁻ | Bemerkungen |
|---|-----------------------------------|---------------------|
| [Cr(en)] ₃ [SbS ₄] ^[113] | Diskretes Anion | |
| [Cr(en) ₃][SbS ₄] ₂ · H ₂ O ^[114] | Diskretes Anion | |
| [Ni(en) ₃] ₂ [SbS ₄](NO ₃) ^[115] | Diskretes Anion | Doppelsalz |
| [Ni(dien) ₂] ₃ [SbS ₄] ₂ ^[116] | Diskretes Anion | |
| (paH)[Ni(SbS ₄)(tren)] ^[117] | Bidentater Ligand | Chelatbildung |
| [Ni(en) ₃](enH)][SbS ₄] ^[118] | Diskretes Anion | |
| [Ni(dach) ₃] ₃ [SbS ₄] ₂ · 4 H ₂ O ^[119] | Diskretes Anion | Isostrukturell Co |
| {Mn(tren)(trenH)(SbS ₄)} ^[120] | Einzhäigner Ligand | |
| [Mn(1,2-dach) ₃] ₂ [Mn(dach) ₂ (SbS ₄) ₂] · 6 H ₂ O ^[120] | Einzhäigner Ligand | |
| [Mn(dien) ₂][Mn(dien)(SbS ₄)] ₂ ^[121] | Bidentater Ligand | verbrückt zu Ketten |
| [Co(dien) ₂][Co(tren)(SbS ₄)] ₂ · 4 H ₂ O ^[119] | Einzhäigner Ligand | |
| [Co(dien) ₂][Co(tren)(SbS ₄)] ₂ · 0.5 H ₂ O ^[122] | Einzhäigner Ligand | |
| [Co(en) ₃][SbS ₄] ^[123] | Diskretes Anion | Dimorph |
| (H ₃ O)[Co(phen) ₃][SbS ₄] · 9 H ₂ O ^[92] | Diskretes Anion | Wassercluster |
| [Co(dach) ₃] ₃ [SbS ₄] ₂ · 4 H ₂ O ^[119] | Diskretes Anion | Isostrukturell Ni |

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die strukturelle Vielfalt der Thioantimonate(III) bei Thioantimonaten(V) nicht beobachtet wird. Das [SbS₄]³⁻-Anion liegt in den Strukturen diskret vor oder agiert als mono- oder bidentater Ligand. Analog zu den Sb(III)-Verbindungen ist das Anion in Verbindungen mit Nickel- und Kobaltkomplexen diskret (Ausnahme: Verbindungen mit dem tetridentaten Liganden tren), während es in den manganhaltigen Verbindungen über ein oder zwei Schwefelanionen mit Mn²⁺ verknüpft ist (unabhängig von der Art des Amins).

Der Vergleich der Strukturen mit Sb(III) und Sb(V) belegt den Einfluss des freien Elektronenpaares von Sb(III), welches für die enorme strukturelle Vielfalt der Thioantimonate(III) verantwortlich ist. Offensichtlich hat das [SbS₄]³⁻-Anion eine

deutlich geringere Tendenz zu kondensieren. Die Annahme, dass ein Schwefelüberschuss gemäß Gleichung 1 die Bildung von Sb(V) fördert [86]



kann ziemlich sicher durch eine Analyse der Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

Bei Einbeziehung von Lanthanoidhaltigen Verbindungen wird die Zahl an Thioantimonaten(V) deutlich größer (Tab. 2.3). Bei diesen Verbindungen liegt fast ausschließlich Sb(V) vor.

Tab. 2.3: Übersicht der *Ln*-haltigen Thioantimonate(V) mit Einteilung der Verbindungen in verschiedene Klassen.

| | Klasse I, KZ 9; Kettenverbindung | Klasse II, KZ 8; neutrales Molekül / diskretes Anion |
|---|--|---|
| En | $[\text{Sm}(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-SbS}_4)]^{[124]}$ $[\text{La}(\text{en})_3(\mu_3\text{-SbS}_4)]^{[107]}$ $[\text{Nd}(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-SbS}_4)]^{[107]}$ $[\text{Pr}(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-SbS}_4)]^{[125]}$ | $[\text{Sm}(\text{en})_4][\text{SbS}_4] \cdot 0.5 \text{ en}^{[124]}$ Diskretes Anion $[\text{Eu}(\text{en})_4][\text{SbS}_4] \cdot 0.5 \text{ en}^{[107]}$ $[\text{Dy}(\text{en})_4][\text{SbS}_4] \cdot 0.5 \text{ en}^{[107]}$ $[\text{Yb}(\text{en})_4][\text{SbS}_4] \cdot 0.5 \text{ en}^{[107]}$ $[\text{Gd}(\text{en})_4][\text{SbS}_4] \cdot 0.5 \text{ en}^{[125]}$ $[\text{Y}(\text{en})_4][\text{SbS}_4] \cdot 0.5 \text{ en}^{[126]}$ $[\text{Tm}(\text{en})_4][\text{SbS}_4] \cdot 0.5 \text{ en}^{[126]}$ $[\text{Ho}(\text{en})_4][\text{SbS}_4] \cdot 0.5 \text{ en}^{[127]}$ |
| Dien | $[\text{La}(\text{dien})_2(\mu_3\text{-SbS}_4)]^{[128]}$ $[\text{Ce}(\text{dien})_2(\mu_3\text{-SbS}_4)]^{[110,128]}$ $[\text{Pr}(\text{dien})_2(\mu_3\text{-SbS}_4)]^{[108]}$ $[\text{Nd}(\text{dien})_2(\mu_3\text{-SbS}_4)]^{[108]}$ $[\text{Sm}(\text{dien})_2(\mu_3\text{-SbS}_4)]^{[108]}$ | $[\text{Eu}(\text{dien})_2(\eta^2\text{-SbS}_4)]^{[108]}$ neutral $[\text{Dy}(\text{dien})_2(\eta^2\text{-SbS}_4)]^{[108]}$ |
| Trien | | $[\text{Eu}(\text{trien})_2][\text{SbS}_4]^{[129]}$ Diskretes Anion $[\text{Gd}(\text{trien})_2][\text{SbS}_4]^{[129]}$ $[\text{Er}(\text{trien})_2][\text{SbS}_4]^{[129]}$ |
| En/trien | $[\text{La}(\text{en})(\text{trien})(\mu_3\text{-SbS}_4)]^{[130]}$ | $[\text{Sm}(\text{en})(\text{trien})(\text{SbS}_4)]^{[131]}$ neutral $[\text{Eu}(\text{en})(\text{trien})(\text{SbS}_4)]^{[131]}$ $[\text{Gd}(\text{en})(\text{trien})(\text{SbS}_4)]^{[131]}$ $[\text{Ho}(\text{en})(\text{trien})(\text{SbS}_4)]^{[127]}$ $[\text{Y}(\text{en})(\text{trien})(\text{SbS}_4)]^{[127]}$ |
| $[\text{Gd}_2(\text{tepa})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\mu_2\text{-SbS}_4)]\text{Cl} \cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}^{[129]}$ * | | |

* Die Verbindung lässt sich keiner Klasse zuordnen.

Die Verbindungen lassen sich in zwei Klassen einteilen. In der einen Klasse sind die Metallkationen neunfach und in der anderen Klasse achtfach koordiniert. Dieser Unterschied kann mit der Lanthanoiden-Kontraktion erklärt werden^[108], wobei Samarium an der Grenze liegt und Verbindungen beider Klassen bilden kann. In Gegenwart von zwei- oder vierzähligen Liganden wie en oder trien kann durch vier bzw. zwei dieser Liganden die Koordinationssphäre der Lanthanoidkationen vollständig abgesättigt werden. Bei den schweren Seltenen Erden wird ein positiv geladener Komplex gebildet, dessen Ladung durch das $[\text{SbS}_4]^{3-}$ -Anion kompensiert wird. Bei den Lanthanoiden, die eine neunfache Koordination bevorzugen, ist eine vollständige Absättigung allein durch diese Liganden nicht möglich. In den Strukturen der Verbindungen der Klasse I wirkt das Anion verbrückend und es wird zum Beispiel bei Anwesenheit von en ein Ligand weniger gebunden (d.h. nur drei en Moleküle anstelle der möglichen vier). Dabei spielen die Stabilitätskonstanten der Komplexe eine Rolle, welche in der Literatur für $[\text{Ln}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe aufgeführt sind^[107]. Die Stabilität der $[\text{Ln}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe und damit auch die Konkurrenz des Liganden gegenüber der Thioantimonateinheit nimmt in der Periode zu und es bilden sich reine $[\text{Ln}(\text{Amin})_x]^{3+}$ -Komplexe. Wird aber das dreizähnige Aminmolekül dien eingesetzt, kann keine achtfache Koordination erreicht werden, so dass nur zwei Aminmoleküle und eine bidentate Thioantimonateinheit koordinieren. Die einzige Verbindung, die sich nicht einer der beiden Klassen zuordnen lässt, stellt $\{[\text{Gd}_2(\text{tepa})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\mu_2\text{-SbS}_4)]\text{Cl} \cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}$ dar^[129]. In der Struktur wird das $\{[\text{Gd}_2(\text{tepa})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\mu_2\text{-SbS}_4)]^+$ -Kation aus zwei $[\text{Gd}(\text{tepa})]$ -Einheiten gebildet, die über zwei OH-Gruppen verbrückt sind, so dass $[\text{Gd}_2(\text{tepa})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{4+}$ -Kationen vorhanden sind, welche über bidentate SbS_4^{3-} -Anionen verbrückt sind.

2.4 Gemischt-valente Thioantimonate

Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{[132]}$ enthält das erste gemischt-valente Thioantimonat(III/V). Drei eckenverknüpfte $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3]$ -Pyramiden bilden eine $[\text{Sb}_3\text{S}_7]$ -Einheit, welche über eine Ecke mit dem $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4]$ -Tetraeder verknüpft ist. Durch weitere Eckenverknüpfung wird das kettenförmige $[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{4-}$ -Anion gebildet. Weitere gemischt-valente Verbindungen sind das isostrukturelle Thioantimonat $[\text{Co}(\text{dien})_2]_2[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{[84,104]}$, sowie $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2[\text{MnSb}_2\text{S}_7]^{[133]}$. Das Anion enthält ein MnS_4 -Tetraeder, welches über Kanten mit einer $[\text{SbS}_3]$ -Pyramide und einem $[\text{SbS}_4]$ -

Tetraeder verknüpft ist. In $[\text{Mn}(\text{trien})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{tren})][\text{Sb}_3\text{S}_{12}] \cdot \text{H}_3\text{O}^{[80]}$ liegen $\{[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_8\}$ -Ketten, $[\text{Mn}(\text{trien})(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplexe und $[\text{SbS}_4]^{3-}$ -Anionen vor.

Gemischt-valente Thioantimonate sind auch mit Lanthanoidkationen bekannt. Zu diesen gehören die isostrukturellen Verbindungen $\{[\text{Ln}(\text{trien})]_2(\mu_2\text{-Sb}^{\text{III}}\text{S}_3)(\mu_2\text{-OH})_2\}[\text{Ln}(\text{trien})]_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4)_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ln} = \text{Y, Eu, Er}$)^[129], sowie $[\text{Eu}_2(\text{tepa})_2(\mu\text{-Sb}^{\text{III}}\text{S}_3)(\mu\text{-OH})_2][\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4](\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[112]. In den ersten drei Verbindungen liegen $\{[\text{Ln}(\text{trien})]_2(\mu_2\text{-Sb}^{\text{III}}\text{S}_3)(\mu_2\text{-OH})\}^{2+}$ -Kationen, heterometallische $\{[\text{Ln}(\text{trien})]_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4)_2\}^{2-}$ -Anionen und Chloridionen vor. $[\text{Eu}_2(\text{tepa})_2(\mu\text{-Sb}^{\text{III}}\text{S}_3)(\mu\text{-OH})_2][\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4](\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird aus zwei $[\text{Eu}_2(\text{tepa})_2(\mu\text{-Sb}^{\text{III}}\text{S}_3)(\mu\text{-OH})]^{2+}$ -Kationen, in denen die $[\text{SbS}_3]$ -Einheit dreizähnig verbrückend wirkt, sowie einem $[\text{SbS}_4]^{3-}$ -Anion und einem Hydroxidion gebildet.

2.5 Entwicklungen der Synthese von Thioantimonaten

Anorganische Thioantimonate werden im Wesentlichen durch Hochtemperatursynthesen dargestellt. Diese Methode ist zur Darstellung anorganisch-organischer Thioantimonate nicht geeignet. Als beste Präparationsmethode für solche Hybridverbindungen hat sich die Solvothermalsynthese herausgestellt^[134]. Solvothermale Synthesen sind komplex und die Produktbildung wird von vielen Parametern wie Temperatur, Druck, p-Wert, Konzentrationen, Viskosität etc. beeinflusst.

Bei der solvothermalen Synthese von Thiometallaten generieren Aminmoleküle im wässrigen Medium pH-Werte $\gg 7$. Elementarer Schwefel bildet bei diesen Bedingungen u. A. Polysulfide, welche die Metalle in Lösung bringen. Da die molekularen Einheiten in den Reaktionsmischungen nicht bekannt sind, ist eine rationale Syntheseplanung nicht möglich.

Ein Beispiel für die Problematik stellen die isostrukturellen Verbindungen $[\text{ÜM}(\text{tren})\text{Sb}_4\text{S}_7]$ ($\text{ÜM} = \text{Mn, Fe, Co, Zn}$)^[27] dar. Für die Bildung der Verbindungen sind verschiedene Eduktverhältnisse, unterschiedliche Konzentrationen an Lösungsmitteln, verschiedene Reaktionszeiten und –temperaturen notwendig^[27]. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktbildung wird mit den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{en})_3]_2[\text{Sb}_2\text{S}_5] \cdot 0.55 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{en})_3]_2[\text{Sb}_4\text{S}_8]$ deutlich^[88]. Eine Temperaturerhöhung um 35 K bei identischen Reaktionsbedingungen führt zur Kristallisation der zweiten Verbindung.

Verschiedene methodische Ansätze wurden verfolgt, um die Produktbildung zu kontrollieren. Bei der Synthese von $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ wurde MnSb_2S_4 als Ausgangsverbindung verwendet^[22]. Zusätzlich wurden auch Übergangsmetallkomplexe als Precursoren eingesetzt und durch Kombination der Komplexe mit einem weiteren Amin konnten die Verbindungen $(\text{paH})[\text{NiSbS}_4(\text{tren})]$ ^[135] und $[\text{Ni}(\text{en})(\text{tren})]_4[\text{Sb}_{14}\text{S}_{25}]$ ^[5] synthetisiert werden.

Durch thermischen Abbau konnte $\{[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ aus $\{[\text{Mn}(\text{tren})]_2\text{Sb}_2\text{S}_5\}$ dargestellt werden^[65]. Allerdings ist oft der erste Schritt des thermischen Abbaus der Verlust von vorhandenem Kristallwasser, gefolgt von der Zersetzung des organischen Teils. Bei den Verbindungen $(\text{AminH})_2[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ (Amin = 1,4-dab, pa, ipa, ba, pea) konnte festgestellt werden, dass die thermische Stabilität mit wachsender Größe des Aminmoleküls abnimmt^[15].

Ionische Flüssigkeiten weisen einen extrem niedrigen Dampfdruck^[136] und eine erhebliche thermische Stabilität^[136] auf. Bei ionischen Flüssigkeiten wirkt das organische Kation als Strukturdirigent und kann in das Thiometallat integriert werden. Chalkogenidometallate konnten seit 2011^[137] über die Ionothermalsynthese dargestellt werden,^[138] allerdings scheint diese Methode für die Darstellung von Thioantimonaten ungeeignet zu sein.

Es gibt auch Berichte über den Einsatz von Surfaktanten wie Polyethylenglycol-400 (PEG-400) oder Oktylamin. Mit diesen konnten Verbindungen wie $[\text{Mn}(\text{tepa})\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ ^[6] und $(\text{dma})[\text{Sb}_4\text{S}_5(\text{S}_3)]$ ^[8] synthetisiert werden, jedoch steckt diese Methode als Strategie zur Darstellung von Thioantimonaten noch in den Kinderschuhen.

3 Experimentalteil

3.1 Untersuchungsmethoden

Die vollständige Charakterisierung eines erhaltenen Produktes erfolgt mit einer Reihe von Untersuchungsmethoden. Neben der Röntgenpulverdiffraktometrie ist vor allem bei unbekannten Verbindungen die Einkristallstrukturanalyse von großer Bedeutung. Ergänzend werden die Materialien mit thermischen Analyseverfahren, IR- und UV/Vis Spektroskopie sowie Elementaranalyse, Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Magnetmessungen charakterisiert. Diese analytischen Methoden sind in der anorganischen Chemie etabliert und sollen daher nicht näher beschrieben werden. Die verwendeten Geräte sind in Tab. 3.1, Kapitel 3.3 aufgeführt.

Zusätzlich zu den oben genannten Untersuchungen wurden für eine bestimmte Fragestellung im Rahmen einer Publikation qualitative Nachweise auf Schwefel-Spezies durchgeführt.

3.2 Synthesemethoden

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Thioantimonate wurden unter solvothermalen Bedingungen hergestellt. Als Reaktionsgefäße dienten Kulturröhrchen aus Glas mit einem inneren Volumen von ca. 11 mL. Die Gläschchen wurden mit einer PBT-Schraubkappe mit Teflon beschichteter Gummidichtung verschlossen. Die Gläschchen zeigen gegenüber den in vorangegangenen Arbeiten verwendeten Teflonbehältern eine geringere Haltbarkeit. Zum einen sind sie nur bis zu Temperaturen von maximal 170 °C - bei Verwenden von Wasser als Lösungsmittel mit einem Volumen von höchstens 2 mL - verwendbar, da sowohl die Gläser als auch die Deckel bei hohen Temperaturen bersten können, zum anderen werden die Gläser durch das basische Reaktionsmedium angegriffen, was durch die Reaktionstemperatur verstärkt wird. Jedoch haben Glasröhrchen den großen Vorteil, dass während der Synthesen eine Sichtkontrolle möglich ist. Im Gegensatz zu Teflon haben sie keine poröse Oberfläche, in denen kleine Moleküle eingelagert werden können.

Die ersten Synthesen wurden mit elementaren Edukten durchgeführt, später wurden wasserlösliche Metallsalze bzw. Komplexe sowie $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ und Na_3SbS_3 verwendet. Die Synthesetemperaturen variierten in einem Bereich von 80 °C bis

170 °C, die Zeiten von wenigen Minuten bis mehrere Wochen. Die Edukte wurden in verschiedenen Mengen und Verhältnissen eingesetzt, bei den Synthesen mit „Hilfsaminen“ wurden verschiedene Amine sowie Konzentrationen getestet.

Zusätzlich zur oben beschriebenen so genannten statischen solvothermalen Synthesen können diese auch unter dynamischen Bedingungen durchgeführt werden, indem die Reaktionsmischung während des Temperns kontinuierlich gerührt wird. Auf diese Weise können die Reaktionszeiten verkürzt werden, jedoch werden polykristalline Pulver erhalten. Daher eignet sich die dynamische Synthese nur zur Darstellung einer Verbindung, wenn diese phasenrein entsteht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Versuche mit dynamischen Synthesen durchgeführt.

Die Darstellung von Na_3SbS_3 erfolgte mittels Hochtemperatursynthese nach Pompe und Pfitzner^[139]. In evakuierten graphit-beschichteten Quarz-Ampullen wurden 10.5 mmol Na_2S , 7 mmol Sb und 10.5 mmol S sieben Tage bei 600 °C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen wurde phasenreines Na_3SbS_3 erhalten.

Die Komplexe wurden nach einer abgewandelten Vorschrift von Ruiz-Pérez et al.^[140] zur Darstellung von $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ synthetisiert. Zu einer Lösung von $\text{ÜM}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in Ethanol wurde eine Lösung des Amins in Ethanol im stöchiometrischen Verhältnis (bipy: ÜM:Amin 1:3, terpy: ÜM:Amin 1:2) gegeben und ca. 10 Min. bei RT gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

3.3 Verwendete Geräte

Tab. 3.1 Übersicht über die für die Untersuchungsmethoden verwendeten Geräte

| Methode | Gerät | Eigenschaften |
|----------------------------|--|---|
| DTA/TG | Netzsch Sta 409 CD | N_2 - Strom, 75 mL min^{-1} , Heizrate: 4 K min^{-1} |
| DSC | DSC 1 Star System Mettler-Toledo AG | Heizrate: 10 K min^{-1} |
| Einkristallstrukturanalyse | STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS 1, IPDS 2) | Strahlung: Mo-K α , Graphit Monochromator, $T = 293 \text{ K}, 200 \text{ K}, 170 \text{ K}$ |
| Elementaranalyse | EURO EA ; EURO VECTOR Instruments | CHNS Analyse |
| ESEM / EDX | Philips Environmental Scanning Mixroscope (ESEM) XL 30 | Rasterelektronenmikroskop, $U = 20 \text{ kV}$; Detektor: EDAX |
| IR | Alpha.P IR; Bruker | MIR (400-4000 cm^{-1}) |
| Magnetmessungen | Physical Properties Measurement System (PPMS); Fa. Quantum Design | $T_{\min} = 1.9 \text{ K}$, $B_{\max} = 9 \text{ Tesla}$ |
| Pulverdiffraktometrie | Stoe Stadi-p | CuK $\alpha 1$ Strahlung; Transmissionsgeometrie Germanium-Monochromator; Detektoren: IP-PSD; Mythen Dektris 1K |
| Raman | Bruker IFS Fourier transform Raman Spektrometer | Wellenlänge: 514.5 nm, $100-3500 \text{ cm}^{-1}$ |
| UV/Vis | Cary 5, Fa. Carian Techtron Pty | Referenz: BaSO ₄ |

3.4 Verwendete Chemikalien

Tab. 3.2 Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Chemikalien

| Chemikalie | Summenformel | Hersteller | Reinheitsgrad |
|---------------------------------|---|-------------------|---------------|
| Antimon | Sb | Sigma Aldrich | 99.5 % |
| 2,2'-Bipyridin | C ₁₀ H ₈ N ₂ | abcr | 99 % |
| 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin | C ₁₂ H ₁₂ N ₂ | abcr | 98 % |
| Eisen(II)perchlorat-Hexahydrat | Fe(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O | Sigma Aldrich | 98 % |
| Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat | MnCl ₂ · 4 H ₂ O | Merck | > 99.0 % |
| Mangan(II)perchlorat-Hexahydrat | Mn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O | abcr | 99 % |
| Natriumsulfid, wasserfrei | Na ₂ S | Sigma Aldrich | > 97 % |
| Nickel(II)perchlorat-Hexahydrat | Ni(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O | abcr | 99 % |
| Schlippe'sches Salz | Na ₃ SbS ₄ · 9 H ₂ O | Fisher Scientific | LAB |
| Schwefel | S | Alfa Aesar | 99.5 % |
| 2,2':6,2''-Terpyridin | C ₁₅ H ₁₁ N ₃ | Alfa Aesar | 97 % |

3.5 Verwendete Lösungsmittel

Tab. 3.3 Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Chemikalien

| Lösungsmittel | Summenformel | Hersteller | Reinheitsgrad |
|---------------|---------------------------------|------------|----------------------------|
| Ethanol | C ₂ H ₆ O | Walter-CMP | 99 %, mit 1 % MEK |
| Methylamin | CH ₅ N | abcr | 40 %ig in H ₂ O |

3.6 Verwendete Programme

Diamond, Version 3.2k^[141]:

Programm zum Erstellen von Abbildungen von Strukturen

STOE Win XPOW, Version 1.2^[142]:

Programmpaket zur Auswertung und Datensammlung von Pulverdiffraktogrammen und zur Berechnung von Pulverdiffraktogrammen aus Einkristallstrukturdaten

SHELXS-97 -2014^[143]:

Programm zur Strukturlösung aus Einkristallstrukturdaten

SHELXL-97 -2014^[144]:

Programm zur Strukturverfeinerung aus Einkristallstrukturdaten

STOE X-AREA^[145]:

Programmpaket zur Strukturdatenevaluation, Strukturlösung, Verfeinerung

STOE X-RED 32^[146], 1.31:

Programmpaket zur Absorptionskorrektur von Einkristallstrukturdaten

PLATON^[147]:

Programm zur Überprüfung der Berechnung der Kristallstrukturen

NETZSCH TA4^[148], Version 4.1.2:

Programmpaket zur Sammlung und Auswertung der Daten thermischer Untersuchungen

PUBLCIF^[149]:

Programm zum Schreiben von Publikationen für DataReports

4 Ergebnisse (kumulativer Hauptteil)

4.1 Die Verbindung $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$

Zusammenfassung der Veröffentlichung „Synthesis and crystal structure of the bimetallic hybrid compound $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ “.

Die Verbindung $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ wurde unter solvothermalen Bedingungen in Gegenwart von ma hergestellt. In 2 mL einer 30%igen wässrigen ma-Lösung wurden 0.25 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, 0.2 mmol Sb und 0.75 mmol S für sieben Tage bei 120 °C getempert. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Schichtstruktur wird aus vier Sb_3S -Pyramiden, zwei MnN_2S_4 - und zwei MnS_6 -Oktaedern aufgebaut. Die Verknüpfung dieser Einheiten generiert Würfel bzw. Doppelwürfel. Durch Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung dieser Würfel wird eine Schicht in der bc -Ebene generiert (Abb. 4.1). Die Schichten sind durch ellipsoidale Poren mit einem Durchmesser von ca. $7.8 \cdot 8.8 \text{ \AA}$ gekennzeichnet. C-H···S- und π - π -Wechselwirkungen zwischen den Liganden stabilisieren das Netzwerk. Aufgrund einer ähnlichen Netzwerktopologie kann die Verbindung als Mitglied der $[\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ -Familie angesehen werden. Ein Vergleich der geometrischen Parameter der Verbindungen zeigt unter anderem, dass die Ellipsoide in den Verbindungen mit den Aminmolekülen dien, dap und mdap am stärksten verzerrt sind.

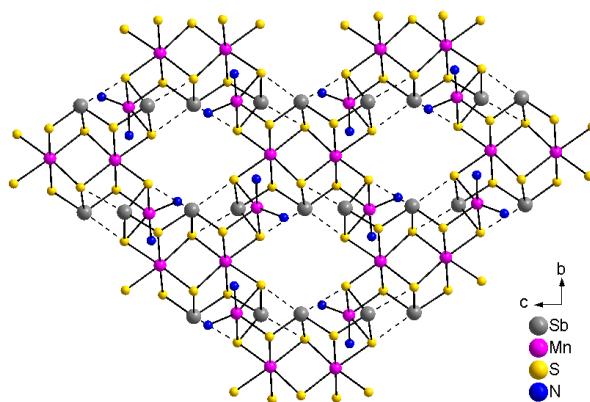


Abb. 4.1. Blick entlang [100] auf die Struktur der Schichtverbindung $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Sekundäre Bindungen sind gestrichelt gekennzeichnet.



Synthesis and crystal structure of the bi-metallic hybrid compound $\{\text{Mn}_4(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$

Carolin Anderer, Christian Näther, Wolfgang Bensch *

Institute for Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University of Kiel, 24118 Kiel, Germany



ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 April 2014

Received in revised form 27 May 2014

Accepted 28 May 2014

Available online 4 June 2014

ABSTRACT

The new bi-metallic inorganic–organic hybrid compound $\{\text{Mn}_4(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ was synthesized under solvothermal conditions. Its 2D-layered network contains distinct heterocubanes constructed by Sb_3 pyramids, MnS_6 and MnN_2S_4 octahedra. The interconnection of these units leads to a layered structure with ellipsoidal rings with pores of dimension $7.8 \text{ \AA} \times 8.8 \text{ \AA}$.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords:

Solvothermal synthesis

Hybrid compounds

Thioantimonate

Crystal structure

1. Introduction

Many thioantimonate(III) compounds were synthesized in the last few years applying the solvothermal synthesis approach. These compounds can be divided into different subgroups: i) compounds with an organic ammonium cation as charge compensating counterion [1–12], ii) thioantimonates with a transition metal complex as charge compensating ion [13–20], iii) transition metal containing thioantimonates charge compensated by an organic cation [21–23], iv) transition metal containing neutral thioantimonate networks [14,24–29], v) mixed-valent $\text{Sb}(\text{III})/\text{Sb}(\text{V})$ compounds [30–33]. Some hetero-metal containing compounds exhibit interesting properties like unusual uniaxial negative and biaxial positive thermal expansions [34], selective ion exchange [35], photoluminescence [36], or photocatalytic activities [37,38]. Concerning transition metal cation containing thioantimonate frameworks, compounds with Mn^{2+} cations exhibit a special behavior. While other transition metal ions must be forced to form bonds to the thioantimonate network by using chemical tricks like the application of amine molecules leading to coordinative undersaturation at the metal center leaving bonding sites free for bond formation to the thioantimonate network [39–42], Mn^{2+} is easily integrated [43,44]. Over the last couple of years we established a family of Mn containing compounds with general formula $\{\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5\}$ [45–49]. While the thioantimonate chemistry with aliphatic amines seems to be well developed, compounds containing aromatic ligands or aromatic ions are scarce [20,29]. One important reason for the underdeveloped chemistry may be based on the synthesis strategies using strong bases that react with elemental sulfur providing the polysulfide species to dissolve the elements applied in the reaction slurries. But

the incorporation of such molecules should lead to new structural features and also new functionalities. Hence we used an approach using a non-coordinating (or at least weak coordinating) amine as strong base in the presence of the bidentate acting amine 2,2'-bipyridine (bipy) and we were able to crystallize and characterize the new compound.

The new compound $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ was synthesized under solvothermal conditions in an 11 mL Pyrex tube. Single crystals could be obtained by adding 2 mL of a 30% aqueous solution of methylamine to a mixture of $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (49.5 mg, 0.25 mmol), Sb (30.4 mg, 0.2 mmol), S (24.0 mg, 0.75 mmol) and bipy (78.1 mg, 0.5 mmol). The tubes were heated at 120 °C for 7 days. The product crystallized as red platelets with a yield of 45% based on Sb. A better yield but no single crystals can be achieved by adding 2 mL of a 5% aqueous solution of ethylenediamine to a mixture of Mn (13.7 mg, 0.25 mmol), Sb (30.4 mg, 0.2 mmol), S (24.0 mg, 0.75 mmol) and bipy (78.1 mg, 0.5 mmol).

The single crystal X-ray intensity data were collected at room temperature using a STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS-2) with Mo-K α radiation. The structure was solved with direct methods using the program SHELXS-97 while SHELXL-97 was used for refinement against F^2 . All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The C–H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropically with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C})$ (using a riding model). A numerical absorption correction was also performed.

The crystal data as well as selected bond lengths are listed in Tables S1 and S2 in the supporting information.

The title compound crystallizes in the triclinic space group P-1 with all unique atoms on general positions. The structure is composed of four unique Sb_3 trigonal pyramids, two independent MnN_2S_4 and two MnS_6 octahedra which may be considered as the primary building units (PBU). While most of the Mn–N and Mn–S bond lengths are in the

* Corresponding author.

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

normal range (2.231(5)–2.255(6) Å for Mn–N and 2.561(2)–2.704(2) Å for Mn–S, Table S2) which are also observed in thioantimonate compounds containing Mn²⁺ [14,29,37,39,44–54], one of the Mn–S bonds in the two Mn₂S₄ octahedra is exceptionally long (Mn(3)–S(9): 3.1270(22) Å; Mn(4)–S(3): 3.1106(22) Å) being significantly longer than the sum of the ionic radii (2.67 Å) [55]. The different chemical environments around the four unique Mn²⁺ cations lead to pronounced distortions with trans-angles scattering in a narrow range for the MnS₆ octahedra (Mn(1): 173.38(7)–175.54(7)°; Mn(2): 172.95(7)–177.81(6)°) and covering a larger range for Mn₄S₂ (Mn(3): 156.93(15)–173.77(16)°; Mn(4): 158.67(15)–176.47(17)°). The four unique Sb^{III} centers have each three short bonds to S atoms (2.3961(18)–2.5417(17) Å, Table S2) and Sb(1,3) have each one additional S atom at a long distance (Sb(1): 3.2596(19); Sb(3): 3.1991(19) Å) while Sb(2,4) are surrounded by two S atoms as neighbors at long distances (Sb(2): 3.2752(18), 3.2509(19); Sb(4): 3.2593(18), 3.2545(19) Å, Table S2). Such long Sb–S separations are not uncommon in thioantimonate chemistry and may be regarded as weak bonding interactions taking the sum of the van der Waals radii of 3.8 Å into account. In the following description of the structure, the weak interatomic interactions are considered for the construction of the different hierarchical building units. The Sb(2,3)S₃ moieties and Mn(1)S₆/Mn(4)S₄N₂ octahedra are joined to form a distorted heterocubane-like Mn₂Sb₂S₄ building unit (Fig. 1, cube 1). A second distorted heterocubane-like moiety is formed by Sb(3,4)S₃ and Mn(2)S₆/Mn(4)S₄N₂ sharing a face with the former building group (Fig. 1, cube 2) to form a double-heterocubane. A third heterocubane-like unit sharing an edge with the double-cubane is generated by Sb(1,4)S₃ pyramids and Mn(2)S₆/Mn(3)S₄N₂ octahedra (Fig. 1, cube 3). Finally, a double-cubane is being built by face-sharing with the fourth hetero-cubane consisting of Sb(1,2)S₃ and Mn(1)S₆/Mn(3)S₄N₂ (Fig. 1, cube 4).

Corner, edge, and face sharing of the cubane-like units generates layers in the (100) plane containing ellipsoidal rings with pores of dimension of 7.8 Å · 8.8 Å (Fig. 2). These layers are stacked onto each other that channels along [100] are generated. The layers are separated by the 2,2'-bipyridine ligands with an interlayer separation of 8.7 Å (measured from coordinate-to-coordinate). One of the N atoms of each of the ligands is directed towards the pores while the other one is oriented perpendicular to the layers. The layers are arranged in such way that the bipy-ligands are interlocked (Fig. 3, bottom). The shortest distance between C atoms of adjacent aromatic rings of neighbored layers is about 3.6 Å and may indicate weak interactions (Fig. 3).

Despite the different chemical formula the title compound may be viewed as a new member of the {Mn₂(L)Sb₂S₅} family (L represents an amine ligand) of compounds because the network topology as well as the building units in {Mn₄(bipy)₂Sb₄S₁₀} are very similar to those observed in {Mn₂(L)Sb₂S₅}. Six of the compounds are isotopic and crystallize in the monoclinic space group P2₁/c [29,46–48], while the seventh member [45] crystallizes in the orthorhombic space group Pbca. A related thioarsenate, {Mn₂(bipy)As₂S₅}, exhibits a similar network topology as observed for the title compound [56].

Comparison of the geometric parameters of the different members of the {Mn₂(L)Sb₂S₅} structure family leads to the following conclusions. The average Mn–N and Mn–S bond lengths as well as the short Sb–S bonds exhibit no systematic trends depending on the denticity of L or the chemical character (aliphatic versus aromatic) (Table 1). Significant differences can be observed for the long Mn–S bonds and the bite angles N–Mn–N in the Mn₂S₄ octahedra. The shortest of these long Mn–S bonds is found for L = ma (methylamine) (2.866(2) Å) and the longest for L = mdap (N-methyl-1,3-diaminopropane) (3.185(2) Å), and the two Mn–S bond lengths in the title compound are the second and third largest values. Longer Mn–S bonds are accompanied by shorter average Mn–S bonds to the remaining three S atoms in the Mn₂S₄ octahedra (Table 1). The bite angle N–Mn–N strongly depends on the denticity of L and the resulting geometry around the Mn²⁺ ion. For monodentate amines (ma and ea (ethylamine)) the angle is larger than 90°, while for bidentate ligands (dap (1,3-diaminopropane), mdap and dape (1,3-diaminopentane)) MnN₂C₂ rings in chair conformation are formed yielding angles close to 90° (Table 1). Significantly smaller N–Mn–N angles are observed for all compounds where five membered MnN₂C₂ rings are present and the values range between 72.8 and 77.6° (Table 1; note that the tridentate amine diethylenetriamine acts as a bidentate ligand). An interesting structural detail is the number of bonds of S atoms to Mn/Sb centers. All S²⁻ anions involved in the long Mn–S bond lengths have interactions with three Mn²⁺ and two Sb^{III} ions, while all remaining S²⁻ ions have either only bonds to one Mn²⁺ and two Sb^{III} or to two Mn²⁺ and two Sb^{III} centers. The larger number of bonding interactions may weaken the bond strength thus leading to the long bonds. But the differing sterical and spatial demands as well as different bonding properties of the amine molecules may also contribute to the elongation of the Mn–S bonds. The weak Mn–S interaction in the long bonds is partially compensated by Mn–S bonds being in some compounds significantly shorter than the sum of the ionic radii. The bond valence sums for Mn(3) and Mn(4) are 1.80 and 1.84 which corresponds to Mn^{II} [57].

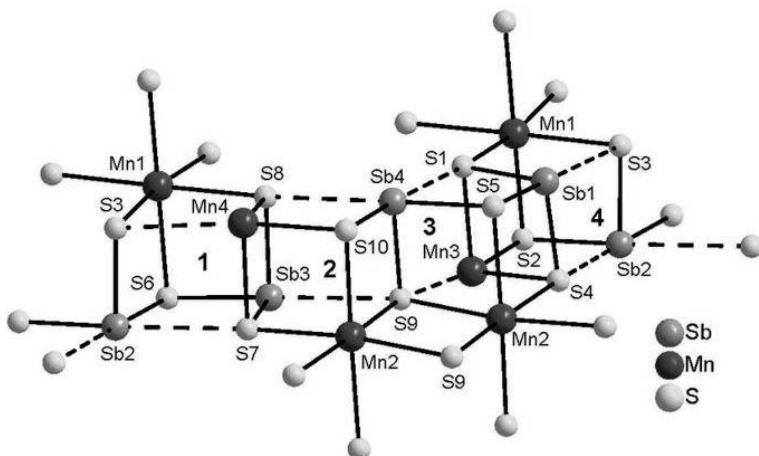


Fig. 1. Interconnection of the different polyhedra in the structure of the title compound generates four different distorted heterocubanes. The dashed lines indicate long separations. Carbon, nitrogen and hydrogen atoms are omitted for clarity.

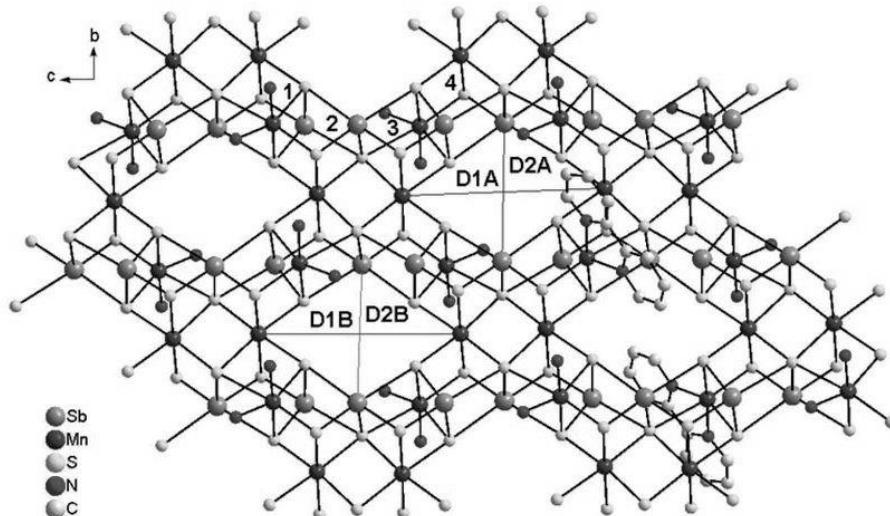


Fig. 2. Layered structure of $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ with four different cubanes 1–4 and the diameters D1/ and D2/ of the holes. For better visualization only two bipy molecules are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

It seems that the elongation of one Mn–S bond allows relaxation of the crystal structure and release of internal strain exerted by the amino ligands. All compounds exhibit ellipsoidal pores as a common structural feature and the diameters D1 and D2 gives an impression of the shape of the pores. The most pronounced ellipsoidal shapes are observed for L = dien (diethylenetriamine), dap and mdap which can be explained by sterical and spatial demands of the ligands.

Besides the abovementioned compounds with general composition $\{\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5\}$ there is another compound with formula $\{\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5\}$, (L = en) [49] (en = ethylenediamine) which also consists of Sb_3 , Mn_6 and MnN_2S_4 units. But in this compound the linkage of the different building units leads to double chains which form a two-dimensional network via secondary Sb–S bonds. Thioantimonate(III) containing compounds with an Sb:S ratio of 1:2.5 are rare and

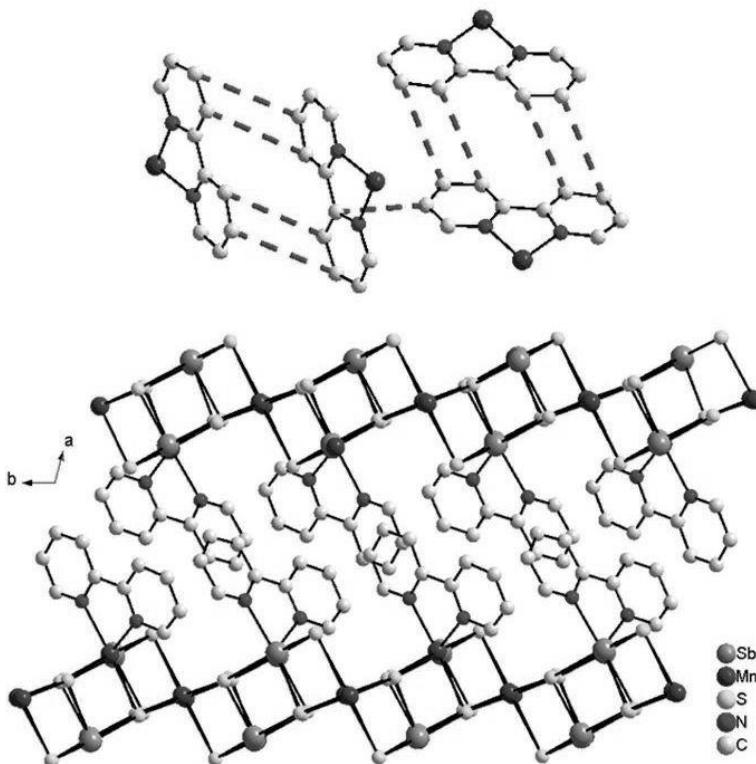


Fig. 3. π – π interaction of the bipyridine molecules (top, broken lines) and stacking of the layers of $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ in the ab -plane (bottom). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

4. Ergebnisse (kumulativer Hauptteil)

Table 1Selected distances and angles for the series of compounds $\{\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5\}$ and the title compound $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$.

| Amine | MA | EA | DIEN | DAP | MDAP | DAPE | PHEN | BIPY |
|---------------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|------------|------------|-----------------------|
| Average Sb–S/Å | 2.454 | 2.444 | 2.446 | 2.448 | 2.450 | 2.450 | 2.460 | 2.457 |
| Sb(2)–S(7)/Sb(4)–S(1) | 3.321(2) | 3.299(1) | 3.410(1) | 3.391(2) | 3.394(2) | 3.3137(10) | 3.2281(10) | 3.2509(19)/3.2593(18) |
| Sb(2)–S(4)/Sb(4)–S(8) | 3.128(2) | 3.173(4) | 3.209(4) | 3.180(2) | 3.361(3) | 3.1813(9) | 3.2623(9) | 3.2752(18)/3.2545(19) |
| Sb(1)–S(3)/Sb(3)–S(9) | 3.357(9) | 3.348(3) | 3.416(3) | 3.392(2) | 3.193(4) | 3.4179(10) | 3.2224(9) | 3.1991(19)/3.2596(19) |
| Mn(1/2)–S/Å | 2.637 | 2.634 | 2.637 | 2.634 | 2.639 | 2.622 | 2.643 | 2.648 |
| Mn(3/4)–S ^a /Å | 2.63 | 2.614 | 2.604 | 2.595 | 2.593 | 2.593 | 2.582 | 2.577 |
| Mn(3/4)–S(9/3)/Å | 2.866(2) | 2.927(1) | 3.0393(1) | 3.074(1) | 3.185(2) | 2.986(1) | 3.0369(10) | 3.1270(22) |
| Mn(3/4)–N/Å | 2.238 | 2.238 | 2.254 | 2.214 | 2.234 | 2.211 | 2.252 | 2.247 |
| N–Mn(3/4)–N ^a | 98.7(2) | 95.1(2) | 77.6(2) | 89.9(2) | 89.4(5) | 87.78(4) | 74.17(3) | 73.3(4) |
| D1 (Mn2/1 – Mn2/1)/Å | 8.716(3) | 8.760(4) | 9.153(1) | 9.079(3) | 9.138(3) | 8.965(1) | 8.7501(22) | 8.8031(15) |
| D2 (Sb2/4 – Sb2/4)/Å | 7.696(3) | 7.700(4) | 7.522(1) | 7.527(3) | 7.513(3) | 7.495(1) | 7.8418(14) | 8.7810(15) |
| Ratio D1/D2 | 1.133 | 1.138 | 1.217 | 1.206 | 1.216 | 1.196 | 1.116 | 1.124 |
| | | | | | | | | 1.118 |

^a The average Mn(3/4)–S bond lengths are calculated without the long Mn(1)–S distance.

examples are $[\text{Mn}(\text{tren})_2]\text{Sb}_2\text{S}_5$ (tren = tris(2-aminoethyl)amine) and $[\text{Mn}(\text{tren})_2]\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}$, the latter being obtained from the first by thermal decomposition [50]. In both compounds Mn^{2+} is surrounded by four N atoms of tren and two S atoms of the thioantimonate anion yielding molecular structures. An isolated $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ anion composed of two corner-sharing $[\text{Sb}_2\text{S}_3]^{2-}$ anions is found in the isotopic compounds $[\text{TM}(\text{en})_3]_2\text{Sb}_2\text{S}_5$, $\text{TM} = \text{Fe, Mn}$ [18,58]. Another compound containing a $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ anion is $[\text{Co}(\text{tren})_2]\text{Sb}_2\text{S}_5$ in which two Sb_2S_3 pyramids share a common corner and two terminal S atoms have a bond to the Co^{2+} centered [42]. Finally, the $[\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]^{2-}$ chain anion contains $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ units being joined to $[\text{FeS}_4]$ tetrahedra [59]. We note that a compound of composition $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ was reported in the past [60] but in the structure two different isolated thioantimonates(III) can be identified.

The results of the present study further support the observation made in literature that Mn^{2+} ions can be much easier integrated into thiometalate networks than other transition metal cations.

Acknowledgments

Financial support by the State of Schleswig-Holstein is gratefully acknowledged.

Appendix A. Supplementary material

Crystallographic data have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center as supplementary publication (CCDC-996609). The data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2014.05.034>.

References

- [1] J.B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* 4 (1992) 1446–1450.
- [2] A.V. Powell, R.J.E. Lees, A.M. Chippindale, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 4261–4267.
- [3] Y. Ko, K. Tan, J.B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 493–496.
- [4] X. Wang, T.-L. Sheng, J.-S. Chen, S.-M. Hu, R.-B. Fu, X.-T. Wu, *J. Mol. Struct.* 936 (2009) 142–146.
- [5] J.B. Parise, *Science* 251 (1991) 293–294.
- [6] M. Zhang, T.L. Sheng, X.H. Huang, R.B. Fu, X. Wang, S.M. Hu, S.C. Xiang, X.T. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1606–1612.
- [7] X. Wang, L. Liu, A.J. Jacobson, *J. Solid State Chem.* 155 (2000) 409–416.
- [8] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* 111 (1994) 385–389.
- [9] L. Engelke, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 2936–2941.
- [10] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* 61b (2006) 715–720.
- [11] A. Puls, C. Näther, R. Kiebach, W. Bensch, *Solid State Sci.* 8 (2006) 1085–1097.
- [12] M. Schur, A. Gruhl, C. Näther, I. Jess, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* 54b (1999) 1524–1528.
- [13] B. Seidhofer, J. Djamil, C. Näther, W. Bensch, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 5554–5560.
- [14] B. Seidhofer, V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* 187 (2012) 269–275.
- [15] H. Lüthmann, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 637 (2011) 1007–1012.
- [16] H.-O. Stephan, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 6050–6057.
- [17] P. Vaqueiro, A.M. Chippindale, A.V. Powell, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 7963–7965.
- [18] R.J.E. Lees, A.V. Powell, A.M. Chippindale, *Polyhedron* 24 (2005) 1941–1948.
- [19] J. Zhou, G.-Q. Bian, Y. Zhang, J. Dai, N. Cheng, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 2701–2705.
- [20] K.-Z. Du, M.-L. Feng, L.-H. Li, B. Hu, Z.-J. Ma, P. Wang, J.-R. Li, Y.-L. Wang, G.-D. Zou, X.-Y. Huang, *Inorg. Chem.* 51 (7) (2012) 3926–3928.
- [21] A.V. Powell, S. Boissiere, A.M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 4192–4195.
- [22] G. Gang, M.H. Baiyin, Y.-J. Wang, J.-R.-G. Naren, Y.-Q. Xu, W.-Y. Bai, D.-L. Siquin, *Chin. J. Inorg. Chem.* 29 (2013) 979–984.
- [23] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3541–3549.
- [24] R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 2176.
- [25] K. Möller, C. Näther, A. Bannwarth, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 2635–2640.
- [26] R. Kiebach, R. Warratz, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 988–994.
- [27] J. Lichte, H. Lüthmann, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 2021–2026.
- [28] J. Lichte, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636 (2010) 108–113.
- [29] X. Wang, T.-L. Sheng, S.-M. Hu, R.-B. Fu, X.-T. Wu, *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 399–401.
- [30] R. Stähler, B.-D. Mosei, H. Eckert, W. Bensch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 4487–4489.
- [31] N. Herzberg, C. Näther, W. Bensch, *Z. Krist.* 227 (2012) 552–556.
- [32] W. Tang, C. Tang, F. Wang, R. Chen, Y. Zhang, D. Jia, *J. Solid State Chem.* 199 (2013) 287–294.
- [33] X. Liu, J. Zhou, *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 1286–1289.
- [34] E. Quiroga-González, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1235–1241.
- [35] N. Ding, M.G. Kanatzidis, *Nat. Chem.* 2 (2010) 187–191.
- [36] J. Zhou, L. An, X. Liu, H. Zou, F. Hu, C. Liu, *Chem. Commun.* 48 (2012) 2537–2539.
- [37] K.-Y. Wang, L.-J. Zhou, M.-L. Feng, X.-Y. Huang, *Dalton Trans.* 41 (2012) 6689–6695.
- [38] K.-Y. Wang, M.-L. Feng, D.-N. Kong, S.-J. Liang, L. Wu, X.-Y. Huang, *CrystEngComm* 14 (2012) 90–94.
- [39] M. Schaefer, R. Stähler, W.-R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 1816–1822.
- [40] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* 135 (2004) 461–470.
- [41] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 3073–3078.
- [42] R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 2518–2522.
- [43] Y. Liu, Y. Tian, F.X. Wie, M. Ser, C. Ping, C. Huang, F. Boey, C. Kloc, L. Chen, T. Wu, Q. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 884–888.
- [44] Z. Rejai, C. Näther, R.K. Kremer, W. Bensch, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 1651–1657.
- [45] A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 1239–1243.
- [46] L. Engelke, R. Stähler, M. Schur, C. Näther, W. Bensch, R. Pöttgen, M.H. Möller, *Z. Naturforsch.* 59b (2004) 869–876.
- [47] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 1149–1160.
- [48] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* 56b (2001) 79–84.
- [49] M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* 57b (2002) 1–7.
- [50] M. Schaefer, C. Näther, N. Lehnert, W. Bensch, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2914–2921.
- [51] M. Schaefer, D. Kurowksi, A. Pfizner, C. Näther, Z. Rejai, K. Möller, N. Ziegler, W. Bensch, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 3726–3731.

- [52] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, Solid State Sci. 5 (2003) 1135–1139.
- [53] Y. Liu, P.D. Kanhere, C.L. Wong, Y. Tian, Y. Feng, F. Boey, T. Wu, H. Chen, T.J. White, Z. Chen, Q. Zhang, Dalton Trans. 183 (2010) 2644–2649.
- [54] H. Lümann, Z. Rejai, K. Möller, P. Leisner, M.-E. Ordolff, C. Näther, W. Bensch, Z. Anorg. Alg. Chem. 634 (2008) 1687–1695.
- [55] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751–767.
- [56] M.-L. Fu, G.-C. Guo, X. Liu, W.-T. Chen, B. Liu, J.-S. Huang, Inorg. Chem. 45 (2006) 5793–5798.
- [57] N.E. Brese, M. O'Keeffe, Acta Crystallogr. B47 (1991) 192–197.
- [58] D.-X. Jia, Y. Zhang, J. Dai, Q.-Y. Zhu, X.-M. Gu, J. Solid State Chem. 177 (2004) 2477–2483.
- [59] R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 532–538.
- [60] G. Cordier, H. Schäfer, Rev. Chim. Mineral. 18 (1981) 218–223.

4.2 Synthese und Strukturen der Verbindungen $[\text{ÜM}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (ÜM = Ni, Fe) und $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$

Zusammenfassung der Veröffentlichung „A Strategy for the Preparation of Thioantimonates Based on the Concept of Weak Acids and Corresponding Strong Bases“.

In der Natur liegt Antimon in gelöster Form in geothermalen Gewässern vor und es konnte von Geologen nachgewiesen werden, dass Sb(III)-Spezies ein Zersetzungsprodukt von Sb(V)S_4^{3-} in Wasser sind. Dieses führte zu der Überlegung, dass Schlippe'sches Salz ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$), welches das Sb(V)S_4^{3-} -Anion enthält, eine mögliche Antimonquelle zur Darstellung von Thioantimonaten(III) sein könnte. Beim Lösen von Schlippe'schem Salz in Wasser wird durch die Reaktion der starken Base SbS_4^{3-} mit der schwachen Säure H_2O ein pH-Wert von ca. 10 erreicht. Das Erhitzen einer Lösung für 24 h führt zu einer Reaktionskaskade. In der Reaktionslösung konnten Sulfidionen sowie Thiosulfationen nachgewiesen werden und schließlich wird Sb_2S_3 gebildet. D.h., das Zersetzungsprodukt von Schlippe'schem Salz enthält Sb(III)-Spezies, so dass das Salz ein interessantes Edukt für die Entwicklung eines neuen Synthesewegs zur Darstellung von Thioantimonaten darstellt.

