

**Synthese, Struktur und Eigenschaften von multinären
Chalkogenidometallaten**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Eugen Ruzin

aus Odessa

Marburg/Lahn 2007

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2003 bis Oktober 2007 unter der Leitung von Frau Prof. Dr. S. Dehnen am Institut für anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) und am Fachbereich Chemie der Phillips-Universität Marburg.

1. Gutachter:	Prof. Dr. S. Dehnen
2. Gutachter:	Prof. Dr. J. Sundermeyer
Tag der mündlichen Prüfung:	12.11.2007

für Regina

“In marked contrast with the selenide analogues, the tellurides were found to be significantly air sensitive.”

“Mesostructured tellurides have been investigated less, because the precursor anions $[\text{MTe}_4]^{4-}$, $[\text{M}_2\text{Te}_6]^{4-}$, and $[\text{M}_4\text{Te}_{10}]^{4-}$ (M = Ge, Sn) are more difficult to prepare and handle.”

*Mercouri G. Kanatzidis, **Beyond Silica: Nonoxidic Mesostructured Materials.***

Adv. Mater. **2007**, *19*, 1165–1181

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	<i>Verbindungen mit Polyanionen.....</i>	<i>1</i>
1.2	<i>Zeolithe und zeolithartige Materialien.....</i>	<i>2</i>
1.3	<i>Verbindungen mit M/14/16 Substrukturen.....</i>	<i>5</i>
1.4	<i>Supertetraedermoleküle des P1- und T3-Typs.....</i>	<i>6</i>
2	Aufgabenstellung.....	8
3	Ergebnisse und Diskussion.....	9
3.1	<i>Synthese und Charakterisierung von ortho-Chalkogenidostannatsalzen.....</i>	<i>9</i>
3.1.1	<i>Synthesemethoden zur Darstellung neuer ortho-Chalkogenidostannatsalze.....</i>	<i>9</i>
3.1.2	<i>Struktur neuer ortho-Chalkogenidostannatsalzen.....</i>	<i>13</i>
3.1.2.1	<i>[K₄(H₂O)_{0.5}][SnTe₄] (1), [Rb₄(H₂O)₂][SnTe₄] (2) und [Cs₄(H₂O)₂][SnTe₄] (3).....</i>	<i>13</i>
3.1.2.2	<i>[K₄(H₂O)₄][SnSe₄] (4), [Rb₄(H₂O)₄][SnSe₄] (5) und [Cs₄(H₂O)₃][SnSe₄] (6).....</i>	<i>16</i>
3.1.2.3	<i>[K₄(H₂O)₄][SnS₄] (7), [Rb₄(H₂O)₄][SnS₄] (8) und [Cs₄(H₂O)₃][SnS₄] (9).....</i>	<i>19</i>
3.1.2.4	<i>[Ba₂(H₂O)₅][SnSe₄] (10), [Ba₂(H₂O)₁₁][SnS₄] (11), [Sr₂(H₂O)₁₂][SnSe₄] (12) und [Sr₂(H₂O)₁₄][SnTe₄] (13).....</i>	<i>23</i>
3.1.2.5	<i>[Rb₂Ba(H₂O)₁₁][SnTe₄] (14).....</i>	<i>27</i>
3.1.2.6	<i>Zusammenfassende Betrachtung der Kristallstrukturen der Hydrate von ortho- Chalkogenidostannatsalzen.....</i>	<i>29</i>
3.1.2.7	<i>[Na₄(en)₄][SnSe₄] (15) und [Na₄(en)₄][SnTe₄] (16).....</i>	<i>30</i>
3.1.2.8	<i>K₄[SnSe₂Te₂] (17).....</i>	<i>33</i>
3.2	<i>Reaktionsverhalten von ortho-Chalkogenidostannatsalzen gegenüber Hauptgruppenelementkationen, en, sterisch anspruchsvollen Kationen und Sauerstoff.....</i>	<i>36</i>
3.2.1	<i>Reaktionsverhalten gegenüber Hauptgruppenelementkationen: [K₄(H₂O)₅][Sn₂Se₆] (18), [K₄(H₂O)₅][Sn₂Te₆] (19) [Rb₄(H₂O)₄][Sn₂Te₆] (20) und [Ba₂(MeOH)₃(H₂O)₅][Sn₂Se₆] (21).....</i>	<i>36</i>
3.2.2	<i>Reaktionsverhalten gegenüber en: [K₄(H₂O)(en)][SnTe₄] (22), [Rb₄(H₂O)_{0.67}(en)_{0.33}][SnTe₄] (23) und [Cs₄(H₂O)_{0.5}(en)_{0.5}][SnTe₄] (24).....</i>	<i>41</i>
3.2.3	<i>Reaktionsverhalten gegenüber sterisch anspruchsvollen Kationen.....</i>	<i>44</i>

Inhaltsverzeichnis

3.2.3.1	1,4-Diethyl-1,4-diazoniabicyclo-[2.2.2]octan-diiodid (25).....	46
3.2.3.2	[K ₂ (N-Ethyl-Dabco) ₂][Sn ₂ Te ₆] (26), [K ₂ (MeOH) ₆ (PPh ₄) ₂][Sn ₂ Te ₆] (27), [K ₂ (MeOH) ₃ (H ₂ O) ₂ (PPh ₄) ₂][Sn ₂ Se ₂ Te ₄] (28).....	48
3.2.3.3	[N,N'-Diethyl-Dabco] ₂ [Sn ₂ Se ₆] · 2MeOH (29), [N,N'-Diethyl-Dabco] ₂ [Sn ₂ Te ₆] (30), [N-Methyl-Dabco] ₄ [Sn ₂ Te ₆] · MeOH (31), [N-Ethyl-Dabco] ₄ [Sn ₂ Te ₆] · MeOH (32), [HMEDA] ₂ [Sn ₂ Te ₆] (33), [FcNH ₂ NMe ₃] ₄ [Sn ₂ Te ₆] (34) und [Mn(en) ₃] ₂ [Sn ₂ Te ₆] · 4H ₂ O (35).....	55
3.2.3.4	[AsPh ₄][TePh(H ₂ O) _{0.5}] (38).....	67
3.2.4	Reaktionsverhalten gegenüber O ₂	69
3.2.3.1	Rb ₂ Se ₅ (1*) und A ₂ Te ₃ , A = K, Rb, Cs (3*-5*).....	69
3.2.3.2	[PPh ₄] ₂ [Sn(Se ₄) ₃] (8*) und [K ₂ (en) ₃]Te ₂ (36).....	70
3.3	<i>Reaktionsverhalten von ortho-Chalkogenidostannatsalzen gegenüber Übergangsmetallsalzen</i>	75
3.3.1	Synthese und Struktur von [M ₄ (μ ₄ -Te)(SnTe ₄) ₄] ¹⁰⁻ (M = Mn, Zn, Cd, Hg) (41-46).....	75
3.3.2	Synthese und Struktur von [Rb ₁₀ (H ₂ O) _{14.5}][Zn ₄ (μ ₄ -Se)(SnSe ₄) ₄] (39) und [Ba ₅ (H ₂ O) ₃₂][Zn ₅ Sn(μ ₃ -Se) ₄ (SnSe ₄) ₄] (40).....	78
3.3.3	Synthese und Struktur von [Na ₁₀ (H ₂ O) ₃₄][Mn ₄ (μ ₄ -Se)(SnSe ₄) ₄] (47).....	83
3.3.4	Synthese und Struktur von [Cs ₁₀ (H ₂ O) ₁₅][Mn ₄ (μ ₄ -S)(SnS ₄) ₄] (48).....	89
3.3.5	Synthese und Struktur von [K ₁₀ (H ₂ O) ₁₆][Zn ₄ (μ ₄ -Se)(SnSe ₃ Te) ₄] (49) und [K _x Rb _{10-x} (H ₂ O) _n][Cd ₄ Sn ₄ Se _x Te _{17-y}] (50).....	92
3.3.6	Synthese und Struktur von [Cs ₆ (H ₂ O) ₄][Hg ₄ (μ ₄ -Te)(SnTe ₄) ₃] (53).....	96
3.3.7	Synthese und Struktur von: A ₂ [MSnTe ₄], (A = K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , NMe ₄ ⁺ ; M = Mn, Hg) (9*-12* , 51 , 52).....	101
3.3.7.1	Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von 12*	105
3.3.7.2	Leitfähigkeitsuntersuchung an 12*	107
3.4	<i>Aminothermalysen – ein weiterer Zugang zu ternären ortho-Chalkogenostannaten und -germanaten</i>	111
3.5	<i>NMR-spektroskopischen Untersuchungen</i>	116
3.5.1	NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen 1-16	116
3.5.2	NMR-spektroskopischen Untersuchungen von 27	117
3.5.3	NMR-spektroskopischen Untersuchungen von 17	117
3.5.4	NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer 3:1-Mischung aus 1 und 4	122
3.5.5	NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer 1:1-Mischung aus 1 und K ₂ Se.....	126

Inhaltsverzeichnis

3.5.6	NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer 1:1-Mischung aus 1 und 7	129
3.5.7	NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer 1:1-Mischung aus 4 und 7	132
3.5.8	Gemeinsame Trends im NMR-spektroskopischen Verhalten bei den Se-Te-, S-Te- und S-Se-Mischungen.....	134
3.5.9	Lösungsmittelleffekte: Vergleich wässriger und <i>en</i> -Lösungen.....	144
3.5.10	Lösungsmittelleffekte: Vergleich wässriger und methanolischer Lösungen.....	146
3.5.11	NMR-spektroskopischen Untersuchungen von den Reaktionslösung von 4 mit Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O.....	148
3.6	<i>UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen</i>	152
3.6.1	Einfluss von E, A ⁺ (EA ²⁺) und Lösungsmittel.....	152
3.6.2	Einfluss des (unterschiedlichen) Einbaus von M ²⁺	154
3.6.3	Einfluss unterschiedlicher Clustertypen.....	155
3.6.4	Einfluss verschiedener M und E in multinären Chalkogenidometallaten.....	156
4	Zusammenfassung	160
5	Kristallstrukturuntersuchungen	162
5.1	<i>Vorgehensweise bei der Datensammlung und Verfeinerung</i>	162
5.2	<i>Kristallographische Daten und Tabellen</i>	164
5.2.1	[K ₄ (H ₂ O) _{0.5}][SnTe ₄] (1).....	164
5.2.2	[Rb ₄ (H ₂ O) ₂][SnTe ₄] (2).....	166
5.2.3	[Cs ₄ (H ₂ O) ₂][SnTe ₄] (3).....	168
5.2.4	[K ₄ (H ₂ O) ₄][SnSe ₄] (4).....	170
5.2.5	[Rb ₄ (H ₂ O) ₄][SnSe ₄] (5).....	172
5.2.6	[Cs ₄ (H ₂ O) ₃][SnSe ₄] (6).....	174
5.2.7	[K ₄ (H ₂ O) ₄][SnS ₄] (7).....	176
5.2.8	[Rb ₄ (H ₂ O) ₄][SnS ₄] (8).....	178
5.2.9	[Cs ₄ (H ₂ O) ₃][SnS ₄] (9).....	180
5.2.10	[Ba ₂ (H ₂ O) ₅][SnSe ₄] (10).....	182
5.2.11	[Ba ₂ (H ₂ O) ₁₁][SnS ₄] (11).....	184
5.2.12	[Sr ₂ (H ₂ O) ₁₂][SnSe ₄] (12).....	186
5.2.13	[Sr ₂ (H ₂ O) ₁₄][SnTe ₄] (13).....	188
5.2.14	[Rb ₂ Ba(H ₂ O) ₁₁][SnTe ₄] (14).....	190
5.2.15	[Na ₄ (<i>en</i>) ₄][SnSe ₄] (15).....	192
5.2.16	[Na ₄ (<i>en</i>) ₄][SnTe ₄] (16).....	194
5.2.17	K ₄ [SnSe ₂ Te ₂] (17).....	197

Inhaltsverzeichnis

5.2.18	$[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (18).....	199
5.2.19	$[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (19).....	201
5.2.20	$[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (20).....	203
5.2.21	$[\text{Ba}_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (21).....	205
5.2.22	$[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})(en)][\text{SnTe}_4]$ (22).....	207
5.2.23	$[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.67}(en)_{0.33}][\text{SnTe}_4]$ (23).....	209
5.2.24	$[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(en)_{0.5}][\text{SnTe}_4]$ (24).....	212
5.2.25	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{I}_2$ (25).....	215
5.2.26	$[\text{K}_2(\text{N-Ethyl-Dabco})_2][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (26).....	217
5.2.27	$[\text{K}_2(\text{MeOH})_6(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (27).....	219
5.2.28	$[\text{K}_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Se}_2\text{Te}_4]$ (28).....	222
5.2.29	$[\text{N,N}'\text{-Diethyl-Dabco}]_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6] \cdot 2\text{MeOH}$ (29).....	225
5.2.30	$[\text{N,N}'\text{-Diethyl-Dabco}]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (30).....	228
5.2.31	$[\text{N-Methyl-Dabco}]_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6] \cdot \text{MeOH}$ (31).....	231
5.2.32	$[\text{N-Ethyl-Dabco}]_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6] \cdot \text{MeOH}$ (32).....	235
5.2.33	$[\text{HMEDA}]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (33).....	239
5.2.34	$[\text{FcNH}_2\text{NMe}_3]_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (34).....	241
5.2.35	$[\text{Mn}(en)_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (35).....	244
5.2.36	$[\text{K}_2(en)_3]\text{Te}_2$ (36).....	247
5.2.37	$[\text{AsPh}_4]_2[\text{Te}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (37).....	249
5.2.38	$[\text{AsPh}_4][\text{TePh}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]$ (38).....	253
5.2.39	$[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14.5}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ (39).....	257
5.2.40	$[\text{Ba}_5(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Zn}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-Se})_4(\text{SnSe}_4)_4]$ (40).....	262
5.2.41	$[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (41).....	267
5.2.42	$[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (42).....	269
5.2.43	$[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (43).....	271
5.2.44	$[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (44).....	273
5.2.45	$[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (45).....	275
5.2.46	$[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (46).....	277
5.2.47	$[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{34}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ (47).....	279
5.2.48	$[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]$ (48).....	285
5.2.49	$[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_3\text{Te})_4]$ (49).....	288
5.2.51	$\text{Rb}_2[\text{HgSnTe}_4]$ (51).....	290
5.2.52	$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MnSnTe}_4]$ (52).....	292

5.2.53	[Cs ₆ (H ₂ O) ₄][Hg ₄ (μ ₄ -Te)(SnTe ₄) ₃] (53).....	294
5.2.54	[{Mn(tepa)} ₂ (μ ₂ -Sn ₂ Te ₆)] (54).....	296
5.2.55	[{Mn(tepa)} ₂ (μ ₂ -Ge ₂ Se ₆)] (55).....	299
6	Experimenteller Teil	302
6.1	Darstellung von [A ₄ (H ₂ O) _n][SnE ₄] (A = K, Rb, Cs; n = 0.5..4; E = Te, Se, S) (1-9)..	302
6.2	Darstellung von [Ba ₂ (H ₂ O) ₅][SnSe ₄] (10).....	302
6.3	Darstellung von [Ba ₂ (H ₂ O) ₁₁][SnS ₄] (11), [Sr ₂ (H ₂ O) ₁₂][SnSe ₄] (12), [Sr ₂ (H ₂ O) ₁₄][SnTe ₄] (13).....	303
6.4	Darstellung von [Rb ₂ Ba(H ₂ O) ₁₁][SnTe ₄] (14).....	303
6.5	Darstellung von [Na ₄ (en) ₄][SnSe ₄] (15) und [Na ₄ (en) ₄][SnTe ₄] (16).....	303
6.6	Darstellung von K ₄ [SnSe ₂ Te ₂] (17).....	304
6.7	Darstellung von [K ₄ (H ₂ O) ₅][Sn ₂ Se ₆] (18), [K ₄ (H ₂ O) ₅][Sn ₂ Te ₆] (19), [Rb ₄ (H ₂ O) ₄][Sn ₂ Te ₆] (20), [Ba ₂ (MeOH) ₃ (H ₂ O) ₅][Sn ₂ Se ₆] (21).....	304
6.8	Darstellung von [K ₄ (H ₂ O)(en)][SnTe ₄] (22), [Rb ₄ (H ₂ O) _{0.66} (en) _{0.33}][SnTe ₄] (23) und [Cs ₄ (H ₂ O) _{0.5} (en) _{0.5}][SnTe ₄] (24).....	305
6.9	Darstellung von Diethyl-1,4-diazoniabicyclo-[2.2.2]octan-diiodid C ₁₀ H ₂₂ N ₂ I ₂ (25).....	305
6.10	Darstellung von [K ₂ (N-Ethyl-Dabco) ₂][Sn ₂ Te ₆] (26).....	305
6.11	Darstellung von [K ₂ (MeOH) ₆ (PPh ₄) ₂][Sn ₂ Te ₆] (27) und [K ₂ (MeOH) ₃ (H ₂ O) ₂ (PPh ₄) ₂][Sn ₂ Se ₂ Te ₄] (28).....	305
6.12	Darstellung von [N,N'-Diethyl-Dabco] ₂ [Sn ₂ Se ₆]·2MeOH (29).....	306
6.13	Darstellung von [N,N'-Diethyl-Dabco] ₂ [Sn ₂ Te ₆] (30).....	306
6.14	Darstellung von [N-Methyl-Dabco] ₄ [Sn ₂ Te ₆]·MeOH (31).....	306
6.15	Darstellung von [N-Ethyl-Dabco] ₄ [Sn ₂ Te ₆]·MeOH (32).....	306
6.16	Darstellung von [HMEDA] ₂ [Sn ₂ Te ₆] (33).....	306
6.17	Darstellung von [FcNH ₂ NMe ₃] ₄ [Sn ₂ Te ₆] (34).....	307
6.18	Darstellung von [Mn(en) ₃] ₂ [Sn ₂ Te ₆]·4H ₂ O (35).....	307
6.19	Darstellung von [K ₂ (en) ₃]Te ₂ (36).....	307
6.20	Darstellung von [AsPh ₄] ₂ [Te ₄ (H ₂ O) ₂] (37).....	307
6.21	Darstellung von [AsPh ₄][TePh]·0.5H ₂ O (38).....	308
6.22	Darstellung von [Rb ₁₀ (H ₂ O) _{14.5}][Zn ₄ (μ ₄ -Se)(SnSe ₄) ₄] (39).....	308
6.23	Darstellung von [Ba ₅ (H ₂ O) ₃₂][Zn ₅ Sn(μ ₃ -Se) ₄ (SnSe ₄) ₄] (40).....	308

Inhaltsverzeichnis

6.24	Darstellung von $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (M = Mn (41), Zn (42), Cd (44), Hg (46)) und $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (M = Zn (43), Cd(45)).....	308
6.25	Darstellung von $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{34}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ (47).....	309
6.26	Darstellung von $[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]$ (48).....	309
6.27	Darstellung von $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_3\text{Te})_4]$ (49).....	309
6.28	Darstellung von $[\text{K}_x\text{Rb}_{10-x}(\text{H}_2\text{O})_y][\text{Cd}_4\text{Sn}_4\text{Se}_z\text{Te}_{17-z}]$ (50).....	309
6.29	Darstellung von $\text{Rb}_2[\text{HgSnTe}_4]$ (51).....	310
6.30	Darstellung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{MnSnTe}_4]$ (52).....	310
6.31	Darstellung von $[\text{Cs}_6(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_3]$ (53).....	310
6.32	Darstellung von $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Te}_6)]$ (54) und $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Ge}_2\text{Se}_6)]$ (55).....	311
7	Anhang	312
7.1	<i>Nummerierung der Verbindungen</i>	312
7.1.1	Neu synthetisierte Verbindungen.....	312
7.1.2	Abgekürzt zitierte, bekannte Verbindungen.....	313
7.2	<i>Verwendete Abkürzungen</i>	314
7.3	<i>Literaturverzeichnis</i>	315
7.4	<i>Lebenslauf</i>	320
7.5	<i>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</i>	321
7.5.1	Publikationsliste.....	321
7.5.2	Konferenzbeiträge.....	322
7.6	<i>Danksagung</i>	323

1 Einleitung

1.1 Verbindungen mit Polyanionen

Bei der Kombination der links im Periodensystem stehenden Alkalimetalle A^I und Erdalkalimetalle EA^{II} mit rechts stehenden Elementen E (III.-VI Hauptgruppe) ergeben sich vielfach Halbleiter A_mE_n und EA_kE_l mit Strukturen, die einen heteropolaren Aufbau der Verbindungen im Sinne von $(A^+)_m[E_n]^{m-}$ und $(EA^{2+})_k[E_l]^{2k-}$ nahe legen. Demgemäß verhalten sich etwa Elementatome E in Verbindungen der Zusammensetzung A^IE strukturell so, als wären sie durch Aufnahme eines Alkalimetalleglektrons in Anionen E^- übergegangen, die über persistente kovalente Bindungen zu Polyanionen $[E_n]^{(1/n)-}$ verknüpft werden, und zeigen Bindungscharakteristika wie isoelektronische neutrale Hauptgruppenelementatome. Die Übereinstimmung kann zu einer engen topologischen Verwandtschaft führen (z.B. $[Si_4]^{4-}$ und P_4), oder nur in der entsprechenden Bindigkeit bestehen, während die Struktur Atomverbandes von neutralen Vorbildern abweicht. Falls es sich bei E um ein Metall- bzw. Halbmetall handelt bezeichnet man diese intermetallische Verbindungen mit stark heteropolaren Bindungsanteilen zwischen den Legierungspartnern und polyanionischen Teilstrukturen als *Zintl-Phasen*.^[1] Neben *binären* Zintl-Phasen wie z.B. Ca_2Si oder $NaTe$ sind auch *ternäre* Zintl-Phasen bekannt, die neben elektropositiven Alkali- bzw. Erdalkalimetallen gleichzeitig zwei verschiedene elektronegativere Partner enthalten. Letztere bilden komplexe Anionen miteinander, in denen sich durch formale Ladungsaufspaltung ebenfalls Pseudoelemente mit entsprechender Bindungssituation zuordnen lassen. So kommt es zur Ausbildung von Strukturen, die z.B. zu kleinsten binären Verbindungen oder Anionen isostrukturell sind (z.B. $[SnP_3]^{5-}$ und $[CO_3]^{2-}$) oder es bilden sich wiederum ungewöhnliche Aggregate ohne klassisches Pendant aus, wie z. B. $[SiAs_4]^{8-}$ in $Ba_4[SiAs_4]$, oder die seit vielen Jahren untersuchten Chalkogenidotetrelate^[2], z. B. $[Te_3Sn-SnTe_3]^{6-}$ in $Cs_6[Sn_2Te_6]$ (Abbildung 1.1).

Nahezu alle Zintl-Phasen sind Halbleiter, sie weisen salzähnliche Sprödigkeit, stöchiometrische Zusammensetzung und Schmelzpunkte, die über denen der Metallkomponenten liegen, auf.

1 Einleitung

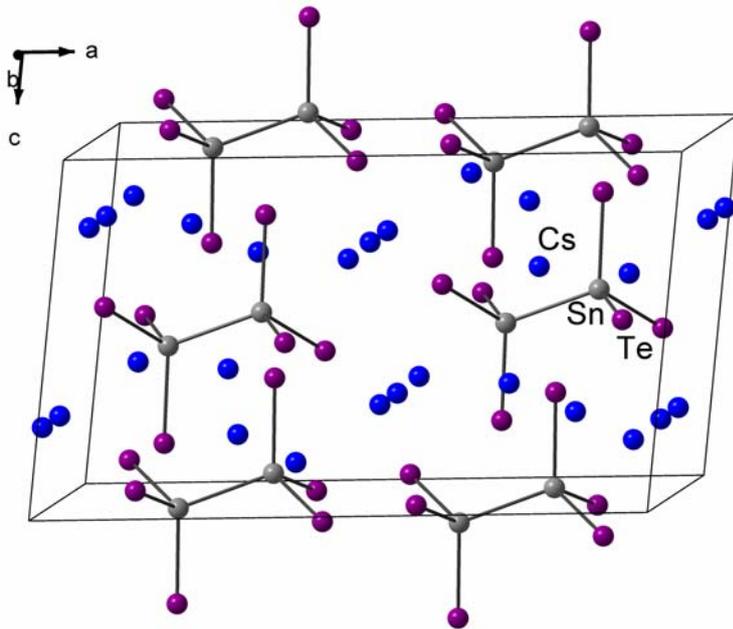
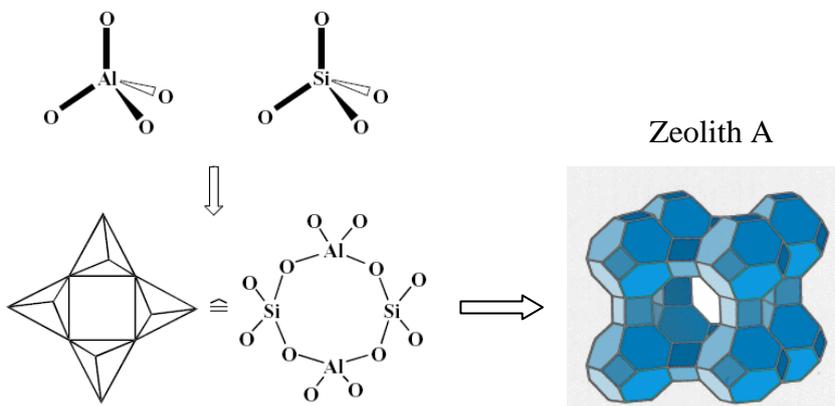


Abbildung 1.1. Ausschnitt aus der Kristallpackung der ternären Zintl-Phase $\text{Cs}_6[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$

1.2 Zeolithe und zeolithartige Materialien

Eine spezielle Form von ternären Polyanionen findet man in Zeolithen oder zeolithartigen Materialien. Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate, die in zahlreichen Modifikationen in der Natur vorkommen, aber auch synthetisch hergestellt werden können. Die Zusammensetzung dieser Stoffgruppe ist: $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ (n = Ladung von M , meist 1, 2). Mehr als 150 verschiedene Zeolithtypen sind synthetisiert worden, 48 natürlich vorkommende Zeolithe sind bekannt.^[3] Bei Zeolithen bilden $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - und $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Einheiten dreidimensionale Netzwerke aus eckenverknüpften Tetraedern. Durch Kombination sogenannter *Secondary Building Unit's* (SBU's), z. B. Ringen oder Käfigelementen entsteht ein Gerüst mit Hohlräumen und Kanalsystemen (Abbildung 1.2). In diese Poren mit Durchmesser von bis zu einigen Å können Ionen oder kleine Moleküle eingelagert werden.^[4]



1 Einleitung

Abbildung 1.2. Aufbauprinzip von Zeolithen am Beispiel eines Ringes aus primären TO_4 -Einheiten (T = tetraedrisch gebundenes Zentralatom) und weiterer Aggregation zum Zeolith A

Zeolithe haben vielfältige Anwendungsmöglichkeiten u. a. als Ionenaustauscher zur Wasserenthärtung, EDTA-Ersatzstoff, Molekularsieb, Trockenmittel und werden etwa zur großtechnischen Herstellung von Waschmitteln im Tonnenmaßstab benötigt. Zeolithe finden aber auch als industrielle Katalysatoren Verwendung und werden in Wärmespeicherheizungen verbaut.

Die Nachahmung natürlicher Stoffe begann Mitte des 19. Jahrhunderts mit der Synthese von Levyn, des ersten synthetischen Homologen des natürlichen Zeoliths,^[5] das sich aus einer Mischung dichter Phasen (Al_2O_3 und SiO_2) in alkalischem Medium bildet. Dabei wirken Alkaliionen und Wasser bei der Bildung der neuen Phase wie ein „Meißel“ (heute: Templat) auf die ursprünglich dichten Strukturen, wobei die Porosität der Struktur auf die nachfolgende Eliminierung von Wasser (durch Erhitzen) zurückgeht. Das Konzept wurde in der Folge durch Ersetzen der Alkali-Ionen durch organische Moleküle (hauptsächlich quartäre Ammoniumionen und Amine) weiterentwickelt.^[6]

Lange Zeit stellten Zeolithe die überwältigende Mehrheit der bekannten Verbindungen mit einer offenen Gerüststruktur dar. Im Jahr 1989 schlugen *Bedard et al.* die Erweiterung dieser Klasse um Metallsulfidverbindungen vor.^[7] Auch die Darstellungsweise (Solvothermalsynthese aus Metall, Schwefel und Amin) glich der der Zeolithe. In den 1990er Jahren hat sich für nicht-oxidische oder andere Metallatome als Si, Al enthaltende, verwandte Stoffe der Begriff *zeolithartige Materialien* etabliert.

Aus Sicht der Kristallchemie bieten Sulfide viele Vorteile: aus der höheren Polarisierbarkeit von Sulfiden folgt eine größere Flexibilität der T-S-T-Winkel zwischen den Tetraedern ($109\text{--}161^\circ$) verglichen mit den Oxiden ($140\text{--}145^\circ$), was zu einer größeren Gerüstflexibilität und einer besseren Passform zur Aufnahme der Template führt. Dies kann zur Folge haben, dass die ursprüngliche Anordnung der Tetraeder im dichten Ausgangsmaterial „gespeichert“ bleibt. Es kommt formal zu einer Perforation einer dichten Phase unter Entstehung von Hohlräumen, die je nach Größe und Ladung des Templats von Gruppen von eckenverknüpften Tetraedern umgeben sind.^[8]

Die interessanteste Eigenschaft zeolithartiger Festkörper ist die Kombination relativ kleiner Bandlücken (ca. $2\text{--}3\text{ eV}$ ^[9]) mit strukturellen Eigenschaften von Nanomaterialien. Diese Materialien sind den kolloidalen Nanopartikeln (klassischen "Quantenpunkten") jedoch zum Teil überlegen, da die Cluster („Dots“) und Fehlstellen („Antidots“) im Kristall anstelle einer Zufallsverteilung wie bei Kolloiden eine regelmäßige Anordnung zeigen. Dies begünstigt die

1 Einleitung

Untersuchung kollektiver physikalischer Phänomene, die den Wechselwirkungen zwischen einzelnen „Dots“ zugeschrieben werden (z.B. Energie- und Ladungstransfer, Excitonenaufspaltung), da der gleichmäßige Abstand zwischen den „Dots“ zu einer starken Kopplung führt. In den letzten Jahren konnten auch Materialien mit Selenidionen anstelle von Sulfidionen und mit unterschiedlichsten (Halb-)Metallatomen im Gerüst hergestellt werden (Abbildung 1.3), die naturgemäß noch kleinere Bandlücken aufweisen (1.5-2 eV).^[10]

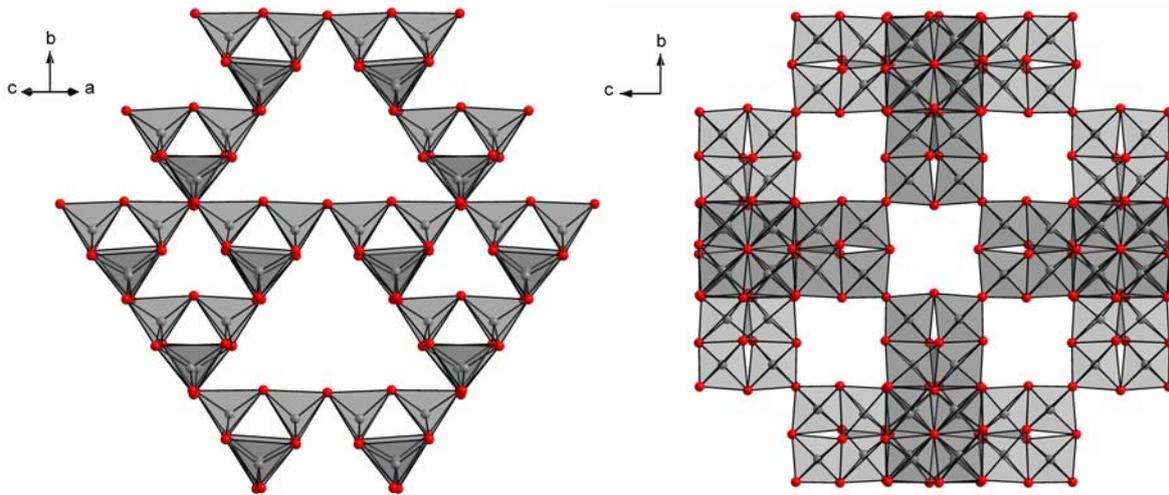


Abbildung 1.3. Ein Beispiel für ein selenidhaltiges Zeolithanalogon: zwei Ansichten des dreidimensionalen Netzwerks von $[\text{Ge}_2\text{In}_2\text{Se}_8]^{2-}$ ^[11]

Ternäre Metallchalkogenide können formal als Kombination von zwei binären Komponenten angesehen werden mit dem Ergebnis der Kombination der spezifischen optoelektronischen Eigenschaften. Ein Vergleich der Bandlücken von binären und ternären Chalkogeniden (Tabelle 1.1) illustriert dies.

1 Einleitung

Tabelle 1.1. Bandlücken einiger Chalkogenide elektronreicher Übergangsmetalle, Hauptgruppenelemente und Kombinationen von beiden.^[12]

binäre Phase	Bandlücke [eV]	ternäre Phase	Bandlücke [eV]
Cu ₂ S	1.1–1.3	CuInS ₂	1.5
Cu ₂ Se	0.9–1.1	CuInSe ₂	1.0
Ag ₂ S	0.8–1.0	CuIn ₂ Se ₄	1.4
Ag ₂ Se	0.2	Cu ₂ GeSe ₃	0.9
CdSe	1.7–2.3	Ag ₈ GeSe ₆	0.9
In ₂ S ₃	2.6	Ag ₈ SnSe ₆	0.8
In ₂ Se ₃	1.4	AgAsS ₂	2.0
GeSe ₂	2.5		
SnSe ₂	2.7		
As ₂ S ₃	2.6		

Betrachtet man binäre Polyanionen von Elementen der Gruppen 14 und 16, so sind $[E'E_4]^{4-}$ -Tetraeder die Basis aller Struktur motive. Unter Chalkogenidabspaltung können diese wie die homologen Silikate zu größeren Aggregaten kondensieren. anders als bei den Silikaten kann es hier jedoch neben den Ecken- auch zur Kantenverknüpfung der Tetraeder kommen, was die Strukturvielfalt dieser Substanzen und deren Folgeprodukten erweitert.

1.3 Verbindungen mit M/E'/16 Substrukturen

Anstelle solvothermaler Techniken^[13] lassen sich für die Darstellung von Verbindungen mit ternären Chalkogenidometallatanionen $[M_xE'_yE_z]^{q-}$ (M = Übergangsmetall, E' = Element der Gruppen 13-15, E = Element der Gruppe 16) die von *Li et al.* und *Kanatzidis et al.* vorangetriebenen Fluxsynthesen aus M, E', A₂E und E (A = Alkalimetall)^[14] oder Reaktionen von Chalkogenometallatanionen mit Metallkationen Mⁿ⁺ in geeigneten Lösungsmitteln anwenden. Nach ersten Arbeiten von Merzweiler et al.^[16] wurde von *Dehnen et al.* eine effiziente Methode entwickelt, Salze ternärer Anionen der Elementkombination Übergangsmetall/Tetrel/Chalkogen aus protischen Lösungsmitteln ROH (R=H, Me) unter Normalbedingungen zu gewinnen.^[15] Hier kam es erstmals zur Bildung molekularer Anionencluster (Abbildung 1.4a), es konnte aber auch das erste auf koordinationschemischen Wege unter Normalbedingungen hergestellte zeolithartige Netzwerk gebildet werden (Abbildung 1.4b).

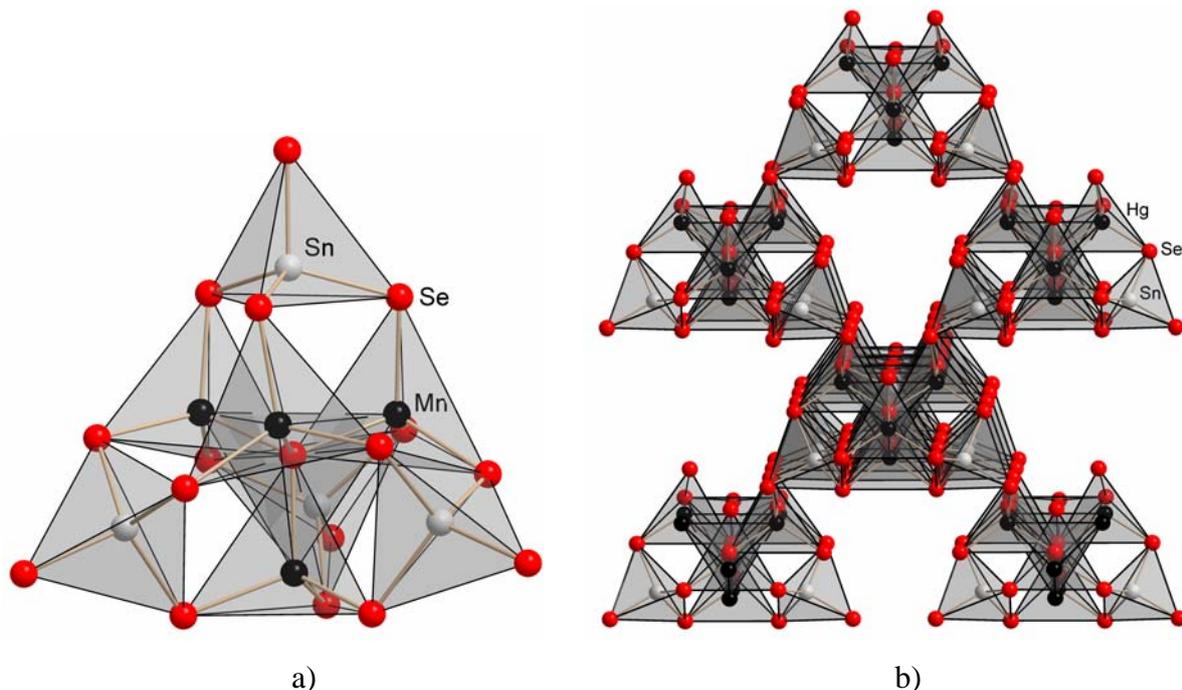


Abbildung 1.4. a) Ausschnitt aus der Kristallpackung des isolierten, molekularen Anionenclusters $[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]^{10-}$; b) Ausschnitt aus der Kristallpackung des porösen, ternären anionischen Netzwerkes ${}^3\{[\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3]^{6-}\}$

Die Auswertung zahlreicher Experimente hat deutlich gezeigt, dass nicht nur für ausgedehnte Anionennetzwerke, sondern auch für molekulare M/14/16-Anionen ein Zusammenhang zwischen vorliegenden Gegenionen A^+ oder EA^{2+} und der Anionenstruktur besteht. Somit wirken auch bei den zeolithartigen Materialien und ihren molekularen Verwandten die Gegenionen als strukturelle Template und haben somit einen wesentlichen Einfluss auf Struktur und Funktion.

1.4 Supertetraedermoleküle des P1- und T3-Typs

Anionen von P1-Typ und T3-Typ entsprechen dem ersten bzw. dem dritten Vertreter der Pn- bzw. Tn-Familien von Supertetraedermolekülen. Die P1-Struktur ($[\text{M}_4(\mu_4\text{-E})(\text{E}'\text{E}_4)_4]$) enthält ein inneres Tetraeder $[\text{A}^1\text{B}^1_4]$, dessen Flächen alle mit inversen Tetraedern $[\text{B}^2\text{A}^2_4]$ überkappt sind. Dabei bilden sich je drei $\text{B}^1\text{-A}^2$ -Bindungen (in ternären Anionen stellen A^1 und A^2 das elektroneivere Element E dar, dagegen sind B^1 und B^2 Metallatome bzw. Halbmetallatome, entsprechend M und E'). Das vierte A^2 -Atom ist terminal und bildet eine Ecke des großen Tetraeders. Das große Tetraeder enthält somit insgesamt fünf einfache Tetraeder, die weiter als T1 bezeichnet werden. Anders lässt sich das P1-Supertetraeder beschreiben als vier über ein gemeinsames μ_4 -verbrückendes E-Atom verbundene barrelanartige $[\text{E}'\text{M}_3\text{E}_4]$ -Käfige

1 Einleitung

(Barrelan = 1,4-Bicyclo[2,2,2]octan) und zusätzlich vier terminale E-Atome, deren imaginäre Verbindung ein großes Tetraeder ergibt. Der Buchstabe P leitet sich von *Penta*-Tetraeder ab. Diese Topologie scheint eine extraordinary Stabilität aufzuweisen und wurde in einer Vielzahl verschiedener Verbindungen vorgefunden.^[13c] Die erste Verbindung, ein Carbosilan $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}$, wurde vor 34 Jahren von *von Schnering et al.* beschrieben.^[55] Dieselbe Topologie wurde bei zahlreichen Chalkogenid- oder Pnikogenidverbrückten Clustern der d^{10} -Metalle Zn und Cd gefunden,^[56] die allerdings von einer organischen Ligandenhülle umgeben werden. Die erste rein anorganische Verbindung mit diesem Strukturmotiv und gleichzeitig die erste Verbindung mit einem ternären P1-Komplex wurde von *Eriksson et al.* beschrieben, die eine quaternäre Phase $\text{Na}_{10}[\text{Be}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}]$ synthetisierten.^[57]

Die T3-Struktur stellt ein Ausschnitt aus der Sphaleritstruktur dar und ist eine sehr stabile Anordnung von 30 Atomen, bestätigt durch eine Großzahl existierender Verbindungen dieser Topologie.^[13c] T3-Typ-Cluster beobachtet man vorwiegend in den von organischen Liganden umhüllten binären Chalkogenid- und Pnikogenidclustern von d^{10} -Metallen Zn, Cd und Hg wie z.B. $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4-}$,^[56a] $[\text{Hg}_{10}\text{Te}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2\text{Pr}_2)_4]$ ^[59], $[\text{Zn}_{10}\text{Cl}_{12}(\text{PSiMe}_3)_4(\text{PEt}_2\text{Ph})_4]$ ^[60] und in einer Vielzahl ternärer Hauptgruppenelement/ d^{10} -Metall/Chalkogenid-Netzwerken^[61]. In diesen sehr interessanten, verschiedenartigen Netzwerken, die üblicherweise sehr große Hohlräume aufweisen, werden ternäre Tn-Einheiten über gemeinsame terminale Chalkogenidatome verknüpft. Die überwältigende Mehrheit dieser Verbindungen sind Sulfide. Es existieren nur wenige Beispiele für Selenide und keine einzige, reine Tellurid-Verbindung.^[13c] Dies ist vermutlich die Folge der drastischen Herstellungsbedingungen (Aminothermal bei bis zu 200°C), wodurch sich die Unterschiede zwischen den Elektronegativitäten der Chalkogene stärker bemerkbar machen.

2 Aufgabenstellung

Um die Struktur-Eigenschafts- und Komponenten-Eigenschafts-Beziehung von Verbindungen mit M/14/16-Anionen eingehend zu untersuchen, sollte in der vorliegenden Arbeit das erfolgreiche Synthesekonzept für quaternäre Verbindungen A/M/Sn/E mit den bis dato beschränkten Elementkombinationen Na/M/Sn/S und K/M/Sn/Se auf bislang unbekannte Homologe mit A = Rb, Cs, Sr, Ba, NR₄ und E = S, Se, Te aufgeweitet werden. Über die systematische Variation und Mischung der Komponenten A, M, E sollte zudem ein definierter Zugang zu einer Verbindungsklasse mit Feineinstellung (opto-)elektronischer Eigenschaften erschlossen werden.

Zunächst galt es, Synthesemethoden für noch nicht beschriebene, ternäre Ausgangsverbindungen zu entwickeln, bevor der Einfluss der Gegenionen auf Bildung und Stabilisierung verschiedener Anionen-Substrukturen untersucht werden sollte. Struktur, Stabilität, optische, magnetische und elektrische Eigenschaften der neuen Verbindungen waren anschließend mittels geeigneter experimenteller und/oder theoretischer Methoden zu überprüfen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung von ortho-Chalkogenidostannatsalzen

Das Produktspektrum der Reaktionen von Chalkogenidotetrelaten mit Übergangsmetallverbindungen hängt stark von der Natur des eingesetzten Salzes ab. In diesem Zusammenhang wurde nach effizienten Synthesemethoden neuer Salze von Chalkogenidostannaten gesucht, deren strukturelle chemische und physikalische Eigenschaften dann analysiert werden sollten.

Synthese und Charakterisierung von *ortho*-Chalkogenidostannatsalzen $(E)_x[Sn_yE_z]$ wurden in den letzten 30 Jahren von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht. Entsprechend wurden verschiedene Synthesewege entwickelt, die zumeist zu solvensfreien Festkörperverbindungen führten.^[21] Zu Beginn dieser Arbeit darüberhinaus noch zwei Hydrate der *ortho*-Chalkogenidostannatsalze kristallographisch charakterisiert: $[Na_4(H_2O)_{14}][SnS_4]$ ^[17] und $[Na_4(H_2O)_{16}][SnSe_4]$ ^[18]. Zudem waren zwei amorphe Phasen mit Solvensmolekülen bekannt: $K_4SnTe_4 \cdot xH_2O$ ($x =$ unbekannt)^[19] und $K_4SnSe_4 \cdot 1.5MeOH$ ^[20], deren Zusammensetzung mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt wurden.

3.1.1 Synthesemethoden zur Darstellung neuer *ortho*-Chalkogenidostannatsalze

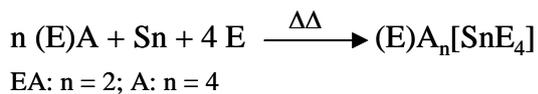
Bekannte Synthesemethoden wurden in dieser Arbeit auf ihre Tauglichkeit für die Herstellung schwererer Homologer bekannter *ortho*-Chalkogenidostannatsalze getestet. Alle hier untersuchten Synthesewege basieren auf einer Festphasenreaktionen, bei der die Reaktanden die in einer Quarzglasampulle auf ca. 700°C erhitzt werden. Die Ausgangsmaterialien können entweder die Elemente oder binäre Verbindungen (Chalkogenide der (Erd-)Alkalimetalle oder des Zinns) sein. Eine weitere wichtige Möglichkeit zur Variation des Darstellungsweges liegt in der Aufarbeitung der Produkte. Das Ziel ist dabei, auf dem schnellsten Wege reine, kristalline Produkte in möglichst hohen Ausbeuten zu erhalten. Verschiedene (Erd-)Alkalimetalle verhalten sich bei diesen Reaktionen unterschiedlich, was vor allem die Reaktion mit der Ampullenwand und die Heftigkeit der jeweiligen Reaktion betrifft. Bei der

3 Ergebnisse und Diskussion

Suche nach den jeweils geeigneten Methoden für die verschiedenen (Erd-) Alkalimetalle wurden die bekannten Synthesemethoden jeweils modifiziert oder in neue Richtungen weiterentwickelt.

Methode 1: Zusammenschmelzen von Elementen.

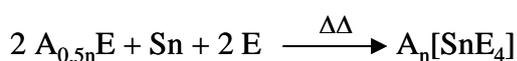
Wie in Schema 1 gezeigt, werden bei dieser Methode Elemente (i.A. in stöchiometrischen Mengen) bei ca. 700°C in Quarzampullen zusammenschmolzen in. Ein erheblicher Nachteil dieser Methode ist die Heftigkeit der Reaktion, wodurch die Quarzglasampulle leicht zerstört werden kann. Außerdem ist es nicht immer möglich das Produkt in Reinform zu erhalten. Die Ursachen dafür sind die Reaktion des (Erd-)Alkalimetalls mit der Ampullenwand und die Verteilung der Elemente bei einsetzender Reaktion auf der gesamten Oberfläche der Ampulle, wodurch bereichsweise nichtstöchiometrische Verhältnisse entstehen. Dies führt dazu, dass nach der Extraktion mit polarem Lösungsmittel statt des reinen Produkts ein Gemisch entsteht, das für weitere Umsetzungen nachteilhaft ist.



Schema 1. Synthese von $\text{A}_x[\text{Sn}_y\text{E}_z]$ nach Methode 1: Zusammenschmelzen der Elemente

Methode 2: Zusammenschmelzen von (Erd-)Alkalimetallchalkogeniden mit Zinn und Chalkogen.

Im Gegensatz zur Methode 1 wird beim Zusammenschmelzen vom (Erd-)Alkalimetallchalkogenid, Zinn und Chalkogen die Ampullenwand nicht angegriffen und die Reaktion verläuft viel weniger heftig. Allerdings entstehen neben dem gewünschten Produkt auch Alkalimetallpolychalkogenide und es bleibt häufig nicht abreagiertes Alkalimetallchalkogenid zurück, was das entstehende Gemisch für weitere Umsetzungen ungeeignet macht. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit, das Alkalimetallchalkogenid vorher in einer getrennten Reaktion herzustellen (z. B. aus den Elementen in flüssigem Ammoniak), was die Gesamtdauer der Synthese erheblich erhöht.



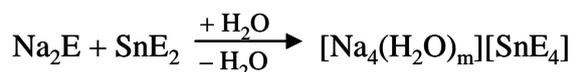
A = (Erd-)Alkalimetall; n = (2,)4; E = Chalkogen

Schema 2. Synthese von $\text{A}_x[\text{Sn}_y\text{E}_z]$ nach Methode 2: Zusammenschmelzen von (Erd-)Alkalimetallchalkogeniden mit Zinn und Chalkogen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Methode 3: Umsetzung von Alkalimetallchalkogenid mit Zinndichalkogenid in Wasser.

Durch Umsetzungen von $\text{Na}_2\text{E}\cdot\text{aq}$ und SnE_2 in Wasser wurden die beiden bis dato bekannten Hydrate von *ortho*-Chalkogenidostannaten $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{SnS}_4]^{[17]}$ und $[\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{SnSe}_4]^{[18]}$ hergestellt. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass keine Ampullenreaktion benötigt wird. Andererseits müssten beispielsweise $\text{Na}_2\text{E}\cdot\text{aq}$ und SnE_2 umständlich hergestellt werden, wodurch eine schnelle und effiziente Synthese nicht möglich ist.



E = S, Se; m = 14, 16

Schema 3. Synthese von $\text{A}_x[\text{Sn}_y\text{E}_z]$ nach Methode 3: Umsetzung von Alkalimetallchalkogenid mit Zinndichalkogenid in Wasser.

Methode 4: Zweistufensynthese aus den Elementen, unter Verwendung von großem Zinnüberschuss, mit nachfolgender Extraktion durch Wasser.

Die zuerst von *Haushalter et al.*^[19] entwickelte Methode wurde für die Herstellung kristalliner Produkte modifiziert. Im ersten Schritt wird durch Zusammenschmelzen äquimolarer Mengen der Metalle eine Alkalimetallzinnlegierung hergestellt. Nach dem Abkühlen der Ampulle wird wiederum eine äquimolare Menge des Chalkogens zugegeben und erneut eingeschmolzen (Abbildung 3.1).

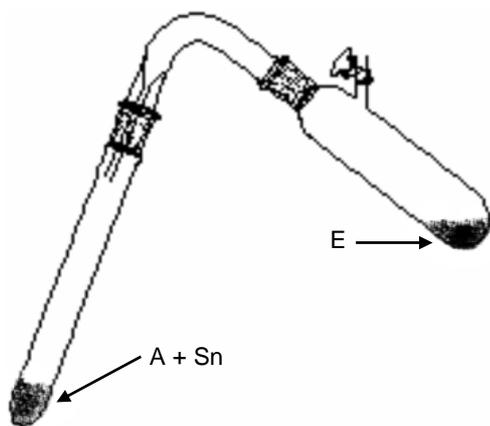
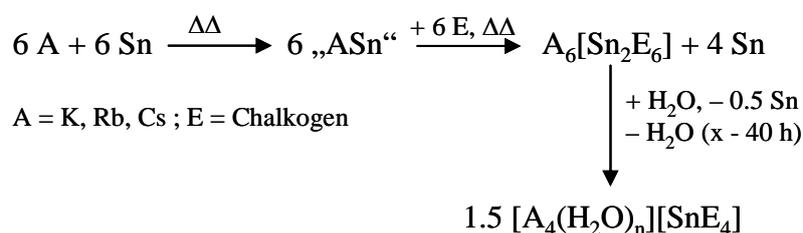


Abbildung 3.1. Versuchsaufbau bei der Synthese von $\text{A}_x[\text{Sn}_y\text{E}_z]$ nach Methode 4.

Während des Schmelzvorganges bilden sich zwei flüssige Phasen, die beim Abkühlen erstarren. Die untere Phase besteht aus einem Klumpen von elementarem Zinn, bei der oberen handelt es sich um die (je nach Abkühlgeschwindigkeit amorphe oder kristalline) ternäre Legierung $\text{A}_6\text{Sn}_2\text{E}_6$. Viele Festkörperphasen dieser Zusammensetzung sind literaturbekannt ($\text{K}_6[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{[22]}$, $\text{Rb}_6[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{[23]}$, $\text{Cs}_6[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{[23, 24]}$, $\text{K}_6[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{[25]}$ und $\text{Cs}_6[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{[23]}$). Der Schmelzkuchen wird in Wasser aufgenommen. Dabei kommt es zur Disproportionierung des

3 Ergebnisse und Diskussion

formal dreiwertigen Zinns zu elementarem Zinn und zum *ortho*-Chalkogenidostannat mit Zinn in der Oxidationsstufe +4 (Schema 4). Die Lösung wird von ausfallendem, elementarem Zinn abfiltriert. Der Unterschied zur Methode von *Haushalter et al.* liegt in der Aufarbeitung des Filtrats. Während er die Lösung mit DMF versetzte, so das amorphe $[K_4(H_2O)_x][SnTe_4]$ ausfiel, das noch mit Aceton gewaschen wurde, konnte durch sehr langsames Abkondensieren des Wassers (in bis zu 40 Stunden) die kristallinen Hydrate erhalten werden. Wird das Wasser zu schnell entfernt, entsteht mikrokristallines Produkt. Während *Haushalter et al.* die Ausbeute mit „>80%“ angeben, konnte nach der modifizierten Methode die Ausbeute auf 95-98% verbessert werden.



Schema 4. Synthese von $[A_4(H_2O)_n][SnE_4]$ nach Methode 4: Zweistufensynthese aus den Elementen mit nachfolgender Extraktion durch Wasser.

Methode 4 hat zwei entscheidende Vorteile: zum einen entstehen reine Produkte und zum anderen dauert die Herstellung des mikrokristallinen Produktes, das für die weiteren Umsetzungen genauso gut geeignet ist wie das kristalline, nur wenige Stunden.

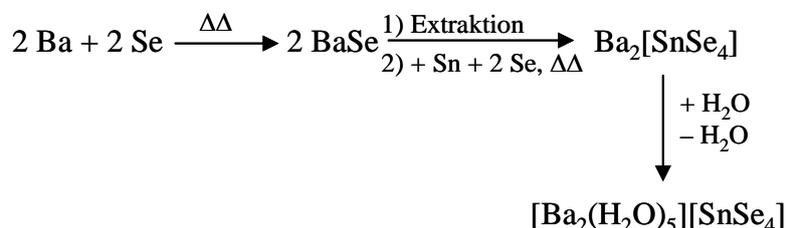
Auf dem beschriebenen Weg wurden die Verbindungen $[K_4(H_2O)_{0.5}][SnTe_4]$ (1), $[Rb_4(H_2O)_2][SnTe_4]$ (2), $[Cs_4(H_2O)_2][SnTe_4]$ (3), $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ (4), $[Rb_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ (5), $[Cs_4(H_2O)_3][SnSe_4]$ (6), $[K_4(H_2O)_4][SnS_4]$ (7), $[Rb_4(H_2O)_4][SnS_4]$ (8) und $[Cs_4(H_2O)_3][SnS_4]$ (9) hergestellt.

Methode 5: Kombinierte Variation der Methoden 2 und 4 für EA = Ba, E = Se

Bei dem Versuch, Methode 4 auf die Erdalkalimetalle zu erweitern, wurde festgestellt, dass diese die Ampullenwand so stark angreifen, dass die Ampullen beim Abkühlen nach dem ersten Schmelzschrift leicht zerbrachen oder sprangen. Speziell für Barium führte eine kombinierte Variante der Methoden 2 und 4 schließlich zum Erfolg. Im ersten Schritt wurde Barium mit einer äquimolaren Menge Selen zusammengeschmolzen, da sich zeigte, dass diese Kombination nur geringfügig mit der Ampullenwand reagiert. Die entstandene, feste Phase wurde mit Wasser extrahiert, abfiltriert und aus dem Filtrat das Wasser wiederum abgezogen. Das so entstandene BaSe-aq wurde in einer neuen Ampulle mit stöchiometrischen Mengen Zinn und Selen erneut eingeschmolzen. Die weitere Aufarbeitung des Schmelzkuchens gleicht

3 Ergebnisse und Diskussion

der in Methode 4. Auf diese Weise konnte das erste Erdalkalimetallchalkogenidostannat $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_5][\text{SnSe}_4]$ (**10**) kristallin hergestellt werden. Allerdings benötigt man stets zwei Quarzglasampullen. Die Herstellungszeit verdoppelt sich und die Ausbeute liegt mit 70% deutlich unter denen der Methode 4.



Schema 5. Synthesemethode 5

Methode 6 Variation von Methode 4 für A = Na oder EA = Ba, Sr.

Genau wie Erdalkalimetalle greift Natrium die Ampullenwand stark an, so dass die Ampullen beim Abkühlen nach dem ersten Schmelzschrift immer zerstört wurden. Daher wurde eine weitere Variation der Methode 4 entwickelt, die sich auch für die Erdalkalimetalle Barium und Strontium als geeignet herausstellte. Diese Methode unterscheidet sich von Methode 4 dadurch, dass nach dem ersten Reaktionsschritt die Ampulle nicht abgekühlt wurde. Stattdessen wurde das Chalkogen portionsweise zu der Schmelze gegeben. Für Natriumverbindungen wurde statt mit Wasser zudem mit Ethylendiamin (*en*) extrahiert. Dadurch wurde eine deutliche Verbesserung der Kristallqualität erreicht. Mit der Methode 6 wurden die Verbindungen $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SnS}_4]$ (**11**), $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{SnSe}_4]$ (**12**), $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{SnTe}_4]$ (**13**), $[\text{Na}_4(\text{en})_4][\text{SnSe}_4]$ (**15**), und $[\text{Na}_4(\text{en})_4][\text{SnTe}_4]$ (**16**) hergestellt. Von allen Produkten wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt.

3.1.2 Struktur neuer *ortho*-Chalkogenidostannatsalze

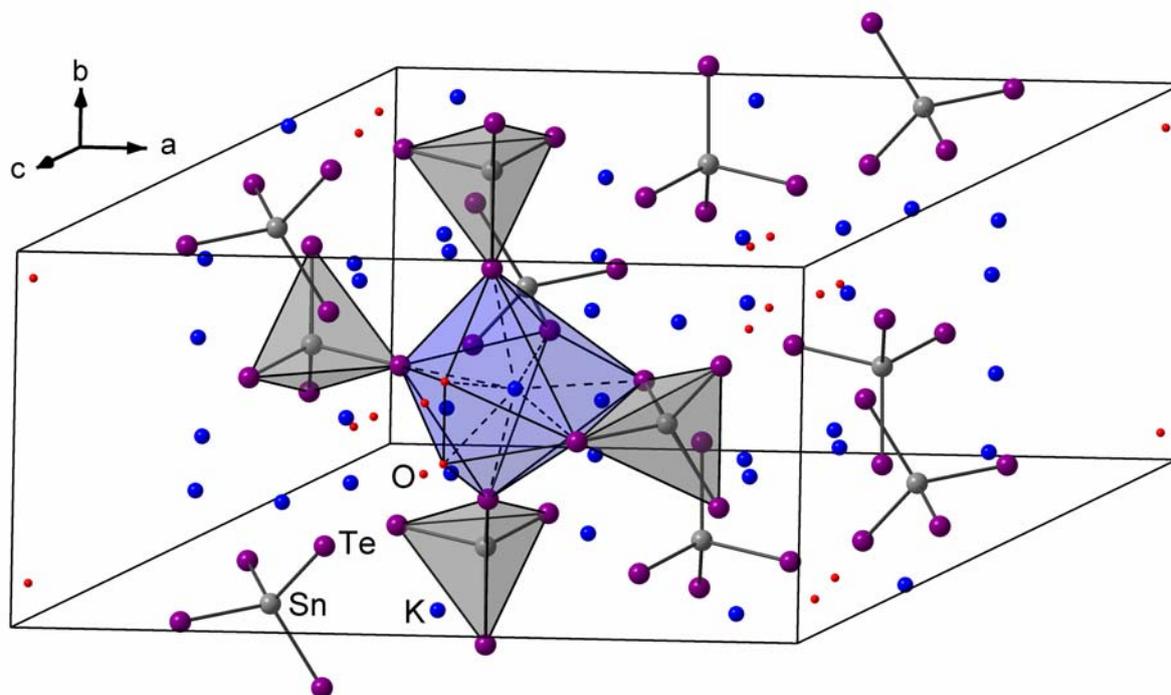
3.1.2.1 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}][\text{SnTe}_4]$ (**1**), $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SnTe}_4]$ (**2**) und $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SnTe}_4]$ (**3**).

Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit einem halben Wassermolekül pro Formeleinheit. Die kristallographisch unabhängigen K^+ -Ionen haben die Koordinationszahl (c.n.) = 6 (viermal $\text{K}^+ \dots \text{Te}_6$, einmal $\text{K}^+ \dots \text{Te}_4\text{O}_2$), und c.n. = 7 ($\text{K}^+ \dots \text{Te}_6\text{O}$). Die zwei Dihydrate der Rb und Cs-Salze **2** und **3** kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Für Rb^+ und Cs^+ -Ionen ist jeweils die gleiche c.n. = 7 ($\text{A}^+ \dots \text{OTe}_6$). Wegen des unterschiedlichen Raumbedarfs der Kationen (Ionenradien: Rb^+ , c.n. = 7: 170 pm; Cs^+ , c.n. = 6 oder 8: 181 pm oder 188 pm^[26]) und dementsprechend unterschiedlichen A...O und

3 Ergebnisse und Diskussion

A...Te-Abständen (Tabelle 3.1), sind die $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Tetraeder in **2** dichter gepackt als in **3**. Dies wird an kürzeren Sn...Sn-Abständen deutlich: die sechs kürzesten Sn...Sn-Abstände betragen durchschnittlich 775 pm in **2** und 800 pm in **3** (Tabelle 3.8).