Die drei Verbindungen $[\text{ÜM}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (ÜM = Ni, Fe) und $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ konnten mit Schlippe'schem Salz synthetisiert werden. Der entsprechende Übergangsmetallkomplex wurde mit $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in Wasser bei 140 °C für 24 h getempert. Konzentrations- und temperaturabhängige Synthesen ergaben, dass die Verbindungen in einem Bereich von mindestens 80 °C bis 140 °C sowie Verhältnissen von Ni:Sb von 1:1 bis 1:6 kristallisieren. Diese Beobachtungen stehen in deutlichem Kontrast zu bisherigen Ergebnissen: i) „normale“ Reaktionszeiten betragen einige Tage; ii) die Produktbildung ist empfindlich von den Reaktionsparametern abhängig.

Die isostrukturellen Verbindungen $[\text{ÜM}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (ÜM = Ni, Fe) enthalten ein Schichtanion, das aus zwei $[\text{SbS}_3]$ -Pyramiden und einer $[\text{SbS}_4]$ -Einheit aufgebaut wird. Durch Ecken- und Kantenverknüpfung dieser Baugruppen wird eine Schicht in der ab-Ebene generiert, welche Sb_2S_2 -, Sb_4S_4 - und Sb_7S_7 -Ringe enthält (Abb. 4.2).

Die Komplexe befinden sich entlang [001] zwischen den Schichten. Zwischen den Komplexen werden π - π -Wechselwirkungen gefunden und die Schichten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.

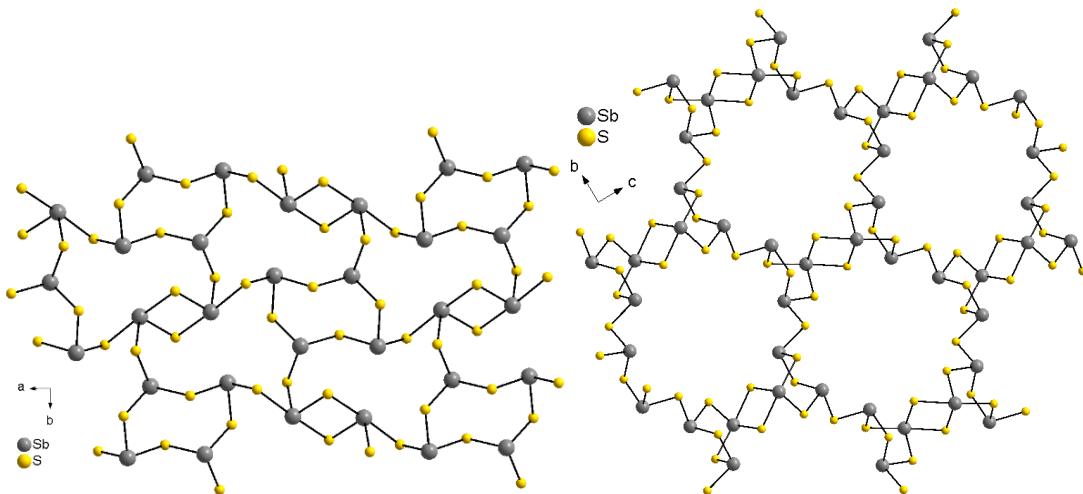


Abb. 4.2. Links: Thioantimonatschicht in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ mit Blick entlang [001]. Rechts: Blick entlang [100] auf die anionische Schicht von $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$.

Ähnlich zu den beiden eben diskutierten Verbindungen ist die Schicht in $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ aus zwei $[\text{SbS}_3]$ - und einer $[\text{SbS}_4]$ -Einheit aufgebaut, jedoch mit einem anderen Verknüpfungsmuster. Ecken- und Kantenverknüpfung dieser Einheiten führt zur Ausbildung einer Schicht in der *bc*-Ebene mit $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Ringen als zentralem strukturellen Motiv (Abb. 4.2). Die Komplexe befinden sich zwischen den Schichten, dabei ist ein dibipy-Ligand parallel zu den Schichten angeordnet, von den anderen beiden ragt jeweils ein Pyridinring in die $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ -Ringe der anionischen Schicht. Sowohl Wasserstoffbrückenbindungen als auch π - π -Wechselwirkungen stabilisieren das Netzwerk.

Die drei Verbindungen weisen identische Zusammensetzungen des Schichtanions auf, allerdings unterscheidet sich die Konnektivität der primären Bildungseinheiten deutlich. Ein möglicher Grund könnte der unterschiedliche sterische Anspruch der Liganden sein. Dem größeren Platzbedarf von Bipy mit zwei Methylgruppen wird dadurch ‚Rechnung‘ getragen, dass ein Teil der Liganden in die Poren der anionischen Schichten ragt.

Synthetic Methods

A Strategy for the Preparation of Thioantimonates Based on the Concept of Weak Acids and Corresponding Strong Bases

Carolin Anderer, Natalie Delwa de Alarcón, Christian Näther, and Wolfgang Bensch*^[a]

Abstract: By following a new synthetic approach, which is based on the *in situ* formation of a basic medium by the reaction between the strong base Sb(V)S_4^{3-} and the weak acid H_2O , it was possible to prepare three layered thioantimonate(III) compounds of composition $[\text{TM}(\text{2,2'-bipyridine})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ ($\text{TM} = \text{Ni, Fe}$) and $[\text{Ni}(\text{4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ under hydrothermal conditions featuring two different thioantimonate(III) network topologies. The an-

timony source, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, undergoes several decomposition reactions and produces the $\text{Sb}^{III}\text{S}_3$ species, which condenses to generate the layered anion. The application of transition-metal complexes avoids crystallization of dense phases. The reactions are very fast compared to conventional hydrothermal/solvothermal syntheses and are much less sensitive to changes of the reaction parameters.

Introduction

In the past, many transition-metal (TM) containing inorganic-organic thioantimonates(III) were synthesized under solvothermal conditions and the structural chemistry is summarized in several reviews.^[1-5] In most cases a TM, TM salt, or TM complex was reacted in water with an amine, elemental Sb, and elemental S (or compounds such as Sb_2S_3). On the basis of these synthetic methods, a large variety of thioantimonates with variable and fascinating structures were prepared.^[6-20] During our systematic investigations of TM-Sb-S systems using different amines, transition metals (or transition metal complexes), and antimony sources, we were able to prepare a large number of compounds containing, for example, $\text{Cr}^{[21-23]}$, $\text{Mn}^{[24-32]}$, $\text{Fe}^{[33-35]}$, $\text{Co}^{[36-38]}$, $\text{Ni}^{[22,39-45]}$, $\text{Cu}^{[46,47]}$, $\text{Zn}^{[48]}$, or $\text{Ag}^{[49]}$.

Despite the success of the solvothermal approach for the preparation of new thioantimonates, this approach has several disadvantages which cannot be neglected: 1) The reactions are time consuming and, to obtain crystals of suitable quality for single-crystal structure determination, a reaction time of a week or longer is often required; 2) minor changes in the reaction conditions lead to crystallization of a different product; 3) an amine must be applied in aqueous solution to provide a basic medium necessary for the formation of polysulfide species or sulfide radicals (besides thiosulfate, etc.), which are needed for the formation of the different thioantimonates; 4) for amines in aqueous solution that do not produce a basic pH value high enough for polysulfide formation, or if using

solid amines like 1,10-phenanthroline, the presence of an additional amine like ethylenediamine (en) is required, which often results in the crystallization of $\text{TM}(\text{en})$ complexes instead of the desired product. Summarizing, an alternative approach for the synthesis of thioantimonates would be helpful to overcome the drawbacks mentioned above.

In nature, in hydrothermal veins at high pH values, minerals containing Sb and S (so-called sulfosalts) are formed, for example, berthierite (FeSb_2S_3), chalcostibite (CuSbS_3), samsonite ($\text{Ag}_3\text{MnSb}_2\text{S}_6$), jamesonite ($\text{Pb}_3\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), or uchucchacuite ($\text{AgMnPb}_3\text{Sb}_5\text{S}_{12}$), to name just a few. Many efforts have been undertaken to understand the formation of these compounds by determination of the antimony species in basic solutions and the successive reaction steps as a function of different reaction parameters. To mimic the processes occurring in nature, the experiments were performed by generation of the $\text{Sb}^{V}\text{S}_4^{3-}$ anion *in situ*, applying an Sb source and suitable S precursors like NaHS or Na_2S .^[50-53] According to these studies, polymeric Sb species dominate at $T > 250^\circ\text{C}$ or for Sb concentrations greater than 0.1 mol.^[54-58] The situation is less clear for lower temperatures and lower Sb concentrations. According to several EXAFS studies, Sb^V coordinated by four S atoms exists in basic media up to at least $\approx 150^\circ\text{C}$.^[36,51-53,57] It was also argued that, under these conditions, $\text{Sb}(\text{HS})_4^+$ cations are the dominant antimony species in solution.^[53] The reaction shown in Equation (1), with a potential of -0.6 V (standard hydrogen electrode, SHE), was postulated.



This may be the basic reaction for the generation of Sb^{III} species,^[53] in which the electrons are provided by the reaction between the highly oxidizing Sb^V species and water. It was

[a] C. Anderer, N. Delwa de Alarcón, Prof. Dr. C. Näther, Prof. Dr. W. Bensch
Institute for Inorganic Chemistry
Christian-Albrechts University of Kiel
Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel (Germany)
E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

 Supporting information for this article is available on the WWW under
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201404396>.

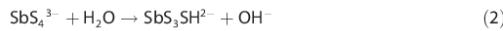
demonstrated that Sb^{III} ions with three S neighbours are the dominant species in basic solutions with, for example, an Sb concentration of 1 mmol; the EXAFS data are consistent with SbS₃³⁻, Sb(SH)₃, and the dimer Sb₂(S)₂(SH)₂.^[52] The results of this study support recent observations using Raman spectroscopy.^[54] However, Sb^{III} species are not the only decomposition products of the reaction of the SbS₄³⁻ anion in water. A detailed study reported recently revealed a sequence of reaction steps with several intermediate species like Sb(OH)₄⁻, SbS₃O³⁻ or S₂O₃²⁻.^[50]

All these results are of great interest for the synthetic chemist because they indicate that new thioantimonates(III) can be prepared by applying a single suitable antimony source. Such a precursor might be Schlippe's salt, Na₃SbS₄·9H₂O, containing the Sb^VS₄³⁻ anion. This compound is composed of a strong base (NaOH) and a weak acid (formally H₃SbS₄) and, therefore, a basic medium is generated on dissolution in water. The major advantage of this approach is the fact that no amine molecules are required, because different SbS_x species are already present in solution. To avoid formation of dense phases and to further modify the compounds, TM complexes may be added. To prove our approach, we reacted [TM(2,2'-bipyridine)₃]²⁺ complexes (TM = Ni, Fe) and the [Ni(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)₃]²⁺ (2,2'-bipyridine = bipy, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine = dibipy) complex with Na₃SbS₄·9H₂O in an aqueous solution at $T = 140^\circ\text{C}$ and we obtained three thioantimonates(III) of composition [TM(2,2'-bipyridine)₃][Sb₆S₁]_n (TM = Ni, Fe) and [Ni(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)₃][Sb₆S₁]_n within only 1 day. The synthetic approach presented here offers new opportunities in thioantimonate chemistry. Here we report the solvothermal syntheses and crystal structures of the three new compounds.

Results and Discussion

Synthetic aspects

To gain insight into the reactivity of Schlippe's salt, especially at higher temperatures normally used in solvothermal synthesis, several experiments using only Na₃SbS₄·9H₂O in water at room temperature and at $T = 140^\circ\text{C}$ were performed. A pH value of ≈ 10 is reached during dissolution of Schlippe's salt at room temperature, which is caused by the reaction of the strong base SbS₄³⁻ with water according to Equation (2).



The possibility that SbS₃SH²⁻ directly reacts with further H₂O cannot be excluded and one may assume that Sb(SH)₄⁺ cations are formed at least as an intermediate.

Heating the aqueous Schlippe salt solution for 24 h leads to the formation of stibnite (Sb₂S₃) and an X-ray amorphous black-colored product. Interestingly, after performing the same experiment in daylight, mopungite (NaSb(OH)₆) was also identified as an additional decomposition product. Moreover, sulfide anions could be detected in solution by adding an aqueous solution of cadmium acetate, yielding a bright yellow precipitate. After all S²⁻ anions were precipitated as CdS, the

presence of thiosulfate anions in the mother liquor could be verified by adding aqueous AgNO₃. This observation is in agreement with that made in 1841 by Rammelsberg,^[59] who identified thiosulfate anions in a four month old aqueous solution of Schlippe's salt. However, an investigation of the decomposition product of a solution of Na₃SbS₄·9H₂O with Sb, Mössbauer spectroscopy^[60] indicated that no Sb^{III} cations were present. One should keep in mind that these studies were performed with solutions of Na₃SbS₄·9H₂O at room temperature.

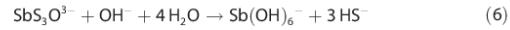
All our observations are in full agreement with results reported in the literature.^[50-53] The occurrence of S₂O₃²⁻ can be explained by the two reactions in Equations (3) and (4).



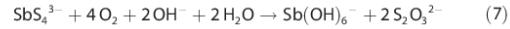
Because we also identified stibnite, the reaction in Equation (5) may explain the formation of Sb₂S₃:



The occurrence of NaSb(OH)₆ may be explained by the reaction in Equation (6), assuming the presence of the SbS₃O³⁻ anion as proposed in ref. [50].



If the reaction is performed under oxidizing conditions, then the route shown in Equation (7) can be envisaged.



The formation of the extended networks observed in the crystal structures of the title compounds is most likely realized by condensation of protonated molecules, as formulated in Equation (2). The syntheses of the three new compounds were carried out at 140°C and we assume that the transformation is even faster than observed at $T = 90^\circ\text{C}$,^[50] which might be the reason why the compounds were obtained within 24 h. This is extremely fast compared to the "conventional" syntheses of other thioantimonates(III), in which frequently require several days or even weeks. More importantly, it is remarkable that the formation of these compounds is not sensitive to the change of reaction conditions in the new synthetic approach. This is in contrast to what is normally observed in the preparation of many thioantimonates(III), in which alteration of one reaction parameter leads to no crystallization or crystallization of different compounds. Moreover, the three compounds could be obtained at a reaction time of only 24 h and in differing yields at temperatures from at least 80 to 140°C . Finally, even

the ratio of Ni:Sb can be changed from 1:1 to 1:6 without any change in the product formation.

Crystal structures

The two compounds $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{[Sb}_6\text{S}_{10}]$ (**1**) and $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{[Sb}_6\text{S}_{10}]$ (**2**) crystallize in the orthorhombic space group Pbcn with four formula units in the unit cell, three unique Sb and five S atoms in general positions, and Ni (or Fe) in a special position. In the following, the structure of the Ni-containing compound is presented (see Figure 1) because the structural differences between **1** and **2** are very small. In the crystal structure

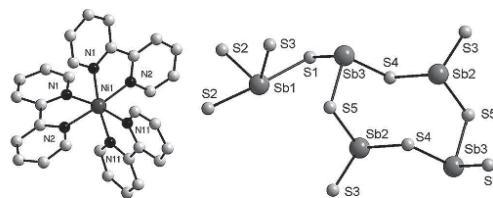


Figure 1. View of the $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ cation (left) and connection of the primary building units of the $\text{Sb}_6\text{S}_{10}^{2-}$ anion in the crystal structure of **1**.

Sb(2) and Sb(3) are in a trigonal pyramidal environment of S atoms, whereas Sb(1) is in a distorted tetrahedral coordination. The Ni^{2+} (or Fe^{2+}) cations are coordinated by six N atoms in a distorted octahedral environment. The bipy ligands are not exactly planar as evidenced by the torsion angles $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ ranging from -3.6° (compound **2**) to 3.1° (compound **1**). These values are within the range reported for other $[\text{TM}(\text{bipy})_3]^{2+}$ complexes^[61-65] ($\text{TM}=\text{Ni, Fe}$).

The bond lengths in the Sb_5S_3 pyramids (2.4093(11) to 2.4902(11) Å in **1**; 2.4089(13) to 2.4889(13) Å in **2**) are in the typical range observed in related compounds.^[35, 38, 42, 44, 45, 66-69] The Sb_5S_3 moiety exhibits the typical Sb–S bond pattern of two short and two long bonds.^[1, 10, 42, 44, 69, 70] Taking into account Sb–S interactions above 3 Å, up to the sum of the van der Waals radii, the coordination spheres of each of the three Sb atoms increases to five (Sb(1,3)) and six (Sb(2)). Such long bonds are frequently observed in crystal structures of thioantimonates-(III)^[27, 30, 32, 35, 44, 68, 71, 72] but these weak interactions are not considered in the following description of the anionic network.

Four Sb_5S_3 pyramids share corners to form an Sb_5S_4 hetero-ring in which Sb(2) and Sb(3) are connected in an alternating manner. Two symmetry-related Sb_5S_4 moieties share a common edge, yielding an Sb_2S_6 unit with an Sb_2S_2 ring as structural motif. The Sb_5S_4 and Sb_5S_3 building groups are joined through common corners forming chains, which proceed along [100] (Figure 2). The remaining terminal S atoms of the Sb_2S_6 moiety connect adjacent chains, generating a layer of composition $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ extending in the (001) plane. The connection scheme leads to the formation of an Sb_5S_7 hetero-ring (Figure 2).

The $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ layers are stacked along [001] and the transition-metal complex is located between these layers. Note that the compound (cyclam) $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{73}$ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacy-

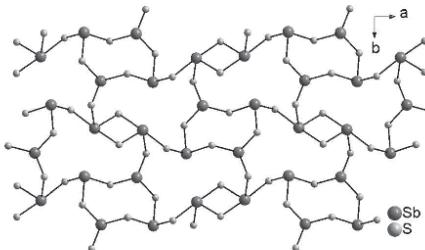


Figure 2. Arrangement of the Sb_5S_3 , Sb_5S_4 , and Sb_5S_7 hetero-rings in the layered anion $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ of compounds **1** and **2**.

clotetradecane) exhibits the same network topology but it is not isotypic (monoclinic space group $P2_1/c$). A comparison of the unit cell parameters yields $a(\text{bipy}) \approx b(\text{cyclam})$ and $b(\text{bipy}) \approx c(\text{cyclam})$, whereas $c(\text{bipy})$ is more than twice as long as the a -axis of the cyclam compound (see Table 1).

In (cyclam) $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ the anionic layers are stacked in an $\cdots\text{A}-\text{A}\cdots$ fashion, whereas the anion in the two title compounds show an $\cdots\text{A}-\text{B}-\text{A}\cdots$ stacking sequence (Figure 3). The complexes in **1** and **2** require more space than the relatively planar cyclam molecule (interlayer distances: 13.087 Å (**1**), 13.070 Å (**2**), and 9.487 Å in the cyclam compound), and hence the dif-

Table 1. Comparison of the cell parameters of [cyclam] $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ and $[\text{TM}(\text{bipy})_3]\text{[Sb}_6\text{S}_{10}]$

| | [cyclam] $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ | $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{[Sb}_6\text{S}_{10}]$ | $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{[Sb}_6\text{S}_{10}]$ |
|------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| a [Å] | 9.4872(9) | 15.4627(9) | 15.4439(4) |
| b [Å] | 15.4477(14) | 10.8693(5) | 10.8132(3) |
| c [Å] | 10.7567(9) | 26.1711(14) | 25.9551(6) |
| β [°] | 105.878(4) | | |
| V [Å ³] | 1516.3(2) | 4398.5(4) | 4334.45(2) |
| ρ [g cm ⁻³] | 2.732 | 2.383 | 2.414 |

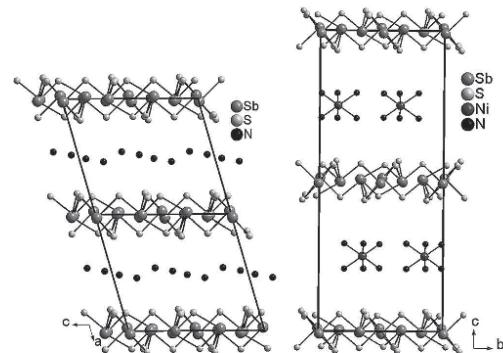


Figure 3. Comparison of the crystal structures of (cyclam) $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (left) and $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{[Sb}_6\text{S}_{10}]$ (**1**) (right). Carbon and hydrogen atoms are omitted for clarity.

ferent stacking order and interlayer spaces explain the different lengths of the *c*(bipy) and *a*(cyclam) axes.

The layers are stabilized through hydrogen bonding and there are some weak π - π interactions between the complexes that separate the layers (see Figure S1 in the Supporting Information).

The compound $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (3) crystallizes in the monoclinic space group *C*2/*c* with four formula units in the unit cell and all atoms (except Ni) are in general positions (Figure 4). The bond lengths of the SbS_3 units range from

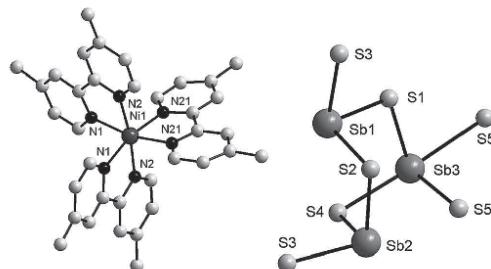


Figure 4. View of the $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3]^{2+}$ cation (left) and the connection of the primary building units of the $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ anion (right) in the crystal structure of 3.

2.3856(11) to 2.4693(10) Å, being comparable with those in 1 and 2 and literature data. Similarly to 1 and 2, the unique $\text{Sb}(3)\text{S}_4$ unit consists of two short and two long bonds. The unique Ni^{2+} cation is coordinated by six N atoms in a distorted octahedral environment. As in the complexes of the other two compounds the N–C–C–N torsion angles range from -1.99° to 2.03° , that is, the dibipy ligands are not planar like other $[\text{TM}(\text{bipy})_3]^{2+}$ complexes. Considering the long Sb–S bonds, the coordination spheres of Sb(1) and Sb(2) are enlarged to four.

In compound 3, like 1 and 2, two symmetry-related Sb_5S_4 moieties share a common edge to form an Sb_2S_6 group featuring a central Sb_2S_2 ring. The remaining four S atoms are corner-linked to the two SbS_3 pyramids generating an Sb_4S_9 unit, which contains an Sb_3S_3 ring. Corner-linking of the terminal S atoms of the SbS_3 pyramids leads to the formation of large $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ hetero-rings (Figure 5) with pores of dimension 11.2–13.7 Å. Condensation of the rings yields the layered structure extending in the (–101) plane. (See Table 2 for selected crystal data for compounds 1–3.)

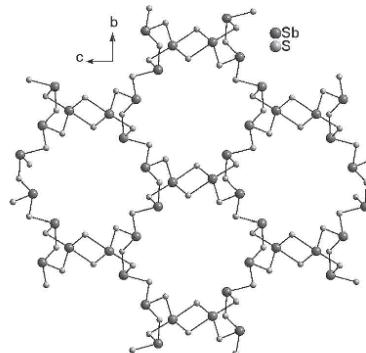


Figure 5. View of a part of the layered anion in the crystal structure of $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (3).

The $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3]^{2+}$ complexes are located between the layers (interlayer separation: 6.596 Å). One of the dibipy ligands is arranged parallel to the layers, whereas one pyridine ring of the remaining two ligands is located within the empty space of the pores of the $\text{Sb}_{12}\text{S}_{12}$ ring above and below the complex (Figure 6). The network is further stabilized by weak hydrogen bonding between N–H atoms of the complex and S atoms of the anion.

The three compounds belong to the class of layered thioanionimanes with an Sb:S ratio of 1:1.6, which is the case for $[\text{TM}(\text{diethylenetriamine})_2][\text{Sb}_6\text{S}_{10}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$, TM = Fe, Co, Ni)^{[35][39]} compounds that are also characterized by layered anionic networks, with TM complexes being located between the layers. The layers contain chains of hetero-rings in the order $\text{Sb}_4\text{S}_4\text{--Sb}_5\text{S}_5\text{--Sb}_2\text{S}_2\text{--Sb}_5\text{S}_5\text{--Sb}_4\text{S}_4$, which are vertex linked to form the layered anion in which $\text{Sb}_{16}\text{S}_{16}$ rings appear. The com-

Table 2. Selected crystal data of $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$, and $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$.

| | 1 | 2 | 3 |
|---|--|--|--|
| formula | $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{NiS}_{10}\text{Sb}_6$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{FeS}_{10}\text{Sb}_6$ | $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{NiS}_{10}\text{Sb}_6$ |
| crystal system | orthorhombic | orthorhombic | monoclinic |
| space group | Pbcn | Pbcn | C2/c |
| <i>a</i> [Å] | 15.4627(9) | 15.4439(4) | 22.4842(17) |
| <i>b</i> [Å] | 10.8693(5) | 10.8132(3) | 12.1743(8) |
| <i>c</i> [Å] | 26.1711(14) | 25.9551(6) | 20.2747(14) |
| β [°] | 90 | 90 | 114.591(8) |
| <i>V</i> [Å ³] | 4398.5(4) | 4334.45(2) | 5046.4(6) |
| <i>T</i> [K] | 200 | 200 | 200 |
| ρ_{calcd} [g cm ⁻³] | 2.383 | 2.414 | 2.188 |
| $2\theta_{\text{max}}$ | 28.00 | 27.96 | 28.00 |
| reflections collected | 20784 | 29300 | 28217 |
| independent reflections | 5264 | 5162 | 5979 |
| refl. with $F_o > 4\sigma(F_o)$ | 4283 | 4430 | 5000 |
| μ [mm ⁻¹] | 4.555 | 4.629 | 9.976 |
| min/max transmission | 0.4994/0.5473 | 4503/0.6063 | 0.4897/0.6215 |
| parameters | 241 | 241 | 271 |
| <i>R</i> , $F_o > 4\sigma(F_o)$ | 0.0327 | 0.0384 | 0.0334 |
| <i>wR</i> ₂ (all data) | 0.0796 | 0.0881 | 0.0858 |
| residual electron density | 0.940/–1.033 | 0.679/–0.788 | 0.867/–1.997 |

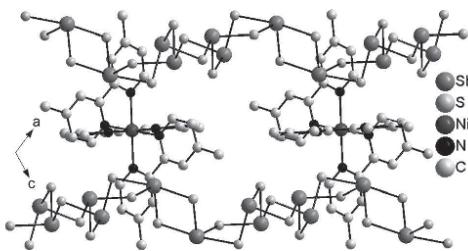


Figure 6. Stacking of the layers in the structure of $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (3) with the $[\text{Ni}(\text{dibipy})]^{2+}$ cations located between them. The layers are stabilized through weak hydrogen bonding.

ound $[\text{Fe}(\text{dach})_2][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{[33]}$ (dach = *trans*-1,2-diaminocyclohexane) is a three-dimensional thioantimonate network in which the $\text{Sb}_6\text{S}_{10}^{2-}$ layers are connected by $[\text{Fe}(\text{dach})_2]^{2+}$ complexes acting as pillars. The main structural features of the anion are Sb_2S_2 , Sb_6S_6 and $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ hetero-rings. Chain anions are present in $(\text{aep})[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{[74]}$ (aep = 1-(2-aminoethyl)-piperazineH₃), $[(\text{dach})(\text{dachH}_2)][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{[75]}$ and $(\text{Ph}_3\text{P})_2[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{[76]}$. The chain anion of $(\text{aep})[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ is constructed of five Sb_3S_3 pyramids and one Sb_4S_4 unit. The protonated-amine molecules are located in pockets, which are formed by the arrangement of the chains. In the structure of $[(\text{dach})(\text{dachH}_2)][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$, only trigonal Sb_3S_3 pyramids are observed, which are joined to form Sb_3S_3 , Sb_4S_4 hetero-rings, and $\text{Sb}_{14}\text{S}_{14}$ rings as main structural motifs. The compound $(\text{Ph}_3\text{P})_2[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ also contains $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ chains and shows the same connectivity of Sb_3S_3 units as $(\text{tma})[\text{Sb}_3\text{S}_3]^{[77]}$ (tma = tetramethylammonium). In both thioantimonates, edge-linked Sb_5S_5 hetero-rings alternate, generating the $[\text{Sb}_5\text{S}_5]^{2-}$ anion. The compounds (*trans*-1,2-dachH) $[\text{Sb}_5\text{S}_5]\text{H}_2\text{O}$ and (*trans*-1,4-dachH) $[\text{Sb}_5\text{S}_5]^{[78]}$ demonstrate that similarly layered anions can occur despite significantly different counterions. In the structure of the anion, two Sb_5S_5 and one Sb_4S_4 unit lead to the formation of Sb_4S_4 rings, which are condensed into rods. The rods are connected by Sb_{2-4} groups, which are generated by edge-sharing of two symmetry-related Sb_3S_3 pyramids. The only example of an $[\text{Sb}_9\text{S}_3]^{3-}$ anion is found in $(\text{dbnH})[\text{Sb}_9\text{S}_{13}]^{[79]}$ (dbn = 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en). The chain anion consists of three individual chains, two of which are generated solely from alternating Sb_3S_3 pyramids and the other is embedded in the other two through corner-linked Sb_4S_4 units.

Conclusion

By applying the concept of strong bases and weak acids, we were able to develop a new synthetic approach for the generation of thioantimonate(III) network compounds. Dissolution of $\text{Na}_3\text{Sb}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in water leads to the formation of $\text{Sb}^{III}\text{S}_x$ species that condense to form the layered thioantimonate(III) networks. The preparation method avoids usage of an amine and elemental sulphur and it is relatively insensitive to alterations of reaction conditions like temperature or educt ratio. Moreover, the reactions are very fast compared to conventional sol-

vothermal approaches. Even below the boiling point of water, the title compounds could be obtained.

Concerning the crystal structures of the title compound, the network topology of the thioantimonate(III) anion is determined by the spatial requirements of the transition-metal complex cations. Hence, one can imagine that more new compounds could be synthesized by applying different TM complexes to the new synthetic strategy.

CCDC-1011997 (1), CCDC-1011998 (2), and CCDC-1011999 (3) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

Experimental Section

Materials

All chemicals were used as purchased without further purification. $[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2^{[61]}$ was synthesized analogously to the synthesis of $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, as described by Ruiz-Pérez et al.^[62] The syntheses of $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ were carried out analogously by substituting $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and bipy with dibipy, respectively.

Synthesis

All compounds were synthesized in a Pyrex tube (11 mL) under solvothermal conditions. A mixture of $\text{Na}_3\text{Sb}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.6 mmol), $[\text{TM}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (TM = Ni, Fe, 0.1 mmol) and water (2 mL) was heated at 140°C for 24 h. The synthesis of Compound 3 was done with a mixture of $\text{Na}_3\text{Sb}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol) and $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (0.25 mmol) in water (2 mL). The products crystallizes as red rods (1, 2) or polyhedra (3) with a yield of 20% (1), 15% (2), and 36% (3) based on antimony. Elemental analysis calcd (%) for Compound 1: C 22.83, H 1.53, N 5.32, S 20.32; found: C 22.9, H 1.5, N 5.1, S 20.2; elemental analysis calcd (%) for Compound 2: C 22.87, H 1.54, N 5.33, S 20.2; found: C 23.1, H 1.5, N 5.2, S 20.7; elemental analysis calcd (%) for Compound 3: C 26.01, H 2.18, N 5.05, S 19.29; found: C 25.8, H 2.1, N 5.0, S 19.1. EDX analyses confirmed the presence of Sb, S, and Ni (or Fe) and the purities were checked by X-ray powder diffraction (see the Supporting Information).

Structure determination

The single-crystal X-ray intensity data were collected using a STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS-2) with MoK_{α} radiation. The structures were solved with direct methods using SHELXS-97,^[79] whereas SHELXL-97^[80] was used for the structure refinement against F^2 . All nonhydrogen atoms were refined anisotropically. The C–H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropically with $U_{iso}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{eq}(\text{C})$ using a riding model. A numerical absorption correction was also performed.

X-ray powder diffractometry

X-ray powder patterns were measured using a STOE Stadi-P powder diffractometer with a Ge monochromator ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation) and a Mythen detector.

EDX

The energy dispersive X-ray analyses (EDX) were performed with a Philips Environmental Scanning Electron Microscope ESEM XL30 with an EDAX detector.

Elemental analysis

CHNS analysis was performed using a EURO EA elemental analyzer fabricated by EURO VECTOR Instruments.

Acknowledgements

Financial support by the State of Schleswig-Holstein is gratefully acknowledged.

Keywords: crystal structures • solvothermal synthesis • synthesis design • thioantimonates • antimony

- [1] B. Seidlhofer, N. Pienack, W. Bensch, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2010**, *65*, 937–975.
- [2] S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259–1280.
- [3] J. Zhou, J. Dai, G.-Q. Bian, C.-Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 1221–1247.
- [4] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 206–224.
- [5] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 211–322.
- [6] X. Liu, J. Zhou, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1286–1289.
- [7] Y. Liu, Y. Tian, F. Wei, M. Ping, C. Huang, F. Boey, C. Kloc, L. Chen, T. Wu, Q. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 884–888.
- [8] K.-Z. Du, M.-L. Feng, L.-H. Li, B. Hu, Z.-J. Ma, P. Wang, J.-R. Li, Y.-L. Wang, G.-D. Zou, X.-Y. Huang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3926–3928.
- [9] R. J. Lees, A. V. Powell, A. M. Chippindale, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 1215–1219.
- [10] J. Zhou, G.-Q. Bian, Y. Zhang, J. Dai, N. Cheng, Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, *633*, 2701–2705.
- [11] X. Wang, T.-L. Sheng, S.-M. Hu, R.-B. Fu, X.-T. Wu, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 399–401.
- [12] A. V. Powell, R. J. Lees, A. M. Chippindale, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1000–1006.
- [13] M. Zhang, T. L. Sheng, X. H. Huang, R. B. Fu, X. Wang, S. M. Hu, S. C. Xiang, X. T. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1606–1612.
- [14] D.-X. Jia, Y. Zhang, J. Dai, Q.-Y. Zhu, X.-M. Gu, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2477–2483.
- [15] P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, A. V. Powell, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7963–7965.
- [16] C.-Y. Yue, X.-W. Lei, H.-P. Zang, X.-R. Zhai, L.-J. Feng, Z.-F. Zhao, J.-Q. Zhao, X.-Y. Liu, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 3424–3430.
- [17] C.-Y. Yue, X.-W. Lei, R.-Q. Liu, H.-P. Zhang, X.-R. Zhai, W.-P. Li, M. Zhou, Z.-F. Zhao, Y.-X. Ma, Y.-D. Yang, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2411–2421.
- [18] M. Zhang, T. Sheng, X. Wang, S. Hu, R. Fu, J. Chen, Y. He, Z. Qin, C. Shen, X. Wu, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 73–76.
- [19] J. Zhou, L. An, X. Liu, L. Huang, X. Huang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11419–11424.
- [20] W. Tang, C. Tang, F. Wang, R. Chen, Y. Zhang, D. Jia, *J. Solid State Chem.* **2013**, *199*, 287–294.
- [21] M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron* **1998**, *18*, 101–107.
- [22] B. Seidlhofer, V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2012**, *187*, 269–275.
- [23] K. Möller, C. Näther, A. Bannwarth, W. Bensch, Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, *633*, 2635–2640.
- [24] N. Herzberg, C. Näther, W. Bensch, *Z. Kristallogr.* **2012**, *227*, 552–556.
- [25] Z. Rejai, H. Lühmann, C. Näther, R. K. Kremer, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1651–1657.
- [26] M. Schaefer, D. Kurowski, A. Fitzner, C. Näther, Z. Rejai, K. Möller, N. Ziegler, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3726–3731.
- [27] A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1239–1243.
- [28] M. Schaefer, C. Näther, N. Lehnert, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2914–2921.
- [29] M. Schaefer, R. Stähler, W.-R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1816–1822.
- [30] L. Engelke, R. Stähler, M. Schur, C. Näther, W. Bensch, R. Pöttgen, M. H. Möller, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2004**, *59*, 869–876.
- [31] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1135–1139.
- [32] M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2002**, *57*, 1–7.
- [33] R. Kiebach, R. Warratz, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 988–994.
- [34] R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 532–538.
- [35] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835–1840.
- [36] R. Kiebach, N. Pienack, M.-E. Ordolff, F. Studt, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1196–1205.
- [37] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073–3078.
- [38] R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2518–2522.
- [39] B. Seidlhofer, J. Djamil, C. Näther, W. Bensch, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5554–5560.
- [40] H. Lühmann, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1007–1012.
- [41] R. Kiebach, F. Studt, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2553–2556.
- [42] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 264–275.
- [43] R. Stähler, B.-D. Mosel, H. Eckert, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4671–4673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4487–4489.
- [44] R. Stähler, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1657–1662.
- [45] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *Chem. Commun.* **2001**, 477–478.
- [46] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5805–5812.
- [47] V. Spetzler, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 142–148.
- [48] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2004**, *135*, 461–470.
- [49] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3541–3549.
- [50] B. Planer-Friedrich, N. Wilson, *Chem. Geol.* **2012**, 322–323, 1–10.
- [51] B. Planer-Friedrich, A. C. Scheinost, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 6865–6863.
- [52] J. W. Mosselmans, G. R. Helz, R. A. Patrick, J. M. Charnock, D. J. Vaughan, *Appl. Geochim.* **2000**, *15*, 879–889.
- [53] D. M. Sherman, K. Ragnarsdottir, E. H. Oelkers, *Chem. Geol.* **2000**, *167*, 161–167.
- [54] S. A. Wood, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, *53*, 237–244.
- [55] R. E. Krupp, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, *52*, 3005–3015.
- [56] N. F. Spycher, M. H. Reed, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, *53*, 2185–2194.
- [57] G. R. Helz, M. S. Valero, N. E. Capps, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 943–948.
- [58] J. A. Tossell, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 5093–5104.
- [59] C. F. Rammelsberg, *Ann. Phys. Chem.* **1841**, *52*, 207.
- [60] G. G. Long, L. H. Bowen, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1970**, *6*, 837–842.
- [61] Y. Zhou, X. Li, Y. Xu, R. Cao, M. Hong, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, m300–m302.
- [62] C. Ruiz-Pérez, L. Luis, P. A. F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *336*, 131–136.
- [63] B. N. Figgis, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 57.
- [64] P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 2057–2064.
- [65] L. M. D. Arivananda, R. E. Norman, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *58*, m775–m776.
- [66] W. Bensch, M. Schur, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1997**, *52*, 405–409.
- [67] H.-O. Stephan, M. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6050–6057.
- [68] A. V. Powell, S. Boissière, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 182–187.
- [69] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2006**, *61*, 715–720.
- [70] H. Lühmann, Z. Rejai, K. Möller, P. Leisner, M.-E. Ordolff, C. Näther, W. Bensch, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 1687–1695.

- [71] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2001**, *56*, 79–84.
- [72] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 1149–1160.
- [73] R. J. E. Lees, A. V. Powell, D. J. Watkin, A. M. Chippindale, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2007**, *63*, m27–m29.
- [74] V. Spetzler, R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2398–2404.
- [75] B. Seidlhofer, V. Spetzler, E. Quiroga-Gonzalez, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1295–1303.
- [76] H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 721–726.
- [77] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1446–1450.
- [78] L. Engelke, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2936–2941.
- [79] G. M. Sheldrick *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [80] G. M. Sheldrick *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

Received: July 14, 2014
Published online on October 21, 2014

4.3 Die Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$

Zusammenfassung der Veröffentlichung „Room temperature synthesis, crystal structure and selected properties of the new compound $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ “.

Die Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Das $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4]^+$ -Kation besteht aus einem $[\text{SbS}_4^{3-}]$ -Tetraeder, welches zwei $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]^{2+}$ -Komplexe verbrückt. Bei $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ handelt es sich um die erste Verbindung, in der eine $[\text{SbS}_4^{3-}]$ -Einheit als tetridentater verbrückender Ligand wirkt. Entlang [001] sind die Kationen kettenförmig angeordnet, während entlang [010] eine Anordnung mit der Abfolge der Form...Kation-Kation-Anion-Kation-Kation-Anion... vorliegt. Entlang [100] sind die Kationen so orientiert, dass die bipy-Liganden benachbarter Kationen versetzt parallel zueinander liegen. In der Struktur werden π - π -Wechselwirkungen (Abb. 4.3), sowie Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet.

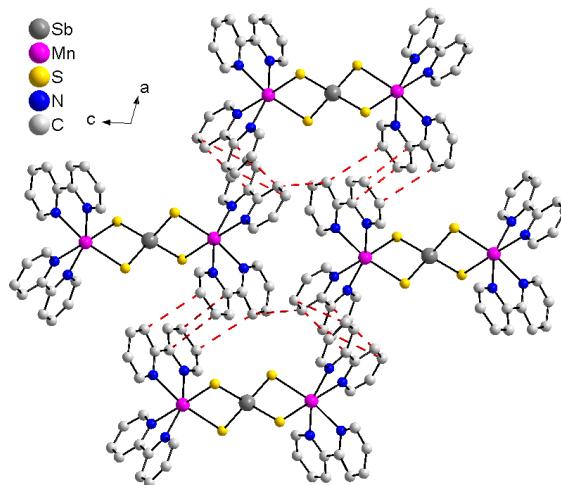


Abb. 4.3. Anordnung der $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4]^+$ -Kationen mit Blick entlang [010]. Die rot gestrichelten Linien deuten π - π -Wechselwirkungen an.

Die Bildung der Verbindung in Form eines polykristallinen Pulvers erfolgt schon bei Raumtemperatur, wenn zu einer Mischung von $[\text{Mn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ Wasser gegeben wird. Bei der Reaktion wird im Komplex ein bipy Ligand durch ein SbS_4^{3-} -Anion ersetzt. Um Einkristalle zu erhalten, ist jedoch eine Temperaturbehandlung der Reaktionsmischung bei 140 °C notwendig, wobei als Nebenprodukte $[\text{Mn}(\text{bipy})_2\text{S}_6]$ und eine unbekannte Verbindung gebildet werden. Die Titelverbindung hat eine optische Bandlücke von 2.4 eV und für Mn^{2+} wurde ein magnetisches Moment von 5.54 μ_B ermittelt.

Carolin Anderer, Christian Näther and Wolfgang Bensch*

Room temperature synthesis, crystal structure and selected properties of the new compound $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$

DOI 10.1515/znb-2015-0205

Received December 7, 2015; accepted December 19, 2015

Abstract: The new compound $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ was prepared by a new synthetic route for the preparation of thioantimonates(V) that can be used even at room temperature. Mixing aqueous solutions of $[\text{Mn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ leads to immediate crystallization of the pure compound. In the structure an SbS_4^{3-} anion acts as a tetradeятate bridge connecting two Mn^{2+} cations of $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ complexes (bipy = 2,2'-bipyridine). The compound features a hitherto unknown $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4]^+$ cation. Bipy ligands of adjacent cations are arranged parallel to each other leading to weak off-center parallel $\pi-\pi$ interactions stabilizing the crystals. Magnetic measurements indicate weak antiferromagnetic exchange interactions between the Mn^{2+} centers.

Keywords: crystal structure; solvothermal syntheses; thioantimonates.

Dedicated to: Professor Wolfgang Jeitschko on the occasion of his 80th birthday.

1 Introduction

The thioantimonate chemistry is dominated by $\text{Sb(III)}\text{S}_x$ ($x = 3–5$) units which are in most structures further condensed to form larger building units [1–5] like $[\text{Sb}_3\text{S}_6]^{3-}$ or $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ rings [6–8], chains or layers with compositions $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ [9–17], $[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ [18], $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ [19–21] or $[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ [17, 20, 22–24] or even three-dimensional networks [9, 25–28]. Compared to thioantimonates(III) the structural

chemistry of $[\text{Sb(V)}\text{S}_4]^{3-}$ is much less developed and in most compounds the cations and the $[\text{Sb(V)}\text{S}_4]^{3-}$ anions are separated [29–35]. There are only few exceptions where bond formation between the cation and $[\text{SbS}_4]^{3-}$ was observed [36, 37]. In these compounds the SbS_4 group mostly acts in a monodentate fashion like in $[\text{Mn}(\text{dach})_3][\text{Mn}(\text{dach})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [38] (dach = 1,2-diaminocyclohexane) or the pseudo-polymorphs $[\text{Co}(\text{dien})_2][\text{Co}(\text{tren})\text{SbS}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [36] (dien = diethylenetriamine, tren = tris(2-aminoethyl)-amine) and $[\text{Co}(\text{dien})_2][\text{Co}(\text{tren})\text{SbS}_4]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [39]. However, bi- and tridentately acting $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anions are observed in very few compounds [40–43]. There are also few examples for mixed-valent Sb(III,V) thioantimonates like $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{MnSb}_2\text{S}_7]$ [44] or the isostructural compounds $[\text{Ni}(\text{dien})_2][\text{Sb}_4\text{S}_9]$ [45] and $[\text{Co}(\text{dien})_2][\text{Sb}_4\text{S}_9]$ [46]. Among the examples for an incorporation of transition metal cations into thioantimonates Mn^{2+} plays a special role. While for ions like Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} or Zn^{2+} synthetic tricks are required to force Sb-S-M^{2+} ($M = \text{Ni, Co, Fe, Zn}$) bond formation, [10, 47–50] Mn^{2+} is easily integrated into thioantimonate networks [51–57].

Recently we reported a new synthesis strategy for the generation of thioantimonates(III) utilizing $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Schlippe's salt) as source. The $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anion undergoes a sequence of chemical reactions with water supplying SbS_3^{3-} besides other antimony compounds. Applying Ni^{2+} or Fe^{2+} complexes, the reactions with Schlippe's salt afforded crystallization of $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$, and $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (bipy = 2,2'-bipyridine, dibipy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) [58]. We now extended the synthetic work to Mn^{2+} complexes using $[\text{Mn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ as starting material. By adding water to a mixture of $[\text{Mn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ at room temperature a phase pure polycrystalline powder was obtained. Upon applying solvothermal techniques the slurry yielded single crystals of a compound which could then be identified as $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$. The reaction also partially led to a polysulfide, namely $[\text{Mn}(\text{bipy})_2\text{S}_6]$ and an unknown compound.

The new compound $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ features a $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4]^+$ cation and a perchlorate anion. Here

*Corresponding author: Wolfgang Bensch, Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel, Germany, Fax: +49-431-8801520, E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Carolin Anderer and Christian Näther: Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel, Germany

we report the preparation, crystal structure and selected properties of this compound.

2 Results and discussion

$[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with two unique S atoms and one Mn atom as well as two bipy ligands on general positions. The perchlorate anion is disordered over two positions around a two-fold axis. The Mn^{2+} ion is in a distorted octahedral environment of four N atoms of the two bipyridine ligands and two S atoms of a $[\text{SbS}_4]^{3-}$ unit (Fig. 1). The Mn–N and Mn–S bond lengths (2.222(4)–2.305(4) Å for Mn–N and 2.5804(13) and 2.6429(13) Å for Mn–S) and angles (Table 1) are in the range known from other thioantimonates [10, 38, 41, 56, 59–63]. The $[\text{SbS}_4]^{3-}$ unit acts as a tetradentate bridging ligand and exhibits a distorted tetrahedral geometry. The Sb–S bond lengths in the $[\text{SbS}_4]^{3-}$ unit are in the normal range (2.3246(11)–2.3342(11) Å) known from other thioantimonates(V) [36, 38, 39, 41, 64]. The S–Sb–S angles (100.53–116.95°) indicate a moderate distortion of the tetrahedral geometry.

The cations form rods running along [001]. Along [010] the cations and anions alternate in the fashion ...cation–cation–anion–cation–cation.... Between the cations and the anions C–H...O (O...H distances: 2.33–2.63 Å; C–H...O angles: 131.7–155.7°) and C–H...S interactions (H...S distances 2.86–2.89 Å. C–H...S angles 148.0–168.3°) are observed (Table 2).

Off-center parallel interactions of bipyridine ligands of adjacent complexes with distances ranging from 3.19 to 3.54 Å (Fig. 2) lead to a two-dimensional layer-like arrangement in the (010) plane (Fig. 3). The intermolecular

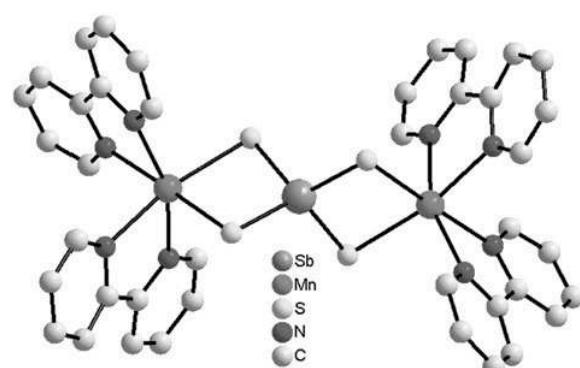


Fig. 1: Structure of the $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4]^+$ cation of the title compound. H atoms are omitted for clarity.

Table 1: Selected bond lengths (Å) and angles (deg) of $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$.

| | | | |
|------------------|------------|-------------------|------------|
| Sb(1)–S(1) | 2.3246(11) | N(2)–Mn(1)–S(2) | 98.03(11) |
| Sb(1)–S(2) | 2.3342(11) | N(2)–Mn(1)–S(1) | 173.14(11) |
| Mn(1)–N(1) | 2.222(4) | N(11)–Mn(1)–N(2) | 90.61(14) |
| Mn(1)–N(12) | 2.223(4) | N(11)–Mn(1)–S(1) | 85.44(10) |
| Mn(1)–N(11) | 2.291(4) | N(11)–Mn(1)–S(2) | 168.94(11) |
| Mn(1)–N(2) | 2.305(4) | N(12)–Mn(1)–N(2) | 90.05(14) |
| Mn(1)–S(2) | 2.5804(13) | N(12)–Mn(1)–N(11) | 72.72(14) |
| Mn(1)–S(1) | 2.6429(13) | N(12)–Mn(1)–S(1) | 94.11(11) |
| S(1)–Sb(1)–S(1A) | 112.63(6) | N(12)–Mn(1)–S(2) | 100.24(11) |
| S(1)–Sb(1)–S(2) | 100.53(4) | S(1)–Sb(1)–S(2A) | 116.95(4) |
| S(1A)–Sb(1)–S(2) | 116.95(4) | S(1A)–Sb(1)–S(2A) | 100.53(4) |
| N(1)–Mn(1)–N(2) | 72.30(15) | S(2)–Sb(1)–S(2A) | 110.04(7) |
| N(1)–Mn(1)–N(12) | 157.61(15) | S(2)–Mn(1)–S(1) | 86.60(4) |
| N(1)–Mn(1)–N(11) | 93.30(14) | Sb(1)–S(1)–Mn(1) | 84.46(4) |
| N(1)–Mn(1)–S(2) | 95.89(11) | Sb(1)–S(2)–Mn(1) | 85.70(4) |
| N(1)–Mn(1)–S(1) | 102.29(11) | | |

Table 2: Hydrogen bonds (Å, deg) of $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$.^a

| D–H...A | d(D–H) | d(H...A) | d(D...A) | $\angle(DHA)$ |
|-----------------------|--------|----------|----------|---------------|
| C(7)–H(7)...S(2)#1 | 0.95 | 2.86 | 3.701(5) | 148.0 |
| C(9)–H(9)...O(2)#2 | 0.95 | 2.54 | 3.43(2) | 155.7 |
| C(9)–H(9)...O(4')#2 | 0.95 | 2.33 | 3.15(3) | 143.5 |
| C(17)–H(17)...S(2)#3 | 0.95 | 2.89 | 3.822(5) | 168.3 |
| C(19)–H(19)...O(4')#1 | 0.95 | 2.63 | 3.34(3) | 131.7 |

^aSymmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; #2 $x + 1/2, y - 1/2, z$; #3 $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$.

distances between stacked bipyridine ligands indicate attractive interactions as was already demonstrated for arenes of different sizes in reference [65]. Recently, the interaction energy for the stacking of phen molecules was calculated for $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{Sn}_2\text{S}_6)]$ [66] exhibiting similar separations of the aromatic rings. The values obtained are around 10 kcal/mol and one can assume that these intermolecular interactions contribute to the arrangements of the complexes and the stability of the crystals [65].

The new compound contains a hitherto unknown $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4]^+$ cation. There is only one example reported in thioantimonate(III) chemistry, where a cationic species containing a thioantimonate anion is observed [67]. In the crystal structure of $\{[\text{Eu}(\text{dien})_2]_2(\mu_4\text{-Sb}_2\text{S}_5)\}\text{Cl}_2$ the $[\text{Sb}_2\text{S}_5]^{4-}$ anion connects two $[\text{Eu}(\text{dien})_2]^{3+}$ complexes to form the $[\text{Eu}(\text{dien})_2]_2(\mu_4\text{-Sb}_2\text{S}_5)^{2+}$ cation which is charge balanced by two chloride anions [67].

Another interesting feature is the fact that the $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anion acts as a tetradentate ligand. The majority of the thioantimonate(V) compounds consist of separated cations and tetrahedral $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anions, or of monodentately

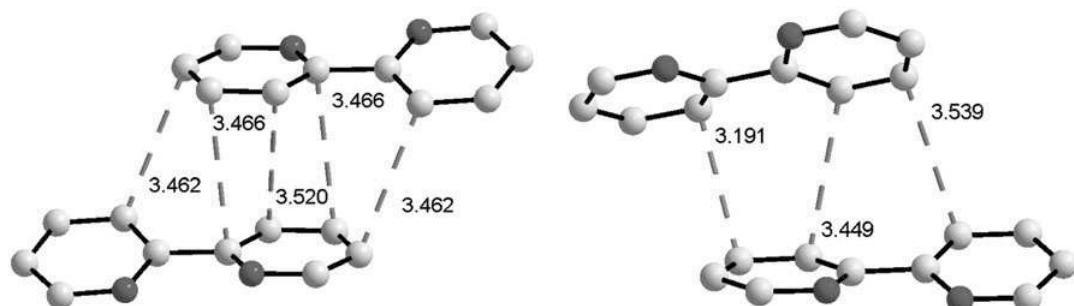


Fig. 2: Different arrangements of the bipy molecules in the structure of $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$. The dashed red lines show the shortest distances (values in Å).