K^+ -Ionen in **1** koordinieren an vergleichsweise mehr Te-Liganden (Abbildung 3.2), die A...Te-Abstände in sind signifikant kürzer als in **2** oder **3**, was mit dem kleineren Ionenradius von K^+ (152, 160, 165 pm für die c.n. = 6, 7 und 8^[26]) übereinstimmt. Die Chalkogenido-Liganden in den Tetraeder-förmigen Anionen bilden in allen drei Verbindungen Wasserstoffbrücken zu den Wassermolekülen aus. Dabei geht eine unterschiedliche relative Orientierung von $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Tetraedern mit einer signifikanten Annäherung der $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Einheiten im Kaliumsalz **1** einher (durchschnittlich 731 pm für die sechs kürzesten Sn...Sn-Abstände zweier unabhängiger Sn-Positionen; die kleinste Sn...Sn-Entfernung beträgt 594 pm). Die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen die unterschiedlichen Kristallpackungen in **1**, **2** bzw. **3**, und die Koordinationssphären der $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Ionen. Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst.



3 Ergebnisse und Diskussion

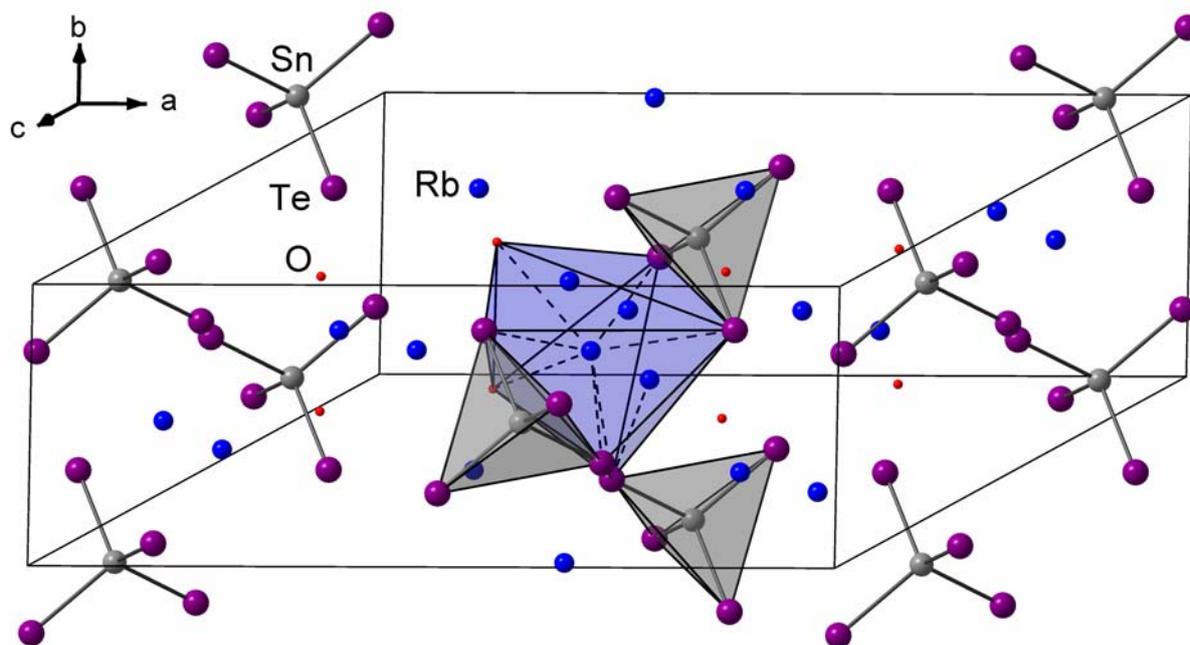


Abbildung 3.2. Ausschnitt aus den Kristallpackungen in **1**, **2** bzw. **3**. **2** als Beispiel für isotype **2** und **3**.

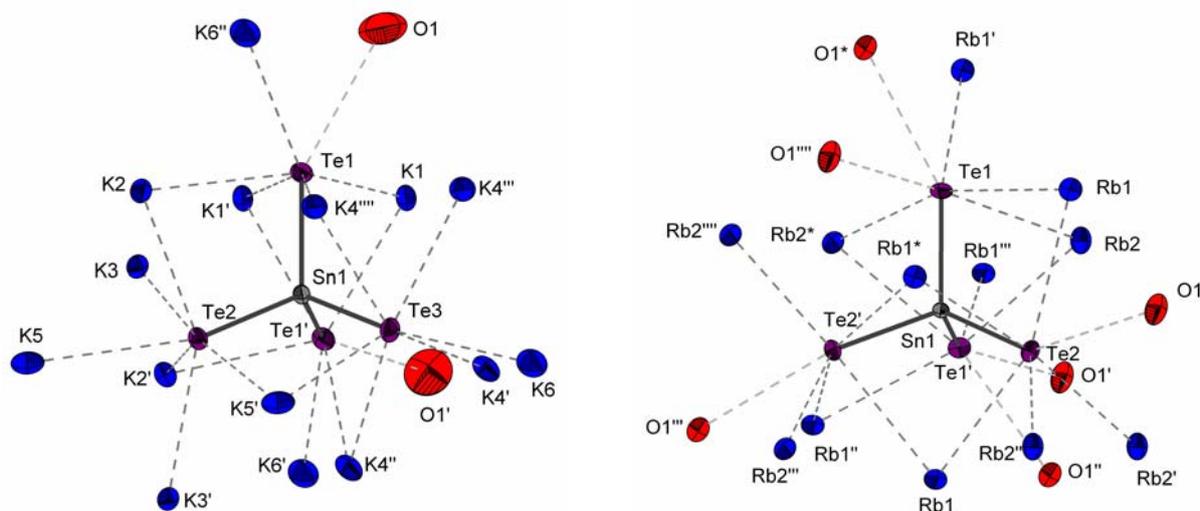


Abbildung 3.3. Koordinationssphären der $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Tetraeder in **1**, **2** bzw. **3**. **2** als Beispiel für isotype **2** und **3**.

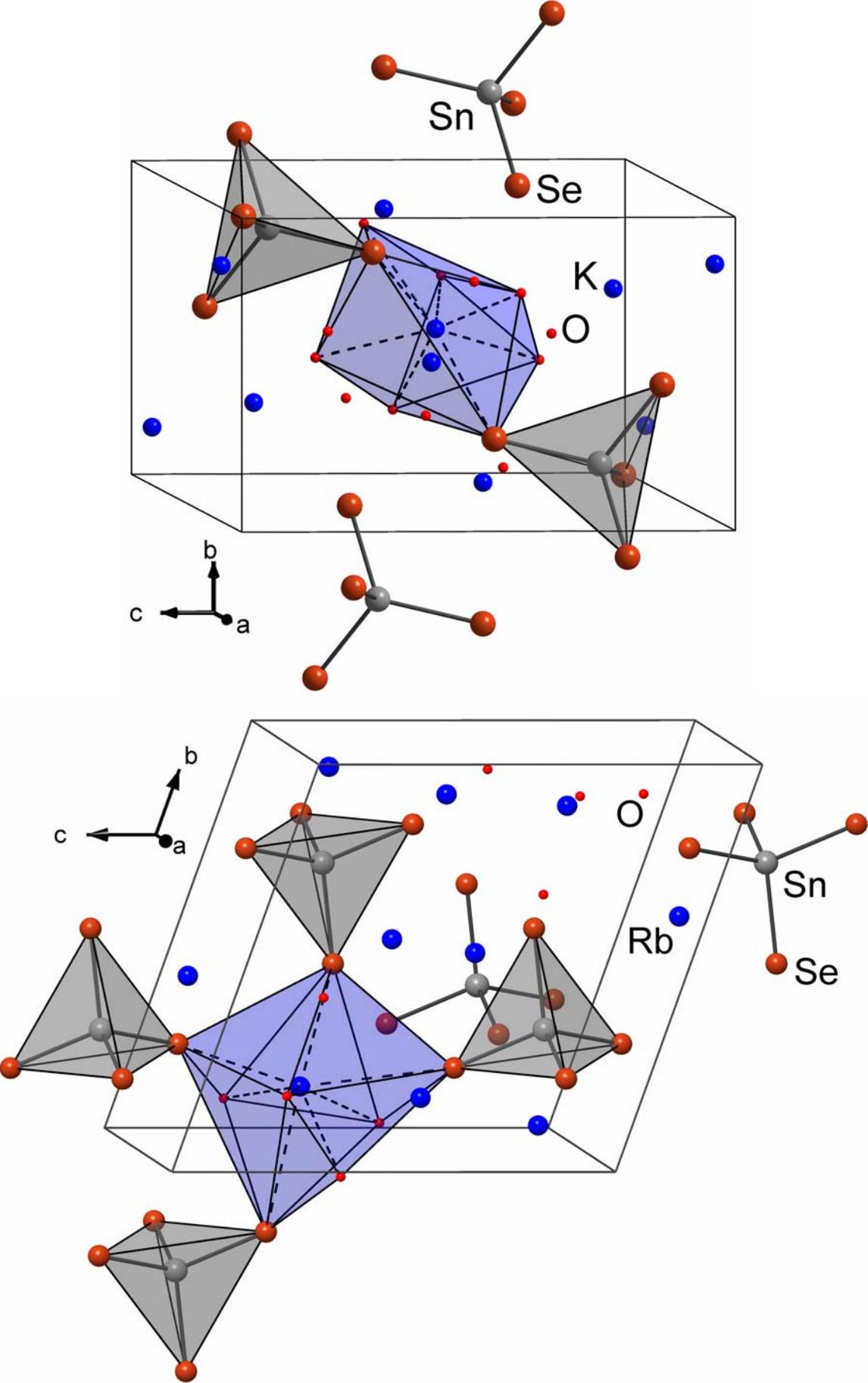
Tabelle 3.1. Abstände [pm] und Winkel [°] in **1**, **2** und **3**.

Verbindung (A)	1 (K)	2 (Rb)	3 (Cs)
Sn–Te	272.35(8)–274.22(18)	272.55(10), 273.21(14)	273.2(3)–274.9(3)
A...Te	342.2(3)–397.4(2)	367.07(17)–419.53(16)	386.0(2)–430.6(3)
A...O	280.4(19)–306.2(15)	290.6(10), 299.9(11)	314.0(18)–318.3(19)
Te...(H)–O	351.0(12)–411.0(17)	356.5(12)–372.5(18)	322.8(10)–396.9(9)
Te–Sn–Te	101.69(5)–116.36(2)	108.34(3)–111.67(6)	107.74(5)–111.76(14)

3.1.2.2 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (**4**), $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (**5**) und $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SnSe}_4]$ (**6**)

Die zwei Dihydrate der Kalium- und Rubidiums Salze, **4** und **5**, die eine gleiche Anzahl an Kristallwassermolekülen besitzen, kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und sind dennoch nicht isotyp zueinander. Verbindung **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. (Abbildung 3.4) In **4** koordinieren K^+ -Ionen an weniger Se und mehr O-Liganden (c.n. = 6 und 8 in $\text{K}\dots\text{Se}_6$, $\text{K}\dots\text{Se}_4\text{O}_2$, $\text{K}\dots\text{Se}_3\text{O}_3$ und $\text{K}\dots\text{Se}_2\text{O}_6$) als Rb^+ -Ionen in **5** (c.n. = 6 bis 8 in $\text{Rb}\dots\text{Se}_5\text{O}$, $\text{Rb}\dots\text{Se}_5\text{O}_2$ und $\text{Rb}\dots\text{Se}_4\text{O}_4$). Dieser Trend setzt sich in **6** fort (c.n. = 7 und 8 in $\text{Cs}\dots\text{Se}_5\text{O}_2$, $\text{Cs}\dots\text{Se}_5\text{O}_3$ und $\text{Cs}\dots\text{Se}_5\text{O}_4$), was sich mit abnehmender Härte der Kationen erklären lässt. In allen drei Verbindungen bilden Selenidoliganden Wasserstoffbrücken zu den Wassermolekülen aus (Tabelle 3.2, Abbildung 3.5). Überraschenderweise sind die $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Einheiten im Rubidiums Salz etwas dichter gepackt (sechs kürzeste Sn...Sn-Abstände durchschnittlich 772 pm) als im Kaliums Salz (774 pm) (Tabelle 3.8). Das lässt sich dadurch erklären, dass in **4** ein Kaliumkation ausschließlich an Selenatome koordiniert und durch die so erreichten, größeren mittleren Koordinationsabstände die Struktur etwas aufweitet ($\text{K}\dots\text{Se}$ 325.3(12)–366.4(15), $\text{K}\dots\text{O}$ 276.3(8)–312.7(18)). In **6** liegen die $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Einheiten weiter voneinander entfernt (sechs kürzeste Sn...Sn-Abstände durchschnittlich 790 pm) als in **4** und **5**, obwohl in der Struktur ein Wassermolekül pro Formeleinheit weniger vorhanden ist. Abbildungen 3.4 und 3.5 zeigen unterschiedliche Kristallpackungen und Koordinationssphären der $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Tetraeder in **4**, **5** und **6**. Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst.

3 Ergebnisse und Diskussion



3 Ergebnisse und Diskussion

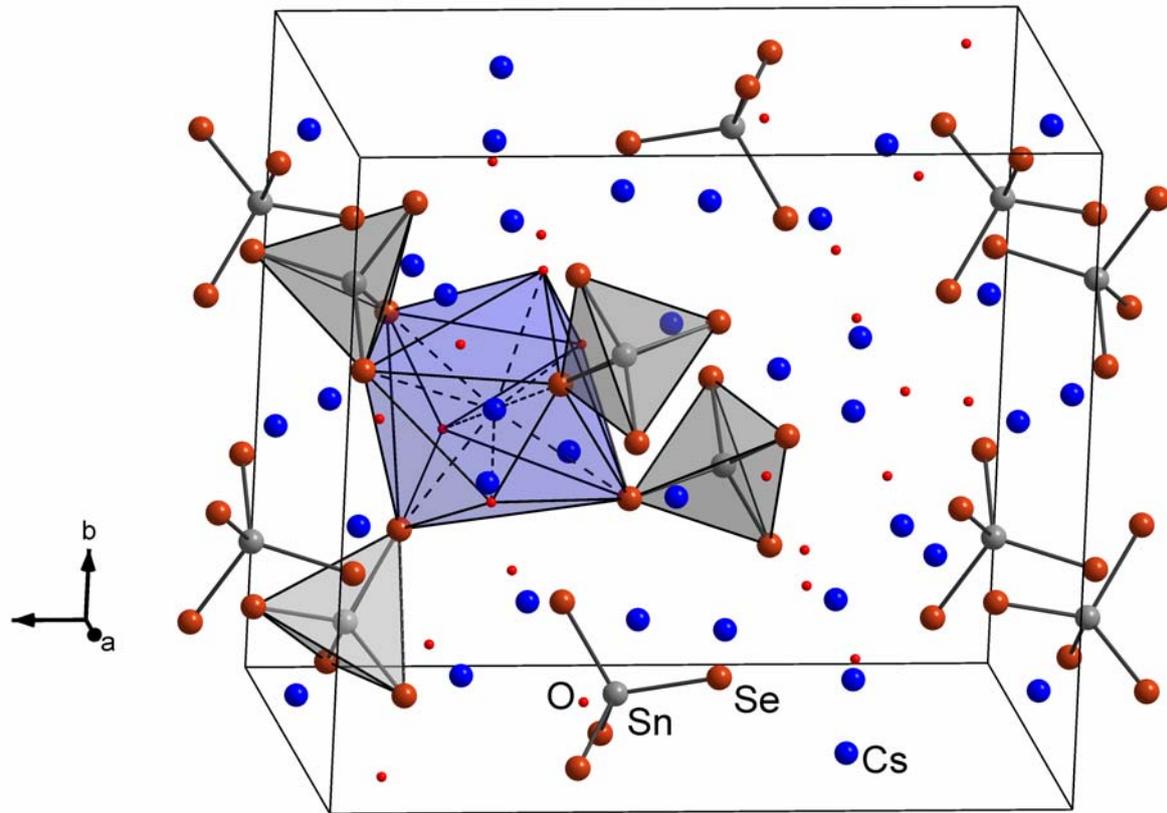
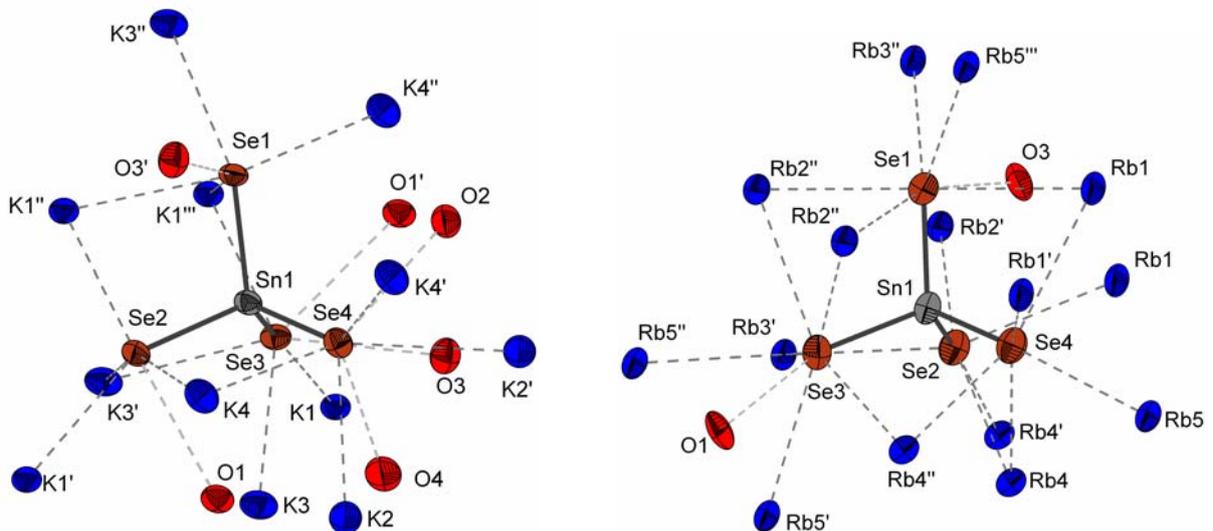


Abbildung 3.4. Ausschnitt aus den Kristallpackungen in 4, 5 und 6.



3 Ergebnisse und Diskussion

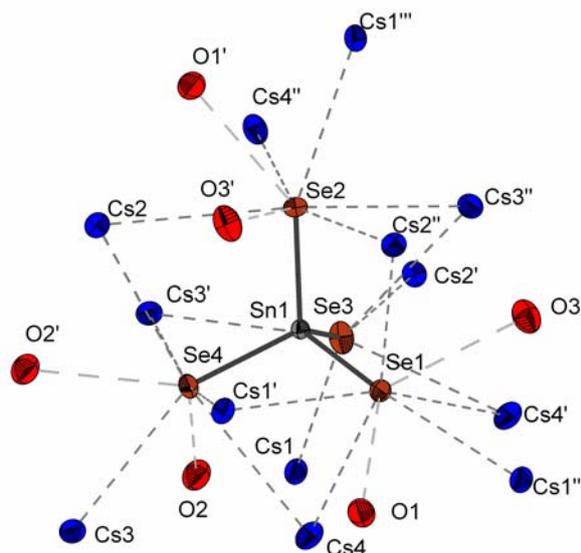


Abbildung 3.5. Koordinationssphären der $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Tetraeder in **4**, **5** und **6**.

Tabelle 3.2. Abstände [pm] und Winkel $[\text{^\circ}]$ in **4**, **5** und **6**.

Verbindung (A)	4 (K)	5 (Rb)	6 (Cs)
Sn–Se	250.9(11)–254.1(17)	250.5(3)–254.0(2)	247.9(0)–252.2(0)
A...Se	325.3(12)–366.4(15)	332.6(3)–384.1(4)	361.6(0)–393.1(0)
A...O	276.3(8)–312.7(18)	290.7(13)–355.6(18)	309.4(0)–385.6(0)
Se...(H–)O	333.0(16)–383.8(15)	336.7(14)–356.2(17)	325.9(0)–337.5(0)
Se–Sn–Se	107.26(1)–112.99(1)	106.23(9)–114.16(9)	105.75(0)–112.18(0)

3.1.2.3 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnS}_4]$ (**7**), $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnS}_4]$ (**8**) und $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SnS}_4]$ (**9**).

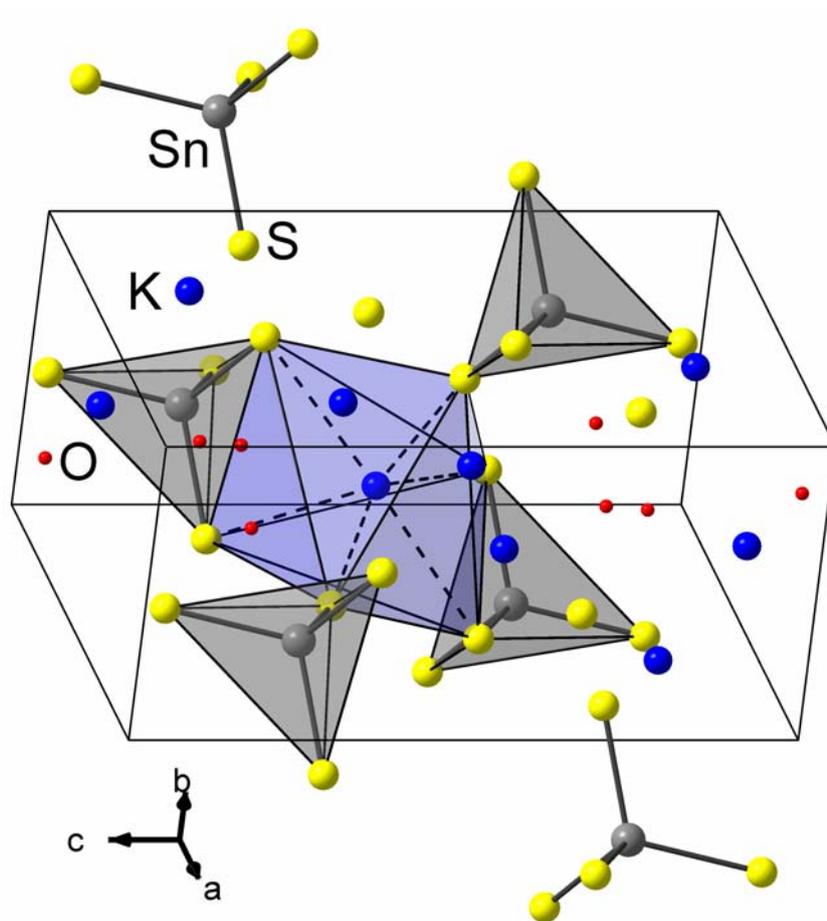
Obwohl das Hydrat des Natriumthiostannats schon seit 34 Jahren bekannt ist,^[17] blieb das Kaliumhomologe bis jetzt unbekannt. Verbindungen **7** und **8** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eines der K^+ -Ionen (c.n. = 6, **7** und **9** in $\text{K}\dots\text{S}_6$, $\text{K}\dots\text{S}_4\text{O}_3$, $\text{K}\dots\text{S}_5\text{O}_2$, $\text{K}\dots\text{S}_3\text{O}_6$) wird von einem Koordinationpolyeder von neun Liganden umgeben, was in Se- und Te-Homologen bisher nicht beobachtet wurde. Dies könnte eine Folge des kleineren Volumens der $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Anionen im Vergleich zu den $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Anionen (entsprechend ca. 4.5 \AA^3 , 8 \AA^3 und 11 \AA^3) sein. Die sechs kürzesten Sn...Sn-Abstände in **7** sind mit 743 durchschnittlich um 31 pm kürzer als in **4**, was auf kürzere (im Vergleich zu Sn–Se und K...Se) Sn–S und K...S-Abstände zurückzuführen ist (Tabelle 3.3). Die sechs kürzesten Sn...Sn-Abstände in **8** sind mit 764 pm durchschnittlich um 21 pm

3 Ergebnisse und Diskussion

länger als in **7**, was allein auf den größeren Ionenradius der Rb^+ -Ionen (170 pm gegenüber 152-165 pm bei K^+) zurückzuführen ist.

Verbindung **9** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Cs^+ -Ionen zeigen viele Kontakte zu S-Liganden (c.n. = 8 und 9 in $\text{Cs}\dots\text{S}_5\text{O}_3$ und $\text{Cs}\dots\text{S}_5\text{O}_4$). Die sechs kürzesten Sn...Sn-Abstände sind mit 768 pm durchschnittlich um 22 pm kürzer als in **6**, was ebenfalls auf kürzere Sn...S und Cs...S-Abstände zurückzuführen ist (Tabelle 3.3).

Abbildungen 3.6 und 3.7 zeigen unterschiedliche Kristallpackungen und Koordinationssphären der $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraeder in **7**, **8** und **9**. Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 3.3 zusammengefasst.



3 Ergebnisse und Diskussion

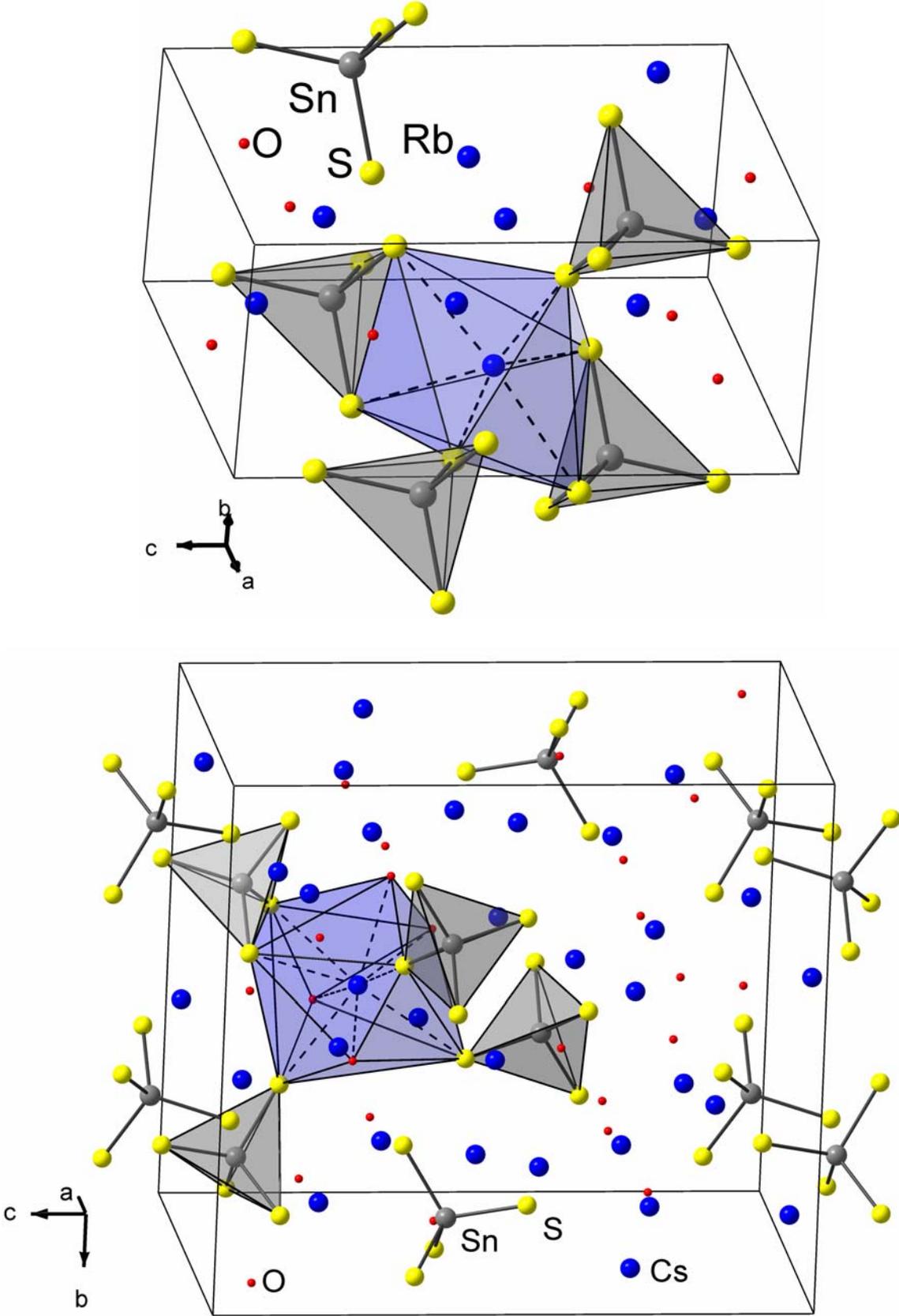


Abbildung 3.6. Ausschnitt aus den Kristallpackungen in 7, 8 bzw. 9.

3 Ergebnisse und Diskussion

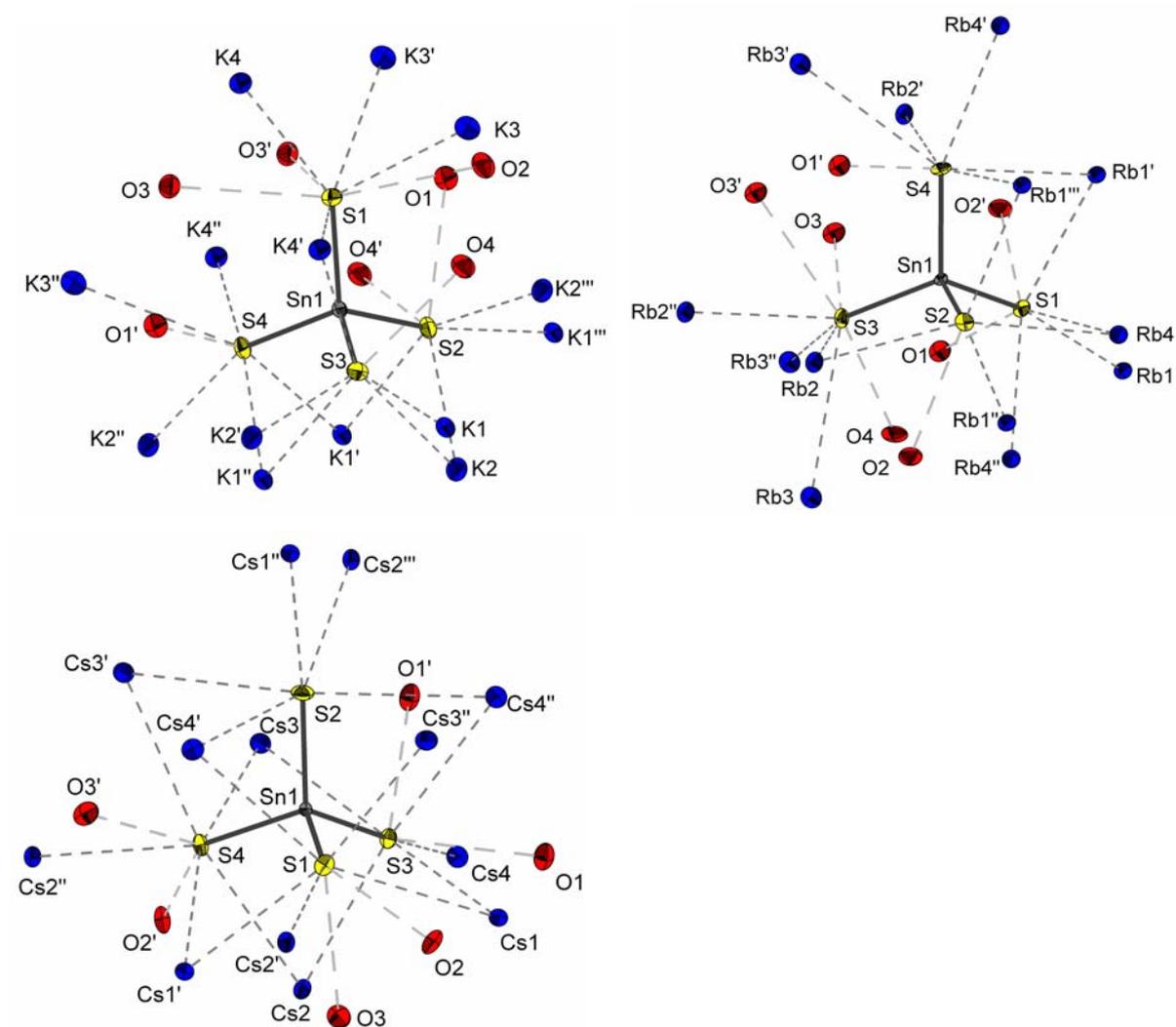


Abbildung 3.7. Koordinationssphären der $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraeder in **7**, **8** und **9**.

Tabelle 3.3. Abstände [pm] und Winkel [°] in **7**, **8** und **9**.

Verbindung (A)	7 (K)	8 (Rb)	9 (Cs)
Sn–S	237.3(29)–238.9(22)	238.0(13)–239.3(9)	235.4(1)–239.4(1)
A...S	312.2(38)–379.5(80)	328.4(21)–394.1(29)	338.9(1)–388.3(1)
A...O	275.9(29)–306.4(53)	292.5(14)–331.7(25)	314.7(1)–403.5(1)
S...(H)–O	318.2(47)–342.0(38)	319.4(18)–335.1(16)	313.2(0)–324.0(0)
S–Sn–S	108.13(1)–112.46(2)	107.99(1)–111.96(0)	105.26(1)–111.63(1)

3.1.2.4 [Ba₂(H₂O)₅][SnSe₄] (**10**), [Ba₂(H₂O)₁₁][SnS₄] (**11**), [Sr₂(H₂O)₁₂][SnSe₄] (**12**) und [Sr₂(H₂O)₁₄][SnTe₄] (**13**)

Verbindung **10** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die fünf kristallographisch unabhängigen Wassermoleküle koordinieren an die Ba²⁺-Ionen und verknüpfen diese zusätzlich zu den vier direkten Ba...Se-Koordinationsbindungen pro Ba²⁺-Ion über Wasserstoffbrücken mit den *ortho*-Selenidostannattetraedern (Tabelle 3.4). Für alle Ba²⁺-Ionen gilt c.n. = 9 (Ba...Se₄O₅). Die Koordinationspolyeder werden durch eine gemeinsame Dreiecksfläche aus Wassermolekülen und über [SnSe₄]⁴⁻-Tetraeder verknüpft. Dadurch entsteht ein kompliziertes dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 3.8).

In der Verbindung **11**, die in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert, haben Ba²⁺-Ionen eine höhere Koordinationszahl und deutlich mehr Wassermoleküle in der Koordinationssphäre als in **10** (c.n. = 10 in Ba...O₉S). Alle neun Wassermoleküle in der Koordinationssphäre von einem der beiden kristallographisch unabhängigen Ba²⁺-Kationen und vier Wassermoleküle in der Koordinationssphäre des anderen Ba²⁺-Kations sind verbrückend. Durch die verbrückenden Wassermoleküle und Schwefelatome (zwei von vier des [SnS₄]⁴⁻-Anions) entsteht auch hier ein kompliziertes dreidimensionales Netzwerk (Tabelle 3.4, Abbildung 3.8).

Verbindung **12** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe *P32* mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Sie ist damit die einzige Verbindung unter allen Hydraten der *ortho*-Chalkogenidostannate, die in einer trigonalen Raumgruppe kristallisiert. Verbindung **13** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmn2*₁ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Sr²⁺-Ionen in den Verbindungen **12** und **13** koordinieren ausschließlich an Wassermoleküle. Die Koordinationszahlen sind 9 in **12** bzw. 8 und 9 in **13** (Tabelle 3.4). Diese Verbindungen sind neben [Na₄(H₂O)₁₆][SnSe₄]^[18] die einzigen Beispiele für Hydrate der *ortho*-Chalkogenidostannate ohne direkte Kation-Anion-Koordination mit isolierten, hydratisierten Ionen. Selbst in [Na₄(H₂O)₁₄][SnS₄]^[11] koordiniert eines der Natriumionen an ein Schwefelatome. Die Ursache hierfür liegt darin, dass Sr²⁺-Ion die größte Ladungsdichte aller bisher untersuchten Kationen hat. Während in **12** ein Koordinationspolymer $\frac{1}{2} \{[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\}$ enthalten ist, sind in **13** Koordinationsdimere [(H₂O)₆Sr(μ -H₂O)₃Sr(H₂O)₅]⁴⁺ vorhanden.

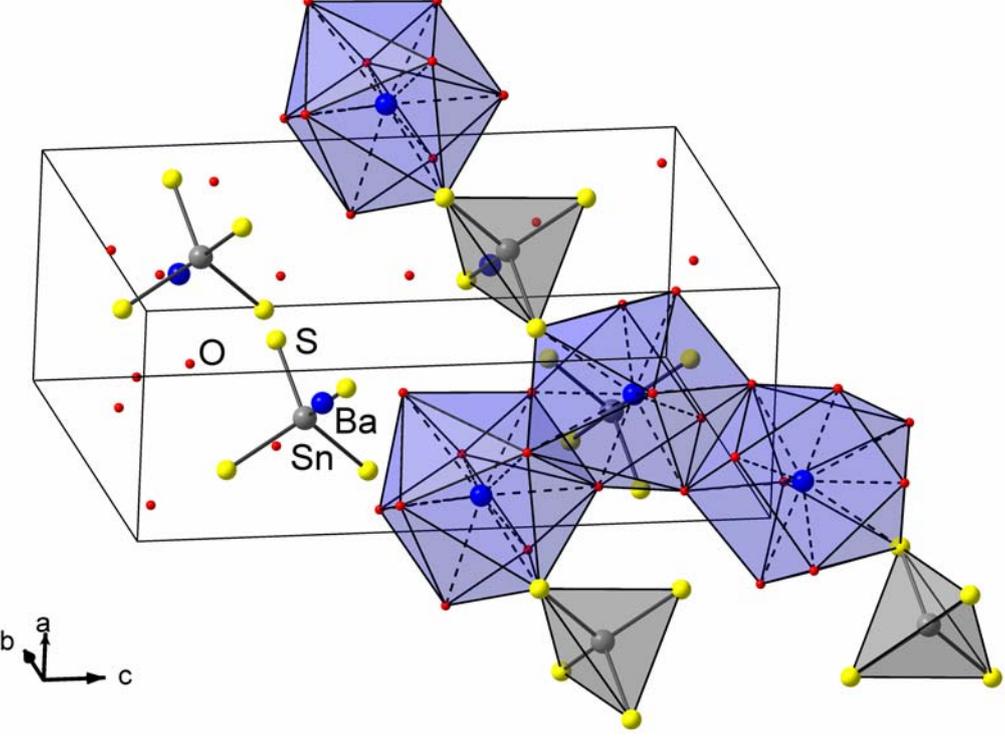
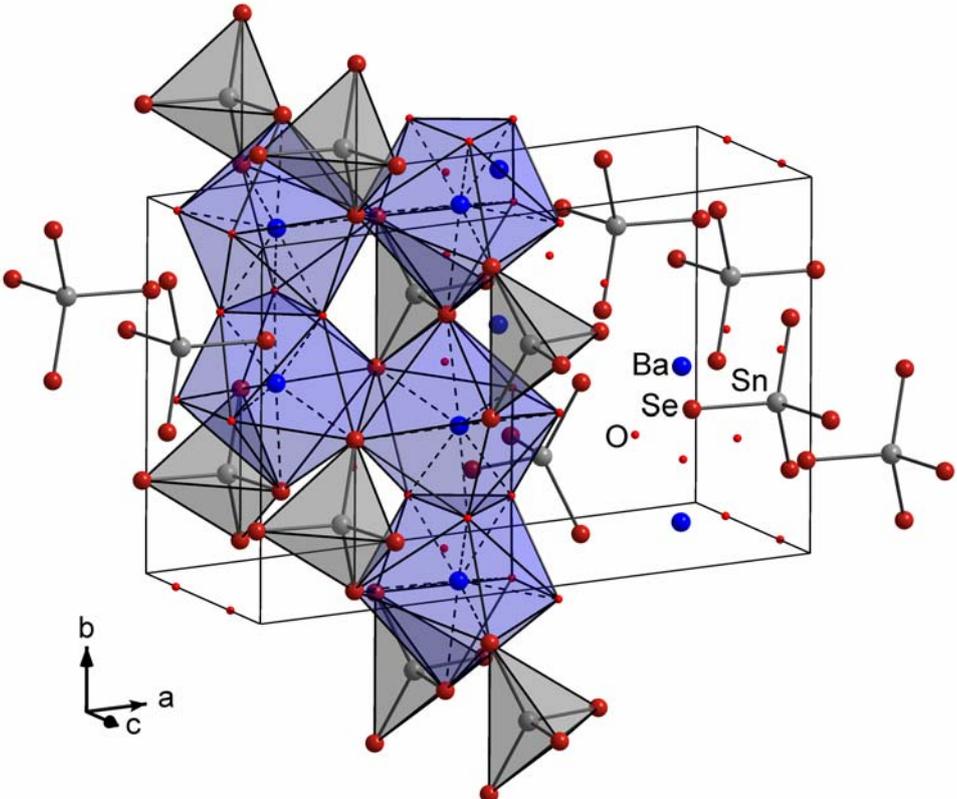
Die Mittelwerte der sechs kürzesten Sn...Sn-Abstände unterscheiden sich dramatisch: mit 729 pm in **10** ist er noch kleiner als in **1** (Tabelle 3.8), wo nur ein halbes Wassermolekül pro

3 Ergebnisse und Diskussion

Formeleinheit vorhanden ist. Das liegt daran, dass nur zwei statt vier Gegenkationen an $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ koordinieren, weshalb diese näher zusammenrücken. Dagegen sind die Abstände in **12** und **13** mit entsprechend 870 pm und 903 pm sehr lang, was auf die fehlenden direkten Sr^{2+} ...Chalkogen-Kontakte zurückzuführen ist. In der Verbindung **11** ist der Mittelwert der sechs kürzesten Sn...Sn-Abstände mit 780 pm deutlich größer als in **10**. Das kleinere $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Volumen im Vergleich zu $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Volumen wird durch mehr Kristallwassermoleküle in **11** kompensiert und übertroffen. Wegen der größeren Elektronegativität und des kleineren Radius von Schwefel ist $[\text{SnS}_4]^{4-}$ ein härteres Anion als $[\text{SnSe}_4]^{4-}$. Das härtere Anion koordiniert insgesamt an mehr Wassermoleküle als es direkte Kontakte zu Metallkationen ausbildet.

Abbildung 3.9 zeigt unterschiedliche Koordinationssphären der $[\text{SnE}_4]^{4-}$ -Tetraeder in **10**, **11**, **12** und **13**. Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 3.4 zusammengefasst.

3 Ergebnisse und Diskussion



3 Ergebnisse und Diskussion

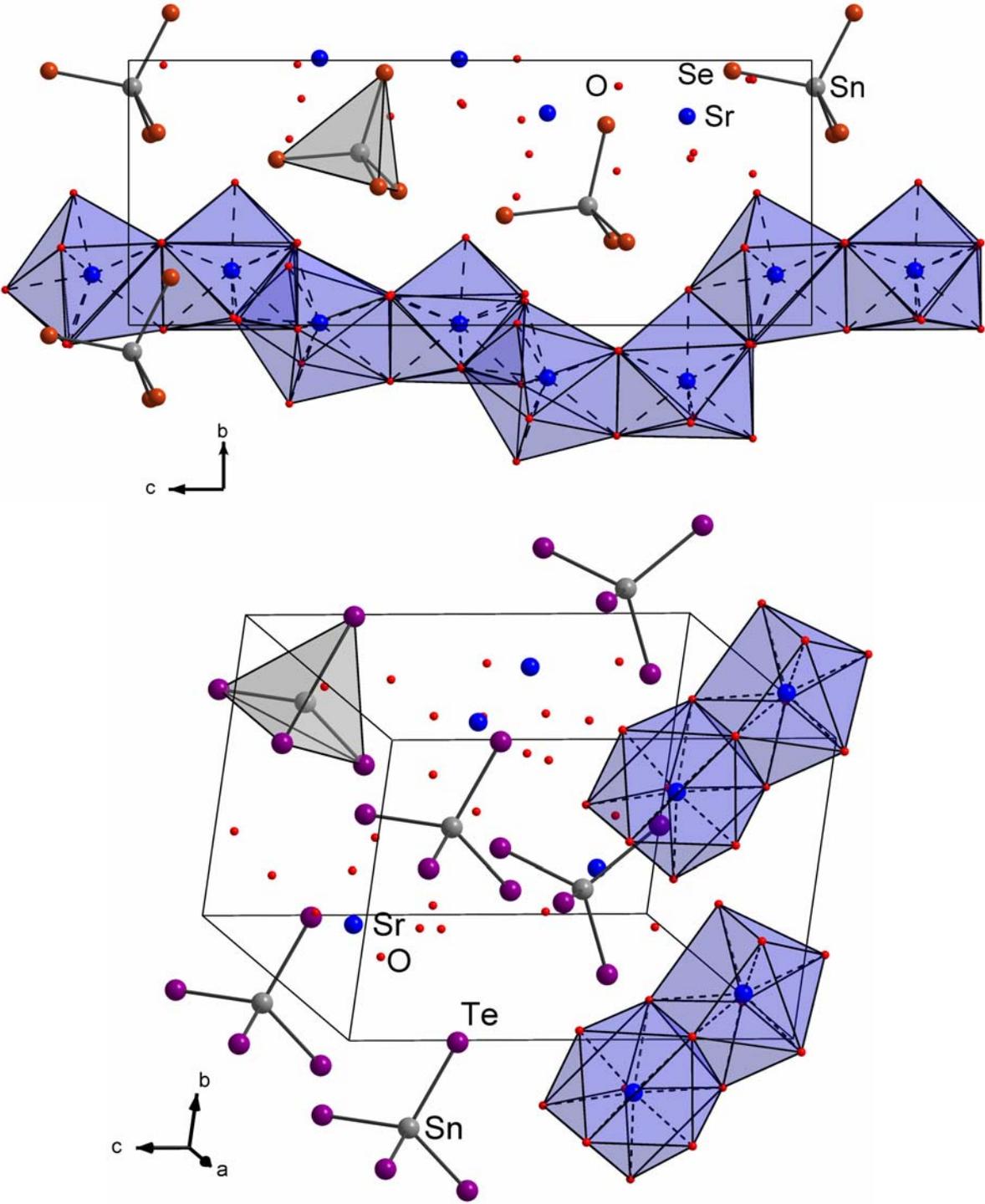


Abbildung 3.8. Ausschnitt aus den Kristallpackungen in 10, 11, 12 und 13.

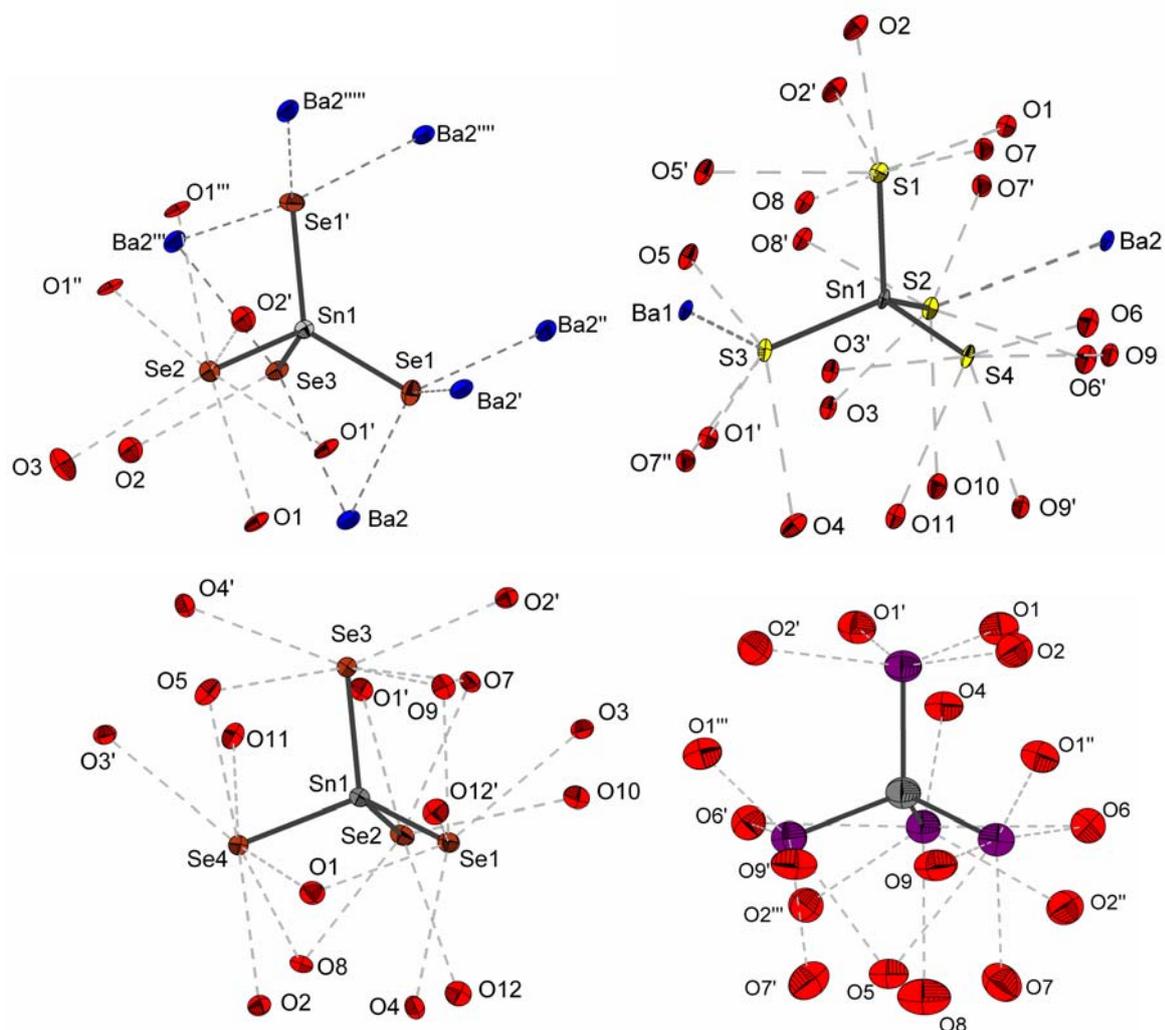


Abbildung 3.9. Koordinationssphären der $[\text{SnE}_4]^{4-}$ -Tetraeder in **10**, **11**, **12** und **13**.

Tabelle 3.4. Abstände [pm] und Winkel [°] in **10**, **11**, **12** und **13**.

Verbindung	10	11	12	13
(EA, E)	(Ba, Se)	(Ba, S)	(Sr, Se)	(Sr, Te)
Sn–E	250.59(10)–255.22(13)	236.7(6)–238.3(10)	252.9(0)–251.6(0)	273.3(0)–275.7(0)
EA...E	327.68(9)–372.82(14)	326.5(9)–343.3(9)	keine Bindung	keine Bindung
EA...O	286.9(6)–289.7(6)	270.4(10)–323.5(12)	251.6(0)–274.6(0)	250(0)–275.4(0)
E...(H)–O	326.2(9)–370.7(8)	3.148(9)–341.1(15)	3.316(0)–3.546(0)	3.554(0)–3.704(1)
E–Sn–E	104.79(3)–125.68(5)	107.64(0)–111.76(0)	105.10(0)–112.89(0)	107.64(0)–108.87(0)

3.1.2.5 $[\text{Rb}_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SnTe}_4]$ (**14**)

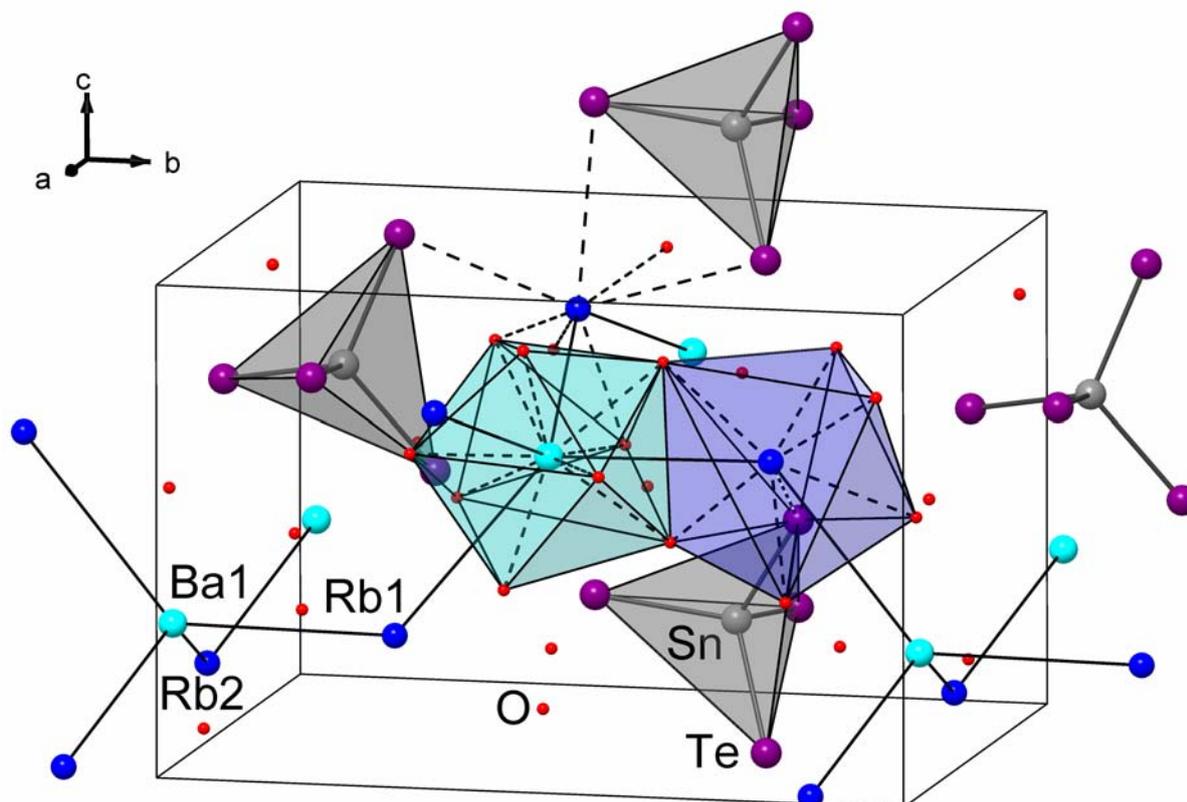
Die Verbindung **14** nimmt aus verschiedenen Gründen eine besondere Stellung unter *ortho*-Chalkogenidostannaten ein und zeigt eine Reihe bislang nicht beobachteter Charakteristiken:

3 Ergebnisse und Diskussion

es handelt sich um das erste gemischte Hydrat eines Alkali-Erdalkalimetalltelluridostannats. Es ist durch einen partiellen Kationenaustausch entstanden (Gleichung 3.1). Schließlich unterscheidet sich die Kristallstruktur von **14** signifikant von denen der Verbindungen **1-9**. Ba^{2+} -Ionen haben die übliche c.n. = 9 und koordinieren ausschließlich an Wasserliganden ($\text{Ba}\dots\text{O}_9$, Tabelle 3.5). Rb^+ -Ionen, die sowohl von Wasser als auch von Telluratomen koordiniert werden, weisen mehr Wasserliganden in ihrer Koordinationssphäre auf als Rb^+ -Ionen in **2** (c.n. = 7, $\text{Rb}^+\dots\text{TeO}_6$ und $\text{Rb}^+\dots\text{Te}_3\text{O}_4$), was eine drastische Erhöhung der Zahl der Kristallwassermoleküle zu Folge hat. Das Fehlen von $\text{Te}\dots\text{Ba}^{2+}\dots\text{Te}$ -Kontakten und nur ein $\text{Te}\dots\text{Rb}^+\dots\text{Te}$ -Anschluss je zwei Rb^+ -Kationen hat einen sehr großen Sn...Sn-Abstand (884 pm) zur Folge, welcher nur von dem in **13**, ohne $\text{Te}\dots\text{Sr}^{2+}\dots\text{Te}$ -Kontakte und mit folglich noch mehr Kristallwassermolekülen übertroffen wird (Tabelle 3.8).



Abbildung 3.10 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung von **14**. Diese Verbindung ist verwandt mit einer quaternären festen Phase mit Alkali- und Erdalkalimetall $\text{K}_2\text{Ba}[\text{SnTe}_4]$,^[21f] welche in der kubischen Raumgruppe $I\bar{4}3m$ kristallisiert und aus einer auf 450°C geheizten Sn/ K_2Te / BaTe / Te -Schmelze lösungsmittelfrei entsteht. Die Solvensmoleküle in **14** verursachen eine enorme Reduktion der Kristallsymmetrie mit resultierender monokliner Raumgruppe $P2_1$. Alle Kationen in **14** sind durch H_2O -Moleküle verbrückt. Ba^{2+} -Ionen alternieren mit Rb^+ -Ionen entlang der 2_1 -Achse in einer Zweiatom-Zickzackanordnung und mit kristallographisch unabhängigen Rb^+ -Ionen in einer einfachen Zickzackanordnung parallel zur Achse a . Die unsymmetrischen Koordinationssphären der Kationen führen zur Chiralität der Kristalle. Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Abbildung 3.10. Ausschnitt aus der Kristallpackung in **14**.Tabelle 3.5. Abstände [pm] und Winkel [°] in **14**.

Verbindung	14
(A, EA, E)	(Rb, Ba, Te)
Sn–Te	273.1(3)–279.6(2)
Rb...Te	392.9(4)–423.3(3)
Rb...Te	keine Bindung
Rb...O	270(4)–328(2)
Ba...O	278.0(14)–296(2)
Te...(H–)O	346(3)–374(5)
Rb...Ba	449.1(14)–486.1(18)
E–Sn–E	102.89(10)–115.02(9)

3.1.2.6 Zusammenfassende Betrachtung der Kristallstrukturen der Hydrate von *ortho*- Chalkogenidostannatsalzen

Die Strukturen der Verbindungen **1-14** stellen große Vielfalt da. Diese zeichnet sich vor allem durch stark unterschiedlichen Kristallwassergehalt aus (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Anzahl der Wassermoleküle pro Formeleinheit in Hydraten von *ortho*-Chalkogenidostannatsalzen

	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Rb ⁺ +Ba ²⁺
[SnS ₄] ⁴⁻	14	4	4	3		11	
[SnSe ₄] ⁴⁻	16	4	4	3	12	5	
[SnTe ₄] ⁴⁻		0.5	2	2	14		11

Es zeichnen sich einige Trends für diese ternären Salze ab:

1. Salze harter Kationen haben deutlich mehr Kristallwasser bei gleichen Anionen.
2. Bei Salzen harter Kationen (Na⁺, Sr²⁺) steigt die Anzahl der Kristallwassermoleküle mit steigender Größe und abnehmender Härte des Anions. Eine Ausnahme stellen dabei die Bariumsalze dar. Bariumkationen sind aufgrund des Radius/Ladungsverhältnisses eindeutig den harten Kationen zuzuordnen. Kristallwassergehalt nimmt jedoch mit steigender Größe des Anions ab.
3. Bei Salzen weicher Kationen (K⁺; Rb⁺, Cs⁺) sinkt die Anzahl der Kristallwassermoleküle mit steigender Größe des Anions.

3.1.2.7 [Na₄(en)₄][SnSe₄] (**15**) und [Na₄(en)₄][SnTe₄] (**16**)

Die Verbindungen **15** und **16** kristallisieren trotz sehr ähnlicher Topologie in verschiedenen Raumgruppen: **15** in der selten beobachteten, tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ und **16** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Strukturen sind durch die bevorzugte Koordination des harten Natriumions an *en* Liganden bestimmt. Während bei Lithiumsalzen des [Sn₂E₆]⁴⁻-Anions (E = S, Se Te)^[10] *en*-Moleküle sowohl als chelatisierende als auch verbrückende Liganden fungieren, agieren diese in **15** und **16** ausschließlich als verbrückende Liganden (Na...N 238(2)–265(2) pm in **15** und 220.0(11)–321.7(13) pm in **16**). Das komplizierte Na/*en*-Aggregat schließt die [SnE₄]⁴⁻-Anionen ein. Die Anionen sind parallel zu einer der kristallographischen Achsen gestaffelt (*c* in **15**, *a* in **16**). Sie werden durch die koordinative Bindungen zum Gegenionenaggregat (**15**: Se...Na 295.2(8)–319.9(7) pm, Se...(H)N 360.7(10)–375.6(11) pm; **16**: Te...Na 311.1(6)–397.4(7) pm, Te...(H)N 383.1(8)–415.6(8) pm) stabilisiert. Fragmente der Kristallpackung sind in Abbildungen 3.11 und 3.12 dargestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

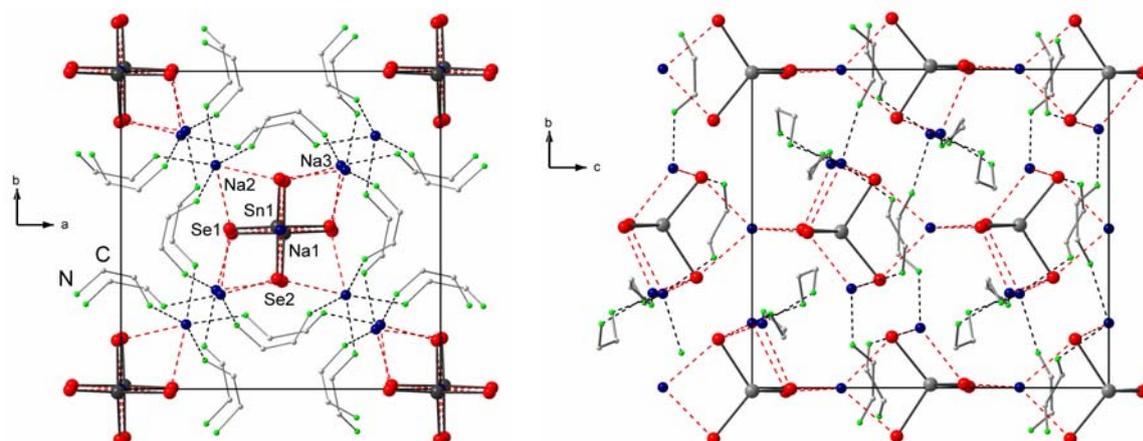


Abbildung 3.11. Zwei Ansichten auf die Kristallpackung in **15**, gekennzeichnet durch das Netzwerk von *en*-koordinierten Na⁺-Ionen, das die *ortho*-Selenidostannatanionen einschließt.