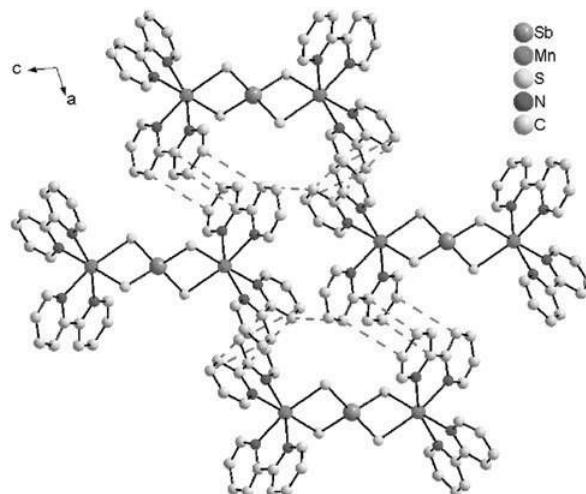
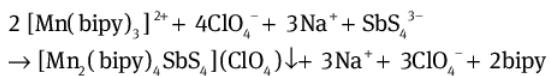


Fig. 3: Arrangement of the $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4]^+$ cations in the crystallographic ac plane. H atoms are omitted for clarity and π - π interactions are indicated by dashed lines.

acting $[\text{SbS}_4]^{3-}$. Only a few thioantimonates(V) contain $[\text{SbS}_4]^{3-}$ acting as a bidentate or tridentate ligand. Examples for the bidentate mode are $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{Mn}(\text{dien})\text{SbS}_4_2]$ [41] and $[\text{Ln}(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})\text{SbS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ [37], Pr [68]). The μ_3 -bridging mode is more often observed, especially in rare earth cation containing compounds in which $[\text{SbS}_4]^{3-}$ anions serve as ligands to form one-dimensional chains [43, 64, 69]. The first example for the μ_4 -mode of the anion has now been detected in $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$.

The title compound was prepared under similar conditions as used for the synthesis of $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ and $[\text{Ni}(\text{DiBipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ [58] reported recently. Using the corresponding Mn^{2+} complex in the synthesis leads to the formation of the title compound instead of anionic thioantimonate(III) layers. One reason may be that $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ crystallized very fast and first crystallites are already observed within a few

seconds after mixing the educts in water at room temperature. Hence one can assume that the concentration of the slowly generated $[\text{SbS}_3]^{3-}$ anion is too low to allow formation of the anionic network by condensation of thioantimonate(III) species. This assumption is supported by time dependent synthesis studies where small needles of $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Sb}_6\text{S}_{10}$ were formed only after 3.5 h. For the title compound, the formation mechanism might be a ligand exchange reaction in which one bipy ligand of a $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ complex is replaced by a $[\text{SbS}_4]^{3-}$ unit according to the following equation.



The stability constants of $[\text{TM}(\text{bipy})_3]^{2+}$ complexes provide an explanation for this pathway. With $\log \beta_3 = 20.1$ and 17.5 for Ni^{2+} and Fe^{2+} complexes, the stability constants are about three times larger than for the Mn^{2+} complex ($\beta_3 = 6$) [70]. Hence, it can be assumed that $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ is labile so that it dissociates and the tetrathioantimonate ion coordinates to Mn^{2+} cations within seconds. The robust $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ complexes are stable in the presence of the $\text{Sb}(\text{III})\text{S}_3$ species generated in time which then condense around the complexes forming the $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ networks. Even though the title compound immediately crystallized as a pure material when the two solutions were mixed, solvothermal conditions were required for the growth of crystals suitable for the structure analysis (Fig. 4). During the solvothermal reaction the title compound was only found as a by-product besides the polysulfide complex $[\text{Mn}(\text{bipy})_2\text{S}_6]$ [71] and an unknown compound (Fig. 5) containing Sb, S and Mn according to EDX analysis (Mn 17.9, Sb 22.9, S 59.2 at%). The appearance of the polysulfide anion and the sulfur rich unknown compound suggests that redox reactions take place during the synthesis at 140 °C and that the unknown compound might contain Sb(III).

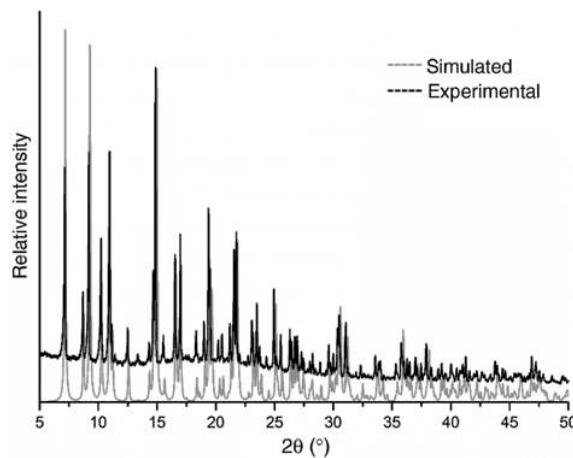


Fig. 4: Experimental X-ray powder pattern of $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ obtained by room temperature synthesis, together with the simulated pattern.

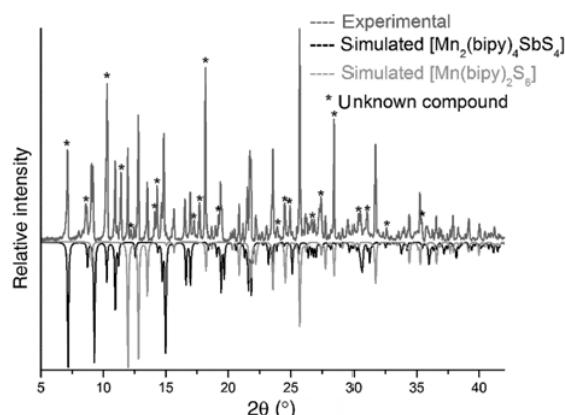


Fig. 5: Simulated X-ray powder patterns of $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ and $[\text{Mn}(\text{bipy})_2\text{S}_6]$ and experimental X-ray powder pattern of the product of the solvothermal synthesis.

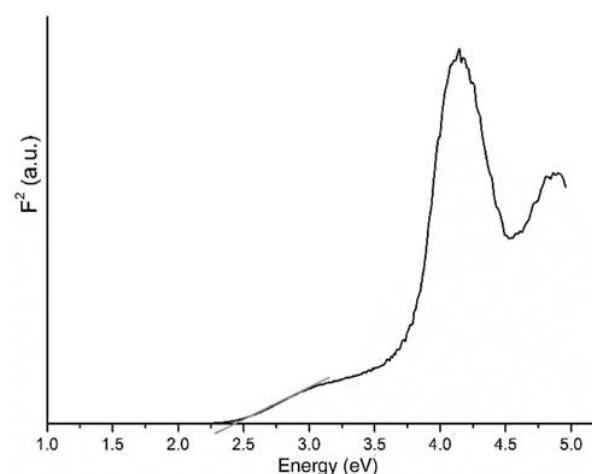


Fig. 6: UV/Vis diffuse reflectance spectrum of $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$. The red line indicates the estimation of the band gap.

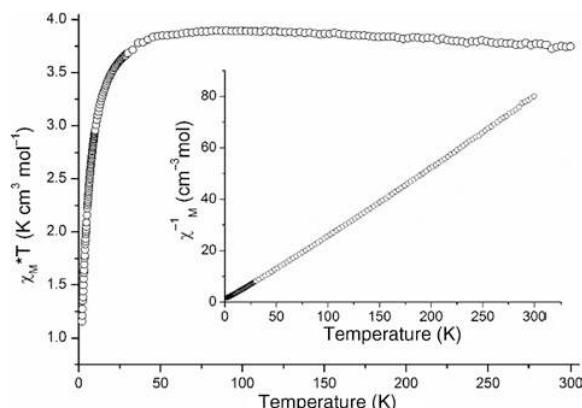


Fig. 7: Temperature dependence of the product χT of $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$. The insert shows the inverse magnetic susceptibility.

2.1 UV/Vis spectroscopy

By applying the Kubelka–Munk method, the band gap was estimated to 2.4 eV. In the spectrum further maxima are observed at 4.9 and 4.2 eV, which are also observed for $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ complexes and that can be assigned to charge-transfer transitions (Fig. 6) [72].

2.2 Magnetic properties

The inverse magnetic susceptibility of the title compound is shown in Fig. 7. The evolution of χT with decreasing temperature indicates very weak ferromagnetic interactions

and below 40 K the curve exhibits a pronounced drop. Evaluation of the data with the Curie–Weiss law yields an effective magnetic moment of $5.54 \mu_B$ per Mn^{2+} ion which is lower than the spin only value of $5.92 \mu_B$. The Weiss constant of -2.3 K may indicate weak antiferromagnetic exchange interactions between the two Mn^{2+} centers mediated by the thioantimonate ion.

3 Conclusion

A simple room temperature synthetic route afforded the new thioantimonate(V) compound $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ featuring the novel $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4]^{+}$ cation. The

SbS_4^{3-} anion acts as a tetradeятate bridging ligand, a connection mode observed here for the first time. Under solvothermal conditions the compound is at least partially decomposed and $[\text{Mn}(\text{bipy})_2\text{S}_6]$ is formed. In further investigations the synthetic potential of the new room temperature approach for the generation of new thioantimonate compounds will be explored.

4 Experimental section

4.1 Synthesis

$[\text{Mn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ was synthesized according to the procedure reported for $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ [73]. To a solution of 361.9 mg (1 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in ethanol a solution of 468.8 mg (3 mmol) bipy in ethanol was added under stirring. Polycrystalline samples were obtained at room temperature by mixing aqueous solutions of $[\text{Mn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ and of $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in a 1:1 mmolar ratio. The compound was immediately formed with 50 % yield based on antimony. – Elemental analysis (%): calcd. C 44.32, H 2.98, N 10.34, S 11.83; found: C 43.53, H 2.99, N 9.97, S 10.70. EDX analysis proves the presence of Mn, Sb, S and Cl. – IR (ATR): $\nu_{\text{max}} = 1591$ (m), 1468 (w), 1437 (s), 1311 (w), 1088 (s), 1011 (s), 764 (s), 739 (m), 642 (w), 621 (s), 403 (s).

Single crystals of $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)_2$ were obtained by adding 2 mL H_2O to a mixture of 180.6 mg (0.25 mmol) $[\text{Mn}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ and 120.3 mg (0.25 mmol) $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in a Duran glass tube. The mixture was heated to 140 °C for 8 d. Yellow block shaped crystals with a yield of only 7 % based on antimony could be obtained next to red crystals of the polysulfide $[\text{Mn}(\text{bipy})_2\text{S}_6]$ and a hitherto unknown by-product.

4.2 Structure refinement

A STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS 2) with MoK_α radiation was used to collect the single crystal X-ray intensity data. The structure was solved with Direct Methods using SHELXS-97 [74, 75] and the structure refinement was performed against F^2 with SHELXL-97 [76, 77]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The C–H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropically with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a rigid model. The asymmetric unit contains half a perchlorate anion which is disordered in two positions and additionally disordered around a 2-fold axis. This anion was refined using a split model and geometrical restraints in order that two nearly perfect tetrahedrally coordinated anions are

obtained. It is noted that the structure was also refined in space group Cc , where the 2-fold axis is absent. In this case an identical disorder was observed and the absolute structure cannot be determined. From reciprocal space plots there are also no hints for super structure reflections. Table 3 contains the crystal data and other numbers pertinent to data collection and structure refinement.

CCDC 1439774 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

4.3 X-ray powder diffractometry

A STOE Stadi-P powder diffractometer with CuK_α radiation a Mythen detector and a Ge monochromator was used to measure the X-ray powder patterns.

4.4 Magnetic measurements

Magnetic susceptibility measurements were performed in a PPMS (Quantum Design) with a 1 T external field. The raw data were corrected for the core diamagnetism.

Table 3: Selected crystallographic data of $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)_2$.

| | |
|---|--|
| Empirical formula | $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{ClMn}_2\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{Sb}$ |
| Molecular mass | 1084.06 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | $C2/c$ |
| $a, \text{\AA}$ | 16.5298(6) |
| $b, \text{\AA}$ | 19.0463(5) |
| $c, \text{\AA}$ | 14.4126(5) |
| β, deg | 102.315(3) |
| $V, \text{\AA}^3$ | 4433.1(3) |
| Z | 4 |
| Temperature, K | 200 |
| 2θ range, deg | 1.65–27.99 |
| Index range hkl | $-21 \leq h \leq 21$ $-25 \leq k \leq 24$ $-18 \leq l \leq 17$ |
| $D_{\text{calcd.}}, \text{g cm}^{-3}$ | 1.62 |
| $\mu(\text{MoK}_\alpha), \text{mm}^{-1}$ | 1.5 |
| Reflections collected | 25468 |
| Independent reflections | 5307 |
| R_{int} | 0.0453 |
| Reflections with $I > 2\sigma(I)$ | 4789 |
| Number of parameters | 293 |
| $R1 (I > 2\sigma(I))$ | 0.0519 |
| $R1 (\text{all data})$ | 0.0593 |
| $wR2 (\text{all data})$ | 0.1296 |
| GOF | 1.175 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}} (\text{max/min}), \text{e \AA}^{-3}$ | 1.71/–0.91 |

- 10.1515/znb-2015-0205

Downloaded from PubFactory at 08/12/2016 05:33:07PM by wbensch@ac.uni-kiel.de
via Wolfgang Bensch

4.5 UV/Vis spectroscopy

Powdered samples were measured at room temperature with a UV/Vis-NIR two channel spectrometer Cary 5 from Varian Techtron Pty. BaSO_4 was used as a reference. The Kubelka–Munk relation was applied to determine the band gap.

4.6 IR spectroscopy

An ATI Mattson Genesis spectrometer was used to record the MIR spectrum (450–3000 cm^{-1}).

4.7 EDX analysis

Energy dispersive X-ray analyses (EDX) were carried out done with a Philips Environmental Scanning Electron Microscope ESEM XL30 with an EDAX detector.

Acknowledgments: Financial support by the State of Schleswig-Holstein is gratefully acknowledged.

References

- [1] B. Seidlhofer, N. Pienack, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 937.
- [2] S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259.
- [3] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 206.
- [4] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *176*, 211.
- [5] J. Zhou, J. Dai, G.-Q. Bian, C.-Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 1221.
- [6] R. Kiebach, F. Studt, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2553.
- [7] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *Chem. Commun.* **2001**, 477.
- [8] L. Engelke, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2003**, *E59*, m378.
- [9] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 264.
- [10] H. Lühmann, Z. Rejai, K. Möller, P. Leisner, M.-E. Ordolff, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1687.
- [11] B. Seidlhofer, V. Spetzler, E. Quiroga-Gonzalez, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1295.
- [12] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 715.
- [13] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 457.
- [14] R. Kiebach, A. Griebe, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 541.
- [15] A. Puls, M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, A. V. Powell, S. Boissière, A. M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1171.
- [16] J. Zhou, G.-Q. Bian, Y. Zhang, J. Dai, N. Cheng, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2701.
- [17] M. Zhang, T. L. Sheng, X. H. Huang, R. B. Fu, X. Wang, S. M. Hu, S. C. Xiang, X. T. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1606.
- [18] L. Engelke, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2936.
- [19] R. J. E. Lees, A. V. Powell, D. J. Watkin, A. M. Chippindale, *Acta Crystallogr.* **2007**, *C63*, m27.
- [20] R. J. E. Lees, A. V. Powell, A. M. Chippindale, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 1215.
- [21] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835.
- [22] A. Puls, C. Näther, R. Kiebach, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1085.
- [23] X. Wang, T.-L. Sheng, J.-S. Chen, S.-M. Hu, R.-B. Fu, X.-T. Wu, *J. Mol. Struct.* **2009**, *936*, 142.
- [24] Y. Ko, K. Tan, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 493.
- [25] A. V. Powell, R. J. E. Lees, A. M. Chippindale, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4261.
- [26] P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, A. V. Powell, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7963.
- [27] K.-Z. Du, M.-L. Feng, L.-H. Li, B. Hu, Z.-J. Ma, P. Wang, J.-R. Li, Y.-L. Wang, G.-D. Zou, X.-Y. Huang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3926.
- [28] Y. Liu, J. Lu, F. Wang, Y. Shen, C. Tang, Y. Zhang, D. Jia, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 2334.
- [29] D.-X. Jia, Y. Zhang, J. Dai, Q.-Y. Zhu, X.-M. Gu, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2477.
- [30] M. Schur, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 1107.
- [31] M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron* **1998**, *18*, 101.
- [32] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2001**, *C57*, 26.
- [33] M.-F. Wang, C.-Y. Yue, Z.-D. Yuan, X.-W. Lei, *Acta Crystallogr.* **2013**, *C69*, 855.
- [34] M. Poisot, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m1751.
- [35] C.-Y. Yue, X.-W. Lei, H.-P. Zang, X.-R. Zhai, L.-J. Feng, Z.-F. Zhao, J.-Q. Zhao, X.-Y. Liu, *CrystEngComm.* **2014**, *16*, 3424.
- [36] L. Engelke, C. Näther, P. Leisner, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2959.
- [37] D.-X. Jia, Q.-Y. Zhu, J. Dai, W. Lu, W.-J. Guo, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 819.
- [38] M. Schaefer, L. Engelke, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1912.
- [39] J. Lichte, H. Lühmann, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2021.
- [40] R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m537.
- [41] N. Herzberg, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 605.
- [42] J. Lichte, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 108.
- [43] Y.-L. Pan, J.-F. Chen, J. Wang, Y. Zhang, D.-X. Jia, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1569.
- [44] N. Herzberg, C. Näther, W. Bensch, *Z. Kristallogr.* **2012**, *227*, 552.
- [45] R. Stähler, B.-D. Mosel, H. Eckert, W. Bensch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4487.
- [46] X. Liu, J. Zhou, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1286.
- [47] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073.

- [48] R. Stähler, W. Bensch, *Dalton Trans.* **2001**, 2518.
- [49] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2004**, 135, 461.
- [50] M. Schaefer, R. Stähler, W.-R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1816.
- [51] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 1149.
- [52] L. Engelke, R. Stähler, M. Schur, C. Näther, W. Bensch, R. Pöttgen, M. H. Möller, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 869.
- [53] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 79.
- [54] M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1.
- [55] M. Schaefer, C. Näther, N. Lehnert, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2914.
- [56] C. Anderer, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 46, 335.
- [57] X. Wang, T.-L. Sheng, S.-M. Hu, R.-B. Fu, X.-T. Wu, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 399.
- [58] C. Anderer, N. Delwa de Alarcón, C. Näther, W. Bensch, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 16953.
- [59] M. Schaefer, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1135.
- [60] M. Schaefer, D. Kurowski, A. Pfitzner, C. Näther, Z. Rejai, K. Möller, N. Ziegler, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3726.
- [61] A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1239.
- [62] Z. Rejai, H. Lühmann, C. Näther, R. K. Kremer, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1651.
- [63] B. Seidlhofer, V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2012**, 187, 269.
- [64] D. Jia, Q. Zhao, Y. Zhang, J. Dai, J. Zuo, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8861.
- [65] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3430.
- [66] J. Hilbert, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 5619.
- [67] J. Zhou, X.-H. Yin, F. Zhang, *CrystEngComm.* **2011**, 13, 4806.
- [68] D.-X. Jia, J. Deng, Q.-X. Zhao, Y. Zhang, *J. Mol. Struct.* **2007**, 833, 114.
- [69] W. Tang, R. Chen, J. Zhao, W. Jiang, Y. Zhang, D. Jia, *CrystEngComm.* **2012**, 14, 5021.
- [70] H. Irving, D. H. Mellor, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5222.
- [71] Y. Li, Z.-X. Zhang, F.-Y. Fang, W.-D. Song, K.-C. Li, Y.-L. Miao, C.-S. Gu, L.-Y. Pan, *J. Mol. Struct.* **2007**, 837, 269.
- [72] C. Baffert, S. Dumas, J. Chauvin, J.-C. Leprêtre, M.-N. Collomb, A. Deronzier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 202.
- [73] C. Ruiz-Pérez, P. A. Lorenzo Luis, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 336, 131.
- [74] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [75] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [76] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [77] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.

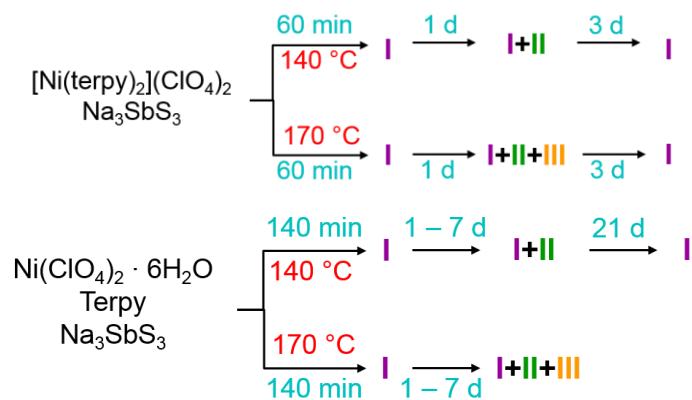
4.4 Synthese und Strukturen der dimorphen Verbindung [Ni(terpy)₂][Sb₄S₇] · H₂O und [Ni(terpy)₂]₂[Sb₁₀S₁₇]

Zusammenfassung der Veröffentlichung „Fast Preparation of Dimorphic Thioantimonates and a Thioantimonate with a Hitherto Unknown Network Topology Applying a New Synthesis Approach“.

Die Reaktion von ÜM-Komplexen mit wässrigen Lösungen von Na₃SbS₃ stellt einen neuen, schnellen Syntheseweg für die Darstellung von Thioantimonaten dar. Bei den Synthesen mit Na₃SbS₄ · 9 H₂O mussten verschiedene Redoxreaktionen ablaufen bevor Sb(III) gebildet wird. Mit dem wasserlöslichen Na₃SbS₃ steht ein Edukt zur Verfügung, welches bereits Sb(III)-Spezies enthält.

Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von [Ni(terpy)₂](ClO₄)₂ und Na₃SbS₃ auf 140 °C wird bereits nach wenigen Minuten die Kristallisation von [Ni(terpy)₂][Sb₄S₇] · H₂O beobachtet, welches nach einer Stunde mit Röntgenbeugung nachgewiesen werden kann. Nach Verlängerung der Reaktionszeit auf einen Tag kristallisiert zusätzlich eine zweite Modifikation (**II**) der Verbindung aus, welche nach drei Tagen wieder abgebaut wird. Eine Temperaturerhöhung auf 170 °C führt zu vergleichbaren Ergebnissen. Verbindung **I** kristallisiert nach wenigen Minuten und nach einem Tag liegt ein Gemenge der beiden Polymorphe vor. Zusätzlich befindet sich im Produkt eine weitere Verbindung, [Ni(terpy)₂]₂[Sb₁₀S₁₇] (**III**), welche bei längeren Reaktionszeiten wieder verschwindet (Schema 4.1).

Um die Rolle des Komplexes für die Produktbildung zu untersuchen, wurden Synthesen mit Ni(ClO₄)₂ · 6 H₂O, terpy und Na₃SbS₃ durchgeführt. Bei diesen Bedingungen begann bei beiden Reaktionstemperaturen die Kristallisation erst nach 60 Min. und nach 140 Min. war genug Produkt vorhanden, um mit XRD Verbindung **I** nachzuweisen. In einem Zeitraum von einem bis sieben Tagen treten beide Polymorphe von [Ni(terpy)₂][Sb₄S₇] · H₂O auf bzw. bei 170 °C alle drei Verbindungen. Bei 140 °C konnte beobachtet werden, dass Verbindung **II** wieder verschwindet (Schema 4.1).



Schema 4.1. Schematische Darstellung der Produktbildung in Abhängigkeit von den eingesetzten Edukten und von der Temperatur.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz des Ni-Komplexes die Reaktionszeit im Vergleich zur Synthese mit dem Ni-Salz und terpy, welches eine *in-situ* Bildung des Komplexes erfordert, verkürzt. Die Zersetzung der zweiten Modifikation von $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach verlängerter Reaktionszeit lässt vermuten, dass diese unter den Bedingungen weniger stabil ist.

Das $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Anion liegt in der ersten Modifikation von $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**) als Kette vor, während die zweite Modifikation (**II**) ein Schichtanion enthält. Die Komplexe befinden sich jeweils wellenförmig zwischen den Ketten bzw. Schichten. Beide Strukturen sind durch ausgeprägte π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen gekennzeichnet.

In der Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ werden $\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}$ -Schichten in der *ab*-Ebene generiert. Diese Schichten enthalten $\text{Sb}_{21}\text{S}_{21}$ -Ringe, die so angeordnet sind, dass zwei fast runde Ringe gebildet werden. Die Komplexe sind wellenförmig zwischen den Schichten angeordnet. Besonders bemerkenswert ist, dass $[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]^{4-}$ -Anion ein bisher noch nie beobachtetes Sb:S-Verhältnis aufweist.

Reproduced with permission from [C. Anderer, C. Näther, W. Bensch, *Cryst Growth Des.*, **2016**, 16, 3802-3810.] Copyright [2016] American Chemical Society.

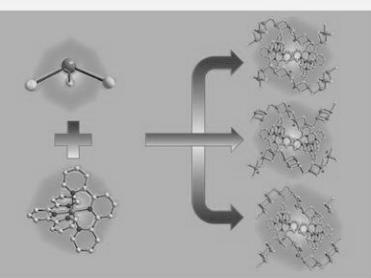
Fast Preparation of Dimorphic Thioantimonates and a Thioantimonate with a Hitherto Unknown Network Topology Applying a New Synthesis Approach

Carolin Anderer, Christian Näther, and Wolfgang Bensch*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: The reaction of an aqueous solution of Na_3SbS_3 with $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy = 2,2'-6',2"-terpyridine) afforded crystallization of three new thioantimonates in short reaction times. Two polymorphic compounds, $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7]\text{H}_2\text{O}$ (1, 2), were obtained simultaneously under identical reaction conditions, while an increase of the reaction temperature led to formation of the third compound $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ (3). In 1 the anion consists of a $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ chain, whereas 2 is composed of a layered $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion. Form 2 disappeared at longer reaction times, and therefore modification 1 might represent the thermodynamically stable form at this temperature despite the lower density compared to 2. Storing modification 1 at elevated temperatures the water can partly be removed in a topotactic reaction leading to the compound $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7]\cdot 0.25\text{ H}_2\text{O}$ (1A). Compound 3 exhibits a unique Sb:S ratio, and a never before observed network topology significantly enhancing the structural diversity of thioantimonates(III).



INTRODUCTION

In the early 1990s inorganic–organic thiometallates came in the focus of research because they were supposed to combine the properties of semiconductors with those of porous networks such as zeolites.¹ Since then the chemistry of thiometallates was significantly developed, and a large number of different thiometallates with fascinating structures and properties were synthesized and characterized.^{2–4} The integration of transition metals (TM) into thiometallate networks largely increases the structural variability, and several of these compounds show promising properties such as ion exchange behavior,^{5,6} photoconductivity,⁷ photoluminescence,⁸ or photocatalytic activities^{9,10} to name just a few. Thioantimonates exhibit an unique structural diversity which in part is caused by the activity of the lone electron pair of Sb(III). Therefore, the structural chemistry of thioantimonates is characterized by differing building units ranging from discrete anions up to three-dimensional networks.² The most successful synthetic approach for the preparation of thioantimonates is the solvothermal route applying TM, Sb, and S in the presence of amine molecules and water^{11–23} or TM is supplied as a salt.^{17,21,24–28} The amine molecules are either integrated in the structure, act as structure directing agents,^{29,30} or are used as mineralizer. Amines are a necessary ingredient to generate an alkaline medium in which polysulfide species are formed which are required to dissolve elemental Sb and/or TM to form the thioantimonates. The solvothermal approach is quite effective, and a multitude of new compounds were obtained following this route. But there are also some drawbacks of the solvothermal method due to the

interdependence of several reaction parameters. Small changes of one parameter such as the temperature change all other reaction parameters like pressure, pH value, viscosity, etc., and might lead to the formation of a different product.³¹ In addition, the formation of crystals with a quality suitable for single crystal structure determination requires a long reaction time ranging between several days up to weeks or even longer. Furthermore, the integration of solid aromatic amines in thioantimonates is a synthetic challenge because these molecules are not soluble in water, and therefore they do not produce a medium with a pH value high enough to form polysulfides. This problem can be overcome by using additional amines like ethylenediamine (en). Following this approach it was possible to prepare the compounds $[\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]$ (bipy = 2,2'-bipyridine),³² $[\text{Mn}_2(\text{phen})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ (phen = 1,10-phenanthroline),³³ and $[\text{TM}(\text{phen})_3]_2\text{Sb}_{18}\text{S}_{29}$ (TM = Ni,³⁴ Co³⁵). But this approach has the risk that the additional amine reacts with TM ions to form complexes or leads to crystallization of thioantimonates without the aromatic amines. Recently, we reported a new route for the synthesis of thioantimonates containing transition metal complexes with aromatic ligands.³⁶ In this synthetic approach Schlippe's Salt $\text{Na}_3\text{SbS}_4\cdot 9\text{ H}_2\text{O}$ is reacted with transition metal complexes in water avoiding the usage of elemental Sb and S as well as amines. The reaction times could be significantly reduced while

Received: March 4, 2016

Revised: April 13, 2016

Published: May 11, 2016

maintaining good product yields. Furthermore, the reaction systems were more robust against changes of parameters such as reaction time and/or ratios of the educts. Interestingly, in Schlippe's Salt Sb(V) is present while the products contain Sb(III). A sequence of reactions occurs when the salt is dissolved in H_2O , and Sb(III) species are formed by a reduction of Sb(V). We now expanded our synthetic methods and introduced an Sb(III) containing educt to the reaction slurry, namely, Na_3SbS_3 . In contrast to application of Schlippe's salt, no redox reaction is necessary to generate SbS_3^{3-} ions. Here we report the syntheses and crystal structures of the two polymorphic compounds $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7]\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ featuring the new $[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]^{4-}$ anion displaying a hitherto never observed network topology.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Materials. The chemicals were used as purchased without further purification. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was purchased from ABCR, and terpy was purchased from Alfa Aesar. Na_3SbS_3 was synthesized after the procedure reported by Pompe and Pfitzner³⁷ using Na_3S (Sigma-Aldrich), Sb (Sigma-Aldrich), and S (Alfa Aesar). $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ was synthesized analogously to the synthesis of $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ described by Ruiz-Pérez et al.³⁸

Synthesis. The compounds were synthesized under hydrothermal conditions using 11 mL glass tubes. The dimorphic compounds **1** and **2** were obtained from the same slurry together with an X-ray amorphous gray powder. Two mL H_2O were added to a mixture of 0.1 mmol of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ and 0.6 mmol Na_3SbS_3 . The slurry was heated to 140 °C for 1 day, and red blocks (**1**) with a yield of 26% and needles (**2**) with a yield of 8% were obtained. Compound **3** was synthesized by heating the above-mentioned educts in the same amounts as for **1** and **2**. The slurry was heated to 170 °C, and a mixture of **1**, **2**, and **3** with a yield of 13% was obtained.

Crystal Structure Determination. Data collection was performed using a STOE Imaging Plate Diffraction system (IPDS-1 for compound **1** and IPDS-2 for compounds **1a**, **2**, and **3**) with MoK_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). For all compounds a numerical absorption correction was performed. The structures were solved with direct methods using SHELXS-97,³⁹ and structure refinement was performed against F^2 using SHELXL-2014⁴⁰. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The C–H H atoms were refined with idealized geometry. In compound **1** only one of the two O–H atoms was located. Its bond lengths were set to ideal values, and afterward it was refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$. In compounds **2** and **3** the O–H atoms were not located, but for all compounds the missing H atoms were considered in the calculation of the molecular formula.

CCDC-1449808 (**1**), CCDC-1449809 (**1a**), CCDC-1449810 (**2**), and CCDC-1449811 (**3**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

X-ray Powder Diffraction. A STOE Stadi-P powder diffractometer with a Ge monochromator with $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ radiation and a Mythen detector was used to measure X-ray powder patterns of selected crystals. The powder patterns of the compounds are shown in Figures S1–S3.

Analysis. A EURO EA elemental analyzer of EURO VECTOR instruments was used to do CHNS analysis. The elemental analysis is shown in Table S1.

Energy dispersive X-ray analyses (EDX) were done with a Philips Environmental scanning electron microscope ESEM XL30 with an EDAX detector. EDX analyses proved the presence of Ni, Sb, and S (Table S2).

A Bruker Alpha-P IR-spectrometer was utilized to record the MIR spectra in a range of 400–4000 cm^{-1} .

Differential thermoanalysis and thermogravimetry (DTA-TG) measurements were done with a Netzsch STA 409 CD under a

nitrogen flow of 75 mL min^{-1} at a heating rate of 4 K min^{-1} . DSC investigations were performed with the DSC 1 Star System with STARe Excellence Software from Mettler-Toledo AG with a heating rate of 10 K min^{-1} . Both instruments were calibrated using standard reference materials.

An UV–vis–NIR two channel spectrometer Cary 5 (Carian Techtron Pty) was used to measure the powdered samples at room temperature with BaSO_4 as a reference. The Kubelka–Munk relation was applied for calculation of the absorption data.

■ RESULTS AND DISCUSSION

Synthetic Aspects. All three compounds were obtained following a new synthesis route applying an aqueous solution of Na_3SbS_3 . In the recently reported synthetic approach for the generation of new thioantimonates Schlippe's salt was applied.³⁶ Short reaction times of only a few hours were necessary to generate the $\text{Sb}(\text{III})\text{S}_3^{3-}$ ions from $\text{Sb}(\text{V})\text{S}_4^{3-}$ units. We now developed a new route using Na_3SbS_3 which is also soluble in water (pH = 12). The high pH value is caused by the reaction between the strong base SbS_3^{3-} and H_2O leading to a protonation of the thioantimonate anion. In subsequent reaction steps protonated SbS_3^{3-} units condense and H_2S is deliberated. The main advantage of Na_3SbS_3 is that no redox reaction is necessary to form the SbS_3^{3-} units which may lead to even shorter reaction times. Systematic reaction time dependent investigations were performed to determine the times necessary for the formation of the products. In the experiments presented below the procedure described in the Experimental Section is applied. $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ and an aqueous solution of Na_3SbS_3 were reacted at $T = 140$ °C leading to crystallization of compound **1** within minutes. After a heat treatment for 60 min compound **1** could be identified in the X-ray powder pattern (Figure S4), but no reflections of **2** could be detected. Explanations for these observations are that **2** has not been formed after 60 min, the crystallites are too small or the amount is below the detection limit of XRD. Extending the reaction time to 1 day leads to formation of **1** and **2** (Figure S5). Further elongation to 3 days leads to decomposition of form **2** and only crystals of **1** are present in the reaction product (Figure S6).

Increasing the reaction temperature to 170 °C modification **1** is obtained after a few minutes and can be identified in the X-ray powder pattern after 60 min (Figure S7). An extension of the reaction time to 1 day yields crystals of all three compounds (Figure S8). As observed in the previous experiments both compounds **2** and **3** disappear, and there is only a little indication of residues of the two compounds in the reaction slurry heated for 3 days (Figure S9).

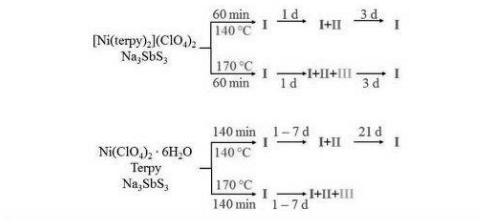
The results obtained with the Ni complex encouraged us to perform syntheses with a Ni^{2+} salt and terpy to gain more insight into the role of the $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$ complex onto product formation. Only a few crystals were obtained after reacting $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy, and Na_3SbS_3 in H_2O at 140 °C for 60 min. Prolongation of the reaction time to 140 min increased the yield, and the product could be identified as compound **1** by XRD (Figure S10). In the powder pattern no indication for the presence of **2** could be observed. After increasing the reaction time to 1 day, both **1** and **2** were formed (Figure S11), and both modifications coexisted until 7 days (Figure S12). Prolongation of the reaction time from 1 to 3 or 7 days led to an increase of the yield of **1** and **2** with compound **1** always being the dominating product (Figure S13). After 21 days hardly any needles of **2** were found in the reaction product (see Supporting Information, Figure S14). Carrying out the

Crystal Growth & Design

Article

synthesis applying the $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$ complex compound **2** vanishes after a few days (Figure S5, S6, Scheme 1). An increase

Scheme 1. Overview of the Formation of the Compounds at Different Reaction Conditions



of the temperature to 170 °C leads to crystallization of **1** after 140 min which is evidenced by XRD (Figure S15). After 1 day all three compounds occurred (Figure S16), and they are also present in the product after 7 days (Figure S17). A summary of the compounds obtained under different synthetic conditions is shown in Scheme 1, and optical micrographs of the crystals are displayed in Figure S18.

Summarizing, the usage of the Ni^{2+} complex and an aqueous solution of Na_3SbS_3 significantly reduces the reaction time required for crystallization of the products. On the other hand,

applying a Ni^{2+} salt and terpy instead of the complex prolonged times are necessary for product formation. To examine if the new synthesis route is suitable for the preparation of other thioantimonates(**III**), $[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ and Na_3SbS_3 were reacted at 140 °C. Indeed, crystals were obtained which were identified as $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{3-}$ (Figure S19).

Crystal Structures. The two modifications of the new dimorphic compound $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_6\text{S}_7]\text{H}_2\text{O}$ were obtained in the same reaction product as red blocks (**1**) or red needles (**2**). One modification (**1**) crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ while **2** adopts the monoclinic space group $P2_1/n$. In both **1** and **2** all unique atoms are located on general positions.

The Ni^{2+} cation is in a distorted octahedral environment of six N atoms (Figure 1, left). The torsion angles of the

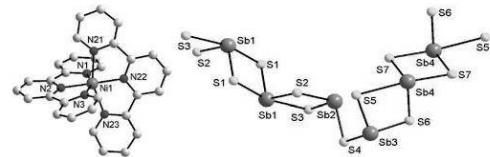


Figure 1. $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$ cation (left) and interconnection of the building units of the $[\text{Sb}_6\text{S}_7]^{2-}$ anion in the first modification of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_6\text{S}_7\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Table 1. Selected Crystallographic Data of the Reported Compounds

| | compound 1 | compound 1a | compound 2 | compound 3 |
|---|--|--|---|--|
| sum formula | $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{NiOS}_7\text{Sb}_4$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{22.5}\text{N}_6\text{NiO}_{0.25}\text{S}_7\text{Sb}_4$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{NiOS}_7\text{Sb}_4$ | $\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{NiS}_{17}\text{Sb}_{10}$ |
| crystal system | triclinic | triclinic | monoclinic | triclinic |
| space group | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P2_1/c$ | $P\bar{1}$ |
| $a/\text{\AA}$ | 9.1035(6) | 9.0835(3) | 8.9126(2) | 8.7758(2) |
| $b/\text{\AA}$ | 12.2017(10) | 12.0910(5) | 24.4930(9) | 17.2616(4) |
| $c/\text{\AA}$ | 17.0842(12) | 17.0690(7) | 17.2309(5) | 25.7541(7) |
| $\alpha/^\circ$ | 90.415(9) | 90.452(3) | 90 | 90.479(2) |
| $\beta/^\circ$ | 95.502(9) | 95.189(3) | 91.303(2) | 93.050(2) |
| $\gamma/^\circ$ | 92.619(9) | 92.625(3) | 90 | 93.889(2) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 1886.8(2) | 1864.89(12) | 3760.5(2) | 3886.56(17) |
| Z | 2 | 2 | 4 | 2 |
| T/K | 200 | 170 | 170 | 170 |
| formula weight/g·mol ⁻¹ | 1254.68 | 1241.17 | 1254.68 | 2813.01 |
| $\rho_{\text{cal}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 2.208 | 2.210 | 2.216 | 2.404 |
| 2θ range/° | 2.395 $\leq \theta \leq$ 28.001 | 2.06 $\leq \theta \leq$ 28.00 | 1.445 $\leq \theta \leq$ 25.999 | 1.415 $\leq \theta \leq$ 27.004 |
| crystal dimension/mm ³ | 0.13 \times 0.11 \times 0.06 | 0.04 \times 0.11 \times 0.25 | 0.12 \times 0.10 \times 0.07 | 0.05 \times 0.12 \times 0.17 |
| crystal color | red | red | red | red |
| index range | $-12 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 16$ $-22 \leq l \leq 22$ | $-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 15$ $-19 \leq l \leq 22$ | $-10 \leq h \leq 9$ $-30 \leq k \leq 30$ $-20 \leq l \leq 21$ | $-11 \leq h \leq 10$ $-22 \leq k \leq 22$ $-32 \leq l \leq 32$ |
| reflections collected | 25479 | 18801 | 20809 | 56921 |
| independent reflections | 8931 | 8914 | 7193 | 16968 |
| refl with $F_0 > 4\sigma(F_0)$ | 7562 | 7485 | 5420 | 13138 |
| R_{int} | 0.0324 | 0.0294 | 0.0573 | 0.0377 |
| μ/mm^{-1} | 3.740 | 3.781 | 3.753 | 4.391 |
| number of parameters | 443 | 443 | 442 | 911 |
| transm min/max | 0.4869/0.6799 | 0.3592/0.7233 | 0.5218/0.6418 | 0.2610/0.6391 |
| R_1 $F_0 > 4\sigma(F_0)$ | 0.0363 | 0.0496 | 0.0389 | 0.0290 |
| R_1 (all data) | 0.0444 | 0.0580 | 0.0610 | 0.0416 |
| wR_2 (all data) | 0.0987 | 0.1426 | 0.0865 | 0.0744 |
| $\Delta\rho/\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ | 0.901/-1.460 | 1.225/-1.647 | 0.697/-0.777 | 0.868/-0.560 |
| GOF | 1.071 | 1.083 | 1.004 | 0.957 |

terpyridine ligands are between 0.19° and 10.56° demonstrating that the terpyridine molecules are not fully planar, but the values are in the range reported in the literature.^{41–45} The N–Ni–N angles range from 89.19 to 95.72° , and the N–Ni–N trans angles are between 156.58 and 179.07° . The Ni–N bond lengths ($1.972(5)$ – $2.117(5)$ Å) are in the typical range reported for Ni^{2+} complexes with terpy.^{42,46,47}

The anion (Figure 1, right) is composed of two $\text{Sb}(2,3)\text{S}_3$ trigonal pyramids and two $\text{Sb}(1,4)\text{S}_4$ moieties as primary building units (PBU). The Sb–S bonds in these two units vary from 2.37 to 2.88 Å with a bonding pattern of two longer and two shorter bonds in the Sb_3S_4 units (Table S3) which was often reported in the literature.^{2,15,16,36,48–52}

Edge-linking of two $\text{Sb}(1)\text{S}_4$ respectively $\text{Sb}(4)\text{S}_4$ groups leads to Sb_2S_6 secondary building units being interconnected via edges to $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ respectively $\text{Sb}(3)\text{S}_3$ trigonal pyramids. This connection scheme generates fragments of three corner-linked Sb_2S_2 heterorings. The fragments formed by $\text{Sb}(1)\text{S}_4$ and $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ extend along the [001] axis, whereas those formed by $\text{Sb}(4)\text{S}_4$ and $\text{Sb}(3)\text{S}_3$ are directed along [100] (Figure 2). Further corner-linkage of these fragments via the remaining S atom of the $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ and $\text{Sb}(3)\text{S}_3$ units generates chains which are oriented along [101] (Figure 2).

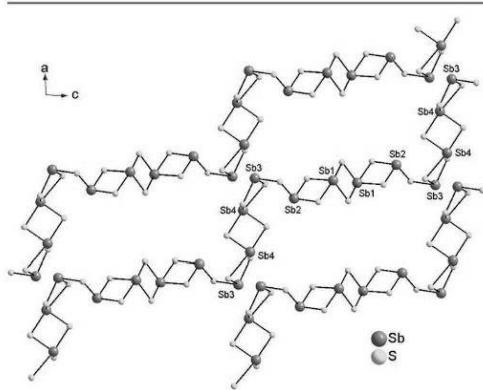


Figure 2. View of the chains along [101] of the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion in the structure of 1.

The chains are separated by $[\text{Ni}(\text{terpy})_3]^{2+}$ cations which are arranged in a zigzag manner following the wavy nature of the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion along [001] (Figure 3). Water molecules are located above and below the $\text{Sb}(4)\text{S}(7)_2$ unit along [010].

The network is stabilized via weak hydrogen bonds (Table S4) and π – π interactions with intermolecular distances between the terpy ligands in the range from 3.49 to 3.87 Å (Figure S12).

The second polymorph of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7\text{H}_2\text{O}$ (2) features a totally different network topology of the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion.

Two $\text{Sb}(2,3)\text{S}_3$ and two $\text{Sb}(1,4)\text{S}_4$ units with bond lengths (Table S5) comparable to those observed for 1 are the PBUs (Figure 4, right). Two symmetry related $\text{Sb}(1)\text{S}_4$ moieties share a common edge yielding Sb_3S_2 rings being connected into a triple unit similar to what is observed in 1. The triple units alternate along [001] with Sb_3S_4 rings generated by corner-sharing of two Sb_3 pyramids and two Sb_4 moieties thus

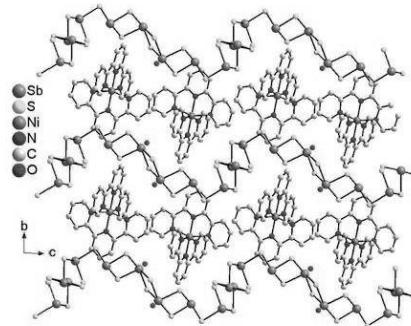


Figure 3. Arrangement of the cations and chains in the structure of 1 viewed along [100]. The $[\text{Ni}(\text{terpy})_3]^{2+}$ cations separate the chains in a zigzag manner along [110].

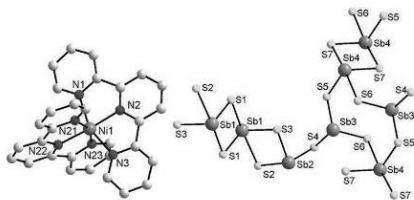


Figure 4. $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$ cation (left) and interconnection of the building units in the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion in the structure of 2.

forming chains along [001] (Figure 5). The Sb_4S_4 rings are joined into a second type of chain being directed along [100]

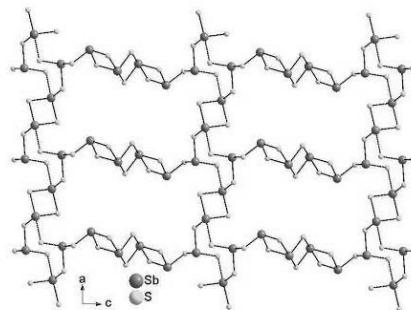


Figure 5. View of the layer along [010] of the $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ anion of 2.

by symmetry related $\text{Sb}(4)\text{S}_4$ groups sharing a common edge (Figure 5). The connection scheme leads to formation of a layer in the (010) plane (Figure 5). The layers are characterized by large $\text{Sb}_{16}\text{S}_{16}$ heterorings having a size of ca. 16.9 Å.

The layer is not planar (Figure 6) and exhibits a wavy nature along [001] with alternating repeat units every 8.6 and 12.9 Å.

The layers are separated by $[\text{Ni}(\text{terpy})_3]^{2+}$ cations which are arranged above and below the pores, respectively. Therefore, the complexes follow the "waves" of the thioantimonate anion in a zigzag manner along [001]. Water molecules are located

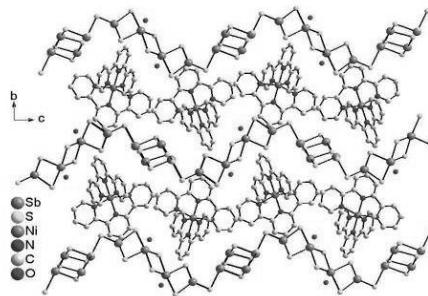


Figure 6. View at the layers of the $[Sb_4S_7]^{2-}$ anion of compound 2 along [100].

close to the $Sb(4)_2S(7)$ unit. The network is stabilized via C–H···S and O–H···S bonds and π – π interactions with intermolecular distances in the range from 3.48 to 3.96 Å (Figure S21).

Like in phase 1, the Ni^{2+} cation is in a distorted octahedral environment of six N atoms of two terpyridine ligands with torsion angles of the terpyridine ligands in a similar range (1.69–9.47°) as observed for 1. The N–Ni–N angles (91.02–92.65°) indicate an orientation being closer to a perpendicular arrangement than in the first polymorph. The N–Ni–N trans angles are in a range from 157.6 to 175.8°, and the Ni–N bond lengths range from 1.972(5) to 2.109(5) Å.

The two polymorphs feature a $[Sb_4S_7]^{2-}$ anion exhibiting the most common Sb:S ratio (ca. 40 compounds) in thioantimonate chemistry.^{2,49} The SbS_x ($x = 3, 4$) building units are connected in different ways thus generating three-dimensional networks,²⁸ chains like in $[M(en)_3]Sb_4S_7$ ($M = Mg,⁵³ Mn,¹² Fe, Ni,⁵⁴ Co⁵⁵$) or in $[TM(tren)][Sb_4S_7]$ ($TM = Ni,⁴⁹ Co, Fe, Mn, Zn,⁵⁶ Cr,⁵⁷ tren = tris(2-aminoethyl)-amine) and $[TM-(trien)Sb_4S_7]$ ($TM = Zn, Mn$, trien = triethylenetetramine)⁴⁹ as well as in $(1a-2p)_2[Sb_4S_7]$ ($1a-2p = 1$ -amino-2-propanol)⁵⁸ and $(pipH_2)[Sb_4S_7]$ ($pip = piperazine$).⁵⁹ In $[dabH_2][Sb_4S_7]$ ($dab = 1,4$ -diaminobutane)⁶⁰ and $(trenH_2)[Sb_4S_7]$,⁵⁵ there are double chains consisting of connected semicubes. However, most $[Sb_4S_7]^{2-}$ anions consist of layers like phase 2. Among these there are several quasi-isostructural thioantimonates with compositions $(amineH_2)[Sb_4S_7]$ ($amine = 1,8$ -diaminoctane (dao),⁶¹ 1,6-diaminohexane (dach),⁵⁰ ethylamine (ea),⁶² 1-amino-2-propanol,⁵⁸ *n*-propylamine (*npa*), isopropylamine (*ipa*), *n*-pentylamine (*npa*)).⁶⁰ In these compounds edge- and corner-linking of the PBUs (Sb_3^{3-} and Sb_4^{5-}) leads to formation of double sheets containing $Sb_{10}S_{10}$ heterorings.$

The isostructural thioantimonates $[TM(dien)_2][Sb_4S_7]$ ($TM = Ni, Co, Fe$, dien = diethylenetriamine)^{16,49} and $[Ni(dien)-(tren)][Sb_4S_7]$ ⁴⁹ feature layers with Sb_2S_2 , Sb_4S_4 , and Sb_5S_8 rings. $Sb_{16}S_{16}$ rings like in 2 are found in $[TM(1,2-dap)_3][Sb_4S_7]$ ($TM = Ni, Co$, dap = diaminopropane)⁶³ and $[Ni(1,2-dap)_3][Sb_4S_7]$.²² Taking into account other thioantimonates with a Sb:S ratio of 1:1.75 the three isostructural compounds $(1,2-dapH_2)[Sb_8S_{14}]$,⁶⁴ $(maH)_2[Sb_8S_{14}]$ ($ma =$ methylamine),⁶⁵ and $(dmaH)_2[Sb_8S_{14}]$ ($dma =$ dimethylamine)⁶⁶ are examples. In the structures double chains are observed by connection of $[Sb_4S_7]^{2-}$ chains through S–S bridges of S_2^{2-} anions. Finally, the compound $[Ni(dien)_2]_3[Sb_{12}S_{21}] \cdot H_2O$ features a three-dimensional network.¹⁶ The comparison of the structures demonstrates that 1 and 2 exhibit

new network topologies and differ significantly from the above-discussed structures.

As mentioned above $[Ni(terpy)_2]Sb_4S_7 \cdot H_2O$ is dimorphic, a phenomenon which is not very common in antimony sulfur chemistry. Some examples are Cu_3SbS_3 which crystallizes in a low-temperature γ modification as well as a high temperature α modification and as β - Cu_3SbS_3 (skinnerite),^{67,68} $MnSb_2S_4$ crystallizes in an orthorhombic (clerite) as well as in a monoclinic crystal system,^{69–72} or Sb_2S_3 occurring as an orange solid or the gray stibnite.^{73,74} There are some reports on pseudopolymorphs such as $[Co(dien)_2][Co(tren)SbS_4] \cdot 0.5 H_2O$ ⁷⁵ and $[Co(dien)_2][Co(tren)SbS_4] \cdot 4H_2O$ ⁷⁶ or dimorphic $[Co(en)_3][SbS_4]$.⁷⁷ However, it should be noted that these compounds are thioantimonates(V), and the polymorphs were obtained under different reaction conditions.^{45–47} An example of a dimorphic thioantimonate(III) is $[Mn(tren)][Sb_2S_4]$.⁷⁸ These compounds were synthesized under identical reaction conditions except the reaction time. The first modification occurs up to 13 days, and prolongation of the reaction leads to crystallization of the second polymorph.

In the synthetic part we have pointed out that compound 2 disappears after extended reaction times. This observation suggests that 1 represents the thermodynamic stable form at this temperature because the needles of 2 disappeared. DSC measurements of both polymorphs exhibited no thermal events up to approximately 300 °C (Figures S22 and S23) indicating that within the time scale of the experiment no phase transition occurred. Above 300 °C decomposition of the compounds started. This is in agreement with simultaneous differential thermoanalysis and thermogravimetry (DTA-TG) measurements on 1 demonstrating a strong mass loss together with an endothermic event at 312 °C (Figure S24). However, in all of these measurements there is no hint for water removal. But one should note that the calculated mass loss for water emission is only about 1%, which is difficult to detect. Another possibility is that some water is removed during storage of the compound for longer time at room temperature, which would be in accordance with IR spectroscopic investigations, in which only a broad hump of low intensity can be observed between 3500 and 3350 cm^{-1} (Figure S25). However, to investigate this problem in more detail a single crystal structure determination was performed for a crystal of 1 that was stored for some days at room temperature. According to the structure refinement the water molecule is still present with an increased displacement factor. Therefore, some crystals of 1 were stored for some hours at 80 °C and again investigated by single crystal X-ray diffraction. In this case the electron density peak for the water oxygen atom is much lower, and the overall composition derived from the structure refinement is about $[Ni(terpy)_2][Sb_4S_7] \cdot 0.25 H_2O$ (compound 1A). This result clearly indicates that the water can be removed in a topochemical reaction without collapse of the network.