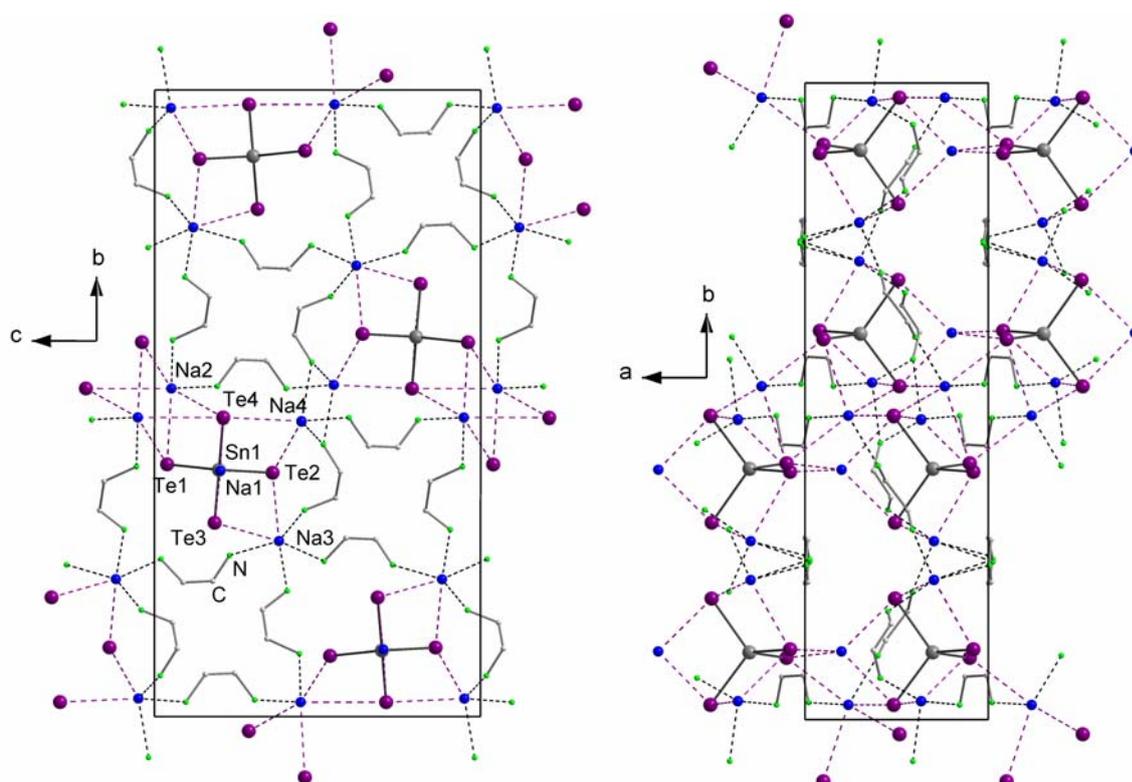


Abbildung 3.12. Zwei Ansichten auf die Kristallpackung in **16**, gekennzeichnet durch das Netzwerk von *en*-koordinierten Na⁺-Ionen, das die *ortho*-Telluridostannatanionen einschließt.

Das komplexe Na/*en*-Netzwerk kann durch ein Strukturmotiv, das in beiden Strukturen identisch ist, beschrieben werden: ein eindimensionales Koordinationspolymer $\infty \{ \text{Na}^+[\text{SnE}_4]^{4-} \}$ von kantenverknüpften [Sn(1)E₄] und [Na(1)...E₄]-Tetraedern, die den Kristall parallel zur kristallographischen *c*-Achse (*4*₁ Achse in **15**) oder *a*-Achse (**16**) durchlaufen. Diese Ketten sind von je drei anderen Na⁺-Ionen pro Formeleinheit umgeben, die durch *en*-Moleküle zu helikalen Fragmenten verbunden sind. Diese unterscheiden sich

3 Ergebnisse und Diskussion

geringfügig voneinander, wie in der Seitenansicht dieser Ketten in Abbildung 3.13 dargestellt ist.

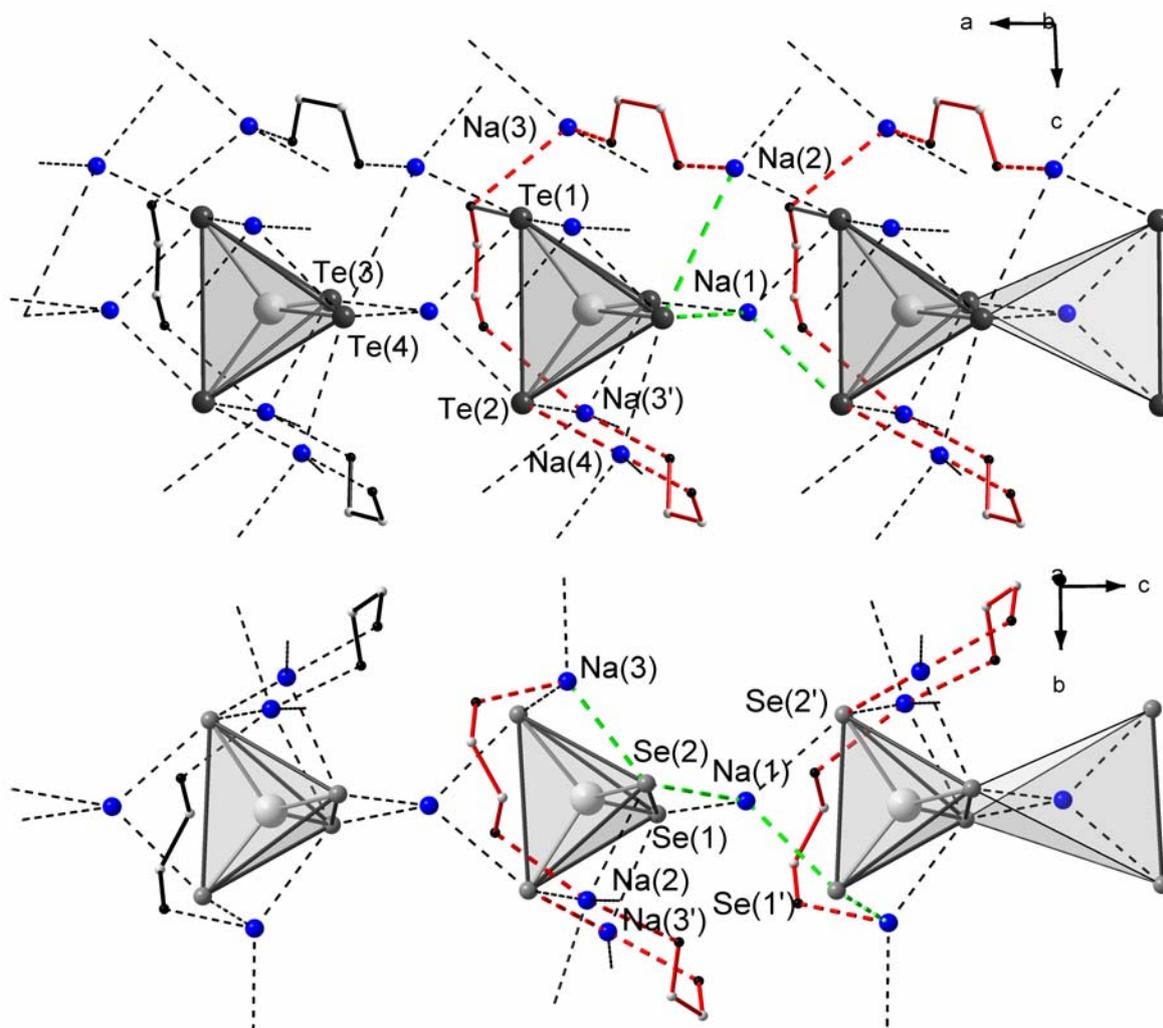


Abbildung 3.13. Seitenansicht von Fragmenten des $\{\text{Na}^+[\text{SnTe}_4]^{4-}\}$ -Stranges entlang der kristallographischen a -Achse in **16** (oben) und des $\{\text{Na}^+[\text{SnSe}_4]^{4-}\}$ -Stranges entlang der kristallographischen c -Achse in **15** (unten). Der einschluss in unterschiedliche, helikale Anordnungen von Na^+ -Ionen und en -Molekülen (rot) und zugehörige $\text{Na}\dots\text{Chalkogen}$ -Kontakte (grün) sind farblich hervorgehoben.

Koordinationen von Na^+ -Ionen mit weiteren verbrückenden en -Molekülen und E-Atomen von benachbarten $[\text{SnE}_4]^{4-}$ -Anionen vernetzen diese säulenartige Aggregation mit je vier benachbarten Säulen innerhalb des Kristalls. Wegen unterschiedlicher sterischer Anforderungen von $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Anionen (Sn–Te 273.3(2)–274.63(13) pm) und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen (Sn–Se 251.94(12), 253.70(12) pm) unterscheiden sich die komplizierten, stark verwandten Kristallstrukturen von **15** und **16** in Details der Kristallpackung: a) Die unterschiedliche Orientierung von einem verbrückenden en -Molekül, das an den Na/en -Helices beteiligt ist, die sich um die $\{\text{Na}^+[\text{SnE}_4]^{4-}\}$ -Stränge wickeln: zusammen mit $\text{Na}(1)$ des Stranges und je zwei E-Atomen bilden die Helices entweder geschlossene 8-förmige

3 Ergebnisse und Diskussion

Einheiten (**15**) oder unendliche Ketten (**16**). b) Das Vorhandensein eines Inversionszentrums in **16** steht im Einklang mit dem Auftreten von beiden Rotationsrichtungen (im und gegen den Uhrzeigersinn) der helikalen Anordnungen, wohingegen die 8-förmigen Einheiten in **15** sich um die eindimensionalen Stränge in immer gleichen Rotationsrichtung wickeln, was zu einer polaren Kristallpackung führt. Dennoch zeigen alle untersuchten Kristalle racemische Verzwilligung mit dem Verhältnis der beiden enantiomeren Formen von annähernd 50:50. Die sechs kürzesten Sn...Sn-Abstände erreichen mit durchschnittlich 894 pm (**15**) und 925 pm (**16**) erwartungsgemäß die jeweils höchsten Werte für $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Salze, was auf größere im Vergleich zu Wasser *en*-Moleküle zurückzuführen ist.

Tabelle 3.7. Abstände [pm] und Winkel [°] in **15** und **16**.

Verbindung (E)	15 (Se)	16 (Te)
Sn-E	273.29(17)–274.63(13)	251.94(12), 253.70(12)
E...Na	311.1(6)–397.4(7)	295.2(8)–319.9(7)
E...N	383.1(8)–415.6(8)	360.7(10)–375.6(11)
Na...N	220.0(11)–321.7(13)	237.8(16)–264.8(19)
E–Sn–E	108.27(4)–110.92(5)	107.57(5)–116.37(8)

Tabelle 3.8: Der Mittelwert der 6 kürzesten Sn...Sn-Abstände [pm] in monomeren *ortho*-Chalkogenidostannaten mit Lösungsmittelmolekülen in den Kristallstrukturen.

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Abstand/pm	731	775	800	774	772	790	743	764	768
Verbindung	10	11	12	13	14	15	16		
Abstand/pm	729	780	870	903	884	894	925		

3.1.2.8 $\text{K}_4[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]$ (**17**)

Verbindung **17** wurde mit der Methode 1 hergestellt, die Synthese erfolgte im Ofen aus elementarem Kalium, Zinn, Selen und Tellur, eingesetzt im Verhältnis 4:1:2:2. Wählt man andere stöchiometrische Verhältnisse wie z.B. K:Sn:Se:Te = 4:1:3:1 und 4:1:1:3 so entstehen in Ofenreaktionen mit gleichem Temperaturverlauf Kristalle derselben Verbindung **17** neben Pulverphasen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **17** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildungen 3.14 und 3.15) isostrukturell zu den verwandten von *Klepp et al.* synthetisierten Festkörperphasen $K_4SnSe_4^{[21d]}$ und $K_4SnTe_4^{[21e]}$ (Tabelle 3.9). Die Strukturparameter von **17** liegen erwartungsgemäß zwischen denen der reinen Chalkogenide. **17** ist das erste *ortho*-Chalkogenidostannat mit verschiedenen Chalkogenatomen, die an ein Zinnatom gebunden sind. Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 3.10 zusammengefasst.

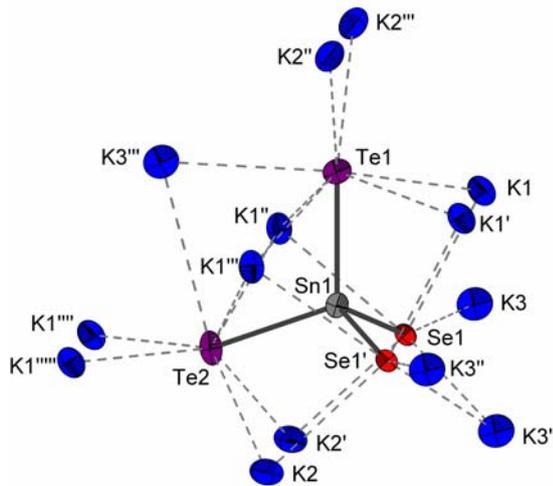
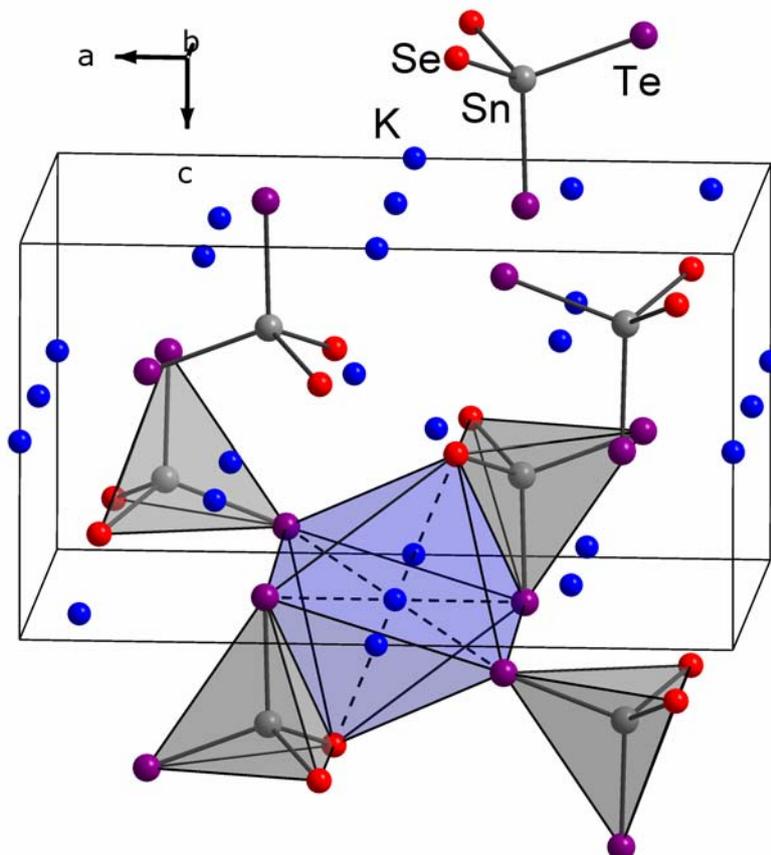


Abbildung 3.14. Koordinationssphäre des $[SnSe_2Te_2]^{4-}$ -Tetraeders



3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 3.15. Ausschnitt aus der Kristallpackung in **17**.

Tabelle 3.9: Kristallographische Daten von $\text{K}_4\text{SnSe}_2\text{Te}_2$ (**17**) im Vergleich zu K_4SnSe_4 ^[11] und K_4SnTe_4 ^[10]

Verbindung	K_4SnSe_4	$\text{K}_4\text{SnSe}_2\text{Te}_2$	K_4SnTe_4
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
<i>a</i>	14.714(27) Å	15.092(3) Å	15.874(6) Å
<i>b</i>	10.323(3) Å	10.768(2) Å	11.171(1) Å
<i>c</i>	8.248(6) Å	8.5365(17) Å	8.623(6) Å
<i>R</i>	0.031	0.0427	0.035
Zellvolumen	1252.81(53) Å ³	1387.27(47) Å ³	1528.97(18) Å ³

Die Tetraedersymmetrie des Anions wird durch Anwesenheit verschiedener Chalkogenatome verzerrt. Der Se–Sn–Se-Winkel (110.24(4)°) ist etwas größer als der Te–Sn–Te-Winkel (109.53(6)°). Der Sn–Se-Abstand ist mit 259.4(1) pm deutlich kürzer als die Sn–Te-Abstände (273.4(2) und 274.6(2) pm) und etwas länger als Sn–Se-Abstand in K_4SnSe_4 (253.6(2), 251.6(2) und 249.4(2) pm). Sn–Te-Abstände sind dagegen etwas kürzer als Sn–Te-Abstand in $\text{K}_2\text{BaSnTe}_4$ (276.1(1) pm).^[21f] Te–Atome koordinieren neben dem Sn an sieben K^+ -Ionen und Se-Atome an fünf K^+ -Ionen (K...Se 333.7(4)–349.8(3) pm, K...Te 348.5(4)–3.951(6) pm). Kaliumionen weisen die c.n. = 6 in $\text{K}\dots\text{Se}_2\text{Te}_4$ und $\text{K}\dots\text{Se}_4\text{Te}_2$ auf.

Tabelle 3.10. Abstände [pm] und Winkel [°] in **FK1**.

Verbindung (E)	FK1 (Se, Te)
Sn–Se	259.4(1)
Sn–Te	273.4(2), 274.6(2)
K...Se	333.7(4)–349.8(3)
K...Te	348.5(4)–395.1(6)
Se–Sn–Se	110.24(4)
Se–Sn–Te	109.11(3), 109.42(3)
Te–Sn–Te	109.53(6)

3.2 Reaktionsverhalten von ortho-Chalkogenidostannatsalzen gegenüber Hauptgruppenelementkationen, Lösungsmitteln, sterisch anspruchsvollen Kationen und Sauerstoff

3.2.1 Reaktionsverhalten gegenüber Hauptgruppenelementkationen: $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (18), $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (19), $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (20) und $[\text{Ba}_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (21)

Krebs et al. fanden, dass verschiedene Thiogermanatanionen $[\text{Ge}_x\text{S}_y]^{q-}$ in einem pH-abhängigen Kondensationsgleichgewicht stehen, wobei es mit sinkendem pH-Wert zu immer stärkeren Aggregation kommt.^[27] Dies muss auch für Chalkogenidostannate gelten, zudem eine Vielzahl der Verbindungen mit dimeren und tetrameren Anionen bekannt ist (Tabelle 3.11), die jedoch mehrheitlich aus nichtwässrigen Lösungen solvothermal hergestellt wurden.

Tabelle 3.11: Literaturbekannte Verbindungen mit $[\text{Sn}_2\text{E}_6]^{4-}$ und $[\text{Sn}_4\text{E}_{10}]^{4-}$ -Anionen (E = S, Se, Te); *en* = Ethylendiamin, *dap* = 1,2-Diaminopropan, *tren* = Tris(2-aminoethyl)amin, *dien* = Diethylendiamin, *tepa* = Tetraethylenpentamin, TMA = Tetramethylammonium DBA = Diisobutylammonium, TEA = Tetraethylammonium

$[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$	$[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$	$[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{4-}$	$[\text{Sn}_4\text{S}_{10}]^{4-}$	$[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$	$[\text{Sn}_4\text{Te}_{10}]^{4-}$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$	$[\text{Mn}(\text{tren})_2][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$	$[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$	$[\text{TMA}]_4[\text{Sn}_4\text{S}_{10}]$	$[\text{DBA}]_2[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$	$[\text{18-Krone-6-K}]_4[\text{Sn}_4\text{Te}_{10}]$
$[\text{Ni}(\text{dap})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$	$[\text{Mn}(\text{tepa})_2][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$	$[\text{Zn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$		$[\text{TMA}]_2[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$	
$[\text{Ni}(\text{tren})_2][\text{Sn}_2\text{S}_6]$	$[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$			$[\text{TEA}]_4[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$	
$[\text{Co}(\text{tren})_2][\text{Sn}_2\text{S}_6]$	$[\text{Zn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$			$[\text{K-crypt}]_4[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$	
$[\text{Ni}(\text{dien})_2][\text{Sn}_2\text{S}_6]$					
$[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$					
$[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$					
$[\text{Zn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{S}_6]$					
$[\text{Mn}(\text{tepa})_2][\text{Sn}_2\text{S}_6]$					

Ähnliche Beobachtungen wurden mit oben beschriebenen monomeren Ausgangsverbindungen gemacht. Durch Zugabe der sauren Salze (z.B. MgCl_2) oder infolge der Verdünnung der Lösung. Es handelt sich jedoch um eine kleine Änderungen des pH-Wertes, der weiterhin im stark alkalischen Bereich bei ca. pH=12 liegt (zum Vergleich pH der 0.01-molaren Lösung der monomeren Verbindungen liegt bei ca. 12.5)

3 Ergebnisse und Diskussion

Verbindungen $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (**18**), $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (**19**) und $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (**20**) entstehen bei der Zugabe von einer Lösung von MgCl_2 entsprechend zu einer Lösung von **4**, **1**, oder **2**. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags bleibt jeweils eine deutlich hellere, verdünntere Lösung zurück, aus der nach dem Überschichten mit THF Salze dimerer Anionen auskristallisieren. Diese Anionen besitzen die gleiche Topologie wie Diboran B_2H_6 , d.h. sie weisen idealerweise eine D_{2h} -Symmetrie auf.

Verbindungen **18** und **19** kristallisieren in der hochsymmetrischen tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mnm$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bemerkenswert neben starkem Symmetriezuwachs im Vergleich zu monomeren Hydraten der *ortho*-Selenido- und *ortho*-Telluridostannate (**1** kristallisiert in $C2/m$ und **4** in $P\bar{1}$) ist die Tatsache, dass im Gegensatz zu **18** und **19** monomeren Hydrate der *ortho*-Selenido- und *ortho*-Telluridostannate bei gegebenem Kation nie isostrukturell zueinander kristallisieren. Das K^+ -Ion hat die c.n. = 8 in $\text{K}\dots\text{O}_2^t\text{E}_4(\mu\text{-E})_2$. Ein Wassermolekül koordiniert über Wasserstoffbrückenbindungen ausschließlich an E-Atome (Abbildung 3.16).

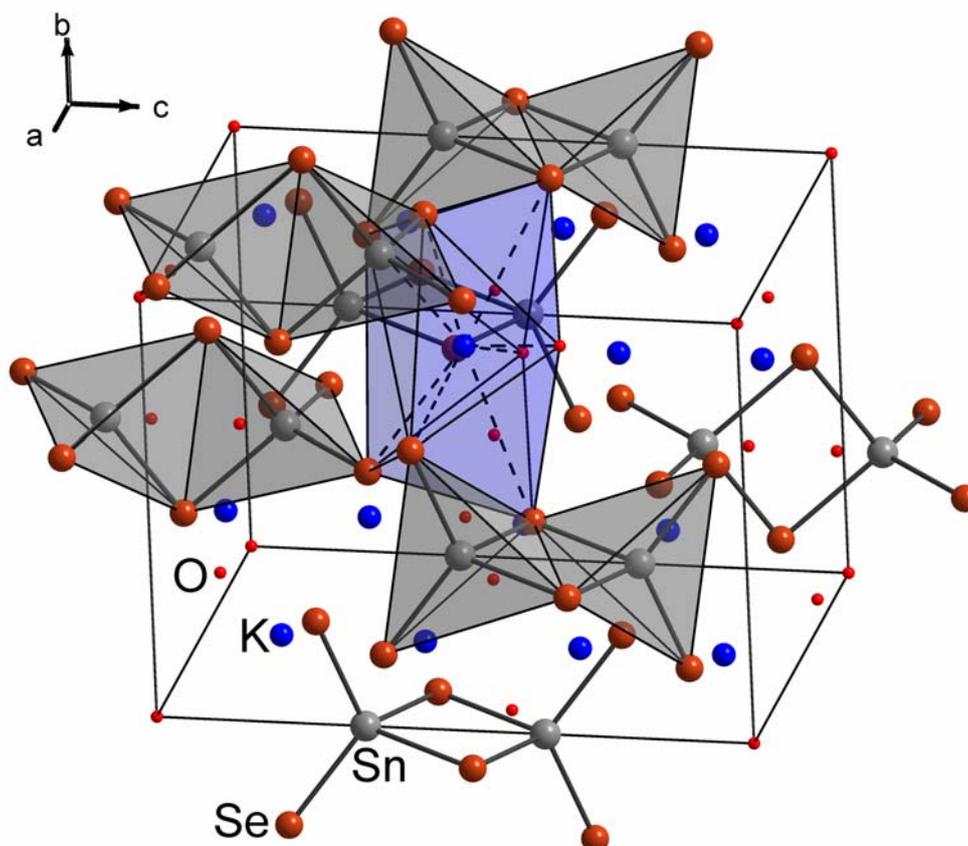


Abbildung 3.16. Ausschnitt aus den Kristallpackungen in **18** bzw. **19**. (**18** als Beispiel für **18** und **19**).

Tabelle 3.12. Abstände [pm] und Winkel [°] in **18** und **19**.

3 Ergebnisse und Diskussion

Verbindung (E)	18 (Se)	19 (Te)
Sn–E _t	245.7(0)	267.2(0)
Sn–(μ-E)	258.7(0)	279.2(0)
Sn1...Sn1'	351.0(1)	375.6(1)
K...E _t	348.7(0), 354.4(0)	374.3(0), 385.2(0)
K...(μ-E)	362.6(0)	393.4(0)
E _t ...(H–)O	355.2(0)–375.6(1)	342.2(0)–379.5(1)
(μ-E)...(H–)O	359.2(0), 381.2(0)	–
K...O	326.9(0)	324.8(0)
E _t –Sn–E _t	119.8(0)	113.38(0)
E _t –Sn–(μ-E)	109.89(0)	111.68(1)
(μ-E)–Sn–(μ-E)	94.56(0)	95.47(0)

Verbindung **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmn2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie bei **18** und **19** bedeutet das einen starken Symmetriezuwachs im Vergleich zum Monomer **2**, der in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Hälfte des Hexachalkogenidostannatdimers „Sn(^tTe)₂((μ-Te)_{0,5})₂“, insgesamt zwei Kaliumkationen und zwei Wassermolekülen. Die Rb⁺-Ionen weisen die c.n. = 8 in Rb...O₃^tTe₃(μ-Te)₂ und c.n. = 9 in Rb...O₄^tTe₄(μ-Te) und Rb...O₃^tTe₄(μ-Te)₂ (Tabelle 3.13, Abbildung 3.17). Alle Kationen sind durch H₂O-Moleküle verbrückt.

3 Ergebnisse und Diskussion

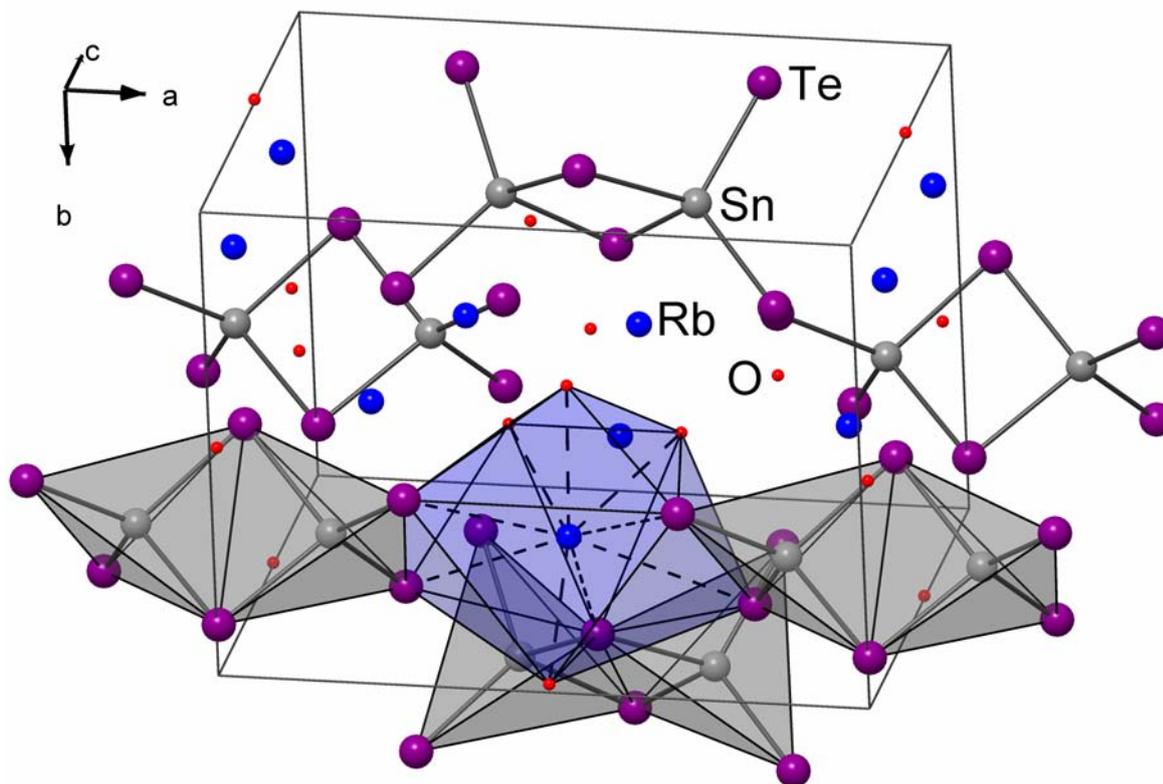


Abbildung 3.17. Ausschnitt aus der Kristallpackung in **20**.

Tabelle 3.13. Abstände [pm] und Winkel [°] in **20**.

Verbindung	20
Sn–Te _t	269.9(0), 270.3(0)
Sn–(μ–Te)	280.6(0), 281.9(0)
Sn1...Sn1'	378.9(1)
Rb...Te _t	371.3(1)–398.4(1)
Rb...(μ–Te)	374.0(1)–406.3(1)
Te _t ...(H–O)	339.0(1)–375.3(1)
(μ–Te)...(H–O)	354.8(1)–360.4(0)
Rb...O	294.8(0)–360.6(0)
Te _t –Sn–Te _t	116.52(1)
Te _t –Sn–(μ–Te)	108.08(0)–113.33(0)
(μ–Te)–Sn–(μ–Te)	94.75(1)

Verbindung $[\text{Ba}_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (**21**) entsteht bei der Reaktion von **10** mit MgCl_2 in einer 1:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Lösung. **21** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zwei kristallographisch unabhängige Ba^{2+} -Ionen bilden zwei unterschiedliche Koordinationspolyeder mit c.n. 9 in $\text{Ba}\dots\text{O}_3^t\text{Se}_4(\mu\text{-Se})_2$

3 Ergebnisse und Diskussion

und c.n. 10 in $\text{Ba}\dots\text{O}_4\text{Se}_4(\mu\text{-Se})_2$ (Abbildung 3.18). Wie das Monomer **10** ist **21** wegen vieler direkter Ba...Se-Kontakte und über Wasser und Methanolkole stark vernetzt (Tabelle 3.14).

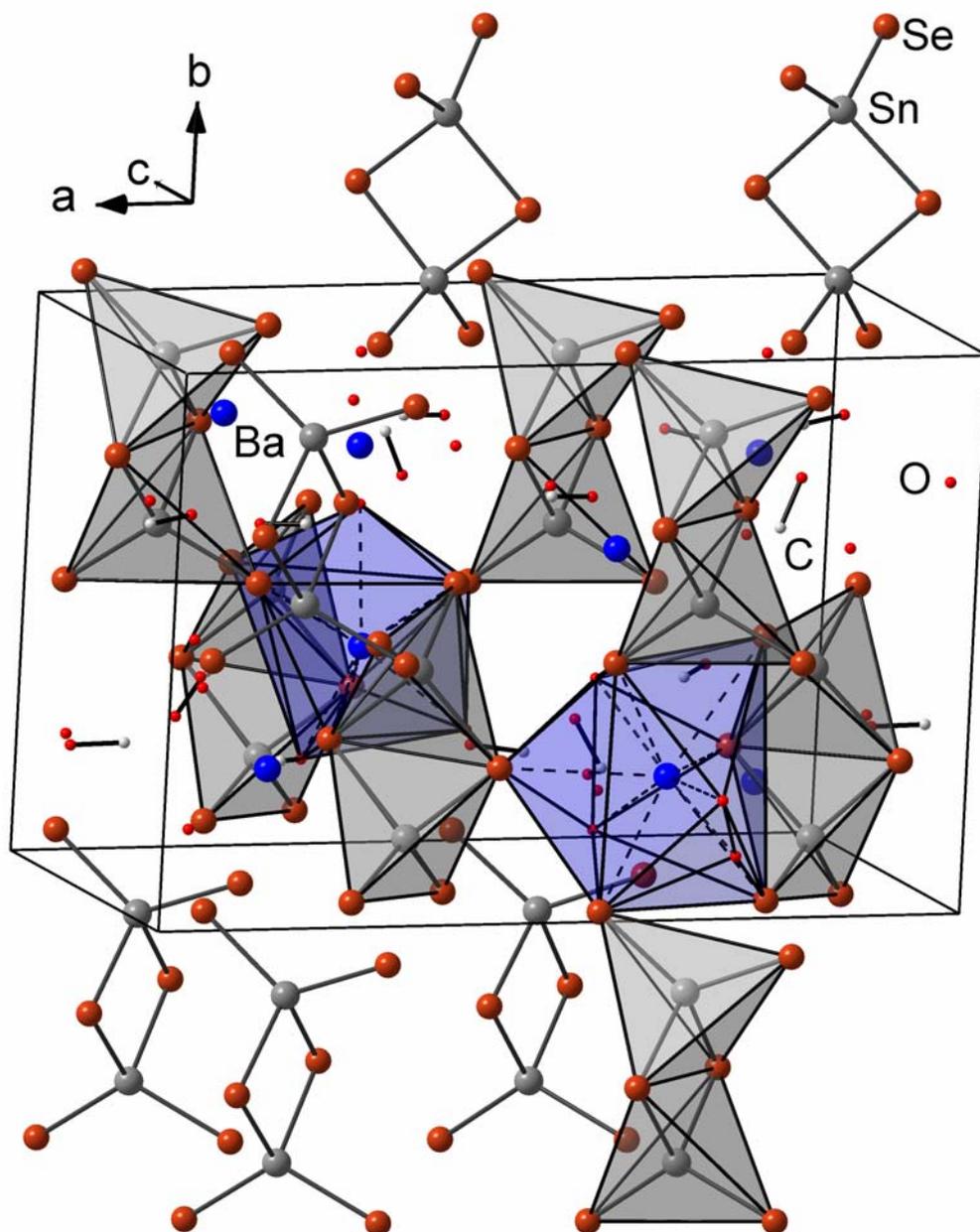


Abbildung 3.18. Ausschnitt aus der Kristallpackung in **21**.

Tabelle 3.14. Abstände [pm] und Winkel [°] in **21**.

Verbindung	21
Sn–Se _t	245.9(0)–248.7(0)
Sn–(μ–Se)	257.6(0)–261.3(0)
Sn1...Sn2	353.9(1)

3 Ergebnisse und Diskussion

Ba...Se _t	337.2(0)–351.8(0)
Ba...(μ-Se)	355.9(0)–377.4(1)
Se _t ...(H–)O	259.2(0)–380.5(1)
(μ-Se)...(H–)O	284.0(0)–378.0(1)
Ba...O	266.2(0)–291.2(1)
Se _t –Sn–Se _t	120.76(1), 120.50(1)
Se _t –Sn–(μ-Se)	104.34(1)–114.73(1)
(μ-Se)–Sn–(μ-Se)	93.48(1), 94.23(1)

Betrachtet man alle obigen Strukturen der dimeren Hydrate von *ortho*-Chalkogenidostannaten, so findet man im Allgemeinen einen starken Symmetriezuwachs im Vergleich zu entsprechenden Monomeren. Wie üblich ist die Tetraedersymmetrie innerhalb eines dimeren Anions ist deutlich verzerrt, da die E_t–Sn–E_t-Winkeln um ca. 20° größer sind als die (μ-E)–Sn–(μ-E)-Winkel. Die terminalen Sn–E-Bindungen sind um 15-20 pm kürzer als verbrückende.

3.2.2 Reaktionsverhalten gegenüber *en*: [K₄(H₂O)(*en*)]([SnTe₄]) (22), [Rb₄(H₂O)_{0.67}(*en*)_{0.33}][SnTe₄] (23) und [Cs₄(H₂O)_{0.5}(*en*)_{0.5}][SnTe₄] (24)

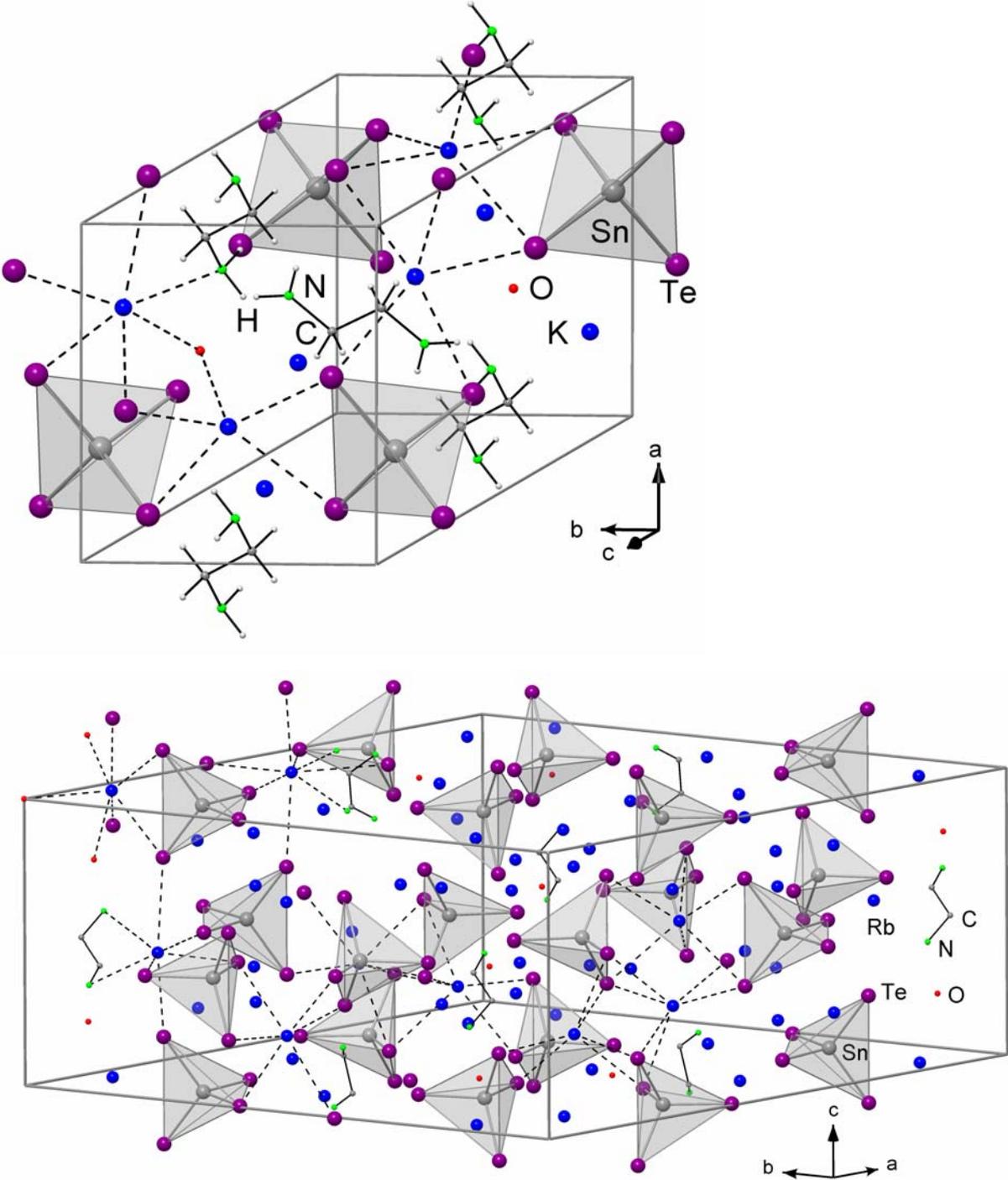
Das Wiederauflösen der Verbindungen **1-3** in *en* mit anschließendem Überschichten der Lösungen mit Toluol führte zur Kristallisation der H₂O/*en*-Solvate **22-24**. Dieser Prozess repräsentiert einen formalen Austausch der Lösungsmittelmoleküle in der Kristallstruktur, welcher durch die niedrigere Löslichkeit des H₂O/*en*-Solvates unter gegebenen Lösungsbedingungen im Vergleich zu anderen potentiellen Solvaten möglich ist. Genau wie die Hydrate **1-3** weisen auch die H₂O/*en*-Solvate bei unterschiedlichen Alkalimetallen unterschiedliche Mengen an Lösungsmittelmolekülen pro Formeleinheit in den Kristallstrukturen auf. Beim partiellem Austausch von Solvensmolekülen in **1** unter bildung von **22**. Die Zahl der Donoratome erhöht sich von einem halben zu drei pro Formeleinheit. Somit erhöht sich auch der relative Anteil der Solvensdonoratome in der Koordinationssphäre der K⁺-Ionen von 8 % in **1** zu 14 % in **22**. Das führt zur im Schnitt kleineren Koordinationszahl von K⁺ (c.n. 5 in K...Te₅, K...Te₄O, c.n. 6 in K...Te₄ON), weil die *en*-Moleküle außer einem K...N Kontakt pro Formeleinheit keinen Beitrag zur Koordinationssphäre der K⁺-Ionen leisten. Die *en*-Moleküle dienen vielmehr zur Querverbindung der [SnTe₄]⁴⁺-Tetraeder mittels je zweier schwacher Wasserstoffbrückenbindungen Te...(H)N(H)...Te zum gleichen N-Atom und mittels je zweier

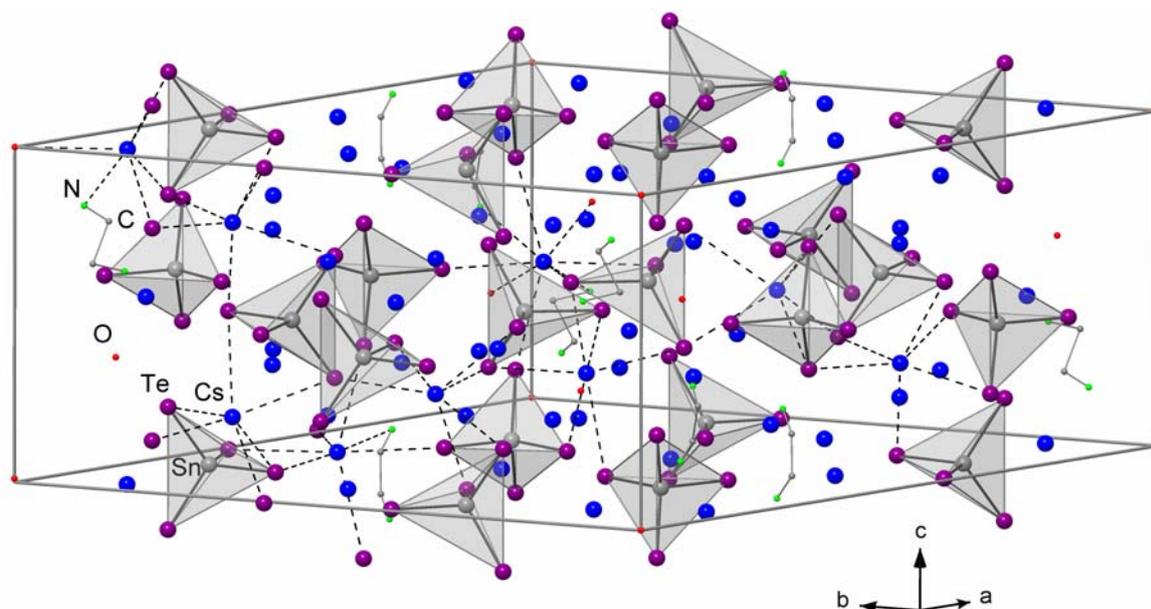
3 Ergebnisse und Diskussion

Wasserstoffbrückenbindungen $\text{Te}\dots\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\dots\text{Te}$ zu zwei N-Atomen eines *en*-Moleküls. Dadurch wirken sie als Spacer zwischen den Anionen, die sich verglichen mit den $\text{Te}\dots(\text{H})\text{O}(\text{H})\dots\text{Te}$, $\text{Te}\dots(\text{H})\text{O}\dots\text{A}^+\dots\text{Te}$ und $\text{Te}\dots\text{A}^+\dots\text{Te}$ -Bindungen in **1-3** voneinander entfernen. Unter den sechs kürzesten Sn...Sn-Abständen (durchschnittlich 827 pm) beobachtet man ein nahes Paar (Sn...Sn: 678 pm), ähnlich der Situation in **1** (Tabelle 3.8). Die weitere Konsequenz der zusätzlichen Solvensmoleküle ist die Umordnung der Ionen innerhalb des Kristalls, welche zur Reduktion der Kristallsymmetrie von der monoklinen zur triklinen Raumgruppe führt ($P\bar{1}$).

Im Gegensatz zur Veränderung von **1** zu **22** geht der Übergang von **2** zu **23** und von **3** zu **24** mit einer Reduzierung der Menge der Solvensdonoratome einher. Wegen der enormen Fehlordnungen von *en* und Wassermolekülen in der Kristallstruktur ist es nicht einfach, die genaue Anzahl der Solvensmoleküle in **23** und **24** zu bestimmen. Die beste Verfeinerung gelingt, wenn den beiden Kristallstrukturen etwas verschiedene Formeln zugeordnet werden: **23** enthält demnach $\frac{2}{3}$ von H_2O neben $\frac{1}{3}$ von *en* und **24** enthält $\frac{1}{2}$ von jedem Molekül pro Formeleinheit. Dies entspricht $1\frac{1}{3}$ (**23**) und $1\frac{1}{2}$ (**24**) Donoratomen anstatt 2 in **2** und **3** und geht mit geringer Annäherung der $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Einheiten einher (im Schnitt um etwa 15 pm in beiden Fällen). Die sechs kürzesten Sn...Sn-Abstände liegen durchschnittlich bei 759 (**23**) und 785 (**24**) pm. Folglich koordinieren die meisten Kationen nur an Te-Atome mit einer Minderzahl an $\text{A}^+\dots\text{O}$ und $\text{A}^+\dots\text{N}$ -Kontakten. Die Kationen haben die Koordinationszahlen 6 ($\text{A}^+\dots\text{Te}_6$, $\text{A}^+\dots\text{Te}_4\text{ON}$), 7 ($\text{A}^+\dots\text{Te}_5\text{N}_2$, $\text{A}^+\dots\text{Te}_4\text{O}_3$), 8 ($\text{A}^+\dots\text{Te}_6\text{N}_2$), und 9 ($\text{A}^+\dots\text{Te}_5\text{O}_2\text{N}_2$). In Übereinstimmung mit den etwas verschiedenen Summenformeln, zeigen die Koordinationssphären von Rb^+ und Cs^+ leichte Unterschiede: in **23** werden Koordinationszahlen 6 ($\text{Rb}^+\dots\text{Te}_6$), 7 ($\text{Rb}^+\dots\text{Te}_5\text{N}_2$, $\text{Rb}^+\dots\text{Te}_4\text{O}_3$) und 8 ($\text{Rb}^+\dots\text{Te}_6\text{N}_2$) und in **24** die Koordinationszahlen 6 ($\text{Cs}^+\dots\text{Te}_6$, $\text{Cs}^+\dots\text{Te}_4\text{ON}$), 8 ($\text{Cs}^+\dots\text{Te}_6\text{N}_2$) und 9 ($\text{Cs}^+\dots\text{Te}_5\text{O}_2\text{N}_2$) realisiert. In $\text{Rb}^+\dots\text{Te}_6\text{N}_2$, $\text{Cs}^+\dots\text{Te}_6\text{N}_2$ und $\text{Cs}^+\dots\text{Te}_5\text{O}_2\text{N}_2$ fungieren *en*-Moleküle als Chelatliganden. Zusätzlich verknüpfen sie $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Anionen mittels Wasserstoffbrückenbindungen wie auch in **22**. Dies führt sowohl zu direkten Brücken $\text{Te}\dots(\text{H})\text{N}(\text{H})\dots\text{Te}$ als auch zu relativ seltenen und deshalb nicht signifikanten $\text{Te}\dots\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\dots\text{Te}$ -Einheiten. Entsprechend der Tatsache, dass zusätzliche Solvensmoleküle die Kristallsymmetrie erniedrigen, erwartet, erhöht sich die Kristallsymmetrie beim partiellen Verlust der Solvensmoleküle, von monoklin in **2** und **3** auf hexagonal (Raumgruppe $P\bar{3}$) in den $\text{H}_2\text{O}/en$ -Solvaten **23** und **24**. *Abbildung 3.18 zeigt* Ausschnitte aus den Kristallpackungen in **22**, **23** und **24** und in der Tabelle 3.15 sind deren wichtigsten Abstände und Winkel zusammengefasst.

3 Ergebnisse und Diskussion



Abbildung 3.18. Ausschnitte aus den Kristallpackungen in **22**, **23** und **24**.Tabelle 3.15. Abstände [pm] und Winkel [°] in **22**, **23** und **24**.

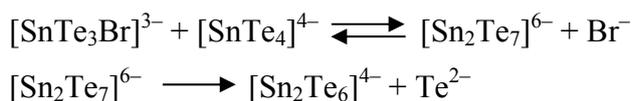
Verbindung (A)	22 (K)	23 (Rb)	24 (Cs)
Sn–Te	274.57(14)–275.27(15)	272.02(13)–274.97(12)	272.5(3)–275.9(3)
A...Te	345.9(3)–370.8(3)	357.3(2)–404.70(19)	373.5(3)–420.2(4)
A...O	270.8(13), 274.9(11)	346(3)–373(4)	339(9)–399(5)
A...N	283.3(13)	297(3)–348.7(19)	318.3(11)–368(8)
Te...(H)–O	363.9(12)–431.6(15)	400(2)	358(11), 431(13)
Te...(H)–N	390.9(14)–408.6(13)	344.2(18)–404(2)	344(8)–417(11)
Sn...Sn	698, 822–871	648, 721–812	698, 756–835
(Sn...Sn) _{mittel}	827	759	785
Te–Sn–Te	106.59(4)–110.70(4)	102.54(4)–115.23(4)	101.75(10)–114.65(10)

3.2.3 Reaktionsverhalten gegenüber sterisch anspruchsvollen Kationen

Haushalter et al. haben bereits 1984 durch Überschichten der methanolischen Lösung des $K_4[SnTe_4] \cdot nH_2O$ ($n \approx 0$) mit einer konzentrierten methanolischen Lösung von Me_4NBr das erste Produkt mit dimerem *ortho*-Tellurostannat-Anion erhalten: $(Me_4N)_4[Sn_2Te_6]$.^[11] Die Autoren haben einen Drei-Stufen-Mechanismus für die Entstehung des Dimers aus Monomeren postuliert: Schema 3.1.



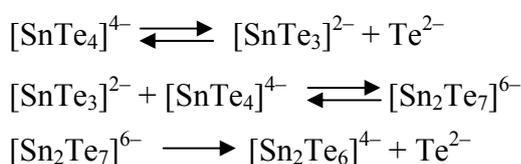
3 Ergebnisse und Diskussion



Schema 3.1. Mechanismus der Bildung eines dimeren *ortho*-Telluridostannatanions aus monomeren Anionen nach *Haushalter et al.*

Die "katalytische" Beteiligung des Halogenidanions wird damit begründet, dass bei der Anwendung von $(\text{Me}_4\text{N})\text{PF}_6$ statt $(\text{Me}_4\text{N})\text{Br}$ keine nennenswerten Mengen des Dimers entstanden sind.

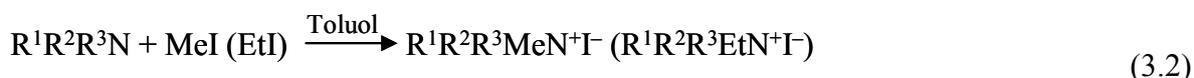
Die Ausbildung einer Sn-Halogenbindung erscheint jedoch fraglich. Deswegen wird ein anderer Mechanismus vorgeschlagen: *Schema 3.2.*



Schema 3.2. Neuer Mechanismus der Bildung eines dimeren *ortho*-Telluridostannat Anions aus einem monomeren Anion.

Die Existenz des *meta*-Tellurostannats $[\text{SnTe}_3]^{2-}$ in der Lösung wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen eindeutig nachgewiesen. Der erste und offenbar geschwindigkeitbestimmende Schritt würde durch Absenkung des pH-Wertes infolge Ansäuerns oder Verdünnens der Lösung begünstigt, jedoch änderte sich der pH-Wert der Lösung hier weder durch die Zugabe von quaternären Ammoniumhalogenidsalzen noch durch die Zugabe von Tetraphenylphosphoniumhalogenidsalzen. Offenbar ist die Dimerisierung das Ergebnis besserer Kristallisation des größeren Anions.

Bei der Herstellung neuer dimerer Verbindungen mit Ammoniumkationen nach der Methode von *Haushalter et al.*, d.h. durch das Überschichten von $[\text{SnE}_4]^{4-}$ -Lösungen mit konzentrierten Lösungen von Organokationen, hat sich herausgestellt, dass diese sehr gut als Gegenkationen geeignet sind. Durch sehr einfache, organische Synthese ist es möglich die Kationen unterschiedlicher Größe und Ladung herzustellen. Für die Synthese der hier vorgestellten Stickstoffkationen wurde Methylierung bzw. Ethylierung der ternären Amine verwendet (Gleichung 3.2).



3.2.3.1 1,4-Diethyl-1,4-diazoniabicyclo-[2.2.2]octan-diiodid (**25**)

Infolge drastischer Steigerung der Polarität fallen die quaternären Ammoniumsalze aus Toluollösungen als weiße Niederschläge aus. In manchen Fällen erhält man große, wohlgeformte Kristalle, wie beispielsweise 1,4-Diethyl-1,4-diazoniabicyclo-[2.2.2]octan-diiodid **25** (Abbildung 3.20), in anderen Fällen amorphe Pulver.

Wegen ihrer guten Kristallisationseigenschaften wurden zur Derivatisierung der Chalkogenidostannate die Derivate von 1,4-Diazoniabicyclo-[2.2.2]octan (Dabco) gewählt (Abbildung 3.19). Mit zwei ternären Stickstoffatomen ermöglicht Dabco durch stöchiometrische Zugabe von Methyl- oder Ethyliodids eine Variation bei der Herstellung ein- und zweifachgeladener Kationen.

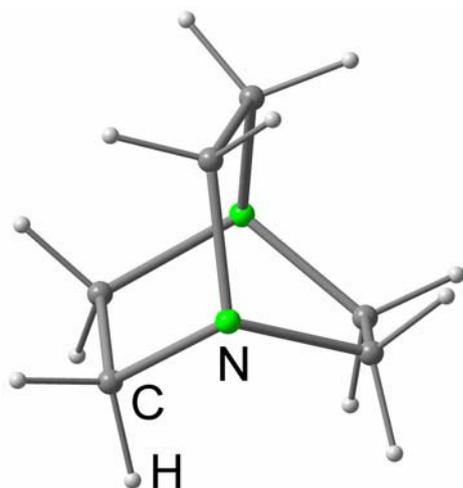


Abbildung 3.19. Diazobicyclo[2.2.2]octan (Dabco)

25 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 3.20). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem 1,4-Diethyl-1,4-diazoniabicyclo-[2.2.2]octan-Dikation und zwei Iodidanionen. Die Iodidanionen bilden mit den Dikationen sechs (I1) und fünf (I2) Wasserstoffbrückenbindungen C–H...I aus (I...H = 294.3(0)–316.3(1) pm, Tabelle 3.16). Diese Bindungen sind jedoch keine klassischen Wasserstoffbrückenbindungen, da C–H-Bindungen praktisch unpolar sind.

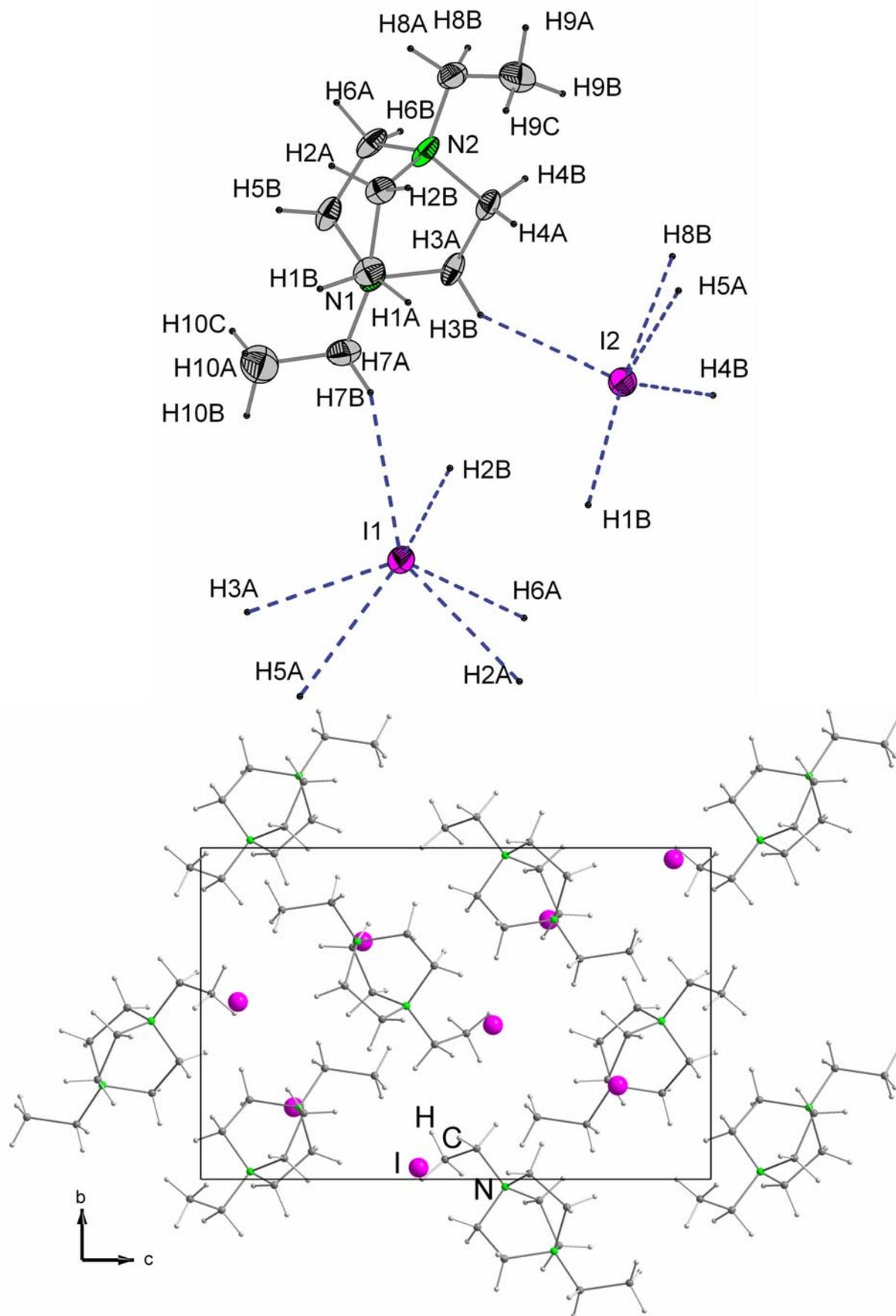


Abbildung 3.20. Koordinationssphären der I⁻-Ionen und Ausschnitt aus der Kristallpackung in 25.

Tabelle 3.16. Abstände [pm] und Winkel [°] in **25**.

Verbindung	25
C–C	148.5(0)–152.2(0)
C–N	1.483(0)–1.519(0)
I...H(–C)	294.3(0)–316.3(1)
C–N–C	106.89(1)–114.41(1)

3.2.3.2 $[\text{K}_2(\text{N-Ethyl-Dabco})_2][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (**26**), $[\text{K}_2(\text{MeOH})_6(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (**27**) und $[\text{K}_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Se}_2\text{Te}_4]$ (**28**)

Bei der Reaktion von **1** mit 1-Ethyl-1,4-diazoniabicyclo-[2.2.2]octan-iodid entstehen zwei verschiedene Produkte, je nachdem welche Lösung mit der jeweils anderen überschichtet wird. Überschichtet man die methanolische Lösung von **1** mit der methanolischen Lösung des 1,4-Diazoniabicyclo-[2.2.2]octan-iodids, so kommt es zum partiellen Austausch der Kaliumionen und somit zur Bildung von **26**. Überschichtet man dagegen die 1,4-Diazoniabicyclo-[2.2.2]octan-iodid-Lösung mit der Lösung von **1**, so ersetzen organische Kationen alle vier Alkalimetallkationen und Verbindung **30** entsteht.

Verbindung **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 3.21). Die asymmetrische Einheit in **26** besteht aus einer Hälfte des Hexatellurostannatdimers „ SnTe_3 “, einem Kaliumkation und einem N-Ethyl-Dabco-Kation. Das Kaliumkation koordiniert neben vier Telluratomen (K...Te 360.4(40)–373.1(35) pm) an das N'-Atom des N-Ethyl-Dabco-Kations (K...N 285.8(19) pm), das das freie Elektronenpaar aufweist. Somit hat das Kaliumkation die niedrige Koordinationszahl 5. Die sechs kürzesten Sn_2Te_2 -Schwerpunkt... Sn_2Te_2 -Schwerpunkt-Abstände sind mit durchschnittlich 938.0 pm erwartungsgemäß deutlich kürzer als bei den in 1.2.5 beschriebenen Verbindungen mit vollständigem Kationenaustausch (Tabelle 3.18).

3 Ergebnisse und Diskussion

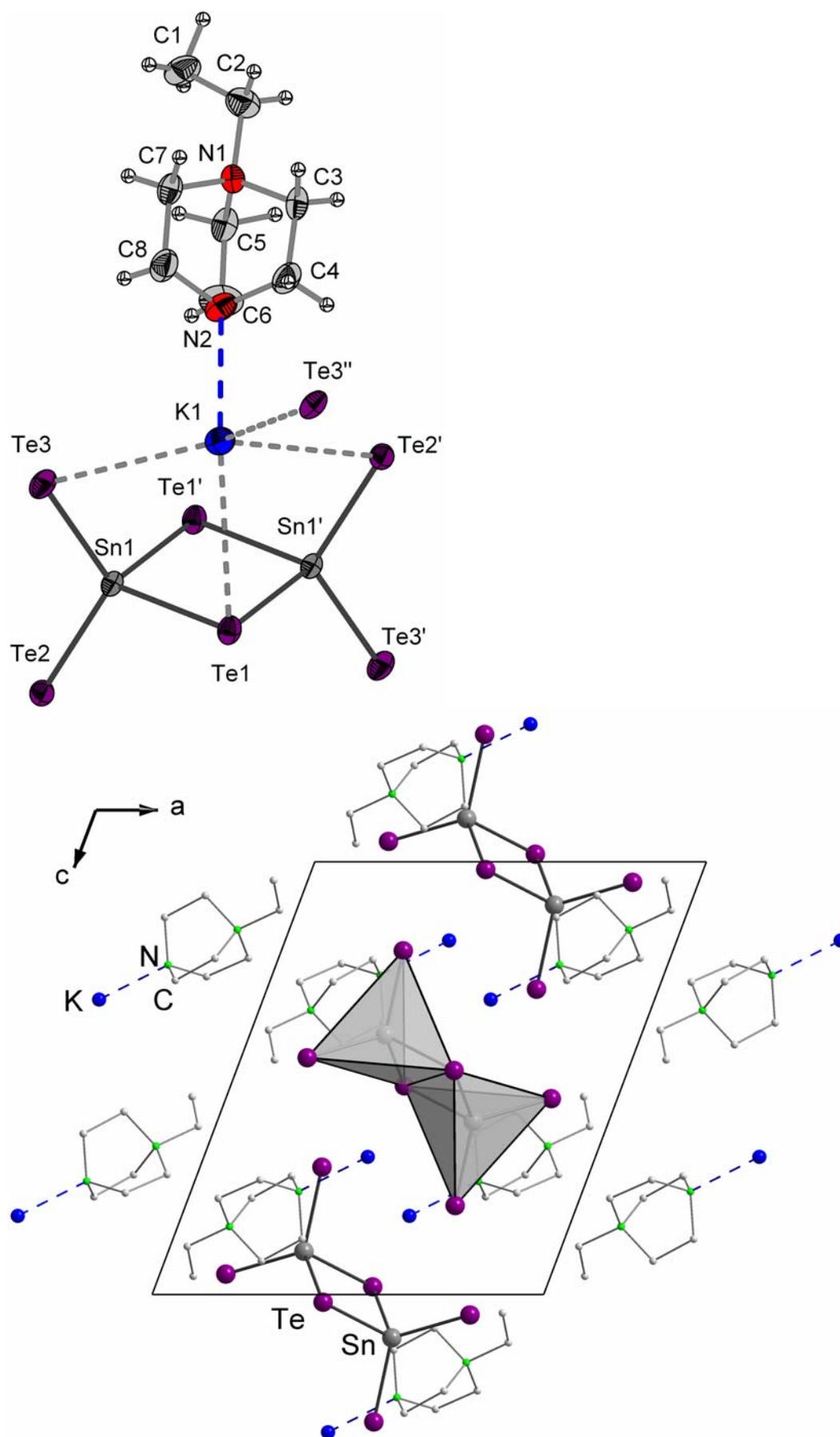


Abbildung 3.21. Koordinationssphäre des K^+ -Ions und Ausschnitt aus der Kristallpackung in 26.

3 Ergebnisse und Diskussion

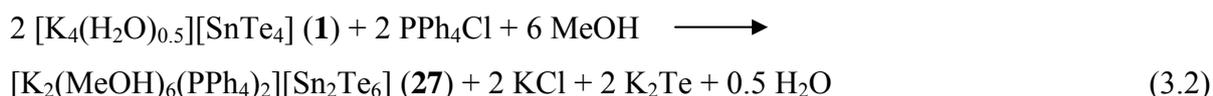
Tabelle 3.17. Abstände [pm] und Winkel [°] in **26**.

Verbindung	26
Sn–Te _t	267.8(12), 267.3(17)
Sn–(μ–Te)	281.5(19), 281.7(29)
Sn1...Sn1'	383.8(76)
K...N	285.8(19)
Te...K	360.4(40)–373.1(35)
Te...H(–C)	299.4(32)–383.7(55)
Te _t –Sn–(μ–Te)	108.41(0)–110.82(1)
Te _t –Sn–Te _t	119.96(1)
(μ–Te)–Sn–(μ–Te)	94.07(1)

Tabelle 3.18. Sn₂E₂-Schwerpunkt...Sn₂E₂-Schwerpunkt-Abstände [pm] in **26-35**

Verbindung	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
(E)	(Te)	(Te)	(Se,Te)	(Se)	(Te)	(Te)	(Te)	(Te)	(Te)	(Te)
Sn ₂ E ₂ ...Sn ₂ E ₂	938.0	1238.1	1227.1	1000.5	1013.0	1070.8	1013.8	990.6	1198.3	1010.4

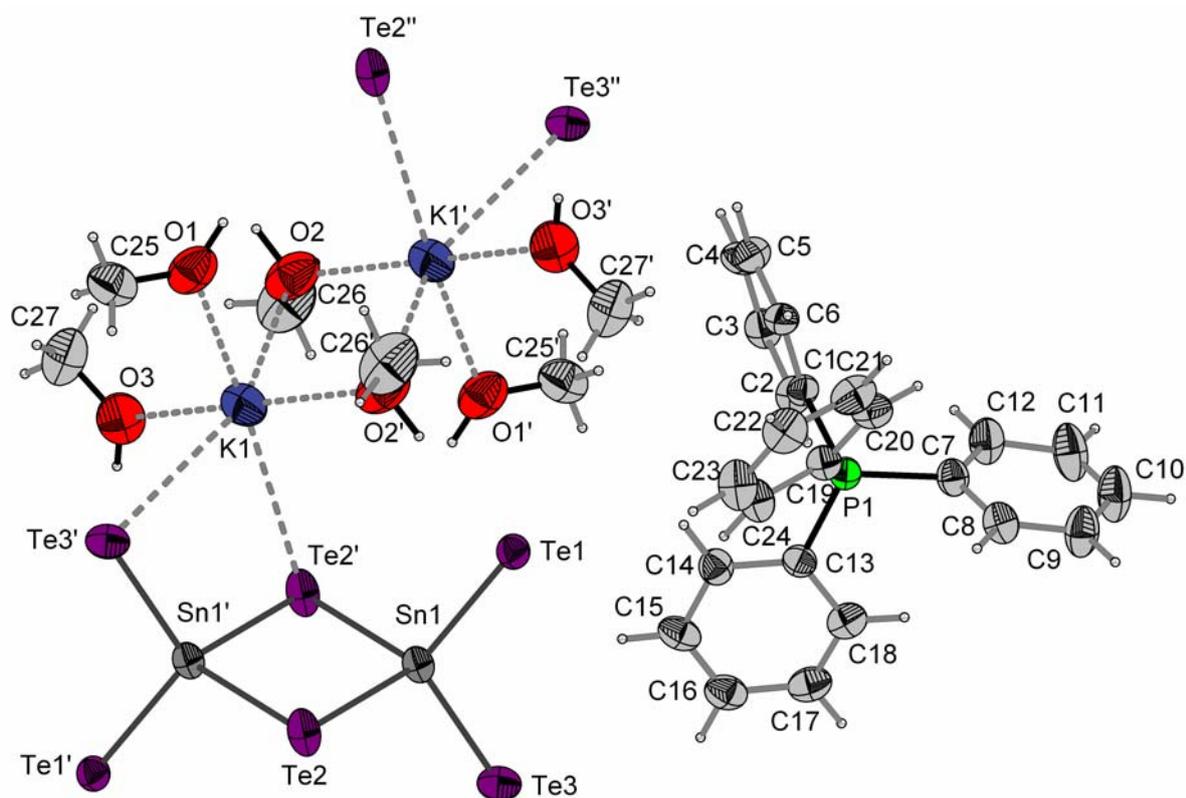
Auch die Verbindung **27** entsteht durch partiellen Austausch von Kalium- gegen Tetraphenylphosphoniumkationen (Gleichung 3.2)



Verbindung **27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 3.22). Die asymmetrische Einheit in **27** besteht aus einer Hälfte des Hexatellurostannatdimers „SnTe₃“, einem Kaliumkation, einem Tetraphenylphosphoniumkation und drei Methanolkolekülen. Die Methanolkoleküle koordinieren an Kaliumkationen und bilden so ein Koordinationsaggregat aus zwei kantenverknüpften Oktaedern entsprechend der Formel [(MeOH)₂Te₂K(μ-MeOH)]₂. Die Te-Donoratome stammen aus zwei benachbarten [Sn₂Te₆]⁴⁻-Anionen, die auf diese Weise verlinkt werden. Zusätzlich bilden alle MeOH-Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen zu terminalen Telluratomen. PPh₄⁺-Kationen haben nur schwache Kontakte zu den anderen Komponenten der Kristallstruktur. Der kürzeste Abstand zwischen der Phosphonium-Gruppe und dem nächsten Te-Atom liegt bei 314.7(5) pm (Tabelle 3.19). Verbindung **27** ist

3 Ergebnisse und Diskussion

überraschend stabil gegenüber Sauerstoff und bleibt bei Raumtemperatur einige Tage an der Luft unverändert (zum Vergleich: die Ausgangsverbindung **1** zersetzt sich innerhalb weniger Sekunden an der Luft). Die Luftstabilität steht im Gegensatz zur Luftempfindlichkeit der Verbindungen $[K_2(2,2,2\text{-crypt-K})_2][Sn_2Te_6]^{[8]}$ und $[Mn(en)_3]_2[Sn_2Te_6] \cdot nH_2O$ ($n = 0^{[5]}$, $0^{[6]}$ und 4 – Verbindung **35**), die ebenfalls sperrige Kationen besitzen. Die nichtkoordinierenden PPH_4^+ -Kationen scheinen die $[Sn_2Te_6]^{4-}$ -Anionen am effektivsten zu schützen. Dies kann durch ihre eigene ausgeprägte Indifferenz gegenüber Luft, d.h. ihre Unsensibilität gegenüber Hydratation und Oxidation, bedingt sein. Die sechs kürzesten Sn_2Te_2 -Schwerpunkt... Sn_2Te_2 -Schwerpunkt-Abstände sind mit durchschnittlich 1238.1 pm sogar deutlich größer als bei den in 1.2.5 beschriebenen Verbindungen mit vollständigem Kationenaustausch (Tabelle 3.18).



3 Ergebnisse und Diskussion

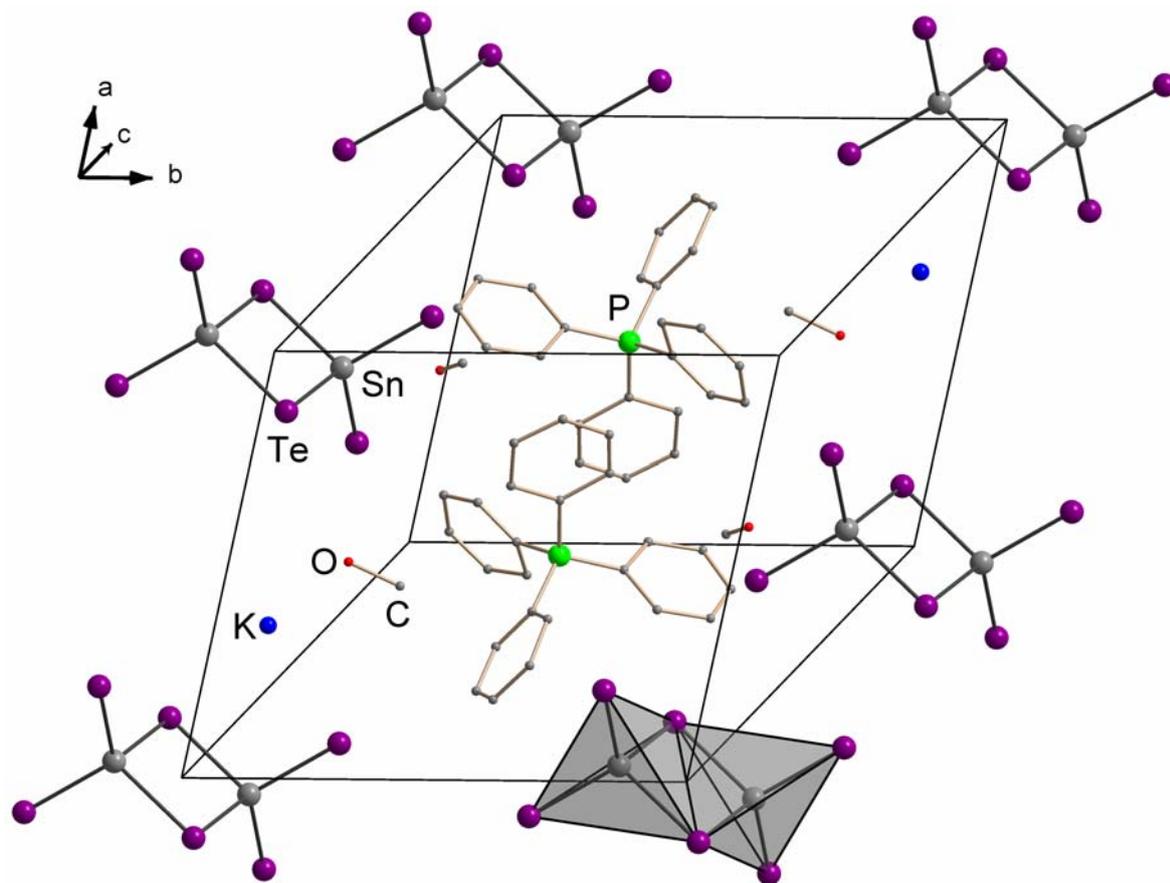


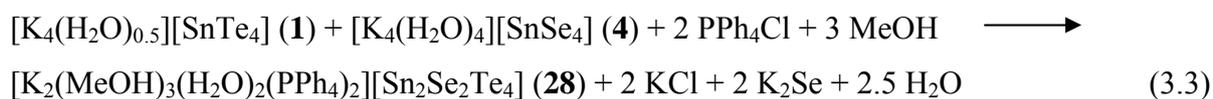
Abbildung 3.22. Koordinationssphäre des K^+ -Ions und Ausschnitt aus der Kristallpackung in **27**.

Tabelle 3.19. Abstände [pm] und Winkel [°] in **27**.

Verbindung	27
Sn–Te _t	268.2(1), 280.6(1)
Sn–(μ -Te)	279.4(8), 280.6(1)
Sn1...Sn1'	379.9(1)
P–C	178.3(8)–179.3(9)
Te...(H)–O	348.1(6)–357.8(10)
Te...K	338.3(4)–376.6(4)
Te...H(C)	314.7(5)–357.7(2)
K...O _t	275.3(11)–278.9(11)
K...(μ -O)	2.670(13)–2.728(11)
Te _t –Sn–(μ -Te)	108.41(3)–115.05(3)
Te _t –Sn–Te _t	114.37(3)
(μ -Te)–Sn–(μ -Te)	94.55(3)
C–P–C	107.15(3)–110.85(2)

3 Ergebnisse und Diskussion

Die zur Verbindung **27** sehr ähnliche Verbindung **28** entsteht, wenn man statt einer Lösung von **1** eine äquimolare Mischung aus **1** und **4** einsetzt. In dieser Mischung kommt es zum schnellen Chalkogenidaustausch und es entstehen alle fünf möglichen *ortho*-Chalkogenostannate $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$. Dabei hat das Anion $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ die höchste Konzentration bei einer 1:1-Mischung.



Von den ternären $[\text{Sn}_2\text{E}_x\text{E}'_{6-x}]^{4-}$ -Anionen sind nur wenige Beispiele bekannt: die *en*-solvatisierten Lithiumsalze $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{S}_{1.36}\text{Se}_{4.64} \cdot 8en$, $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2\text{Te}_4 \cdot 8en$, $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2\text{Te}_4 \cdot 9en$ und $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{S}_2\text{Te}_4 \cdot 10en$ ^[28] sowie das aus einer Ethylendiaminothermalreaktion entstandene $[\text{Mn}(en)_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_2\text{Se}_4]$ ^[29] Diese bekannten Salze sind aus *en*-Lösungen entstanden, somit ist **28** die erste aus einer methanolischen Lösung hergestellte Verbindung dieser Art. Die quantenmechanischen Rechnungen ergeben einen Energievorteil für die Anionen des „exp“-Typs: $[\text{Sn}_2(\text{E}_v)_2(\text{E}'_t)_4]^{4-}$ ($v = \text{verbrückend}$, $t = \text{terminal}$)^[28] und einen weiteren Energievorteil, wenn die terminalen Positionen im Dimer des „exp“-Typs mit Telluratomen besetzt werden. In $[\text{Mn}(en)_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_2\text{Se}_4]$ sind jedoch die Chalkogenatompositionen vertauscht.

Verbindung **28** kristallisiert wie auch **27** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 3.23), wobei die a und c etwas kürzer sind und b dagegen etwas größer ist. Das Zellvolumen in **28** ist um 88.42 \AA^3 kleiner, was außer auf den kleineren Atomradius des Selens vor allem auf den Ersatz dreier Methanolmoleküle durch zwei Wassermoleküle pro Formeleinheit zurückzuführen ist. Die Methanol- und Wassermoleküle koordinieren an Kaliumkationen und bilden so ein Koordinationsaggregat aus zwei kantenverknüpften Oktaedern entsprechend der Formel $[(\text{MeOH})_2\text{TeSeK}(\mu\text{-H}_2\text{O})]_2$. Die Positionen eines Methanolmoleküls ($\text{H}_3\text{C}26\text{-O}3$) sind jedoch nur halbbesetzt. PPh_4^+ -Kationen haben nur schwache Kontakte zu den anderen Komponenten der Kristallstruktur. Der kürzeste Abstand zwischen der Phosphonium-Gruppe und dem nächsten Te-Atom liegt bei $313.3(44) \text{ pm}$ (Tabelle 3.20). Verbindung **28** bleibt bei Raumtemperatur bemerkenswerterweise einige Tage an der Luft äußerlich unverändert.

Die sechs kürzesten Sn_2Se_2 -Schwerpunkt... Sn_2Se_2 -Schwerpunkt-Abstände sind mit durchschnittlich 1227.1 pm um 11 pm kürzer als in **27** (Tabelle 3.18).

3 Ergebnisse und Diskussion

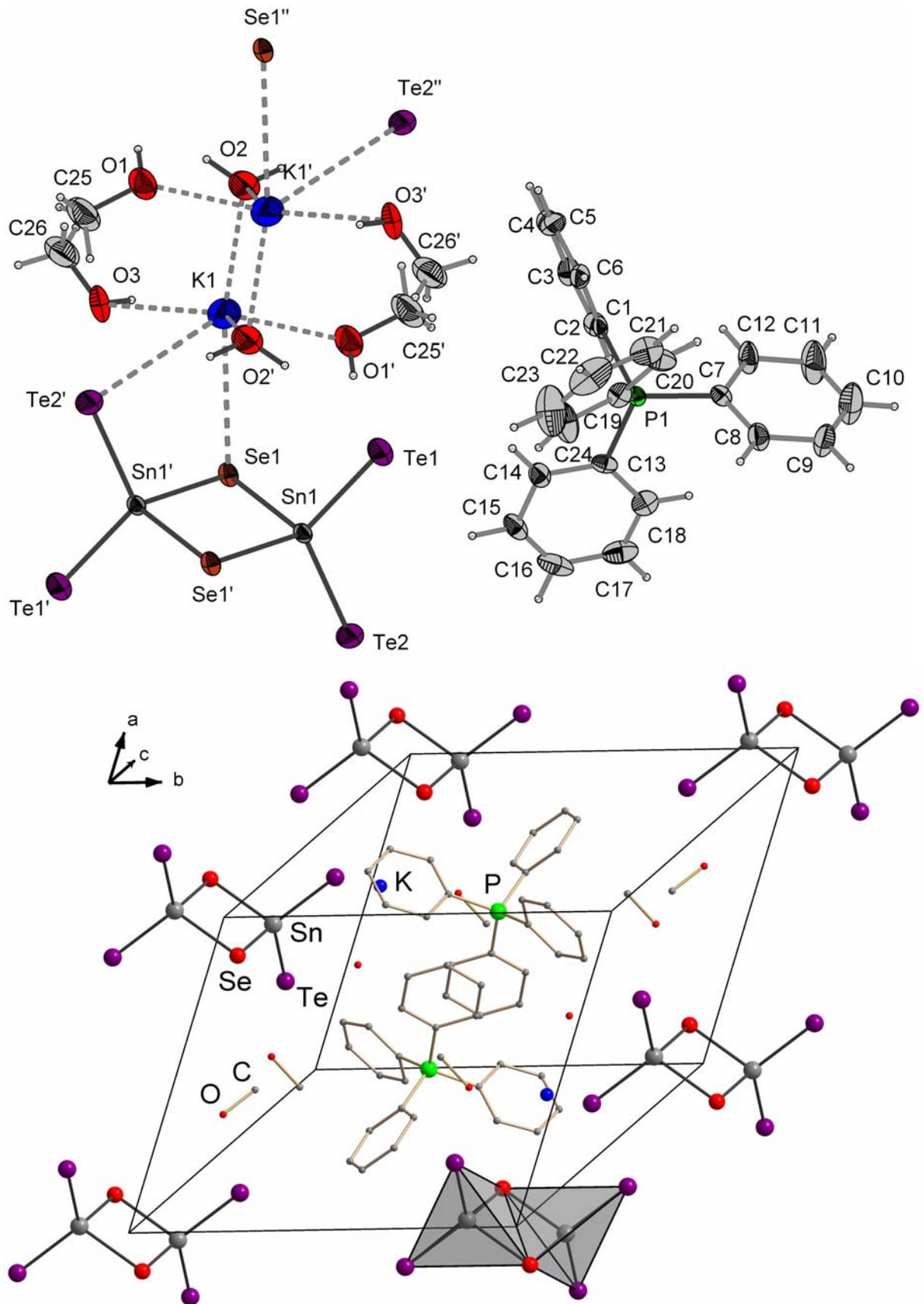


Abbildung 3.23. Koordinationssphäre des K^+ -Ions und Ausschnitt aus der Kristallpackung in 28.

Tabelle 3.20. Abstände [pm] und Winkel [°] in **28**.

Verbindung	28
Sn–Te	261.9(54), 262.7(29)
Sn–Se	259.0(44), 261.0(2)
Sn1...Sn1'	353.3(63)
P–C	178.4(35)–179.9(36)
Se...(H–)O	379.1(69)
Te...(H–)O	359.4(88), 353.8(67)
Se...K	343.2(13)
Te...K	405.5(82)
Se...H(–C)	313.0(66)–362.5(75)
Te...H(–C)	313.3(44)–371.1(81)
K...O _t	268.8(53), 267.5(43)
K...(μ–O)	280.6(49)
Te–Sn–Se	109.63(2)–110.70(2)
Te–Sn–Te	119.36(2)
Se–Sn–Se	94.41(1)
C–P–C	106.46(3)–114.20(2)

3.2.3.3 [N,N'-Diethyl-Dabco]₂[Sn₂Se₆] · 2MeOH (29), [N,N'-Diethyl-Dabco]₂[Sn₂Te₆] (30), [N-Methyl-Dabco]₄[Sn₂Te₆] · MeOH (31), [N-Ethyl-Dabco]₄[Sn₂Te₆] · MeOH (32), [HMEDA]₂[Sn₂Te₆] (33), [FcNH₂NMe₃]₄[Sn₂Te₆] (34), [Mn(en)₃]₂[Sn₂Te₆] · 4H₂O (35)

Verbindung **29** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Auffällig ist, dass sich in der Form ähnliche, längliche Anionen und Kationen in einer Richtung in der Zelle ausrichten. Der Zwischenraum wird durch Lösungsmittelmoleküle gefüllt (Abbildung 3.24). Die asymmetrische Einheit in **29** besteht aus einer Hälfte des Hexaselenostannatdimers „SnSe₃“, einem N,N'-Diethyl-Dabco-Dikation und einem Methanolmolekül. Ein terminales Selenatom bildet Wasserstoffbrückenbindungen zum Methanolmolekül (Se...(H–)O 319.4(80) pm) und zum organischen Kation (Se...H(–C) 286.0(28)–328.6(18)), das andere terminale und das verbrückende Selenatom weist Wasserstoffbrückenbindungen zum organischem Kation auf. Die Koordinationszahlen sind entsprechend 9 in Se...(H–C)₇(H–O)Sn, 7 in Se...(H–C)₆Sn und 7 in Se...(H–C)₅Sn₂ (Abbildung 3.24). Die sechs kürzesten Sn₂Se₂-Schwerpunkt...Sn₂Se₂-Schwerpunkt-Abstände

3 Ergebnisse und Diskussion

sind mit durchschnittlich 1000.5 pm erwartungsgemäß kleiner als bei **30-32**, was vor allem auf das kleinere $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Anion zurückzuführen ist (Tabelle 3.18).

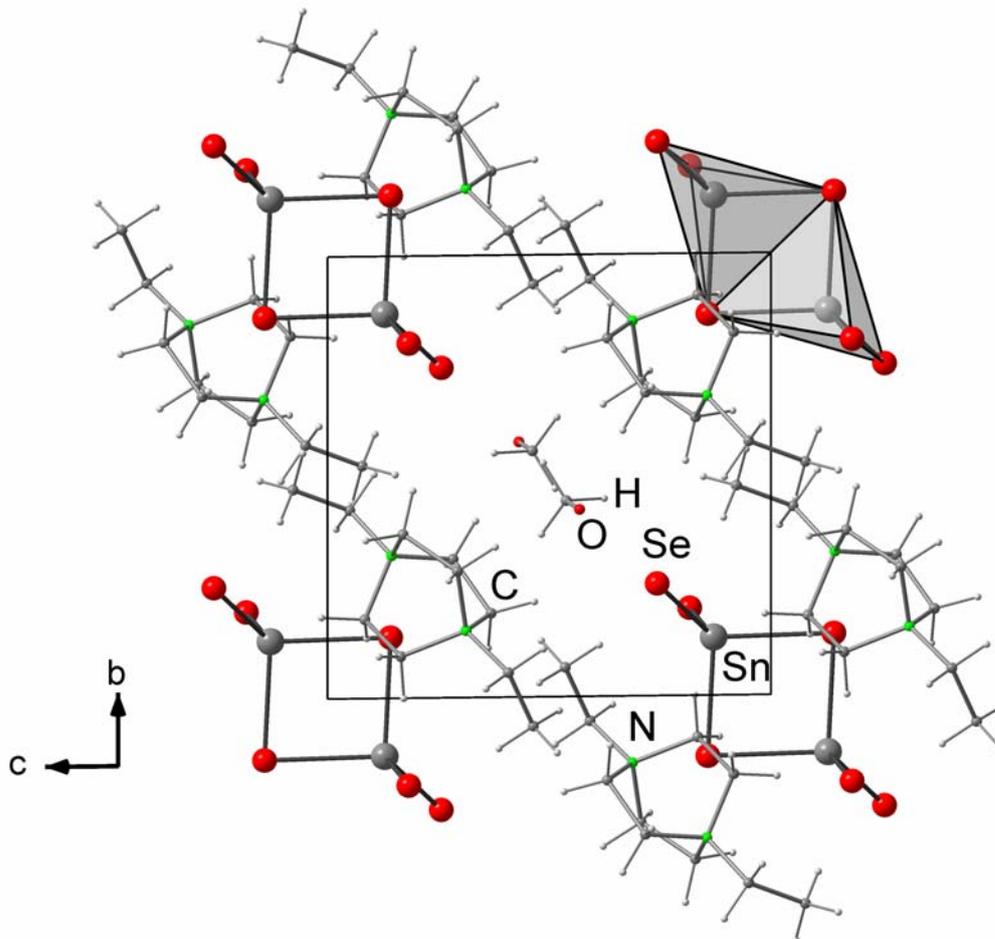
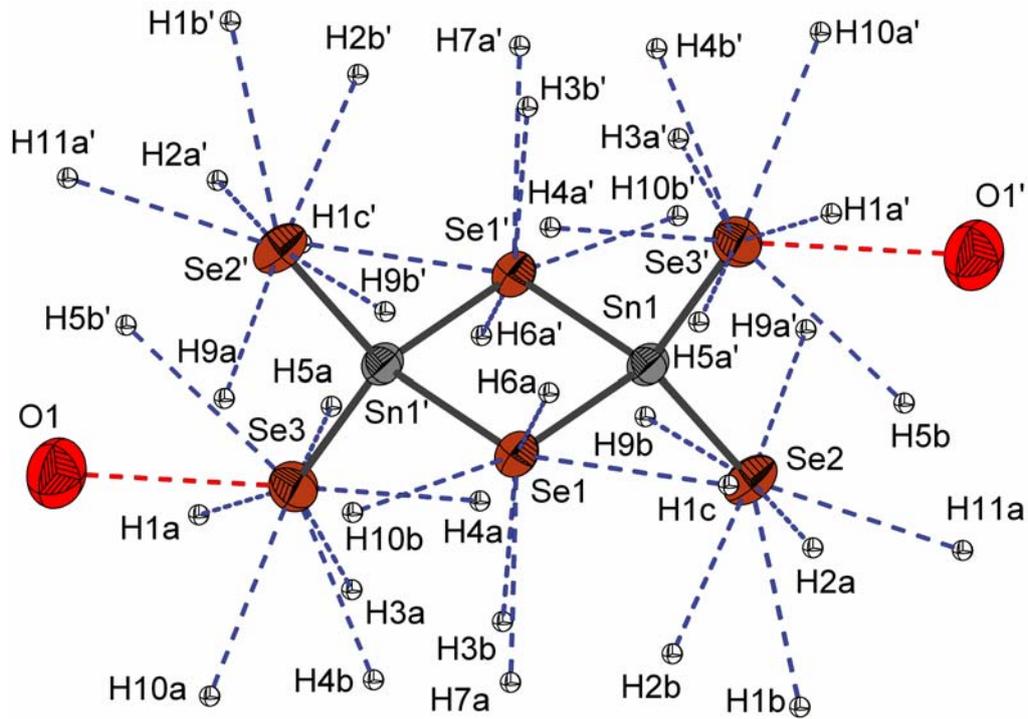


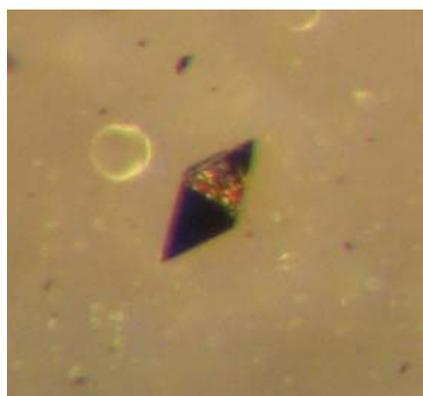
Abbildung 3.24. Koordinationssphäre des $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Ions und Ausschnitt aus der Kristallpackung in **29**.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.21. Abstände [pm] und Winkel [°] in **29**.

Verbindung	29
Sn–Se _t	245.0(27), 246.5(28)
Sn–(μ–Se)	260.2(34), 2.60.5(41)
Sn1...Sn1'	354.8(96)
Se...H–O	319.4(80)
Se...H–C	286.0(28)–328.6(18)
Se _t –Sn–(μ–Se)	108.21(1)–112.81(1)
Se _t –Sn–Se _t	117.27(2)
(μ–Se)–Sn–(μ–Se)	94.09(2)

Verbindung **30** kristallisiert dagegen in der hochsymmetrischen tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$. Die Kristallform (tetragonale Bipyramide, Abbildung 3.25) ist im Unterschied zu **29** (Plättchen) ebenfalls hochsymmetrisch. Trotz intensiver Bemühungen war die Strukturlösung jedoch nur in der triklinen Raumgruppe $P1$ möglich. Die sechs kürzesten Sn₂Te₂-Schwerpunkt...Sn₂Te₂-Schwerpunkt-Abstände der [Sn₂Te₆]⁴⁻-Anionen sind mit durchschnittlich 1013.0 pm zwar geringfügig größer als die sechs kürzesten Sn₂Se₂-Schwerpunkt...Sn₂Te₂-Schwerpunkt-Abstände der kleineren [Sn₂Se₆]⁴⁻-Anionen in **29** mit 1000.5 pm, es existiert jedoch ein mit 762.4 pm sehr kurzer Abstand, so dass insgesamt eine dichtere Packung ohne Lösungsmittelmoleküle möglich ist (Abbildung 3.26).



3 Ergebnisse und Diskussion

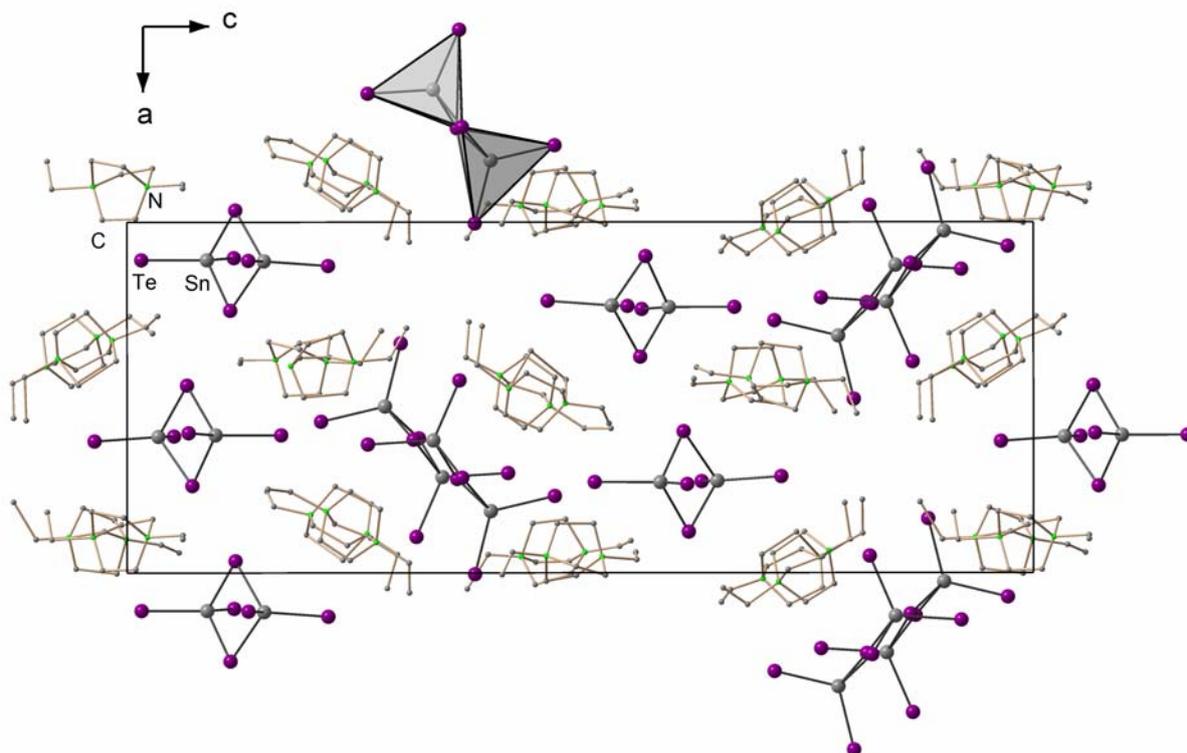


Abbildung 3.25. Kristall und Ausschnitt aus der Kristallpackung von **32**.

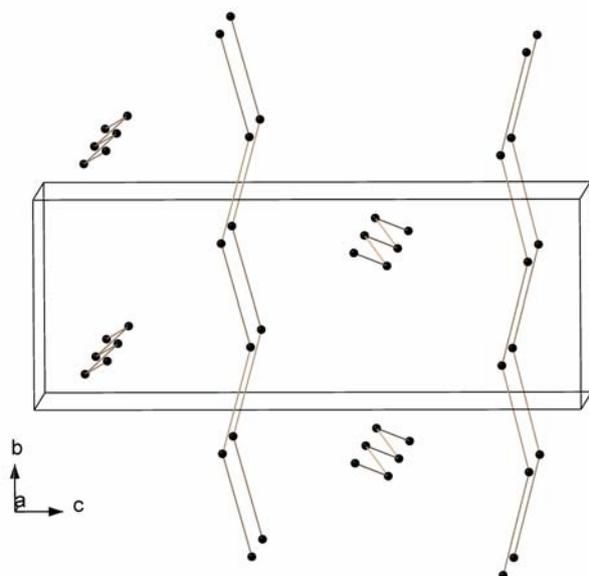


Abbildung 3.26. Packung der Schwerpunkte der $[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{4-}$ -Anionen in **32**

Verbindung **31** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem ganzen Molekül des Hexatellurostannatdimers, vier N-Methyl-Dabco-Kationen und einem Methanolmolekül. Die sechs kürzesten Sn_2Te_2 -Schwerpunkt... Sn_2Te_2 -Schwerpunkt-Abstände sind mit durchschnittlich 1070.8 pm etwas länger als in **30** (Tabelle 3.18).

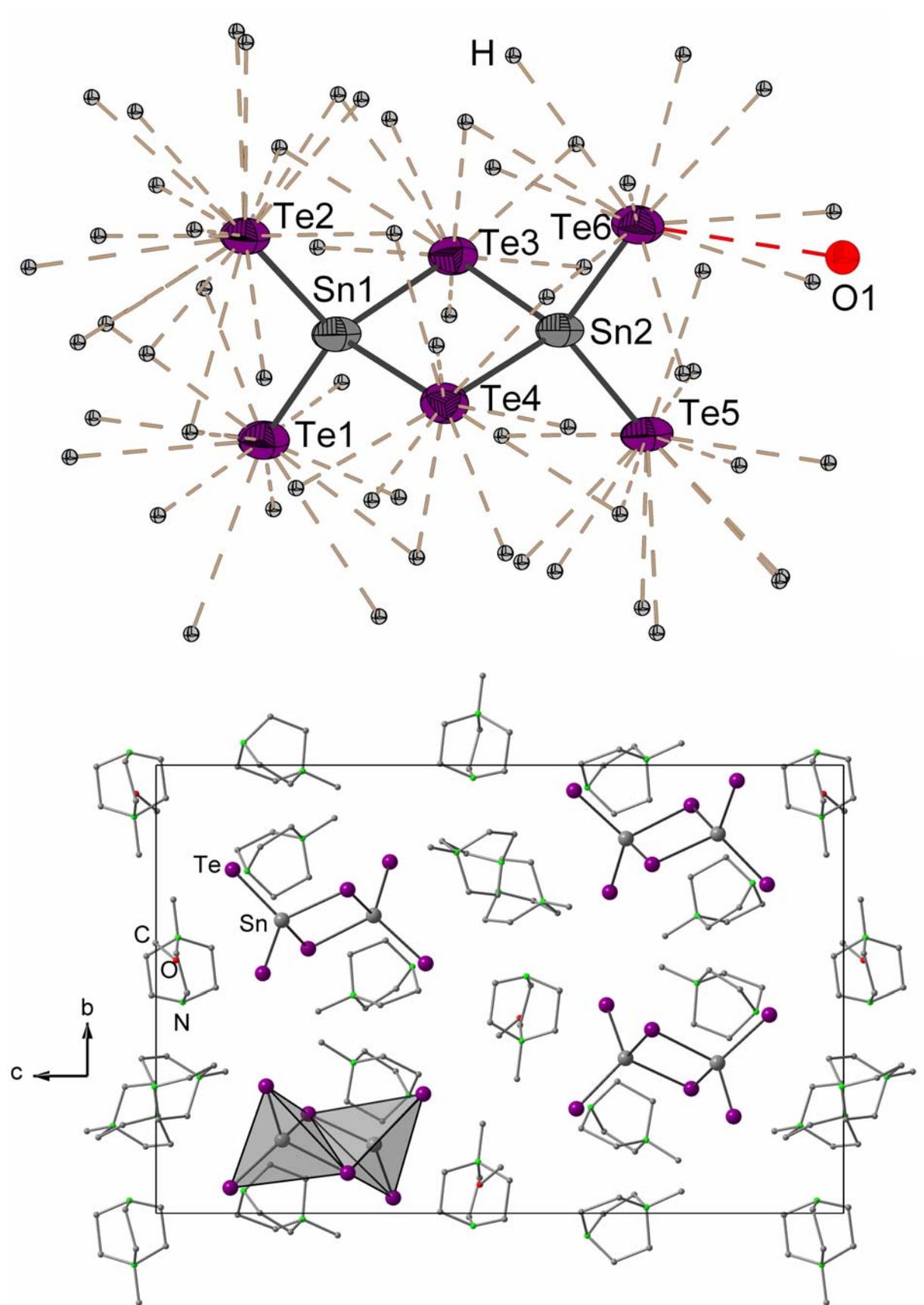


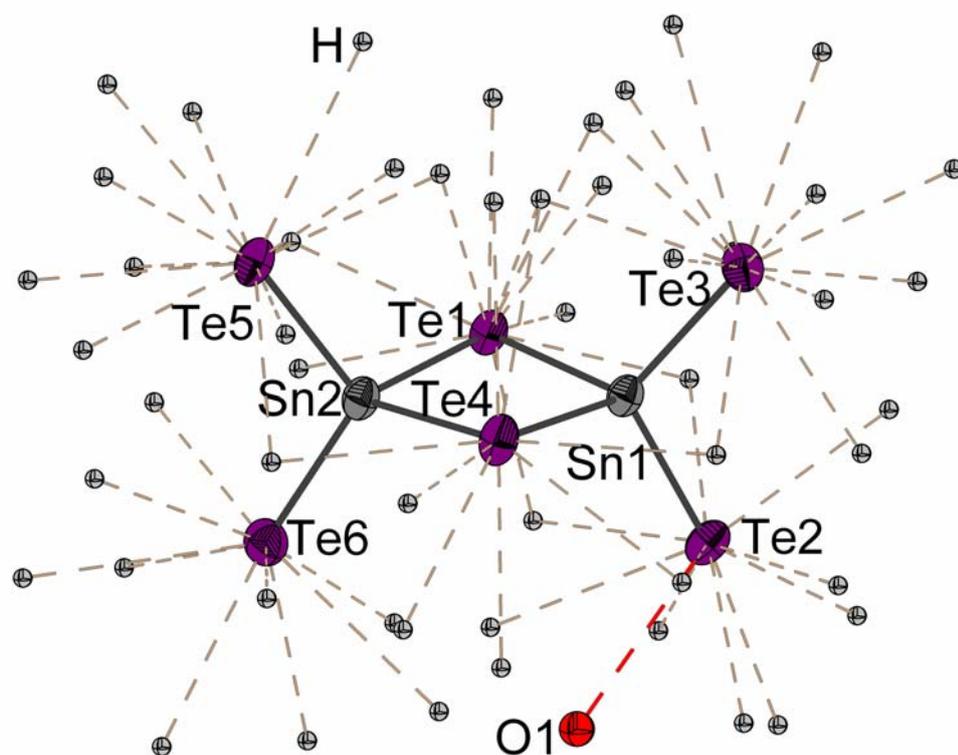
Abbildung 3.27. Koordinationssphäre des $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Ions und Ausschnitt aus der Kristallpackung in **31**.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.22. Abstände [pm] und Winkel [°] in **31**.

Verbindung	31
Sn–Te _t	267.0(0)–268.3(0)
Sn–(μ–Te)	2.798(0)–2.820(0)
Sn1...Sn2	388.3(1)
Te...H–O	359.8(1)
Te...H–C	304.1(1)–381.5(1)
Te _t –Sn–(μ–Te)	108.66(1)–114.78(1)
Te _t –Sn–Te _t	115.19(1), 115.71(1)
(μ–Te)–Sn–(μ–Te)	92.12(1), 92.90(1)

Verbindung **32** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 3.28). Die asymmetrische Einheit besteht aus einem ganzen Molekül des Hexatellurostannatdimers, vier N-Methyl-Dabco-Kationen und einem Methanolmolekül. Die sechs kürzesten Sn₂Te₂-Schwerpunkt...Sn₂Te₂-Schwerpunkt-Abstände sind mit durchschnittlich 1013.8 pm überraschenderweise nahezu identisch zu denen in **30** (Tabelle 3.18) und um 57 pm kleiner als in **31**, obwohl im Vergleich zu **30** nur die Hälfte der Kationen zum Ladungsausgleich benötigt werden und die Kationen jeweils um eine zusätzliche Methylgruppe im Vergleich zu **31** größer sind. Wahrscheinlich Erklärung dieses Phänomens ist die dichtere Packung in **32**.



3 Ergebnisse und Diskussion

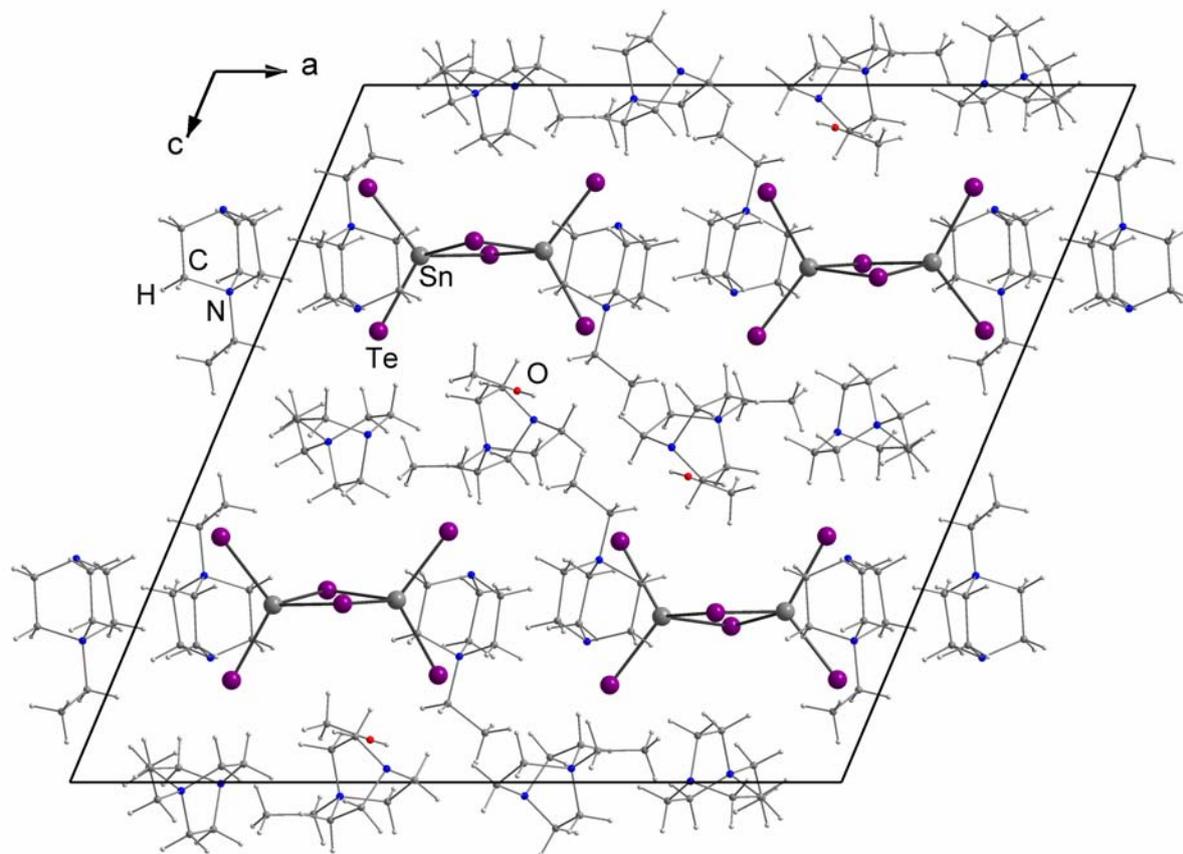


Abbildung 3.28. Koordinationssphäre des $[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{4-}$ -Ions und Ausschnitt aus der Kristallpackung in **32**.

Tabelle 3.23. Abstände [pm] und Winkel $[\text{^\circ}]$ in **32**.

Verbindung	32
Sn–Te _t	267.6(8)–269.7(59)
Sn–(μ -Te)	280.6(2)–282.5(1)
Sn1...Sn2	385.9(5)
Te...H(O)	348.1(22)
Te...H(C)	301.5(16)–373.2(23)
Te _t –Sn–(μ -Te)	109.35(1)–114.93(1)
Te _t –Sn–Te _t	113.75(1)
(μ -Te)–Sn–(μ -Te)	92.79(1)–93.30(1)

Verbindung **33** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Hälfte des Hexatellurostannatdimers „ SnTe_3 “ und einem 1,2-Di-(Trimethyl-)ammoniummethan-Dikation. Das Iodsalz des Dikations entsteht bei der Reaktion von Teramethylethylendiamin (TMEDA) mit zwei Äquivalenten Methyljodid. Die sechs kürzesten Sn₂Te₂- Schwerpunkt...Sn₂Te₂-

3 Ergebnisse und Diskussion

Schwerpunkt-Abstände sind mit durchschnittlich 990.6 pm etwas kürzer als in **30** (Tabelle 3.18), was auf kleineres Volumen des 1,2-Di-(Trimethyl-)ammoniummethan-Dikations zurückzuführen ist.

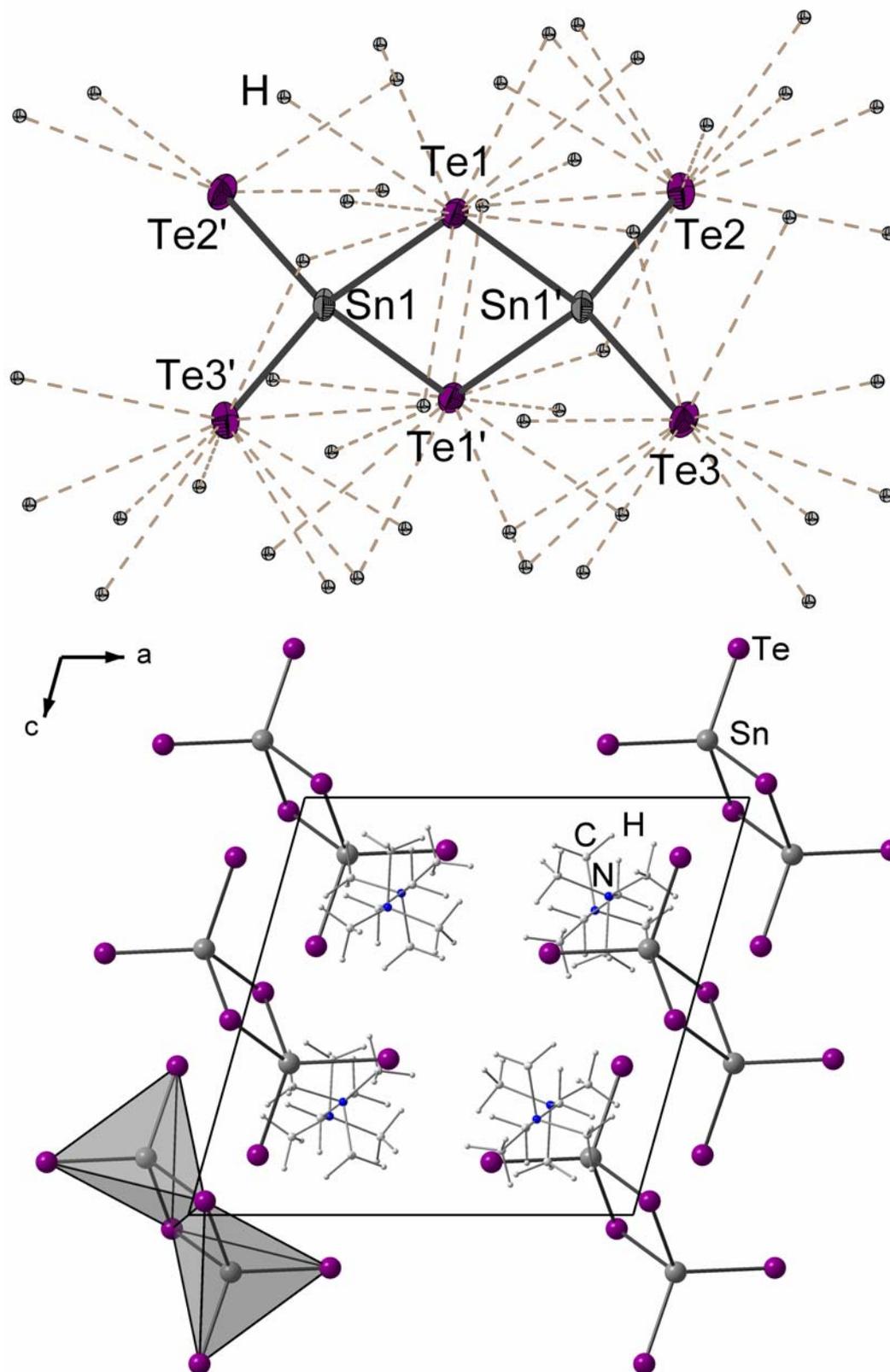


Abbildung 3.29. Koordinationssphäre des $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Ions und Ausschnitt aus der Kristallpackung in **33**.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.24. Abstände [pm] und Winkel [°] in **33**.

Verbindung	33
Sn–Te _t	269.9(4)–272.5(3)
Sn–(μ–Te)	280.8(25)–281.2(24)
Sn1...Sn1'	385.5(76)
Te...H(–C)	313.3(2)–379.6(53)
Te _t –Sn–(μ–Te)	110.48(1)–113.62(0)
Te _t –Sn–Te _t	112.96(0)
(μ–Te)–Sn–(μ–Te)	93.38(0)

Verbindung **34** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Hälften des Hexatellurostannatdimers „SnTe₃“ und vier Trimethyl-(ferrocenylmethyl)ammonium-Kationen. Das Iodsalz des Kations (Abbildung 3.30) entsteht bei der Reaktion von 1,1'-Bis(N,N-dimethylamino)ferrocen mit einem Äquivalent Methyljodid (Gleichung 3.3). Die sechs kürzesten Sn₂Te₂-Schwerpunkt...Sn₂Te₂-Schwerpunkt-Abstände sind mit durchschnittlich 1198.3 pm deutlich länger als in **29-33**.

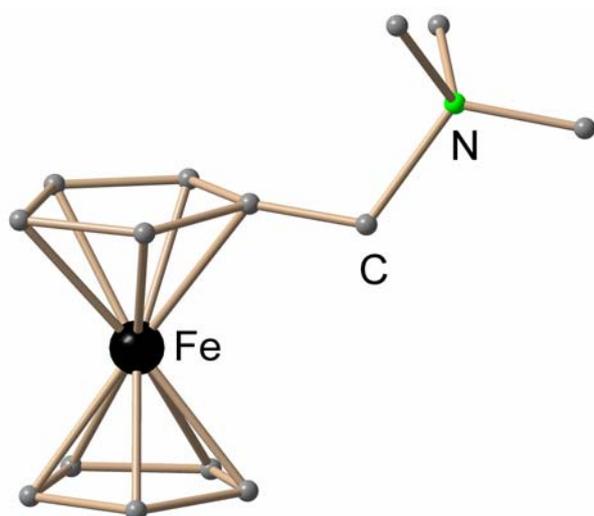
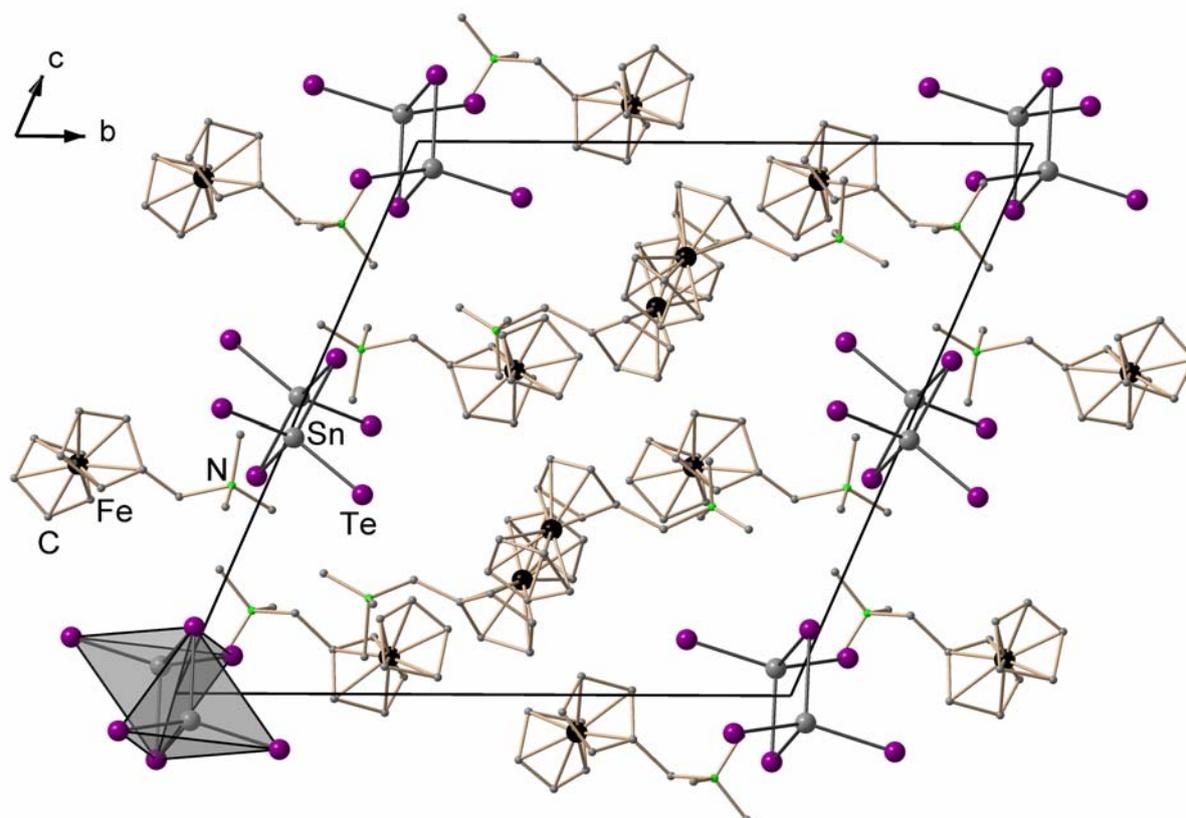
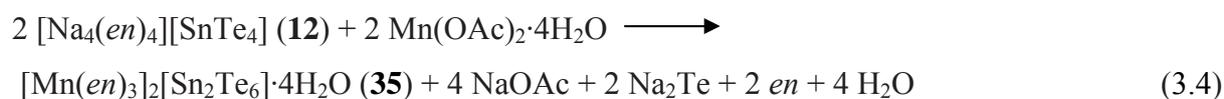


Abbildung 3.30. Das Trimethyl-(ferrocenylmethyl)ammonium-Kation.

Abbildung 3.31. Ausschnitt aus der Kristallpackung in **34**.Tabelle 3.25. Abstände [pm] und Winkel [°] in **34**.

Verbindung	34
Sn–Te _t	268.6(34)–273.2(43)
Sn–(μ–Te)	279.7(29)–281.9(49)
Sn...Sn'	378.7(68), 381.1(40)
Fe...C	199.0(26)–210(18)
Te _t –Sn–(μ–Te)	106.74(2)–112.96(2)
Te _t –Sn–Te _t	118.07(1), 119.20(2)
(μ–Te)–Sn–(μ–Te)	94.55(1), 95.15(1)

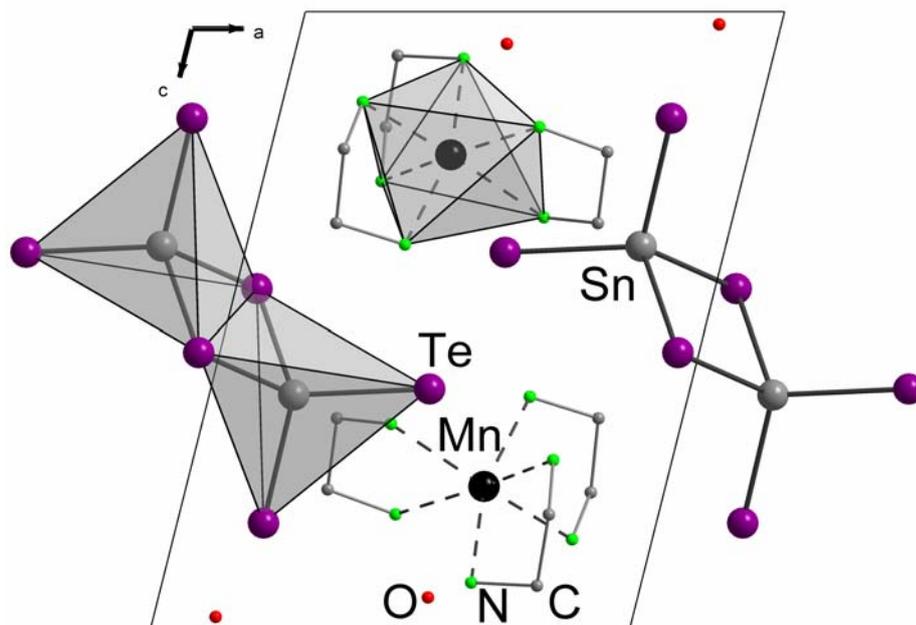
Verbindung **35** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist ein Produkt von gleichzeitiger Kation- und Solvensaustausch/Dimerisierungsreaktion (Gleichung 3.4).