The assumption that modification 1 is more stable than 2 (density difference: ca. 0.4%) contradicts the “density rule” which states that the polymorph with the larger density is the more stable phase.⁷⁹ However, because form 1 has a lower density than form 2, it might be the case that both forms behave enantiotropic, and therefore 1 becomes stable at lower temperatures. However, there are also exceptions from the density rule, and paracetamol is one of the most popular example.^{80,81} An explanation for this observation is based on the strength of H bonding interactions. The less stable but denser modification is characterized by stronger H bonds, and

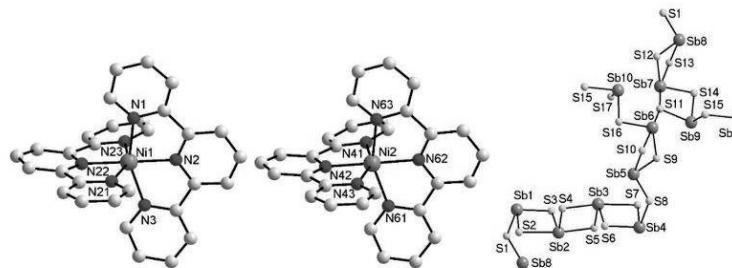


Figure 7. $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$ cations and interconnection of the building units generating the $[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]^{4-}$ anion (right) in compound 3.

the reason why the less stable one is denser is traced back to so-called “weak interactions”.⁸² A comparison of the H bonding interactions of the current polymorphs demonstrates that on average the H bonds in 1 are shorter (2.83 Å) and stronger (angle: 151.87°) than in 2 (2.98 Å; 144.40°) (Tables S5 and S6). In addition in 1 the average π – π distances (3.621 Å) are shorter than in 2 (3.728 Å). It seems that similar arguments may be invoked suggesting that 1 is most probably more stable than 2.

Increasing the reaction temperature from 140 to 170 °C while keeping the other synthesis parameters constant $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ (3) was obtained besides 1 and 2. Compound 3 crystallizes in the triclinic space group $\overline{P}1$ with all atoms being located on general positions.

The Ni^{2+} cations of the two unique complexes are in a distorted octahedral environment of six N atoms of two terpy ligands each (Figure 7, left, middle). The torsion angles of the ligands range from 1.68° to 12.51° in the first complex (Ni(1)) and from 0.09° to 11.35°(Ni(2)). The angles between the ligands are in a range from 92.41° to 94.12°, which is closer to perpendicular arrangement than in compound 1 but less perpendicular than in compound 2. The N–Ni–N trans angles are in a range from 155.53 to 179.60° (Ni(1)) and 155.73 to 179.45° (Ni(2)). The Ni–N bonds range from 1.992(3) to 2.129(3) Å and 1.994(3) to 2.130(3) Å, respectively, similar to the values observed in 1 and 2. The $[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]^{4-}$ anion is constructed by interconnection of six Sb_3S_2 and four Sb_4S_3 PBUs (Figure 7, right). Like for 1 and 2 the Sb–S bond lengths in the Sb_3S_2 moieties are around 2.4 Å, while in Sb_4S_3 the pattern two shorter—two longer Sb–S bonds are observed (Table S7).

Different structural building units can be identified in the layered anion. Three corner-linked Sb_3S_2 heterorings are generated by edge-linkage of $\text{Sb}(2,3)\text{S}_4$ and $\text{Sb}(1,4)\text{S}_3$ groups, a structural feature also found in 1 and 2 (Figure 7, right). $\text{Sb}(5)\text{S}_3$ and $\text{Sb}(6)\text{S}_4$ as well as $\text{Sb}(7)\text{S}_4$ and $\text{Sb}(8)\text{S}_3$ share a common edge to form Sb_2S_2 rings. These rings are corner linked to the triple unit via S(8) respectively S(1) (Figure 7, right). The $\text{Sb}(6)\text{S}_4$ moiety has a common S^{2-} anion with the $\text{Sb}(10)\text{S}_3$ pyramid, and $\text{Sb}(7)\text{S}_4$ and $\text{Sb}(9)\text{S}_4$ share an edge. Interestingly, because of the connection modes the S(11) atom has bonds to two Sb_4S_3 units (Sb – S : 2.7740(10) and 2.8187(11) Å) and one Sb_3S_2 pyramid (Sb – S : 2.5041(10) Å). This binding mode of S^{2-} anions is rare in thioantimonate anions.^{83,84} The connection pattern of Sb_3S_2 and Sb_4S_3 moieties generates layers in the (001) plane (Figure 8) containing pores composed of 21 Sb and 21 S atoms, i.e., $\text{Sb}_{21}\text{S}_{21}$ rings. The pores are not “flat” and consist of two nearly round shaped rings with dimensions of 7.7 × 7.8 Å.

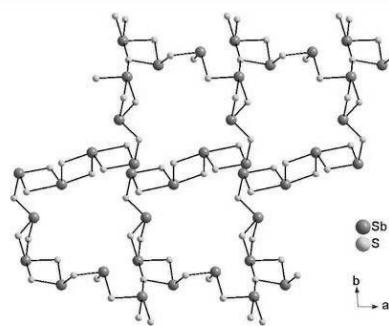


Figure 8. Layered anion in the structure of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ (3) viewed along [001].

Above and below the pores the complex cations are located extending in the space between neighbored layers and following the zigzag arrangement of the layers. The network is stabilized by weak C–H···S hydrogen interactions (Table S8) and π – π interactions with distances ranging from 3.30 to 3.80 Å (Figure S26).

Compound 3 contains a unique network topology and represents the first thioantimonate with a $[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]^{4-}$ anion; i.e., it is the first compound with a Sb:S ratio of 1:1.7. Compounds with the next lowest ratio 1:1.67 are thioantimonates with the $[\text{Sb}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ anion such as $[\text{Ni}(\text{dien})_2][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$.

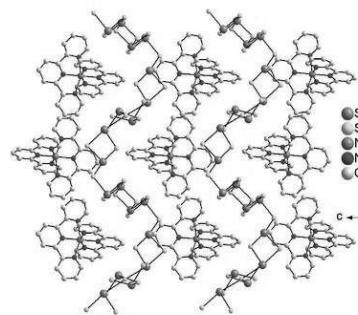


Figure 9. View on the (100) plane of the structure of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$ (3).

0.43 H₂O, [Co(dien)₃][Sb₆S₁₀]₂·0.46 H₂O,⁸⁴ (aep)Sb₆S₁₀ (aep = 1-(2-aminoethyl)-piperazine),⁸⁵ the isotopic compounds (cyclam)[Sb₆S₁₀]₂ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane),⁸⁶ (dachH₂)(dach)[Sb₆S₁₀]₂⁶¹ [Ni(bipy)₃][Sb₆S₁₀]₂, and [Fe(bipy)₃][Sb₆S₁₀]₂ and [Ni(dibipy)₃][Sb₆S₁₀]₂ (dibipy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine).³⁶ The same ratio is observed in the [Sb₆S₁₅]³⁻ anion like, e.g., in (dbnH)₃[Sb₆S₁₅]₂ (dbn = 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene)⁸⁵ and in the [Sb₃S₃]⁻ anion of (*trans*-1,2-dachH)[Sb₃S₃]₂·H₂O, (*trans*-1,4-dachH)[Sb₃S₃]₂²⁹ (tma)[Sb₃S₃]₂ (tma = tetramethylammonium)⁸⁷ and (tpa)-[Sb₃S₃]₂ (tpa = tetrapropylammonium).⁵⁹ Compounds with a slightly higher amount of sulfur are thioantimonates with a [Sb₄S₇]²⁻ anion (Sb:S = 1:1.75), and the anion in 3 fills the gap between those anions exhibiting Sb:S = 1:1.67 and 1:1.75.

Another special feature of the structure of [Ni(terpy)₂]₂·[Sb₁₀S₁₇]₂ is the occurrence of the first Sb₂₁S₂₁ heterering. Indeed, there are thioantimonates with larger rings like the Sb₂₂S₂₂ ring in [Co(en)₃][Sb₈S₁₃]₂⁸⁴ Sb₃₀S₃₀ rings in [Ni(dien)₂][Sb₂₂S₄₂]¹⁵ as well as in (deenH₂)[Sb₁₀S₁₆]₂ (deen = *N,N*-dimethylethylenediamine),²² Sb₃₁S₃₁ ring in (aepH₂)[Sb₁₀S₁₆]⁸⁸ and the largest heteroring composed of 64 atoms (Sb₃₂S₃₂) observed in [Ni(dien)₂]₃[Sb₁₂S₂₁]₂·H₂O.¹⁶ This short survey demonstrates that only five thioantimonates exhibit larger pores.

The TG diagram reveals a mass loss of 30.3% (Figure S27), and the DTA curve shows only the endothermic event accompanied by the decomposition of the compound.

The optical bandgap of both modifications of [Ni(terpy)₂]₂·Sb₄S₇·H₂O was estimated to about 2.0 eV (Figures S28 and S29). The bandgap of [Ni(terpy)₂]₂·Sb₁₀S₁₇ (Figure S30) amounts to 1.95 eV and is slightly smaller. In all a relatively weak absorption occurs at ca. 1.5 eV caused by a d-d transition (A_{2g} → T_{1g} (P)).⁴³ The maxima in the ranges of 3.7 and 4.5 eV can be related to π → π* transitions.⁸⁹

■ CONCLUSION

We demonstrated that applying Na₃Sb₃ as the thioantimonate source the synthetic repertoire in thioantimonate chemistry is significantly enhanced, and moreover the reaction times could be drastically reduced to minutes or some hours. Two new polymorphs were synthesized featuring the [Sb₄S₇]²⁻ anion which displays different dimensionalities. In 1 chains are observed while 2 features a layered anion. Both compounds crystallized simultaneously and extending the reaction time leads to the disappearance of 2 indicating that 1 is more stable. Increasing the reaction temperature and keeping all other reaction parameters constant afforded crystallization of 3 featuring a hitherto never observed thioantimonate network topology with a new Sb:S ratio. The observation that the ratio of TM:Sb:S changed with increasing temperature applying identical amounts of starting materials is not unique, but very rare. The two compounds [Fe(en)₃]₂[Sb₂S₃]₂·0.55 H₂O and [Fe(en)₃]₂[Sb₄S₇]²⁷ were synthesized under the exact same conditions and only the temperature was varied. [Fe(en)₃]₂[Sb₂S₃]₂·0.55 H₂O with discrete Sb₂S₃⁴⁻ anions was formed at 140 °C, and an enhancement of 25 °C leads to a polymerization of the anions to infinite SbS₂⁻ chains.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00356.

Additional images of the structures, powder patterns, DSC diagrams of compounds 1 and 2, DTA/TG curves of compound 1, IR spectra of all compounds, tables with the elemental analyses, and EDX data of all compounds, selected bond lengths of all compounds (PDF)

Accession Codes

CCDC 1449808–1449811 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

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

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support of the State Schleswig-Holstein is gratefully acknowledged.

■ REFERENCES

- (1) *Zeolites: Facts, Figures, Future*; Bedard, R. L., Wilson, S. T., Vail, L. D., Bennett, J. M., Flanigan, E. M., Eds.; Elsevier Publishing: Amsterdam, 1989.
- (2) Seidhofer, B.; Pienack, N.; Bensch, W. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2010**, *65*, 937–975.
- (3) Dehnen, S.; Melullis, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259–1280.
- (4) Zhou, J.; Dai, J.; Bian, G.-Q.; Li, C.-Y. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 1221–1247.
- (5) Feng, M.-L.; Qi, X.-H.; Zhang, B.; Huang, X.-Y. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8184.
- (6) Zhang, B.; Feng, M.-L.; Cui, H.-H.; Du, C.-F.; Qi, X.-H.; Shen, N.-N.; Huang, X.-Y. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8474–8481.
- (7) Pienack, N.; Puls, A.; Näther, C.; Bensch, W. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9606–9611.
- (8) Zhou, J.; An, L.; Liu, X.; Zou, H.; Hu, F.; Liu, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2537–2539.
- (9) Seidhofer, B.; Djanil, J.; Näther, C.; Bensch, W. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5554–5560.
- (10) Seidhofer, B.; Näther, C.; Bensch, W. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5441.
- (11) Bensch, W.; Schur, M. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 1149–1160.
- (12) Bensch, W.; Schur, M. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1997**, *52*, 405–409.
- (13) Schur, M.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2001**, *56*, 79–84.
- (14) Bensch, W.; Näther, C.; Stähler, R. *Chem. Commun.* **2001**, 477–478.
- (15) Stähler, R.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1657–1662.
- (16) Stähler, R.; Näther, C.; Bensch, W. *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 264–275.
- (17) Spetzler, V.; Rijnberk, H.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 142–148.
- (18) Engelke, L.; Stähler, R.; Schur, M.; Näther, C.; Bensch, W.; Pöttgen, R.; Möller, M. *H. Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2004**, *59*, 869–876.
- (19) Schäfer, M.; Näther, C.; Bensch, W. *Monatsh. Chem.* **2004**, *135*, 461–470.
- (20) Spetzler, V.; Näther, C.; Bensch, W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5805–5812.

- (21) Seidlhofer, B.; Spetzler, V.; Näther, C.; Bensch, W. *J. Solid State Chem.* **2012**, *187*, 269–275.
- (22) Zhang, M.; Sheng, T. L.; Huang, X. H.; Fu, R. B.; Wang, X.; Hu, S. M.; Xiang, S. C.; Wu, X. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1606–1612.
- (23) Puls, A.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1239–1243.
- (24) Schur, M.; Rijnberk, H.; Näther, C.; Bensch, W. *Polyhedron* **1998**, *18*, 101–107.
- (25) Möller, K.; Näther, C.; Bannwarth, A.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2635–2640.
- (26) Vaqueiro, P.; Chippindale, A. M.; Powell, A. V. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2839–2845.
- (27) Lees, R. J.; Powell, A. V.; Chippindale, A. M. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1941–1948.
- (28) Powell, A. V.; Lees, R. E.; Chippindale, A. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4261–4267.
- (29) Engelke, L.; Näther, C.; Bensch, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2936–2941.
- (30) Puls, A.; Näther, C.; Kiebach, R.; Bensch, W. *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1085–1097.
- (31) Pienack, N.; Bensch, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2014–2034.
- (32) Anderer, C.; Näther, C.; Bensch, W. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *46*, 335–339.
- (33) Wang, X.; Sheng, T.-L.; Hu, S.-M.; Fu, R.-B.; Wu, X.-T. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 399–401.
- (34) Du, K.-Z.; Feng, M.-L.; Li, L.-H.; Hu, B.; Ma, Z.-J.; Wang, P.; Li, J.-R.; Wang, Y.-L.; Zou, G.-D.; Huang, X.-Y. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3926–3928.
- (35) Liu, Y.; Lu, J.; Wang, F.; Shen, Y.; Tang, C.; Zhang, Y.; Jia, D. *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 2334–2346.
- (36) Anderer, C.; Delwa de Alarcón, N.; Näther, C.; Bensch, W. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 16953–16959.
- (37) Pompe, C.; Pfitzner, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 296–300.
- (38) Ruiz-Pérez, C.; Lorenzo Luis, P. A.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *336*, 131–136.
- (39) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (40) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- (41) Arriortua, M. I.; Rojo, T.; Amigo, J. M.; Germain, G.; Declercq, J. P. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1982**, *91*, 337–338.
- (42) Baker, A. T.; Craig, D. C.; Rae, A. D. *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1373–1378.
- (43) Calatayud, M. L.; Sletten, J.; Julve, M.; Castro, I. *J. Mol. Struct.* **2005**, *741*, 121–128.
- (44) Freire, E.; Baggio, S.; Baggio, R. *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 131–134.
- (45) McMurtrie, J.; Dance, I. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2700.
- (46) Cortés, R.; Arriortua, M. I.; Rojo, T.; Solans, X.; Miravitles, C.; Beltran, D. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 1733–1736.
- (47) Suzuki, H.; Matsumura, S.-i.; Satoh, Y.; Sogoh, K.; Yasuda, H. *React. Funct. Polym.* **2004**, *58*, 77–91.
- (48) Zhou, J.; An, L.; Liu, X.; Huang, L.; Huang, X. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11419–11424.
- (49) Lümann, H.; Rejai, Z.; Möller, K.; Leisner, P.; Ordolff, M.-E.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1687–1695.
- (50) Spetzler, V.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **2006**, *61*, 715–720.
- (51) Yue, C.-Y.; Lei, X.-W.; Ma, Y.-X.; Sheng, N.; Yang, Y.-D.; Liu, G.-D.; Zhai, X.-R. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 101–109.
- (52) Yue, C.-Y.; Lei, X.-W.; Zang, H.-P.; Zhai, X.-R.; Feng, L.-J.; Zhao, Z.-F.; Zhao, J.-Q.; Liu, X.-Y. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 3424–3430.
- (53) Quiroga-Gonzalez, E.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **2009**, *64*, 1312–1318.
- (54) Stephan, H.-O.; Kanatzidis, M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6050–6057.
- (55) Vaqueiro, P.; Darlow, D. P.; Powell, A. V.; Chippindale, A. M. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 601–605.
- (56) Schäfer, M.; Stähler, R.; Kiebach, W.-R.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1816–1822.
- (57) Powell, A. V.; Lees, R.; Chippindale, A. M. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1000–1006.
- (58) Kiebach, R.; Griebe, A.; Näther, C.; Bensch, W. *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 541–547.
- (59) Parise, J. B.; Ko, Y. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1446–1450.
- (60) Puls, A.; Schäfer, M.; Näther, C.; Bensch, W.; Powell, A. V.; Boissière, S.; Chippindale, A. M. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1171–1181.
- (61) Seidlhofer, B.; Spetzler, V.; Quiroga-Gonzalez, E.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1295–1303.
- (62) Bensch, W.; Schur, M. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 457–466.
- (63) Zhou, J.; Bian, G.-Q.; Zhang, Y.; Dai, J.; Cheng, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2701–2705.
- (64) Puls, A.; Näther, C.; Bensch, W. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, m1045–m1047.
- (65) Lees, R. J. E.; Powell, A. V.; Chippindale, A. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2005**, *61*, m516–m518.
- (66) Tan, K.; Ko, Y.; Parise, J. B.; Park, J.-H.; Darovsky, A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2510–2515.
- (67) Pfitzner, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1992–1997.
- (68) Whifford, H. J. *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 747–748.
- (69) Pfitzner, A.; Kurowski, D. Z. *Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2000**, *215*, 373–376.
- (70) Murzin, V. V.; Bushmakina, A. F.; Sustava, S. G.; Sherbachov, D. K. *Zapiski Vserossiiskogo Mineralogicheskogo Obschestva* **1996**, *125*, 95–101.
- (71) Matar, S. F.; Weihrich, R.; Kurowski, D.; Pfitzner, A.; Eyert, V. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 235207/1–235207/9.
- (72) Léone, P.; Doussier-Brochard, C.; André, G.; Moëlo, Y. *Phys. Chem. Miner.* **2008**, *35*, 201–206.
- (73) Lehrman, L. *J. Phys. Chem.* **1930**, *35*, 2763–2765.
- (74) Lukaszewicz, K.; Pietraszko, A.; Stepien-Damm, J.; Grigas, J.; Kajokas, A. *Polym. J. Chem.* **1997**, *71*, 390–395.
- (75) Lichte, J.; Lümann, H.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2021–2026.
- (76) Engelke, L.; Näther, C.; Leisner, P.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2959–2965.
- (77) Wang, M.-F.; Yue, C.-Y.; Yuan, Z.-D.; Lei, X.-W. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2013**, *69*, 855–858.
- (78) Schäfer, M.; Kurowski, D.; Pfitzner, A.; Näther, C.; Rejai, Z.; Möller, K.; Ziegler, N.; Bensch, W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3726–3731.
- (79) Kitaiagorodskii, A. I. *Organic Chemical Crystallography*; Consultants Bureau: New York, 1961.
- (80) Perlovich, G. L.; Volkova, T. V.; Bauer-Brandl, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *89*, 767–774.
- (81) Beyer, T.; Day, G. M.; Price, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5086–5094.
- (82) Nelyubina, Y. V.; Glukhov, I. V.; Antipin, M. Y.; Lyssenko, K. A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3469–3471.
- (83) Vaqueiro, P.; Chippindale, A. M.; Powell, A. V. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7963–7965.
- (84) Lees, R.; Powell, A. V.; Chippindale, A. M. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 1215–1219.
- (85) Spetzler, V.; Kiebach, R.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2398–2404.
- (86) Lees, R. J. E.; Powell, A. V.; Watkin, D. J.; Chippindale, A. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2007**, *63*, m27–m29.
- (87) Parise, J. B. *Science* **1991**, *251*, 293–294.
- (88) Kiebach, R.; Näther, C.; Bensch, W. *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **2004**, *59*, 1314–1319.

4.5 Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$

Zusammenfassung der Veröffentlichung „Bis(2,2':6',2"-terpyridine- $\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''$)nickel(II) bis(perchlorate) hemihydrate“

In dem Komplex $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ist das Ni^{2+} -Ion verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen der zwei terpy Liganden umgeben. Der Komplex liegt als Hemihydrat vor und zwei Perchloratanionen dienen zur Ladungskompensation. Eines dieser Perchlorationen bildet mit Wassermolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen Ringe aus (Abb. 4.4).

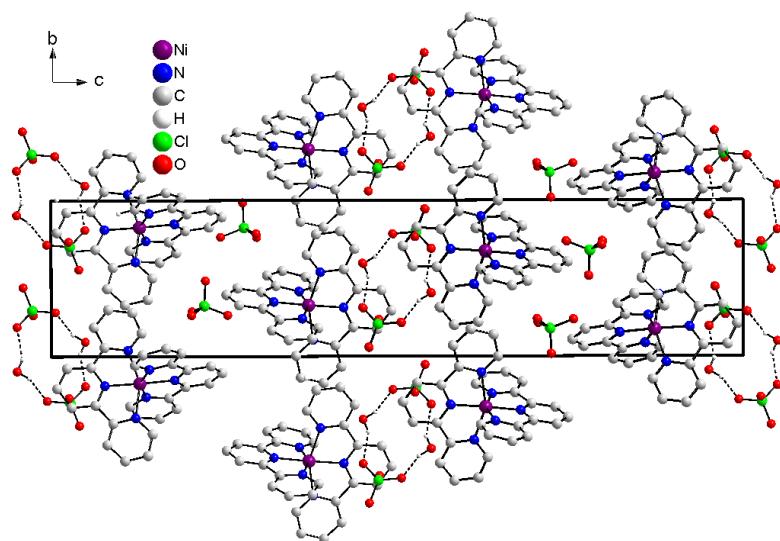


Abb. 4.4. Anordnung der Komplexkationen, Perchloratanionen und Wassermoleküle in der Elementarzelle von $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. O-H \cdots H Wasserstoffbrücken der Ringe sind gestrichelt dargestellt. Die Wasserstoffatome der Aminmoleküle sind nicht abgebildet.



Received 3 June 2016
Accepted 21 June 2016

Edited by H. Stoeckli-Evans, University of
Neuchâtel, Switzerland

Keywords: crystal structure; nickel complex;
octahedral coordination; hydrogen bonding.

CCDC reference: 1486868

Structural data: full structural data are available
from iucrdata.iucr.org

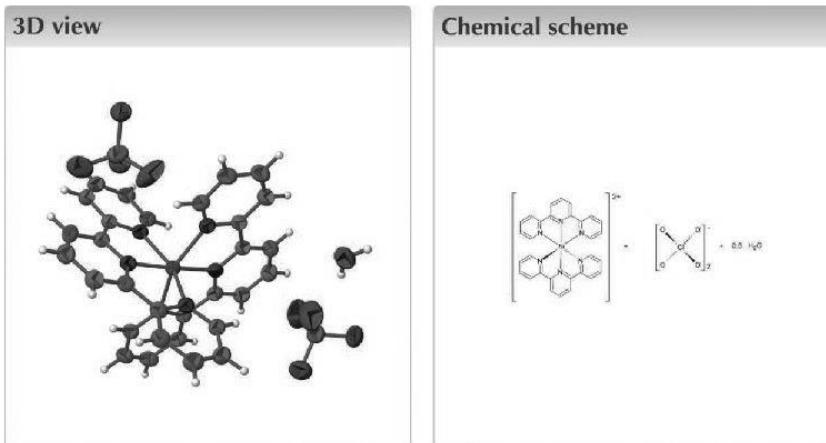
Bis(2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N,N',N'')nickel(II) bis(perchlorate) hemihydrate

Carolin Anderer,* Christian Näther and Wolfgang Bensch

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel, Germany.

*Correspondence e-mail: canderer@ac.uni-kiel.de

In the title compound, $[\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, the Ni^{2+} cation is coordinated by two terpyridine ligands to form a discrete complex and the coordination polyhedron can be described as a slightly distorted octahedron. It crystallizes as a hemihydrate with two perchlorate anions to compensate the charges. In the crystal, one of the two crystallographically independent perchlorate anions is involved in $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding to the water molecules, where two inversion-related water molecules link two inversion-related perchlorate anions into a ring with an $R_4^2(12)$ loop. The O-atom position of the water molecule is only half occupied, *i.e.* only half of the anions are involved in hydrogen bonding. A similar arrangement of two anions is also observed for the second crystallographically independent perchlorate anion but no water molecules are located between the anions. The cationic complex and the perchlorate anions are additionally linked by a number of weak $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds, forming a three-dimensional supramolecular structure. The crystal structure of the monohydrate of the same complex has been reported [Baker *et al.* (1995). *Aust. J. Chem.* **48**, 1373–1378].



Structure description

Crystals of the title compound were obtained by the reaction of nickel perchlorate, terpyridine (terpy) and sodium trithioantimonate in H_2O during the synthesis of new thioantimonates containing Ni^{2+} cations. The title complex, Fig. 1, consists of an Ni^{2+} cation coordinated by two terpyridine ligands, two perchlorate anions and half a water molecule, all of them located in general positions. The Ni^{2+} coordination sphere can be described as an NiNN_6 slightly distorted octahedron (Fig. 1).

In the crystal structure, one of the two crystallographically independent perchlorate anions is involved in $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding to the water molecules, where two

OPEN ACCESS

data reports

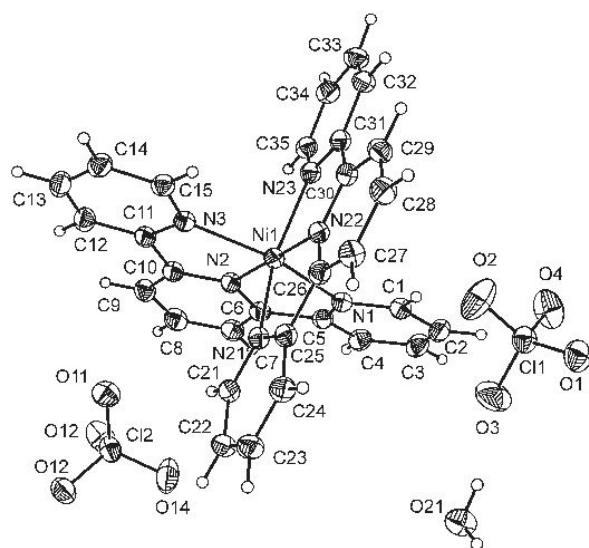


Figure 1

Molecular structure of the title compound, with atom labelling and displacement ellipsoids drawn at the 30% probability level.

water molecules link two perchlorate anions into a ring (Figs. 2 and 3, and Table 1). The shortest intermolecular O···O distances between the two anions within the ring is 5.273 (4) Å. It is noted that the oxygen position of the water molecule is only half occupied, *i.e.* only half of the anions are involved in hydrogen bonding. A similar arrangement of two anions is also observed for the second crystallographically independent perchlorate anion but no water molecules are located between the anions leading to a shorter intermolecular distance (O···O distance *ca* 4.82 Å; see Fig. 3). The cationic complex and the perchlorate anions are additionally linked by a number of weak C—H···O hydrogen bonds (Table 1), that lead to the formation of a three-dimensional supramolecular structure.

The crystal structure of bis(2,2'-terpyridine)nickel(II) diperchlorate monohydrate in space group $P2_1$ (compared to

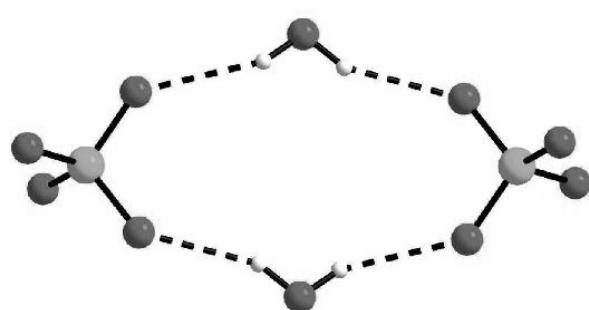


Figure 2

A view of the hydrogen-bonded $R_4^4(12)$ loop involving the water molecule and a perchlorate anion. Hydrogen bonds are shown as dashed lines (see Table 1).

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

| $D-H\cdots A$ | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|------------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| O21—H21A···O3 | 0.84 | 2.01 | 2.772 (5) | 151 |
| O21—H21B···O1 ⁱ | 0.84 | 2.08 | 2.845 (5) | 150 |
| C1—H1···O2 | 0.95 | 2.58 | 3.490 (4) | 162 |
| C2—H2···O4 | 0.95 | 2.59 | 3.292 (4) | 131 |
| C4—H4···O12 ⁱⁱ | 0.95 | 2.32 | 3.127 (3) | 142 |
| C9—H9···O13 ⁱⁱⁱ | 0.95 | 2.53 | 3.417 (3) | 155 |
| C12—H12···O13 ⁱⁱⁱ | 0.95 | 2.66 | 3.539 (3) | 155 |
| C15—H15···O3 ^{iv} | 0.95 | 2.45 | 3.265 (4) | 144 |
| C15—H15···O21 ^{iv} | 0.95 | 2.48 | 3.124 (5) | 125 |
| C21—H21···O11 | 0.95 | 2.52 | 3.255 (3) | 134 |
| C21—H21···O14 | 0.95 | 2.60 | 3.319 (4) | 133 |
| C24—H24···O2 ^v | 0.95 | 2.65 | 3.575 (4) | 166 |
| C32—H32···O1 ^{vi} | 0.95 | 2.39 | 3.243 (3) | 149 |
| C34—H34···O11 ^{vii} | 0.95 | 2.52 | 3.095 (3) | 119 |

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

$P2_1/n$ for the title complex) has been reported by Baker *et al.* (1995). The structure of the nickel nitrate complex of terpy (Calatayud *et al.*, 2005) and the nickel pentathionate complex of terpy (Freire *et al.*, 2001), have also been reported. McMurtrie & Dance (2010) have reported the structure of a nickel sulfate complex of terpy.

Synthesis and crystallization

Na_3SbS_3 was prepared by a reported procedure (Pompe & Pfitzner, 2013). $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (36.6 mg, 0.1 mmol), terpyridine (46.7 mg, 0.2 mmol) and Na_3SbS_3 (172.2 mg, 0.6 mmol) were reacted under solvothermal conditions in 2 ml H_2O at 443 K for 26.5 h in an 11 ml glass tube. After cooling to room temperature, the solid was filtered off, washed with water and ethanol and dried over silica gel. The product consists of red block-like crystals and a grey powder of unknown identity.

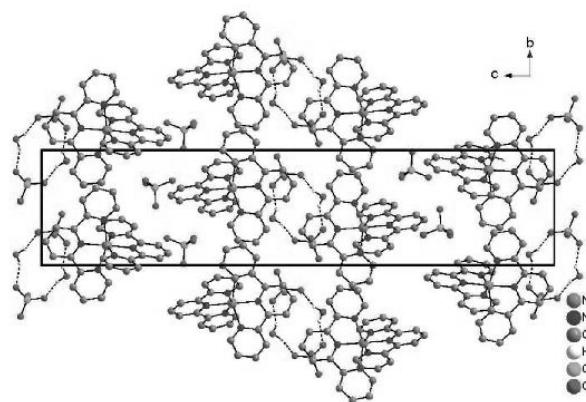


Figure 3

Crystal packing of the title compound, viewed along the a axis. Only the O—H···O hydrogen bonds are shown (dashed lines; see Table 1), and the C-bound H atoms have been omitted for clarity.

Table 2
Experimental details.

| | |
|--|--|
| Crystal data | [Ni(C ₁₅ H ₁₁ N ₃) ₂](ClO ₄) ₂ ·0.5H ₂ O |
| Chemical formula | |
| <i>M</i> _r | 733.15 |
| Crystal system, space group | Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| Temperature (K) | 150 |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å) | 8.7733 (2), 8.8342 (2), 39.4158 (10) |
| β (°) | 94.150 (2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 3046.92 (12) |
| <i>Z</i> | 4 |
| Radiation type | Mo <i>K</i> α |
| μ (mm ⁻¹) | 0.88 |
| Crystal size (mm) | 0.1 × 0.08 × 0.07 |
| | |
| Data collection | |
| Diffractometer | Stoe IPDS2 |
| No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections | 31108, 5107, 4629 |
| <i>R</i> _{int} | 0.047 |
| (sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹) | 0.585 |
| | |
| Refinement | |
| <i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], <i>wR</i> (F^2), <i>S</i> | 0.039, 0.107, 1.05 |
| No. of reflections | 5107 |
| No. of parameters | 436 |
| H-atom treatment | H-atom parameters constrained |
| $\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³) | 0.41, -0.35 |

Computer programs: *X-AREA* and *X-RED32* (Stoe & Cie, 2008), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2013* (Sheldrick, 2015), *XP* in *SHELXTL* (Sheldrick, 2008), *DIAMOND* (Brandenburg, 1999) and *publCIF* (Westrip, 2010).

Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. The water position is not fully occupied, initially the occupancy factor was refined to be close to 0.5, and in the final cycles of refinement it was fixed at this value.

Acknowledgements

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

References

- Baker, A. T., Craig, D. C. & Rae, A. D. (1995). *Aust. J. Chem.* **48**, 1373–1378.
 Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
 Calatayud, M. L., Sletten, J., Julve, M. & Castro, I. (2005). *J. Mol. Struct.* **741**, 121–128.
 Freire, E., Baggio, S. & Baggio, R. (2001). *Aust. J. Chem.* **54**, 131–134.
 McMurtrie, J. & Dance, I. (2010). *CrystEngComm*, **12**, 2700–2710.
 Pompe, C. & Pfitzner, A. (2013). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 296–300.
 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.
 Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst. A* **71**, 3–8.
 Stoe & Cie (2008). *X-AREA* and *X-RED32*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
 Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

5 Weitere Ergebnisse

5.1 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bei den Synthesen mit Na_3SbS_3 wurde neben den publizierten Nickelverbindungen ein weiteres Thioantimonat erhalten. Hierbei handelt es sich um die Verbindung $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, welche in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ kristallisiert (Tab. 5.1) und isotyp zur zweiten Modifikation von $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist.

Tabellen mit den kristallografischen Daten sowie Bindungslängen befinden sich im Anhang (s. Kapitel 7.3.1). Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen (IR, UV/Vis, Raman, EDX), sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse, ein Pulverdiffraktogramm, und eine DTA/TG-Messung befinden sich ebenfalls im Anhang. Die optische Bandlücke beträgt ca. 1.8 eV. Bei der thermischen Analyse wird ein einstufiger Masseverlust von 37.6 % beobachtet, welcher einem Masseanteil von zwei Terpyridinmolekülen entspricht.

Die Verbindung wurde analog zu den Nickelverbindungen dargestellt. 0.1 mmol $[\text{Fe}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ und 0.6 mmol Na_3SbS_3 wurden in einem Kulturröhrchen mit 2 mL H_2O versetzt und einen Tag bei 140 °C getempert.

Tab. 5.1 Ausgewählte kristallografische Daten der isotypen Verbindung $[\text{Fe}(\text{terpy})_2](\text{Sb}_4\text{S}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich mit der isotypen Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{Sb}_4\text{S}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$

| | $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
|---------------------|---|---|
| Summenformel | $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{FeOS}_7\text{Sb}_4$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{NiOS}_7\text{Sb}_4$ |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $\text{P}2_1/\text{c}$ | $\text{P}2_1/\text{c}$ |
| $a / \text{\AA}$ | 8.9041(2) | 8.9126(2) |
| $b / \text{\AA}$ | 24.2659(4) | 24.4930(9) |
| $c / \text{\AA}$ | 17.1517(4) | 17.2309(5) |
| $\alpha / {}^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta / {}^\circ$ | 91.259(2) | 91.303(2) |
| $\gamma / {}^\circ$ | 90 | 90 |
| $V / \text{\AA}^3$ | 3705.00(13) | 3760.5(2) |
| Z | 4 | 4 |

5.2 $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ und $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$

Bei den Synthesen mit Ni-Komplexen und Na_3SbS_3 konnten die Reaktionszeiten im Vergleich zu Synthesen mit Schlippe'schem Salz verkürzt werden, da keine Redoxreaktionen erforderlich sind, um Sb(III)-Spezies zu generieren. Beide Synthesewege wurden auf die Eignung zur Darstellung von Mn-haltigen Thioantimonaten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.2 zusammengefasst. Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen sind im Anhang (s. Kapitel 7.3.2) abgebildet.

Die Ergebnisse belegen, dass der Einsatz von $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Komplexen im Gegensatz zu den analogen Ni-Komplexen nicht zur Bildung eines Thioantimonatanions führt, dessen Ladung durch die Komplexkationen ausgeglichen wird, sondern Mn^{2+} wird in das Netzwerk integriert.

Tab. 5.2 Übersicht der Verbindungen bei Verwendung verschiedener Edukte. I: $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$, II: $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. * , ** = Verbindungen unbekannter Zusammensetzung.

| Wässr. Lösung $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ | Na_3SbS_3 | $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ |
|---|-------------------------------|--|
| $[\text{Mn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ | 30 min-3 h: * 1 d – 7 d: I | 6 h - 7 d: I + ** |
| $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} : \text{terpy}$ 1 : 2 | 1 h: * 3 h – 7 d: I | 7 h: I + ** 1 d: I + II + * + ** 3 d: I + II + ** 5 d – 7 d: I + ** |

Wird Na_3SbS_3 mit $[\text{Mn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ umgesetzt, ist in der Reaktionsmischung bereits nach 30 min. ein rotes polykristallines Produkt vorhanden, welches laut EDX Mn, Sb und S enthält. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf einen Tag führt zur Kristallisation eines anderen, ebenfalls roten Produktes. Hierbei handelt es sich um die neue Verbindung $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ (I).

Bei den Versuchen wird wieder die besondere Rolle von Mn^{2+} deutlich. Aufgrund der geringen Komplexstabilität enthält das gebildete Thioantimonat keinen diskreten

Komplex, sondern das Mn^{2+} -Kation ist in die Thioantimonateinheit integriert und ein Terpyridinmolekül des Komplexes wurde abgespalten.

Die Synthesen mit $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ und terpy führten zu einem ähnlichen Ergebnis. Wiederum kristallisiert nach wenigen Minuten die erste Verbindung aus. Nach drei Stunden ist diese verschwunden und im Reaktionsprodukt kann nur noch $[Mn(\text{terpy})Sb_2S_4]$ nachgewiesen werden.

Wie bei den Synthesen mit Ni-Komplexen erfordern auch die Synthesen mit $[Mn(\text{terpy})_2](ClO_4)_2$ und $Na_3SbS_4 \cdot 9 H_2O$ längere Reaktionszeiten und es bilden sich erst nach sechs Stunden Kristalle der Verbindung $[Mn(\text{terpy})Sb_2S_4]$. Die unbekannte Verbindung, welche bei den Synthesen mit Na_3SbS_3 innerhalb von wenigen Minuten auftrat, konnte nicht nachgewiesen werden. Allerdings enthält das Reaktionsprodukt ein weiteres Nebenprodukt unbekannter Zusammensetzung. Eine weitere Untersuchung dieses Produktes war jedoch nicht möglich, da es optisch nicht von der Verbindung I zu unterscheiden ist.

Wird Schlippe'sches Salz mit $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ und Terpyridin umgesetzt, bilden sich ebenfalls erst nach einigen Stunden $[Mn(\text{terpy})Sb_2S_4]$ und die zweite unbekannte Verbindung. Wird die Reaktionszeit auf einen bis drei Tage verlängert, kristallisiert neben den beiden Verbindungen noch eine weitere Verbindung in Form dunkelroter Kristalle aus, $[Mn_2(\text{terpy})_2Sb_4S_8] \cdot 0.5 H_2O$ (II). Die Reproduzierbarkeit dieser Verbindung erwies sich als schwierig und es wurde festgestellt, dass diese nur bei Verwendung von $Na_3SbS_4 \cdot 9 H_2O$ einer bestimmten Seriennummer des Herstellers gebildet wird. Neben diesen drei Verbindungen wurde bei einer Reaktionszeit von einem Tag das Intermediat (*) im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen, welches bei den Synthesen mit Na_3SbS_3 beobachtet wurde.

Wird das Reaktionsgemisch fünf bis sieben Tage getempert, enthält das Produkt eine Mischung aus $[Mn(\text{terpy})Sb_2S_4]$ und der zweiten unbekannten Verbindung, die zuvor bei Synthesedauern von wenigen Stunden gebildet wurde.

$[Mn(\text{terpy})Sb_2S_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.3). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[Mn(\text{terpy})]^{2+}$ -Komplex, zwei Sb- und vier S-Atomen (Abb. 5.1).

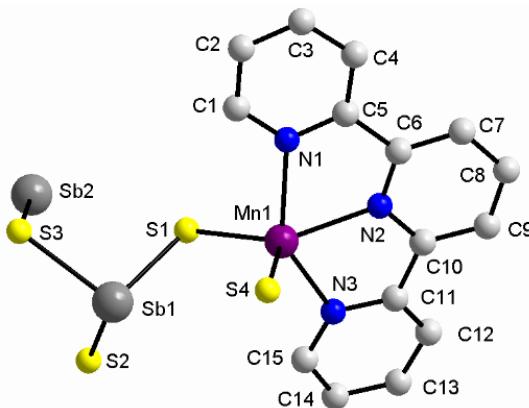


Abb. 5.1 Asymmetrische Einheit von $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$. H-Atome sind nicht dargestellt.

Die beiden Sb-Atome sind trigonal-pyramidal von drei S-Atomen umgeben. Eine $\text{Sb}(1)\text{S}_3$ -Pyramide ist mit einer $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ -Einheit über eine Ecke verknüpft. Diese Einheit ist wiederum mit zwei $[\text{Sb}(1)\text{S}_3]$ -Pyramiden verbunden. Zwei S Atome (S1,4) sind nicht nur Teil von $[\text{SbS}_3]$ -Einheiten, sondern auch Teil verzerrter trigonaler MnN_3S_2 Bipyramiden. Durch diese Verknüpfung wird eine Kette von MnSb_4S_5 -Heteroringen entlang [010] gebildet. Die Ringe sind so angeordnet, dass die Liganden alternierend nach oben und unten gerichtet sind. Entlang [010] sind die Ketten so angeordnet, dass benachbarte Ketten ‚verzahnt‘ sind (Abb. 5.2).

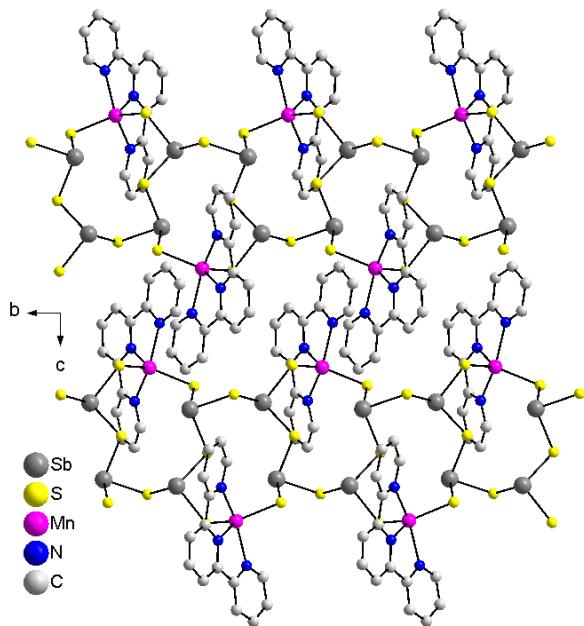


Abb. 5.2 Anordnung der Ketten in der Struktur von $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ in der (100) Ebene. H-Atome sind nicht abgebildet.

Die Sb-S-Bindungslängen reichen von 2.369 bis 2.458 Å und liegen damit im literaturbekannten Bereich^[31]. Die Sb-S-Bindungen zu S-Atomen, welche an Mn-

Atome gebunden sind, sind etwas kürzer im Vergleich zu den restlichen Sb-S-Abständen. Durch sekundäre Sb-S-Wechselwirkungen wird die Koordinationssphäre von Sb(1) auf vier, die von Sb(2) auf fünf erhöht (Kapitel 7.3.2, Abb. 7.5).

In der verzerrten trigonalen Bipyramide um das Mn^{2+} -Ion betragen die Äquatorialwinkel 116.7° (S1-Mn1-S4), 131.2° (S1-Mn1-N2) und 111.9° (N2-Mn1-S4). Der terpy-Ligand liegt nicht vollkommen planar vor, wie die Torsionswinkel zwischen zwei Pyridineinheiten von -11.43° bis 0.502° belegen. Diese Beobachtung wurde auch für andere Mn-terpy-Komplexe gemacht^[150].

Die Mn-S- bzw. Mn-N-Abstände sind mit 2.417 \AA bzw. 2.204 \AA bis 2.274 \AA im gleichen Rahmen wie in den Verbindungen $[Mn(\text{terpy})\text{As}_2\text{S}_4]$ ^[151] und $[Mn(\text{dien})_2][Mn_2\text{dien}_2\text{Sb}_2\text{S}_8]$ ^[121]. In $Mn\text{N}_3\text{S}_2$ -Einheiten sind die Mn-S-Bindungen kürzer als in $Mn\text{N}_4\text{S}_2$ -Oktaedern. In den Verbindungen der $[Mn_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ -Familie^[9,64,68,69,152] reichen die durchschnittlichen Mn-S-Abstände von 2.573 - 2.63 \AA bzw. 2.866 - 3.185 \AA bei der längeren Bindung und die Mn-N-Bindungen liegen mit 2.211 – 2.252 \AA im Bereich wie in $[Mn(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$.

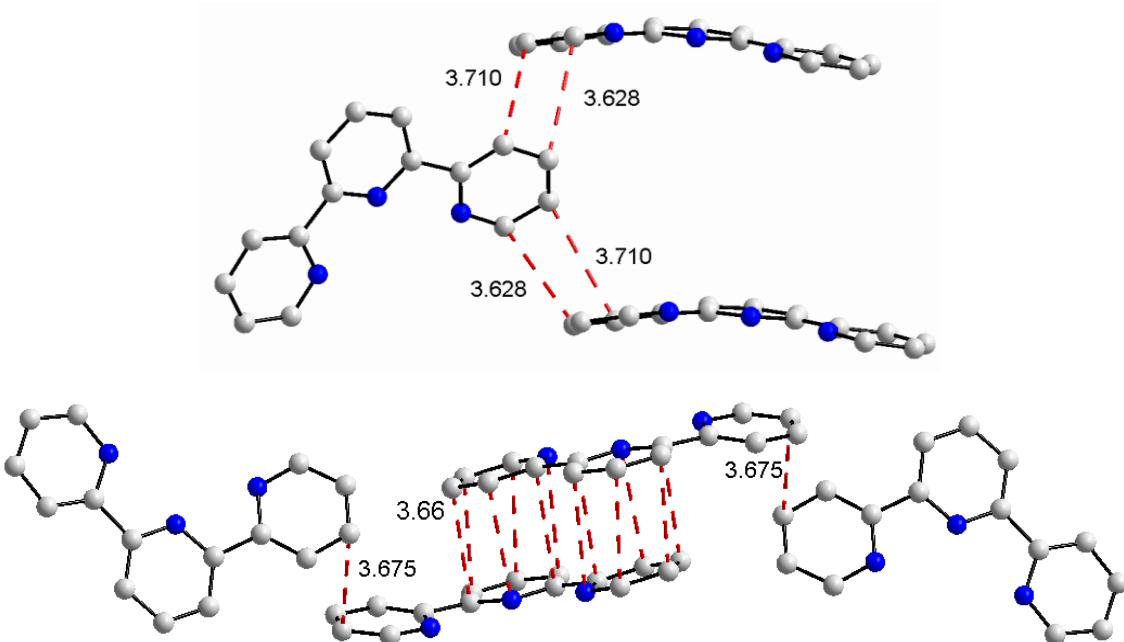


Abb. 5.3 Anordnung der Terpy-Moleküle in der Struktur von $[Mn(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$. Die gestrichelten roten Linien zeigen die kürzesten intermolekularen Abstände und der durchschnittliche Abstand ist in \AA angegeben. H-Atome sind nicht abgebildet.

In der Struktur werden Wasserstoffbrückenbindungen (Kapitel 7.3.2, Tab. 7.9) sowie π - π -Wechselwirkungen beobachtet. Die Terpy-Moleküle sind sowohl T-förmig sowie *off-center* zueinander orientiert (Abb. 5.3).

Die Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.3). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei $[\text{Mn}(\text{terpy})]^{2+}$ -Komplexen, vier Sb- und acht S-Atomen (Abb. 5.4).

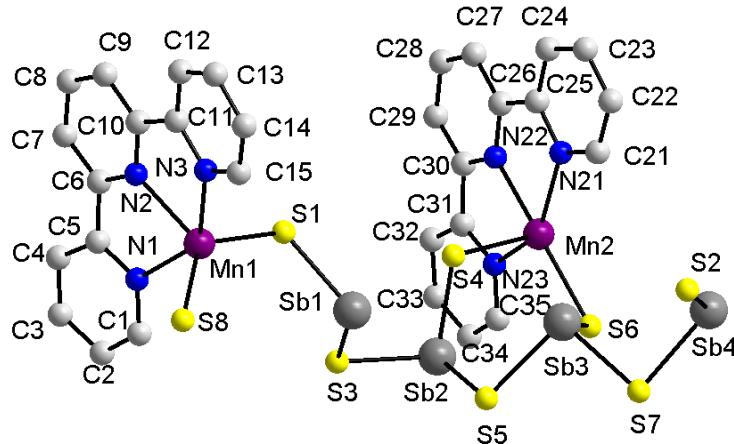


Abb. 5.4 Asymmetrische Einheit in der Struktur von $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. H-Atome sind nicht abgebildet.

Die vier Sb-Atome liegen als trigonale SbS_3 -Pyramiden mit Sb-S-Abständen von 2.371 bis 2.511 Å vor. Durch sekundäre Bindungen wird die Koordinationssphäre von Sb(2,3,4) auf fünf erhöht, die von Sb(1) auf sechs (Kapitel 7.3.2, Abb. 7.6).

Mn(1) ist verzerrt trigonal bipyramidal von drei N-Atomen des terpy-Liganden sowie zwei S-Atomen umgeben. Die Äquatorialwinkel betragen 103.7, 109.1 und 147.2 °. Mit 2.406 Å (2.200 - 2.293 Å) sind die Mn-S- (Mn-N) Abstände ähnlich lang wie in $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$. Mn(2) ist verzerrt oktaedrisch von drei N- sowie drei S-Atomen umgeben. Die Bindungen sind etwas länger als in der MnN_3S_2 -Einheit. Die Mn-S- und Mn-N-Bindungen (2.503 - 2.645 Å bzw. 2.290 - 2.268 Å) stimmen mit denen in der Verbindung $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{Mn}_2(\text{dien})_2\text{As}_4\text{S}_8] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ überein^[153]. Die Torsionswinkel der Terpyridin Liganden liegen zwischen -5.526 und 1.510 °. Beide Mn^{2+} -Ionen sind Teil sechsgliedriger Heteroringe MnSb_2S_3 . Die Mn-Atome sind jeweils über die S-Atome an zwei eckenverknüpfte SbS_3 -Pyramiden gebunden (Abb. 5.5).

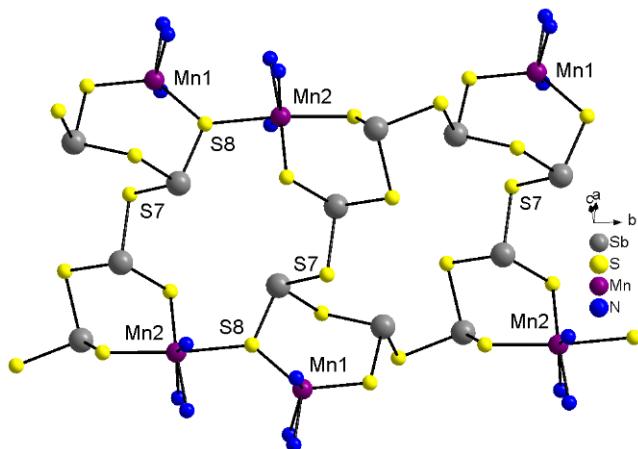


Abb. 5.5 Ausschnitt einer Doppelkette in der Struktur von $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$.

Durch weitere Eckenverknüpfung von $[\text{SbS}_3]$ -Einheiten bzw. über ein gemeinsames S(8)-Atom der MnN_3S_x -Einheiten der sechsgliedrigen Ringe wird eine Kette entlang [010] generiert. Durch Verknüpfung zweier benachbarter Ketten über S(7)-Atome wird eine Doppelkette gebildet, welche neben den beiden verschiedenen sechsgliedrigen Ringen einen Sb_8S_8 -Ring und einen $\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_6$ -Ring enthält. Die Liganden benachbarter Ketten entlang [010] sind miteinander ‚verzahnt‘ (Abb. 5.6).

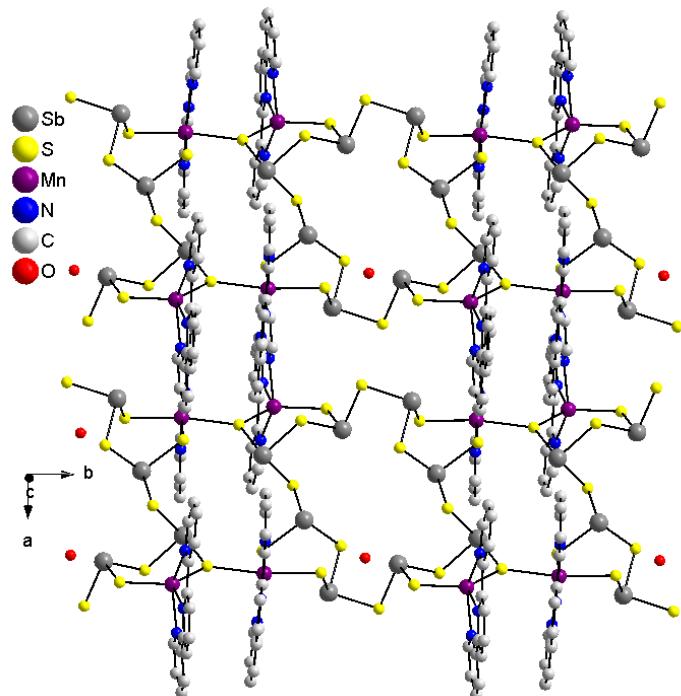


Abb. 5.6 Blick auf die Ketten in der Struktur der Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. H-Atome sind nicht abgebildet.