35 ist das Hydrat von vor kurzem beschriebenen, lösungsmittelfreien Phasen $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$, deren zwei Modifikationen in entweder monokliner Raumgruppe

3 Ergebnisse und Diskussion

$P2_1/n$ ^[30] oder in orthorhombischer Raumgruppe $Pbca$ ^[31] kristallisieren. Die zitierten Verbindungen sind durch Solvothermalreaktion von Sn, Te, $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ und Cs_2CO_3 in MeOH/*en* und durch Solvothermalreaktion von $SnTe_2$, $MnCl_2$ and Te in *en* und anschließender Trocknung mit Diethylether hergestellt worden. Die unterschiedlichen Reaktionswege sind die klare Ursache für das Fehlen des Wassers in den oben erwähnten Phasen. Die strukturellen Ausmaße des Komplexkations ($Mn-N$ 224.9(5)–230.5(5) pm; $N-Mn-N$ 163.4(2)–167.9(2), 91.5(2)–98.0(2)°) und des Hexatellurodistannat(IV)-Anions ($Sn-Te_t$ 277.53(9), 279.96(15) pm, $Sn-(\mu-Te)$ 267.16(9), 270.58(7) pm; $Te_t-Sn-Te_t$ 110.18(4)°, $Te_t-Sn-(\mu-Te)$ 111.06(2)-114.29(2)°, $(\mu-Te)-Sn-(\mu-Te)$ 94.87(3)°, $Sn-(\mu-Te)-Sn$ 85.13(3)°) sind denen in [30-31] sehr ähnlich. Die unterschiedlichen relativen Orientierungen der Ionen stellen den größten Unterschied zwischen den drei Verbindungen dar. Die niedrigere Kristallsymmetrie von **35** resultiert aus der Anwesenheit von vier Kristallwassermolekülen pro Formeleinheit, die sich an Wasserstoffbrückenbindungen zu den Te-Liganden der $[Sn_2Te_6]^{4-}$ -Anionen beteiligen ($Te \dots (H-O)$ 372.4(8)–398.2(9) pm). Dagegen scheinen Wasser und *en*-Moleküle keine signifikanten Wasserstoffbrückenbindungen zueinander zu bilden: die drei kürzesten $O \dots (H-N)$ -Kontakte betragen 313.1(11), 339.5(9) und 364.7(9) pm. Dreizehn Wasserstoffbrückenbindungen von Telluratomen zu den *en*-Liganden ($Te \dots (H-N)$ 375.9(7)–419.8(7) pm) sind ähnlich zu denen in den zitierten Phasen. Sie ermöglichen die Koordinationszahlen vier für die verbrückenden Telluratome ($Te(1)Sn_2 \dots N_2$) und acht für die terminalen Telluratome ($Te(2)Sn \dots N_5O_2$, $Te(3)Sn \dots N_6O$). Diese Unterscheidung zwischen verbrückenden und terminalen Chalkogenliganden scheint typisch für die Hexachalkogenodistannatanionen zu sein. Die „verwässerte“ Situation in **35** zeigt sich außer in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den vier Wassermolekülen pro Elementarzelle in den signifikant größeren Abständen zwischen den binären Anionen und den Komplexkationen, d.h. die Sn_2Te_2 -Schwerpunkt... Sn_2Te_2 -Schwerpunkt-Abstände der 6 nächsten Anionen um das eine ausgesuchte sind durchschnittlich 1010.4 pm in **35**, 945.9 pm in monokliner und 922.1 pm in orthorhombischer Form.

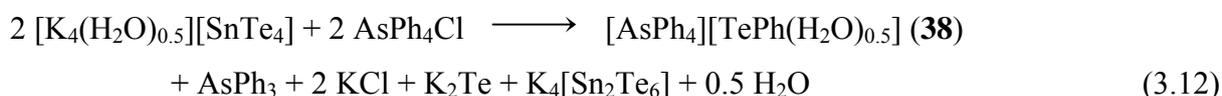
Abbildung 3.32. Ausschnitt aus der Kristallpackung in **35**.Tabelle 3.26. Abstände [pm] und Winkel [°] in **35**.

Verbindung	35
Sn– ^t Te	277.53(9), 279.96(15)
Sn–(μ -Te)	267.16(9), 270.58(7)
Mn–N	224.9(5)–230.5(5)
Te...(H-)O	372.4(10)–398.2(7)
Te...(H-)N	375.9(9)–419.8(11)
O...(H-)N	313.1(10), 339.5(14), 364.7(10)
^t Te–Sn– ^t Te	110.18(4)
^t Te–Sn–(μ -Te)	111.06(3)–114.29(2)
(μ -Te)–Sn–(μ -Te)	94.87(3)
Sn–(μ -Te)–Sn	85.13(13)
N–Mn– <i>trans</i> -N	163.40(18)–167.9(2)
N–Mn– <i>cis</i> -N	91.52(18)–98.0(2)

Betrachtet man alle durch Kationenaustausch erhaltenen Verbindungen, so stellt man fest das Einföhrung der organischen Kationen immer zur Dimerisierung der Anionen föhrt. Die Verbindungen haben im Unterschied zu den dimeren *ortho*-Chalkogenostannaten der (Erd-)alkalimetalle nur wenige bis keine Lösungsmittelmoleküle in der Kristallstruktur. Für die Synthese der hier vorgestellten Verbindungen wurden nur einige wenige organische Kationen verwendet. Es kann mit hoher Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden, dass Anwendung weiterer organische Kationen zur ebenfalls erfolgreichen Synthese neuer Salze föhren wird.

3.2.3.4 [AsPh₄][TePh(H₂O)_{0.5}] (**38**)

Überschichtet man die methanolische Lösung von **1** mit einer konzentrierten AsPh₄Cl-Lösung, anstatt mit einer PPh₄Cl-Lösung, so entsteht statt des Dimers **27** Verbindung **38** mit einfachkoordiniertem Te-Atom in einem sehr selten beobachtetem Tellurolatanion [TePh]⁻. Die Synthese von **38** ermöglicht einen einfachen Zugang zu diesem Anion, welches bis jetzt nur in einem mehrstufigen Prozess in flüssigen Ammoniak hergestellt werden konnte^[41]. Die freien Telluridkationen, die entstandenen freien Te²⁻-Anionen spalten einen Phenylrest des Tetraphenylarsoniumkations (Gleichung 1). Dies ist durch schwächere As–C-Bindung (E_{Diss} = 252 kJ/mol)^[88a] und Te–C-Bindung (E_{Diss} = 250 kJ/mol)^[88b,c] im Vergleich zu der Te–As-Bindung (E_{Diss} = 264 kJ/mol)^[88d].



Verbindung **38** enthält in der assymetrischen Einheit je zwei kristallographisch unabhängige Kationen und Anionen und ein Wassermolekül. Dieses Wassermolekül ist zwischen zwei Telluratomen plaziert, und bildet somit zwei Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 3.35). Die meisten Kristallstrukturen von bekannten RTe⁻-Verbindungen zeigen direkte Kontakte Te...A mit Metallgegenkationen A⁺. Sogar in den Strukturen von Mesitylenanaloga mit großen Gegeionen [Na(TMEDA)₂]⁺ und [K(18-crown-6)]⁺ findet man direkte Te...A⁺-Kontakte (Te...Na 3.494 Å, Te...K 3.499 Å).^[41] Somit ist **38** ein der wenigen Beispiele der Verbindungen in denen Telluatom die Koordinationszahl haben. Außer **38** sind es das Tellurocyanat [Ph₃P=N=PPh₃][TeCN],^[42] zwei 2-thienyl-Analoga, [PPh₄][C₄H₃S–Te] und deren 4-methyl-Derivat,^[43] und [Li(THF)₄][(PhMe₂Si)₃C–Te],^[44] alle vier mit sperrigen, schwachkoordinierenden Kationen. Die niedrige Koordinationszahl scheint allerdings sich nicht auf die Te...C-Abstände auszuwirken: in **38** die Te...C-Abstände (durchschnittlich 213.0 pm) ordnen sich zwischen extrem kurzem Wert des Tellurocyanats (202.0 pm) und dem des Tris(phenyldimethyl)silyl-Tellurolate (227.0 pm), die sich alle nicht signifikant von Te...C-Abständen in metallkoordinierten Tellurolaten (213.5 und 215.0 pm) unterscheiden.^[41]

3 Ergebnisse und Diskussion

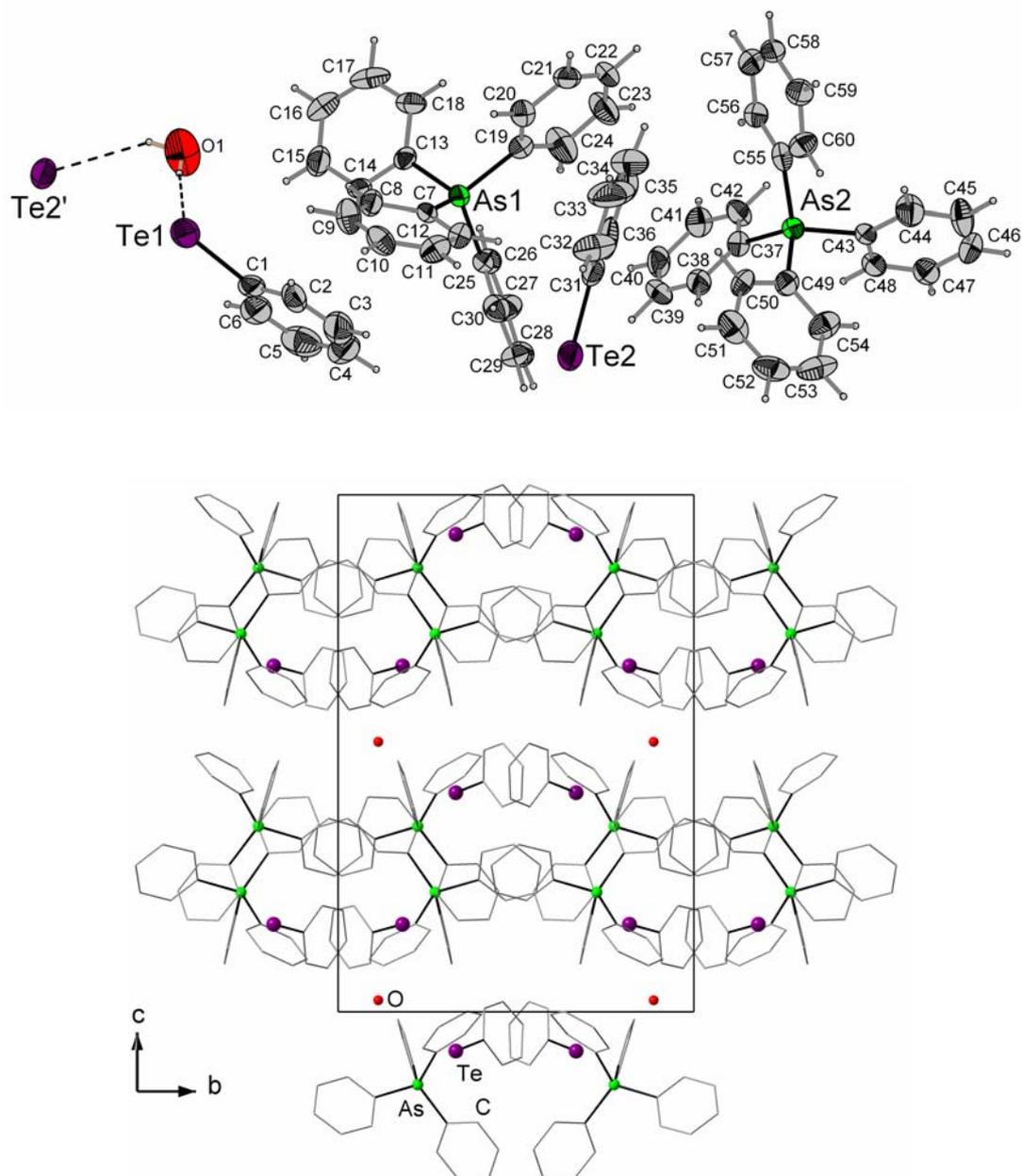


Abbildung 3.35. Asymmetrische Einheit und Ausschnitt aus der Kristallpackung in **38**.

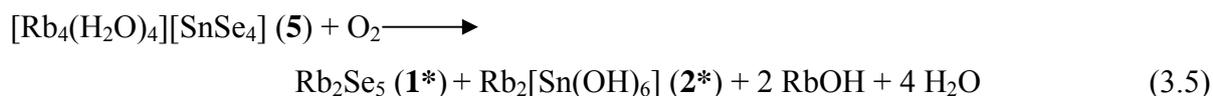
Tabelle 3.29. Abstände [pm] und Winkel [°] in **38**.

Verbindung	38
As–C	189.9(9)–194.1(8)
Te–C	212.3(9)–213.6(10)
Te...H–O	365.4(9)–373.6(8)
Te ...H–C	346.9(1)–355.3(1)
C–As–C	107.71(32)–111.38(33)

3.2.3 Reaktionsverhalten gegenüber O₂

3.2.3.1 Rb₂Se₅ (1*) und A₂Te₃, A = K, Rb, Cs (3*-5*)

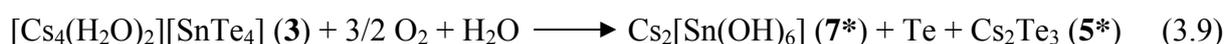
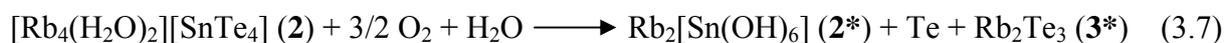
Ternäre *ortho*-Chalkogenostannatsalze sind in der Regel luft(-sauerstoff)empfindliche Substanzen^[87]. Sulfidostannate sind allerdings merklich weniger empfindlich als Selenido- und Telluridostannate. [Na₄(H₂O)₁₄][SnS₄]^[17] zersetzt sich sehr langsam unter Bildung schwarzer Punkte von elementarem Sn nach ca. 1 Woche. Selenido- und Telluridostannate zersetzen sich beim direkten Luftkontakt dagegen innerhalb von wenigen Sekunden unter Ausbildung roter (Se) bzw. schwarzer Niederschläge der Chalkogene neben elementarem Zinn. Die Oxidation lässt sich jedoch verlangsamen, wenn man Kristalle der in einem Tropfen von Perfluoretheröl der Luft aussetzt. Dabei verwandeln sich beispielsweise die hellgelben Kristalle der Verbindung **5** über Nacht in schwarze Kristalle (**1***) und farblose Kristalle (**2***) (Gleichung 3.5)



Das bekannte Rubidiumpentaselenid (**1***) wurde gemäß der Literaturvorschrift^[32] zuvor unter drastischen Bedingungen aus den Elementen hergestellt werden (Gleichung 3.6)



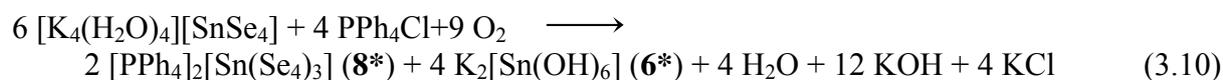
Setzt man die *ortho*-Tellurostannate **1**, **2** und **3** der gleichen Prozedur aus, so entstehen Alkalimetalltritelluride A₂Te₃ (**3***, **4*** und **5***). Neben den schwarzen Kristallen von A₂Te₃ entstehen farblose Kristalle von A₂[Sn(OH)₆]. Die Reaktionsgleichung (3.7) zeigt die Oxidation des Rubidiums Salzes **2**. Analog können unter Beachtung der unterschiedlichen Anzahl von Kristallwassermolekülen in den Ausgangsverbindungen die Reaktionsgleichungen für das Kaliumsalz **1** (Gleichung 3.8) und das Cäsiumsalz **3** (Gleichung 3.9) formuliert werden.



Über den Syntheseweg für Te_3^{2-} -Salze von Kalium,^[33] Rubidium und Cäsium^[34] ausgehend von den Elementen wurde vor ca. 30 Jahren berichtet. Während **4*** in einer Festphasenreaktion aus den Elementen in einer Quarzampulle bei ca. 600°C relativ einfach hergestellt werden kann, könnten die Rubidium- (**3***) und Cäsiumhomologen (**5***) nur unter drastischen Bedingungen ammonothermal hergestellt werden, d.h. in flüssigem Ammoniak bei 500 K und 1000 bar. In dieser Hinsicht ist es bemerkenswert, dass es in dieser Weise gelang Polytelluride bei Standardbedingungen aus Telluridostannaten zu bilden.

3.2.3.2 $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sn}(\text{Se}_4)_3]$ (**8***), $[\text{K}_2(\text{en})_3]\text{Te}_2$ (**36**) und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Te}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**37**)

Überschichtet man die methanolische Lösung von **4** mit einer konzentrierten methanolischen Lösung von PPh_4Cl , so entstehen in Anwesenheit von Sauerstoffspuren schwarze Kristalle der literaturbekannten Verbindung **8***^[35], die zuvor aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Na_2Se_6 hergestellt wurde. Gleichung 3.10 beschreibt die Oxidation von **4**.



Das Anion in **8*** besteht aus einem oktaedrisch koordinierten Sn-Zentralatom, an das drei Tetraselenidliganden chelatartig gebunden sind.

Verbindung **36** entsteht aus einer *en*-Lösung von **1** in Anwesenheit von Sauerstoffspuren nach Überschichten mit THF. *Corbett at al.* konnten vergleichbare Verbindung $[(2,2,2\text{-crypt-K})_2]\text{Te}_3 \cdot \text{en}$ aus einer Lösung von K_2Te und überschüssigem Te in *en* nur mit Hilfe des 2,2,2-Cryptanden kristallisieren.^[36] Verbindung **36** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle (Abbildung 3.33). Sowohl Ditelluridanionen als auch *en*-Moleküle fungieren als zweizählige Liganden in der Koordinationssphäre der Kaliumkationen, die die Koordinationszahl 8 in $\text{K} \dots \text{N}_5\text{Te}_3$ haben (Tabelle 3.27). Jedes Telluratome koordiniert an drei Kaliumkationen und ein verbrückendes *en*-Molekül ist an zwei verschiedene Kaliumkationen gebunden, sodass es wie ein Spacer fungiert.

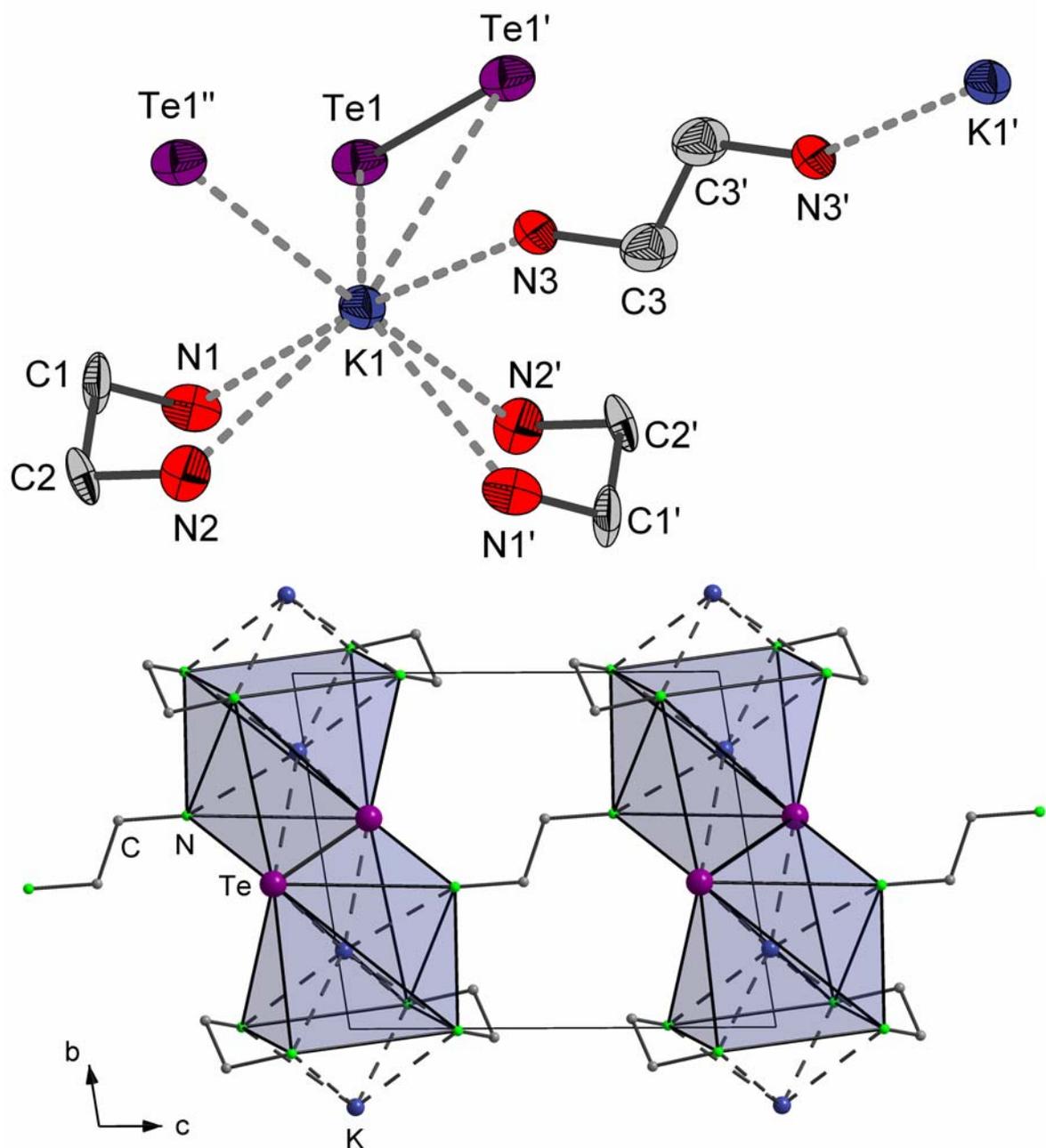


Abbildung 3.33. Koordinationssphäre des K^+ -Ions und Ausschnitt aus der Kristallpackung in **36**.

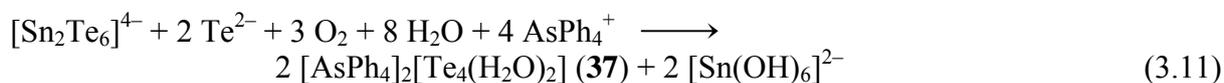
Tabelle 3.27. Abstände [pm] in **36**.

Verbindung	36
Te–Te	277.3(40)
K...Te	357.7(75), 364.9(50), 376.6(52)
K...N	292.0(45)–314.5(74)

Um die Luftstabilität der Verbindung **38** samt Mutterlauge zu untersuchen, wurde die Mischung kurzzeitig der Luft ausgesetzt. Während die Kristalle der Verbindung **38**

3 Ergebnisse und Diskussion

unverändert blieben, formten sich nach 3 Monaten die schwarzen Kristalle von **37**. Das Tetratelluridanion entsteht durch langsame Oxidation der in der Lösung vorhandenen $[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{4-}$ - und Te^{2-} -Ionen nach Gleichung 3.11, wobei die rote Reaktionslösung farblos wird.



Bei der gleichen Reaktion die zur Synthese von **27** führte erhielten *Haushalter et al.* ein Gemisch aus $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4 \cdot 2\text{MeOH}$ und einem weiteren, zinnhaltigem Produkt, das nicht spezifiziert werden konnte.^[37] Ähnlich dem hier beobachteten Prozess verursacht das Eindringen der Luftspuren die Ausbildung des Polytellurids. Die Kristallstruktur von **37** beinhaltet isolierte Tetraphenylarsoniumkationen und wasserverbrückte Tetratelluridanionen (Abbildung 3.34). Te1 und Te4 liegen übereinander in Richtung der kristallographischen a -Achse. Dadurch erinnert die anionische Substruktur an die Anordnung der unendlichen ∞ Te_n -Stränge in elementarem α -Tellur^[38], wo jede vierte Te-Te Bindung formal durch Addition zweier Extrad Elektronen gespalten wurde. Der Diederwinkel Te1-Te2-Te3-Te4 ($103.94(1)^\circ$) ist den in anderen Tetratelluriden sehr ähnlich, wie zum Beispiel in $[\text{PPh}_4]_2[\text{Te}_4(\text{MeOH})_2]$ ($99.85(12)^\circ$) oder in $[\text{Sr}(15\text{-crown-5})_2][\text{Te}_4(\text{H}_2\text{O})]$ ($102.47(1)^\circ$).^[39] Der signifikante Strukturunterschied von **37** zu anderen Te_4^{2-} -Verbindungen ist die Koordinationssphäre des Polytelluridanions: während zwei Methanolmoleküle Wasserstoffbrückenbindungen zu terminalen Telluratomen des Polytelluridanions in $[\text{PPh}_4]_2[\text{Te}_4(\text{MeOH})_2]$ bilden, führen zwei verbrückende Wassermoleküle zur Ausbildung eines eindimensionalen Koordinationspolymers $\infty [\text{Te}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ in **37**. In anderen bekannten Hydraten der (Erd-)Alkalimetalle koordinieren Wassermoleküle entweder an Metallgegenkation, wie in $\{[\text{BaCl}(18\text{-crown-6})(\text{DMF})_2]_2[\text{BaCl}(18\text{-crown-6})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Te}_4]_2\}$,^[40] oder sie sind wie in $[\text{Sr}(15\text{-crown-5})_2][\text{Te}_4(\text{H}_2\text{O})]$, mit beiden Enden eines Te_4^{2-} -Anions über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Die Te...H-O-Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser in **37**, **38** und $[\text{Sr}(15\text{-crown-5})_2][\text{Te}_4(\text{H}_2\text{O})]$ sind um durchschnittlich 11.1 pm länger als zu Methanol in $[\text{PPh}_4]_2[\text{Te}_4(\text{MeOH})_2]$. Außer der supramolekularen Anordnung sind die strukturellen Parameter denen in den zitierten Tetratelluriden (Abbildung 3.34) sehr ähnlich und zeigen gleiche charakteristische Verteilung der Bindungslängen entlang der Polytelluridkette wie in allen beschriebenen, strukturell charakterisierten Polychalkogeniden.

3 Ergebnisse und Diskussion

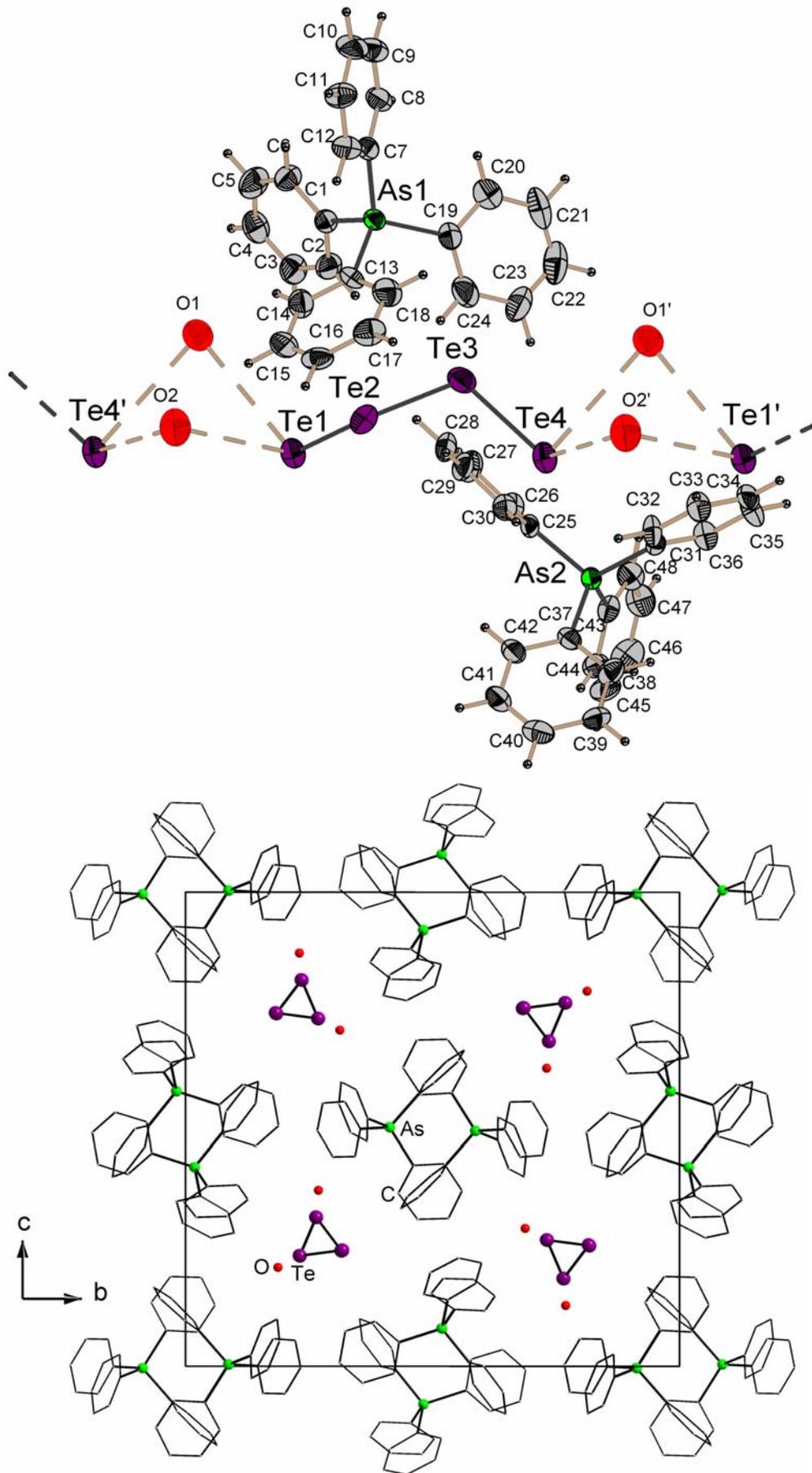


Abbildung 3.34. Asymmetrische Einheit und Ausschnitt aus der Kristallpackung in **37**.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.28. Abstände [pm] und Winkel [°] in **37**.

Verbindung	37
As–C	1.88.2(10)–1.93.0(4)
Te...(H–)O	362.8(47)–3703(14)
Te1–Te2	269.0(34)
Te2–Te3	273.1(36)
Te3–Te4	271.8(5)
Te1...Te4'	474.9(1)
Te ...H(–C)	310.3(1)–340.6(11)
C–As–C	106.31(1)–110.68(1)
Te1–Te2–Te3	109.24(1)
Te2–Te3–Te4	109.01(1)

3.3.1 Synthese und Struktur von $[\text{M}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]^{10-}$ (M = Mn, Zn, Cd, Hg) (41-46)

Nachdem die Serien der anionischen Sulfido- und Selenido-P1-Cluster mit verschiedenen Übergangmetallen hergestellt werden konnten ($\text{Se}^{[58, 20, 46; 68]}$, $\text{S}^{[62, 63]}$), bestand die größte Herausforderung dieser Arbeit in der Herstellung der Tellurhomologen. Schon die Ausgangsverbindungen **1-3** fallen durch ihre extreme Luftempfindlichkeit auf. Nichtsdestotrotz konnte die Serie der Telluridhomologen unter sorgfältigem Luftausschluss nach dem Reaktionsmuster wie die leichteren Homologen hergestellt werden.

Die Verbindungen ($[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (**41**), $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (**42**), $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (**43**), $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (**44**), $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (**45**), $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (**46**)) konnte durch Reaktionen der *ortho*-Telluridostannate **1** und **2** mit Übergangsmetallchloriden in wässriger Lösung oder in H_2O - MeOH -Gemischen hergestellt werden.

Verbindungen 41-46 kristallisieren isotyp in der kubischen Raumgruppe $I\bar{4}3m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Hierin liegen ternäre P1-Clusteranionen perfekter T_d -Symmetrie mit Kantenlängen von 11.6 (**42**) – 11.8 (**44**) Å vor. Die ternären Anionen (Abbildung 3.49) werden von einem in hohem Maße fehlgeordneten Gegenionenaggregat aus K^+ - oder Rb^+ -Ionen und Wassermolekülen, was auf hohe Ionenmobilität hindeutet. Alle vergleichbaren Verbindungen zeigen sowohl niedrigere Kristallsymmetrie als auch niedrigere Punktgruppensymmetrie der Moleküle. Abbildung 3.50 zeigt die Packung der Anionen in der Elementarzelle (*bcc*-Typ) zusammen mit Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen. Die größten Auslenkungsparameter der Atome findet man in den Anionen von **42** und **43** vor. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass Zn^{2+} , das den kleinsten Ionenradius von den in den Anionen vertretenen Übergangsmetallionen nicht gut zu den übrigen Abmessungen passt. Als Resultat dieses "Misfits" kommt es notgedrungen zu einer Verzerrung der Clusterstruktur, wie es etwa bei dem von *Fenske et al.* beschriebenen P1-artigen Zinktelluridcluster^[85] der Fall ist, in dem das zentrale Telluratom auf eine Zn-Fläche hin verschoben ist. Hier äußert sich die Verzerrung etwas weniger deutlich, jedoch sind die großen Auslenkungsparameter ein Hinweis auf statistisch gemittelte, verzerrte Clusteranionen.

3 Ergebnisse und Diskussion

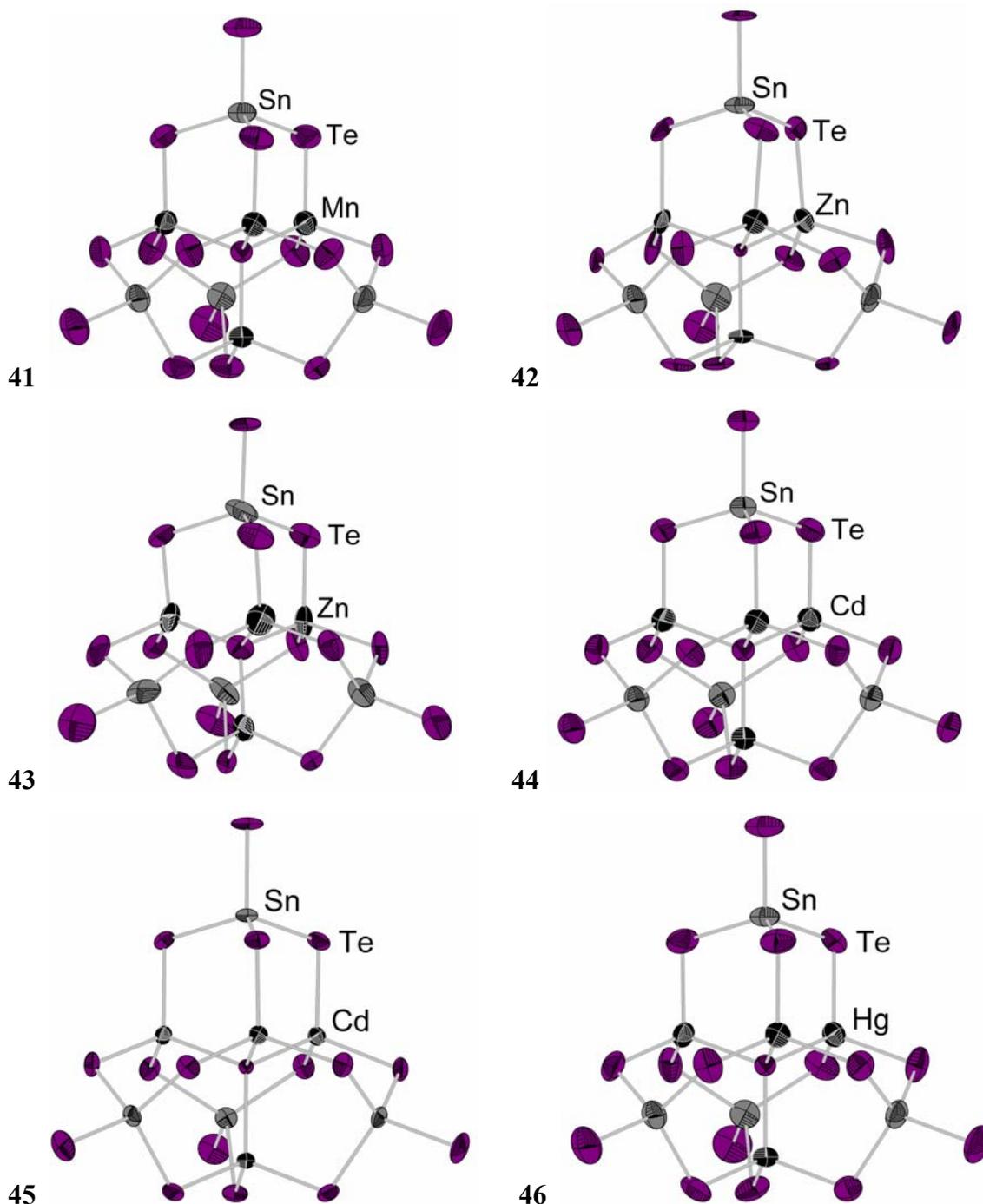


Abbildung 3.49. Strukturen der ternären Anionen der Verbindungen **41-46**

Tabelle 3.33. Abstände [pm] und Winkel [°] in **41-46**.

Verbindung (A, M)	41 (K, Mn)	42^b (K, Zn)	43^b (Rb, Zn)	44 (K, Cd)	45 (Rb, Cd)	46 (K, Hg)
Sn–Te _t	272.5(3)	272.7	272.6	273.4(3)	272.0(2)	273.2(7)
Sn–(μ -Te)	275.52(19)	277.4	275.3	275.80(13)	274.61(13)	273.9(3)
M–(μ_4 -Te)	274.1(4)	2.639	2.655	280.48(16)	278.95(15)	277.49(18)
M–(μ -Te)	275.0(2)	274.5	276.6	283.02(12)	281.88(13)	281.6(3)
A...Te ^a	331–413	327–412	338–412	344–409	321–408	334–405

3 Ergebnisse und Diskussion

A...O ^a	257–305	254–305	250–306	254–311	248–308	255–303
(μ -Te)–Sn–Te _t	106.49(5)	107.24	106.83	105.68(4)	105.70(3)	105.50(8)
(μ -Te)–Sn–(μ -Te)	112.28(4)	111.77	112.03	112.98(3)	112.96(3)	113.13(7)
(μ_4 -Te)–M–(μ -Te)	110.66(8)	112.67	111.79	109.69(4)	109.73(3)	109.93(7)
(μ -Te)–M–(μ -Te)	108.25(9)	105.81	105.32	109.25(4)	109.21(4)	109.00(7)
Sn–(μ -Te)–M	105.26(10)	103.02	103.66	105.46(5)	105.41(5)	105.04(11)
M–(μ_4 -Te)–M	109.47	109.47	109.47	109.47	109.47	109.47

Te_t, (μ -Te), (μ_4 -Te) sind entsprechend terminales, verbrückendes und zentrales Te-Atome.

^a Wegen starker Fehlorderungen von K- oder Rb- und O-Atompositionen in **41–46**, zeigen Te...A- und A...O-Abstände hohe Standardabweichungen und sind deshalb nur als ungefähre Werte angegeben.

^b Schwerwiegende Strukturprobleme treten bei den Untersuchungen der Kristalle von **42** und **43**. Trotzdem besteht kein Zweifel über die Zusammensetzung der Schweratome, deren Fehlorderungen die auf Zwillingsprobleme hindeuten. Strukturparameter der Verbindungen **42** und **43** sind als Mittelwerte der fehlgeordneten Positionen und deshalb ohne Standardabweichungen angegeben.

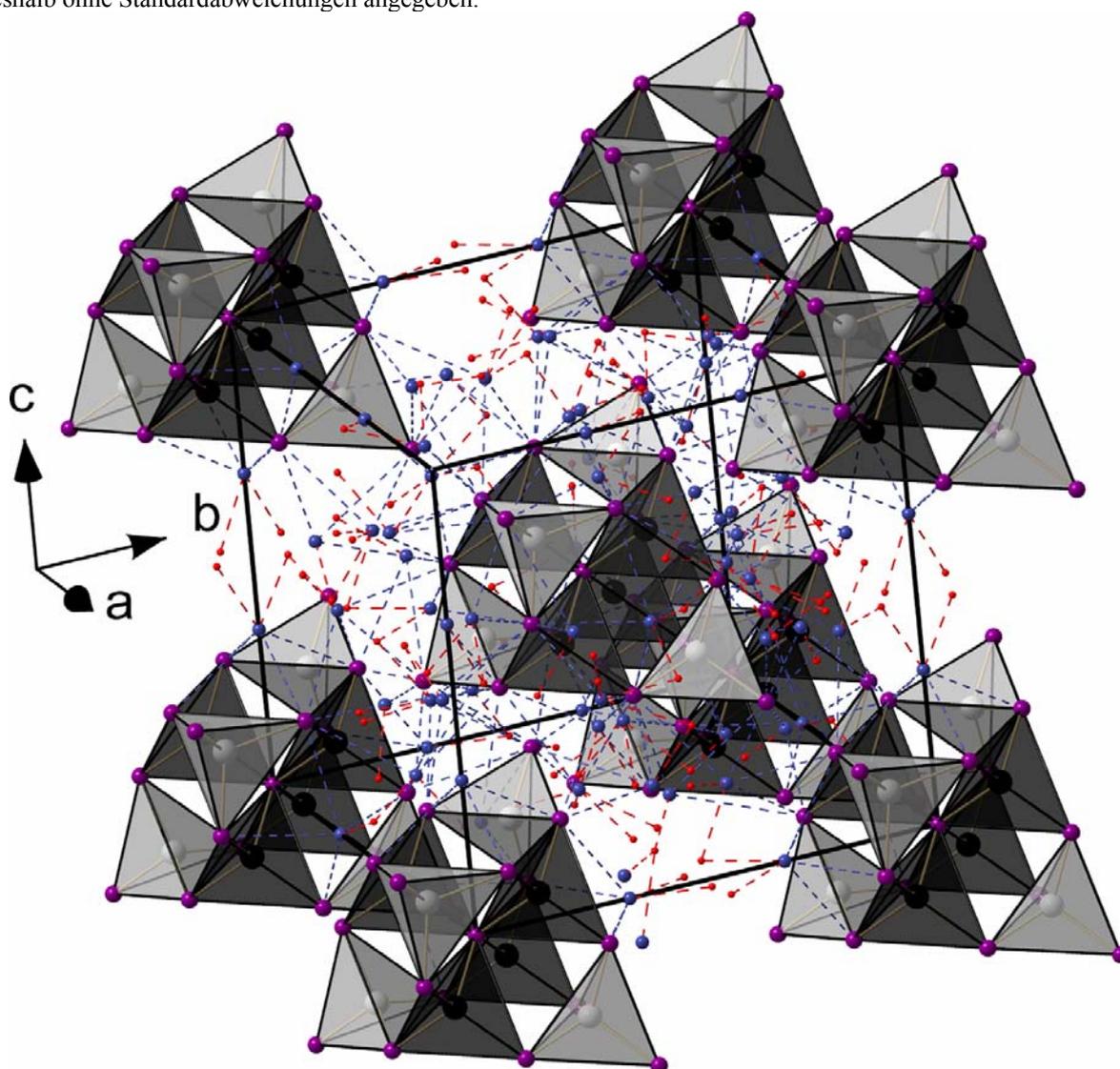


Abbildung 3.50. Darstellung der bcc-Typ-Kristallpackung der Anionen in **41–46** und Gegeinonenagregats aus of A⁺-Kationen (blau) und Lösungsmittelmolekülen (O: rot), stellvertretend dargestellt am Beispiel von **44**. Ein Anion an vorderer Ecke der Elementarzelle ist zur besseren Einsicht nicht gezeichnet.

3 Ergebnisse und Diskussion

Der Magnetismus von μ_4 -Te-verbrückten Mn-Komplexen wurde bis jetzt nicht untersucht. Vorläufige Informationen können jedoch den DFT-Rechnungen entnommen werden. Nach Analyse der Spindichte (d.h. der Differenz von allen α - und β -Spins pro Volumenelement) ist Lokalisierung der ungepaarten Elektronen an den Mn-Atomen offensichtlich, was gleichbedeutend mit der Existenz der intakten d^5 -Schalen ist. Mögliche Spinorientierungen an den vier Mn-Zentren führen zu den drei Spezies, die das *Aufbauprinzip* erfüllen, mit den resultierenden Gesamtspins von $S = 0$, $S = 5$, und zu dem ferromagnetisch gekoppelten high-spin-Spezies mit $S = 10$ (Abbildung 3.51).

Der $S = 0$ – Zustand mit den zwei Mn-Atomen, die $S = +5/2$ und mit den zwei Mn-Atomen, die $S = -5/2$ aufweisen hat die niedrigste Energie, die angeregte Zustände sind um 0.1 eV ($S = 5$) und 0.3 eV ($S = 10$) destabilisiert, was auf schwache antiferromagnetische Kopplung über den μ_4 -Te-Atom hinweist. Diese Tatsache ist in der qualitativen Übereinstimmung mit den antiferromagnetischen Eigenschaften von MnTe (NiAs-Struktur)^[1] und mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen von den Se-Analoga.

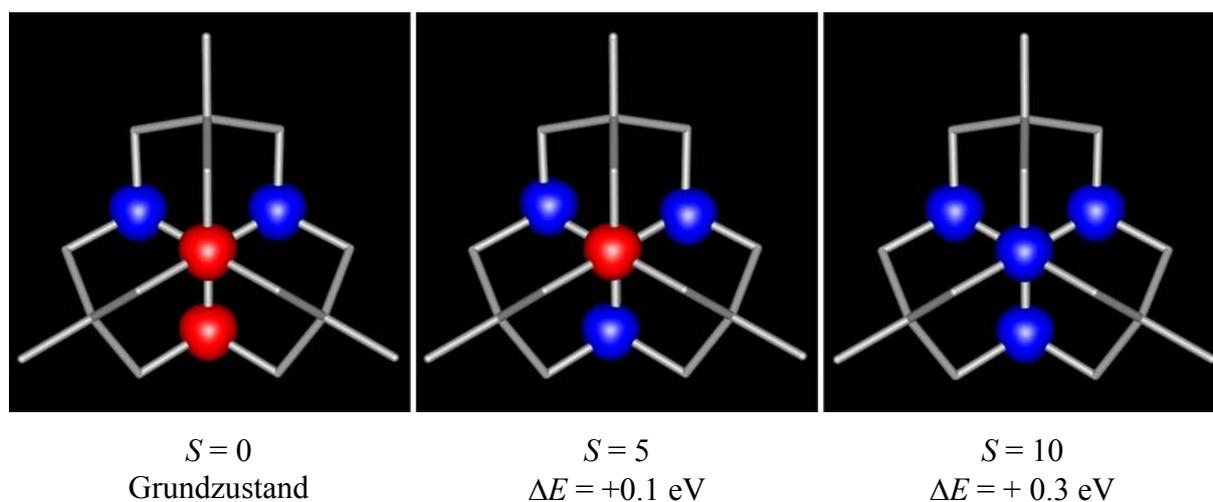


Abbildung 3.51. Darstellungen von Spindichte für unterschiedliche Zustände des $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Te}_{17}]^{10-}$ -Anions, berechnet mit DFT-Methode. Blaue und rote Wolken stellen entsprechend überschüssige (bis zu $0.2 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$) Alpha- und Betaspins dar.

3.3.2 Synthese und Struktur von $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14.5}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ (39) und $[\text{Ba}_5(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Zn}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-Se})_4(\text{SnSe}_4)_4]$ (40)

Bei vorangegangenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass man in Abhängigkeit vom Gegenionenaggregat verschiedene Variationen des P1-Typ-Anions beobachtet. Dies wirkt sich sowohl auf die Kristall- als auch auf die Molekülsymmetrie aus. Manche Cluster weisen

3 Ergebnisse und Diskussion

eine nahezu perfekte T_d -Symmetrie auf, d.h. jedes (Halb-)Metallatom ist nahezu unverzerrt tetraedrisch von E-Liganden umgeben,^[58] bei anderen Clustern ist die Symmetrie bis auf C_1 reduziert. Zu Beginn dieser Arbeit waren nur drei Phasen mit diskreten T3-Anionenclustern bekannt: $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{M}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-S})_4(\text{SnS}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Zn, Co}$ (**13***, **14***) und $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-S})_4(\text{SnS}_4)_4]$ (**15***). Vermutlich stehen die beiden Strukturtypen in Konkurrenz und existieren im Gleichgewicht in der Lösung. Faktoren, die zur Kristallisation der multinären Salze des jeweiligen Typs führen, werden im Folgenden besprochen.

39 ist die zweite Verbindung des P1-artigen $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]^{10-}$ -Anions neben einer quaternären Phase mit K^+ -Gegenkationen.^[20, 46] In **40** wurde erstmals ein T3-Clusteranion mit $\text{E} = \text{Se}$ beobachtet. In den Schwefelanaloga **13*** und **14***, die mit Na^+ -stabilisiert werden, zeigt das ternäre Thiometallatanion eine statistische Verteilung von fünf Zn bzw. Co-Atomen und einem Sn-Atom auf sechs Atompositionen. Die Verfeinerung der Struktur gelang indem die Positionen zu $5/6$ mit Zn und $1/6$ mit Sn besetzt wurden. Die Notwendigkeit einer solchen Besetzungsfehlordnung wurde auf der Basis einer der Elementaranalyse und über die Ladungsbilanz zum Ausgleich von 10 positiven Ladungen begründet. **40** kristallisiert überraschenderweise ohne die statistische Fehlordnung dieses Typs kristallisiert. Zn und Sn-Atome sind an definierten Positionen lokalisiert. Dies bestätigt nun auf kristallographischem Wege das ungewöhnliche 5:5-Verhältnis der Metallatome in ternären T3-Typ M/Sn/E-Anionen. **40** ist zudem das erste Erdalkalisalz aller M/Sn/E-Anionen.

Verbindung **39** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und Verbindung **40** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Wie erwartet, weisen die beiden Salze **39** und **40** unterschiedliche Kristallpackungen auf, die sich auch von der verwandten Phase mit K^+ -Gegenionen $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16,5}(\text{MeOH})_{0,5}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ unterscheidet.^[20, 46] In **39** und **40** unterscheiden sich allerdings nicht nur die Packung der Anionen, Kationen und Wassermoleküle, was auch in den Ausgangsverbindungen **5** und **10** beobachtet wird), sondern auch die Strukturen der ternären Zn/Sn/Se-Anionen, die sich abhängig von der Art des Gegenions zeigen. Man findet im Rb^+ -Salz das Anion des P1-Typs $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]^{10-}$ und im Ba^{2+} -Salz das Anion des T3-Typs $[\text{Zn}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-Se})_4(\text{SnSe}_4)_4]^{10-}$ vor (Abbildung 3.43).

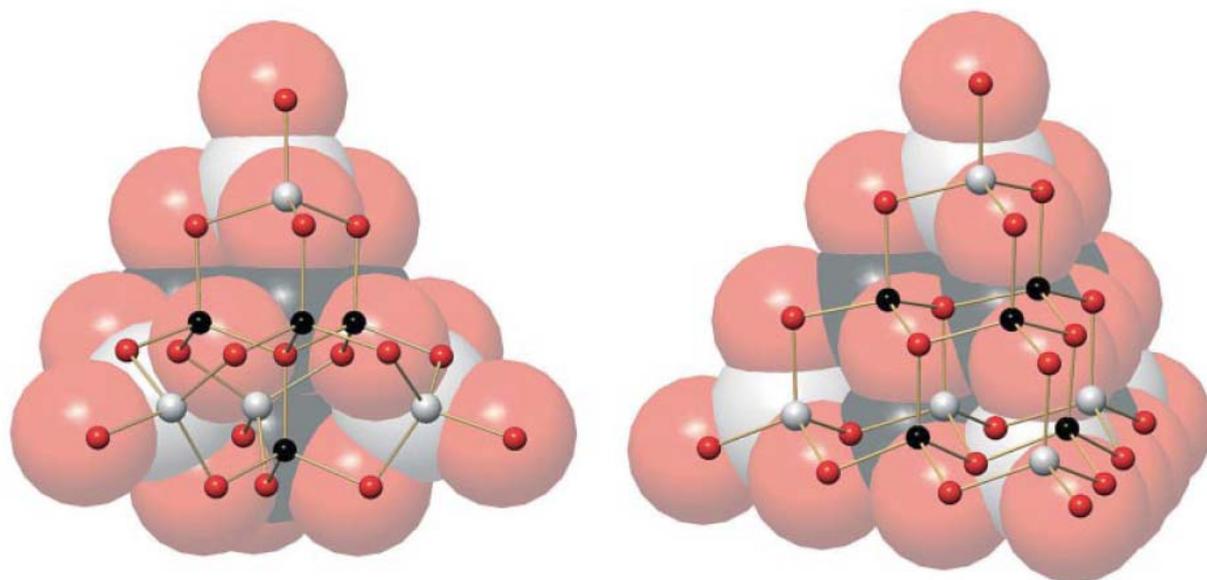


Abbildung 3.43. Molekulare Strukturen der ternären Anionen in **39** (links) und **40** (rechts). Das zusätzliche Kalottenmodell ermöglicht einen besseren Eindruck für die Clustervolumina. Zn: schwarz, Sn: grau, Se: rot.

In den zu Beginn dieser Arbeit literaturbekanntesten $A/M^{2+}/Sn/E$ -Verbindungen ($M =$ Übergangsmetall) dienten K^+ und Cs^+ -Ionen (P1-Typ) und Na^+ -Ionen (T3-Typ) unabhängig von Reaktionsbedingungen und spezifischen Elementkombination der Anionen entsprechend dem Ladungsausgleich und der Ausbildung des geeigneten Kristallgitters: $K_{10}[Zn_4(\mu_4-S)(SnS_4)_4]^{[62]}$, $[K_{10}(H_2O)_{16.5}(MeOH)_{0.5}][M_4(\mu_4-Se)(SnSe_4)_4]^{[20, 46]}$ und $Cs_{10}[Cd_4(\mu_4-S)(SnS_4)_4]^{[63]}$. Dagegen stellen **13***, **14*** und **15*** die Natriumsalze der Anionen des T3-Typs dar. Diese Beobachtung lässt zusammen mit den Strukturen der Verbindungen **39** und **40** zunächst auf die dominante Rolle der A^{n+} -Gegenionen als Strukturwahlparameter schließen. Offensichtlich ist, dass K^+ , Rb^+ und Cs^+ -Kationen (Ionenradien 160, 170 und 188 pm für entsprechend durchschnittliche Koordinationszahlen 6, 7 und 8^[26]) die Ausbildung und Stabilisierung des 25-atomigen P1-Clusteranions ermöglichen, während das kleinere Na^+ -Ion (Ionenradius 116 pm für die meistverbreitete Koordinationszahl 6^[26]) und das größere, aber doppelt geladene Ba^{2+} -Ion (Ionenradius 161 pm für die meistverbreitete Koordinationszahl 9^[26]) die Kristallisation des 30-atomigen T3-Clusteranions bewirken. Dies gilt jedoch nur bis zu Grenzwerten der Größe beider Clustertypen (Abbildung 3.48). Der genaue Mechanismus der Ausbildung dieser polynuklearen, anionischen Komplexe ist bis jetzt unbekannt. Es erscheint jedoch plausibel, dass unter gegebenen Bedingungen das Salz mit der kleineren Löslichkeit kristallisiert. Dennoch ist es möglich, dass die anwesenden Kationen die Entstehung der Anionen in der Lösung beeinflussen können. Man bedenke, dass die Größe der Hydratation mit dem kleineren Radius zu Ladungs-Verhältnis wegen der höheren

3 Ergebnisse und Diskussion

Hydratationsenthalpien ΔH_{hyd} für harte Ionen wächst (ΔH_{hyd} : -405 (Na^+), -321 (K^+), -296 (Rb^+) und -1304 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Ba^{2+})).^[64] Die größere Hydratation führt folglich zur Verringerung der Kation-Anion-Wechselwirkung in wässriger Lösung, was verschiedene Mechanismen der Bildung der Clusteranionen zur Folge haben kann. Diese Tendenz bleibt offensichtlich bei der Kristallisation erhalten. Als Ergebnis der Konkurrenz zwischen Erhöhung der Gitterenergie U_1 und Verlust von ΔH_{hyd} kristallisieren die Anionen und Kationen miteinander, die ähnliche Präferenzen haben. Für die Maximierung von U_1 ist die größtmögliche Anzahl der $\text{A}^{n+}\dots\text{E}$ -Kontakte ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) notwendig, während für die Minimierung von ΔH_{hyd} der Erhalt der Hydrathülle notwendig ist. Demnach beobachtet man signifikant weniger Wassermoleküle, die an beide Rb^+ -Kationen und P1-Anionen (über Wasserstoffbrückenbindungen) koordinieren, als an Ba^{2+} -Kationen und T3-Anionen (vergleiche unterschiedliche Anzahl der Wassermoleküle in Formeln der Verbindungen). Die zwei kristallographisch unabhängigen Zn/Sn/Se-Anionen in **39** sind in eine Hülle von entweder 24 oder 32 Wassermolekülen eingebettet, d.h. durchschnittlich 1.5 oder 2 Wassermoleküle pro Se-Atom an der Clusteroberfläche ($\text{Se}\dots(\text{H}-\text{O})$: $324.2(8)$ – $357.0(8)$ pm), während alle Se-Atome entweder 2 oder 3 $\text{Rb}\dots\text{Se}$ -Kontakte aufweisen ($337.2(5)$ – $399.8(5)$ pm). Die Rb^+ -Kationen bevorzugen wiederum Koordination an Se-Atome mehr als an Wassermoleküle ($\text{Rb}\dots\text{O}$: $285.0(11)$ – $348.3(13)$ pm). Dabei nehmen sie die Koordinationszahlen 6 ($\text{Rb}\dots\text{Se}_6$, $\text{Rb}\dots\text{Se}_4\text{O}_2$), 7 ($\text{Rb}\dots\text{Se}_7$, $\text{Rb}\dots\text{Se}_6\text{O}$, $\text{Rb}\dots\text{Se}_5\text{O}_2$, $\text{Rb}\dots\text{Se}_4\text{O}_3$) und 8 ($\text{Rb}\dots\text{Se}_5\text{O}_3$) an. Im Kontrast zur relativ kleinen Hydrathülle und zum Vorhandensein zahlreicher direkter $\text{Rb}\dots\text{Se}$ -Kontakte in **39** beobachtet man große Hydrathüllen rund um die Zn/Sn/Se-Anionen und um die Ba^{2+} -Kationen und nur wenige $\text{Ba}\dots\text{Se}$ -Kontakte in **40**. Die zwei kristallographisch unabhängige Zn/Sn/Se-Anionen in **40** sind an insgesamt 50 oder 54 Wassermoleküle koordiniert, d.h. durchschnittlich 2.5 oder 2.7 Wassermoleküle pro Se-Atom an der Clusteroberfläche ($\text{Se}\dots(\text{H}-\text{O})$: $301.7(12)$ – $345.9(11)$ pm). Die Ba^{2+} -Kationen sind neben maximal einem oder zwei Se-Liganden der Gegenionen ($\text{Ba}\dots\text{Se}$ $338.6(3)$ – $348.8(5)$ pm) mit Wasserliganden umgeben ($\text{Ba}\dots\text{O}$ $266.0(20)$ – $317.3(18)$ pm). Die resultierende Koordinationszahl ist immer 9 ($\text{Ba}\dots\text{Se}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}\dots\text{SeO}_8$ and $\text{Ba}\dots\text{O}_9$). In Abbildung 3.44 sind die zwei unabhängigen Anionen beider Verbindungen zusammen mit ihren Koordinationssphären der nächsten Kationen dargestellt. Zum Vergleich und zur Veranschaulichung verschiedener Hydratationstendenzen sind die koordinierenden Wassermoleküle ebenfalls (um die Kationen in Abbildung 3.44a und um die Anionen in Abbildung 3.44b) dargestellt.

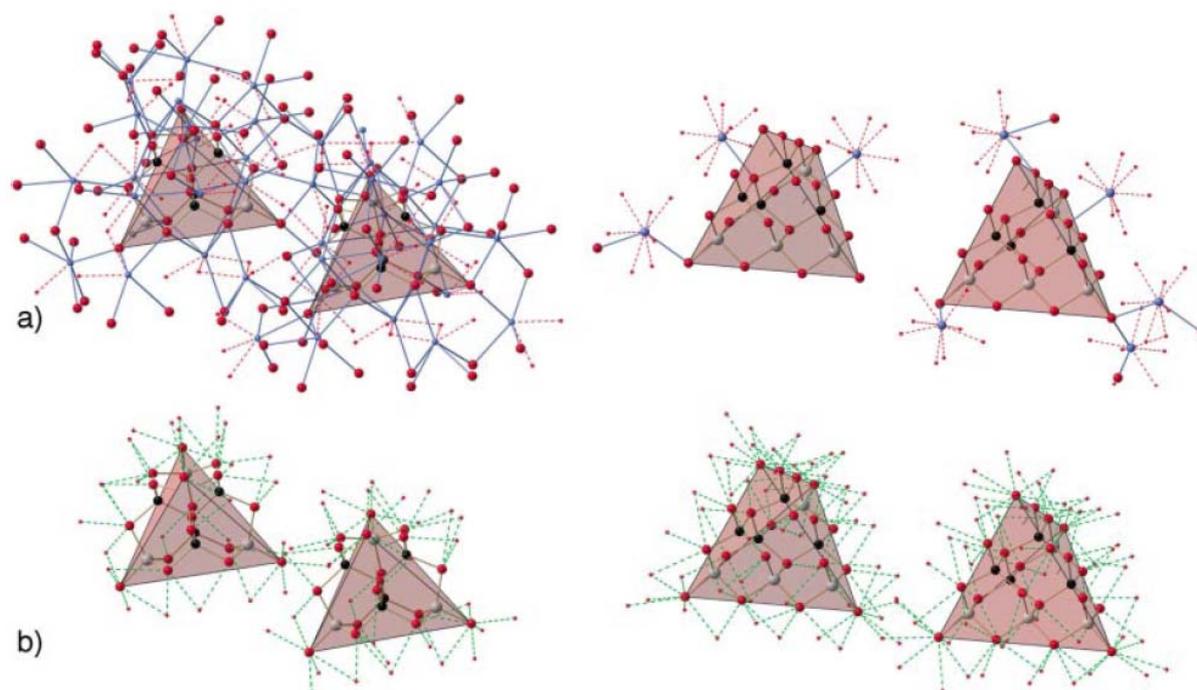


Abbildung 3.44. Relative Orientierung und koordinative Umgebung von je zwei unabhängigen, ternären Anionen und Kationen in **39** (linke Seite) und **40** (rechte Seite): a) Anionen und direktkoordinierten Kationen; b) ternäre Anionen mit ihrer Hydratationssphäre von nächsten H₂O-Molekülen.

Mit Blick auf die nun erweiterte Liste der bekannten Verbindungen mit molekularen, ternären M^{II}/14/16-Anionen^[20, 46, 62, 63, 65] wird deutlich, dass die Anionen des P1-Typs kleinere Hydrathüllen besitzen und daher bevorzugt „weicheren“ Kationen K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ stabilisiert werden, die in geringerem Umfang solvatisiert sind. Diese Tendenz wird in wasserfreien Phasen A₁₀[M₄(μ₄-S)(SnS₄)₄]^[62,63] die aus Polychalkogenidfluxreaktionen entstanden sind, auf die Spitze getrieben. Im Gegensatz dazu bevorzugen die Anionen des T3-Typs, die die größere Hydrathülle besitzen, demnach die Kristallisation mit „härteren“ und stärker solvatisierten Kationen Na⁺ und Ba²⁺. Während die Solvataion der atomaren Kationen wohlverstanden ist, gibt es offene Fragen bezüglich der beobachteten unterschiedlichen Hydratationstendenzen für die Anionen und ihr entsprechendes Verhalten im Kristall. Die Oberflächenladungsdichte ist offensichtlich unterschiedlich, obgleich die Gesamtladungen identisch und die Clustervolumina ähnlich sind, da die P1-Typ-Cluster weniger Se-Atome an der Oberfläche aufweisen.

Tabelle 3.31. Abstände [pm] und Winkel [°] in **39** und **40**.

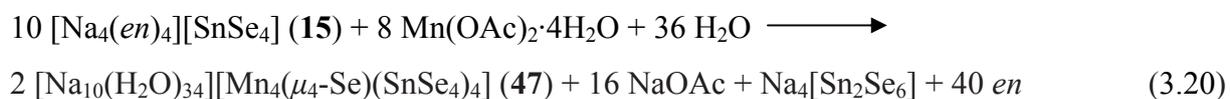
Verbindung	39	40
Sn–Se _t	247.8(4)–250.1(4)	247.1(4)–251.4(3)

3 Ergebnisse und Diskussion

Sn-(μ_2 -Se)	250.8(4)–252.4(4)	249.5(3)–258.6(4)
Sn-(μ_3 -Se)	–	249.7(3)
Zn-(μ_2 -Se)	245.5(4)–249.485)	244.7(5)–251.2(4)
Zn-(μ_3 -Se)	–	240.6(5)–252.8(5)
Zn-(μ_4 -Se)	243.7(4)–245.0(4)	–
Se ₁ -Sn-(μ_2 -Se)	104.16(12)–108.49(13)	97.79(12)–111.07(13)
(μ_2 -Se)-Sn-(μ_2 -Se)	108.16(12)–115.01(12)	100.57(12)–120.00(12)
(μ_2 -Se)-Sn-(μ_3 -Se)	–	107.98(13)–109.62(12)
(μ_2 -Se)-Zn-(μ_3 -Se)	–	98.66(14)–114.65817)
(μ_2 -Se)-Zn-(μ_4 -Se)	110.54(15)–113.31(16)	–
Sn-(μ_3 -Se)-Zn	–	100.57(12)–103.54(14)
Zn-(μ_4 -Se)-Zn	108.96(15)–110.08(16)	–
Zn-(μ_3 -Se)-Zn	–	102.98(15)–109.79(15)

3.3.3 Synthese und Struktur von $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{34}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ (**47**)

Bei den Umsetzungen der Ausgangsverbindungen **15** und **16** mit $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entstanden verschiedene Produkte. Während aus der Umsetzung mit **16** die dimere Verbindung **35** entstand, wurde aus der Umsetzung mit **15** überraschenderweise die quaternäre Verbindung **47** mit unerwarteter Kation-Anion-Kombination erhalten. Die Kombination aus (harten) Na^+ -Kationen und (weichen) P1-Clusteranionen zeigt erstmals, dass in einem bestimmten Stabilitätsbereich nicht nur die Art der Gegenkationen, sondern auch die Größe des Anions selbst und damit die Natur der Kombinationen M/E, von entscheidender Bedeutung für die Entstehung des einen oder anderen Anionentyps sein kann. Die Reaktionsgleichung 3.20 gibt die Reaktion zur Bildung von **47** wieder.



Die Entstehung des Nebenprodukts $\text{Na}_4[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ konnte nicht bewiesen werden, ist aber in Folge der Abspaltung der Se^{2-} -Ionen von $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Ionen und anschließender Dimerisierung sehr wahrscheinlich.

In der Verbindung **47** sind zwei kristallographisch unabhängige P1-Typ-Clusteranionen in ein Gegenionenaggregat aus 10 Na^+ -Ionen und 34 Wassermolekülen pro Formeleinheit eingebettet. Die strukturellen Parameter beider Clusteranionen schwanken um die gleichen Mittelwerte und unterscheiden sich nur leicht. Trotz ähnlicher kristallographischer Achsen a , b , c , und trotz Winkeln nahe 90° war es nicht möglich, die Struktur unter Berücksichtigung

3 Ergebnisse und Diskussion

irgendeiner Symmetrieoperation zu lösen und zu verfeinern. Somit blieb $P1$ als einzig mögliche Raumgruppe. Abbildung 3.45 zeigt die relative Orientierung der zwei unabhängigen Anionen zueinander.

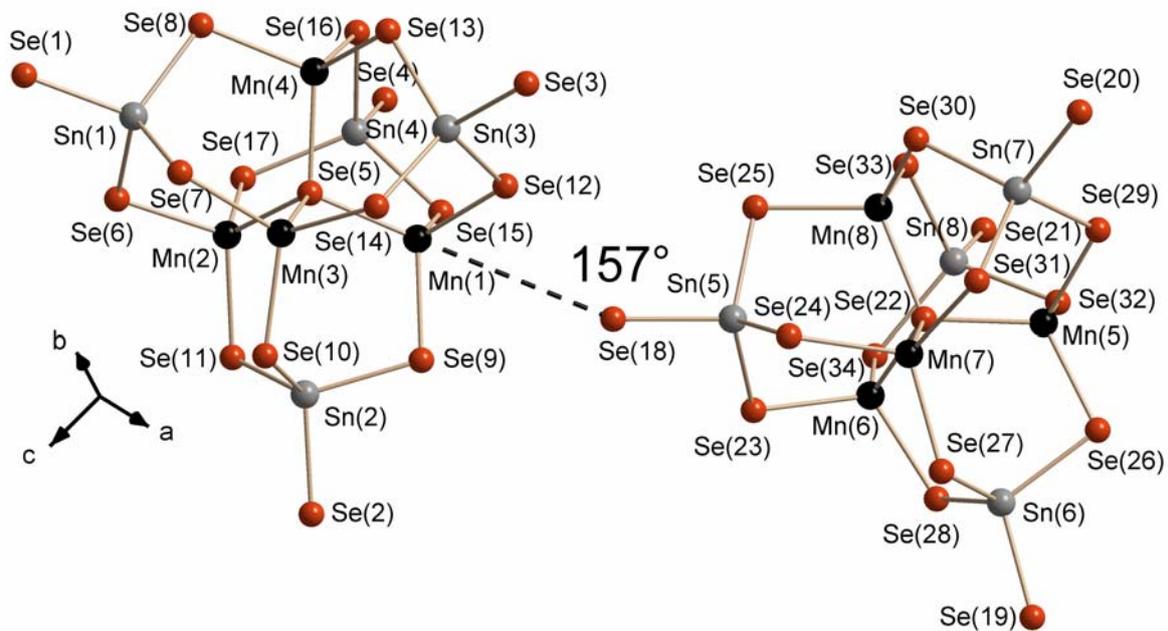


Abbildung 3.45. Relative Orientierung der zwei kristallographisch unabhängigen Anionen innerhalb der asymmetrischen Einheit in 47

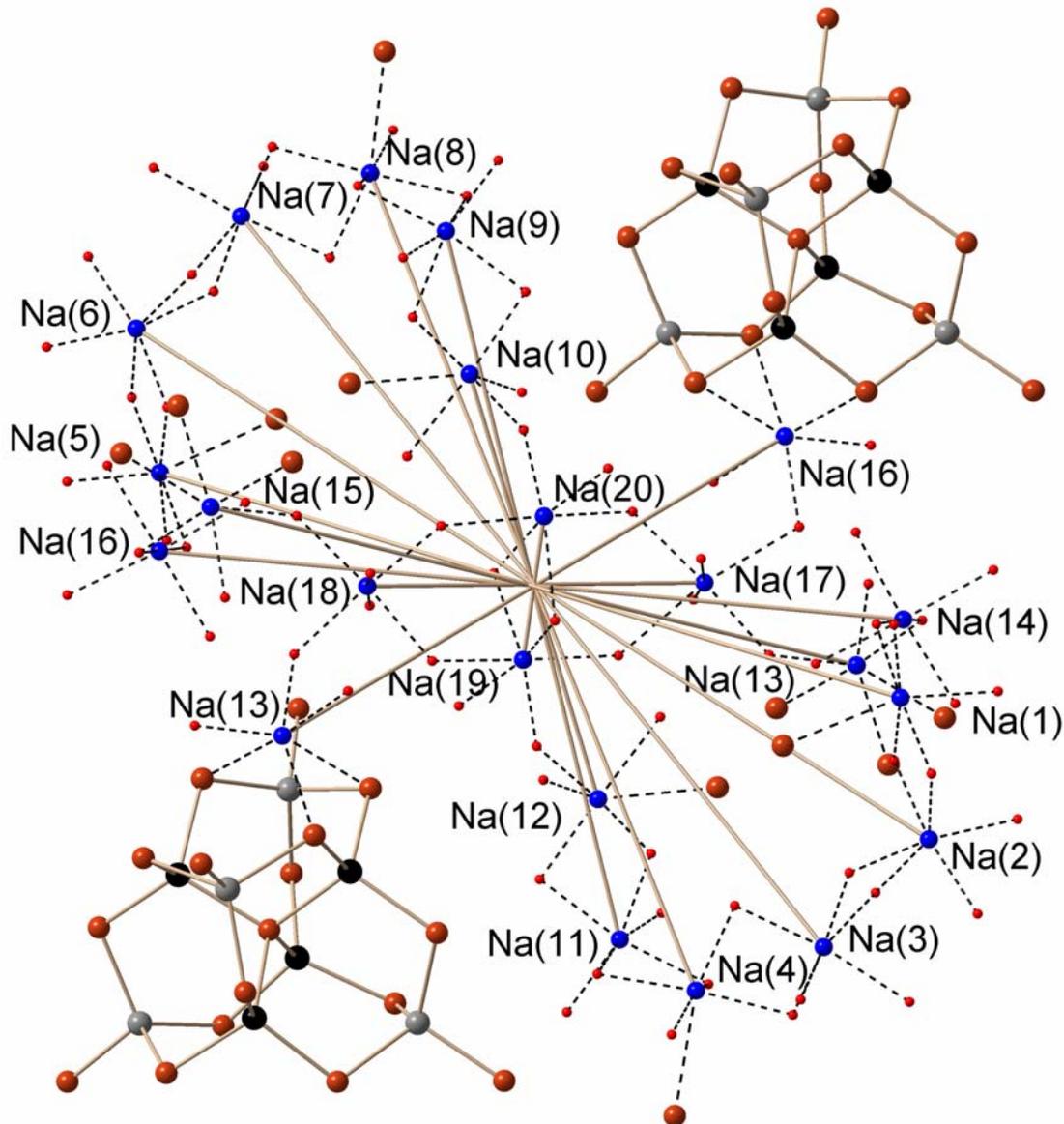


Abbildung 3.46. Fragment der Kristallpackung in 47. *Pseudo*-Inversionssymmetrie des Na/O/Se-Gegenionenaggregats ist hervorgehoben.

Abbildung 3.46 zeigt das Gegenionenaggregat der asymmetrischen Einheit mit zwei angrenzenden P1-Typ-Clustern. Die Kristallstruktur erlaubt keine Inversion der Positionen der Clusteranionen in ihre Symmetrieäquivalente: ein Pseudoinversionszentrum, das durch Reduktion der Kristallpackung auf das Gegenionenaggregat von verknüpften $\text{Na}\dots\text{O}_{6-x}\text{Se}_x$ -Oktaedern ($x = 0, 1, 3$; $\text{Na}\dots\text{O}$ 221(2)–285(2) pm, $\text{Se}\dots\text{Na}$ 300.9(7)–372.4(7) pm, Tabelle 3.32) entsteht, stimmt nicht mit der Symmetriebeziehung der Mn/Sn/Se-Anionen überein, welche sich einfacher Translation über das Pseudoinversionszentrum unterziehen. Abbildung 3.47 zeigt den Einschluss von zwei unabhängigen Anionen in das Netzwerk von oktaedrisch koordinierten Na^+ -Kationen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.32. Abstände [pm] und Winkel [°] in **47**.

Verbindung	47
Sn–Se _t	248.61(19)–251.37(18)
Sn–(μ ₂ -Se)	250.93(17)–255.46(18)
Mn–(μ ₂ -Se)	251.8(3)–260.3(2)
Mn–(μ ₄ -Se)	251.5(3)–253.6(3)
Se...Na	300.9(7)–372.4(7)
Na...O	221(2)–285(2)
Se _t –Sn–(μ ₂ -Se)	103.44(6)–112.60(6)
(μ ₂ -Se)–Sn–(μ ₂ -Se)	104.72(6)–116.23(6)
(μ ₂ -Se)–Mn–(μ ₂ -Se)	105.25(9)–116.38(9)
(μ ₂ -Se)–Mn–(μ ₄ -Se)	104.14(9)–114.45(9)
Sn–(μ ₂ -Se)–Mn	101.62(7)–110.32(8)
Mn–(μ ₄ -Se)–Mn	105.82(9)–112.87(9)

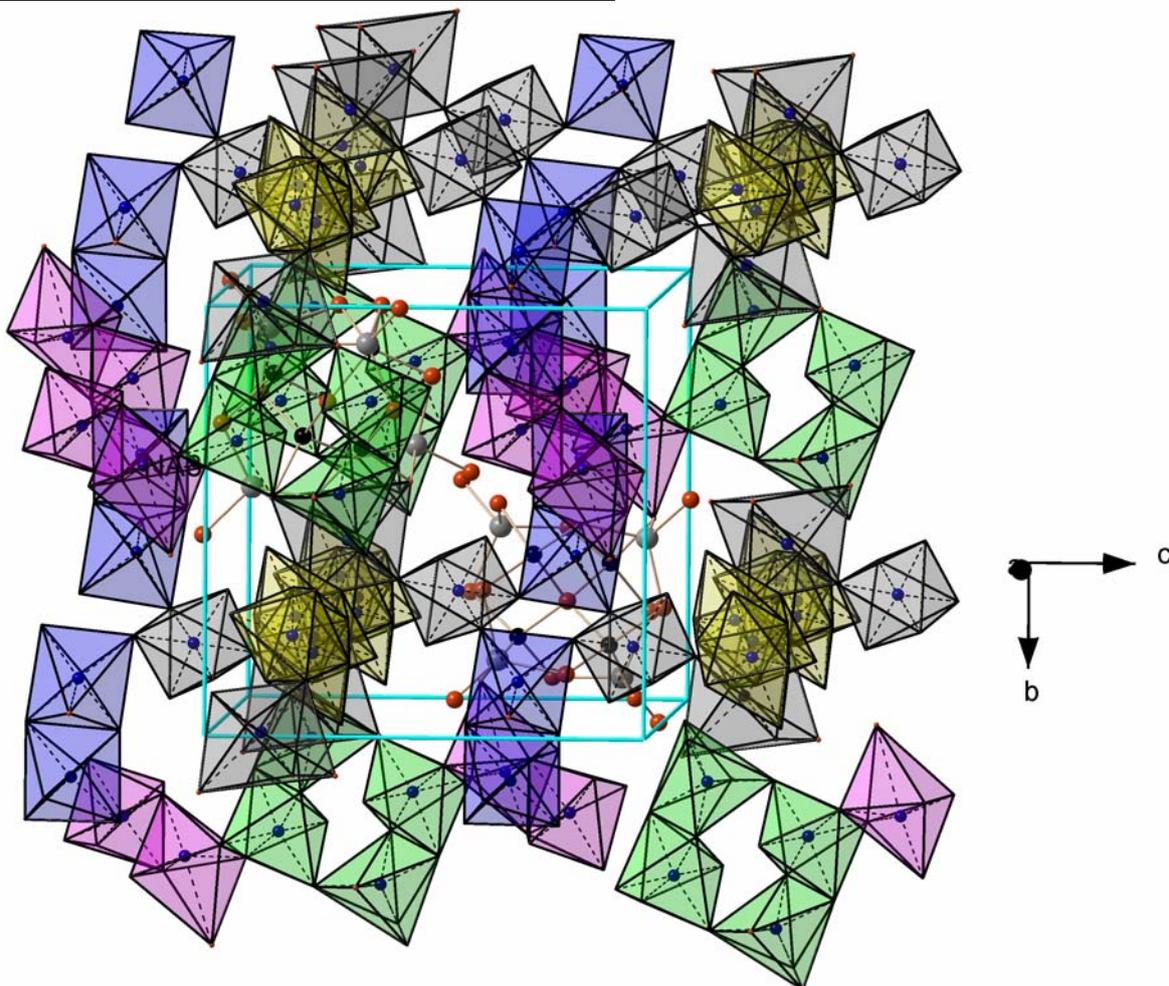


Abbildung 3.47. Fragment der Kristallpackung in **47** mit zwei Clusteranionen in der Elementarzelle, die in das Gegenionenaggregat eingeschlossen sind. Farbige Polyeder stellen oktaedrische Umgebung von O und Se-Liganden um die Na⁺-Kationen dar. Verschiedene Farben werden verwendet um verschiedene Domänen der Gegenionen zu kennzeichnen.

3 Ergebnisse und Diskussion

47 ist die zweite Verbindung, die eine Stabilisation des ternären P1-Typ-Clusteranions durch Na⁺-Kationen aufweist. Die erste Verbindung, Na₁₀[Be₄(μ₄-O)(SiO₄)₄], wurde 1990 von *Erikson et al.* vorgestellt.^[66] Sie ist das Ergebnis der Festphasenreaktion von Na₂CO₃, BeO und SiO₂. Kleine und harte Na⁺-Kationen passen gut zu kleinen und harten Be/Si/O-Anionen. Das Ergebnis ist eine stabile Kristallpackung mit zehn Kationen pro Anion. Der entstandene Na⁺-stabilisierte P1-Typ-Selenidometallatcluster in 47 fordert eine detaillierte Verfeinerung dieser Folgerung bezüglich der Volumina der Supertetraederanionen. Vor kurzem wurde gezeigt, dass die quaternäre Phasen Cu₂ME'S₄ (M = Mn, Co; E' = Ge, Sn), abhängig von den relativen Volumina der entsprechenden Tetraeder, eine Aggregation der [CuS₄]⁶⁻, [MS₄]⁶⁻ und [E'S₄]⁴⁻-Einheiten entweder des Sphalerit- oder des Wurtzit-Typs aufweisen.^[68] Auf die gleiche Weise sollte man die Volumina der Tetraedereinheiten [ME₄]⁶⁻ und [SnE₄]⁴⁻ innerhalb der molekularen Clusteranionen näher betrachten, da diese die Volumina von [M₄(μ₄-E)(SnE₄)₄]¹⁰⁻ und ([M₅Sn(μ₃-E)4(SnE₄)₄]¹⁰⁻ und dadurch die Dimension der negativ geladenen Oberfläche bestimmen. Diese Oberfläche wechselwirkt im Kristall mit zehn passend großen Kationen pro Formeleinheit. Die Korrelation der ME₄-Einheiten innerhalb bekannter, ternärer Cluster des P1- und des T3-Typs mit der jeweiligen Clustergröße ist zusammen mit den extrapolierten Clustergrößen bislang unbekanntem T3-Typ-Spezies in Abbildung 3.48 dargestellt.

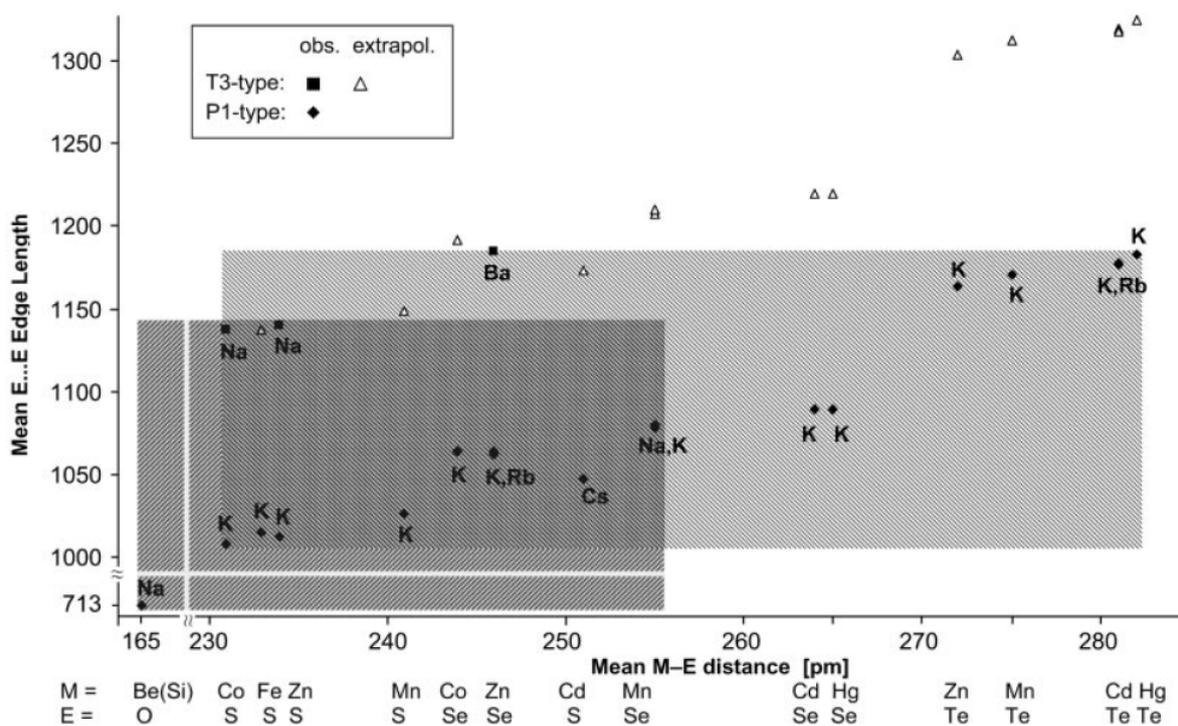


Abbildung 3.48. Korrelation der Größen der ME₄-Tetraeder (gegeben durch mittlere M-E-Abstände) innerhalb der bis jetzt beobachteten, zehnfach geladenen A/M/Sn/E-Anionen (A = Na, K, Rb, Cs) zu den idealisierten Clustergrößen (gegeben durch mittlere E...E-

3 Ergebnisse und Diskussion

Kantenlängen). \blacklozenge stellt Clusteranionen des P1-Typs dar; \blacksquare stellt Clusteranionen des T3-Typs dar; Δ stellt die extrapolierten Kantenlängen der T3-Typ-Clusteranionen M/Sn/E dar. Der dunkelgraue Bereich zeigt Größen der Cluster, die mit Na^+ -Gegenionen bis jetzt beobachtet wurden (M/Sn/E-Cluster und ein deutlich kleinerer Be/Si/O-Cluster) Der hellgraue Bereich zeigt Größen der Cluster, die mit K^+ , Rb^+ , Cs^+ or Ba^{2+} -Gegenionen bis jetzt beobachtet wurden (M/Sn/E-Cluster)

Es besteht kein Zweifel an der Tatsache, dass die Größe der Gegenionen für die Stabilisierung der Cluster gegebener Größe in der Kristallpackung eine entscheidende Rolle spielt. Sobald die Clusterausmaße die maximale Größe für das Anpassen an das kompakte Gegenionenaggregat, das aus angemessener Zahl der Gegenionen und maximaler Zahl der Solvatliganden besteht, übersteigt, werden für die genügend stabile Kristallpackung größere Gegenionen benötigt. Eine nicht vernachlässigbare Toleranz ist durch variable Solvation des Gegenions, die zur unterschiedlichen effektiven Ionenradien führt, gegeben. Dennoch ist diese Toleranz wiederum durch die Natur der Kationen (HSAB-Prinzip) eingeschränkt, wobei die harten zur Koordination an Wasser und die weichen zur Koordination an Chalkogenliganden tendieren. Je mehr Chalkogenidliganden die Kationen in der Koordinationssphäre haben, desto kleiner ist ihr effektiver Ionenradius. Auf diese Art stabilisieren K^+ -Ionen die kleinsten P1-Typ-Cluster ohne jeglicher Anwesenheit von Solvensmolekülen (für die bis jetzt bekannten K/M/Sn/S-Systeme, die alle das Ergebnis der Fluxsynthese sind), größere P1-Typ-Cluster mit 15-17 Solvensmolekülen pro Clustereinheit (K/M/Sn/Se), oder die größten P1-Typ-Cluster mit 20 Solvensmolekülen pro K/M/Sn/Te-Anion. Na^+ -Gegenionen wurden in den kleinsten P1-Typ-Clustern zunächst (Na/M/Sn/S) nicht beobachtet. Größere Cluster beider Typen, verursacht durch größere Chalkogen- und/oder größere Übergangsmetallatome, brauchen größere Kationen/Solvans-Aggregate ($\text{K}^+ / 20 \text{ H}_2\text{O}$ oder $\text{Ba}^{2+} / 32 \text{ H}_2\text{O}$). Die Neigung der Na^+ -Ionen eine sehr ausgeweitete Solvenssphäre aufzubauen scheint die Entstehung sehr kleiner P1-Typ-Cluster, namentlich nichtexistierender M/Sn/S-Anionen mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}$ in nichtwässriger Na_2S_x -Polysulfidflux zu hemmen. Das einzige Beispiel für kleine Clusteranionen, die mit 10 Na^+ -Gegenionen stabilisiert werden, war das extrem kleine, solvensfreie $\text{Na}_{10}[\text{Be}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}]$.^[66]

Man kann dem Diagramm schließlich entnehmen, dass P1-Cluster mit der Elementkombination Mn/Sn/Te wiederum zu groß wären, um von $\text{Na}^+/\text{H}_2\text{O}$ -Umgebung eingeschlossen zu werden. Das kann als Erklärung für das Entstehen des dimeren Anions $[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{4-}$ anstelle eines Clusteranions des gewöhnlichen Typs betrachtet werden.

3.3.4 Synthese und Struktur von $[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]$ (**48**)

Nachdem eine große Anzahl P1-Clustern mit $E = \text{Se}$ und $E = \text{Te}$ synthetisiert worden waren und Faktoren, die zu deren Synthese führten analysiert wurden, bestand die nächste Herausforderung in der Synthese eines P1-Clusters mit $E = \text{S}$ aus protischer Lösung. Dies gelang in der Umsetzung von **9** mit $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einer 1:1 Wasser/Methanol-Mischung.

Verbindung **48** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein kristallographisch unabhängiges P1-Clusteranion ist in ein Gegenionenaggregat aus 10 Cs^+ -Ionen und (nur) 15 Wassermolekülen pro Formeleinheit eingebettet (Abbildung 3.52). Die Anordnung der Clusteranionen erfolgt in Schichten. Innerhalb der Schichten sind sie gegeneinander so verdreht, dass eine verhältnismäßig dichte Anordnung entsteht. Eine ähnliche Beobachtung wurde beim Übergang der stark wasserhaltigen Verbindung $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Co}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-S})_4(\text{SnS}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**14***) zur (partiell) dehydratisierten Form $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-S})_4(\text{SnS}_4)_4]$ (**15***) gemacht.^[65] Die Clusterschichten wechseln sich mit Schichten aus fünf unabhängigen Cs^+ -Ionen ab, die restlichen fünf Cs^+ -Ionen sind um die Cluster herum verteilt.

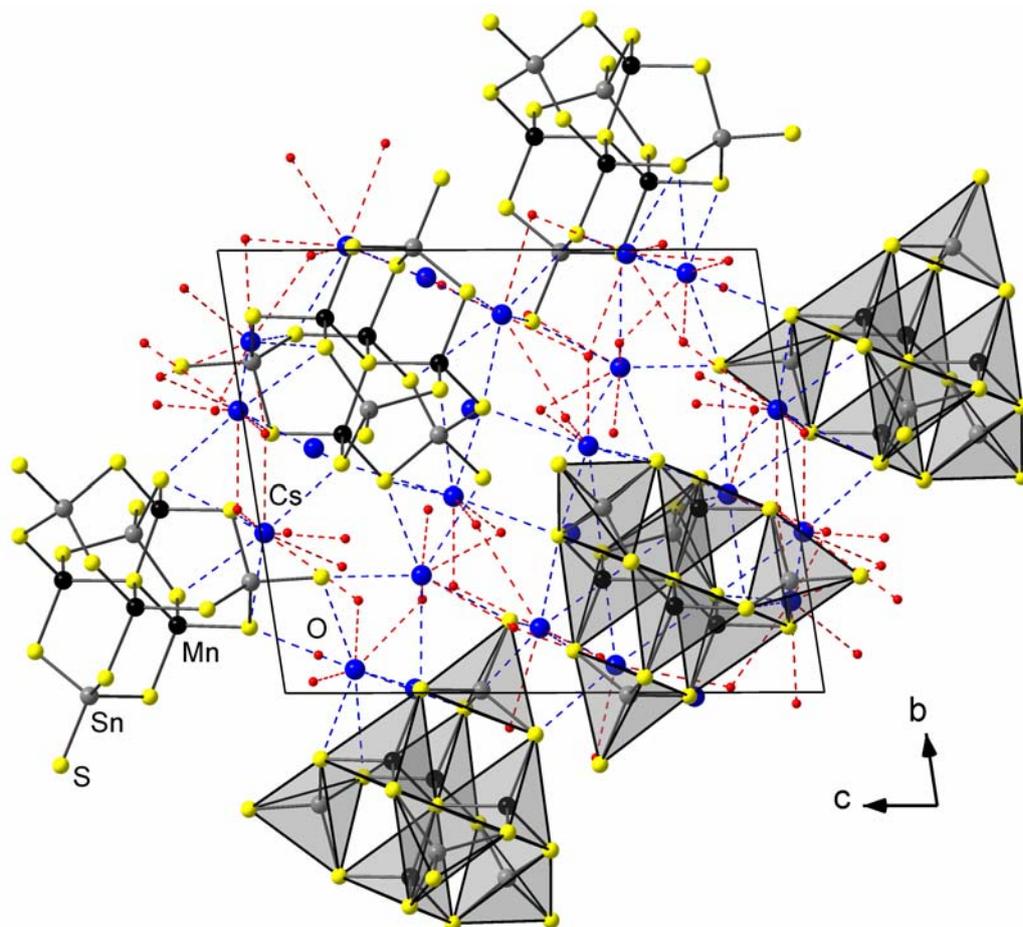


Abbildung 3.52. Darstellung der Kristallpackung der Anionen und Gegenionenaggregats aus Cs^+ -Kationen (blau) und Wassermolekülen (O: rot) in **48**.

Die kleine Anzahl der Kristallwassermoleküle geht mit zahlreichen Cs–S-Kontakten einher, was den geringen Abstand der Clusteranionen erklärt (Abbildung 3.53). Dabei lassen sich drei Koordinationssphären der Cs⁺-Kationen um die Anionen definieren: die erste Koordinationssphäre ist durch sechs Cs⁺-Kationen, die jeweils Kontakt zu vier (μ -S)-Atomen zeigen (Cs...S 357.4(2)–391.7(3) pm), symmetrisch besetzt (Abbildung 3.54). Weiterhin gibt es acht Cs⁺-Kationen, die an zwei Schwefelatomen koordinieren, und sieben, die nur einen Schwefelkontakt aufweisen. Insgesamt variiert die Koordinationszahl für Cs⁺-Ionen zwischen 7 und 11, wobei die Anzahl der Schwefelkontakte zwischen zwei und sieben schwankt. Entsprechend verschieden ist auch die Anzahl der Clusteranionen, zu denen die Cs⁺-Ionen Kontakte ausbilden. So existiert ein Kation, welches nur an einen Cluster koordiniert (Cs...S₂O₅), wohingegen sechs an zwei (Cs...S₄SO₅, Cs...S₄S₂O₃, Cs...S₂SO₆, Cs...S₄S₂O₄, Cs...S₄SO₃, Cs...S₄S₂O₄), zwei an drei (Cs...S₂S₂SO₄, Cs...S₄S₂SO₃) und eines sogar an vier (Cs...S₂S₂SSO) Clusteranionen koordinieren. (Tabelle 3.34).

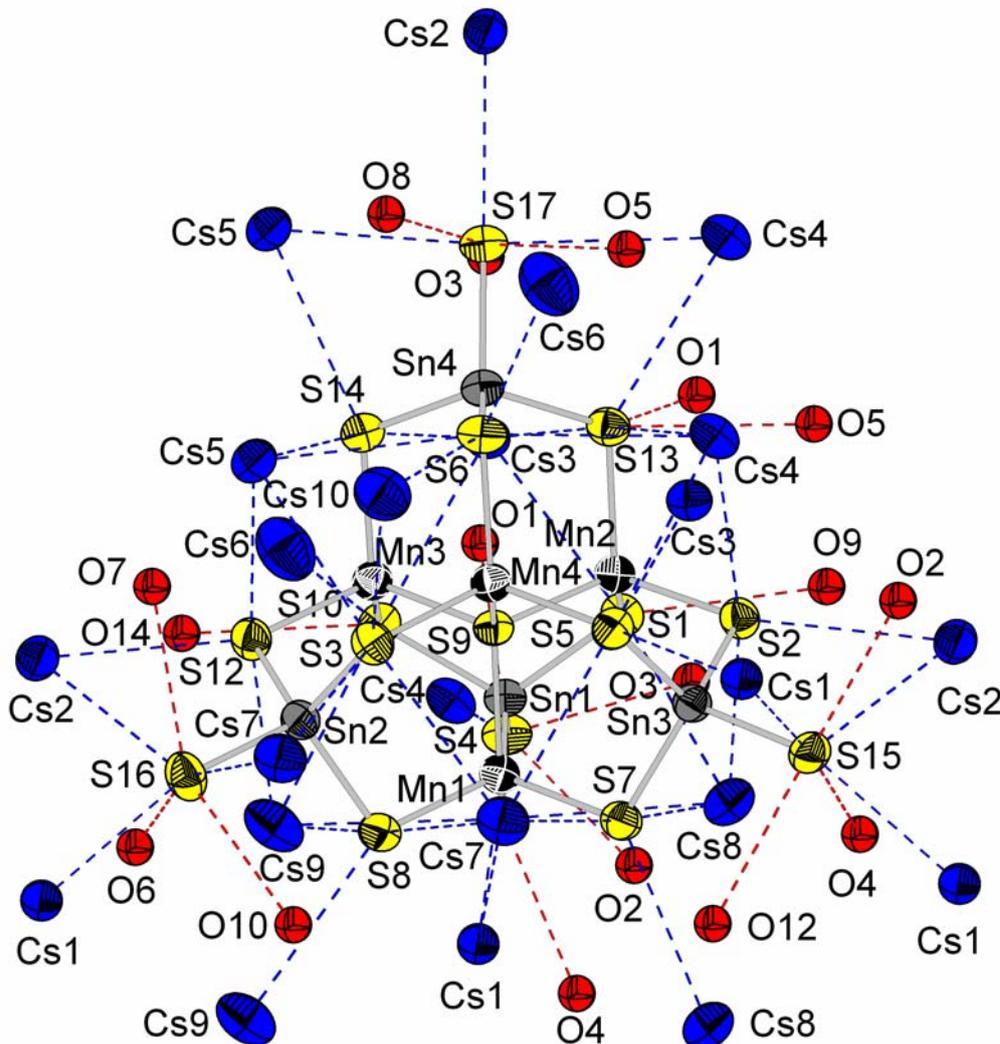


Abbildung 3.53. Koordinationssphäre des $[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]^{10-}$ -Anions.

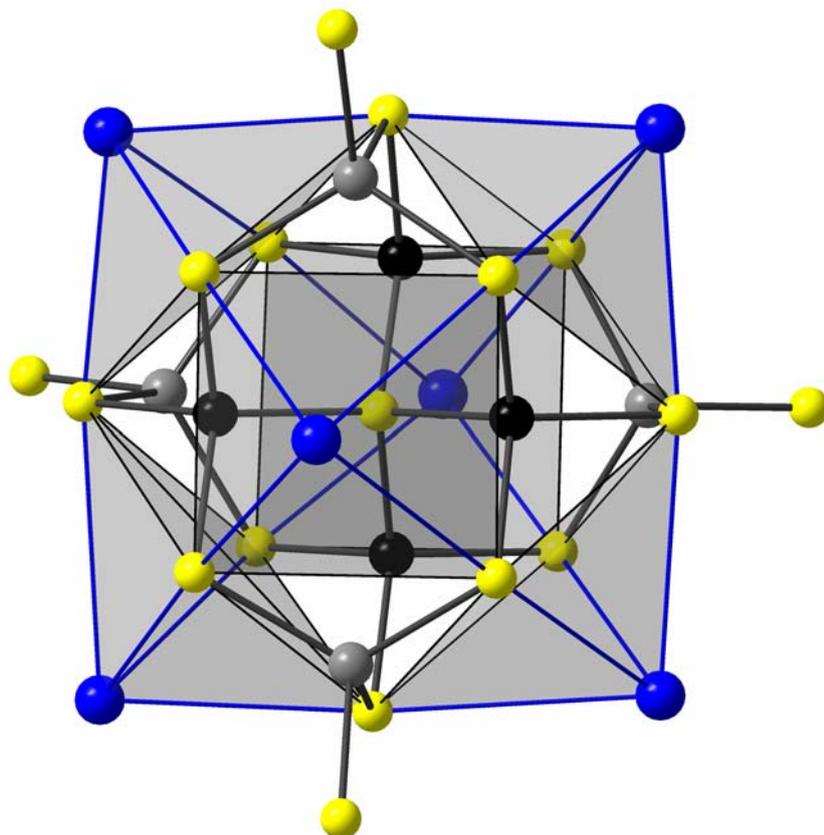


Abbildung 3.54. Ausschnitt aus der Koordinationssphäre: $[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]^{10-}$ -Anion und sechs Cs^+ -Kationen über den sechs Vierecksflächen des S_{12} -Kuboktaeders.

Tabelle 3.34. Abstände [pm] und Winkel [°] in **48**.

Verbindung	48
Sn-S _t	236.5(3)–237.2(4)
Sn-(μ-S)	238.0(2)–240.4(3)
Mn-(μ ₄ -S)	239.9(4)–241.0(2)
Mn-(μ-S)	241.5(3)–244.1(3)
Cs...S	357.4(2)–391.7(3)
Cs...O	303.1(3)–387.0(2)
(μ-S)–Sn–S _t	104.24(2)–110.01(2)
(μ-S)–Sn–(μ-S)	108.78(2)–113.64(3)
(μ ₄ -S)–Mn–(μ-S)	107.85(2)–112.44(3)
(μ-S)–Mn–(μ-S)	107.74(3)–110.48(3)
Sn–(μ-S)–Mn	104.20(2)–109.03(2)
Mn–(μ ₄ -S)–Mn	108.15(3)–110.92(3)

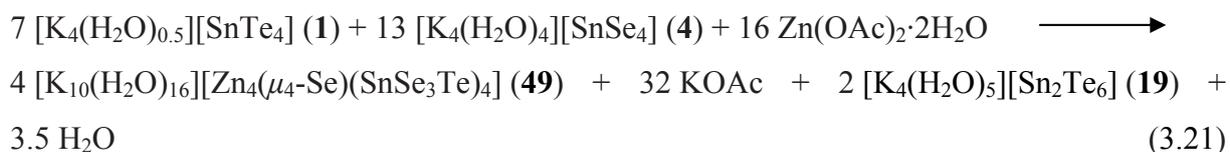
Das $[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]^{10-}$ -Anion mit der Kantenlänge von 1015.0 pm ist das kleinste und damit härteste P1-Clusteranion, das aus einer protischen Lösung auskristallisiert wurde.

Kanatzidis et al. konnten jedoch vor Kurzem $K_{10}[Mn_4(\mu_4-S)(SnS_4)_4]$ aus dem K_2S_x -Polysulfidflux mit Kaliumgegenionen gewinnen.^[63]

3.3.5 Synthese und Struktur von $[K_{10}(H_2O)_{16}][Zn_4(\mu_4-Se)(SnSe_3Te)_4]$ (49) und $[K_xRb_{10-x}(H_2O)_n][Cd_4Sn_4Se_xTe_{17-y}]$ (50)

Durch die Synthese von **48** wurde die Reihe der Verbindungen mit P1-Typ-Clusteranionen $[M_4(\mu_4-E)(SnE_4)_4]^{10-}$ (E = S, Se, Te), die aus $[SnE_4]^{4-}$ -Anionen und Übergangsmetallkationen in den ROH-Lösungen (R = H, CH₃) entstehen komplett. Die NMR-Spektroskopischen Untersuchungen der ROH-Lösungen (R = H, CH₃) zweier $[SnE_4]^{4-}$ -Salze mit verschiedenen Chalkogenatomen haben gezeigt, dass es alle möglichen $[SnE_xE'_{4-x}]^{4-}$ -Anionen (x = 0..4) entstehen und deren Konzentrationen einer statistischer Verteilung entsprechen. (in Te/S und Se/S-Mischungen entstehen zusätzlich Serien der *meta*-Chalkogenostannatanionen). Mit anderen Worten dienen alle $[SnE_4]^{4-}$ -Anionen (E = S, Se, Te) als Bausteine für P1-Typ-Clusteranionen und gemischte $[SnE_xE'_{4-x}]^{4-}$ -Anionen (x = 0..4) sind genau so stabil in der protischen Lösung wie Anionen mit einer Chalkogenatomsorte. Das bedeutet, dass diese gemischten Anionen ebenfalls Bausteine für P1-Typ-Clusteranionen sein können. Mit der Synthese von **49** gelang erstmals die Bestätigung dieser Hypothese.

Verbindung **49** entsteht bei Reaktion einer 1:1-Mischung der Salze **1** und **4** mit einer äquimolaren Menge von $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ in einer 19:1-Methanol/Wasser-Lösung. Die Reaktionsgleichung 3.21 gibt die abgelaufene Reaktion wieder.



Verbindung **49** kristallisiert in der hochsymmetrischen tetragonalen Raumgruppe $P4_2/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Anion von **49** $[Zn_4(\mu_4-Se)(SnSe_3Te)_4]^{10-}$ ist hochsymmetrisch und weist wie alle oben beschriebenen ternären P1-Typ-Clusteranionen eine nahezu perfekte T_d -Symmetrie auf (Abbildung 3.53). Der Cluster ist aus einem μ_4 -Se Atom, vier Zn Atomen und vier $SnSe_3Te$ -Einheiten aufgebaut, wobei Te-Atome alle terminalen Positionen besetzen.

Im Unterschied zu oben beschriebenen ternären P1-Typ-Clusteranionen, die alle konvexe Flächen aufweisen, hat das Anion in **49** wegen der deutlich längeren Sn–Te- im Vergleich zu

3 Ergebnisse und Diskussion

Sn–Se-Bindungen (Tabelle 3.35) konkave Flächen (Abbildung 3.54). Das Gegenionenaggregat aus K^+ -Ionen und Wassermolekülen ist erwartungsgemäß im hohen Maße fehlgeordnet. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass im Gegenionenaggregat etwas weniger Lösungsmittelmoleküle (16 H_2O) als in "reinen" Se (16 H_2O + 0.5 MeOH) und Te Verbindungen (20 H_2O) vorhanden sind. Dies ist wahrscheinlich auf die Geometrieveränderung von konvexen zu konkaven Flächen des Clusteranions zurückzuführen.

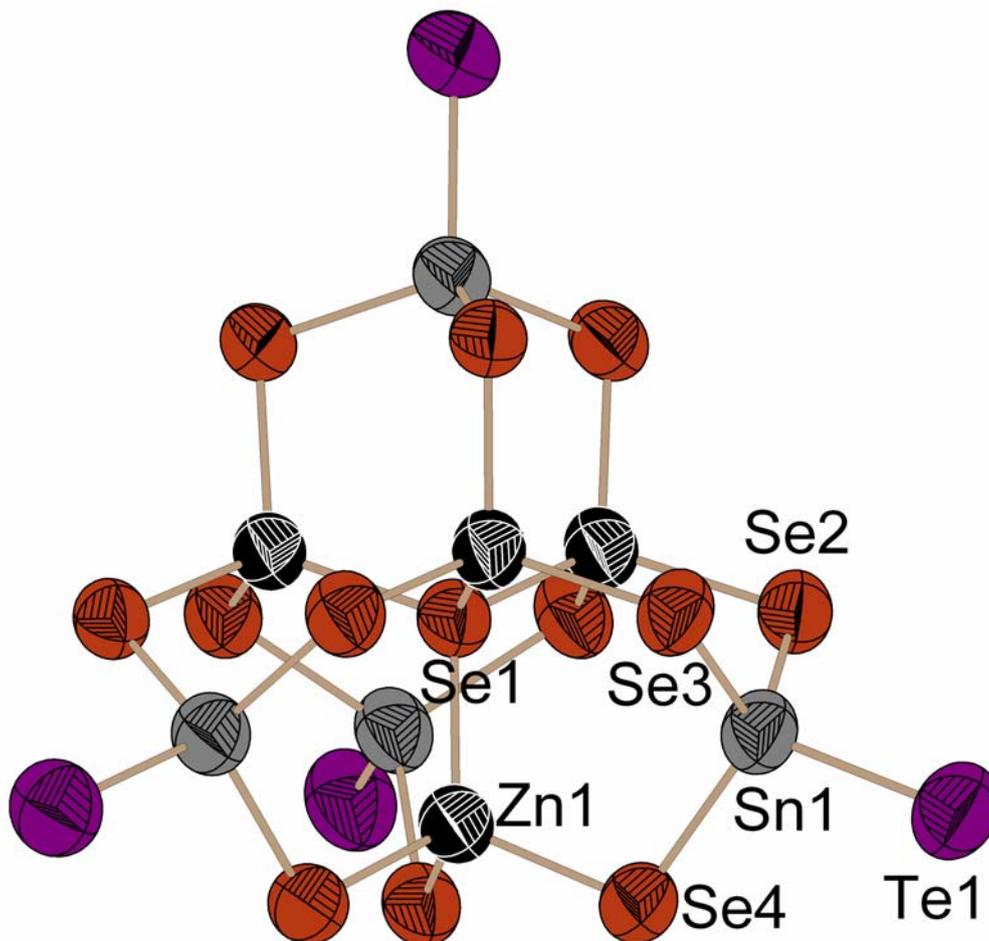


Abbildung 3.54: Struktur des quaternären Anions der Verbindung **49**.

Tabelle 3.35. Abstände [pm] und Winkel [°] in **49**.

Verbindung	49
Sn–Te _t	265.7(1)
Sn–(μ -Se)	255.2(1)–258.6(1)
Zn–(μ_4 -Se)	246.4(1)
Zn–(μ -Se)	248.5(1)–252.9(1)
K...(μ -Se)	337.3(1)–393.4(1)
O...(μ -Se)	377.4(1)–399.8(1)

3 Ergebnisse und Diskussion

K...Te _t	348.9(1)–383.6(1)
O...Te _t	350.3(1)–397.6(1)
K...O	256.9(1)–314.1(1)
(μ -Se)–Sn–Te _t	106.07(1)–108.36(1)
(μ -Se)–Sn–(μ -Se)	110.24(1)–112.35(1)
(μ_4 -Se)–Zn–(μ -Se)	111.83(1)–112.90(1)
(μ -Se)–Zn–(μ -Se)	106.26(1)–106.80(1)
Sn–(μ -Se)–Zn	104.34(1)–104.98(1)
Zn–(μ_4 -Se)–Zn	109.12(1)–109.65(1)

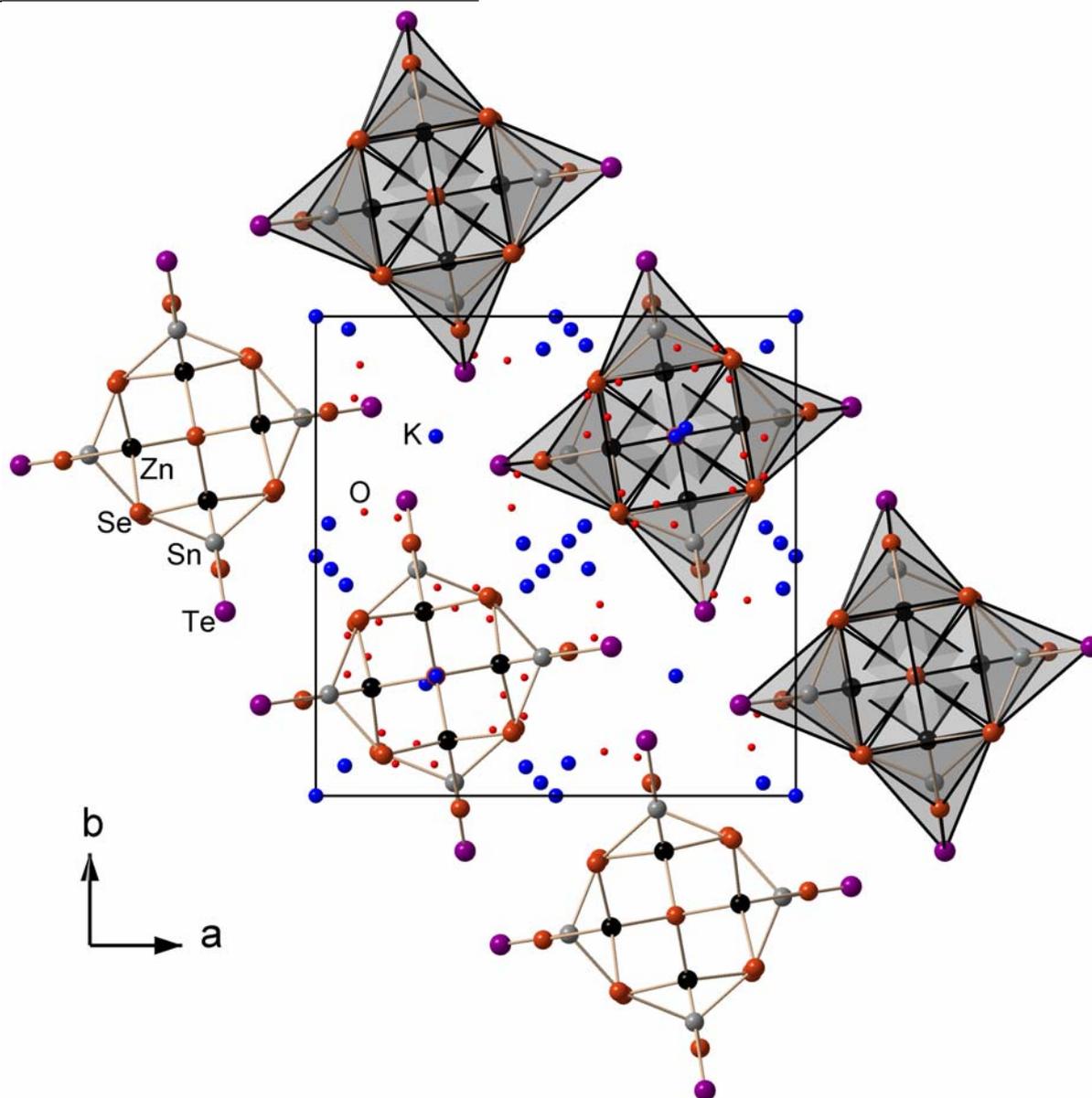


Abbildung 3.55. Darstellung der Kristallpackung der Anionen und Gegenionenagregats aus K⁺-Kationen (blau) und Wassermolekülen (O: rot) in **49**.

Verbindung **50** entsteht bei Reaktion einer 1:1-Mischung der Salze **2** und **4** mit einer äquimolaren Menge von Cd(OAc)₂·2H₂O in einer 1:1-Methanol/Wasser-Lösung. Trotz augenscheinlich guter Qualität der Einkristalle war eine Strukturverfeinerung aufgrund der

3 Ergebnisse und Diskussion

starken Fehlernungen bisher nicht möglich. Es handelt sich dabei mit Sicherheit um eine hexanäre Verbindung, die sowohl zwei Sorten von Alkalimetallionen, als auch zwei Sorten von Chalkogenliganden enthält.

Es ist mit Sicherheit möglich weitere "gemischte" Verbindungen dieser Art zu synthetisieren. Durch die Variation des Verhältnisses der eingesetzten *ortho*-Chalkogenidostannate könnte man das Verhältnis der Chalkogenliganden in P1-Clusteranionen beeinflussen und somit die für mögliche opto-elektronische Anwendungen wichtige optische Anregungsenergie E_g nach Bedarf einstellen.

3.3.6 Synthese und Struktur von $[\text{Cs}_6(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_3]$ (**53**)

Verbindung **53** ist das erste Telluranalogon der drei bekannten Selenidverbindungen, $[\text{K}_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3] \cdot \text{MeOH}$ (**21***)^[46], $\text{K}_6[\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3]$ (**22***)^[69] und $\text{K}_3\text{Rb}_3[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3]$ (**23***)^[70], welche offene Netzwerksubstrukturen von verknüpften M/Sn/E-Clusteranionenfragmenten aufweisen. Die beiden solvensfreien Phasen **22*** und **23*** waren unter Polychalkogenidfluxbedingungen aus K_2Se , Sn, Se, Übergangsmetall und (bei **23***) RbCl dargestellt worden. Während Verbindungen mit diskreten P1-Typ-Anionen eine große Toleranz bezüglich der M/Sn/E-Zusammensetzung zeigen, wurden die polymeren Derivate bisher nur mit d^{10} -Übergangsmetallen beobachtet. Die Netzwerksubstruktur der **53** ist überhaupt das erste Beispiel für ein ternäres, anionisches Netzwerk mit Telluratomen als Brückenliganden.

Verbindung **53** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die monomere Einheit der Verbindung **53** entsteht formal durch das Entfernen eines $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Tetraeders von einem entsprechenden P1-Supertetraeder. Die so erhaltene Spezies (gekapptes P1-Cluster = gP1) hat sechs Verbindungsstellen, über die sie mit anderen, identischen gP1-Einheiten zu dem dreidimensionalen Netzwerk $\infty^3 \{[\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_3]^{6-}\}$ verknüpft wird. Die Topologie der Packung der Schwerpunkte der verknüpften "[$\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_3]^{6-}$]-Clusterfragmente gleicht, ungeachtet der trigonalen Verzerrung in die Raumgruppe $R\bar{3}m$, der kubisch primitiven α -Po-Struktur – naturgemäß mit viel größeren Abmessungen ($\mu_4\text{-Te} \dots \mu_4\text{-Te}$ 1084.3(11) pm, Tabelle 3.36). Dieser formale Koordinationsprozess ist in Abbildung 3.55 illustriert.

3 Ergebnisse und Diskussion

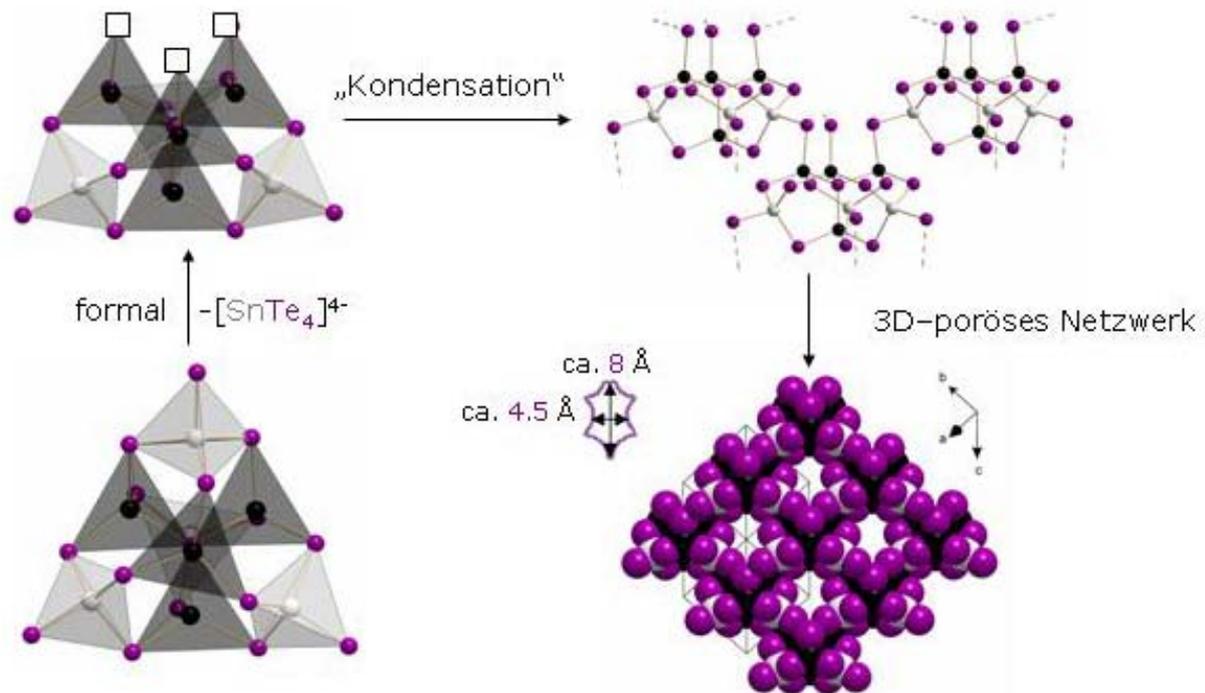


Abbildung 3.55. Entstehung des monomeren Fragments “[$\text{Hg}_4\text{Sn}_3\text{Te}_{13}$] $^{6-}$ ” durch formale Abtrennung der $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Gruppe diskreten $[\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]^{10-}$ -Ionen und anschließenden Kondensationsprozesses zum Polymer.

Ein Teil der ternären Substruktur von **53**, d.h. eine Formeleinheit des Anions, ihre Verbindung zu den Nachbarfragmenten und die Koordinationssphäre einer monomeren Einheit sind in Abbildung 3.56 dargestellt.

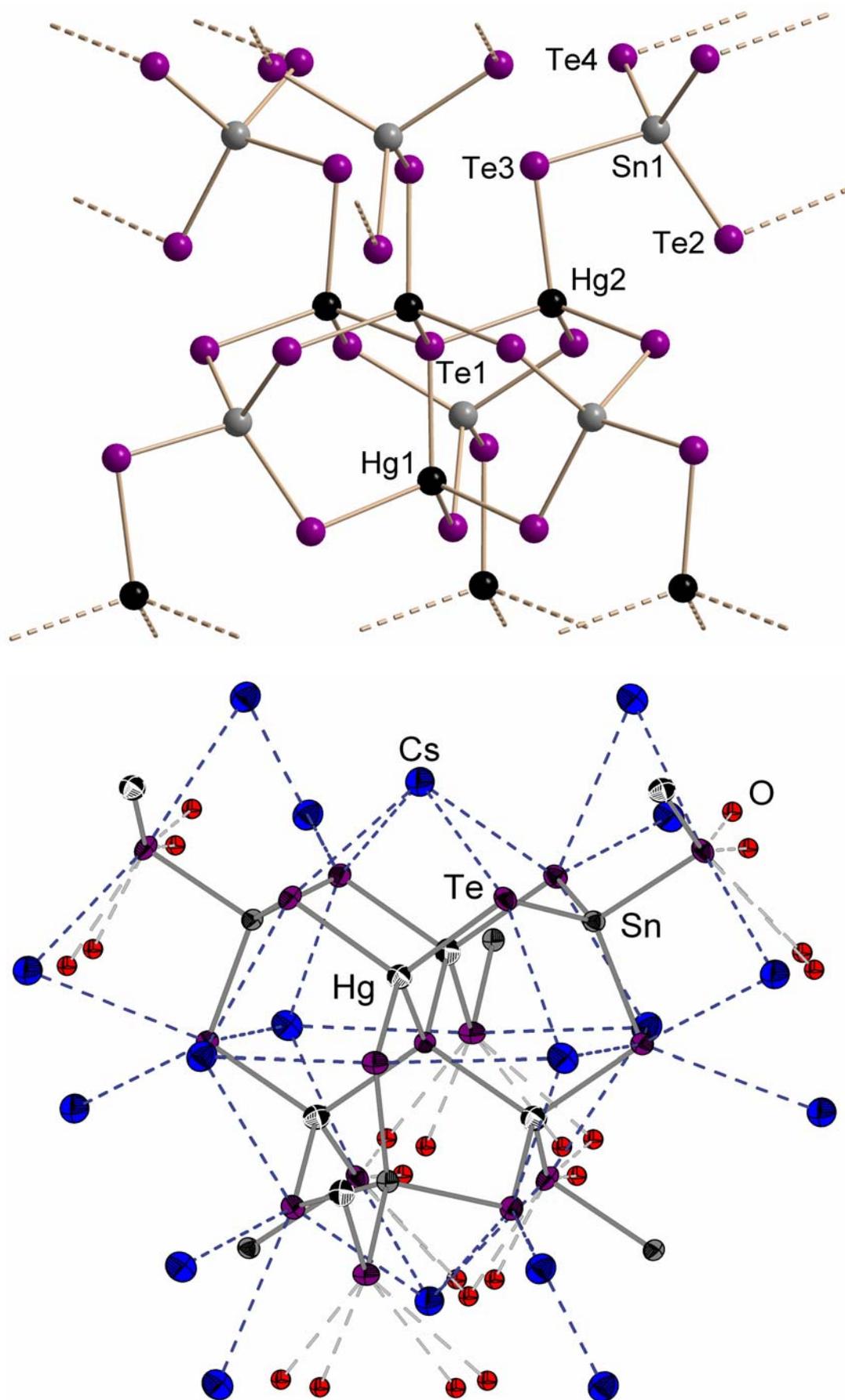


Abbildung 3.56. Ausschnitt aus der ternären anionischen Struktur in **53** und Koordinationssphäre der “[$\text{Hg}_4\text{Sn}_3\text{Te}_{13}$] $^{6-}$ ”-Einheit.