Zwischen den Terpy-Liganden und den Thioantimonatgruppen werden C-H···S-Abstände beobachtet (Abb. 5.7; Kapitel 7.3.2, Tab. 7.10), welche auf Wechselwirkungen schließen lassen. Zwischen benachbarten Terpyridinmolekülen einer Kette treten face-to-face π - π -Wechselwirkungen auf, zwischen Liganden benachbarter Ketten *off-center* Wechselwirkungen (Abb. 5.7).

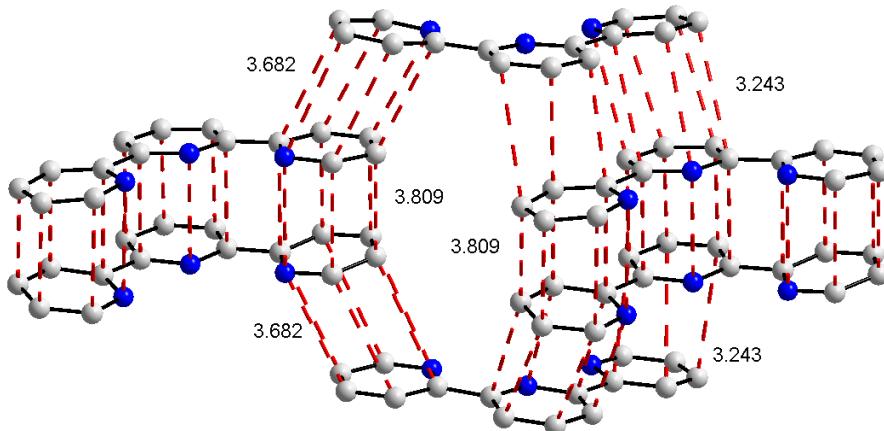


Abb. 5.7 Anordnung der terpy-Moleküle in der Struktur von $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. Die Zahlen geben die durchschnittlichen Abstände in Å an. H-Atome sind nicht dargestellt.

Beide Verbindungen enthalten fünffach koordinierte Mn^{2+} -Ionen, was in der Thioantimonatchemie selten ist. MnN_3S_2 -Einheiten liegen in $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{Mn}_2(\text{dien})_2\text{Sb}_2\text{S}_8]$ ^[121] vor, während $[\text{Mn}(\text{trien})\text{Sb}_4\text{S}_7]$ ^[23] und $[\text{Mn}(\text{tren})\text{HgSb}_2\text{S}_5]$ ^[154] MnN_4S -Einheiten aufweisen. Die IR-Spektren, die DTA/TG-Kurven und die Ergebnisse der Elementaranalysen sind im Anhang (Kapitel 7.3.2) zusammengefasst. Die TG-Kurve von $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ zeigt einen Masseverlust von 35.4 % bei ca. 300 °C, was dem Verlust von einem Terpyridinmolekül entspricht. Die Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in zwei Schritten zersetzt ($\Delta m = 36.8 \%$), der Masseanteil entspricht dem Verlust von zwei Terpyridinmolekülen und dem Wassermolekül. Die Bandlücke der beiden Verbindungen wurde mit UV/Vis-Spektren zu 2.1 eV ($[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$), bzw. 1.9 eV ($[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$) bestimmt.

Einkristalle beider Verbindungen wurden durch solvothermale Reaktion von 0.1 mmol $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ mit 0.2 mmol bzw. 0.1 mmol terpy und 0.6 mmol bzw. 0.2 mmol $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in 2 mL H_2O für acht bzw. drei Tage bei 140 °C erhalten.

Tab. 5.3 Kristallografische Daten der Verbindungen $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ und $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$

| | $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ | $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ |
|--|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Mn}_2\text{S}_8\text{Sb}_4$ | $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_{0.5}\text{Mn}_2\text{S}_8\text{Sb}_4$ |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $\text{P}2_1/\text{c}$ | $\text{P}2_1/\text{c}$ |
| $a / \text{\AA}$ | 9.4046(3) | 13.1783(3) |
| $b / \text{\AA}$ | 8.5090(2) | 13.4427(3) |
| $c / \text{\AA}$ | 25.0719(8) | 22.4552(4) |
| $\alpha / {}^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta / {}^\circ$ | 97.924(3) | 91.876(2) |
| $\gamma / {}^\circ$ | 90 | 90 |
| $V / \text{\AA}^3$ | 1987.19(10) | 3975.85(15) |
| Z | 2 | 4 |
| Molekulargewicht / g · mol ⁻¹ | 1319.89 | 1328.90 |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 2.206 | 2.220 |
| $\lambda / \text{\AA}$ | 0.71073 | 0.71073 |
| Scanmodus | Omega Scan | Omega Scan |
| 2 θ Bereich / ${}^\circ$ | $1.640 \leq \theta \leq 27.003$ | $1.546 \leq \theta \leq 27.929$ |
| Kristalldimension / mm ³ | $0.09 \times 0.13 \times 0.17$ | $0.08 \times 0.10 \times 0.12$ |
| Kristallfarbe | rot | dunkelrot |
| Temperatur / K | 170 | 170 |
| Indexbereich | $-12 \leq h \leq 12$ $-10 \leq k \leq 10$ $-32 \leq l \leq 32$ | $-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-29 \leq l \leq 22$ |
| aufgenommene Reflexe | 30481 | 31290 |
| Unabhängige Reflexe | 4334 | 9485 |
| R_{int} | 0.0442 | 0.0279 |
| μ / mm^{-1} | 3.749 | 3.750 |
| Anzahl der Parameter | 227 | 461 |
| Transm min/max | 0.4949 / 0.295 | 0.5295 / 0.6254 |
| $R1 F_0 > 4\sigma(F_0)$ | 0.0227 | 0.0360 |
| $R1$ (alle Daten) | 0.0273 | 0.0449 |
| wR2 (alle Daten) | 0.0598 | 0.0885 |
| $\Delta\rho / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ | 0.708 / -0.537 | 1.549 / -0.809 |
| GOF | 1.055 | 1.036 |

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten insgesamt elf neue Thioantimonate hergestellt und charakterisiert werden. Die Herausforderung bestand darin, Synthesewege zu entwickeln, um Thioantimonate mit Übergangsmetallkomplexen mit aromatischen Liganden herstellen zu können. Bei den Übergangsmetallkationen wurde der Fokus auf Ni^{2+} und Mn^{2+} gelegt.

Mit der Verbindung $[\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}]$ konnte die $[\text{Mn}_2(\text{L})\text{Sb}_2\text{S}_5]$ -Familie um ein weiteres Mitglied erweitert werden. Die Synthese der Verbindung gelang mit Hilfe von Methylamin als zweitem Amin neben Bipyridin. Der Einsatz von Methylamin ist notwendig, um aus elementarem Schwefel u.A. Polysulfide zu generieren, welche elementares Sb und Mn in Lösung bringen. Trotz der erfolgreichen Darstellung der neuen Verbindung erwies sich diese Methode nur bedingt als aussichtsreich. Bei den Experimenten ergaben sich große Nachteile beim Einsatz solcher ‚Hilfsamine‘, und es wurden häufig unerwünschte Produkte erhalten, welche diese Aminmoleküle enthielten.

Daher sollte untersucht werden, ob alternative Synthesewege entwickelt werden können, bei denen der Einsatz von ‚Hilfsaminen‘ vermieden werden kann. Um die Synthesen möglichst einfach zu halten, wurden lösliche Thioantimonate identifiziert. In der Natur kommen Thioantimonate in Form von Sulfosalzen vor, welche unter anderem aus SbS_4^{3-} -Ionen gebildet werden. Unter solvothermalen Bedingungen wird SbS_4^{3-} in einer Folge von Redoxreaktionen zu Sb(III) umgewandelt. Da Schlippe’sches Salz, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, SbS_4^{3-} -Ionen enthält, wurde zunächst untersucht, ob auch unter Laborbedingungen Sb(III)-Spezies erhalten werden können. Nachdem diese Experimente erfolgreich waren, wurde Schlippe’sches Salz bei solvothermalen Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen umgesetzt und innerhalb weniger Stunden wurden Thioantimonate gebildet. Mit diesem synthetischen Vorgehen wurden drei neue Schichtverbindungen hergestellt, die beiden isostrukturellen Verbindungen $[\text{ÜM}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ ($\text{ÜM} = \text{Ni, Fe}$) und $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$, welches eine neue Netzwerktopologie aufweist. Dabei ist nicht nur die kurze Reaktionszeit hervorzuheben, sondern auch die Tatsache, dass sich die Verbindungen über einen großen Temperaturbereich und langen Zeitraum sowie bei variierenden Konzentrationsverhältnissen der Edukte bilden.

Bei der Verwendung von Mn^{2+} -Komplexen findet eine extrem schnelle Reaktion statt und in sehr kurzer Zeit wird das Produkt gebildet. Bei Verwendung eines $[Mn(\text{bipy})]^{2+}$ -Komplexes findet bei Raumtemperatur ein schneller Ligandenaustausch statt, wobei ein bipy-Ligand abgespalten und durch eine SbS_4^{3-} -Einheit ersetzt wird. Das Anion koordiniert bidentat an Mn^{2+} und zu einem benachbarten Mn^{2+} und es wird $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4\text{SbS}_4](\text{ClO}_4)$ gebildet. Die Verbindung besteht aus einem ungewöhnlichen „Thioantimonatkation“, dessen Ladung durch ein Perchloration ausgeglichen wird. Die solvothermale Synthese führt zur Umwandlung zu einer Verbindung mit unbekannter Zusammensetzung (enthält Mn, Sb, S) sowie einem Polysulfid ($[\text{Mn}(\text{bipy})_2\text{S}_6]$).

Die mit wenigen Stunden ohnehin sehr kurzen Reaktionszeiten konnten durch Verwendung von Übergangsmetallkomplexen und Na_3SbS_3 nochmals verkürzt werden. Mit Na_3SbS_3 konnten drei weitere neue Thioantimonate hergestellt werden, die dimorphe Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}]$. Die beiden Modifikationen der ersten Verbindung entstehen unter den gleichen Reaktionsbedingungen, eine Temperaturerhöhung führt zur Kristallisation der dritten Verbindung im gleichen Reaktionsgemisch. Die zuletzt genannte Verbindung weist nicht nur eine neue Netzwerktopologie, sondern ein bisher nicht bekanntes Sb:S Verhältnis von 1:1.7 auf.

Systematische Untersuchungen mit dem Komplex $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ sowie mit $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und terpy und Na_3SbS_3 zeigten, dass die Reaktionszeit verlängert wird, wenn der Komplex *in-situ* gebildet werden muss. Trotzdem ist die Reaktionszeit auch hier kürzer als bei den Synthesen mit Schlippe'schem Salz, da keine Redoxreaktion für die Generierung der Sb(III)-Spezies erforderlich ist.

Die Synthesen waren auch mit Ni-Bipy-Komplexen erfolgreich und die zuvor mit Schlippe'schem Salz dargestellte Verbindung $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ konnte mit Na_3SbS_3 reproduziert werden. Zusätzlich konnte ein neues Polymorph der Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ synthetisiert und charakterisiert werden. In abschließenden Untersuchungen kristallisierte die erste Modifikation von $[\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ mit Na_3SbS_3 bei Raumtemperatur nach mehrmonatigem Stehen aus.

Synthesen mit $[\text{Mn}(\text{terpy})_2]^{2+}$ -Komplexen und Na_3SbS_3 oder $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ führten zur Bildung von $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ und $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. In den Strukturen der Verbindungen sind die Mn^{2+} -Ionen mit den Thioantimonatanionen über Mn-S-Bindungen verbunden. Die erste Verbindung kristallisiert sowohl bei Verwendung von Na_3SbS_3 als auch $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass die Bildung des Produktes unabhängig davon ist, ob ein Komplex eingesetzt wird oder das Mn^{2+} -Salz und Terpyridin. Entscheidende Vorteile der neuen Synthesewege sind jedoch die Verkürzung der Reaktionszeiten und die Robustheit der Synthesen.

Bei einigen Synthesen konnten neue Verbindungen erhalten werden, wobei jedoch die Kristallqualität zu gering war für eine Einkristallstrukturbestimmung.

Die Entwicklung der neuen Synthesestrategien eröffnet völlig neue Möglichkeiten in der Thioantimonatchemie. Die Zahl der Übergangsmetallkomplexe und der Liganden ist außerordentlich groß und es ist zu erwarten, dass weitere Verbindungen über diese Synthesemethoden hergestellt werden können.

In dieser Arbeit wurde der Fokus auf die Darstellung neuer Thioantimonate bzw. die Entwicklung neuer Synthesewege gelegt. Zukünftig sollten diese neuen Thioantimonate bezüglich ihrer Eigenschaften weiter untersucht werden. Thioantimonate haben bereits viel versprechendes Potenzial als Batteriematerial oder in der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung und Farbstoffdegradation gezeigt. Daher sollten entsprechende Tests mit den im Rahmen der Arbeit synthetisierten Verbindungen durchgeführt werden.

7 Anhang

7.1 Publikationsliste

7.1.1 Publikationen

Synthesis and crystal structure of the bi-metallic compound {Mn₄(2,2'-bipyridine)₂Sb₄S₁₀}

C. Anderer, C. Näther, W. Bensch;

Inorg. Chem. Commun., **46**, 335-339, **2014**.

A Strategy for the preparation of thioantimonates based on the concept of weak acids and corresponding strong bases

C. Anderer, N. Delwa de Alarcón, C. Näther, W. Bensch

Chem. Eur. J., **20**, 16953 – 16959, **2014**.

Room temperature synthesis, crystal structure and selected properties of the new compound [Mn₂(bipy)₄SbS₄](ClO₄)

C. Anderer, C. Näther, W. Bensch

Z. Naturforsch., **71**, 395-401, **2016**.

Fast Preparation of Dimorphic Thioantimonates and a Thioantimonate with a Hitherto Unknown Network Topology Applying a New Synthesis Approach

C. Anderer, C. Näther, W. Bensch

Cryst. Growth Des. **2016**.

Bis(2,2':6',2"-terpyridine)nickel(II) bis(perchlorate) hemihydrate

C. Anderer, C. Näther, W. Bensch

IUCrData, **1**, 7, **2016**.

7.1.2 Tagungsbeiträge

Übergangsmetallhaltige Thioantimonate mit 1,10-Phenanthrolin (phen) als Strukturdirektor

C. Anderer, C. Näther, W. Bensch

Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Krelingen, **2012**.

Die ersten durch 2,2'-Bipyridin modifizierten Thioantimonate

C. Anderer, C. Näther, W. Bensch

GDCh Wissenschaftsforum, Darmstadt. **2013**.

Darstellung neuer Thioantimonate unter Anwendung des Prinzips schwacher Säuren und korrespondierender starker Basen

C. Anderer, C. Näther, W. Bensch

GDCh Wissenschaftsforum, Dresden **2015**.

Solvothermal synthesis to modify transition elements containing thiostannates, thioantimonates, and polyoxoniobates

J. Hilbert, C. Anderer, J. Dopta, C. Näther, W. Bensch;

DGKs Young crystallographers Lab Meeting, Darmstadt, **2015**.

7.2 Zusatzinformationen

7.2.1 Die Verbindung $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$

„Synthesis and crystal structure of the bi-metallic hybrid compound $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$ “.

Synthesis and crystal structure of the bi-metallic hybrid compound
 $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$

Carolin Anderer, Christian Näther, Wolfgang Bensch

Table S1 Selected crystal data and refinement results for $\{\text{Mn}_4(\text{bipy})_2\text{Sb}_4\text{S}_{10}\}$

| | |
|---|---|
| Sum formula | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Mn}_4\text{S}_{10}\text{Sb}_4$ |
| Crystal system | triclinic |
| Space group | P-1 |
| $a / \text{\AA}$ | 11.3948(5) |
| $b / \text{\AA}$ | 12.4683(6) |
| $c / \text{\AA}$ | 12.4935(6) |
| $\alpha / {}^\circ$ | 90.320(4) |
| $\beta / {}^\circ$ | 92.468(4) |
| $\gamma / {}^\circ$ | 105.618(4) |
| $V / \text{\AA}^3$ | 1707.60(14) |
| Z | 4 |
| Formula weight / g · mol ⁻¹ | 1339.76 |
| $\rho_{\text{calc.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 2.606 |
| $\lambda / \text{\AA}$ | 0.71073 |
| 2θ range / ${}^\circ$ | 1.63 $\leq \theta \leq$ 26 |
| Crystal colour | red |
| Temperature / K | 293 |
| Index range | -14 $\leq h \leq$ 14 -15 $\leq k \leq$ 15 -14 $\leq l \leq$ 15 |
| Reflections collected | 17766 |
| Independent reflections | 6692 |
| R_{int} | 0.0632 |
| μ / mm^{-1} | 5.177 |
| Number of parameters | 379 |
| Transm min/max | 0.3833/ 0.5694 |
| $R1 F_0 > 4\sigma(F_0)$ | 0.0467 |
| $R1$ (all data) | 0.0726 |
| $wR2$ (all data) | 0.1035 |
| $\Delta F / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ | -0.659/1.524 |
| GOF | 1.086 |

Table S2 Selected bond lengths for $\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{MnSb}_2\text{S}_5$

| | | | |
|-------------|------------|--------------|------------|
| Sb(1)-S(1) | 2.4158(16) | Mn(1)-S(3)#2 | 2.678(2) |
| Sb(1)-S(3) | 3.2596(19) | Mn(1)-S(6) | 2.678(2) |
| Sb(1)-S(4) | 2.3968(18) | Mn(1)-S(8) | 2.6495(19) |
| Sb(1)-S(5) | 2.5348(18) | Mn(2)-S(4) | 2.657(2) |
| Sb(2)-S(2) | 2.4351(17) | Mn(2)-S(5) | 2.697(2) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4297(18) | Mn(2)-S(7) | 2.6142(19) |
| Sb(2)-S(4) | 3.2752(18) | Mn(2)-S(9) | 2.704(2) |
| Sb(2)-S(6) | 2.5017(18) | Mn(2)-S(9)#2 | 2.6535(18) |
| Sb(2)-S(7) | 3.2509(19) | Mn(2)-S(10) | 2.561(2) |
| Sb(3)-S(6) | 2.5417(17) | Mn(3)-N(1) | 2.253(5) |
| Sb(3)-S(7) | 2.4127(17) | Mn(3)-N(2) | 2.255(6) |
| Sb(3)-S(8) | 2.3961(18) | Mn(3)-S(1) | 2.563(2) |
| Sb(3)-S(9) | 3.1991(19) | Mn(3)-S(2) | 2.591(2) |
| Sb(4)-S(1) | 3.2593(18) | Mn(3)-S(4) | 2.5764(19) |
| Sb(4)-S(5) | 2.4997(17) | Mn(3)-S(9) | 3.1270(22) |
| Sb(4)-S(8) | 3.2545(19) | Mn(4)-N(11) | 2.231(5) |
| Sb(4)-S(9) | 2.4306(18) | Mn(4)-N(12) | 2.250(7) |
| Sb(4)-S(10) | 2.4237(18) | Mn(4)-S(3) | 3.1106(22) |
| Mn(1)-S(1) | 2.632(2) | Mn(4)-S(7) | 2.559(2) |
| Mn(1)-S(2) | 2.565(2) | Mn(4)-S(8) | 2.563(2) |
| Mn(1)-S(3) | 2.6839(19) | Mn(4)-S(10) | 2.596(2) |

7.2.2 Synthese und Strukturen der Verbindungen $[\ddot{\text{U}}\text{M}(\text{bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ ($\ddot{\text{U}}\text{M} = \text{Ni}$, Fe) und $[\text{Ni}(\text{dibipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$

„A strategy for the preparation of thioantimonates based on the concept of weak acids and corresponding strong bases“

CHEMISTRY

A European Journal

Supporting Information

© Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, 2014

A Strategy for the Preparation of Thioantimonates Based on the Concept of Weak Acids and Corresponding Strong Bases

Carolin Anderer, Natalie Delwa de Alarcón, Christian Näther, and Wolfgang Bensch*^[a]

chem_201404396_sm_miscellaneous_information.pdf

Supporting Information

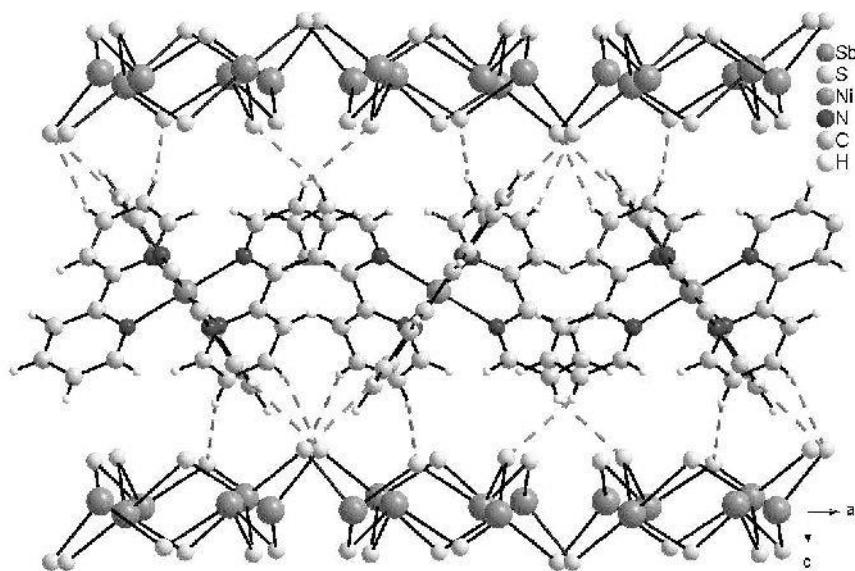


Figure S1. Stacking of the layers in the structure of $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (**1**) with the $[\text{Ni}(\text{DiBipy})_3]^{2+}$ cations located between them. The layers are stabilized via weak hydrogen bonding.

Table S1. Selected bond lengths of $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (**1**).

| Atoms | Lengths / Å | Atoms | Lengths / Å |
|--------------|-------------|--------------|-------------|
| Sb(1)-S(1) | 2.7241(10) | Sb(2)-S(5)#2 | 2.4902(11) |
| Sb(1)-S(2) | 2.4124(10) | Sb(3)-S(1)#3 | 2.4093(11) |
| Sb(1)-S(2)#1 | 2.7724(10) | Sb(3)-S(2) | 3.7697(10) |
| Sb(1)-S(3) | 2.4722(10) | Sb(3)-S(3) | 3.3265(10) |
| Sb(1)-S(5) | 3.5446(10) | Sb(3)-S(4) | 2.4792(10) |
| Sb(2)-S(1) | 3.5769(11) | Sb(3)-S(5) | 2.4707(11) |
| Sb(2)-S(2) | 3.1416(11) | Ni(1)-N(1) | 2.070(4) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4769(10) | Ni(1)-N(11) | 2.075(4) |
| Sb(2)-S(4) | 2.4612(9) | Ni(1)-N(2) | 2.091(4) |
| Sb(2)-S(4)#2 | 3.3254(11) | | |

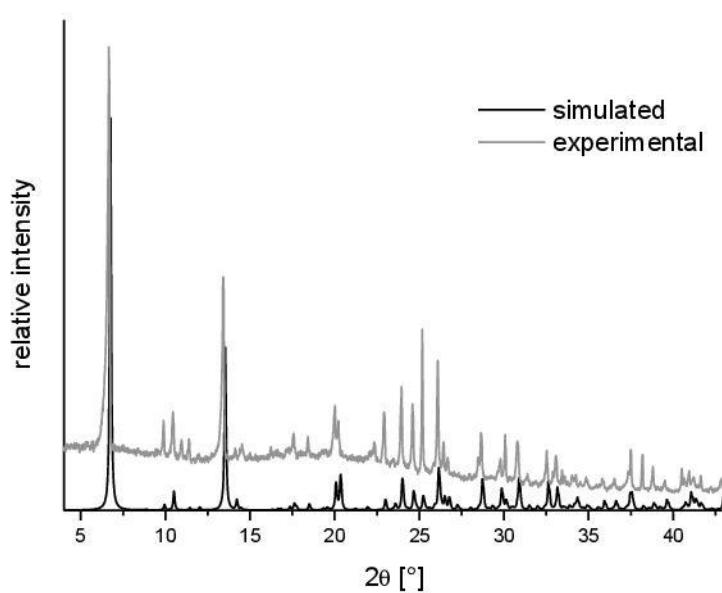
Table S2. Selected bond lengths of $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (**2**).

| Atoms | Lengths / Å | Atoms | Lengths / Å |
|--------------|-------------|--------------|-------------|
| Sb(1)-S(1) | 2.7102(13) | Sb(2)-S(5)#2 | 2.4889(13) |
| Sb(1)-S(2) | 2.4089(13) | Sb(3)-S(1)#3 | 2.4088(14) |
| Sb(1)-S(2)#1 | 2.7737(13) | Sb(3)-S(2) | 3.7367(14) |
| Sb(1)-S(3) | 2.4699(13) | Sb(3)-S(3) | 3.3043(14) |

| | | | |
|--------------|------------|-------------|------------|
| Sb(1)-S(5) | 3.5511(14) | Sb(3)-S(4) | 2.4779(12) |
| Sb(2)-S(1) | 3.5891(14) | Sb(3)-S(5) | 2.4674(13) |
| Sb(2)-S(2) | 3.1210(13) | Fe(1)-N(1) | 1.961(4) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4770(12) | Fe(1)-N(11) | 1.963(4) |
| Sb(2)-S(4) | 2.4572(12) | Fe(1)-N(2) | 1.966(4) |
| Sb(2)-S(4)#2 | 3.3100(18) | | |

Table S3. Selected bond lengths of $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (Comp. 3).

| Atoms | Lengths / Å | Atoms | Lengths / Å |
|--------------|-------------|--------------|-------------|
| Sb(1)-S(1) | 2.4264(9) | Sb(2)-S(5) | 3.2691(10) |
| Sb(1)-S(2) | 2.4394(10) | Sb(3)-S(1)#1 | 2.4748(10) |
| Sb(1)-S(3) | 2.4546(10) | Sb(3)-S(4) | 2.6780(10) |
| Sb(1)-S(4) | 3.1102(11) | Sb(3)-S(5) | 2.3806(11) |
| Sb(1)-S(3)#3 | 2.4748(9) | Sb(3)-S(5)#2 | 2.7193(10) |
| Sb(2)-S(2)#1 | 2.4473(10) | Ni(1)-N(1) | 2.090(3) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4693(10) | Ni(1)-N(21) | 2.095(3) |
| Sb(2)-S(4) | 2.3856(11) | Ni(1)-N(2) | 2.109(3) |

**Figure S2.** Simulated and experimental X-ray powder pattern of $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (1).

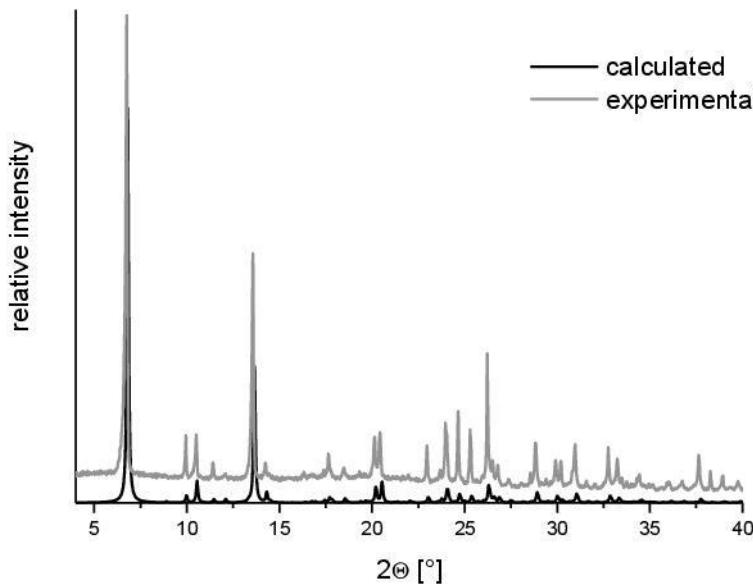


Figure S3. Simulated and experimental X-ray powder pattern of $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (2).

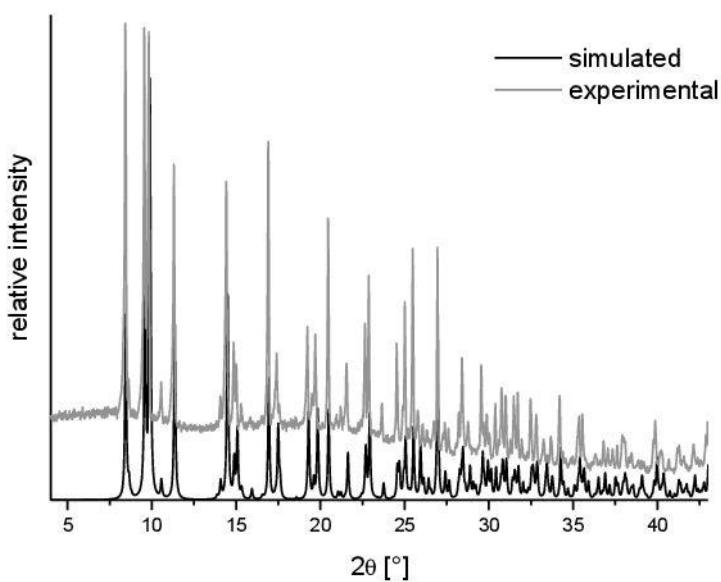


Figure S4. Simulated and experimental X-ray powder pattern of $[\text{Ni}(\text{DiBipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (3).

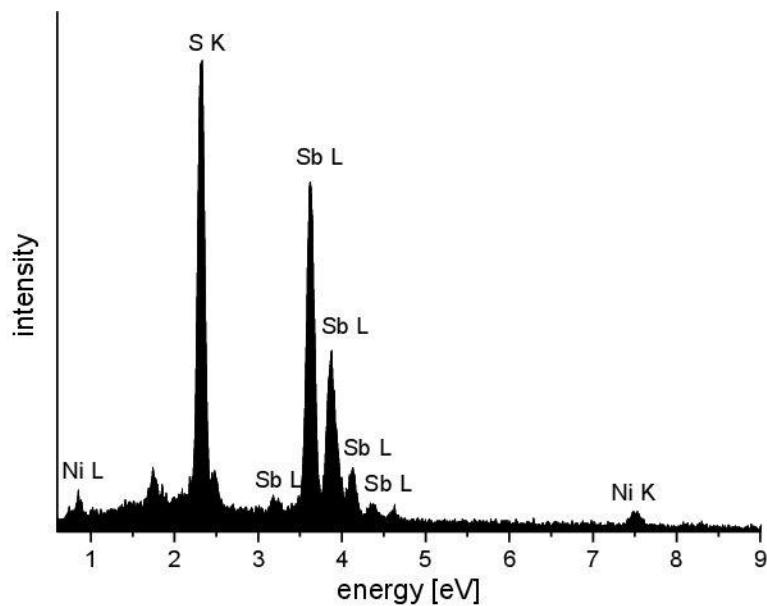


Figure S5. EDX spectrum of $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (**1**).

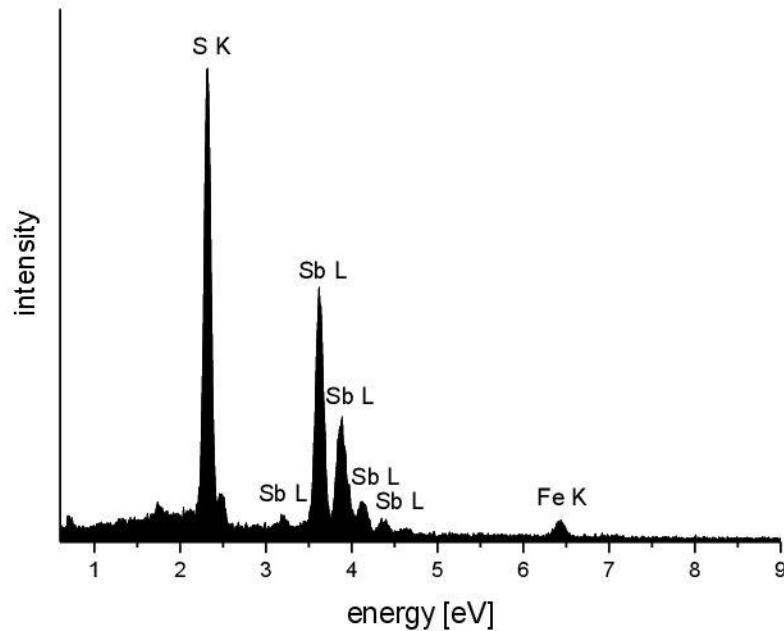


Figure S6. EDX spectrum of $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (**2**).

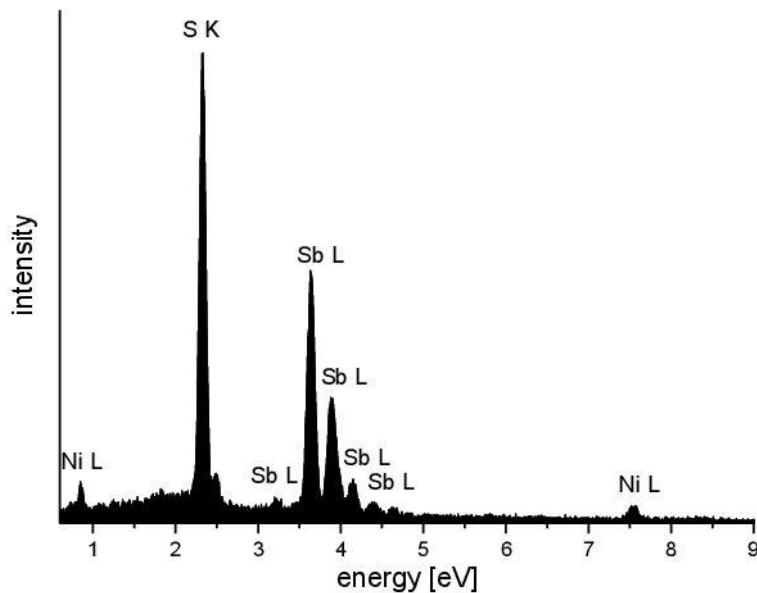


Figure S7. EDX spectrum of $[\text{Ni}(\text{DiBipy})_3][\text{Sb}_6\text{S}_{10}]$ (3).

7.2.3 Synthese und Strukturen der dimorphen Verbindung [Ni(terpy)₂][Sb₄S₇] · H₂O und [Ni(terpy)₂]₂[Sb₁₀S₁₇]

„Fast Preparation of Dimorphic Thioantimonates and a Thioantimonate with a Hitherto Unknown Network Topology Applying a New Synthesis Approach“

Supporting Information

Fast preparation of dimorphic thioantimonates and of
a thioantimonate with hitherto unknown network
topology applying a new synthesis approach

*Carolin Anderer, Christian Näther, Wolfgang Bensch**

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Max-Eyth-Straße 2,
D-24118 Kiel, Germany; wbensch@ac.uni-kiel.de

Content

| | | |
|------------|---|----|
| Figure S1 | Experimental and simulated powder pattern of compound 1 | 3 |
| Figure S2 | Experimental and simulated powder pattern of compound 2 . | 3 |
| Figure S3 | Experimental and simulated powder pattern of compound 3 . | 4 |
| Figure S4 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 after a reaction time of 60 min. at 140 °C. | 4 |
| Figure S5 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 for one day at 140 °C. | 5 |
| Figure S6 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 for three days at 140 °C. | 5 |
| Figure S7 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 after a reaction time of 60 min. at 170 °C. | 6 |
| Figure S8 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 for one day at 170 °C. | 6 |
| Figure S9 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 for three days at 170 °C. | 7 |
| Figure S10 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 after a reaction time of 140 min. at 140 °C | 7 |
| Figure S11 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 for one day at 140 °C | 8 |
| Figure S12 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 for seven days at 140 °C | 8 |
| Figure S13 | Powder pattern of the synthesis product at 140 °C after three days. | 9 |
| Figure S14 | Powder pattern of the synthesis product at 140 °C after 21 d. | 9 |
| Figure S15 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 after a reaction time of 140 min. at 170 °C | 10 |
| Figure S16 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 for one day at 170 °C | 10 |
| Figure S17 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 for seven days at 170 °C. | 11 |
| Figure S18 | Photos of selected crystals obtained in different reaction conditions. | 12 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figure S19 | Powder pattern of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 . | 13 |
| Figure S20 | Arrangement of the complexes in polymorph 1 . | 13 |
| Figure S21 | Arrangement of the complexes in polymorph 2 . | 14 |
| Figure S22 | DSC diagram of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1). | 14 |
| Figure S23 | DSC diagram of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) | 15 |
| Figure S24 | DTA/TG diagram of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1). | 15 |
| Figure S25 | IR spectra of all three compounds. | 16 |
| Figure S26 | Arrangement of the complexes in compound 3 . | 16 |
| Figure S27 | DTA/TG diagram of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}$ (3). | 17 |
| Figure S28 | UV/Vis spectrum of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1). | 17 |
| Figure S29 | UV/Vis spectrum of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2). | 18 |
| Figure S30 | UV/Vis spectrum of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}$ (3). | 18 |
| | | |
| Table S1 | Elemental analysis of the compounds compared to the theoretical values. | 19 |
| Table S2 | EDX analysis of the compounds. | 19 |
| Table S3 | Selected bond lengths of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) | 19 |
| Table S4 | D-H \cdots A interactions (in Å / deg) of phase 1 . | 20 |
| Table S5 | Selected bond lengths of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) | 20 |
| Table S6 | D-H \cdots A interactions (in Å / deg) of phase 2 . | 21 |
| Table S7 | Selected bond lengths of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}$ (3) | 21 |
| Table S8 | Hydrogen bonds of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}$ (3). | 22 |

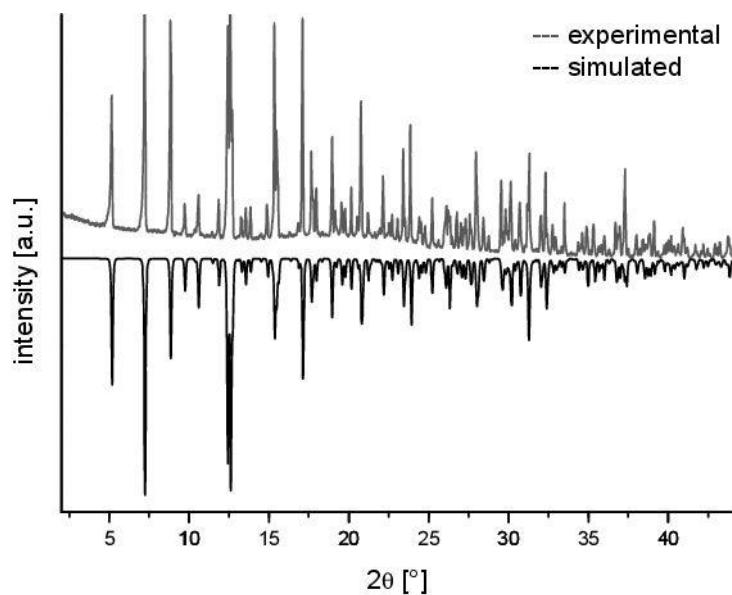


Figure S1. Experimental and simulated powder pattern of compound 1.

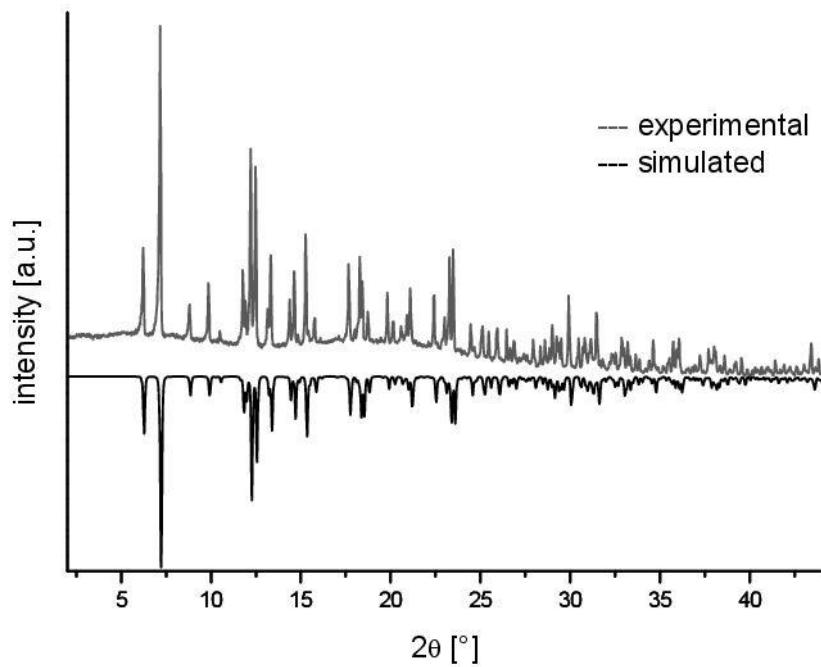


Figure S2. Experimental and simulated powder pattern of compound 2.

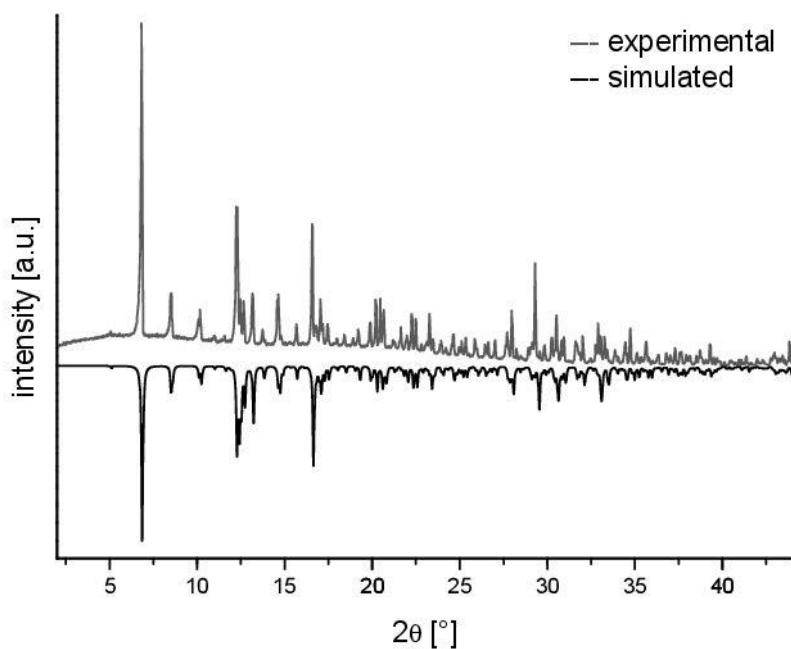


Figure S3. Experimental and simulated powder pattern of compound 3.

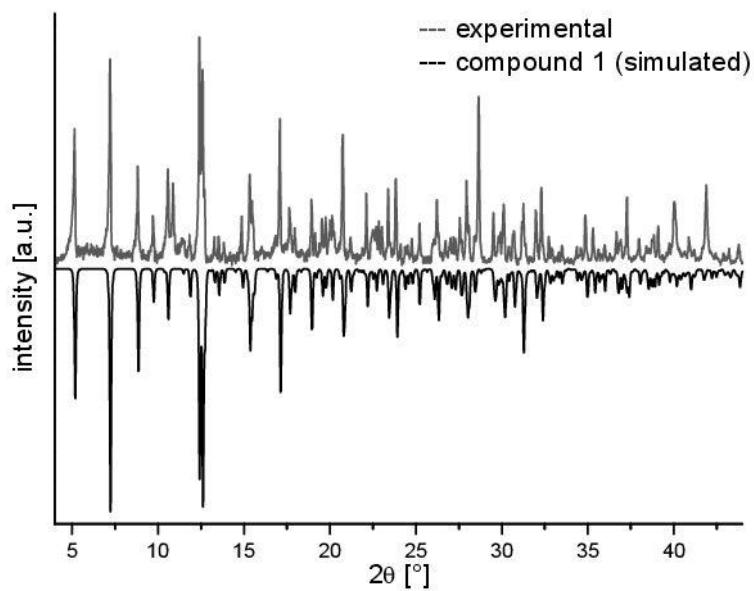


Figure S4. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 after a reaction time of 60 min. at $140\text{ }^\circ\text{C}$.

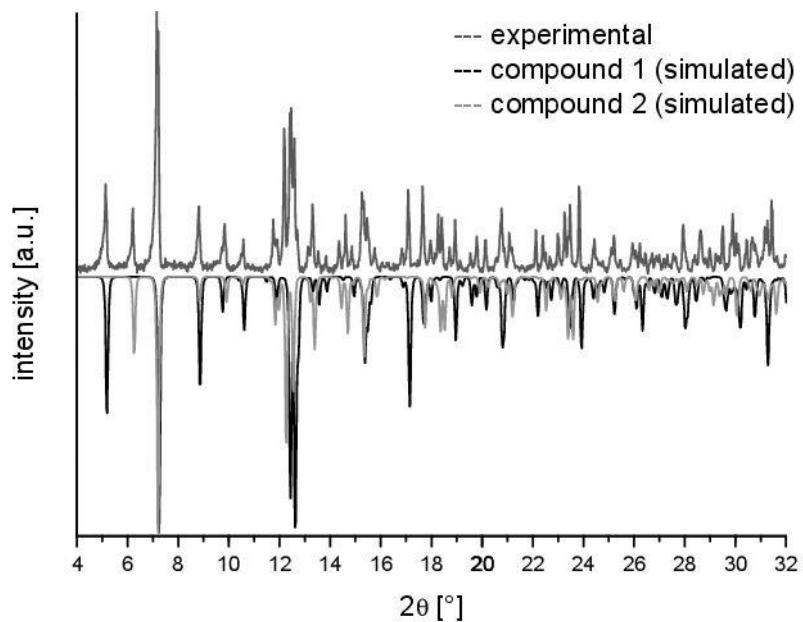


Figure S5. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 for one day at $140\text{ }^\circ\text{C}$.

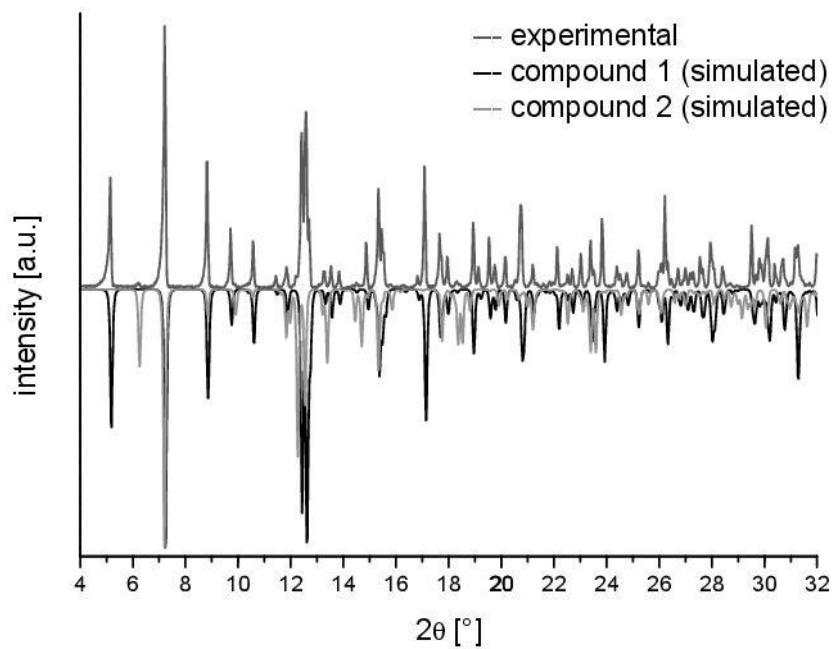


Figure S6. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 for three days at $140\text{ }^\circ\text{C}$.

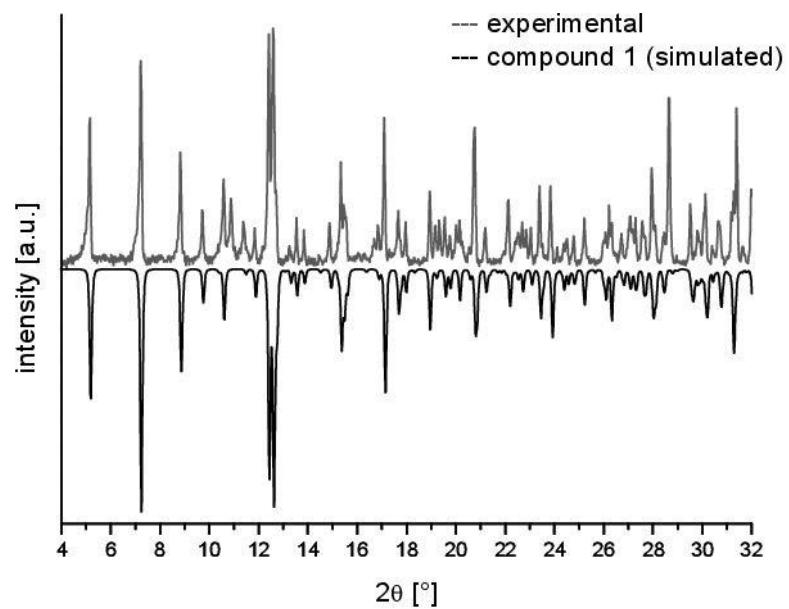


Figure S7. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 after a reaction time of 60 min. at 170 °C.

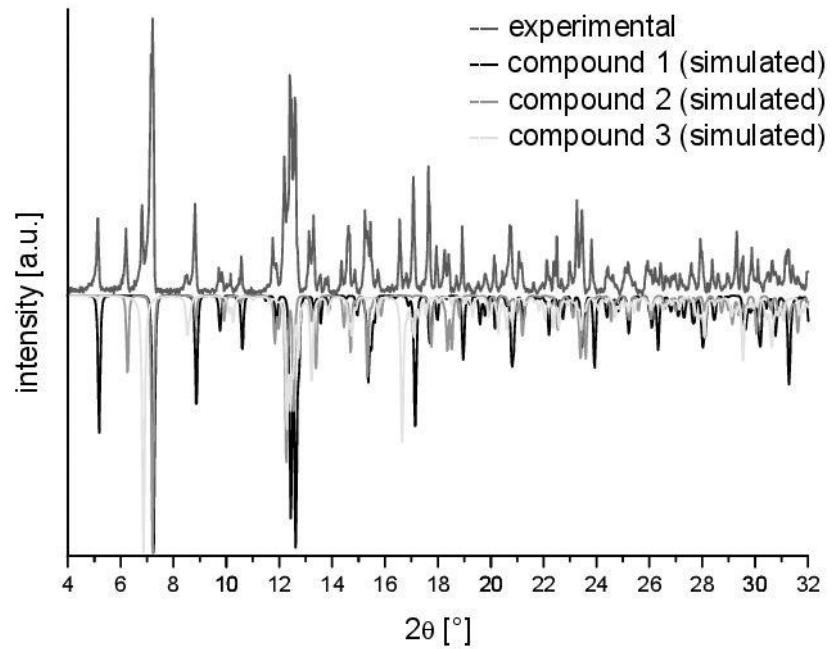


Figure S8. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 for one day at 170 °C.

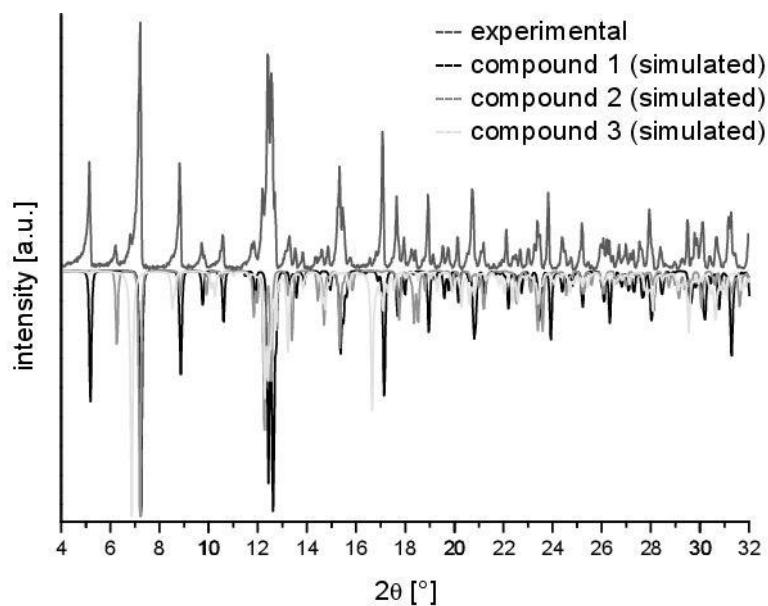


Figure S9. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 for three days at $170\text{ }^\circ\text{C}$.

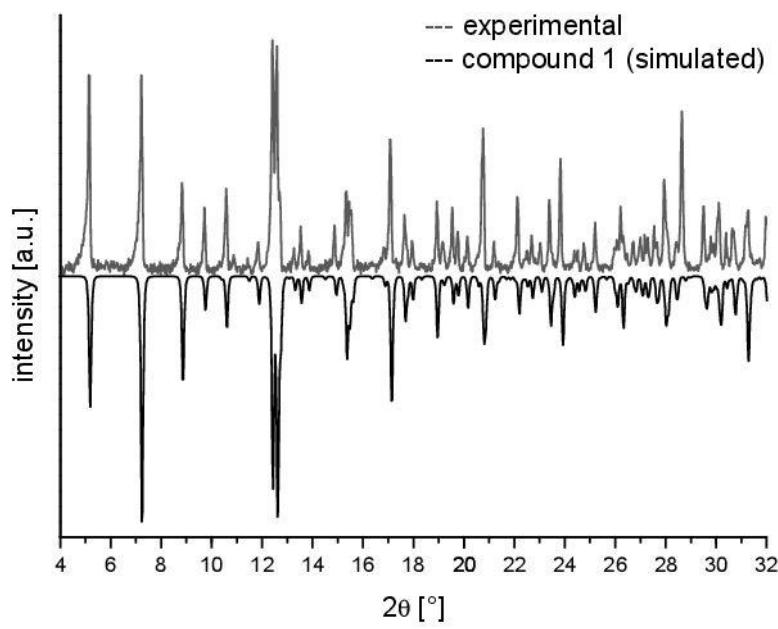


Figure S10. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 after a reaction time of 140 min. at $140\text{ }^\circ\text{C}$.