3 Ergebnisse und Diskussion

Alle Metallatome des Netzwerks in **53** zeigen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie. Im Gegensatz zur μ_3 -Verbrückung durch die $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Anionen in P1-Typ, verbrücken alle μ_4 - $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Einheiten je drei Hg^{2+} -Ionen der monomeren Einheit und ein weiteres Hg^{2+} -Ion des nächsten $[\text{Hg}_4\text{Sn}_3\text{Te}_{13}]$ -Fragments. Die Brücken zwischen den $[\text{Hg}_4\text{Sn}_3\text{Te}_{10}]$ -Fragmenten zeigen den kleinsten Sn-(μ -Te)-Hg-Winkel ($97.71(1)^\circ$) in **53**. Dies geht mit einem relativ kurzen (nichtbindenden) Hg2...Sn1'-Abstand von 418.2(1) pm, der um 24.0 pm kürzer ist als der kürzeste Hg...Sn-Abstand in **46**, einher. Die Längen der Sn-Te-Bindungen in **53** sind ähnlich zu denen in **46**; die Hg-(μ_4 -Te)-Bindungen (274.4(1), 279.4(0) pm) schwanken um den Wert in **46** (276.3(1) pm). Dagegen sind Hg-(μ -Te)-Abstände in **53** (279.1(0)–282.7(1)pm) durchschnittlich etwas kürzer als in **46** (282.7(3) pm). Jedes Clusterfragment und dadurch das ganze ternäre Netzwerk besitzen kristallographische C3-Punktgruppensymmetrie. Die Clusterfragmente in **53** sind in Richtung der kristallographischen *c*-Achse verzerrt, was am deutlichsten an dem gestauchten inneren $[\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})]$ -Tetraeder zu erkennen ist. Die generelle Übereinstimmung der Strukturparametern in **53** und in **46** schließt sterische Probleme als Entstehungsgrund für das Koordinationspolymer jedoch aus. Es ist unklar ob die Bildung von **53** das Ergebnis der Abtrennung einer $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Gruppe von diskreten $[\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]^{10-}$ -Ionen und anschließender Kondensation ist, oder ob ein anderer Reaktionsweg der Substitution von Cäsiumionen in der Ausgangsverbindung **3** durch Übergangsmetallatome folgt.

Während sowohl die homologe diskrete als auch die homologe 3D-Hg/Sn/Se-Verbindungen, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mit K^+ -Gegenionen erhalten wurden,^[46] ist für die Stabilisierung des Te-Analogons ein anderes, größeres Gegenion nötig. Cs^+ -Ionen agieren bei der Kristallisation als Templat für die poröse Substruktur, da sie besser zu verknüpften Clusterfragmenten mit nur sechs negativen Ladungen pro Formeleinheit passen. Das korreliert mit in der kleineren Anzahl nächster Te...Cs-Kontakte (18 pro 13 Telluraußenatome, d.h. durchschnittlich 1.5) im Vergleich zur Anzahl an Te...K-Kontakte (30 pro 16 Telluraußenatome, d.h. durchschnittlich 1.9) in **41** wieder.

Das poröse, dreidimensionale Netzwerk schießt Gegenionen und Solvensmoleküle ein, die sich in orthogonalen Gruppen paralleler Kanäle befinden, welche im Kristall parallel zu $[1, -1, -1]$, $[\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}]$ und $[1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ verlaufen. Die Kanäle sind mit ca. 450 x 800 pm² erwartungsgemäß größer als in **21*** (ca. 400 x 700 pm²). Die Wände sind mit Te-Atomen ausgekleidet. Letztere wechselwirken mit Cs^+ -Gegenionen, die zusätzlich an Wassermoleküle koordinieren. Alle Cs^+ -Ionen haben die Koordinationszahl 8 ($\text{Cs}\dots\text{Te}_6\text{O}_2$; $\text{Cs}\dots\text{O}$ 306.8(0)–

3 Ergebnisse und Diskussion

350.8(0) pm). Neben der Koordination an Cs^+ -Ionen bilden die μ -Te-Atome Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen aus ($\text{Te}\dots(\text{H}-)\text{O}$ 345.1(1)–3.935(1) pm). *Feng et al.*,^[13c] die mittels Solvothermalsynthese unter Verwendung strukturdirigierender Amine sehr erfolgreich eine große Anzahl schwerer Zeolithanaloge mit $\text{E} = \text{S}$ und (vereinzelt) $\text{E} = \text{Se}$, synthetisiert haben, ist bislang keine einzige Synthese reiner Telluridnetzwerke gelungen. *Kanatzidis et al.* synthetisierten zu **53** verwandte mesoporöse M/E'/E-Phasen ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{E}' = \text{Ge}, \text{Sn}$ und $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$)^[71] mit Hilfe strukturdirigierender Tensidmoleküle (z. B. CP = Cetylpyridin) – ebenfalls ohne Erfolg bei den Tellurhomologen. Somit stellt die hier präsentierte koordinationschemische Synthesemethode, die unter Standarddruck und bei Raumtemperatur, ohne Zusatz weiterer Templatmoleküle erfolgt, wahrscheinlich den einzigen Zugang zu Telluridometallnetzwerken dar.

Tabelle 3.36. Abstände [pm] und Winkel [°] in **53**.

Verbindung	53
Sn-(μ -Te)	274.5(4), 274.8(3)
Sn-(μ' -Te)	272.8(3)
Hg-(μ_4 -Te)	274.4(7), 279.5(2)
Hg-(μ -Te)	279.0(2), 282.4(3)
Hg-(μ' -Te)	282.7(4)
Cs...Te	385.8(3)–423.4(3)
Cs...O	307(14)–360(16)
(μ -Te)–Sn-(μ -Te)	113.24(8), 115.52(15)
(μ -Te)–Sn-(μ' -Te)	101.75(7), 109.86(13)
(μ_4 -Te)–Hg-(μ -Te)	110.51(8), 111.66(8)
(μ_4 -Te)–Hg-(μ' -Te)	110.89(6)
(μ -Te)–Hg-(μ -Te)	108.42(8), 110.78(10)
(μ -Te)–Hg-(μ' -Te)	100.40(14)
Sn-(μ -Te)–Hg	103.07(8), 103.89(12)
Sn-(μ' -Te)–Hg	97.70(11)
Hg-(μ_4 -Te)–Hg	107.24(12), 111.61(11)
μ_4 -Te... μ_4 -Te	1084.3(11)

(μ -Te), (μ' -Te), (μ_4 -Te) sind entsprechend verbrückendes innerhalb des Clustersfragments, verbrückendes zwischen zwei Clustersfragmenten und zentrales im Clustersfragment Te-Atome.

3.3.7 Synthese und Struktur von $A_2[MSnTe_4]$, ($A = K^+, Rb^+, Cs^+, NMe_4^+$; $M = Mn, Hg$) (**9***-**12***, **51**, **52**)

Bei den hier diskutierten Verbindungen $Rb_2[HgSnTe_4]$ (**51**) und $(Me_4N)_2[MnSnTe_4]$ (**52**) handelt es sich um ionische Verbindungen aus einwertigen Kationen und polyanionischen M/Sn/Te-Untereinheiten in Form eindimensionalen Stränge *trans*-kantenverknüpfter, alternierender $[SnTe_4]$ - und $[MTe_4]$ -Tetraeder. Bemerkenswert ist, dass alle Verbindungen keine Solvensmoleküle in der Kristallstruktur enthalten, obgleich sie aus wässriger Lösung kristallisieren, was im Gegensatz zu anderen quaternären A/M/Sn/E-Verbindungen (wie z.B. $[Na_{10}(H_2O)_{34}][Mn_4(\mu_4-Se)(SnSe_4)_4]$ (**47**)) steht.

Zu Beginn dieser Arbeit waren vier Verbindungen dieser Art bekannt: $K_2[HgSnTe_4]$ ^[45] (**9***) und das Selenhomologe $K_2[HgSnSe_4]$ ^[46] (**10***), $(Et_4N)_2[HgSnTe_4]$ ^[45] (**11***) und $Cs_2[MnSnTe_4]$ ^[47] (**12***). Neben der erstmaligen Synthese von **51** und **52** konnte **9*** unter Normalbedingungen hergestellt und die Synthese von **12*** derart optimiert werden, dass Ausbeute (von 13% auf 88%) und Einkristallgröße (Faktor 100) dramatisch verbessert wurde. Deshalb waren erstmals weitere physikalische Untersuchungen möglich. Trotz entsprechender Zusammensetzung sind nicht alle genannten Verbindungen isotyp; wegen unterschiedlicher koordinativer Umgebung der verschiedenen Kationen können die parallelen Stränge relativ zueinander verschieden orientiert und zudem zwecks besserer Stabilisierung in Polymerrichtung gegeneinander verschoben sein

Auffällig ist, dass Polyanionen dieser Art unabhängig vom Syntheseweg bis jetzt nur mit den Übergangsmetallen Mn oder Hg hergestellt werden konnten.

Haushalter et al. konnten 1994 **9*** bei 100°C solvothermal in *en* aus amorphem K_4SnTe_4 und $HgCl_2$ herstellen; *Dehnen et al.* konnten aus protischer Lösung die Verbindung **10*** synthetisieren, die je nach Polarität des Lösungsmittelgemisches $xH_2O/yMeOH$ in Konkurrenz zum quaternären Produkt mit einem anionischen P1-Cluster-Anion entsteht. Hier wurde die selektive Kristallisation von derartigen Polymeren auf unterschiedliche Löslichkeiten möglicher Produkte zurückgeführt.

Bei der Entstehung der Verbindungen **51** und **12*** anstelle von Verbindungen mit P1-Cluster-Anionen ist jedoch das größere Rb^+/Hg^{2+} - und Cs^+/Mn^{2+} -Ionenradiusverhältnis im Vergleich zu K^+/M^{2+} ($M = Mn, Zn, Cd, Hg$) entscheidend.

Verbindung **51** kristallisiert isostrukturell zu **10*** in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$. Ternäre Substruktur wird formal durch *trans*-kantenverknüpfte $[SnTe_4]^{4-}$ - und $[HgTe_4]^{6-}$ -Tetraeder

3 Ergebnisse und Diskussion

gebildet, die entlang eines eindimensionalen Strangs parallel zu der kristallographischen c -Achse alternieren. Diese Ketten des SiS_2 -Typs beobachtet man oft in Metallchalkogenid- und Chalkogenidometalatverbindungen. Ketten mit einer Metallsorte wurden in Festkörperphasen wie ASnSe_3 ($A=\text{Na, K}$),^[48, 49] KFeS_2 ,^[50] TlE ($= \text{Tl}^{\text{I}}(\text{Tl}^{\text{III}}\text{S}_2)$; $E = \text{S, Se}$)^[51] beobachtet. Die letztgenannten Verbindungen zeigen eine kristallographische Verwandtschaft zu **51**: sie kristallisieren in der Raumgruppe $I4/mcm$. Die Symmetrie dieser Raumgruppe ist durch definierte Hg- und Sn-Positionen in der Kette zu $I\bar{4}$ reduziert. $[\text{SnE}_4]^{4-}$ -Tetraeder fungieren als zweizählige Liganden und bilden Vierringe (HgTe_2Sn) mit Übergangsmetallatomen (Abbildung 3.36). Die $\frac{1}{\infty}\{[\text{MSnTe}_4]^{2-}\}$ -Stränge folgen den $\bar{4}$ -Achsen an den Kanten der Elementarzelle und die, die der $\bar{4}$ -Achse durch des Zentrum der ab -Ebene folgen, sind zu den anderen um $c/2$ verschoben. Das Ergebnis dieser Verschiebung ist, dass nicht nur Hg- und Sn-Atome innerhalb der Kette sondern auch diese in den Nachbarketten nur Atome des anderen Metalltyps als nächste Nachbarn haben. Im Gegensatz zu isolierten P1- und T3-Clustern und zum 3D-Netzwerk ist die tetraedrische Koordinationsgeometrie stark verzerrt.

Rb^+ -Kationen bilden mit acht nächsten Te-Atomen ($\text{Rb}^+\dots\text{Te}$: 370.2(1)–370.4(1) pm) ein tetragonales Antiprisma als Koordinationspolyeder, das in c -Richtung leicht abgeflacht ist (Tabelle 3.30).

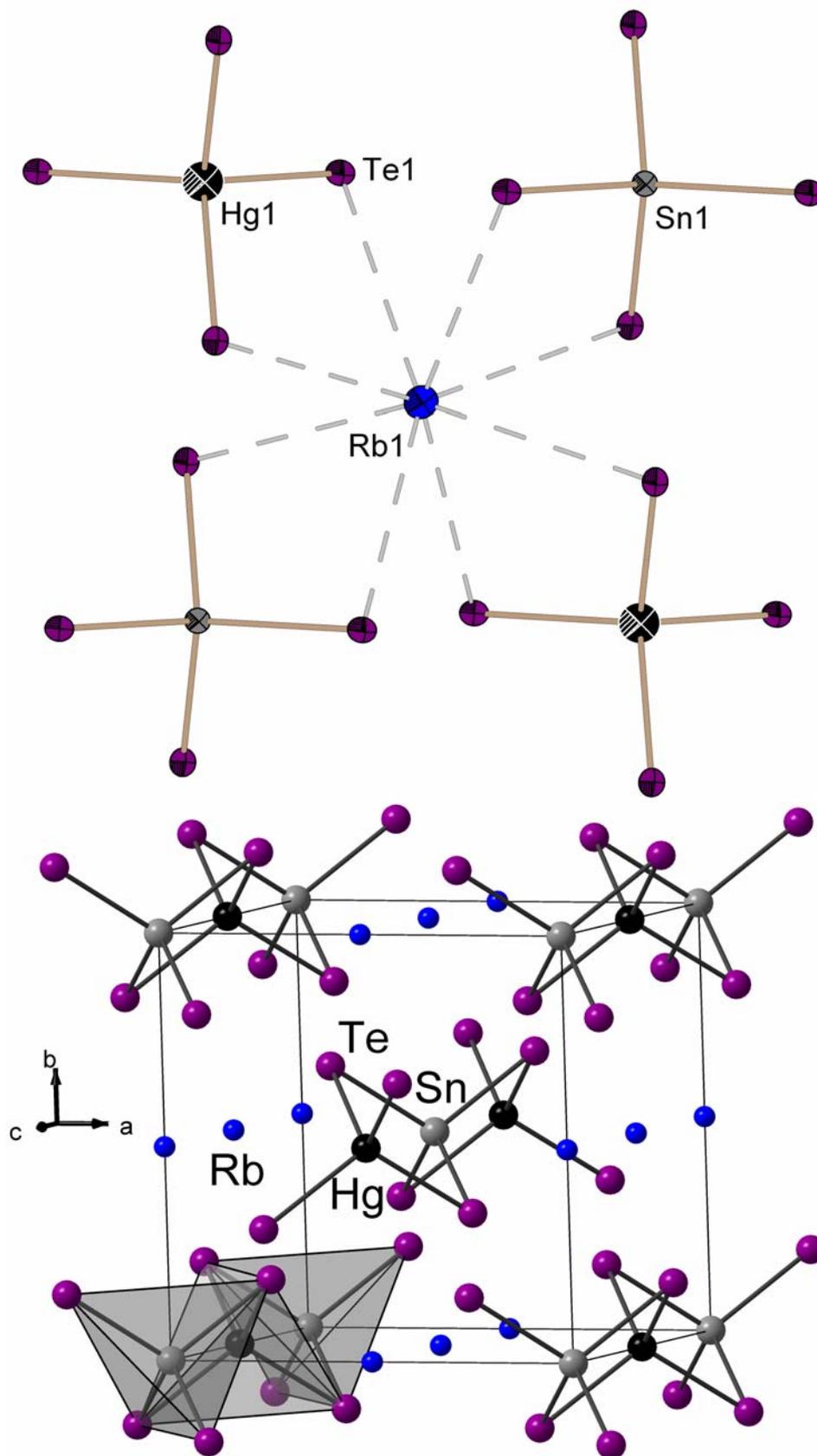


Abbildung 3.36. Koordinationssphäre des Rb⁺-Kations und Ausschnitt aus der Kristallpackung in **51**.

3 Ergebnisse und Diskussion

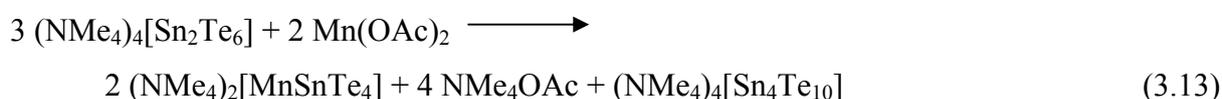
Tabelle 3.30. Abstände [pm] und Winkel [°] in **51**.

Verbindung	51
Sn–Te	276.6(0)
Hg–Te	285.0(0)
Hg...Sn	367.7(1)
Rb...Te	370.2(1)–370.4(1)
Te–Sn–Te	114.29(0)
Te–Hg–Te	116.46(0)
Sn–Te–Hg	81.77(0)

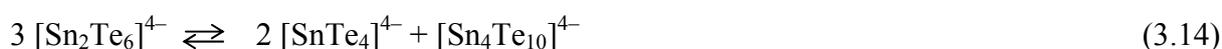
Verbindung **11*** entsteht durch Überschichten des *en*-Extrakts der $K_2HgSnTe_4$ -Legierung mit konzentrierter *en*-Lösung von $Et_4NI^{[45]}$, was einen sehr einfachen Zugang zu Verbindungen mit ternären, anionischen Polymerketten und organischen Kationen darstellt. Bisher wurde dieser formale Kationenaustausch was jedoch nur an diesem einen Beispiel realisiert.

Es ist bemerkenswert, dass unabhängig von der Präparationstechnik keine Lösungsmittelmoleküle zur Stabilisierung der quaternären Phasen nötig zu sein scheinen.

$(Me_4N)_2[MnSnTe_4]$ (**52**) entsteht bei der Umsetzung wässriger Lösung des dimeren $(NMe_4)_4[Sn_2Te_6]$ -Salzes mit methanolischer Lösung des $Mn(OAc)_2$ (Gleichung 3.13).



Dabei kommt es vermutlich zuerst zur Umorganisation des $[Sn_2Te_6]^{4-}$ -Anions (Gleichung 3.14)



Interessanterweise entsteht bei einer entsprechenden Umsetzung mit homologem Selenostannatsalz $(NMe_4)_4[Sn_2Se_6]$ keine Verbindung mit $[SnSe_4]^{4-}$ -Einheiten sondern eine, die $[Sn_4Se_{10}]^{4-}$ -Einheiten innerhalb eines dreidimensionalen Netzwerks $(NMe_4)_2[MnSn_4Se_{10}]$ enthält.^[52]

Verbindung **52** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Abbildung 3.37, Tabelle 3.31). Somit verursachen die größeren Ammoniumkationen eine Reduktion der Symmetrie. Die ternäre Substruktur ist durch trans-kantenverknüpfte $[SnTe_4]^{4-}$ - und $[MnTe_4]^{6-}$ -Tetraeder aufgebaut, die entlang des eindimensionalen Strangs parallel zu der kristallographischen *b*-Achse alternieren. Genau wie Hg und Sn in **11*** bilden Mn und Sn eine feste Lösung, d.h. sie

3 Ergebnisse und Diskussion

sind statistisch fehlgeordnet und ihre Positionen in der anionischen Polymerkette sind nicht unterscheidbar. **52** kristallisiert sowohl in Form von schwarzen Blöcken als auch in Form rot-schwarzer rechteckiger Stäbchen.

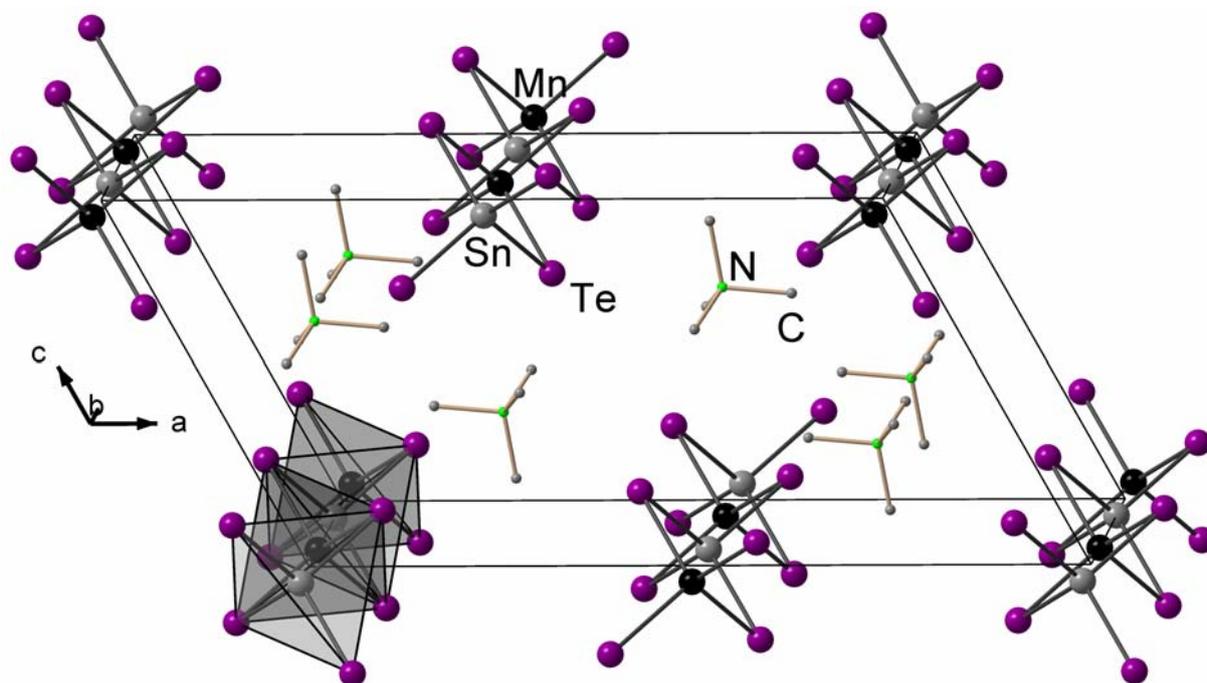


Abbildung 3.37. Ausschnitt aus der Kristallpackung in **52**.

Tabelle 3.31. Abstände [pm] und Winkel [°] in **52**.

Verbindung	52
Sn–Te	274.7(33), 275.4(7)
Mn–Te	274.7(33), 275.4(7)
N–C	150.7(12), 153.5(17), 154.8(4)
Mn...Sn	347.7(1)
Te–Sn–Te	99.31(1), 101.70(1), 114.19(0)
Te–Mn–Te	99.31(1), 101.70(1), 114.19(0)
Sn–Te–Mn	78.30(0), 80.69(0)
C–N–C	104.28(2)–113.91(1)

3.3.7.1 Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von **12***

Für die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von **12*** wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität in Kooperation mit Dr. Rodolphe Clérac (Centre de Recherche Paul Pascal CRPP-CNRS in Pessac, Frankreich) durchgeführt. Die Messungen wurden an einer polykristallinen Probe von $\text{Cs}_2[\text{MnSnTe}_4]$ (49.8 mg) zwischen $T = 1.8$ und 3000 K

3 Ergebnisse und Diskussion

durchgeführt. Abbildung 3.38 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ .

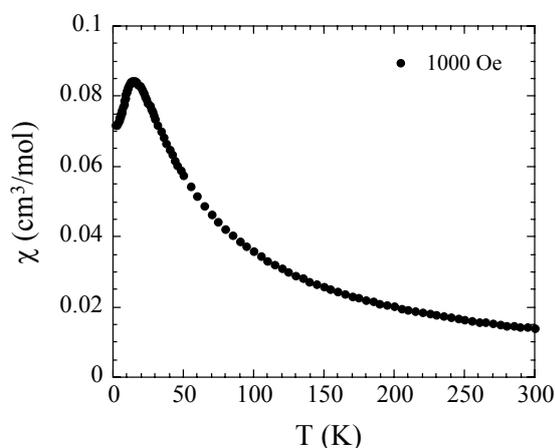


Abbildung 3.38. Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **12***.

Die magnetische Suszeptibilität wächst von 300 K bis zu einem Maximum bei 17 K (0.085 cm³/mol) an und fällt dann auf 0.072 cm³/mol bei 1.8 K. Die Probe zeigte keine Anzeichen für Anwesenheit von ferromagnetischen Unreinheiten (Messung bei 1000 und 10000 Oe).

Die Verbindung ist paramagnetisch und folgt annähernd dem Curie-Weiss'schen Gesetz (Gleichung 3.15).

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.15)$$

Hierbei sind C die Curie-Konstante, θ die Weiss-Konstante und T die absolute Temperatur.

Die Messung der Probe ergab eine Curie-Konstante von 93 cm³·K/mol. Die Weiss-Konstante lässt sich aus der Extrapolation der Kurve erhalten, wenn man $1/\chi$ über T aufträgt. Ist $\theta = 0$, so liegt Curie-verhalten vor. Ist $\theta > 0$, so liegt eine ferromagnetische Kopplung vor, bei $\theta < 0$ eine antiferromagnetische Kopplung. Die Weiss-Konstante der Probe beträgt -34.5 K und zeigt demnach eine deutliche antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Mn-Zentren.

Die Curie-Konstante ist in Übereinstimmung von $S = 5/2$ bei einem g -Wert von 2.12, der für Mn(II)-Ionen etwas hoch. Wegen der eindimensionalen Struktur der Verbindung wurden die magnetische Daten mit Hilfe des klassischen Heisenberg'schen Kettenmodells analysiert (Gleichung 3.16).

$$H = -2J \sum_i S_i S_{i+1} \quad (3.16)$$

3 Ergebnisse und Diskussion

Das Fitting von χT gegen T nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment (Abbildung 3.39) mit einer Kopplungskonstante $J_{Mn-Mn}/k_B = -1.88(1)$ K (k_B = Boltzmann-Konstante) und $g = 1.99$ (in guter Übereinstimmung mit den üblichen Werten für Mn(II)-Ionen).

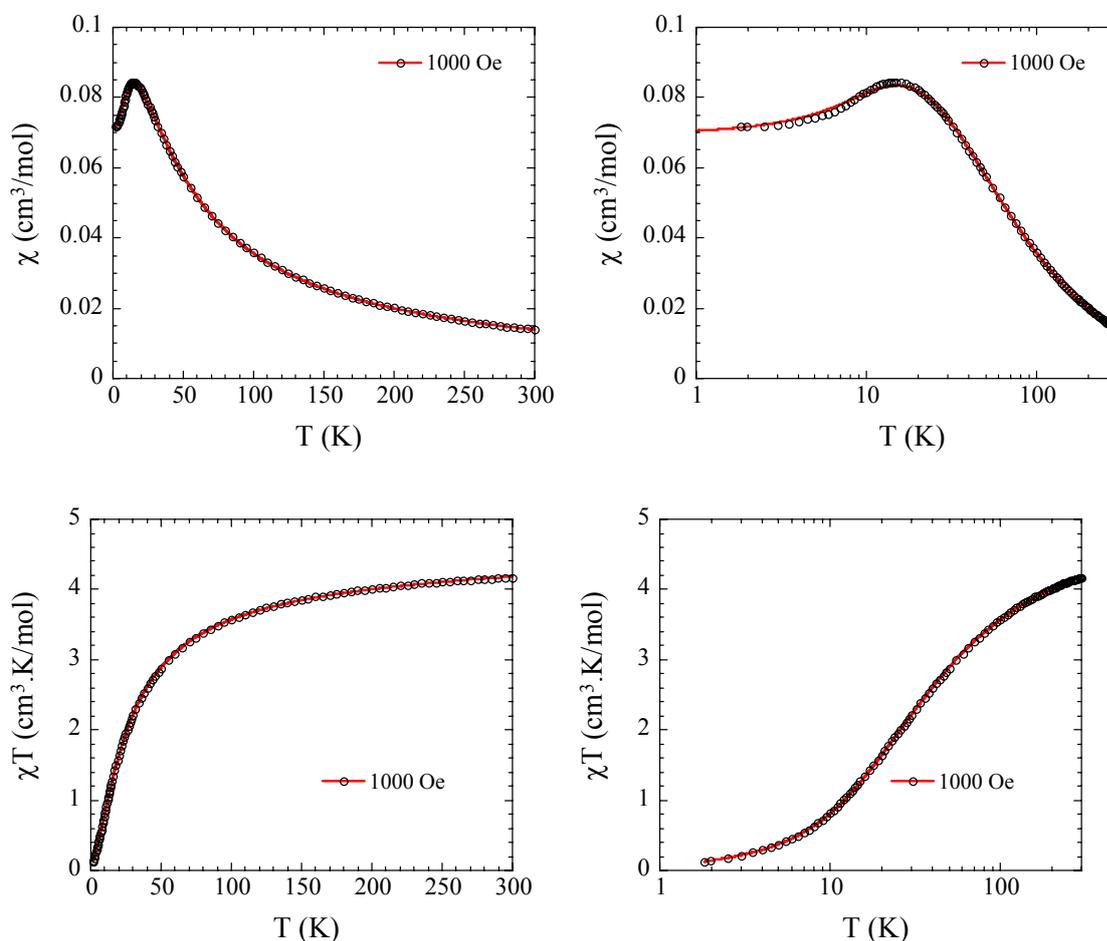


Abbildung 3.39. Magnetisches Verhalten von $\text{Cs}_2[\text{MnSnTe}_4]$

Verwendet man das Modell des lokalisierten Spins zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften, so ist die Verbindung $\text{Cs}_2[\text{MnSnTe}_4]$ eindeutig ein Isolator, eine elektrische Leitfähigkeit wird nicht erwartet.

3.3.7.2 Leitfähigkeitsuntersuchung an **12***

Wie bereits oben erwähnt konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Ausbeute und Einkristallgröße von **12*** signifikant verbessert werden (Abbildung 3.40), so dass weitere physikalische Untersuchungen möglich wurden. Hier zeigt sich am deutlichsten der Vorteil der Synthesemethode 4 der Ausgangsverbindung **3**. Zum Einen ist die kristalline Verbindung analytisch rein, zum Anderen ist eine genaue Einwaage möglich, da der genaue

3 Ergebnisse und Diskussion

Kristallwassergehalt bekannt ist. Aus diesem Grund fielen anders als in der literaturbeschriebenen Synthese von **12*** keine großen Mengen röntgenamorpher, schwarzen Pulvers aus, sondern es entstand zunächst eine sehr dunkle Lösung ohne jegliche Niederschlagsbildung. Die nach Überschichten mit THF entstandenen Kristalle konnten daher leicht in Reinform isoliert werden.

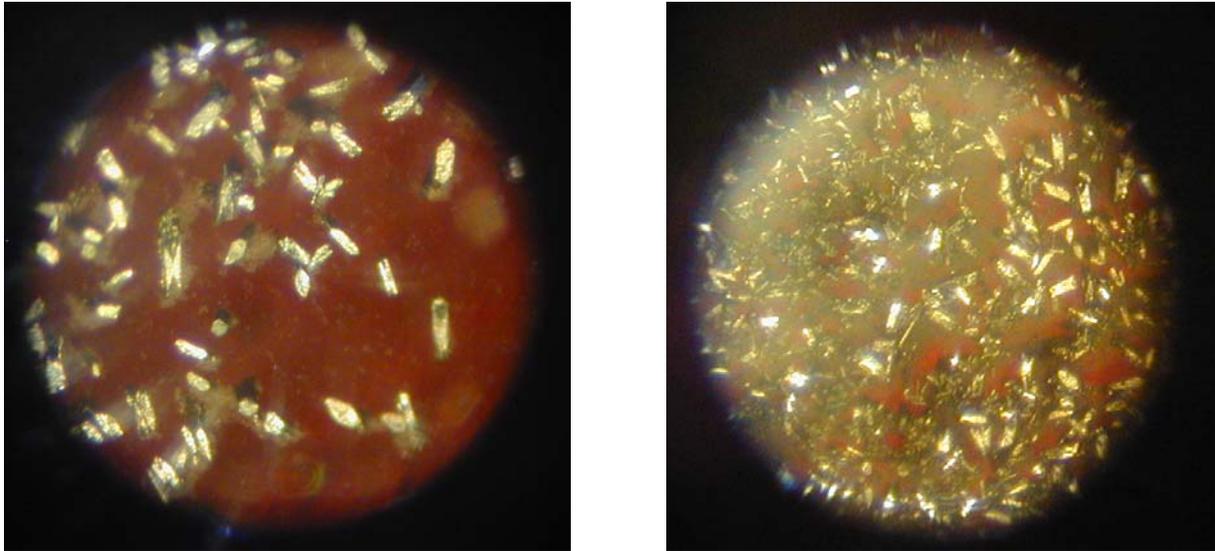


Abbildung 3.40: Einkristalle der Verbindung **12***

Die Untersuchungen zur Leitfähigkeit wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernhard Roling (Universität Marburg) mittels der Impedanzspektroskopie durchgeführt, die heutzutage am häufigsten verwendete Methode zur Untersuchung von Ladungstransportvorgängen in Festkörpern darstellt. Moderne Impedanzanalytoren bieten die Möglichkeit über einen weiten Frequenzbereich (10^{-3} - 10^6 Hz) eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätsfunktion von der Frequenz eines Wechselstromes zu untersuchen. Die so erhaltenen Spektren lassen beispielsweise Rückschlüsse über die Beweglichkeit von Ionen in Festkörpern und über Transportmechanismen zu. Impedanzmessungen werden einerseits zur Charakterisierung von elektronischen Bauteilen, andererseits zur Untersuchung unbekannter Materialien eingesetzt. Die Impedanz der unbekannt Substanz kann über ein Analogon zur Wheatstoneschen Brückenschaltung ermittelt werden. Dabei wird der unbekannte Widerstand mit einem bekannten Widerstand verglichen, wobei darauf geachtet wird, dass ein Abgleich für Amplitude und Phase vorliegt. Aus der so bestimmten probenspezifischen Impedanz lässt sich die temperaturabhängige Gleichstromleitfähigkeit $\sigma'(0)$ bestimmen. Durch das Anlegen einer Wechselstromspannung mit niedriger Amplitude an die Probe wird in dieser ein Wechselstrom gleicher Frequenz erzeugt. Dieser Strom besteht aus zwei Komponenten, wobei eine in Phase und eine um

3 Ergebnisse und Diskussion

$\pi/2$ phasenverschoben zur angelegten Wechselspannung oszilliert. Der Quotient aus der Amplitude des Stromes der in Phase mit der Spannung $I_{01}(\omega)$ und der Spannungsamplitude $U_0(\omega)$ ist proportional zum Realteil $\sigma'(\omega)$ der komplexen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ und ist ein Maß für die Energie eines Stromes die in Wärme umgewandelt wird. Analog dazu verhält sich die Amplitude des phasenverschobenen Stromes $I_{02}(\omega)$ zum Imaginärteil $\sigma''(\omega)$ der komplexen Leitfähigkeit. Er ist ein Maß für die Energie, welche in der Probe gespeichert wird. Die komplexe Leitfähigkeit ist die Summe aus Real- und Imaginärteil, mit d als Probendicke und A als Probenquerschnitt:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = \frac{I_{01}(\omega) + iI_{02}(\omega)}{U_0(\omega)} \cdot \frac{d}{A} \quad (3.17)$$

Die komplexe spezifische Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ ist das Reziproke der komplexen Leitfähigkeit.

$$\hat{Z}(\omega) = [\hat{\sigma}(\omega)]^{-1} \quad (3.18)$$

Bei kleinen Frequenzen konvergiert der Realteil der komplexen Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$ gegen einen Plateauwert und ist somit Frequenzunabhängig. Dieser Wert wird als Gleichstromleitfähigkeit $\sigma'(0)$ bezeichnet.

Die Temperaturabhängigkeit und damit auch die Aktivierungsenergie E_{dc} der Gleichstromleitfähigkeit lässt sich häufig durch eine Arrhenius-Gleichung beschreiben (k_B ist die Boltzmannkonstante, A präexponentieller Faktor und T absolute Temperatur):

$$\sigma'(0, T) = \frac{A}{T} \cdot \exp\left\{-\frac{E_{dc}}{k_B \cdot T}\right\} \quad (3.19)$$

Für die Messung wurde von (1) ein 3 mm-Pressling mit einer Dicke von ca. 1 mm unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox erstellt. Dieser wurde dann in die Probekammer gebracht. Der Kontakt zwischen Elektroden und Probe wird über leitfähige Polymere, die Silber-Nano-Partikel enthalten, erzeugt (Abbildung. 3.41).

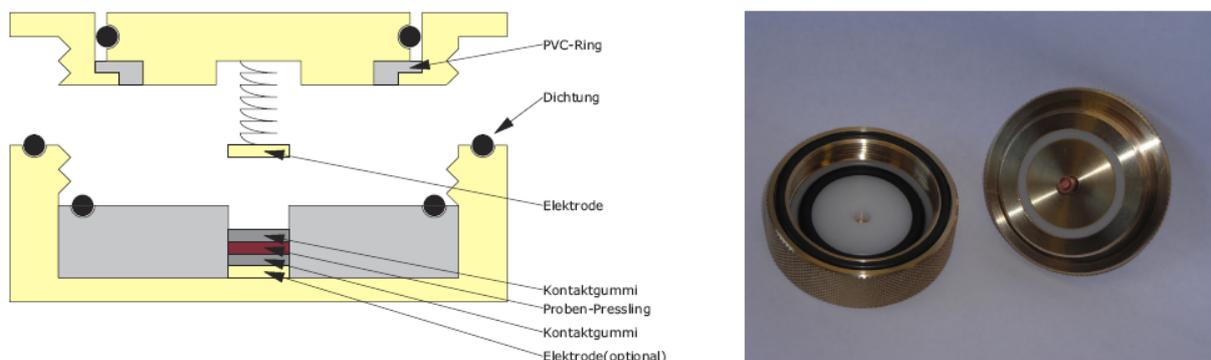


Abbildung 3.41. Schematische Darstellung und Abbildung der Probekammer.

3 Ergebnisse und Diskussion

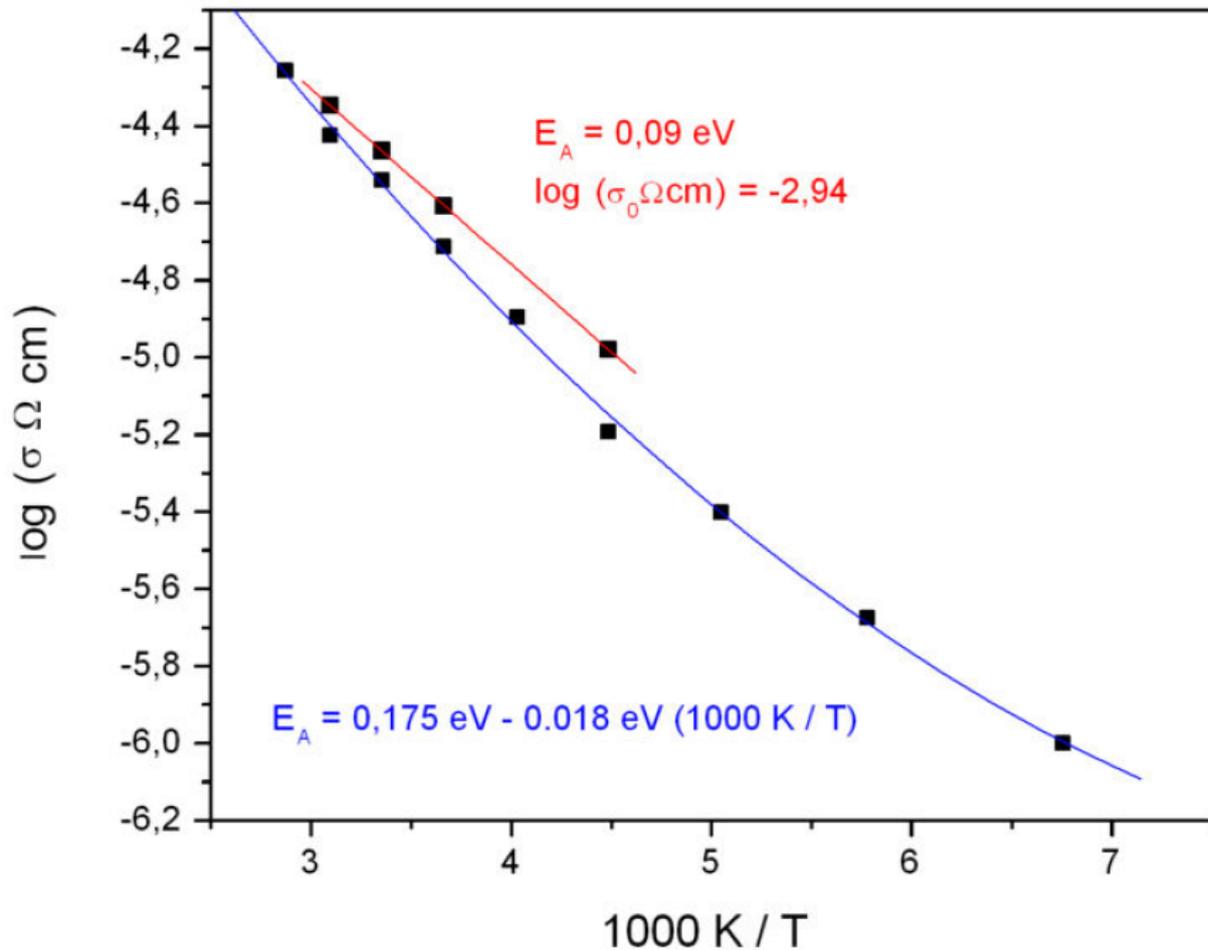


Abbildung 3.42: Arrheniusplot der Leitfähigkeitsmessung.

Das Ergebnis der Messung ist in Form eines $\log \sigma$ versus $1/T$ -Graphen in Abbildung 3.42 gezeigt. Die Messergebnisse zeigen eine Leitfähigkeit, die zu hoch für eine Ionenleitung ist. Auch die Aktivierungsenergie ist zu gering, um für eine Bewegung der Cäsiumionen zu sprechen. Viel wahrscheinlicher ist, dass die Leitfähigkeit von Polaronen herrührt (Abbildung 3.42)

Polaronen sind Quasiteilchen, welche durch Elektronen oder Defektelektronen in der Gitterstruktur eines Festkörpers entstehen. Solche Elektronen verschieben die Gitteratome und erzeugen dadurch Potentialwälle über die sie sich hinweg bewegen können^[53]. Die Entstehung der Polaronen in **12*** konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Die Messung zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen jedoch, dass **12*** kein gewöhnlicher elektrischer Leiter ist.

3.4 Aminothermalsynthese – ein weiterer Zugang zu ternären *ortho*-Chalkogenostannaten und -germanaten

Überkritische Bedingungen bei der Aminothermalsynthese ermöglichen auch einen Zugang sowohl zu den offener Chalkogenid-Netzwerkstrukturen^[13c] als auch zu den neuartigen, neutralen, quaternären Verbindungen mit der Zusammensetzung Amin/Übergangsmetall/Tetrel/Chalkogen. *Bensch et al.*^[13a] präsentierten mit $[\{\text{Co}(\text{tren})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{S}_6)]$ (**16***) und $[\{\text{Ni}(\text{tren})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{S}_6)]$ (**17***) (*tren* = tris(2-aminoethyl)amin) die ersten Verbindungen dieser Art. Dabei können die dimeren *ortho*-Thiostannate als verbrückende Liganden zwischen zwei Übergangsmetallatomen betrachtet werden. Weitere Beispiele sind die kürzlich beschriebenen $[\{\text{Mn}(\text{tren})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Se}_6)]$ ^[72] (**18***), $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{S}_6)]$ (**19***) und $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Se}_6)]$ (**20***) (*tepa* = Tetramethylenpentamin).^[73]

Um zu überprüfen, ob sich die von *Feng et al.* für die Darstellung ternärer Komplexe mit E = S, Se etablierte Aminothermalsynthese doch auch für die Darstellung ternärer Komplexe mit E = Te eignet, wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthalts in der Arbeitsgruppe *Feng* an der University of California in Riverside, USA entsprechende Untersuchungen angestellt.

Erstmals konnten homologe Telluridverbindung $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Te}_6)]$ (**54**) und eine analoge Verbindung mit Germanium anstelle von Zinn $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Ge}_2\text{Se}_6)]$ (**55**) synthetisiert werden. Synthese und Produkte dieses Typs unterscheiden sich in zweierlei Hinsicht von den zuvor beschriebenen: zum einen erfolgt die Synthese aus den Elementen in einer *tepa*-Lösung, es sind also keine ternäre Ausgangsverbindungen nötig, zum anderen sind die erhaltenen Produkte unbegrenzt luftstabil.

In den Verbindungen **54** und **55** werden die Mn-Atome von fünf Stickstoffliganden und einem Chalkogenligand koordiniert. Das Koordinationspolyeder kann als stark verzerrtes Oktaeder angesehen werden. Die zentrale Einheit in beiden Verbindungen ähnelt den $[\text{Sn}_2\text{E}_6]^{4-}$ -Anionen, die z.B. in dieser Arbeit vorgestellt wurden. Auch für *ortho*-Thio germanate sind solche Anionen bekannt, z.B. $[\text{M}(\text{en})_3][\text{Ge}_2\text{S}_6]$ (M = Mn, Ni). Es sind jedoch noch keine entsprechenden Verbindungen mit $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$ - oder $[\text{Ge}_2\text{Te}_6]^{4-}$ -Ionen beschrieben worden. Die zwei trans-positionierten, terminalen Chalkogenatome bilden kovalente Bindungen zu den $[\text{Mn}(\text{tepa})]^{2+}$ -Einheiten, was zur Verlängerung der Sn-(μ' -Te)-Abstände (281.1(1) und 281.1(7) pm, Tabelle 3.38) und Ge-(μ' -Se)-Abstände (241.1(0) und 242.0(0) pm, Tabelle 3.38) im Vergleich zu den "nackten" Anionen $[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{4-}$ (Sn-Te_t 267.16(9) und 270.58(7) pm in **35**) und $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$ (Ge-Se_t 234.05(16) und 234.69(9) pm^[84]).

3 Ergebnisse und Diskussion

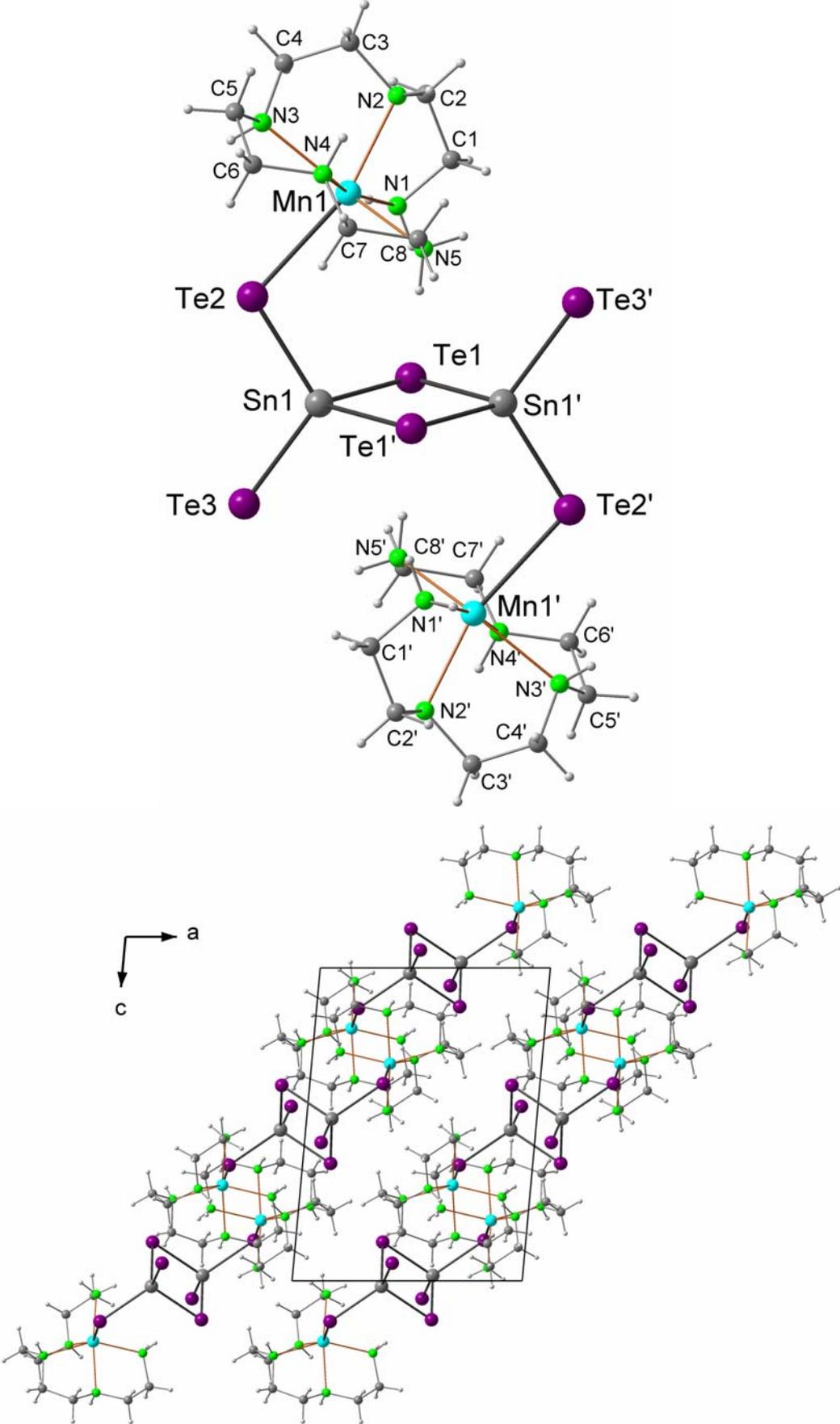
Auf den ersten Blick unterscheidet sich **54** von **55** nur dadurch, dass in der Zusammensetzung Übergangsmetall(Aminligand)/Tetrel/Chalkogen die letzteren beiden statt der fünften Periode der vierten angehören. Dies führt aber bereits zu erheblichen Unterschieden in der Kristallstruktur: während **55** in der hochsymmetrischen tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$, isostrukturell zu den beiden Homologen **19*** und **20*** kristallisiert (Tabelle 3.37), kristallisiert **54** in deutlich niedriger symmetrischen monokliner Raumgruppe $P2_1/n$.

Tabelle. 3.37: Vergleich der Zellparameter von $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{S}_6)]$ **19***, $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Se}_6)]$ **20***^[73] und $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Ge}_2\text{Se}_6)]$ (**55**)

Verbindung	19*	20*	55
Raumgruppe	$I4_1/a$	$I4_1/a$	$I4_1/a$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
<i>a</i>	25.832(2) Å	26.483(2) Å	26.2942(3) Å
<i>c</i>	10.0295(9) Å	10.1423(9) Å	9.9235(2) Å
Zellvolumen	6692.6(9) Å ³	7113.5(11) Å ³	6860.96(18) Å ³

Die Verbindungen **54** und **55** bestehen aus neutralen und inversionssymmetrischen Molekülen.. Deshalb spielen die Wasserstoffbrückenbindungen die entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Strukturen. Es bilden sich dreidimensionale Netzwerke, da neben intermolekularen auch intramolekulare N–H...E-Bindungen entstehen (**54** (N–)H...Te 290.0(4)–313.6(7) pm, **55** (N–)H...Se 259.8(0)–298.8(0) pm). Darüber hinaus bestimmen diese Bindungen die Ausrichtung der Moleküle in der Elementarzelle und somit auch die Zellgeometrie. Von Vorteil ist dabei die Flexibilität des *tepa*-Moleküls, das sich mit etwas unterschiedlichen Bindungslängen (**54** Mn–N 224.0(0)–231.4(3) pm, **55** Mn–N 223.5(0)–236.1(0) pm), an das Mn²⁺-atom koordiniert. Die Winkel vom Tetrel- über Chalkogen- zu Manganatomen unterscheiden sich ebenfalls (Sn–Te–Mn 107.43(0)°, Ge–Se–Mn 109.52(0)°). Die außerordentliche Luftstabilität verdanken die Verbindungen den *tepa*-Molekülen, die die Anionen „regenschirmartig“ vor Oxidation schützen.

3 Ergebnisse und Diskussion



3 Ergebnisse und Diskussion

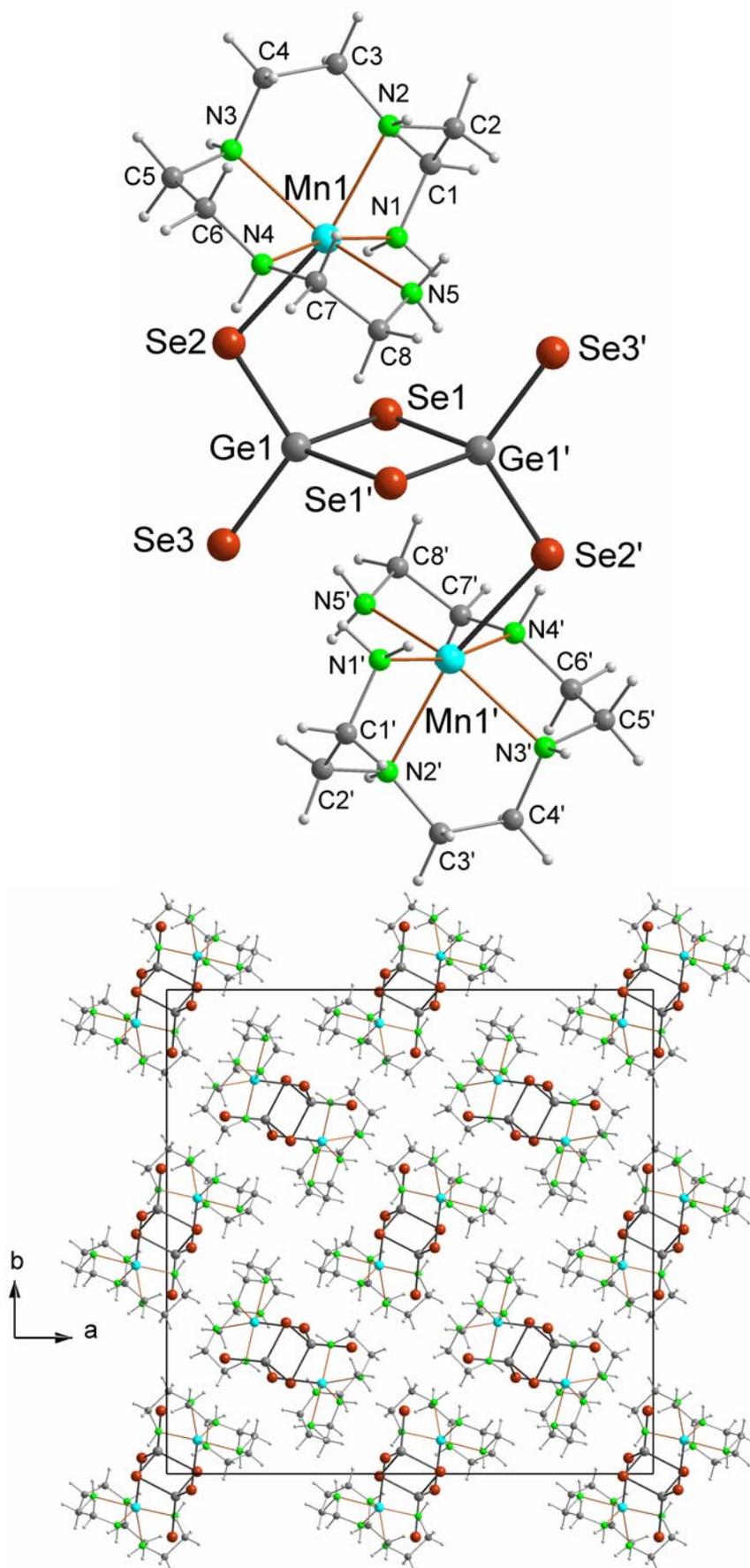


Abbildung 3.58. Die Moleküle und Ausschnitte aus der Kristallpackung von **54** und **55** mit Blick entlang der kristallographischen *b*- oder *c*-Achsen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.38. Abstände [pm] und Winkel [°] in **54** und **55**.

Verbindung	54	55
(E', E)	(Sn, Te)	(Ge, Se)
E'-E _t	267.4(1)	228.3(0)
E'-(μ-E)	281.1(1), 281.1(7)	241.1(0), 242.0(0)
E'-(μ'-E)	271.5(7)	232.4(0)
(μ'-E)-Mn	297.8(0)	274.1(0)
Mn-N	224.0(0)-231.4(3)	223.5(0)-236.1(0)
E'...E'	381.0(2)	327.9(0)
(N-)H...E	290.0(4)-313.6(7)	259.8(0)-298.8(0)
E _t ...E _t	817.1(2)	691.8(2)
E'-(μ-E)-E'	85.34(0)	85.49(0)
E'-(μ'-E)-Mn	107.43(0)	109.52(0)
(μ-E)-E'-(μ-E)	94.66(0)	94.51(0)
E _t -E'-(μ-E)	112.90(0), 113.39(0)	109.7(0), 113.57(0)
E _t -E'-(μ'-E)	114.06(0)	114.60(0)

E': Tetrelatom; (μ-E): verbrückendes Chalkogenatom zwischen zwei Tetrelatomen; (μ'-E): verbrückendes Chalkogenatom zwischen Tetrelatom und Manganatom; E_t: terminales Chalkogenatom.

3.5 NMR-spektroskopischen Untersuchungen

3.5.1 NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen 1-16

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der ternären Hydrate der Chalkogenostannate dienten zur Überprüfung der Reinheit der Verbindungen. Dabei wurden die zu untersuchenden Verbindungen in D₂O aufgelöst. Die NMR-Spektren der Verbindungen mit gleichen Anionen stimmen miteinander sehr gut überein. Repräsentativ für [SnTe₄]⁴⁻, [SnSe₄]⁴⁻- und [SnS₄]⁴⁻-Verbindungen sind die Ergebnisse der Untersuchungen entsprechend von den Lösungen von **2**, **5** und **7** in der Tabelle 3.39 dargestellt. In ¹²⁵Te- und ⁷⁷Se-NMR-Spektren findet man jeweils ein von Satelliten flankiertes Singulett mit den entsprechenden Kopplungen zum Zinnachbar. In ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren findet man ebenfalls ein von Satelliten flankiertes Singulett und im Spektrum von **7** findet man neben einem Singulett von [SnS₄]⁴⁻ ein zweites deutlich schwächeres Singulett von einem *meta*-Thiostannatanion [SnS₃]²⁻. Entsprechende Signale von *meta*-Selenido- und Telluridostannaten [SnSe₃]²⁻ und [SnTe₃]²⁻ werden in wässrigen Lösungen nicht beobachtet.

Tabelle 3.39. NMR-Spektroskopische Daten von [SnE₄]⁴⁻ (E = Te, Se, S) und [SnS₃]²⁻.

Anion	¹¹⁹ Sn-NMR δ / ppm	¹²⁵ Te-NMR δ / ppm	⁷⁷ Se-NMR δ / ppm	<i>J</i> (¹²⁵ Te– ¹¹⁹ Sn) / Hz	<i>J</i> (¹²⁵ Te– ¹¹⁷ Sn) / Hz	<i>J</i> (⁷⁷ Se– ¹¹⁹ Sn) / Hz	<i>J</i> (⁷⁷ Se– ¹¹⁷ Sn) / Hz
[SnTe ₄] ⁴⁻	–1670.21	–372.02		2999	2866		
[SnSe ₄] ⁴⁻	–427.7		–142.66			1484	1421
[SnS ₄] ⁴⁻	68.55						
[SnS ₃] ²⁻	73.53						

Die ⁸⁷Rb-NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **5** zeigen erwartungsgemäß jeweils ein starkes Singulett ohne Satelliten entsprechend bei –11.62 ppm und –11.86 ppm.

Verbindungen **15** und **16** wurden für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls in D₂O aufgelöst. Alle Signale in ¹¹⁹Sn-, ¹²⁵Te- und ⁷⁷Se-NMR-Spektren stimmen mit denen von **5** und **2** überein. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die analytische Reinheit der hergestellten Ausgangsverbindungen.

3.5.2 NMR-spektroskopischen Untersuchungen von 27

Die ^{125}Te - und ^{119}Sn -NMR-Spektren von **27** wurden zwecks Überprüfung der Reinheit der Verbindung in D_2O -Lösungen aufgenommen und mit den bekannten Werten von $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Lösung verglichen. Im ^{125}Te -Spektrum beobachtet man zwei starke Singulett-Signale bei -199.9 ppm (terminales Te-Atom) und 553.0 ppm (verbrückendes Te-Atom) und ein schwaches Signal bei -372.7 ppm, das auf Spuren von Monomer $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ zurückzuführen ist. Im ^{119}Sn -Spektrum beobachtet man ein Singulett bei -1680.5 ppm, was eine leichte Verschiebung im Vergleich zu dem des Monomers bei -1670.2 ppm bedeutet. Das Signal von Monomer wird nicht beobachtet.

3.5.3 NMR-spektroskopischen Untersuchungen von 17

Die in der Ofenreaktion hergestellte Verbindung **17** wurde in Wasser aufgelöst. Die entstandene tieforangefarbene Lösung wurde von nicht gelösten Verunreinigungen wie unreaktierten elementaren Sn, Se und Te durch Filtration befreit, zusätzlich mit D_2O versetzt und anschließend NMR-spektroskopischen untersucht. Man findet fünf Signale im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, vier von Satelliten flankierte Singulett-Signale im ^{125}Te -NMR-Spektrum und ebenfalls vier Signale im ^{77}Se -NMR-Spektrum (Abbildungen 3.65, 3.66 und 3.67).

In den Abbildungen 3.65 b) und c), die entsprechend Signale von $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ darstellen sind die Singulett-Signale jeweils von zwei Paar Satelliten flankiert. Da die Erwartungsbereiche der Kopplungskonstanten aus Spektren der reinen *ortho*-Chalkogenidostannaten bekannt sind, können die Satelliten leicht zugeordnet werden: die Aufspaltung der ^{119}Sn -Signale durch ^{77}Se ist geringer als durch ^{125}Te , d. h. die Satteliten-Peaks von der ^{77}Se - ^{119}Sn -Kopplung liegen näher am Singulett als die von der ^{125}Te - ^{119}Sn -Kopplung. Auch die Intensitäten der Satelliten entsprechen sehr gut der Zusammensetzung der Anionen: im Signal des $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ -Anions sind die inneren Satteliten etwa dreimal höher als äußeren (Abbildung 3.65 b)) und im Signal des $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ -Anions sind sie gleich hoch. (Abbildung 3.65 c)). Der Vergleich der Intensitäten ist zulässig, denn die natürlichen Häufigkeiten von $^{77}\text{Se} = 7.63\%$ und $^{125}\text{Te} = 7.14\%$ sind nahezu identisch.

In den Spektren d) und e) sind die Gesamtintensitäten zu gering, um Satelliten auswerten zu können.

Im ^{125}Te -NMR-Spektrum (Abbildung 3.66) sind die äußeren Satelliten (Kopplung zu ^{119}Sn) und inneren Satelliten (Kopplung zu ^{117}Sn) etwa gleich hoch, da die natürliche Häufigkeit dieser Isotope sich nur wenig unterscheidet ($^{119}\text{Sn} = 8.59\%$ und $^{117}\text{Sn} = 7.68\%$). Die

3 Ergebnisse und Diskussion

Kopplungskonstanten ${}^1J({}^{125}\text{Te}-{}^{119}\text{Sn})$ und ${}^1J({}^{125}\text{Te}-{}^{117}\text{Sn})$ stehen korrekt im Verhältnis $\gamma({}^{119}\text{Sn}) : \gamma({}^{117}\text{Sn})$. Wegen der geringen relativen natürlichen Häufigkeit von ${}^{115}\text{Sn} = 0.34\%$ sind keine Satelliten dieses Isotops zu erwarten.