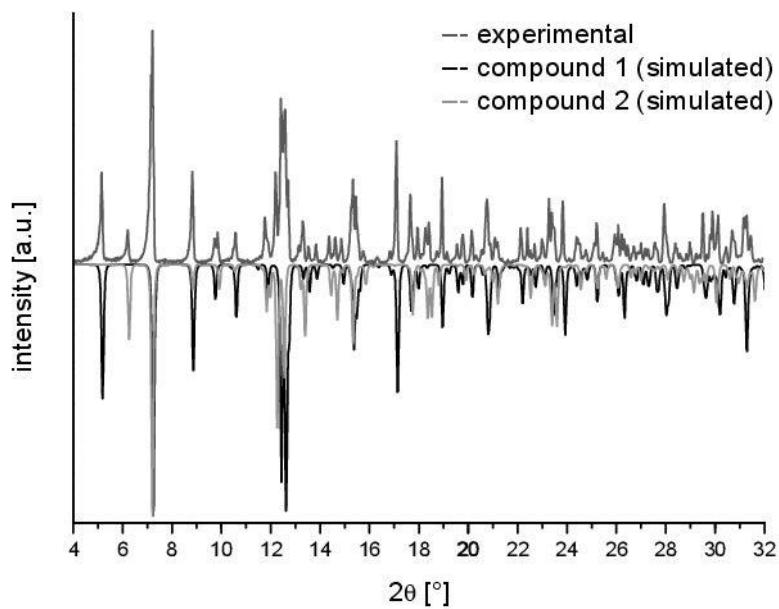


Figure S11. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 for one day at $140\text{ }^\circ\text{C}$.

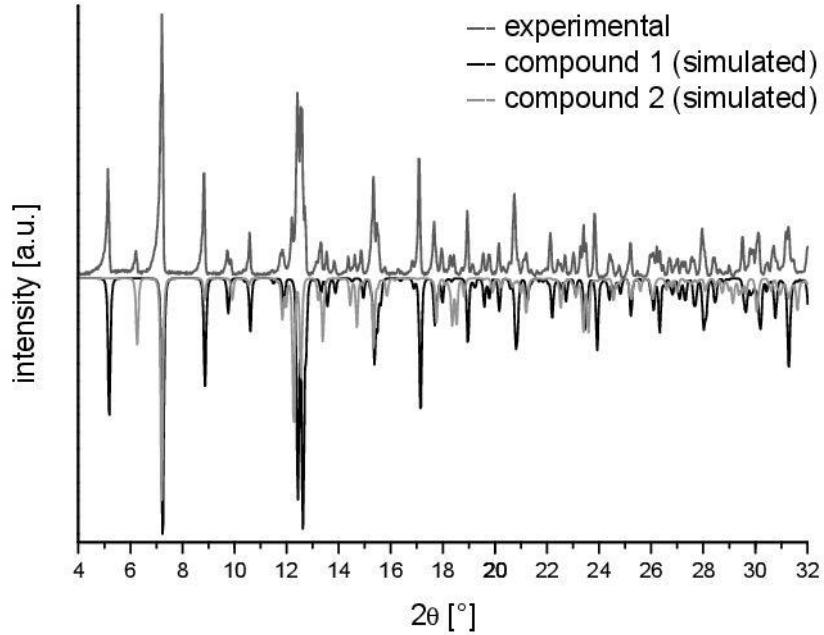


Figure S12. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 for seven days at $140\text{ }^\circ\text{C}$.

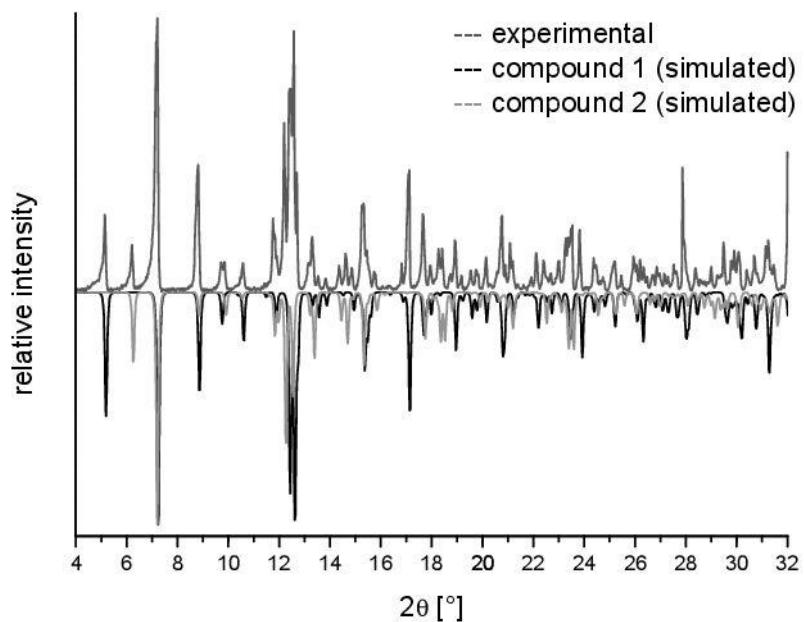


Figure S13. Experimental and simulated powder patterns of the synthesis product after a reaction time of 3 d.

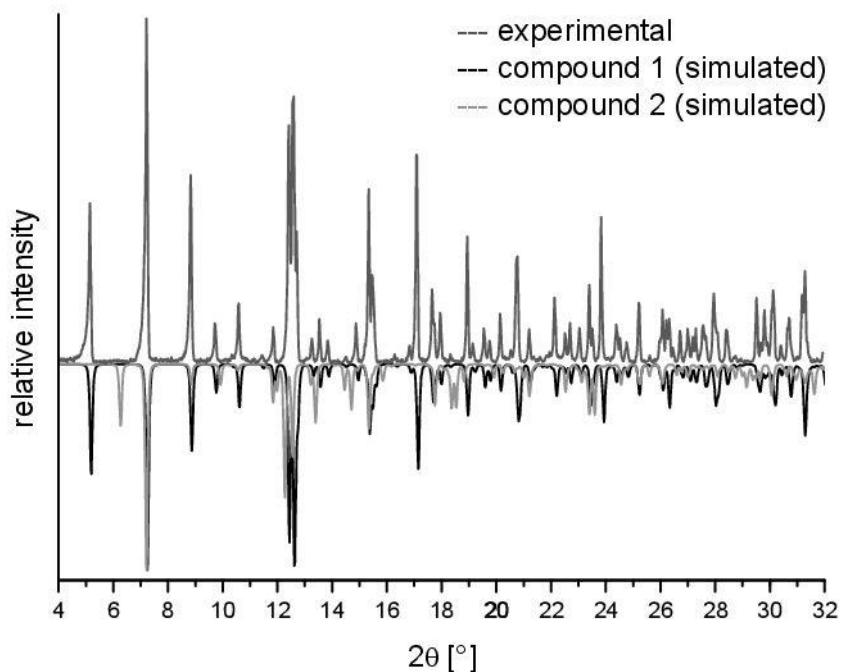


Figure S14. Experimental and simulated powder patterns of the synthesis product after a reaction time of 21 d.

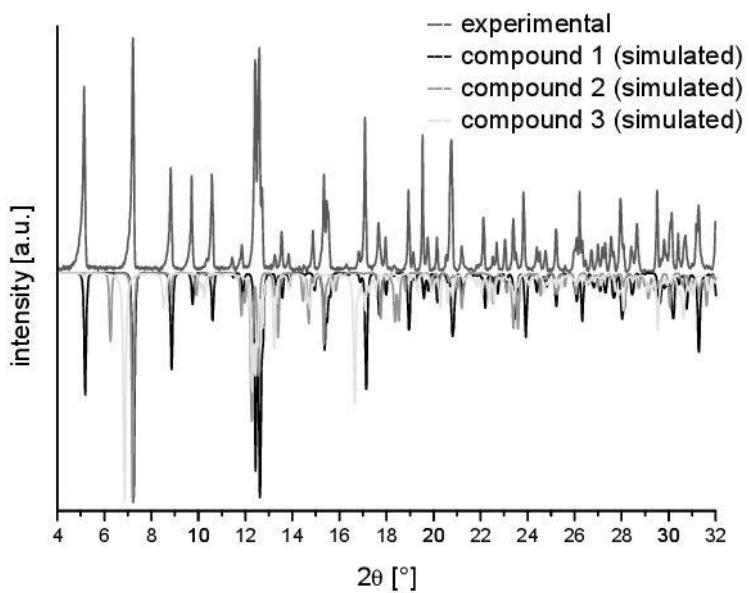


Figure S15. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 after a reaction time of 140 min. at 170 °C.

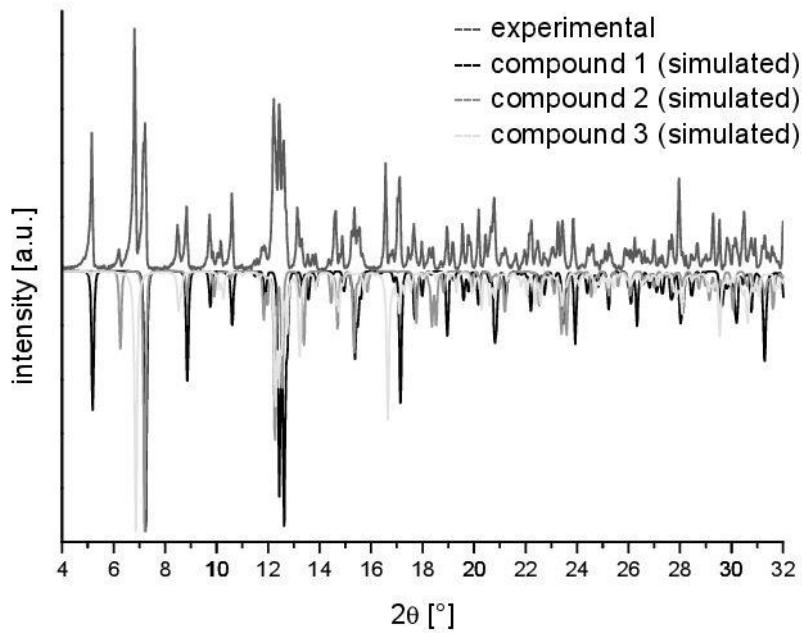


Figure S16. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 for one day at 170 °C.

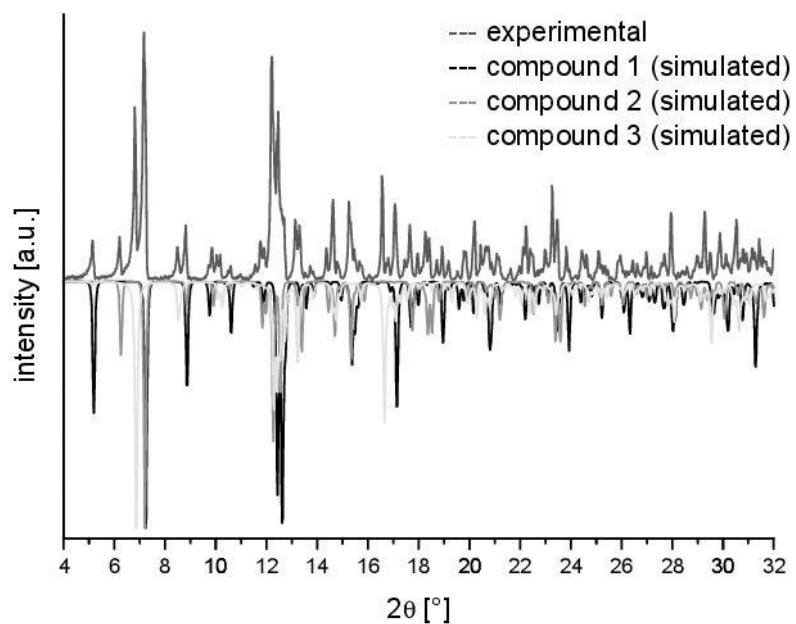


Figure S17. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terpy and Na_3SbS_3 for seven days at 170 °C.

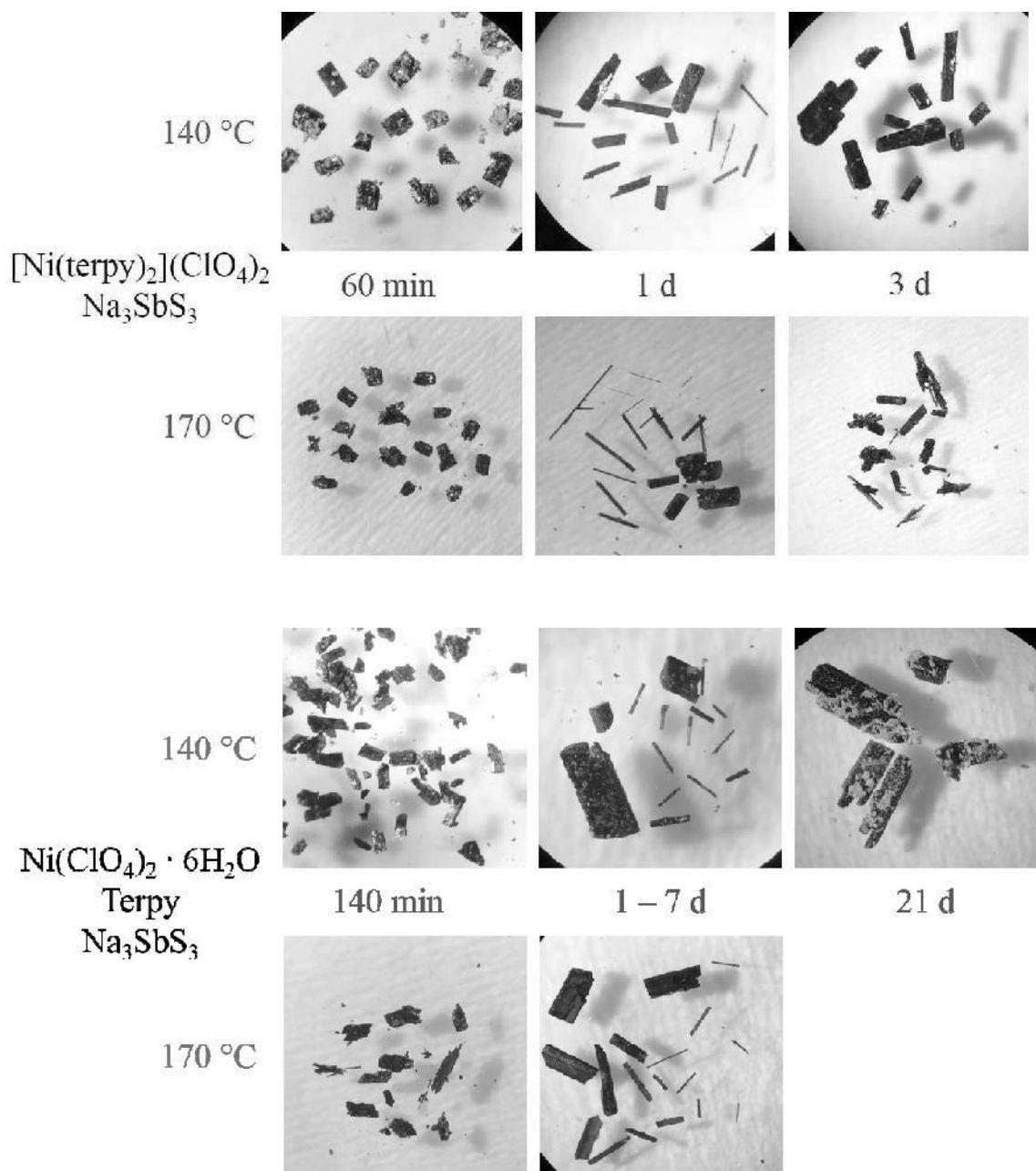


Figure S18. Photos of selected crystals obtained in different reaction conditions.

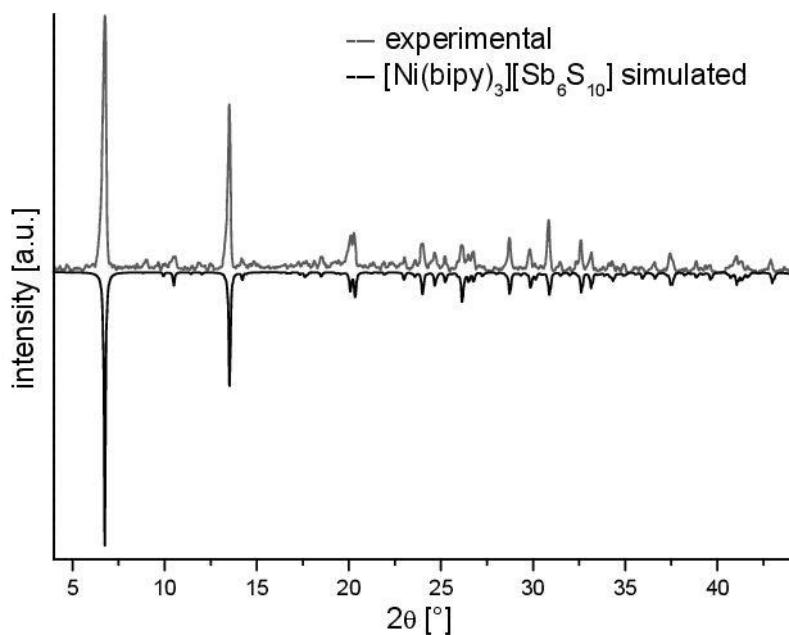


Figure S19. Experimental and simulated powder patterns of the product of the synthesis applying $[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_3SbS_3 at $140\text{ }^\circ\text{C}$.

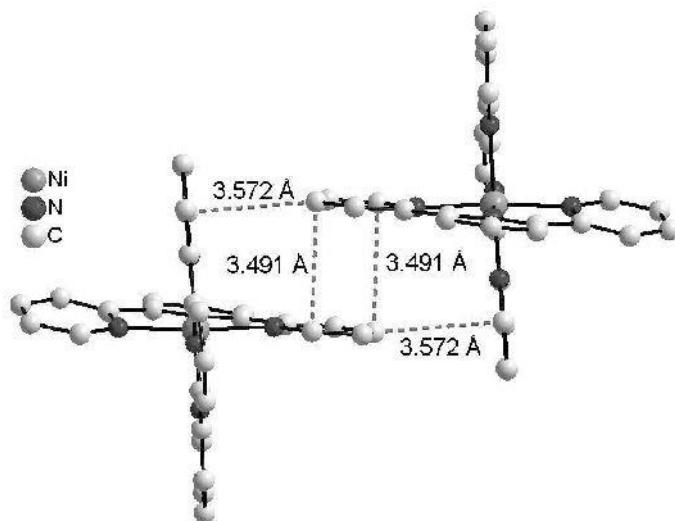


Figure S20. Arrangement of the complexes in compound 1. π - π interactions are shown with a dotted line.

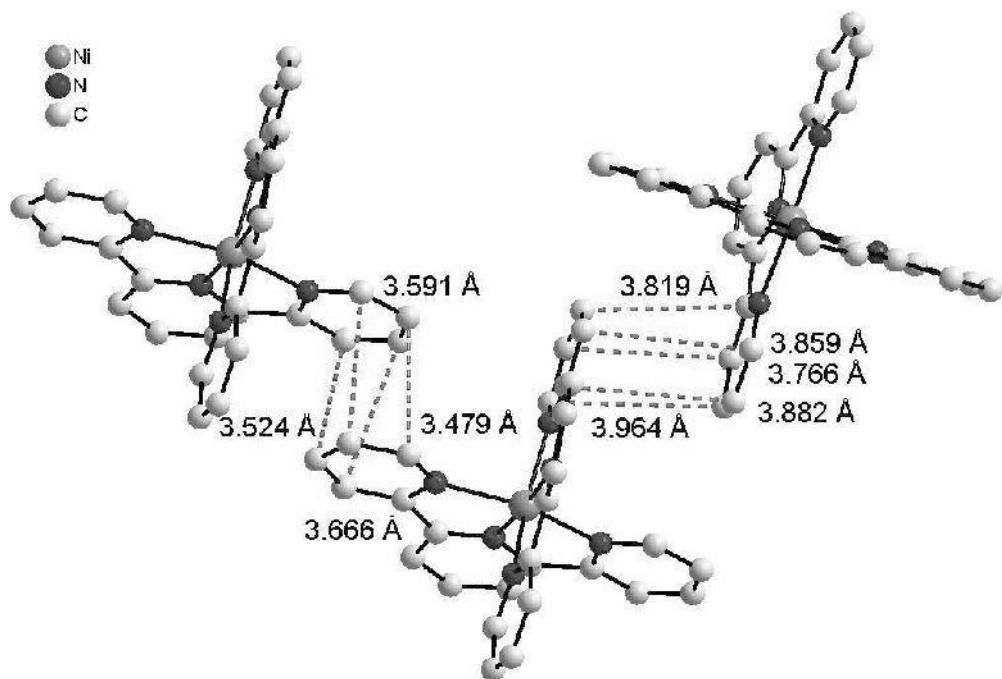


Figure S21. Arrangement of the complexes in compound **2**. π - π interactions are shown with a dotted line.

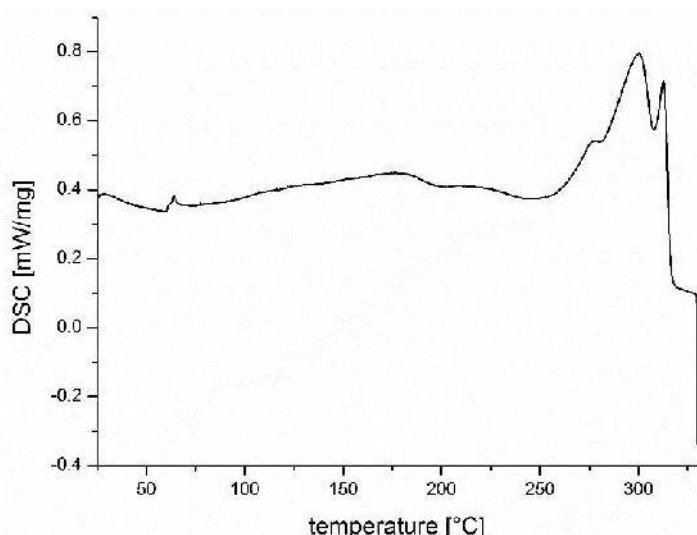


Figure S22. DSC diagram of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Chain, compound **1**). Please note, the event at about 50° might be an artefact that is not reproducible.

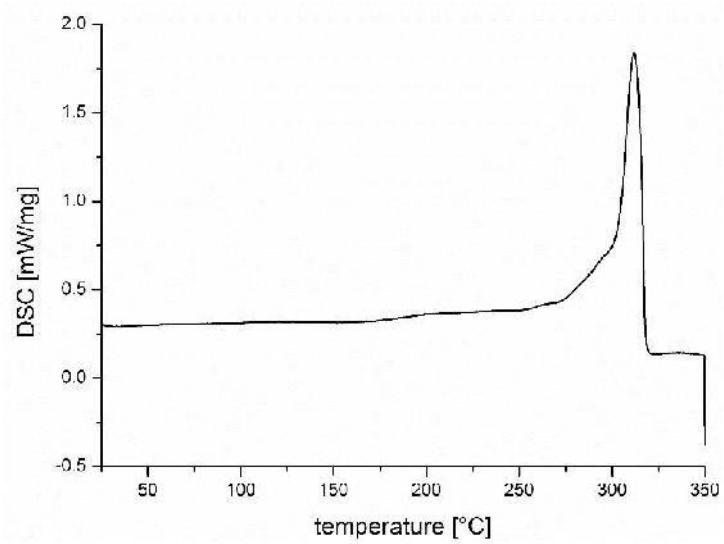


Figure S23. DSC diagram of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Layer, compound **2**).

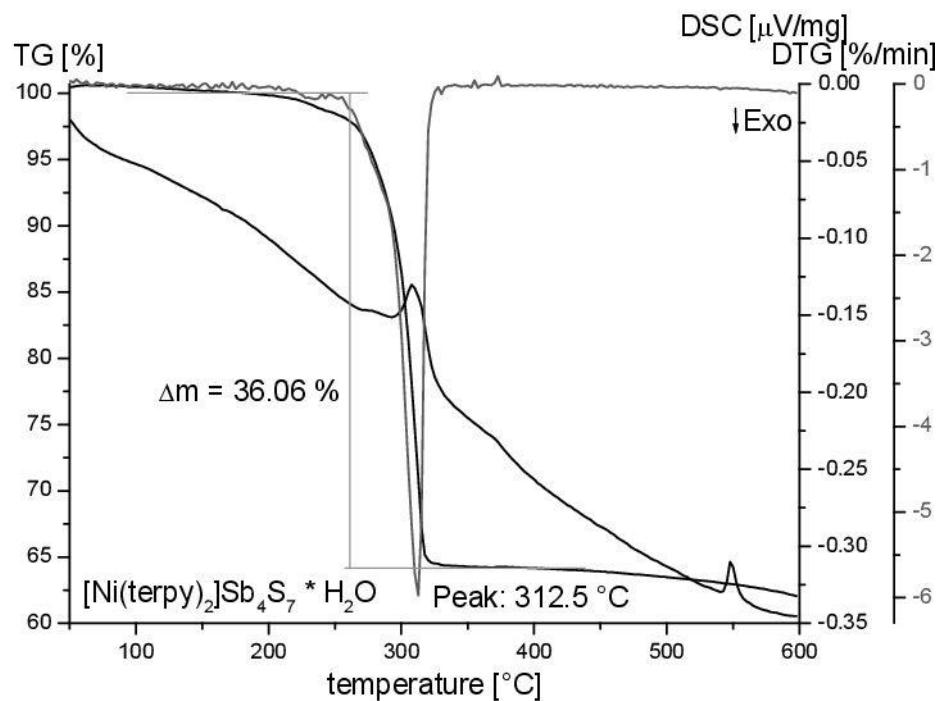


Figure S24. DTA/TG diagram of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Chain, compound **1**).

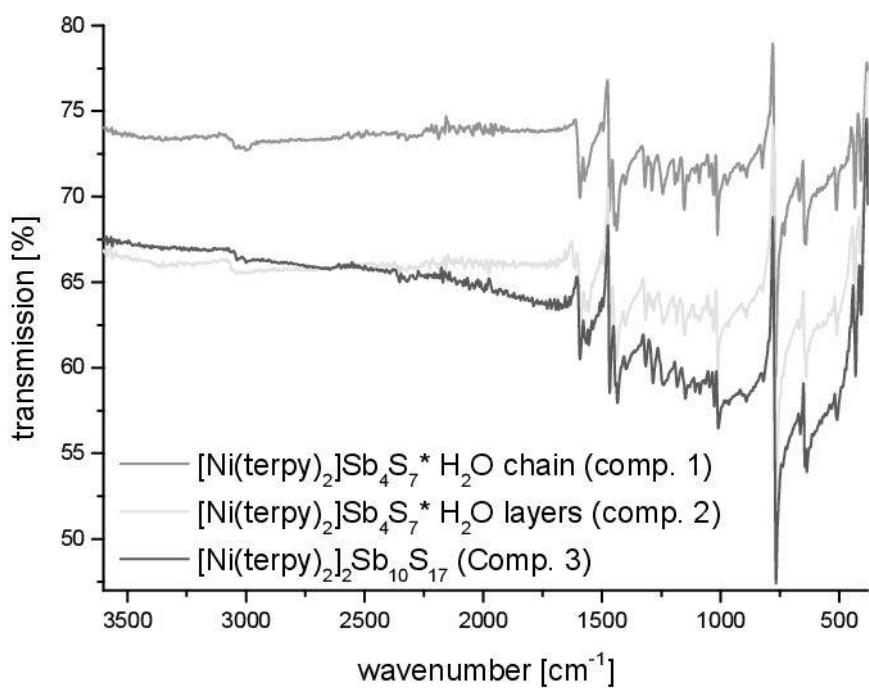


Figure S25. IR spectra of all three compounds.

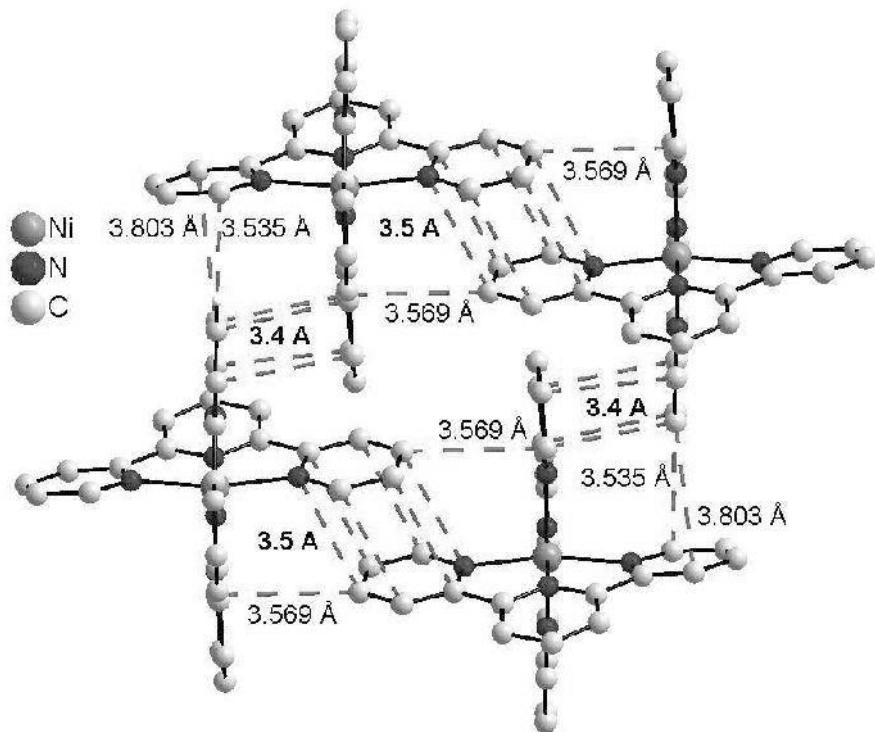


Figure S26. Arrangement of the complexes in compound 3. π - π interactions are shown with a dotted line.

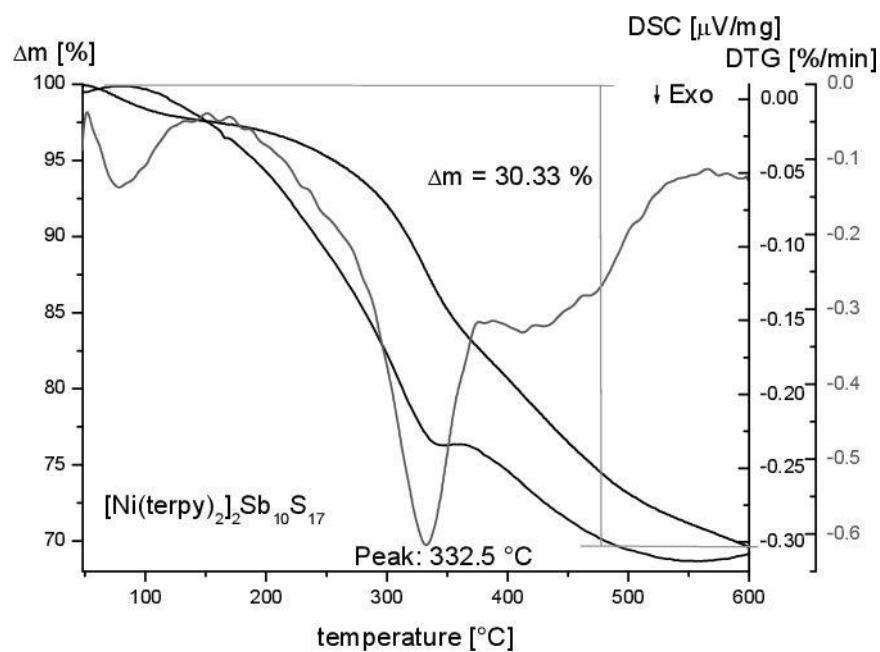


Figure S27. DTA/TG diagram of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}$ (Compound 3).

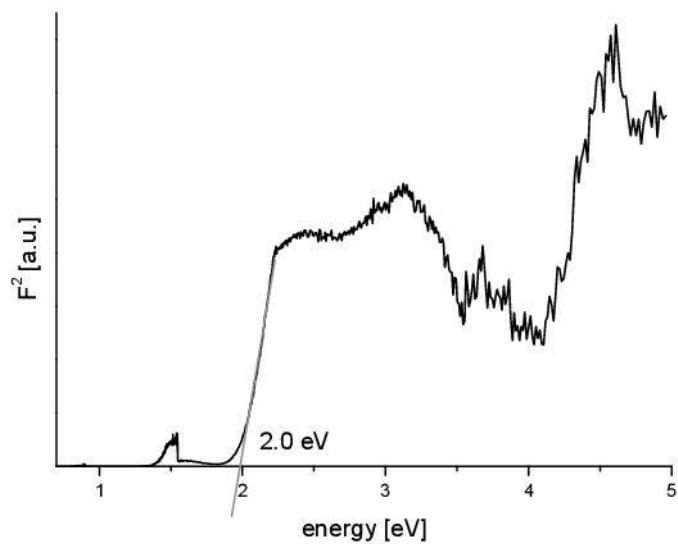


Figure S28. UV/Vis spectrum of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Compound 1).

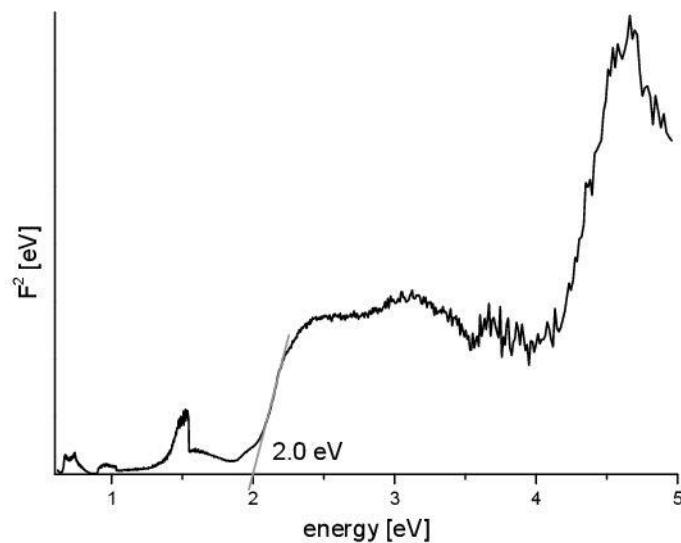


Figure S29. UV/Vis spectrum of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Compound **2**).

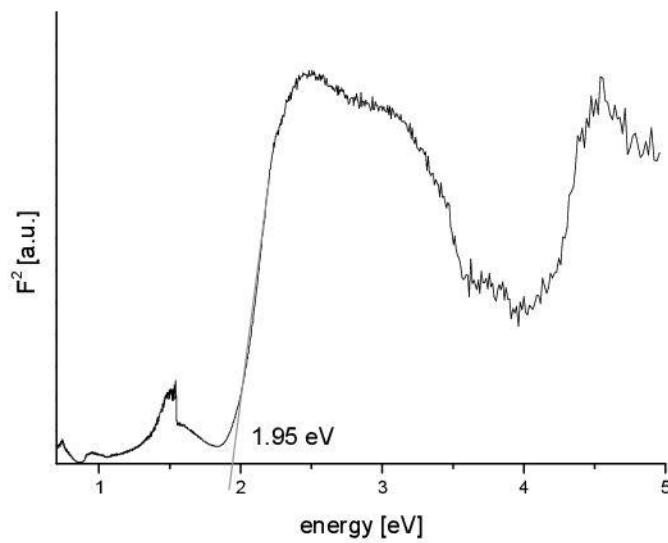


Figure S30. UV/Vis spectrum of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}$ (Compound **3**).

Table S1. Elemental analysis of the compounds compared to the theoretical values.

| | C [%] | H [%] | N [%] | S [%] |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Compound 1 | 28.4 | 1.5 | 6.9 | 18.8 |
| Compound 2 | 28.6 | 1.4 | 7.1 | 18.4 |
| Theoretical [Ni(terpy) ₂]Sb ₄ S ₇ · H ₂ O | 28.7 | 1.9 | 6.7 | 17.9 |
| Compound 3 | 25.2 | 1.2 | 6.0 | 19.7 |
| Theoretical [Ni(terpy) ₂] ₂ Sb ₁₀ S ₁₇ | 25.6 | 1.6 | 6.0 | 19.4 |

Table S2. EDX analysis of the compounds.

| | Ni [%] | Sb [%] | S [%] |
|-------------------|--------|--------|-------|
| Compound 1 | 7.5 | 33.4 | 58.9 |
| Compound 2 | 7.4 | 33.9 | 58.7 |
| Compound 3 | 6.7 | 34.1 | 59.2 |

Table S3. Selected bond lengths of [Ni(terpy)₂]Sb₄S₇ · H₂O (Compound **1**)

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| Sb(1)-S(1) | 2.3933(13) | Sb(4)-S(6) | 2.4467(11) |
| Sb(1)-S(2) | 2.4616(11) | Sb(4)-S(7) | 2.4145(11) |
| Sb(1)-S(3) | 2.7163(16) | Sb(4)-S(7)#2 | 2.5862(12) |
| Sb(1)-S(1)#1 | 2.7379(16) | S(1)-Sb(1)#1 | 2.7379(16) |
| Sb(2)-S(2) | 2.4447(12) | S(7)-Sb(4)#2 | 2.5863(12) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4168(14) | Ni(1)-N(1) | 2.113(3) |
| Sb(2)-S(4) | 2.4721(13) | Ni(1)-N(2) | 1.997(3) |
| Sb(3)-S(4) | 2.4815(13) | Ni(1)-N(3) | 2.107(3) |
| Sb(3)-S(5) | 2.3667(12) | Ni(1)-N(21) | 2.116(3) |
| Sb(3)-S(6) | 2.4631(12) | Ni(1)-N(22) | 1.987(3) |
| Sb(4)-S(5) | 2.8809(12) | Ni(1)-N(23) | 2.117(3) |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+2,-z+1 #2 -x+3,-y+2,-z+2

Table S4: D-H \cdots A interactions (in Å / deg) of compound **1**.

| D-H | d (D-H) | d(H \cdots A) | α DHA | d(D \cdots A) | A | symmetry transformation |
|---------|---------|-----------------|--------------|-----------------|----|-------------------------|
| C1-H1 | 0.950 | 2.648 | 143.42 | 3.458 | O1 | [-x+1, -y+1, -z+1] |
| C2-H2 | 0.950 | 2.877 | 168.18 | 3.812 | S3 | [-x+2, -y+1, -z+1] |
| C9-H9 | 0.950 | 2.978 | 162.63 | 3.895 | S6 | [x-1, y, z] |
| C12-H12 | 0.950 | 2.629 | 172.78 | 3.574 | S6 | [x-1, y, z] |
| C15-H15 | 0.950 | 2.849 | 156.46 | 3.739 | S7 | [x-1, y-1, z] |
| C24-H24 | 0.950 | 2.928 | 148.46 | 3.771 | S2 | [x, y-1, z] |
| C24-H24 | 0.950 | 2.817 | 126.66 | 3.469 | S5 | [x, y-1, z] |
| C27-H27 | 0.950 | 2.848 | 154.68 | 3.728 | S2 | [x, y-1, z] |
| C29-H29 | 0.950 | 2.822 | 137.69 | 3.582 | S1 | [x-1, y-1, z] |
| C32-H32 | 0.950 | 2.895 | 143.01 | 3.698 | S2 | [x-1, y-1, z] |
| C35-H35 | 0.950 | 2.861 | 141.44 | 3.652 | S3 | [x-1, y, z] |
| O1-H1O1 | 0.840 | 2.806 | 166.97 | 3.629 | S3 | [x-1, y, z] |
| Average | | 2.830 | 151.865 | 3.667 | | |

Table S5. Selected bond lengths of [Ni(terpy)₂]Sb₄S₇ · H₂O (Compound **2**)

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| Sb(1)-S(1) | 2.4063(18) | Sb(4)-S(7) | 2.3918(16) |
| Sb(1)-S(2) | 2.858(2) | Sb(4)-S(7)#3 | 2.7197(16) |
| Sb(1)-S(3) | 2.4274(16) | S(1)-Sb(1)#1 | 2.6152(18) |
| Sb(1)-S(1)#1 | 2.6153(18) | S(5)-Sb(4)#2 | 2.4311(15) |
| Sb(2)-S(2) | 2.377(2) | S(7)-Sb(4)#3 | 2.7197(16) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4785(16) | Ni(1)-N(1) | 2.117(5) |
| Sb(2)-S(4) | 2.4037(18) | Ni(1)-N(2) | 1.972(5) |
| Sb(3)-S(4) | 2.5733(16) | Ni(1)-N(3) | 2.096(5) |
| Sb(3)-S(5) | 2.4578(16) | Ni(1)-N(21) | 2.109(5) |
| Sb(3)-S(6) | 2.3961(15) | Ni(1)-N(22) | 1.981(5) |
| Sb(4)-S(5)#2 | 2.4310(15) | Ni(1)-N(23) | 2.106(5) |
| Sb(4)-S(6) | 2.7353(15) | | |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y+1,-z+2; #2 -x,-y+1,-z+1; #3 -x+1,-y+1,-z+1

Table S6: D-H \cdots A interactions (in Å / deg) of compound **2**.

| D-H | d (D-H) | d(H \cdots A) | \angle DHA | d(D \cdots A) | A | symmetry transformation |
|-------------|---------|-----------------|--------------|-----------------|----|-------------------------|
| C(4)-H(4) | 0.950 | 3.018 | 131.60 | 3.717 | S1 | [-x, -y+1, -z+2] |
| C(4)-H(4) | 0.950 | 2.969 | 133.80 | 3.691 | S3 | [x+1,y,z] |
| C(7)-H(7) | 0.950 | 3.021 | 153.75 | 3.896 | S1 | [-x, -y+1, -z+2] |
| C(7)-H(7) | 0.950 | 2.977 | 123.54 | 3.590 | S3 | [x+1,y,z] |
| C(9)-H(9) | 0.950 | 2.974 | 153.88 | 3.850 | S3 | [x+1,y,z] |
| C(12)-H(12) | 0.950 | 2.813 | 151.82 | 3.678 | S3 | [x+1,y,z] |
| C(15)-H(15) | 0.950 | 2.973 | 142.43 | 3.771 | S2 | [-x+1,y+1/2,-z+3/2] |
| C(22)-H(22) | 0.950 | 2.816 | 154.32 | 3.695 | S5 | [-x,-y+1,-z+1] |
| C(29)-H(29) | 0.950 | 2.738 | 122.00 | 3.340 | S5 | [-x,y+1/2,-z+3/2] |
| C(32)-H(32) | 0.950 | 3.995 | 170.17 | 3.935 | S7 | [-x+1,y+1/2,-z+3/2] |
| C(34)-H(34) | 0.950 | 2.873 | 154.00 | 3.750 | S2 | [-x+1,-y+1,-z+2] |
| C(35)-H(35) | 0.950 | 2.634 | 141.38 | 3.427 | O1 | [x,-y+3/2,z+1/2] |
| Average | | 2.983 | 144.391 | 3.695 | | |

Table S7. Selected bond lengths of [Ni(terpy)₂]₂Sb₁₀S₁₇ (Compound **3**)

| | | | |
|-------------|------------|----------------|------------|
| Sb(1)-S(1) | 2.5119(10) | Sb(7)-S(14) | 2.4698(9) |
| Sb(1)-S(2) | 2.3853(9) | Sb(8)-S(1)#1 | 2.4194(10) |
| Sb(1)-S(3) | 2.4947(9) | S(1)-Sb(8)#3 | 2.4194(10) |
| Sb(2)-S(2) | 2.8339(9) | Sb(8)-S(12) | 2.4672(9) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4356(10) | Sb(8)-S(13) | 2.4433(10) |
| Sb(2)-S(4) | 2.3992(11) | Sb(9)-S(11) | 2.5041(10) |
| Sb(2)-S(5) | 2.6295(10) | Sb(9)-S(14) | 2.4573(9) |
| Sb(3)-S(4) | 2.6339(10) | Sb(9)-S(15) | 2.4381(10) |
| Sb(3)-S(5) | 2.3987(11) | Sb(10)-S(15)#2 | 2.5037(10) |
| Sb(3)-S(6) | 2.4367(10) | Sb(10)-S(16) | 2.4910(10) |
| Sb(3)-S(7) | 2.8322(9) | Sb(10)-S(17) | 2.3394(11) |
| Sb(4)-S(6) | 2.4928(9) | S(15)-Sb(10)#4 | 2.5037(10) |
| Sb(4)-S(7) | 2.3827(9) | Ni(1)-N(1) | 2.105(3) |
| Sb(4)-S(8) | 2.5157(10) | Ni(1)-N(2) | 1.992(3) |
| Sb(5)-S(8) | 2.4214(10) | Ni(1)-N(3) | 2.109(3) |
| Sb(5)-S(9) | 2.4660(9) | Ni(1)-N(21) | 2.129(3) |
| Sb(5)-S(10) | 2.4365(10) | Ni(1)-N(22) | 1.998(3) |
| Sb(6)-S(9) | 2.4464(10) | Ni(1)-N(23) | 2.128(3) |
| Sb(6)-S(10) | 2.6050(10) | Ni(2)-N(41) | 2.123(3) |
| Sb(6)-S(11) | 2.7740(10) | Ni(2)-N(42) | 1.999(3) |
| Sb(6)-S(16) | 2.4434(9) | Ni(2)-N(43) | 2.130(3) |
| Sb(7)-S(11) | 2.8187(10) | Ni(2)-N(61) | 2.112(3) |
| Sb(7)-S(12) | 2.4566(9) | Ni(2)-N(62) | 1.994(3) |
| Sb(7)-S(13) | 2.5774(9) | Ni(2)-N(63) | 2.105(3) |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table S8. Hydrogen bonds of $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]2\text{Sb}_{10}\text{S}_{17}$ (Compound **3**) with $\text{H-A} < \text{r(A)} + 2.000 \text{ \AA}$ and $\alpha \text{ DHA} > 110^\circ$.

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | α (DHA) |
|-----------------------|--------|----------|----------|----------------|
| C(1)-H(1)...S(1)#5 | 0.95 | 3.02 | 3.846(5) | 145.9 |
| C(4)-H(4)...S(7)#2 | 0.95 | 2.82 | 3.654(4) | 146.5 |
| C(7)-H(7)...S(9)#2 | 0.95 | 2.99 | 3.719(4) | 134.6 |
| C(9)-H(9)...S(16) | 0.95 | 2.93 | 3.561(4) | 125.2 |
| C(12)-H(12)...S(11) | 0.95 | 3.00 | 3.770(4) | 139.6 |
| C(15)-H(15)...S(13)#6 | 0.95 | 2.67 | 3.413(4) | 135.3 |
| C(22)-H(22)...S(14)#2 | 0.95 | 2.91 | 3.753(5) | 148.2 |
| C(29)-H(29)...S(3)#7 | 0.95 | 3.00 | 3.919(4) | 164.0 |
| C(32)-H(32)...S(3)#7 | 0.95 | 2.80 | 3.738(4) | 170.3 |
| C(34)-H(34)...S(1)#4 | 0.95 | 2.94 | 3.641(4) | 131.6 |
| C(34)-H(34)...S(5) | 0.95 | 2.84 | 3.562(4) | 133.2 |
| C(42)-H(42)...S(4)#1 | 0.95 | 2.87 | 3.585(4) | 133.2 |
| C(42)-H(42)...S(8)#8 | 0.95 | 2.95 | 3.649(4) | 131.4 |
| C(44)-H(44)...S(6)#9 | 0.95 | 2.78 | 3.717(4) | 170.0 |
| C(47)-H(47)...S(6)#9 | 0.95 | 2.99 | 3.917(4) | 165.1 |
| C(54)-H(54)...S(16)#4 | 0.95 | 2.93 | 3.786(5) | 150.0 |
| C(55)-H(55)...S(15) | 0.95 | 2.99 | 3.824(4) | 146.8 |
| C(61)-H(61)...S(10)#9 | 0.95 | 2.70 | 3.440(4) | 135.6 |
| C(69)-H(69)...S(12)#4 | 0.95 | 3.03 | 3.773(4) | 136.5 |
| C(72)-H(72)...S(2)#10 | 0.95 | 2.80 | 3.613(4) | 144.4 |
| C(75)-H(75)...S(8)#11 | 0.95 | 3.00 | 3.834(5) | 146.7 |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

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

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

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

7.2.4 Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$

„Bis(2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N,N',N'')nickel(II) bis(perchlorate) hemihydrate“

data reports

full crystallographic data

IUCrData (2016). **1**, x161009 [doi:10.1107/S2414314616010099]

Bis(2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N,N',N'')nickel(II) bis(perchlorate) hemihydrate

Carolin Anderer, Christian Näther and Wolfgang Bensch

Bis(2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N,N',N'')nickel(II) bis(perchlorate) hemihydrate

Crystal data

$[\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$M_r = 733.15$

Monoclinic, $P2_1/n$

$a = 8.7733 (2) \text{ \AA}$

$b = 8.8342 (2) \text{ \AA}$

$c = 39.4158 (10) \text{ \AA}$

$\beta = 94.150 (2)^\circ$

$V = 3046.92 (12) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$F(000) = 1500$

$D_x = 1.598 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Cell parameters from 31108 reflections

$\theta = 1.0\text{--}24.6^\circ$

$\mu = 0.88 \text{ mm}^{-1}$

$T = 150 \text{ K}$

Block, red

$0.1 \times 0.08 \times 0.07 \text{ mm}$

Data collection

Stoe IPDS-2

 diffractometer

ω scans

31108 measured reflections

5107 independent reflections

4629 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.047$

$\theta_{\text{max}} = 24.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.0^\circ$

$h = -10 \rightarrow 10$

$k = -10 \rightarrow 10$

$l = -46 \rightarrow 46$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$

$wR(F^2) = 0.107$

$S = 1.05$

5107 reflections

436 parameters

0 restraints

Hydrogen site location: mixed

H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0634P)^2 + 1.5903P]$

 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.41 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.35 \text{ e \AA}^{-3}$

Extinction correction: SHELXL2013

(Sheldrick, 2015),

$F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{1/4}$

Extinction coefficient: 0.0049 (7)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

data reports*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)*

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U</i> _{iso} */* <i>U</i> _{eq} | Occ. (<1) |
|-----|-------------|-------------|-------------|--|-----------|
| Ni1 | 0.64470 (3) | 0.32729 (3) | 0.37211 (2) | 0.03402 (14) | |
| N1 | 0.4214 (2) | 0.2406 (2) | 0.36311 (5) | 0.0367 (5) | |
| N2 | 0.6094 (2) | 0.3488 (2) | 0.32166 (5) | 0.0366 (5) | |
| N3 | 0.8557 (2) | 0.4161 (2) | 0.35825 (5) | 0.0377 (5) | |
| C1 | 0.3333 (3) | 0.1807 (3) | 0.38621 (7) | 0.0405 (6) | |
| H1 | 0.3671 | 0.1865 | 0.4096 | 0.049* | |
| C2 | 0.1955 (3) | 0.1112 (3) | 0.37714 (7) | 0.0462 (6) | |
| H2 | 0.1355 | 0.0697 | 0.3940 | 0.055* | |
| C3 | 0.1470 (3) | 0.1030 (3) | 0.34324 (8) | 0.0510 (7) | |
| H3 | 0.0529 | 0.0550 | 0.3364 | 0.061* | |
| C4 | 0.2352 (3) | 0.1647 (3) | 0.31918 (7) | 0.0457 (6) | |
| H4 | 0.2030 | 0.1594 | 0.2957 | 0.055* | |
| C5 | 0.3716 (3) | 0.2343 (3) | 0.32991 (6) | 0.0387 (5) | |
| C6 | 0.4745 (3) | 0.3055 (3) | 0.30633 (6) | 0.0387 (5) | |
| C7 | 0.4415 (3) | 0.3280 (3) | 0.27179 (7) | 0.0460 (6) | |
| H7 | 0.3457 | 0.2986 | 0.2611 | 0.055* | |
| C8 | 0.5519 (3) | 0.3946 (3) | 0.25334 (7) | 0.0492 (6) | |
| H8 | 0.5320 | 0.4107 | 0.2296 | 0.059* | |
| C9 | 0.6910 (3) | 0.4380 (3) | 0.26923 (7) | 0.0455 (6) | |
| H9 | 0.7670 | 0.4837 | 0.2567 | 0.055* | |
| C10 | 0.7167 (3) | 0.4133 (3) | 0.30368 (6) | 0.0385 (5) | |
| C11 | 0.8586 (3) | 0.4522 (3) | 0.32483 (6) | 0.0388 (5) | |
| C12 | 0.9847 (3) | 0.5194 (3) | 0.31204 (7) | 0.0447 (6) | |
| H12 | 0.9841 | 0.5449 | 0.2886 | 0.054* | |
| C13 | 1.1117 (3) | 0.5490 (3) | 0.33388 (8) | 0.0499 (7) | |
| H13 | 1.1991 | 0.5962 | 0.3257 | 0.060* | |
| C14 | 1.1105 (3) | 0.5093 (3) | 0.36773 (7) | 0.0466 (6) | |
| H14 | 1.1972 | 0.5274 | 0.3830 | 0.056* | |
| C15 | 0.9805 (3) | 0.4427 (3) | 0.37890 (7) | 0.0410 (6) | |
| H15 | 0.9799 | 0.4148 | 0.4022 | 0.049* | |
| N21 | 0.5653 (2) | 0.5392 (2) | 0.38896 (5) | 0.0373 (5) | |
| N22 | 0.6842 (2) | 0.3128 (2) | 0.42262 (5) | 0.0355 (4) | |
| N23 | 0.7339 (2) | 0.1055 (2) | 0.37814 (5) | 0.0376 (5) | |
| C21 | 0.5004 (3) | 0.6500 (3) | 0.36951 (7) | 0.0401 (6) | |
| H21 | 0.4927 | 0.6377 | 0.3455 | 0.048* | |
| C22 | 0.4445 (3) | 0.7810 (3) | 0.38307 (7) | 0.0461 (6) | |
| H22 | 0.3987 | 0.8569 | 0.3686 | 0.055* | |
| C23 | 0.4558 (3) | 0.8001 (3) | 0.41779 (8) | 0.0497 (7) | |
| H23 | 0.4172 | 0.8891 | 0.4276 | 0.060* | |
| C24 | 0.5246 (3) | 0.6873 (3) | 0.43832 (7) | 0.0457 (6) | |
| H24 | 0.5351 | 0.6990 | 0.4623 | 0.055* | |
| C25 | 0.5774 (3) | 0.5578 (3) | 0.42313 (6) | 0.0386 (5) | |
| C26 | 0.6493 (3) | 0.4290 (3) | 0.44239 (6) | 0.0385 (5) | |
| C27 | 0.6803 (3) | 0.4232 (3) | 0.47740 (7) | 0.0457 (6) | |
| H27 | 0.6565 | 0.5064 | 0.4914 | 0.055* | |

data reports

| | | | | | |
|------|-------------|-------------|--------------|--------------|-----|
| C28 | 0.7466 (3) | 0.2937 (3) | 0.49150 (7) | 0.0489 (6) | |
| H28 | 0.7677 | 0.2870 | 0.5154 | 0.059* | |
| C29 | 0.7823 (3) | 0.1735 (3) | 0.47092 (7) | 0.0448 (6) | |
| H29 | 0.8280 | 0.0842 | 0.4804 | 0.054* | |
| C30 | 0.7498 (3) | 0.1868 (3) | 0.43622 (7) | 0.0385 (6) | |
| C31 | 0.7804 (3) | 0.0699 (3) | 0.41065 (6) | 0.0378 (5) | |
| C32 | 0.8504 (3) | -0.0664 (3) | 0.41903 (7) | 0.0440 (6) | |
| H32 | 0.8837 | -0.0885 | 0.4420 | 0.053* | |
| C33 | 0.8715 (3) | -0.1704 (3) | 0.39353 (8) | 0.0493 (7) | |
| H33 | 0.9208 | -0.2642 | 0.3987 | 0.059* | |
| C34 | 0.8201 (3) | -0.1362 (3) | 0.36048 (7) | 0.0460 (6) | |
| H34 | 0.8312 | -0.2070 | 0.3427 | 0.055* | |
| C35 | 0.7523 (3) | 0.0024 (3) | 0.35372 (7) | 0.0403 (6) | |
| H35 | 0.7172 | 0.0259 | 0.3310 | 0.048* | |
| C11 | 0.21251 (8) | 0.20342 (8) | 0.47263 (2) | 0.04847 (19) | |
| O1 | 0.1600 (3) | 0.2159 (3) | 0.50604 (5) | 0.0631 (6) | |
| O2 | 0.3705 (3) | 0.2339 (4) | 0.47414 (7) | 0.0918 (9) | |
| O3 | 0.1348 (4) | 0.3097 (3) | 0.45068 (7) | 0.0924 (9) | |
| O4 | 0.1820 (3) | 0.0561 (3) | 0.45948 (6) | 0.0825 (8) | |
| C12 | 0.48296 (8) | 0.82419 (8) | 0.27874 (2) | 0.0496 (2) | |
| O11 | 0.6161 (2) | 0.7635 (3) | 0.29712 (5) | 0.0585 (5) | |
| O12 | 0.4709 (3) | 0.7648 (3) | 0.24492 (6) | 0.0734 (7) | |
| O13 | 0.4980 (3) | 0.9858 (2) | 0.27707 (6) | 0.0628 (6) | |
| O14 | 0.3498 (3) | 0.7874 (4) | 0.29620 (7) | 0.0866 (9) | |
| O21 | 0.0023 (5) | 0.5946 (5) | 0.45066 (10) | 0.0582 (10) | 0.5 |
| H21A | 0.0460 | 0.5156 | 0.4582 | 0.049 (17)* | 0.5 |
| H21B | -0.0185 | 0.6406 | 0.4684 | 0.07 (2)* | 0.5 |

Atomic displacement parameters (\AA^2)

| | U^{11} | U^{22} | U^{33} | U^{12} | U^{13} | U^{23} |
|-----|-------------|-------------|-------------|---------------|--------------|--------------|
| Ni1 | 0.0341 (2) | 0.0325 (2) | 0.0354 (2) | -0.00023 (12) | 0.00246 (13) | 0.00065 (12) |
| N1 | 0.0369 (10) | 0.0337 (11) | 0.0396 (11) | 0.0023 (9) | 0.0036 (8) | 0.0005 (9) |
| N2 | 0.0376 (11) | 0.0320 (10) | 0.0407 (11) | 0.0006 (8) | 0.0053 (9) | -0.0008 (8) |
| N3 | 0.0371 (10) | 0.0336 (11) | 0.0427 (11) | 0.0018 (9) | 0.0045 (9) | -0.0002 (9) |
| C1 | 0.0405 (13) | 0.0373 (13) | 0.0439 (14) | 0.0008 (10) | 0.0058 (11) | 0.0009 (11) |
| C2 | 0.0388 (13) | 0.0462 (15) | 0.0546 (16) | -0.0018 (12) | 0.0104 (11) | -0.0004 (13) |
| C3 | 0.0361 (13) | 0.0532 (17) | 0.0635 (18) | -0.0058 (12) | 0.0033 (12) | -0.0048 (14) |
| C4 | 0.0400 (14) | 0.0490 (16) | 0.0474 (15) | -0.0003 (11) | -0.0013 (11) | -0.0031 (12) |
| C5 | 0.0357 (12) | 0.0365 (13) | 0.0436 (14) | 0.0025 (10) | 0.0011 (10) | -0.0006 (11) |
| C6 | 0.0387 (13) | 0.0357 (13) | 0.0414 (14) | 0.0024 (10) | 0.0011 (10) | -0.0016 (10) |
| C7 | 0.0491 (15) | 0.0470 (16) | 0.0407 (14) | 0.0033 (12) | -0.0043 (12) | 0.0016 (11) |
| C8 | 0.0591 (17) | 0.0502 (16) | 0.0382 (14) | 0.0047 (13) | 0.0017 (12) | 0.0033 (12) |
| C9 | 0.0516 (15) | 0.0457 (15) | 0.0402 (14) | 0.0019 (12) | 0.0102 (11) | 0.0045 (11) |
| C10 | 0.0400 (13) | 0.0335 (12) | 0.0425 (13) | 0.0024 (10) | 0.0061 (10) | -0.0005 (10) |
| C11 | 0.0420 (13) | 0.0311 (12) | 0.0440 (14) | 0.0024 (10) | 0.0076 (10) | -0.0005 (10) |
| C12 | 0.0467 (14) | 0.0404 (14) | 0.0484 (14) | -0.0030 (11) | 0.0130 (11) | -0.0022 (12) |
| C13 | 0.0436 (14) | 0.0426 (15) | 0.0653 (18) | -0.0052 (12) | 0.0163 (13) | -0.0034 (13) |

data reports

| | | | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| C14 | 0.0374 (13) | 0.0431 (15) | 0.0594 (17) | -0.0023 (11) | 0.0036 (11) | -0.0054 (12) |
| C15 | 0.0388 (13) | 0.0373 (14) | 0.0468 (14) | 0.0017 (11) | 0.0021 (11) | -0.0023 (11) |
| N21 | 0.0366 (10) | 0.0354 (11) | 0.0401 (11) | -0.0023 (8) | 0.0045 (8) | 0.0009 (9) |
| N22 | 0.0341 (10) | 0.0323 (10) | 0.0403 (11) | -0.0006 (8) | 0.0038 (8) | 0.0001 (8) |
| N23 | 0.0353 (10) | 0.0361 (11) | 0.0414 (11) | -0.0021 (9) | 0.0023 (8) | -0.0002 (9) |
| C21 | 0.0385 (13) | 0.0379 (13) | 0.0439 (14) | -0.0006 (10) | 0.0024 (11) | 0.0051 (11) |
| C22 | 0.0441 (14) | 0.0358 (14) | 0.0582 (17) | 0.0043 (11) | 0.0019 (12) | 0.0046 (12) |
| C23 | 0.0521 (15) | 0.0382 (14) | 0.0590 (17) | 0.0051 (12) | 0.0063 (13) | -0.0046 (12) |
| C24 | 0.0475 (15) | 0.0430 (15) | 0.0469 (15) | 0.0000 (12) | 0.0060 (12) | -0.0038 (12) |
| C25 | 0.0378 (12) | 0.0356 (13) | 0.0426 (13) | -0.0017 (10) | 0.0050 (10) | -0.0009 (10) |
| C26 | 0.0363 (12) | 0.0379 (13) | 0.0416 (13) | -0.0036 (10) | 0.0046 (10) | -0.0007 (11) |
| C27 | 0.0501 (15) | 0.0466 (15) | 0.0403 (14) | -0.0015 (12) | 0.0035 (11) | -0.0035 (11) |
| C28 | 0.0516 (15) | 0.0566 (17) | 0.0380 (14) | 0.0006 (13) | 0.0007 (12) | 0.0038 (12) |
| C29 | 0.0491 (15) | 0.0432 (15) | 0.0418 (14) | 0.0030 (11) | 0.0020 (12) | 0.0066 (11) |
| C30 | 0.0353 (12) | 0.0374 (13) | 0.0428 (14) | -0.0029 (10) | 0.0032 (10) | 0.0025 (10) |
| C31 | 0.0348 (12) | 0.0344 (13) | 0.0442 (14) | -0.0024 (10) | 0.0032 (10) | 0.0003 (10) |
| C32 | 0.0412 (13) | 0.0394 (14) | 0.0510 (15) | 0.0009 (11) | -0.0004 (11) | 0.0062 (12) |
| C33 | 0.0459 (15) | 0.0358 (14) | 0.0654 (18) | 0.0050 (11) | -0.0009 (13) | 0.0005 (12) |
| C34 | 0.0420 (14) | 0.0385 (14) | 0.0573 (16) | 0.0003 (11) | 0.0038 (12) | -0.0079 (12) |
| C35 | 0.0375 (12) | 0.0382 (14) | 0.0450 (14) | -0.0021 (10) | 0.0023 (10) | -0.0038 (11) |
| C11 | 0.0498 (4) | 0.0530 (4) | 0.0425 (4) | -0.0029 (3) | 0.0024 (3) | 0.0012 (3) |
| O1 | 0.0762 (14) | 0.0714 (14) | 0.0434 (11) | 0.0017 (12) | 0.0152 (10) | 0.0032 (10) |
| O2 | 0.0523 (13) | 0.148 (3) | 0.0765 (17) | -0.0239 (16) | 0.0113 (12) | -0.0276 (18) |
| O3 | 0.121 (2) | 0.095 (2) | 0.0606 (15) | 0.0389 (17) | 0.0048 (15) | 0.0256 (14) |
| O4 | 0.123 (2) | 0.0598 (15) | 0.0651 (14) | -0.0260 (14) | 0.0079 (14) | -0.0111 (12) |
| C12 | 0.0536 (4) | 0.0471 (4) | 0.0472 (4) | -0.0079 (3) | -0.0026 (3) | 0.0082 (3) |
| O11 | 0.0604 (12) | 0.0606 (13) | 0.0524 (12) | 0.0031 (10) | -0.0095 (9) | 0.0025 (10) |
| O12 | 0.1052 (18) | 0.0608 (14) | 0.0502 (12) | -0.0133 (13) | -0.0219 (12) | -0.0002 (11) |
| O13 | 0.0817 (15) | 0.0422 (11) | 0.0671 (13) | 0.0034 (10) | 0.0240 (11) | 0.0037 (10) |
| O14 | 0.0584 (14) | 0.115 (2) | 0.0859 (18) | -0.0224 (14) | 0.0042 (12) | 0.0435 (16) |
| O21 | 0.072 (3) | 0.054 (3) | 0.048 (2) | 0.009 (2) | -0.002 (2) | -0.005 (2) |

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

| | | | |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Ni1—N2 | 1.999 (2) | N22—C26 | 1.338 (3) |
| Ni1—N22 | 2.000 (2) | N22—C30 | 1.347 (3) |
| Ni1—N1 | 2.110 (2) | N23—C35 | 1.343 (3) |
| Ni1—N23 | 2.117 (2) | N23—C31 | 1.353 (3) |
| Ni1—N3 | 2.119 (2) | C21—C22 | 1.379 (4) |
| Ni1—N21 | 2.120 (2) | C21—H21 | 0.9500 |
| N1—C1 | 1.345 (3) | C22—C23 | 1.375 (4) |
| N1—C5 | 1.350 (3) | C22—H22 | 0.9500 |
| N2—C6 | 1.345 (3) | C23—C24 | 1.393 (4) |
| N2—C10 | 1.345 (3) | C23—H23 | 0.9500 |
| N3—C15 | 1.337 (3) | C24—C25 | 1.387 (4) |
| N3—C11 | 1.357 (3) | C24—H24 | 0.9500 |
| C1—C2 | 1.379 (4) | C25—C26 | 1.483 (4) |
| C1—H1 | 0.9500 | C26—C27 | 1.388 (4) |

data reports

| | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C2—C3 | 1.375 (4) | C27—C28 | 1.382 (4) |
| C2—H2 | 0.9500 | C27—H27 | 0.9500 |
| C3—C4 | 1.379 (4) | C28—C29 | 1.386 (4) |
| C3—H3 | 0.9500 | C28—H28 | 0.9500 |
| C4—C5 | 1.384 (4) | C29—C30 | 1.382 (4) |
| C4—H4 | 0.9500 | C29—H29 | 0.9500 |
| C5—C6 | 1.482 (4) | C30—C31 | 1.481 (4) |
| C6—C7 | 1.385 (4) | C31—C32 | 1.381 (4) |
| C7—C8 | 1.383 (4) | C32—C33 | 1.384 (4) |
| C7—H7 | 0.9500 | C32—H32 | 0.9500 |
| C8—C9 | 1.385 (4) | C33—C34 | 1.381 (4) |
| C8—H8 | 0.9500 | C33—H33 | 0.9500 |
| C9—C10 | 1.378 (4) | C34—C35 | 1.379 (4) |
| C9—H9 | 0.9500 | C34—H34 | 0.9500 |
| C10—C11 | 1.487 (4) | C35—H35 | 0.9500 |
| C11—C12 | 1.383 (4) | C11—O2 | 1.409 (2) |
| C12—C13 | 1.383 (4) | C11—O3 | 1.418 (2) |
| C12—H12 | 0.9500 | C11—O4 | 1.419 (2) |
| C13—C14 | 1.380 (4) | C11—O1 | 1.430 (2) |
| C13—H13 | 0.9500 | C12—O12 | 1.429 (2) |
| C14—C15 | 1.383 (4) | C12—O11 | 1.434 (2) |
| C14—H14 | 0.9500 | C12—O14 | 1.435 (2) |
| C15—H15 | 0.9500 | C12—O13 | 1.436 (2) |
| N21—C21 | 1.345 (3) | O21—H21A | 0.8400 |
| N21—C25 | 1.354 (3) | O21—H21B | 0.8398 |
| | | | |
| N2—Ni1—N22 | 177.92 (8) | C14—C15—H15 | 118.7 |
| N2—Ni1—N1 | 78.00 (8) | C21—N21—C25 | 118.6 (2) |
| N22—Ni1—N1 | 103.66 (8) | C21—N21—Ni1 | 126.84 (17) |
| N2—Ni1—N23 | 103.24 (8) | C25—N21—Ni1 | 114.52 (16) |
| N22—Ni1—N23 | 78.06 (8) | C26—N22—C30 | 120.8 (2) |
| N1—Ni1—N23 | 90.81 (8) | C26—N22—Ni1 | 120.04 (16) |
| N2—Ni1—N3 | 77.50 (8) | C30—N22—Ni1 | 119.17 (17) |
| N22—Ni1—N3 | 100.87 (8) | C35—N23—C31 | 118.5 (2) |
| N1—Ni1—N3 | 155.42 (8) | C35—N23—Ni1 | 127.55 (17) |
| N23—Ni1—N3 | 92.80 (8) | C31—N23—Ni1 | 113.88 (16) |
| N2—Ni1—N21 | 101.35 (8) | N21—C21—C22 | 122.5 (2) |
| N22—Ni1—N21 | 77.40 (8) | N21—C21—H21 | 118.7 |
| N1—Ni1—N21 | 92.94 (8) | C22—C21—H21 | 118.7 |
| N23—Ni1—N21 | 155.37 (8) | C23—C22—C21 | 119.1 (3) |
| N3—Ni1—N21 | 93.82 (8) | C23—C22—H22 | 120.4 |
| C1—N1—C5 | 118.6 (2) | C21—C22—H22 | 120.4 |
| C1—N1—Ni1 | 126.96 (17) | C22—C23—C24 | 119.1 (3) |
| C5—N1—Ni1 | 114.14 (16) | C22—C23—H23 | 120.4 |
| C6—N2—C10 | 120.7 (2) | C24—C23—H23 | 120.4 |
| C6—N2—Ni1 | 119.19 (17) | C25—C24—C23 | 118.9 (3) |
| C10—N2—Ni1 | 120.03 (17) | C25—C24—H24 | 120.5 |
| C15—N3—C11 | 118.5 (2) | C23—C24—H24 | 120.5 |

data reports

| | | | |
|-------------|-------------|---------------|-------------|
| C15—N3—Ni1 | 126.92 (18) | N21—C25—C24 | 121.7 (2) |
| C11—N3—Ni1 | 114.51 (16) | N21—C25—C26 | 114.6 (2) |
| N1—C1—C2 | 122.4 (2) | C24—C25—C26 | 123.7 (2) |
| N1—C1—H1 | 118.8 | N22—C26—C27 | 121.0 (2) |
| C2—C1—H1 | 118.8 | N22—C26—C25 | 113.4 (2) |
| C3—C2—C1 | 118.6 (2) | C27—C26—C25 | 125.6 (2) |
| C3—C2—H2 | 120.7 | C28—C27—C26 | 118.5 (3) |
| C1—C2—H2 | 120.7 | C28—C27—H27 | 120.8 |
| C2—C3—C4 | 119.9 (3) | C26—C27—H27 | 120.8 |
| C2—C3—H3 | 120.1 | C27—C28—C29 | 120.4 (3) |
| C4—C3—H3 | 120.1 | C27—C28—H28 | 119.8 |
| C3—C4—C5 | 118.8 (3) | C29—C28—H28 | 119.8 |
| C3—C4—H4 | 120.6 | C30—C29—C28 | 118.4 (2) |
| C5—C4—H4 | 120.6 | C30—C29—H29 | 120.8 |
| N1—C5—C4 | 121.7 (2) | C28—C29—H29 | 120.8 |
| N1—C5—C6 | 114.9 (2) | N22—C30—C29 | 121.1 (2) |
| C4—C5—C6 | 123.3 (2) | N22—C30—C31 | 113.5 (2) |
| N2—C6—C7 | 121.0 (2) | C29—C30—C31 | 125.4 (2) |
| N2—C6—C5 | 113.3 (2) | N23—C31—C32 | 121.8 (2) |
| C7—C6—C5 | 125.7 (2) | N23—C31—C30 | 115.2 (2) |
| C8—C7—C6 | 118.3 (3) | C32—C31—C30 | 123.0 (2) |
| C8—C7—H7 | 120.9 | C31—C32—C33 | 119.1 (3) |
| C6—C7—H7 | 120.9 | C31—C32—H32 | 120.5 |
| C7—C8—C9 | 120.5 (3) | C33—C32—H32 | 120.5 |
| C7—C8—H8 | 119.8 | C34—C33—C32 | 119.2 (2) |
| C9—C8—H8 | 119.8 | C34—C33—H33 | 120.4 |
| C10—C9—C8 | 118.6 (2) | C32—C33—H33 | 120.4 |
| C10—C9—H9 | 120.7 | C35—C34—C33 | 118.9 (3) |
| C8—C9—H9 | 120.7 | C35—C34—H34 | 120.5 |
| N2—C10—C9 | 121.0 (2) | C33—C34—H34 | 120.5 |
| N2—C10—C11 | 113.1 (2) | N23—C35—C34 | 122.4 (2) |
| C9—C10—C11 | 125.9 (2) | N23—C35—H35 | 118.8 |
| N3—C11—C12 | 121.7 (2) | C34—C35—H35 | 118.8 |
| N3—C11—C10 | 114.6 (2) | O2—Cl1—O3 | 109.1 (2) |
| C12—C11—C10 | 123.7 (2) | O2—Cl1—O4 | 110.48 (19) |
| C13—C12—C11 | 119.0 (3) | O3—Cl1—O4 | 108.34 (19) |
| C13—C12—H12 | 120.5 | O2—Cl1—O1 | 109.14 (15) |
| C11—C12—H12 | 120.5 | O3—Cl1—O1 | 109.75 (16) |
| C14—C13—C12 | 119.4 (2) | O4—Cl1—O1 | 110.00 (15) |
| C14—C13—H13 | 120.3 | O12—Cl2—O11 | 109.68 (15) |
| C12—C13—H13 | 120.3 | O12—Cl2—O14 | 110.85 (17) |
| C13—C14—C15 | 118.7 (3) | O11—Cl2—O14 | 109.55 (14) |
| C13—C14—H14 | 120.7 | O12—Cl2—O13 | 108.86 (14) |
| C15—C14—H14 | 120.7 | O11—Cl2—O13 | 108.73 (14) |
| N3—C15—C14 | 122.6 (3) | O14—Cl2—O13 | 109.14 (17) |
| N3—C15—H15 | 118.7 | H21A—O21—H21B | 103.2 |

data reports*Hydrogen-bond geometry (Å, °)*

| <i>D—H···A</i> | <i>D—H</i> | <i>H···A</i> | <i>D···A</i> | <i>D—H···A</i> |
|-------------------------------------|------------|--------------|--------------|----------------|
| O21—H21 <i>A</i> ···O3 | 0.84 | 2.01 | 2.772 (5) | 151 |
| O21—H21 <i>B</i> ···O1 ⁱ | 0.84 | 2.08 | 2.845 (5) | 150 |
| C1—H1···O2 | 0.95 | 2.58 | 3.490 (4) | 162 |
| C2—H2···O4 | 0.95 | 2.59 | 3.292 (4) | 131 |
| C4—H4···O12 ⁱⁱ | 0.95 | 2.32 | 3.127 (3) | 142 |
| C9—H9···O13 ⁱⁱⁱ | 0.95 | 2.53 | 3.417 (3) | 155 |
| C12—H12···O13 ⁱⁱⁱ | 0.95 | 2.66 | 3.539 (3) | 155 |
| C15—H15···O3 ^{iv} | 0.95 | 2.45 | 3.265 (4) | 144 |
| C15—H15···O21 ^{iv} | 0.95 | 2.48 | 3.124 (5) | 125 |
| C21—H21···O11 | 0.95 | 2.52 | 3.255 (3) | 134 |
| C21—H21···O14 | 0.95 | 2.60 | 3.319 (4) | 133 |
| C24—H24···O2 ^v | 0.95 | 2.65 | 3.575 (4) | 166 |
| C32—H32···O1 ^{vi} | 0.95 | 2.39 | 3.243 (3) | 149 |
| C34—H34···O11 ^{vii} | 0.95 | 2.52 | 3.095 (3) | 119 |

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

7.3 Zusatzinformationen zu nicht publizierten Verbindungen

7.3.1 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tab. 7.1 Kristallografische Daten der Verbindung $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| | $[\text{Fe}(\text{terpy})_2](\text{Sb}_4\text{S}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
|--|---|
| Sumenformel | $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{FeOS}_7\text{Sb}_4$ |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $\text{P}2_1/\text{c}$ |
| $a / \text{\AA}$ | 8.9041(2) |
| $b / \text{\AA}$ | 24.2659(4) |
| $c / \text{\AA}$ | 17.1517(4) |
| $\alpha / {}^\circ$ | 90 |
| $\beta / {}^\circ$ | 91.259(2) |
| $\gamma / {}^\circ$ | 90 |
| $V / \text{\AA}^3$ | 3705.00(13) |
| Z | 4 |
| Molekulargewicht / g · mol ⁻¹ | 1251.82 |
| $\rho_{\text{ber.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 2.244 |
| 2θ Bereich / ${}^\circ$ | 1.678 $\leq \theta \leq$ 27.004 |
| Kristalldimension / mm ³ | 0.07 x 0.10 x 0.12 |
| Kristallfarbe | dunkelrot |
| Index Bereich | -11 $\leq h \leq$ 11 -31 $\leq k \leq$ 31 -21 $\leq l \leq$ 21 |
| aufgenommene Reflexe | 53330 |
| Unabhängige Reflexe | 8073 |
| R_{int} | 0.0338 |
| μ / mm^{-1} | 3.693 |
| Anzahl der Parameter | 442 |
| Transm min/max | 0.5054 / 0.6645 |
| $R1 F_0 > 4\sigma(F_0)$ | 0.0297 |
| $R1$ (alle Daten) | 0.0341 |
| $wR2$ (alle Daten) | 0.0710 |
| $\Delta F / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ | 1.650 / -1.518 |
| GOF | 1.061 |

Tab. 7.2 Bindungslängen in $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| Sb(1)-S(1) | 2.4045(11) | S(1)-Sb(1)#1 | 2.5983(12) |
| Sb(1)-S(3) | 2.4358(10) | S(5)-Sb(4)#2 | 2.4353(9) |
| Sb(1)-S(1)#1 | 2.5984(12) | Sb(3)-S(6) | 2.4041(9) |
| Sb(1)-S(2) | 2.8394(14) | Sb(3)-S(5) | 2.4549(9) |
| Sb(2)-S(2) | 2.3679(15) | Sb(3)-S(4) | 2.5647(10) |
| Sb(2)-S(4) | 2.4059(11) | Sb(4)-S(7) | 2.3924(9) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4765(10) | Sb(4)-S(5)#2 | 2.4353(9) |

| | |
|--------------|-----------|
| Sb(4)-S(6) | 2.7116(9) |
| Sb(4)-S(7)#3 | 2.7311(9) |
| S(7)-Sb(4)#3 | 2.7312(9) |
| Fe(1)-N(1) | 1.982(3) |
| Fe(1)-N(2) | 1.875(3) |

| | |
|-------------|----------|
| Fe(1)-N(3) | 1.971(3) |
| Fe(1)-N(21) | 1.977(3) |
| Fe(1)-N(22) | 1.877(3) |
| Fe(1)-N(23) | 1.977(3) |

Tab. 7.3 Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur der Verbindung $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| D-H...A | d(D-H) [Å] | d(H...A) [Å] | d(D...A) [Å] | $\angle(\text{DHA}) [^\circ]$ |
|----------------------|------------|--------------|--------------|-------------------------------|
| C(1)-H(1)...N(22) | 0.95 | 2.63 | 3.110(5) | 111.8 |
| C(4)-H(4)...S(1)#1 | 0.95 | 3.00 | 3.725(4) | 133.9 |
| C(4)-H(4)...S(3) | 0.95 | 3.00 | 3.698(4) | 131.8 |
| C(7)-H(7)...S(1) | 0.95 | 3.02 | 3.902(4) | 155.1 |
| C(7)-H(7)...S(3) | 0.95 | 2.98 | 3.580(4) | 122.5 |
| C(9)-H(9)...S(3)#4 | 0.95 | 2.97 | 3.845(4) | 153.1 |
| C(12)-H(12)...S(3)#4 | 0.95 | 2.94 | 3.823(4) | 154.3 |
| C(15)-H(15)...S(2)#5 | 0.95 | 2.90 | 3.617(4) | 133.1 |
| C(21)-H(21)...N(2) | 0.95 | 2.67 | 3.151(5) | 111.9 |
| C(22)-H(22)...S(5)#2 | 0.95 | 2.82 | 3.635(4) | 144.5 |
| C(22)-H(22)...S(7) | 0.95 | 3.03 | 3.718(4) | 130.8 |
| C(29)-H(29)...S(5)#6 | 0.95 | 2.76 | 3.337(4) | 119.7 |
| C(32)-H(32)...S(7)#5 | 0.95 | 2.94 | 3.884(4) | 174.1 |
| C(34)-H(34)...S(2)#7 | 0.95 | 2.78 | 3.679(4) | 157.4 |
| C(35)-H(35)...O(1)#8 | 0.95 | 2.61 | 3.388(6) | 139.0 |

Symmetrietransformationen zur Generierung von *equivalenten Atomen*:

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

Tab. 7.4 Ergebnisse der EDX-Analyse. Die gemessenen Werte stimmen mit den theoretischen überein.

| $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Fe [%] | Sb [%] | S [%] |
|---|--------|--------|-------|
| gemessen | 8.3 | 33.3 | 58.4 |
| theoretisch | 8.33 | 33.33 | 58.33 |

Tab. 7.5 Ergebnisse der Elementaranalyse. Die gemessenen Werte stimmen gut mit den theoretischen überein.

| $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | C [%] | H [%] | N [%] | S [%] |
|---|-------|-------|-------|-------|
| gemessen | 28.7 | 1.5 | 7.0 | 18.3 |
| Theoretisch | 28.8 | 1.9 | 6.7 | 17.9 |

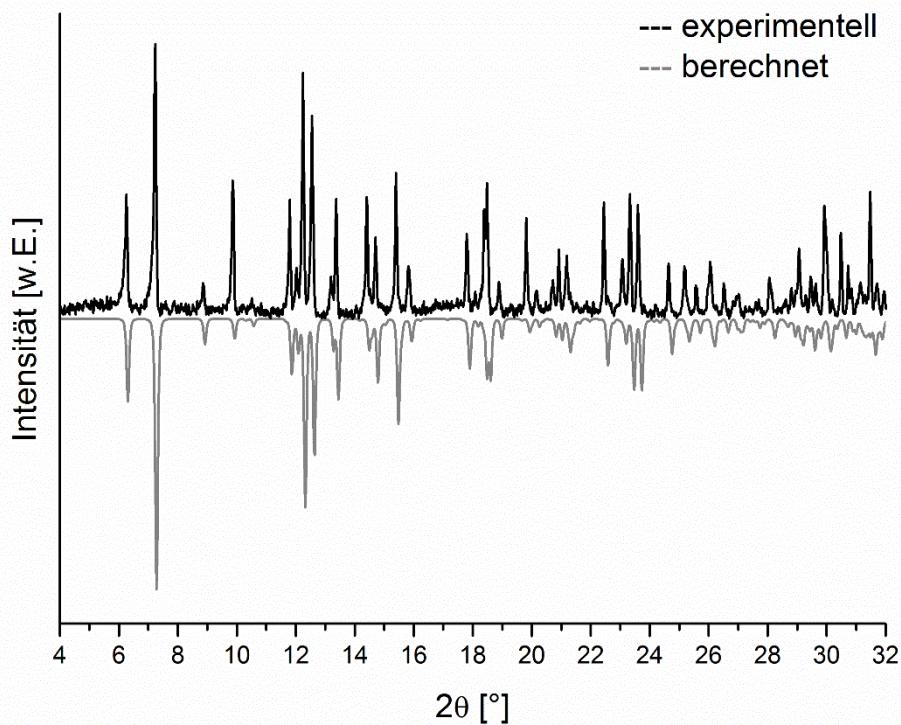


Abb. 7.1 Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm.

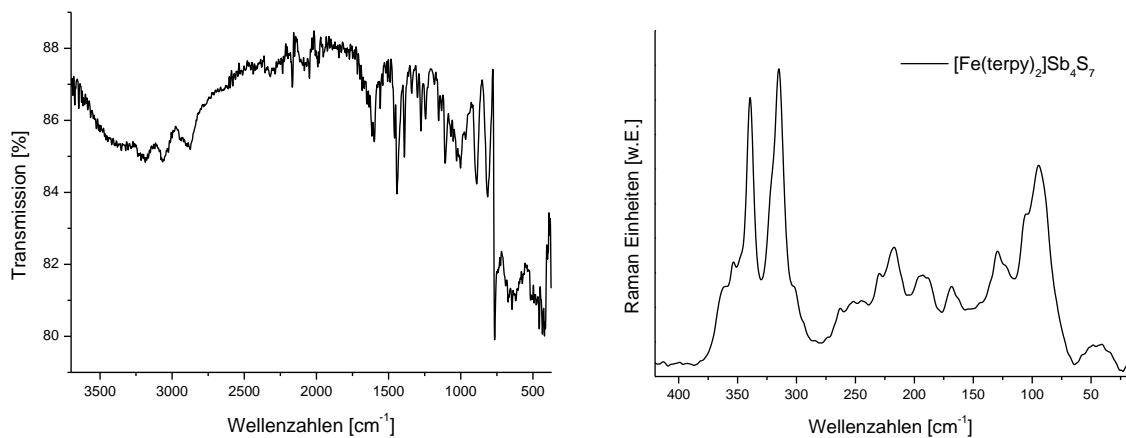


Abb. 7.2 Links: IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rechts: Raman-Spektrum der Verbindung.

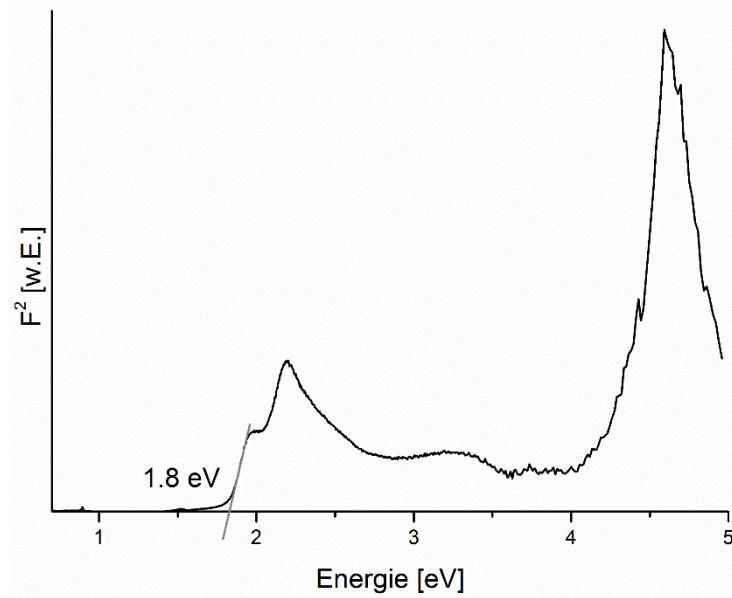


Abb. 7.3 UV/Vis-Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Bandlücke der Verbindung liegt bei 1.8 eV.

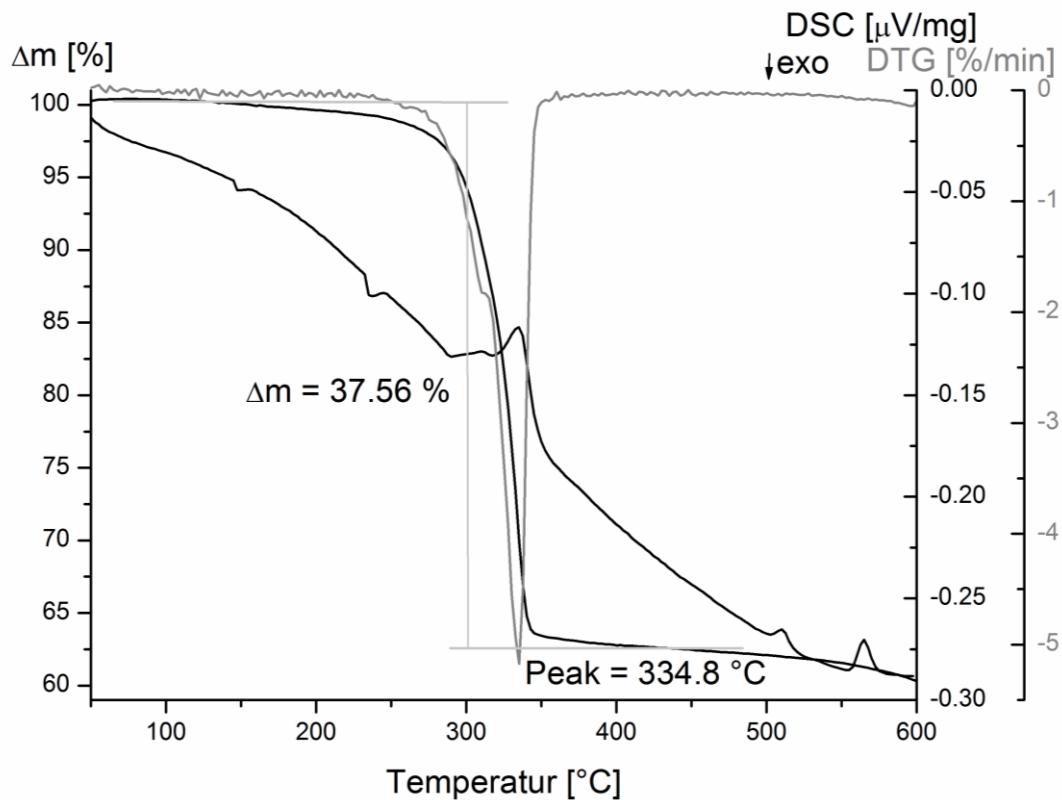


Abb. 7.4 DTA/TG Diagramm der Verbindung $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Sb}_4\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es wird ein Masseverlust von 37.6 % beobachtet (theoretischer Masseverlust von zwei Terpyridinmolekülen: 37.3 %).

7.3.2 $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ und $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$

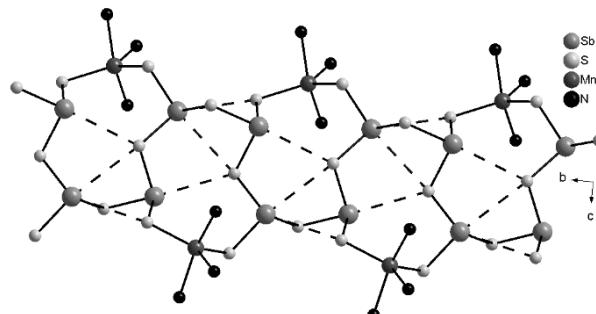


Abb. 7.5 Links: Blick auf die bc -Ebene der Struktur von $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$. Lange Sb-S-Wechselwirkungen sind mit einer gestrichelten Linie markiert.

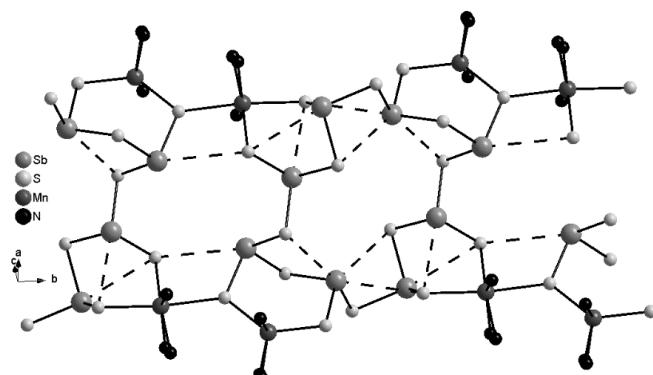


Abb. 7.6 Ausschnitt einer Kette in der Struktur von $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. Lange Sb-S-Wechselwirkungen sind mit einer gestrichelten Linie dargestellt.

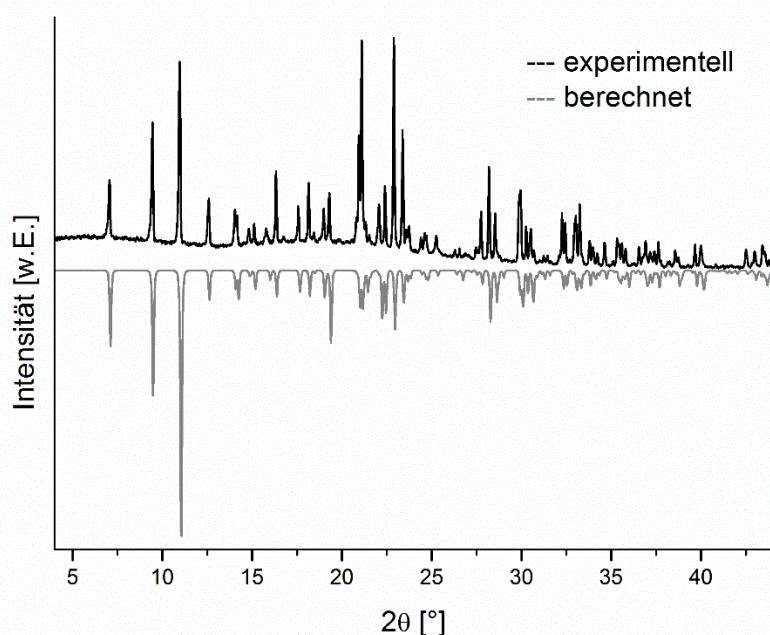


Abb. 7.7 Experimentelles und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$.

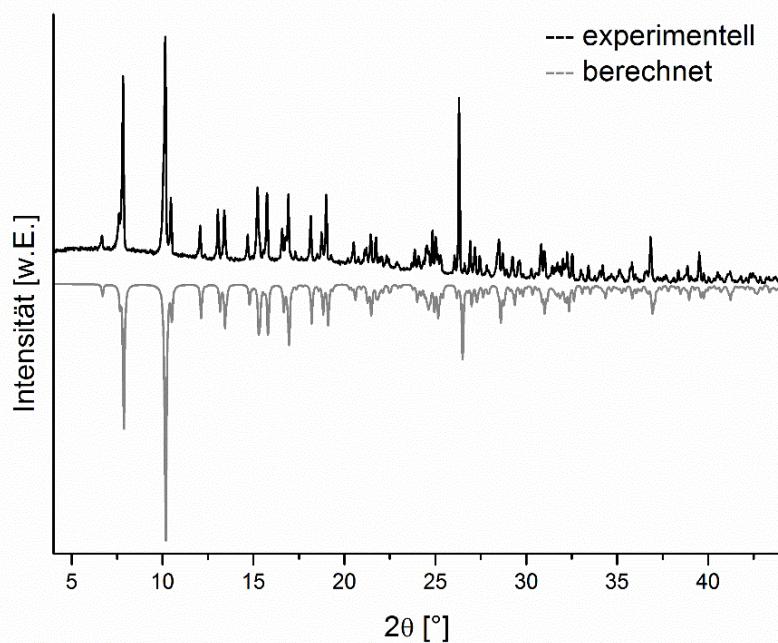


Abb. 7.8 Experimentelles und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$.

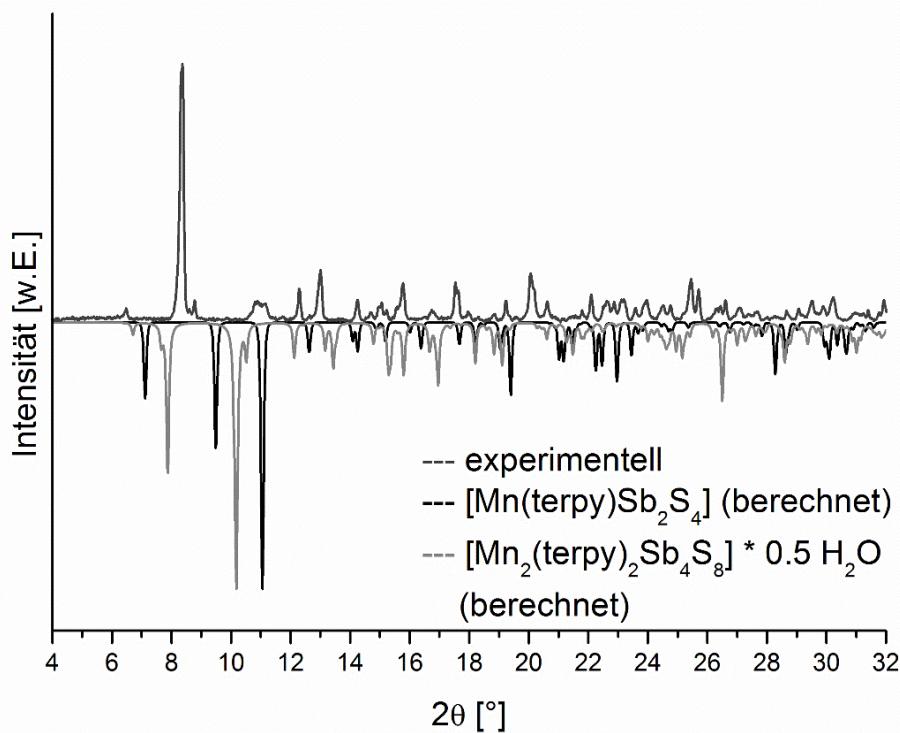


Abb. 7.9 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $[\text{Mn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ und Na_3SbS_3 nach 30 min Temperiern bei 140°C .

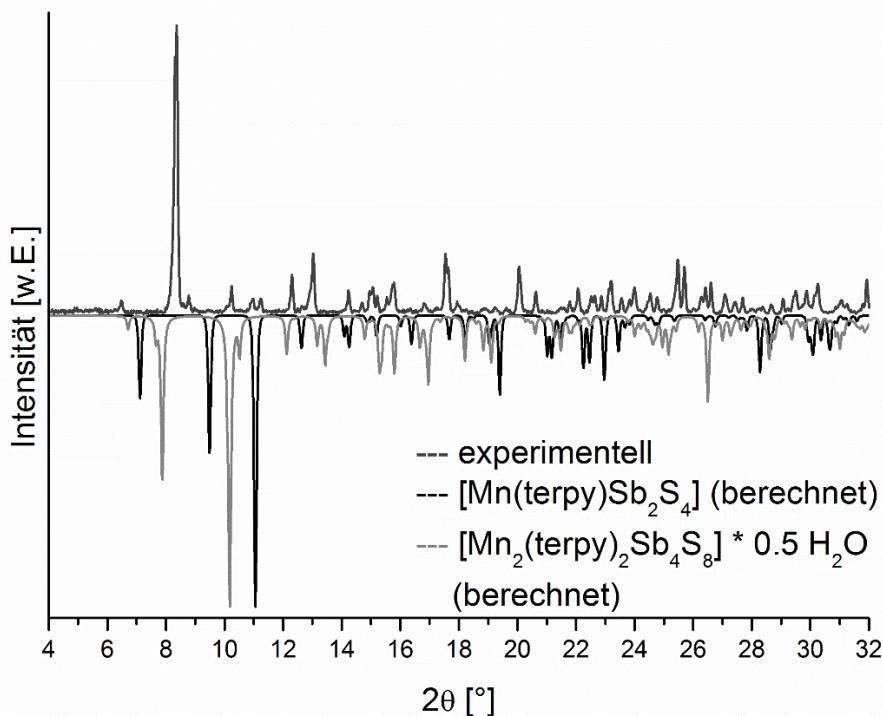


Abb. 7.10 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $[\text{Mn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ und Na_3SbS_3 nach drei Stunden Temperiern bei $140\text{ }^\circ\text{C}$.

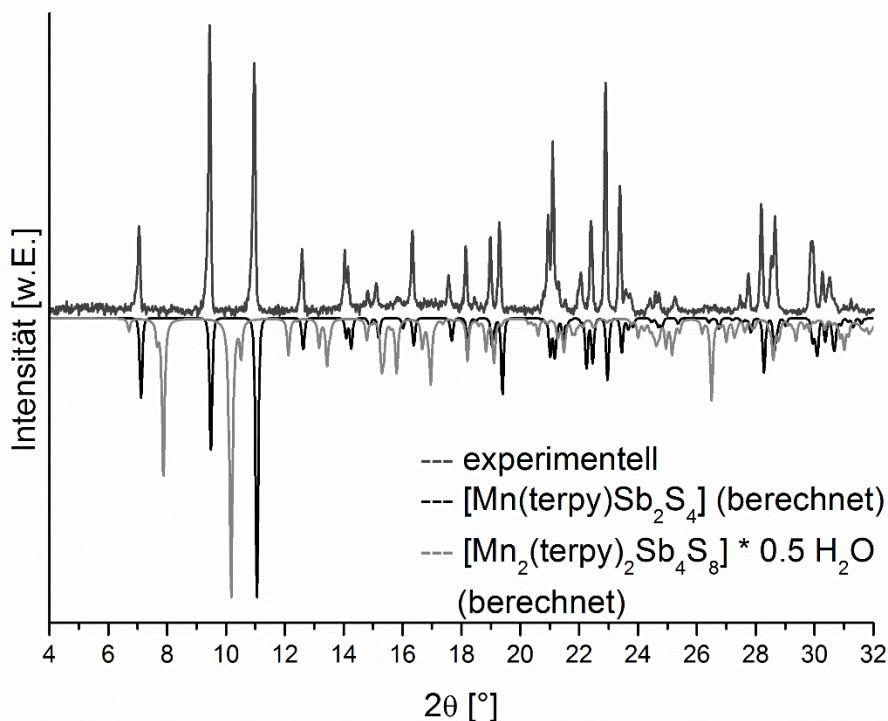


Abb. 7.11 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $[\text{Mn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ und Na_3SbS_3 nach einem Tag Temperiern bei $140\text{ }^\circ\text{C}$.

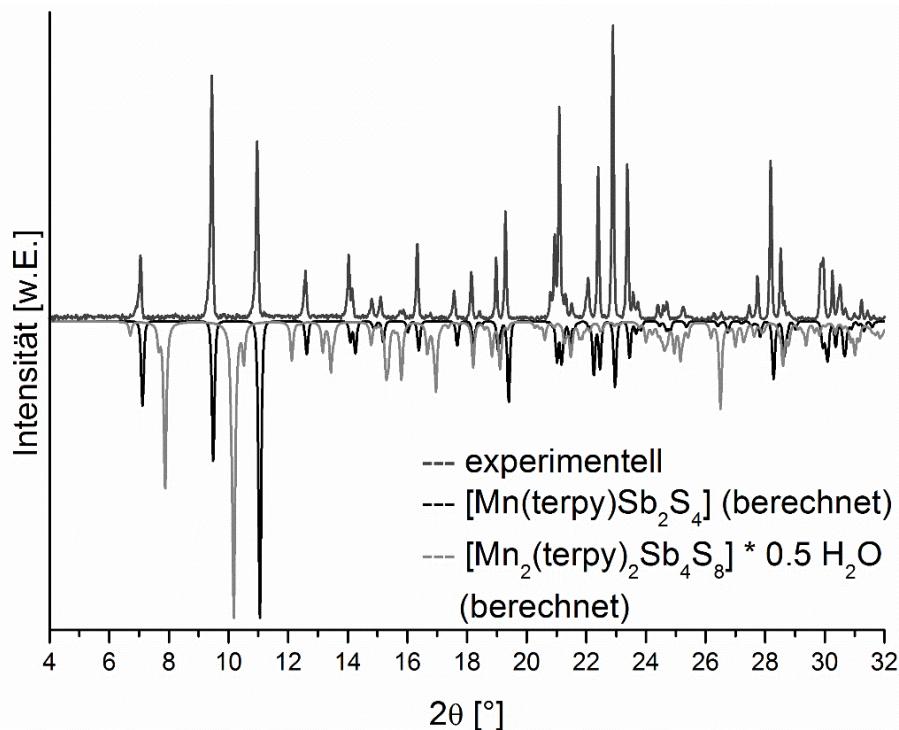


Abb. 7.12 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $[\text{Mn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ und Na_3SbS_3 nach sieben Tagen Temperi... 140°C .

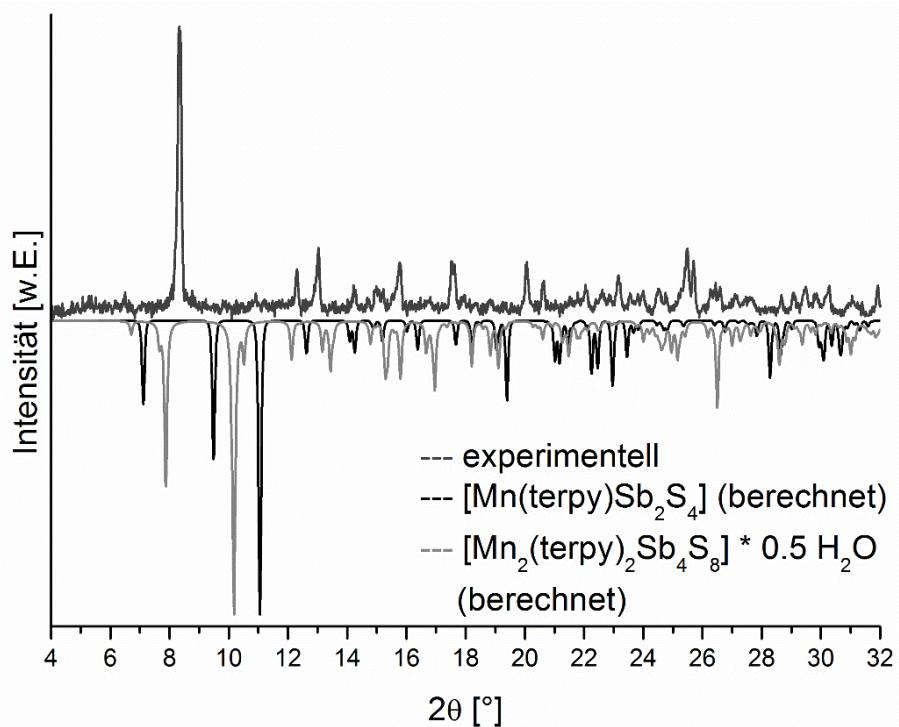


Abb. 7.13 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy und Na_3SbS_3 nach einer Stunde Temperi... 140°C .

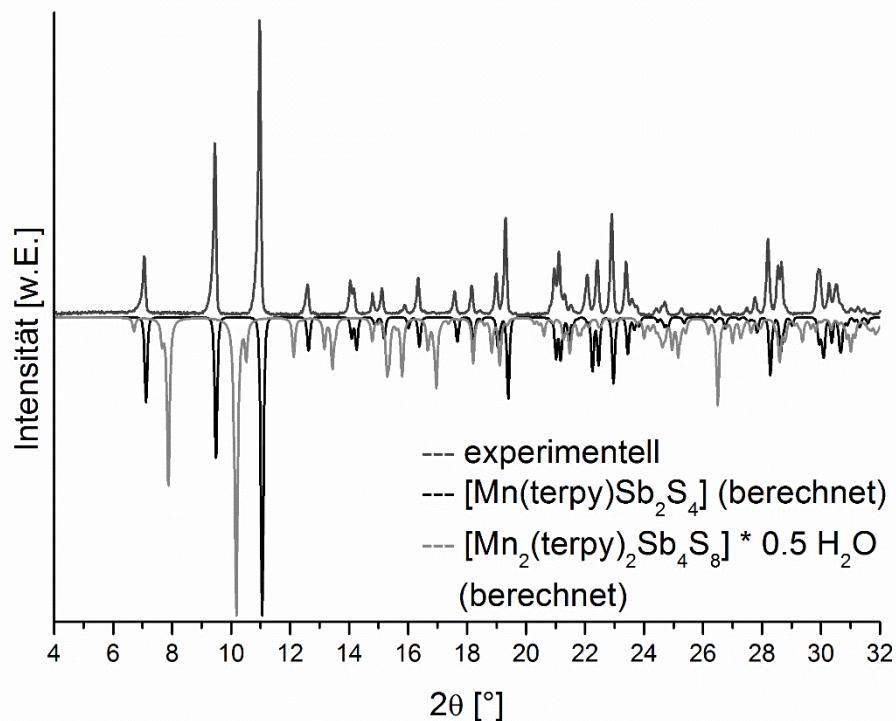


Abb. 7.14 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy und Na_3SbS_3 nach drei Stunden Temperiern bei $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

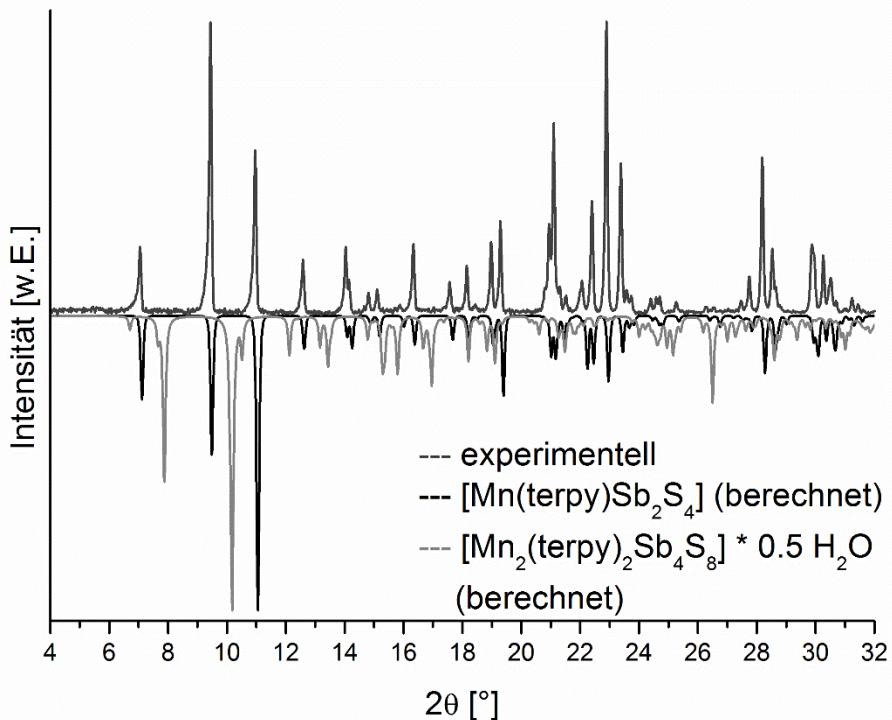


Abb. 7.15 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy und Na_3SbS_3 nach sieben Tagen Temperiern bei $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

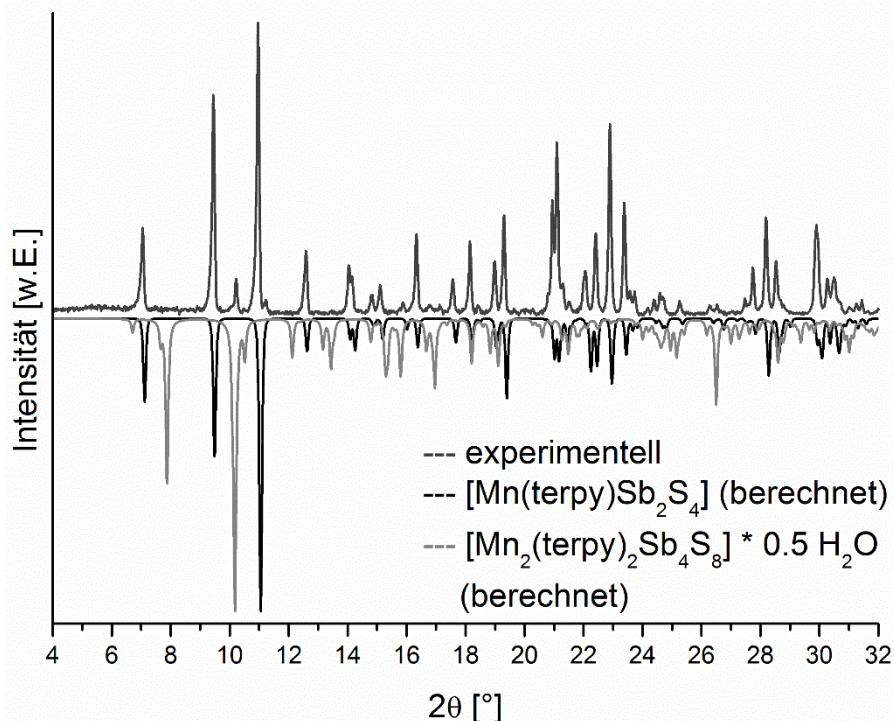


Abb. 7.16 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $[\text{Mn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ nach sechs Stunden Temperiern bei 140°C .

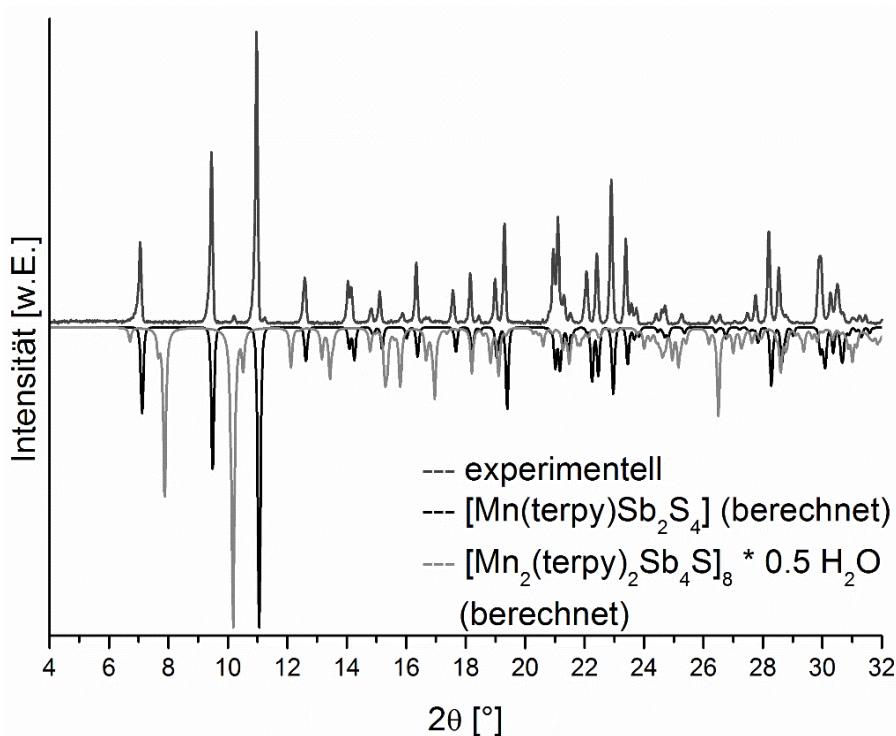


Abb. 7.17 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $[\text{Mn}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ nach sieben Tagen Temperiern bei 140°C .

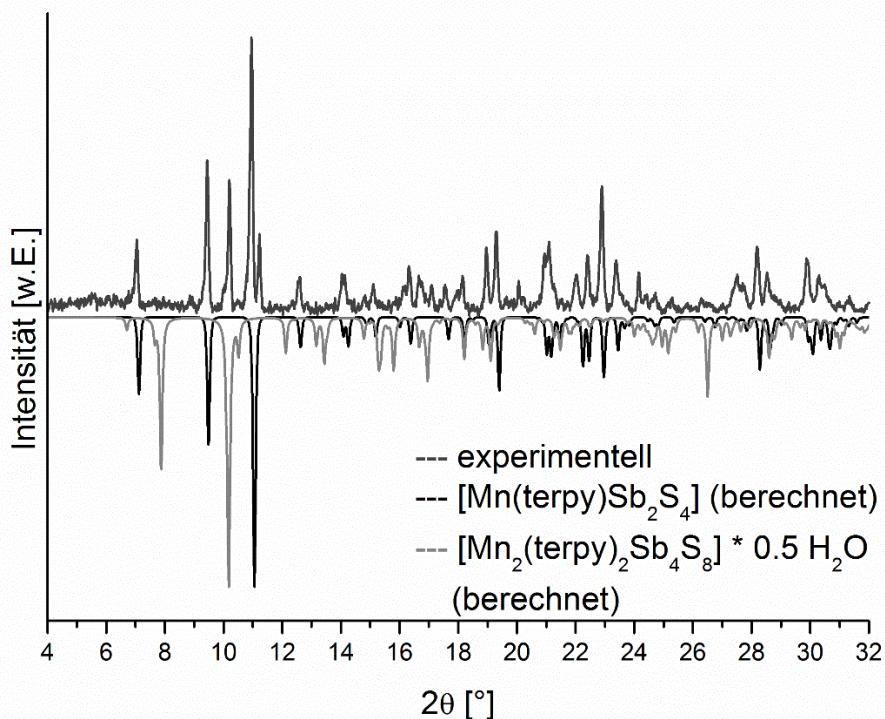


Abb. 7.18 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy und $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ nach sieben Stunden Temperiern bei 140°C .

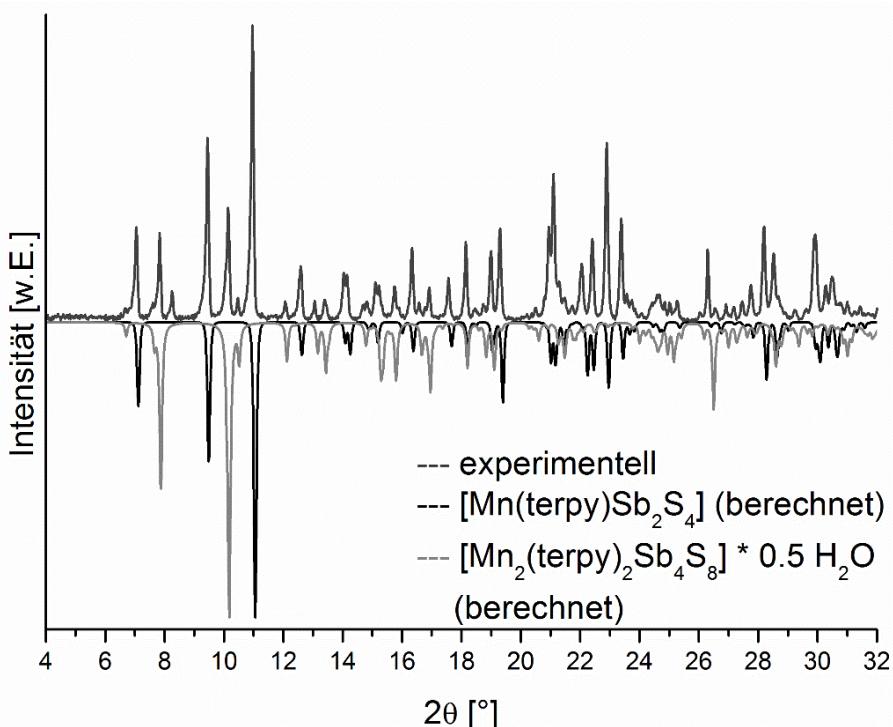


Abb. 7.19 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy und $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ nach einem Tag Temperiern bei 140°C .

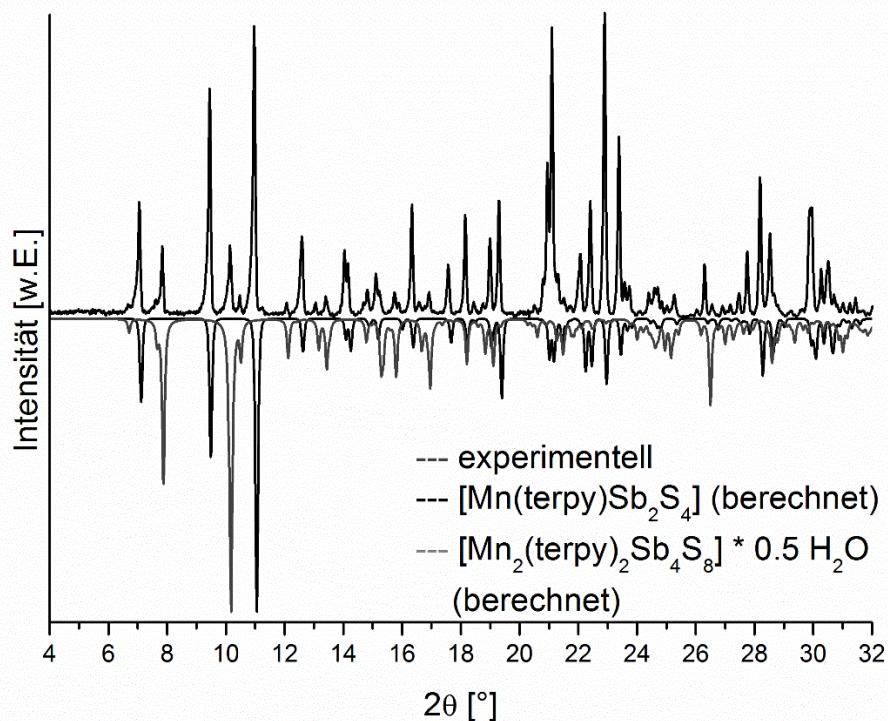


Abb. 7.20 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy und $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ nach drei Tagen Temperiern bei $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

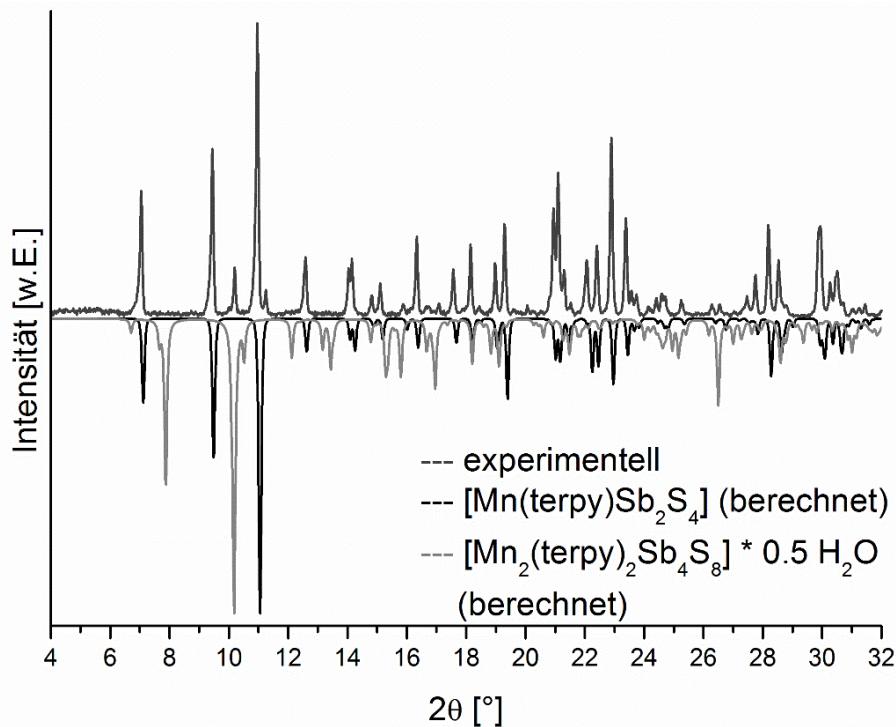


Abb. 7.21 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy und $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ nach fünf Tagen Temperiern bei $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

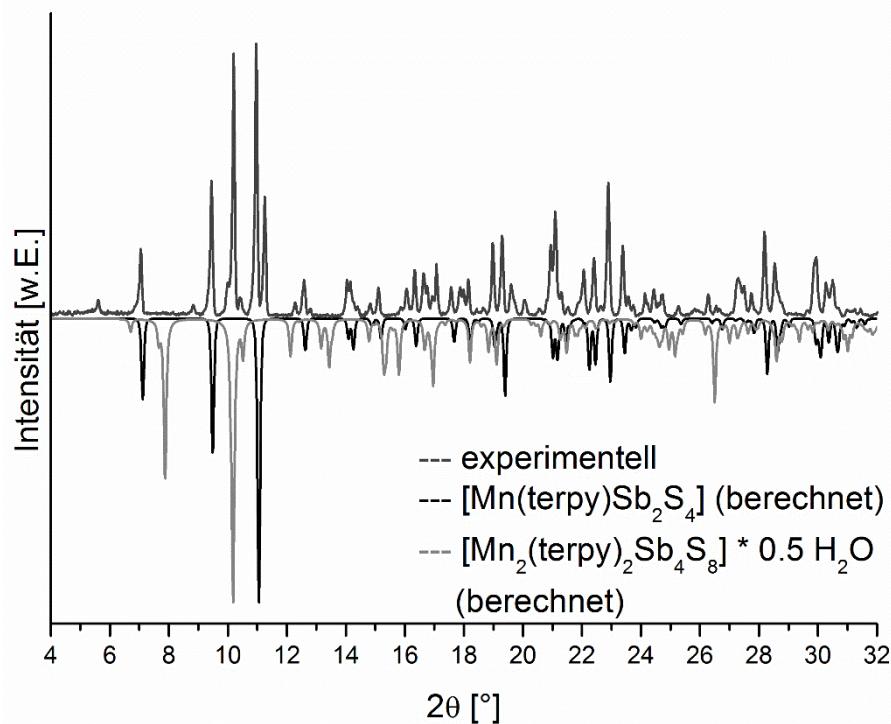


Abb. 7.22 Pulverdiffraktogramm des Produktes der Synthese mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, terpy und $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ nach sieben Tagen Temperiern bei 140°C .

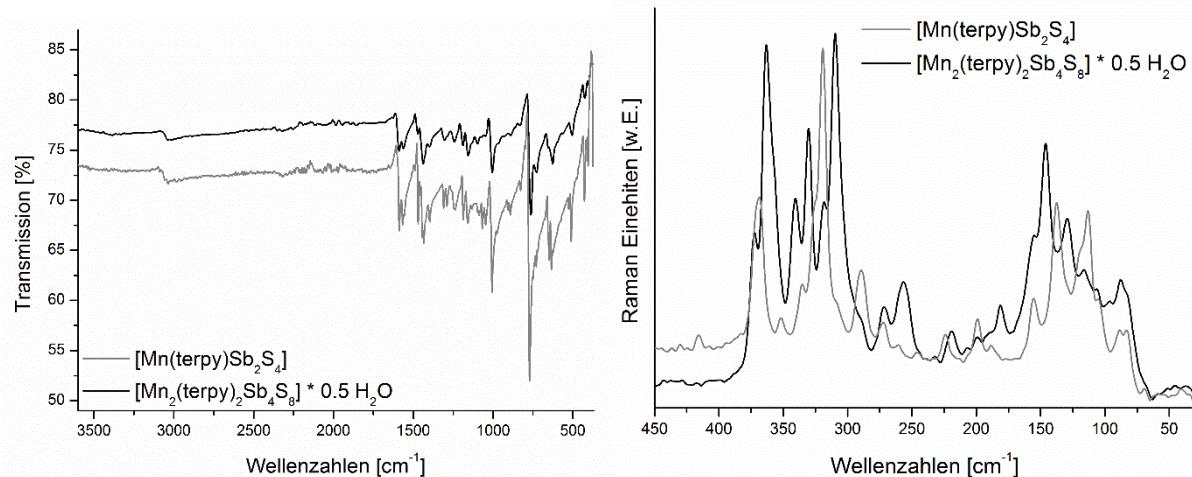


Abb. 7.23 Links: IR-Spektren von $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ und $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. Rechts: Raman-Spektren beider Verbindungen.

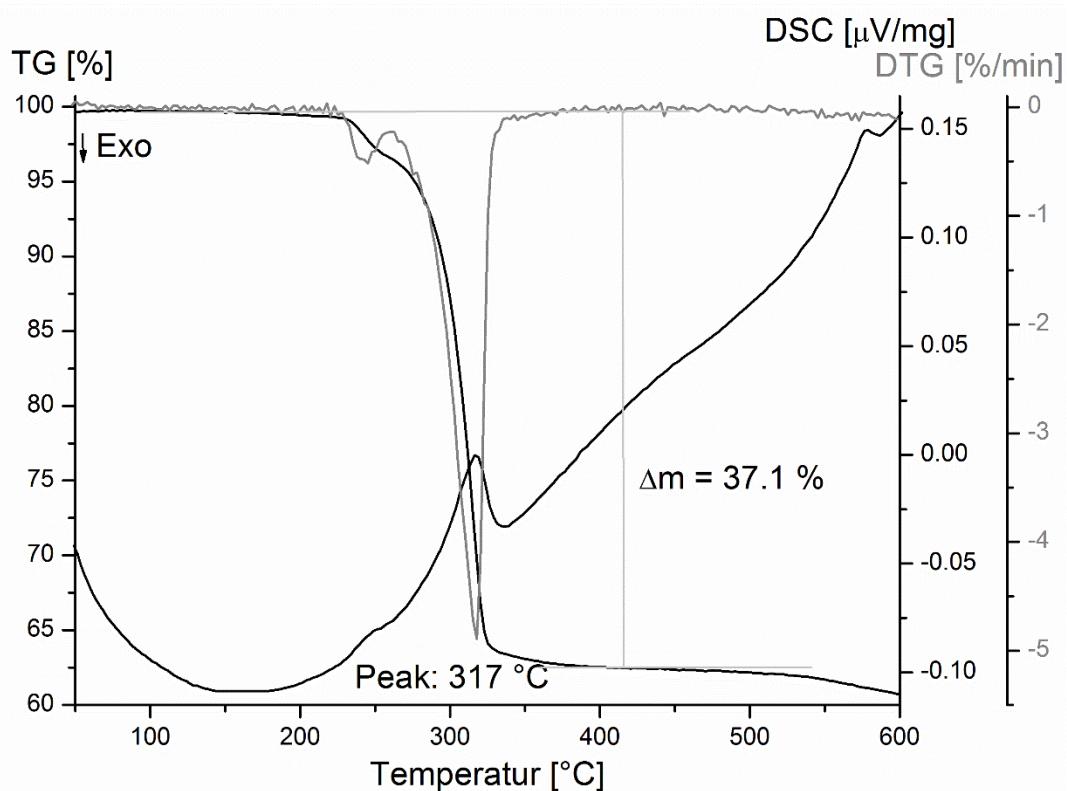


Abb. 7.24 DTA/TG-Diagramm von $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$. Der Masseverlust beträgt 37.1 % (theoretischer Wert für den Verlust eines Terpyridinmoleküls: 35.4 %).

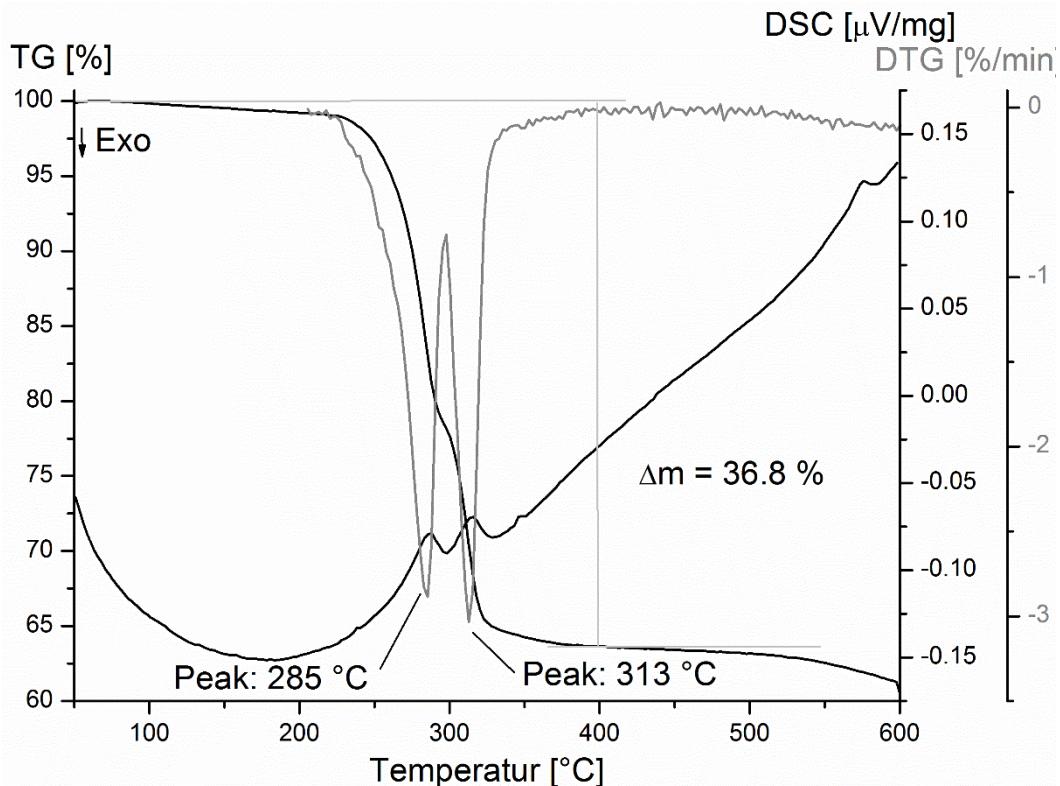


Abb. 7.25 DTA/TG-Diagramm von $\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Der Masseverlust beträgt 36.8 % (theoretischer Wert für den Verlust zweier Terpyridinmoleküle: 35.1) der Abbau der beiden Aminmoleküle verläuft über zwei Stufen.

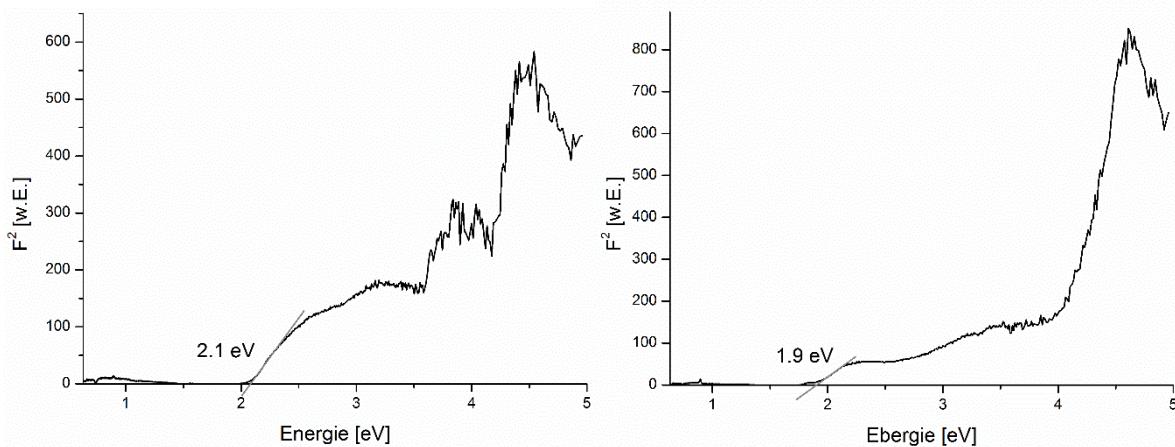


Abb. 7.26 Links: UV/Vis Spektrum von $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$. Die Bandlücke liegt bei 2.1 eV. Rechts: UV/Vis Spektrum von $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. Die Bandlücke liegt bei 1.9 eV.

Tab. 7.6 Elementaranalyse beider Verbindungen mit Erwartungswerten. Die Werte stimmen gut überein.

| $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ | C [%] | H [%] | N [%] | S [%] |
|--|-------|-------|-------|-------|
| gemessen | 27.5 | 1.7 | 6.3 | 19.1 |
| theoretisch | 27.3 | 1.7 | 6.4 | 19.4 |
| $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ | | | | |
| gemessen | 26.9 | 1.7 | 6.2 | 19.7 |
| theoretisch | 27.1 | 1.7 | 6.3 | 19.3 |

Tab. 7.7 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in der Struktur der Verbindung $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$.

| | |
|-------------------|-----------|
| Sb(1)-S(1) | 2.3690(7) |
| Sb(1)-S(2) | 2.4446(7) |
| Sb(1)-S(3) | 2.4586(7) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4397(7) |
| Sb(2)-S(4) | 2.3741(7) |
| Sb(2)-S(2)#1 | 2.4634(7) |
| S(2)-Sb(2)#2 | 2.4634(7) |
| Mn(1)-N(1) | 2.263(2) |
| Mn(1)-N(2) | 2.204(2) |
| Mn(1)-N(3) | 2.274(2) |
| S(1)-Mn(1) | 2.4169(8) |
| Mn(1)-S(4)#4 | 2.4166(8) |
| S(1)-Sb(1)-S(3) | 96.31(3) |
| S(2)-Sb(1)-S(3) | 94.45(3) |
| S(1)-Sb(1)-S(2) | 95.69(3) |
| S(3)-Sb(2)-S(2)#1 | 98.67(3) |

| | |
|--------------------|-----------|
| S(4)-Sb(2)-S(3) | 94.40(2) |
| S(4)-Sb(2)-S(2)#1 | 93.25(2) |
| N(2)-Mn(1)-N(1) | 71.74(8) |
| N(2)-Mn(1)-N(3) | 72.11(9) |
| N(1)-Mn(1)-N(3) | 142.16(8) |
| N(2)-Mn(1)-S(4)#4 | 111.85(6) |
| N(1)-Mn(1)-S(4)#4 | 94.80(6) |
| S(4)#4-Mn(1)-S(1) | 116.70(3) |
| Sb(1)-S(1)-Mn(1) | 103.93(3) |
| Sb(1)-S(2)-Sb(2)#2 | 102.81(3) |
| Sb(2)-S(3)-Sb(1) | 99.59(2) |
| Sb(2)-S(4)-Mn(1)#3 | 100.51(3) |
| N(3)-Mn(1)-S(4)#4 | 108.69(6) |
| N(2)-Mn(1)-S(1) | 131.17(6) |
| N(1)-Mn(1)-S(1) | 98.76(6) |
| N(3)-Mn(1)-S(1) | 96.58(7) |

Tab. 7.8 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Struktur der Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$.

| | | | |
|--------------------|------------|----------------------|------------|
| Sb(1)-S(1) | 2.3871(11) | Sb(3)-S(5)-Sb(2) | 90.68(4) |
| Sb(1)-S(2) | 2.4673(11) | Sb(3)-S(6)-Mn(2) | 97.05(4) |
| Sb(1)-S(3) | 2.4761(11) | Sb(4)-S(7)-Sb(3) | 90.81(4) |
| Sb(2)-S(4) | 2.3842(11) | Sb(4)-S(8)-Mn(1)#1 | 110.13(4) |
| Sb(2)-S(3) | 2.4336(10) | Sb(4)-S(8)-Mn(2)#2 | 118.95(5) |
| Sb(2)-S(5) | 2.4735(11) | Mn(1)#1-S(8)-Mn(2)#2 | 130.88(5) |
| S(2)-Sb(4)#1 | 2.4311(12) | N(22)-Mn(2)-N(21) | 71.59(14) |
| Sb(3)-S(6) | 2.3814(12) | N(22)-Mn(2)-N(23) | 70.90(13) |
| Sb(3)-S(5) | 2.4516(11) | N(21)-Mn(2)-N(23) | 142.20(14) |
| Sb(3)-S(7) | 2.5108(11) | N(22)-Mn(2)-S(6) | 170.96(10) |
| Sb(4)-S(8) | 2.3714(11) | N(21)-Mn(2)-S(6) | 115.58(11) |
| Sb(4)-S(2)#1 | 2.4310(12) | N(23)-Mn(2)-S(6) | 101.35(10) |
| Sb(4)-S(7) | 2.4476(11) | N(22)-Mn(2)-S(4) | 95.42(9) |
| Mn(1)-N(1) | 2.293(4) | N(21)-Mn(2)-S(4) | 89.25(9) |
| Mn(1)-N(2) | 2.200(3) | N(23)-Mn(2)-S(4) | 98.71(9) |
| Mn(1)-N(3) | 2.313(4) | S(6)-Mn(2)-S(4) | 90.30(4) |
| Mn(1)-S(8)#1 | 2.4057(12) | N(22)-Mn(2)-S(8)#2 | 86.68(9) |
| S(1)-Mn(1) | 2.4061(12) | N(21)-Mn(2)-S(8)#2 | 83.51(9) |
| S(8)-Mn(1)#1 | 2.4056(12) | N(23)-Mn(2)-S(8)#2 | 89.84(9) |
| Mn(2)-N(21) | 2.268(4) | S(6)-Mn(2)-S(8)#2 | 88.69(4) |
| Mn(2)-N(22) | 2.242(4) | S(4)-Mn(2)-S(8)#2 | 171.42(5) |
| Mn(2)-N(23) | 2.290(4) | N(3)-Mn(1)-S(8)#1 | 94.10(10) |
| Mn(2)-S(8)#2 | 2.6448(12) | N(2)-Mn(1)-N(1) | 71.93(13) |
| S(4)-Mn(2) | 2.5913(12) | N(2)-Mn(1)-N(3) | 71.34(13) |
| S(6)-Mn(2) | 2.5034(13) | N(1)-Mn(1)-N(3) | 141.18(13) |
| S(1)-Sb(1)-S(2) | 104.42(4) | N(2)-Mn(1)-S(8)#1 | 124.90(9) |
| S(1)-Sb(1)-S(3) | 99.69(4) | N(1)-Mn(1)-S(8)#1 | 96.65(10) |
| S(2)-Sb(1)-S(3) | 81.74(4) | N(2)-Mn(1)-S(1) | 107.97(9) |
| S(4)-Sb(2)-S(3) | 96.73(4) | N(1)-Mn(1)-S(1) | 96.58(9) |
| S(4)-Sb(2)-S(5) | 97.30(4) | N(3)-Mn(1)-S(1) | 106.25(9) |
| S(3)-Sb(2)-S(5) | 97.09(4) | S(8)#1-Mn(1)-S(1) | 127.03(4) |
| S(6)-Sb(3)-S(5) | 101.30(4) | | |
| S(6)-Sb(3)-S(7) | 97.67(4) | | |
| S(5)-Sb(3)-S(7) | 91.68(4) | | |
| S(8)-Sb(4)-S(2)#1 | 96.24(4) | | |
| S(8)-Sb(4)-S(7) | 100.71(4) | | |
| S(2)#1-Sb(4)-S(7) | 96.17(4) | | |
| Sb(1)-S(1)-Mn(1) | 111.99(4) | | |
| Sb(4)#1-S(2)-Sb(1) | 106.88(4) | | |
| Sb(2)-S(3)-Sb(1) | 98.53(4) | | |
| Sb(2)-S(4)-Mn(2) | 99.23(4) | | |

Tab. 7.9 Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur der Verbindung $[\text{Mn}(\text{terpy})\text{Sb}_2\text{S}_4]$ mit $\text{H-A} < \text{r(A)} + 2.000 \text{ \AA}$ und $\text{DHA} > 110^\circ$.

| D-H...A | d(D-H) [Å] | d(H...A) [Å] | d(D...A) [Å] | <(DHA) [°] |
|----------------------|------------|--------------|--------------|------------|
| C(2)-H(2)...S(4)#5 | 0.95 | 2.99 | 3.902(3) | 162.6 |
| C(4)-H(4)...S(1)#6 | 0.95 | 2.83 | 3.488(3) | 127.5 |
| C(7)-H(7)...S(1)#6 | 0.95 | 2.98 | 3.666(3) | 130.4 |
| C(9)-H(9)...S(3)#7 | 0.95 | 2.81 | 3.755(3) | 137.2 |
| C(12)-H(12)...S(3)#7 | 0.95 | 2.93 | 3.794(3) | 151.8 |

Symmetrietransformationen zur Generierung von äquivalenten Atomen:

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

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

Tab. 7.10 Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur der Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{terpy})_2\text{Sb}_4\text{S}_8] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ mit $\text{H-A} < \text{r(A)} + 2.000 \text{ \AA}$ und $\text{DHA} > 110^\circ$.

| D-H...A | d(D-H) [Å] | d(H...A) [Å] | d(D...A) [Å] | <(DHA) [°] |
|----------------------|------------|--------------|--------------|------------|
| C(7)-H(7)...S(4)#3 | 0.95 | 2.76 | 3.685(4) | 163.5 |
| C(9)-H(9)...S(2)#4 | 0.95 | 2.81 | 3.499(5) | 130.4 |
| C(15)-H(15)...S(7)#1 | 0.95 | 2.75 | 3.608(5) | 150.8 |
| C(27)-H(27)...S(5)#5 | 0.95 | 2.86 | 3.787(5) | 164.7 |
| C(29)-H(29)...S(1)#6 | 0.95 | 2.75 | 3.633(5) | 154.8 |
| C(34)-H(34)...S(2)#7 | 0.95 | 2.97 | 3.431(5) | 111.5 |
| O(1)-H(1O1)...S(6)#7 | 0.95 | 2.44 | 3.205(7) | 152.0 |
| O(1)-H(2O1)...S(7)#7 | 0.95 | 2.84 | 3.618(8) | 154.0 |

Symmetrietransformationen zur Generierung von äquivalenten Atomen:

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

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

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

8 Danksagung

Ich möchte mich bei allen Institutsangehörigen bedanken, die mir bei der Realisierung dieser Arbeit geholfen haben.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Möglichkeit bedanken, mich mit diesem spannenden Thema befassen zu dürfen, sowie für seine Hilfsbereitschaft und für das stets offene Ohr, das ich im Laufe der Jahre immer mehr zu schätzen gelernt habe. Mit seiner Hilfe habe ich mich nicht nur fachlich weiter entwickelt.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christian Näther für die zahlreichen Einkristallstrukturanalysen, die er für mich durchgeführt hat, sowie die Hilfe bei den Publikationen bedanken. Auch seine Tür stand immer für mich offen.

Ein großes Dankeschön auch an Nicole Pienack, die sich nicht nur eine Frage von mir anhören musste. Danke, dass du so geduldig mit mir warst. Du hast mir in vielen Bereichen sehr geholfen. Ich bin sehr froh, dass wir dich haben und du ein Solvo geblieben bist.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die Unterstützung, die ich bei meiner Arbeit erhalten habe und die mitunter äußerst lustigen Unterhaltungen, die wir geführt haben. Dabei möchte ich vor allem die Solvos hervorheben. Ohne sie wäre die Zeit nicht halb so schön gewesen. Bestimmt wäre mir die eine oder andere Erkenntnis entgangen. Hilfreich waren auch die vielen Tipps und Anregungen, die ich für meine Arbeit bekommen habe.

Besonders die Pausen, die ich mit Joanna gemacht habe, haben mir sehr gut getan. Selbst in denen konnten wir es nicht lassen, über unsere Arbeit zu reden und aus den Gesprächen mit ihr konnte ich eine Menge mitnehmen. Vielen Dank, dass du immer bereit warst, dich auch mit meinem Thema auseinander zu setzen.

Außerdem bin sehr dankbar, dass ich während des Studiums so tolle Freunde gefunden habe, die mich auch durch die Zeit meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben.

Zuletzt möchte ich meiner Familie danken, ohne die ich es niemals geschafft hätte. Vielen Dank, dass ihr mich nie aufgegeben und immer an mich geglaubt habt! Manchmal mehr, als ich es selber getan habe.

Danke!

9 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Carolin Anderer, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln, sowie der Hilfe meines wissenschaftlichen Lehrers angefertigt habe. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Inhalt und Form der Arbeit sind von mir eigenständig erarbeitet und erfasst worden. Ich habe weder die gesamte Arbeit noch Teile davon an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht.

Ich habe bisher weder an der CAU Kiel noch an einer anderen Hochschule einen Promotionsversuch unternommen.

Teile der Arbeit wurden in den folgenden Fachzeitschriften publiziert:

Inorganic Chemistry Communications; Chemistry – A European Journal; Zeitschrift für Naturforschung b, Crystal Growth and Design, IUCr Data.

Kiel, September 2016

Carolin Anderer

10 Literatur

- [1] R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigan (Eds.) *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Elsevier Publishing, Amsterdam, **1989**.
- [2] a) K.-Y. Wang, M.-L. Feng, J.-R. Li, X.-Y. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1709–1715; b) B. Zhang, M.-L. Feng, H.-H. Cui, C.-F. Du, X.-H. Qi, N.-N. Shen, X.-Y. Huang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8474–8481; c) M.-L. Feng, X.-H. Qi, B. Zhang, X.-Y. Huang, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8184–8187.
- [3] N. Pienack, A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9606–9611.
- [4] B. Seidlhofer, J. Djamil, C. Näther, W. Bensch, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5554–5560.
- [5] B. Seidlhofer, C. Näther, W. Bensch, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5441–5445.
- [6] L. Nie, W.-W. Xiong, P. Li, J. Han, G. Zhang, S. Yin, Y. Zhao, R. Xu, Q. Zhang, *J. Solid State Chem.* **2014**, *220*, 118–123.
- [7] C.-Y. Yue, X.-W. Lei, R.-Q. Liu, H.-P. Zhang, X.-R. Zhai, W.-P. Li, M. Zhou, Z.-F. Zhao, Y.-X. Ma, Y.-D. Yang, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2411–2421.
- [8] L. Nie, Y. Zhang, W.-W. Xiong, T.-T. Lim, R. Xu, Q. Yan, Q. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 111–116.
- [9] X. Wang, T.-L. Sheng, S.-M. Hu, R.-B. Fu, X.-T. Wu, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 399–401.
- [10] K.-Z. Du, M.-L. Feng, L.-H. Li, B. Hu, Z.-J. Ma, P. Wang, J.-R. Li, Y.-L. Wang, G.-D. Zou, X.-Y. Huang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3926–3928.
- [11] K.-Y. Wang, L.-J. Zhou, M.-L. Feng, X.-Y. Huang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6689–6695.
- [12] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434.
- [13] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 264–275.
- [14] A. V. Powell, R. J. E. Lees, A. M. Chippindale, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4261–4267.
- [15] A. Puls, M. Schäfer, C. Näther, W. Bensch, A. V. Powell, S. Boissière, A. M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1171–1181.
- [16] P. Vaqueiro, D. P. Darlow, A. V. Powell, A. M. Chippindale, *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 601–605.
- [17] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1992**, *6*, 1446–1450.
- [18] R. Kiebach, A. Griebe, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 541–547.
- [19] B. Seidlhofer, V. Spetzler, E. Quiroga-Gonzalez, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1295–1303.
- [20] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 715–720.
- [21] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 457–466.
- [22] M. Schäfer, D. Kurowski, A. Pfitzner, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, m183–m185.
- [23] H. Lühmann, Z. Rejai, K. Möller, P. Leisner, M.-E. Ordolff, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1687–1695.
- [24] W. Bensch, M. Schur, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 405–409.
- [25] H.-O. Stephan, M. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6050–6057.

- [26] E. Quiroga-Gonzalez, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1312–1318.
- [27] M. Schäfer, R. Stähler, W.-R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1816–1822.
- [28] A. V. Powell, R. J. E. Lees, A. M. Chippindale, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1000–1006.
- [29] a) A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2006**, m1045–m1047; b) R. J. E. Lees, A. V. Powell, A. M. Chippindale, *Acta Crystallogr.* **2005**, *C61*, m516–m518.
- [30] K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, J.-H. Park, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2510–2515.
- [31] B. Seidlhofer, N. Pienack, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 937–975.
- [32] B. Seidlhofer, *Dissertation 2012*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [33] G. Markl, M. Marks, *Mineralien und Gesteine. Mineralogie - Petrologie - Geochemie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [34] E. Klaussohn, *Dissertation 1855*, Universität Dorpat.
- [35] J. J. Berzelius, *Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften* **1827**, *6*, 184–192.
- [36] Y. Moëlo, E. Makovicky, N. N. Mozgova, J. L. Jambor, N. Cook, A. Pring, W. Paar, E. H. Nickel, S. Graeser, S. Karup-Møller et al., *Eur.J.Mineral.* **2008**, *20*, 7–62.
- [37] P. Korbel, M. Novak, W. Horwath, *Mineralien-Enzyklopädie*, Dörfler Verlag GmbH, Eggolsheim, **2002**.
- [38] B. Planer-Friedrich, A. C. Scheinost, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 6855–6863.
- [39] A. Grund, A. Preisinger, *Acta Cryst* **1950**, 363–366.
- [40] C. F. Rammelsberg **1841**, *52*, 207.
- [41] W. Müller, *Poggendorffs Ann.* **1866**, 404–432.
- [42] B. Unger, *Arch. Pharm.* **1871**, 193–217.
- [43] V. Stanek, *Z. Anorg. Chem.* **1898**, 117–125.
- [44] I. Pouget, *Ann. Chim. Phys.* **1899**, *7*, 508–571.
- [45] A. Ditte, *Ann. Chim. Phys.* **1908**, *8*, 229–276.
- [46] W. C. Röntgen, *Science* **1896**, *59*, 227–231.
- [47] M. von Laue, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1917**, 8–20.
- [48] W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond.* **1913**, *A89*, 248–277.
- [49] a) H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1972**, *27b*, 735–739; b) H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 220–230; c) H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 211–219; d) H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 67–80; e) G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 183–187; f) G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 98–102; g) G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441, 93–97.
- [50] J. B. Parise, *Science* **1991**, *251*, 293–294.
- [51] J. B. Parise, *J. Chem. Soc.* **1990**, 1553–1554.
- [52] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 385–389.
- [53] Y. Ko, K. Tan, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 493–496.
- [54] V. Spetzler, R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2398–2404.
- [55] R. Kiebach, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1314–1319.

- [56] L. Engelke, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2936–2941.
- [57] W. Bensch, M. Schur, *Z. Kristallogr.* **1997**, 305–307.
- [58] H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2000**, 131, 721–726.
- [59] a) M. Schur, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 310–314; b) H. Rijnberk, C. Näther, M. Schur, I. Jeß, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **1998**, 920–923.
- [60] A. Puls, C. Näther, R. Kiebach, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 1085–1097.
- [61] M. Zhang, T. L. Sheng, X. H. Huang, R. B. Fu, X. Wang, S. M. Hu, S. C. Xiang, X. T. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1606–1612.
- [62] R. Kiebach, C. Näther, C. Peter Sebastian, B. D. Mosel, R. Pöttgen, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 3082–3086.
- [63] R. J. E. Lees, A. V. Powell, D. J. Watkin, A. M. Chippindale, *Acta Crystallogr.* **2007**, C63, m27–m29.
- [64] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 1149–1160.
- [65] M. Schäfer, C. Näther, N. Lehnert, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2914–2921.
- [66] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *Chem. Commun.* **2001**, 477–478.
- [67] H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 12226–12227.
- [68] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 79–84.
- [69] L. Engelke, R. Stähler, M. Schur, C. Näther, W. Bensch, R. Pöttgen, Möller M. H., *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 869–876.
- [70] A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1239–1243.
- [71] K.-Y. Wang, M.-L. Feng, L.-J. Zhou, J.-R. Li, X.-H. Qi, X.-Y. Huang, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 14960–14963.
- [72] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835–1840.
- [73] M. Schäfer, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2004**, 135, 461–470.
- [74] J. Lichte, H. Lühmann, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2021–2026.
- [75] R. Stähler, W. Bensch, *Dalton Trans.* **2001**, 2518–2522.
- [76] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073–3078.
- [77] M. Schäfer, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1135–1139.
- [78] M. Schäfer, D. Kurowski, A. Pfitzner, C. Näther, Z. Rejai, K. Möller, N. Ziegler, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3726–3731.
- [79] R. Kiebach, W. Bensch, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 532–538.
- [80] C.-Y. Yue, X.-W. Lei, H.-P. Zang, X.-R. Zhai, L.-J. Feng, Z.-F. Zhao, J.-Q. Zhao, X.-Y. Liu, *CrystEngComm* **2014**, 16, 3424–3430.
- [81] R. J. E. Lees, A. V. Powell, A. M. Chippindale, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, 68, 1215–1219.
- [82] R. Stähler, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1657–1662.
- [83] R. Kiebach, F. Studt, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2553–2556.
- [84] X. Liu, J. Zhou, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 1286–1289.
- [85] M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1–7.
- [86] D.-X. Jia, Y. Zhang, J. Dai, Q.-Y. Zhu, X.-M. Gu, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 2477–2483.
- [87] P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, A. V. Powell, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7963–7965.

- [88] R. J. E. Lees, A. V. Powell, A. M. Chippindale, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1941–1948.
- [89] L. Engelke, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2003**, *E59*, m378–m380.
- [90] J. Zhou, G.-Q. Bian, Y. Zhang, J. Dai, N. Cheng, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2701–2705.
- [91] Z. Rejai, H. Lühmann, C. Näther, R. K. Kremer, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1651–1657.
- [92] Y. Liu, J. Lu, F. Wang, Y. Shen, C. Tang, Y. Zhang, D. Jia, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 2334–2346.
- [93] B. Seidlhofer, V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2012**, *187*, 269–275.
- [94] R. Kiebach, R. Warratz, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 988–994.
- [95] H. Lühmann, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1007–1012.
- [96] a) M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron* **1998**, *18*, 101–107; b) P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, A. V. Powell, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2839–2845; c) K. Möller, C. Näther, A. Bannwarth, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2635–2640.
- [97] A. V. Powell, S. Boissière, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4192–4195.
- [98] V. Spetzler, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 142–148.
- [99] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5805–5812.
- [100] A. V. Powell, R. Paniagua, P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1220–1224.
- [101] A. V. Powell, J. Thun, A. M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3414–3419.
- [102] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3541–3549.
- [103] D.-N. Kong, Z.-L. Xie, M.-L. Feng, D. Ye, K.-Z. Du, J.-R. Li, X.-Y. Huang, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1364–1372.
- [104] W. Tang, C. Tang, F. Wang, R. Chen, Y. Zhang, D. Jia, *J. Solid State Chem.* **2013**, *199*, 287–294.
- [105] Gang, G. Baiyin, M.-H., X.-J. Wang, J.-R.-G. Naren, X.-Q. Xu, W.-Y. Bai, D.-L. Siqin, *Wuji Huaxue Xuebao* **2013**, *29*, 979–984.
- [106] X. Wang, A. J. Jacobson, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1998**, *140*, 387–395.
- [107] D. Jia, Q. Zhao, Y. Zhang, J. Dai, J. Zuo, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8861–8867.
- [108] W. Tang, R. Chen, J. Zhao, W. Jiang, Y. Zhang, D. Jia, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5021–5026.
- [109] J. Zhou, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *315*, 112–134.
- [110] J. Lichte, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 108–113.
- [111] J. Zhou, X.-H. Yin, F. Zhang, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4806–4809.
- [112] J. Zhou, F. Hu, L. An, X. Liu, C.-y. Meng, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11760.
- [113] M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron* **1998**, *18*, 101–107.
- [114] H. Rijnberk, M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Kristallogr.* **1999**, *Suppl. 16*.
- [115] M. Schur, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2000**, 1107–1108.
- [116] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2001**, *C57*, 26–27.

- [117] R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, m537–m538.
- [118] D.-X. Jia, Y. Zhang, J. Dai, Q.-Y. Zhu, X.-M. Gu, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 2477–2483.
- [119] L. Engelke, C. Näther, P. Leisner, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2959–2965.
- [120] M. Schäfer, L. Engelke, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1912–1918.
- [121] N. Herzberg, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2013**, 68b, 605–610.
- [122] J. Lichte, H. Lühmann, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2021–2026.
- [123] M.-F. Wang, C.-Y. Yue, Z.-D. Yuan, X.-W. Lei, *Acta Crystallogr.* **2013**, C69, 855–858.
- [124] D.-X. Jia, Q.-Y. Zhu, J. Dai, W. Lu, W.-J. Guo, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 819–821.
- [125] D.-X. Jia, J. Deng, Q.-X. Zhao, Y. Zhang, *J. Mol. Struct.* **2007**, 833, 114–120.
- [126] J.-j. Liang, J. Zhao, Q.-y. Jin, D.-X. Jia, Y. Zhang, J.-s. Gu, *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, 40, 975–980.
- [127] L. Zhu, X. Liu, J. Zhou, L. Yang, R. Zhao, Y. Hui, S. Tang, *J. Clust. Sci.* **2015**, 26, 1333–1341.
- [128] Y.-L. Pan, J.-F. Chen, J. Wang, Y. Zhang, D.-X. Jia, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 1569–1571.
- [129] J. Zhou, L. An, F. Hu, X. Liu, R. Zhao, J. Lin, *CrystEngComm* **2012**, 14, 5544–5551.
- [130] D. Ye, M.-L. Feng, K.-Z. Du, X.-Y. Huang, *Chinese J. Struct. Chem.* **2012**, 31, 783–790.
- [131] J. Zhou, X. Liu, F. Hu, *Z. Naturforsch.* **2013**, 68b, 133–137.
- [132] R. Stähler, Mosel, B-D: Eckert, H, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4671–4673.
- [133] N. Herzberg, C. Näther, W. Bensch, *Z. Kristallogr.* **2012**, 227, 552–556.
- [134] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214–234.
- [135] R. Stähler, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **2002**, 58, m537–m538.
- [136] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 68, 351–356.
- [137] a) Y. Lin, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7913–7915; b) J.-R. Li, Z.-L. Xie, X.-W. He, L.-H. Li, X.-Y. Huang, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11597–11601.
- [138] a) S. Santner, J. Heine, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 886–904; b) W.-W. Xiong, G. Zhang, Q. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, 1, 292–301.
- [139] C. Pompe, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 296–300.
- [140] C. Ruiz-Pérez, P. A. Lorenzo Luis, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 336, 131–136.
- [141] K. Brandenburg, *Diamond*, Crystal Impact, H. Putz & K. Brandenburg GbR, Bonn, **2014**.
- [142] Stoe & Cie, *WinXPow*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
- [143] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
- [144] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, C71, 3–8.
- [145] Stoe & Cie, *X-AREA*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2008**.
- [146] Stoe & Cie, *X-RED32*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2008**.
- [147] A. L. Spek, *PLATON. A multipurpose crystallographic tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2000**.

- [148] *Netzsch*, Netzsch TA Windows Software, Selb, **2001**.
- [149] S. P. Westrip, *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 920–925.
- [150] a) A. Grirrane, A. Pastor, E. Álvarez, C. Mealli, A. Ienco, P. Rosa, F. Montilla, A. Galindo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 707–717; b) C. Mantel, H. Chen, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, J. Pécaut, M.-N. Collomb, C. Duboc, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 541–546; c) H. Oshio, H. Spiering, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1143–1150.
- [151] A. Kromm, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2948–2953.
- [152] C. Anderer, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *46*, 335–339.
- [153] J. Zhou, X.-F. Tan, X. Liu, M. Qing, R.-Q. Zhao, Q. Tang, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16430–16438.
- [154] C.-Y. Yue, X.-W. Lei, R.-Q. Liu, H.-P. Zhang, X.-R. Zhai, W.-P. Li, M. Zhou, Z.-F. Zhao, Y.-X. Ma, Y.-D. Yang, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2411–2421.