Im ${}^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.67) beobachtet man ebenfalls die Aufspaltung der Signale durch Kopplungen zu ${}^{117}\text{Sn}$ und zu ${}^{119}\text{Sn}$. Die Intensitäten der Satelliten sind jedoch zu gering um ihre Verhältnisse auswerten zu können.

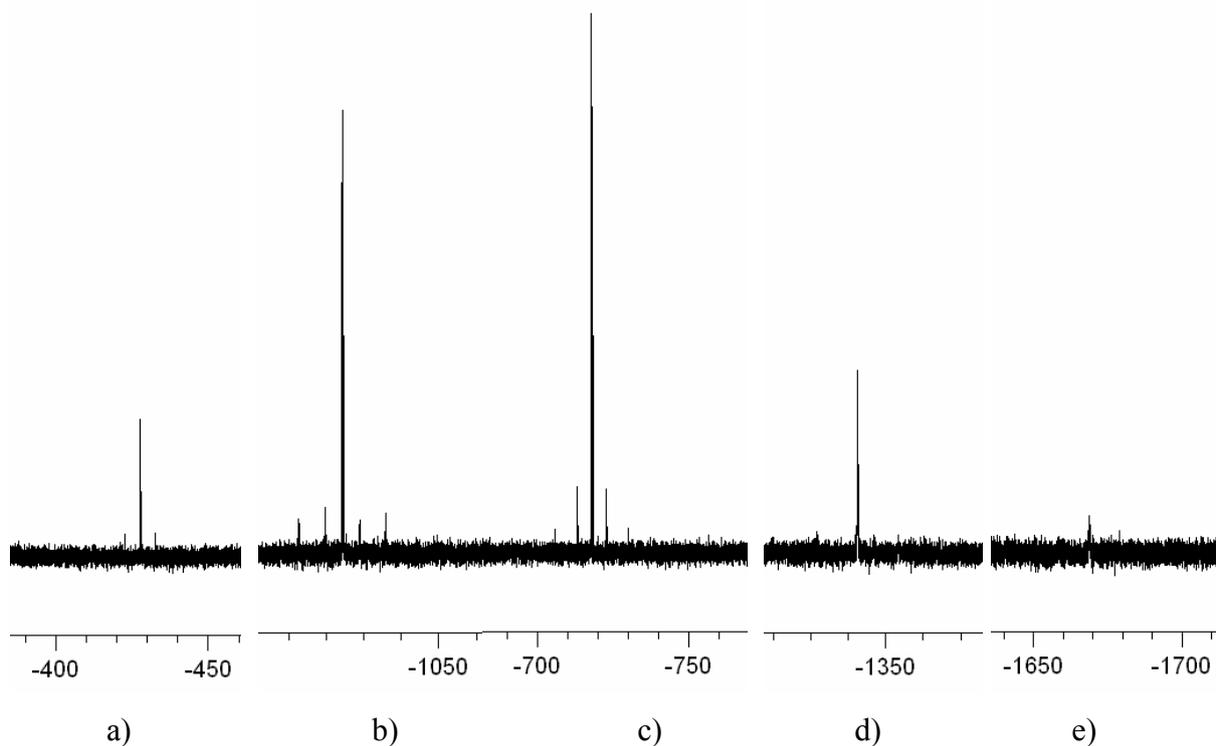


Abbildung 3.65: ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der wässrigen Lösung von **17**. a) $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ b) $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ c) $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ d) $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$. e) $[\text{SnTe}_4]^{4-}$.

3 Ergebnisse und Diskussion

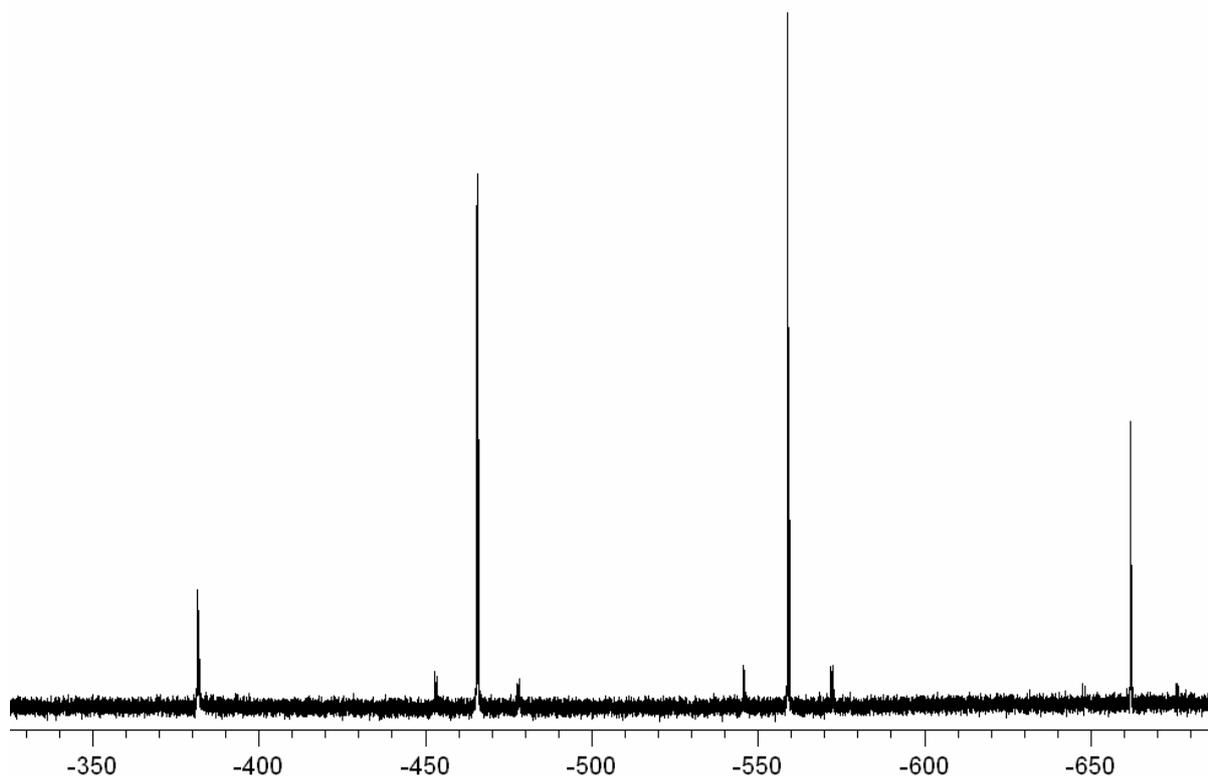


Abbildung 3.66: ^{125}Te -NMR-Spektrum der wässrigen Lösung von **17**. Die Singulets gehören von links nach rechts zu den Anionen $[\text{SnTe}_4]^{4-}$, $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$, und $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$.

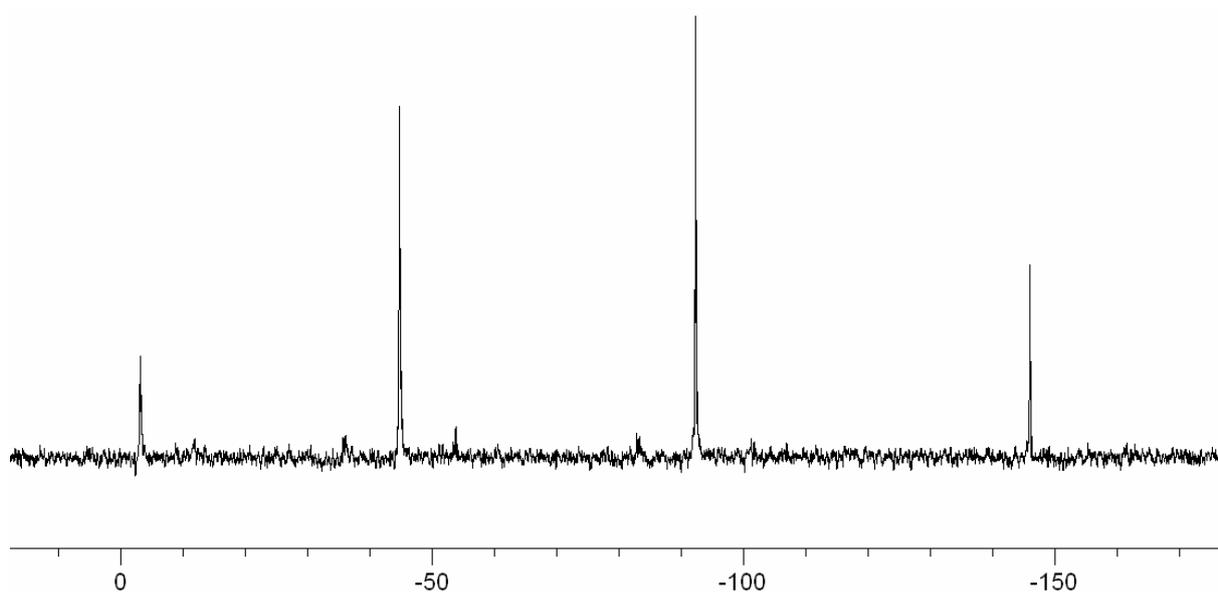


Abbildung 3.67: ^{77}Se -NMR-Spektrum der wässrigen Lösung von **17**. Die Singulets gehören von links nach rechts zu den Anionen $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$, $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$.

Die chemischen Verschiebungen δ und die Beträge der Kopplungskonstanten J sind in der Tabelle 3.40 zusammengefasst.

Tabelle 3.40: Chemischen Verschiebungen δ und Beträge der Kopplungskonstanten 1J und 2J von $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$ mit $x = 0 \dots 4$.

3 Ergebnisse und Diskussion

Anion	$\delta^{119}\text{Sn} /$ ppm	$\delta^{125}\text{Te} /$ ppm	$\delta^{77}\text{Se} /$ ppm	1J ^{119}Sn – ^{125}Te / Hz	1J ^{119}Sn – $^{77}\text{Se} /$ Hz	1J ^{125}Te – ^{117}Sn / Hz	1J ^{77}Se – ^{117}Sn / Hz	2J ^{125}Te – ^{123}Te / Hz	2J ^{125}Te – $^{77}\text{Se} /$ Hz	2J ^{77}Se – ^{125}Te / Hz
$[\text{SnSe}_4]^{4-}$	–427.7		–146		1483		1414			
$[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$	–717.2	–662.02	–92.26	3634	1437	3470	1372		59.2	57.3
$[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$	–1024.3	–558.97	–44.69	3430	1384	3273	1323		48.5	47.0
$[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$	–1342.5	–465.55	–3.02	3215	1328	3068	1270	111.7	36.4	34.1
$[\text{SnTe}_4]^{4-}$	–1668.8	–381.6		2997		2862		91.1		

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch den Vergleich der Daten mit den Daten der reinen $[\text{SnE}_4]^{4-}$ -Anionen mit E = Se, Te (vergleiche Tabelle 3.39). Zwei Signalgruppen sind identisch mit den reinen Anionen. Diese Anionen sind in wässriger Lösung durch die Austauschreaktionen von freien Chalkogenidanionen E^{2-} entstanden. Die anderen drei Signalgruppen gehören somit den gemischten Anionen.

Um diese Hypothese zu bestätigen wurden eine Lösung aus äquimolaren Mengen der Verbindungen **1** und **4** und eine Lösung von **1** und vierfachen Stoffmenge von K_2Se NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren dieser Lösungen stimmen mit den Spektren von **17** völlig überein, d.h. es entstehen die gleichen fünf Anionen, die nebeneinander in Gleichgewichten existieren (Abbildung 3.68). Die Gleichgewichtseinstellung verläuft offenbar so schnell und die Lebensdauern der Intermediatanionen $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{3-x}]^{2-}$ ($x=0\dots3$) sind so kurz, dass nur die *ortho*-Chalkogenidostannatanionen im NMR-Spektrum beobachtet werden.

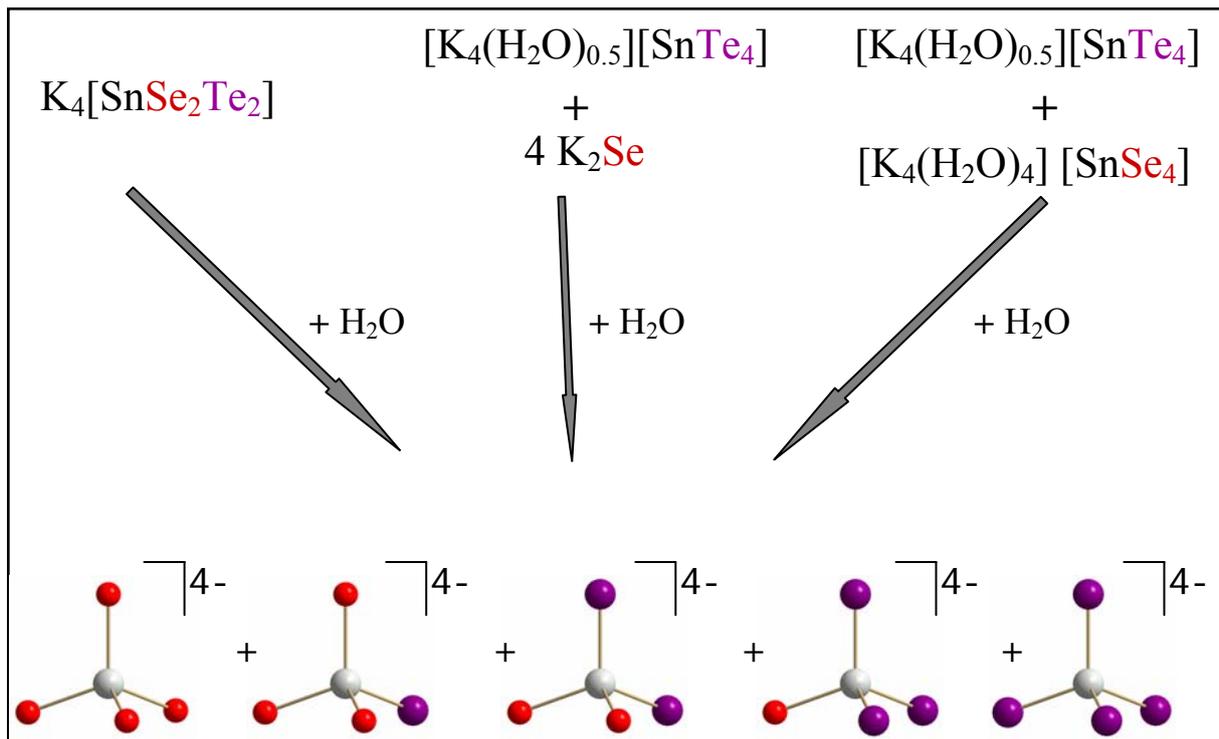


Abbildung 3.68: Die fünf durch die Austauschreaktionen in der Reaktionslösung entstandenen Anionen $[SnSe_xTe_{4-x}]^{4-}$, $x = 0 \dots 4$.

Unter der Annahme einer rein statistischen Binomialverteilung wäre für eine 1:1-Mischung von **1** und **4** ein Konzentrationsverhältnis der fünf entstandenen Anionen von $[SnSe_4]^{4-} : [SnSe_3Te]^{4-} : [SnSe_2Te_2]^{4-} : [SnSeTe_3]^{4-} : [SnTe_4]^{4-} = 1 : 4 : 6 : 4 : 1$ zu erwarten. In diesem Intensitätsverhältnis sollten auch die Signale im ^{119}Sn -Spektrum stehen. Bezogen auf Anzahl der Chalkogenatome im Anion müssten beispielsweise die Signale im ^{125}Te -NMR-Spektrum eine Intensitätsverteilung von $[SnSe_3Te]^{4-} : [SnSe_2Te_2]^{4-} : [SnSeTe_3]^{4-} : [SnTe_4]^{4-} = 1 \cdot 4 : 2 \cdot 6 : 3 \cdot 4 : 4 \cdot 1 = 1 : 3 : 3 : 1$ haben. Eine Integration der NMR-Spektren der Heterokerne liefert jedoch nicht die exakten Konzentrationsverhältnisse in der Lösung. Um diese zuverlässig bestimmen zu können, müsste aufgrund der langen Relaxationszeiten dieser Kerne und der bei diesen Verbindungen erforderlichen Punktzahlen eine Messung so lange laufen, wie es praktisch nicht realisierbar ist. In erster Näherung stimmen die Intensitäten der Peaks in allen Spektren der 1:1-Mischung mit der statistischen Verteilung überein und im Falle des ^{125}Te -NMR-Spektrums sind die experimentell erhaltene Intensitäten nahezu identisch mit den berechneten (Abbildung 3.69).

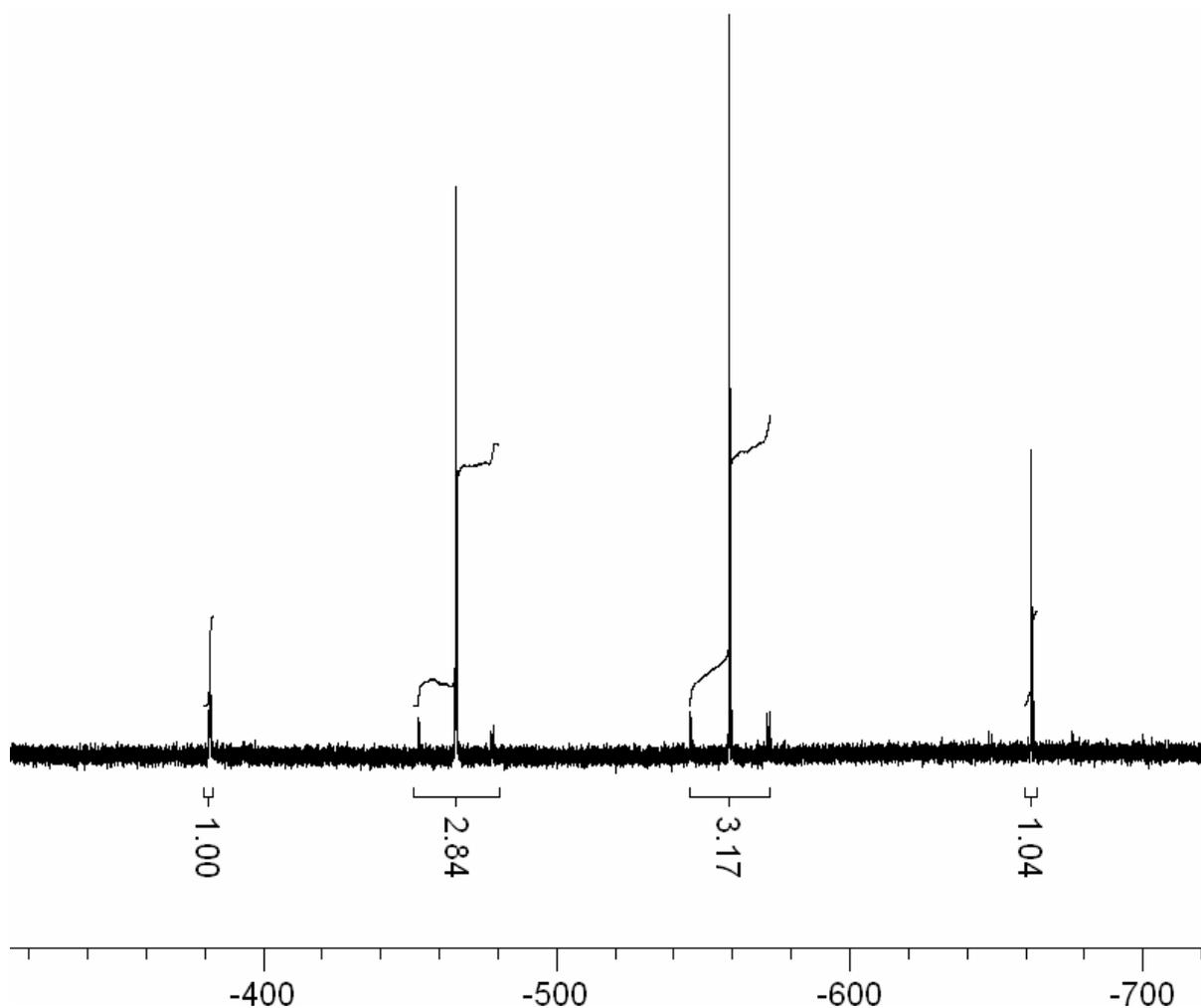


Abbildung 3.69. Integration des ^{125}Te -NMR-Spektrums einer 1:1-Lösung von **1** und **4**. Die Singulets gehören von links nach rechts zu den Anionen $[\text{SnTe}_4]^{4-}$, $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$.

3.5.4 NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer 3:1-Mischung aus **1** und **4**

Um die statistische Verteilung der Chalkogenatome über fünf verschiedene Anionen zu bestätigen, wurde zusätzlich eine Messung der Verbindungen **1** und **4** mit dem Konzentrationsverhältnis 3:1 durchgeführt (Abbildung 3.70).

3 Ergebnisse und Diskussion

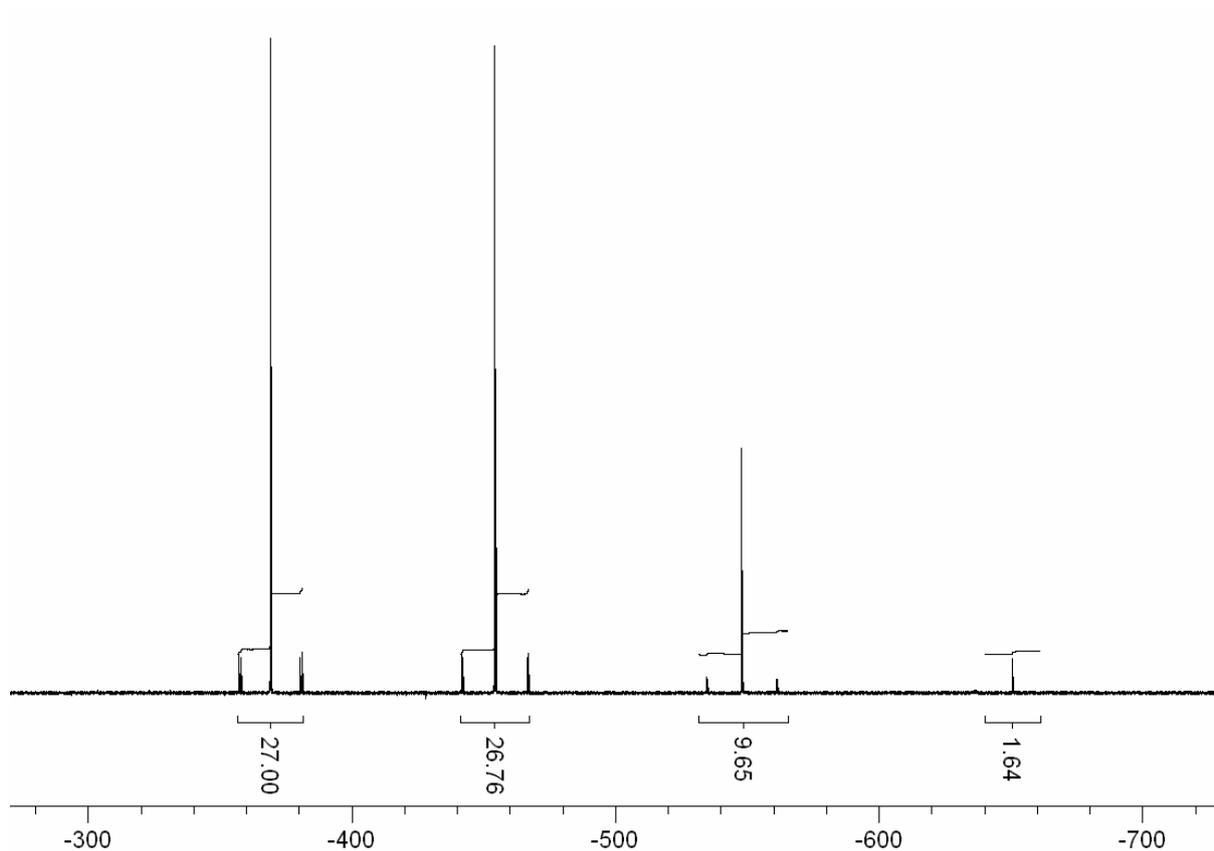


Abbildung 3.70: ^{125}Te -NMR-Spektrum einer 3:1-Lösung von **1** und **4**. Die Singulets gehören von links nach rechts den Anionen $[\text{SnTe}_4]^{4-}$, $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$, und $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$.

Die statistische Rechnung ergibt ein Intensitätsverhältnis der Singulets im ^{125}Te -NMR-Spektrum von $[\text{SnTe}_4]^{4-} : [\text{SnSeTe}_3]^{4-} : [\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-} : [\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-} = 27 : 27 : 9 : 1$. Experimentell wurde ein Verhältnis von 27.0 : 26.8 : 9.7 : 1.6 gefunden, d.h. die Daten stimmen sehr gut überein.

3 Ergebnisse und Diskussion

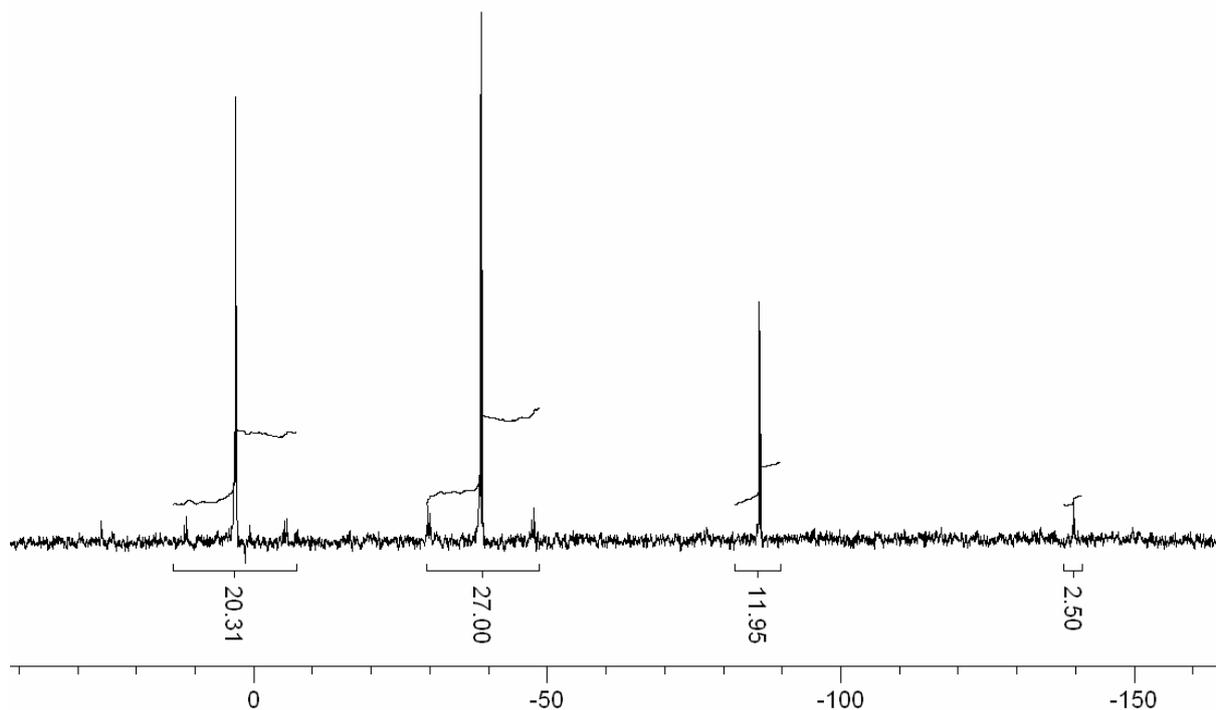


Abbildung 3.71: ^{77}Se -NMR-Spektrum von 3:1-Lösung von **1** und **4**. Die Singulets gehören von links nach rechts zu den Anionen $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$, $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$.

Die statistische Rechnung ergibt für dieses ^{77}Se -NMR-Spektrum ein Intensitätsverhältnis von $[\text{SnSeTe}_3]^{4-} : [\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-} : [\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-} : [\text{SnSe}_4]^{4-} = 1 : 9 : 27 : 27$. Experimentell wurde ein Verhältnis von 20.3 : 27.0 : 12.0 : 2.5 gefunden, d.h. die Daten stimmen tendenziell überein.

3 Ergebnisse und Diskussion

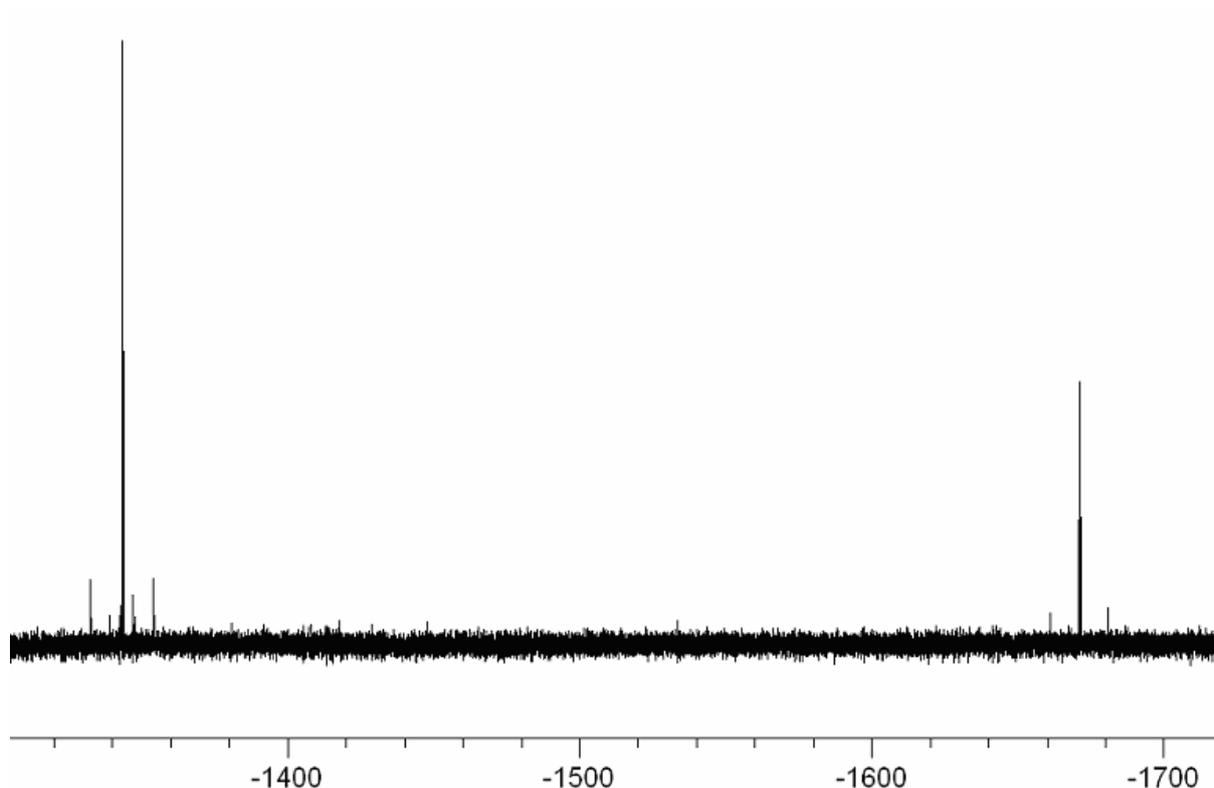


Abbildung 3.72: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von 3:1-Lösung von **1** und **4**. Die Peaks von links nach rechts gehören zu $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$ und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$.

Verglichen mit der 1:1-Mischung findet man im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 3.72) findet man lediglich zwei starke Signale für $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$ und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$; die Signale von $[\text{SnSe}_4]^{4-}$, $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ sind dagegen nicht sichtbar.

Eine zusätzliche Bestätigung für die Existenz der gemischten $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{3-x}]^{4-}$, $x = 1 \dots 3$ – Anionen liefert die erstmals in der Lösung beobachtete 2J -Kopplung ^{125}Te – ^{77}Se . Des Weiteren beobachtet man eine ^{125}Te – ^{123}Te - 2J -Kopplung (Abbildung 3.73). Die Werte der Kopplungskonstanten 2J sind um 20- bis 70-mal kleiner als die der Kopplungskonstanten 1J (Tabellen 3.40 und 3.41).

3 Ergebnisse und Diskussion

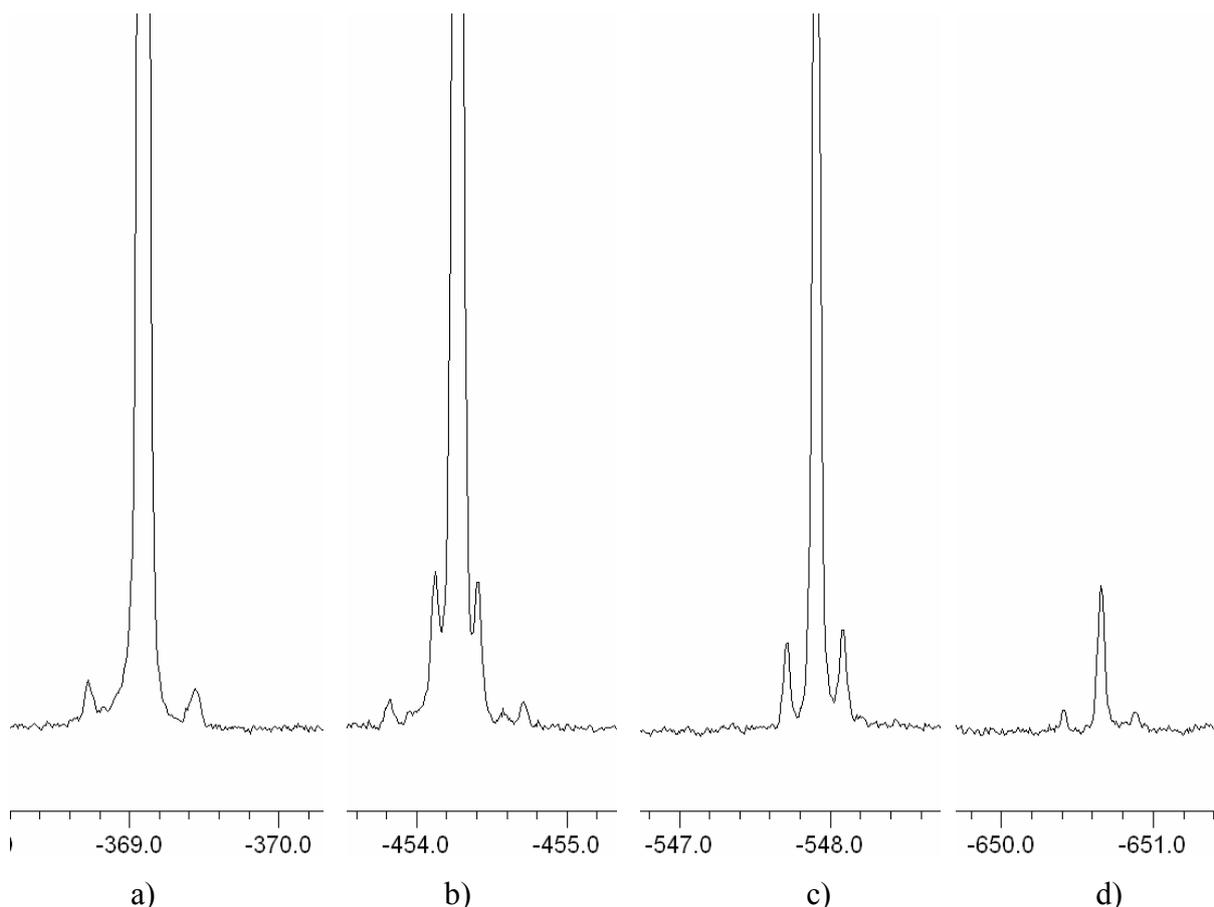


Abbildung 3.73: 2J -Kopplungen in den ^{125}Te -Spektren einer 3:1-Mischung von **1** und **4**. a) $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ mit $^2J(^{125}\text{Te}-^{123}\text{Te})$; b) $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$ mit $^2J(^{125}\text{Te}-^{123}\text{Te})$ (äußeren Satteliten) und mit $^2J(^{125}\text{Te}-^{77}\text{Se})$ (innere Satteliten); c) $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ mit $^2J(^{125}\text{Te}-^{77}\text{Se})$; d) $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ mit $^2J(^{125}\text{Te}-^{77}\text{Se})$.

Tabelle 3.41: Beträge der Kopplungskonstanten 2J in $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$, $x = 0 \dots 4$.

Anion	$^2J(^{125}\text{Te}-^{77}\text{Se}) /$ Hz	$^2J(^{77}\text{Se}-^{125}\text{Te}) /$ Hz	$^2J(^{125}\text{Te}-^{123}\text{Te}) /$ Hz
$[\text{SnSe}_4]^{4-}$			
$[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$	59.2	57.3	
$[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$	48.5	47.0	
$[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$	36.4	34.1	111.7
$[\text{SnTe}_4]^{4-}$			91.1

3.5.5 NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer 1:1-Mischung aus **1** und K_2Se

Beim Auflösen einer 1:1-Mischung aus **1** und K_2Se in Wasser entsteht eine orangefarbene Lösung. Das Stoffmengenverhältnis von Te : Se in dieser Lösung beträgt 4:1. Die statistische

3 Ergebnisse und Diskussion

Rechnung ergibt ein Intensitätsverhältnis der Singulettts im ^{125}Te -NMR-Spektrum von $[\text{SnTe}_4]^{4-} : [\text{SnSeTe}_3]^{4-} : [\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-} : [\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-} = 64 : 48 : 12 : 1$. Experimentell wurde ein Verhältnis von 64.0 : 43.5 : 9.3 : 1.3 gefunden, (Abbildung 3.74), d.h. die Daten stimmen gut überein.

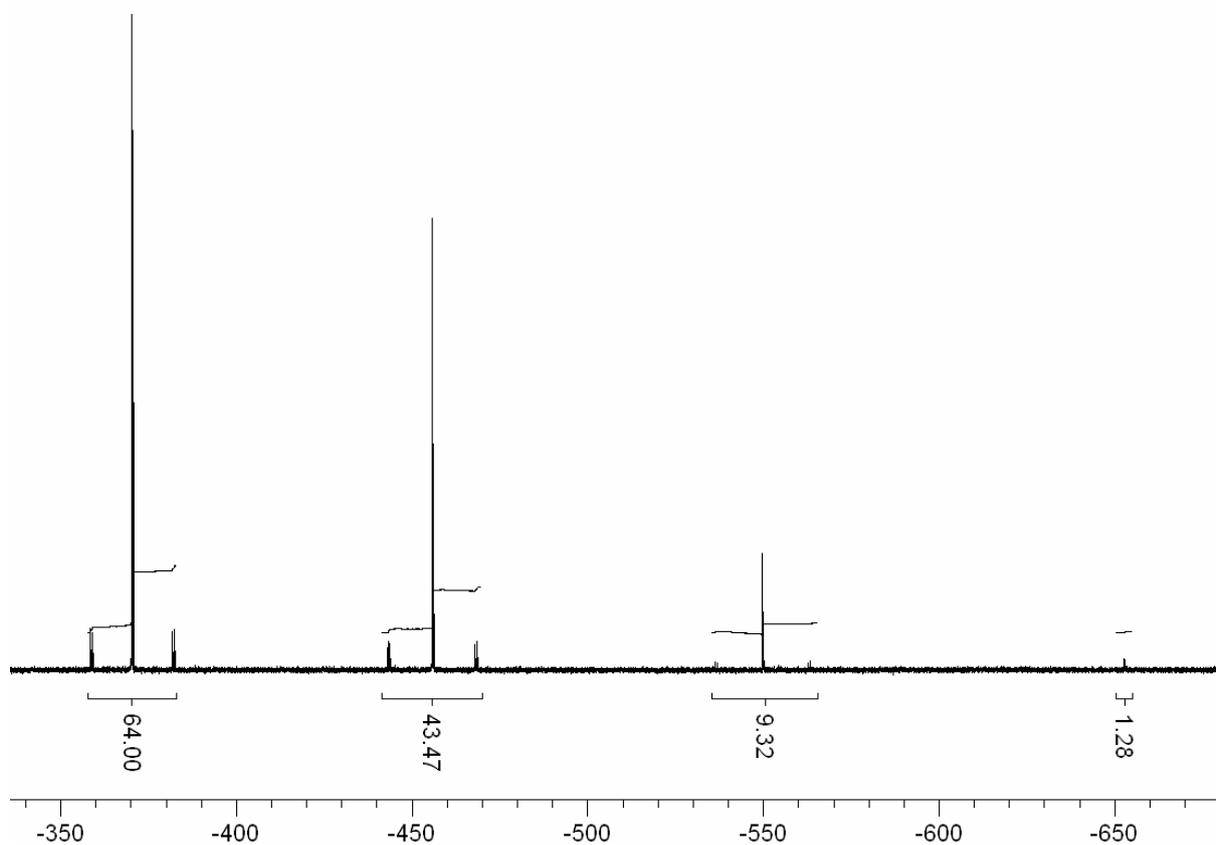
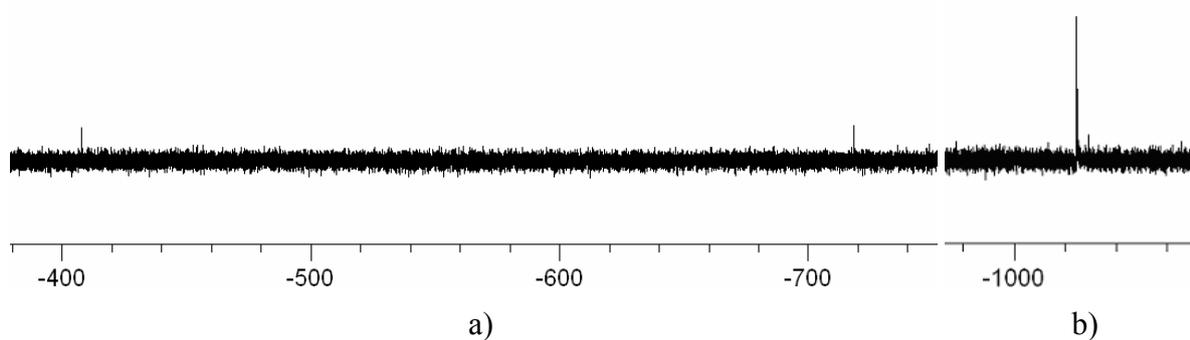


Abbildung 3.74: ^{125}Te -NMR-Spektrum einer 1:1-Lösung von **1** und K_2Se . Die Singulettts gehören von links nach rechts zu den Anionen $[\text{SnTe}_4]^{4-}$, $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$, und $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$.



3 Ergebnisse und Diskussion

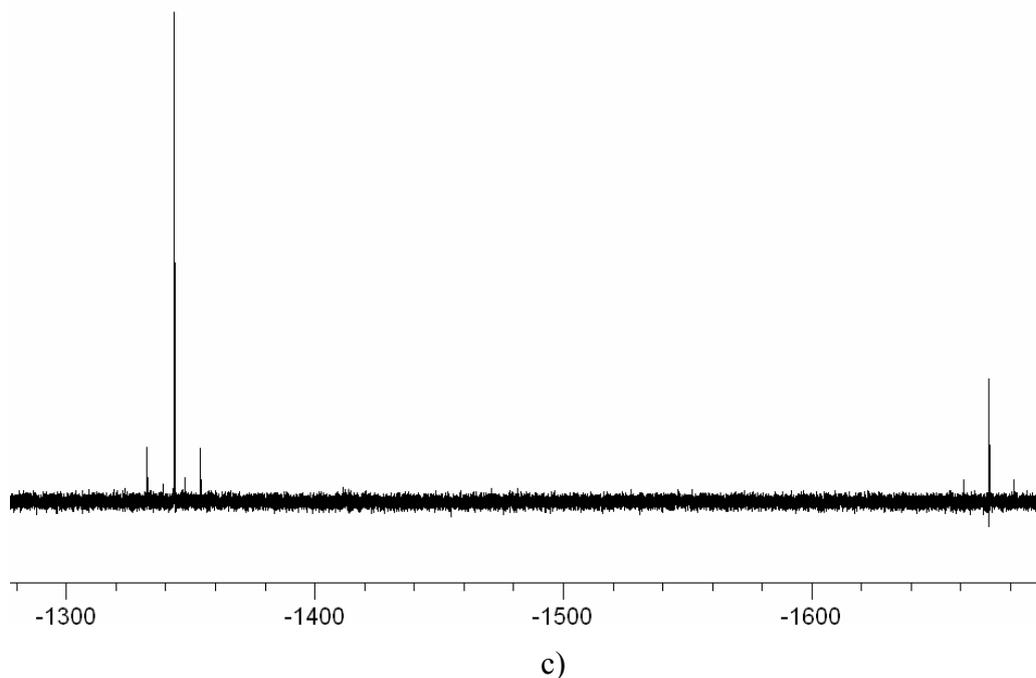
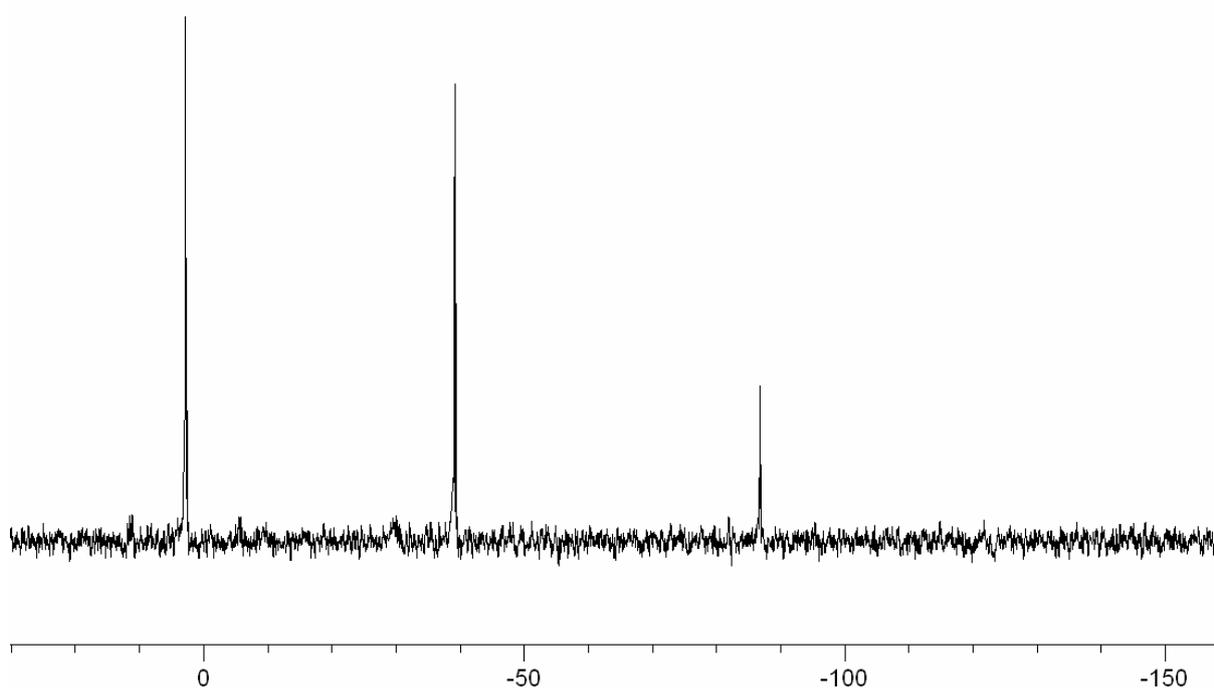


Abbildung 3.75: ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer 1:1-Lösung von **1** und K_2Se : a) von links nach rechts zwei schwache Peaks von $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$; b) $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$; c) $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$ und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 3.75), das im Vergleich zu der 3:1-Mischung aus **1** und **4** besser gelungen ist, sind alle fünf möglichen Peaks zu sehen: neben sehr schwachen Peaks von $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ beobachtet man drei stärkere Peaks von $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$, $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$ und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$.



3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 3.76: ^{77}Se -NMR-Spektrum einer 1:1-Lösung von **1** und K_2Se . Die Singulets gehören von links nach rechts zu den Anionen $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$.

Erwartungsgemäß ist der Peak von $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$ der stärkste im ^{77}Se -NMR-Spektrum (Abbildung 3.76). $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ - und $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ -Peaks zeigen geringere Intensitäten, ein $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Peak ist nicht sichtbar.

Zusammenfassend lässt sich eindeutig sagen, dass in allen drei Lösungen mit den Stoffmengenverhältnissen von Te:Se wie 1:1, 3:1 und 4:1 ein Gesamtgleichgewicht mit dem statistisch wahrscheinlichsten Konzentrationsverhältnis einstellt, das heißt, dass allein das Verhältnis Se:Te die Konzentration von jeweiligen Anionen bestimmt. Die Intensitäten der jeweiligen Peaks können mit statistisch mit Hilfe des Pascalschen Dreiecks (Binomial-Verteilung) in einer guten Näherung vorhergesagt werden.

3.5.6 NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer 1:1-Mischung aus **1** und **7**

Beim Lösen einer Mischung aus **1** und **7** im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in Wasser entsteht eine orangefarbene Lösung. Die Mischung aus $[\text{SnS}_4]^{4-}$ und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Anionen in wässriger Lösung zeigt ein ähnliches Verhalten wie beim oben beschriebenen $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Gemisch, d.h. es entstehen zusätzlich alle möglichen gemischten Anionen $[\text{SnS}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$, $x = 1 \dots 3$. Zudem sind im ^{119}Sn -Spektrum und im ^{125}Te -Spektrum weitere Signale vorhanden, welche den $[\text{SnS}_x\text{Te}_{3-x}]^{2-}$ -Anionen zuzuordnen sind. Die chemische Verschiebungen und die Kopplungskonstanten 1J sind in der Tabelle 3.42 zusammengefasst.

Tabelle 3.42: NMR-Spektroskopische Daten von $[\text{SnS}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$, $x = 0 \dots 4$ (weißer Hintergrund) und $[\text{SnS}_x\text{Te}_{3-x}]^{2-}$, $x = 0 \dots 3$ (grauer Hintergrund).

Anion	^{119}Sn		^{125}Te		
	δ / ppm	$J(^{119}\text{Sn}-^{125}\text{Te})$ / Hz	δ / ppm	$J(^{119}\text{Sn}-^{125}\text{Te})$ / Hz	$J(^{117}\text{Sn}-^{125}\text{Te})$ / Hz
$[\text{SnTe}_4]^{4-}$	-1667.4	2995	-371.0	3000	2866
$[\text{SnSTe}_3]^{4-}$	-1182.8	3345	-508.1	3356	3207
$[\text{SnTe}_3]^{2-}$	-1138.7	4228	-595.8	4229	4042
$[\text{SnS}_2\text{Te}_2]^{4-}$	-723.1	3719	-661.1	3703	3531
$[\text{SnSTe}_2]^{2-}$	-697.4	4718	-772.2	4719	4508

3 Ergebnisse und Diskussion

$[\text{SnS}_3\text{Te}]^{4-}$	-300.6	4018	-831.2	4016	3838
$[\text{SnS}_2\text{Te}]^{2-}$	-287.3	5229	-970.0	5231	5002
$[\text{SnS}_4]^{4-}$	68.24				
$[\text{SnS}_3]^{2-}$	74.17				

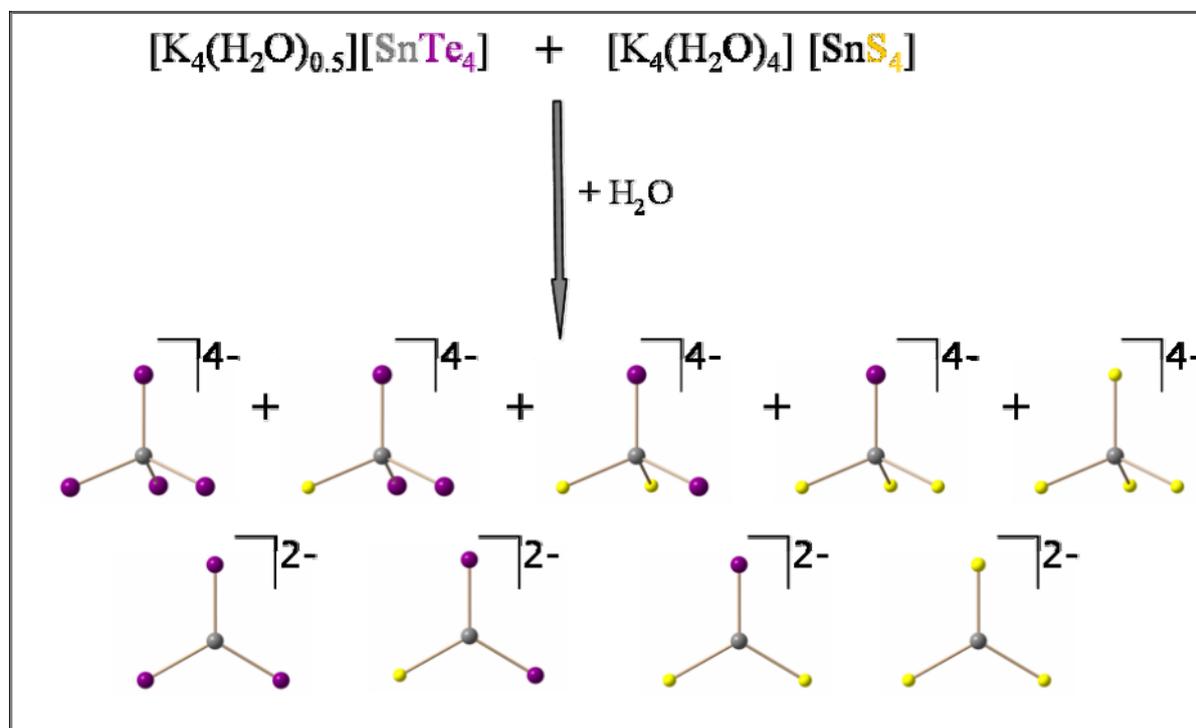


Abbildung 3.77: Die neun durch die Austauschreaktionen in der Reaktionslösung entstandenen Anionen $[\text{SnS}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$, $x = 0 \dots 4$ und $[\text{SnS}_x\text{Te}_{3-x}]^{2-}$, $x = 0 \dots 3$.

Auffällig sind zwei gemeinsame Trends im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abbildung 3.78): Die Peaks aller *meta*-Anionen und der von $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ sind deutlich stärker und schärfer als die von $[\text{SnS}_4]^{4-}$, $[\text{SnS}_3\text{Te}]^{4-}$, $[\text{SnS}_2\text{Te}_2]^{4-}$ und $[\text{SnSTe}_3]^{4-}$. Das bedeutet zum einen, dass in wässriger Lösung die *meta*-Anionen stabiler sind und zum anderen, dass Sulfidanionen viel langsamer als Selenid- und Telluridanionen abgespalten werden, was zur Verbreiterung entsprechender Peaks führt (Intermediatzustände werden sichtbar).

3 Ergebnisse und Diskussion

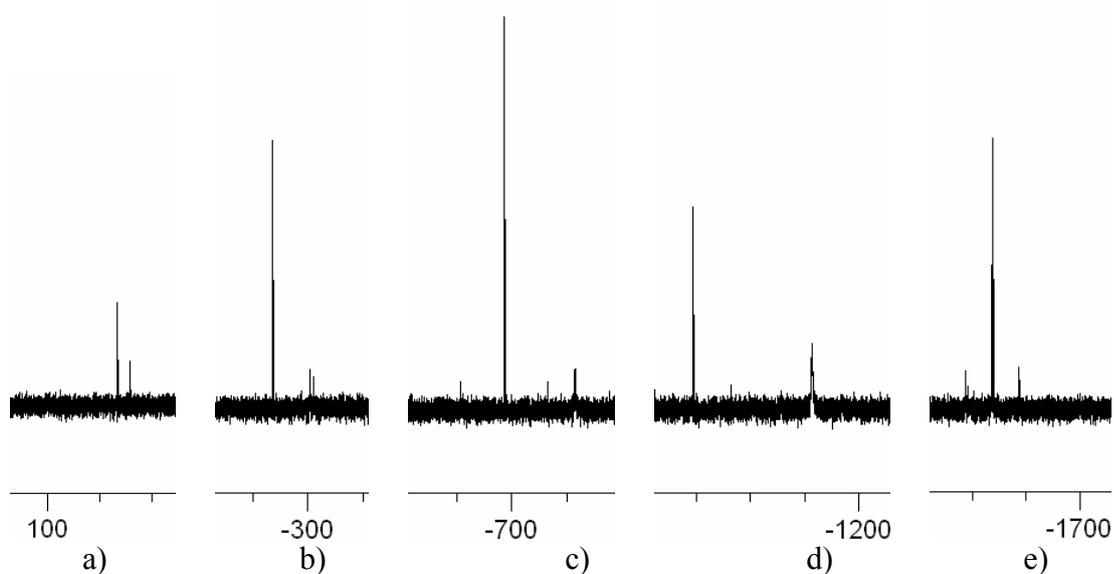


Abbildung 3.78: ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer 1:1-Lösung von **1** und **7**. a) $[\text{SnS}_3]^{2-}$ (links, stärkeres Singulett) und $[\text{SnS}_4]^{4-}$ (rechts, schwächeres Singulett) b) $[\text{SnS}_2\text{Te}]^{2-}$ (links, starkes Singulett) und $[\text{SnS}_3\text{Te}]^{4-}$ (rechts, schwaches Singulett); c) $[\text{SnSTe}_2]^{2-}$ (links, starkes Singulett) und $[\text{SnS}_2\text{Te}_2]^{4-}$ (rechts, schwaches Singulett); d) $[\text{SnTe}_3]^{2-}$, $[\text{SnSTe}_3]^{4-}$; e) $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ (starkes Singulett).

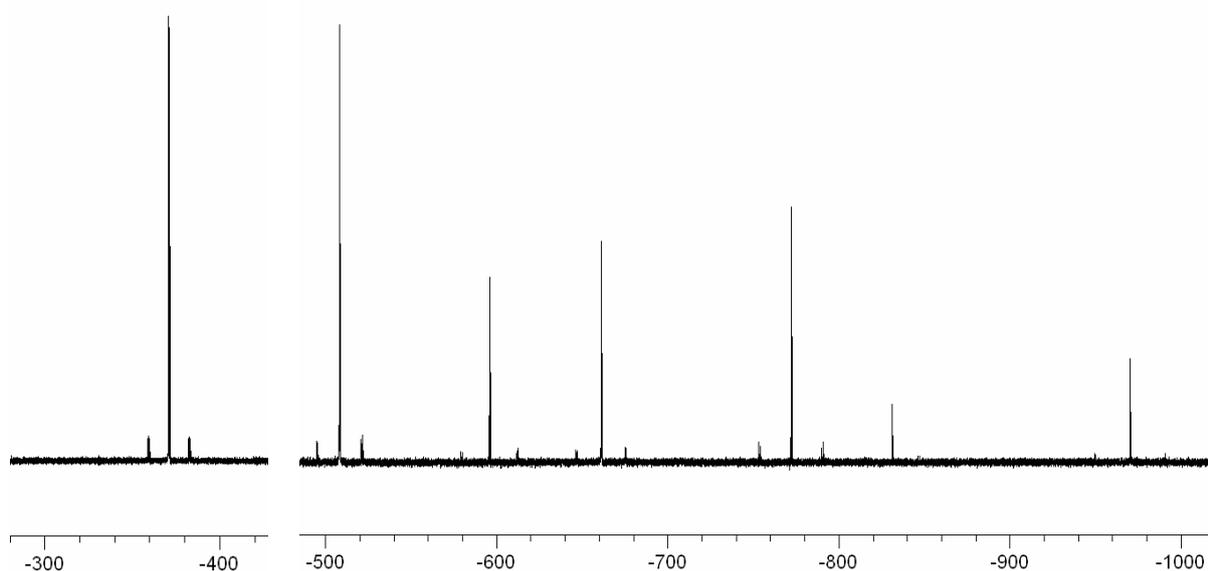


Abbildung 3.79: ^{125}Te -NMR-Spektrum einer 1:1-Lösung von **1** und **7**. Die Singulett-Signale gehören von links nach rechts zu den Anionen $[\text{SnTe}_4]^{4-}$, $[\text{SnSTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnTe}_3]^{2-}$, $[\text{SnS}_2\text{Te}_2]^{4-}$, $[\text{SnSTe}_2]^{2-}$, $[\text{SnS}_3\text{Te}]^{4-}$ und $[\text{SnS}_2\text{Te}]^{2-}$.

Die Signale der Anionen $[\text{SnS}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$, $x = 0 \dots 4$ und $[\text{SnS}_x\text{Te}_{3-x}]^{2-}$, $x = 0 \dots 3$ (Abbildungen 3.78 und 3.79) können unter anderem durch ihre Kopplungskonstanten unterschieden werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im allgemeinen wird die Spin-Spin-Kopplung zwischen Kernen schwerer Atome, die durch eine Einfachbindung verbunden sind, durch Fermi-Kontakt-Mechanismus bestimmt.^[79] Im Sinne des Formalismus, der von *Pople* und *Santry* entwickelt wurde,^[80] ist die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung durch Gleichung 3.15 gegeben.

$$J_{AB} = 16 \frac{\pi^2}{9h} \left(\frac{g\beta h}{2\pi} \right)^2 \gamma_A \gamma_B |\psi_{ns,A}(0)|^2 |\psi_{ns,B}(0)|^2 \Pi_{AB} \quad (3.15)$$

Dabei sind γ_A und γ_B die gyromagnetischen Konstanten, $|\psi_{ns,A}(0)|^2$ und $|\psi_{ns,B}(0)|^2$ sind die Wahrscheinlichkeitsdichten der s-Elektronen in den Valenzorbitalen ns der Kerne A und B, und Π_{AB} ist die gemeinsame Polarisierbarkeit der ns -Orbitale der Kerne A und B (Gleichung 3.16).

$$\Pi_{AB} = 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{unocc}} \frac{C_{is,A} C_{is,B} C_{js,A} C_{js,B}}{E_j - E_i} \quad (3.16)$$

Dabei sind $C_{n,A}$ und $C_{n,B}$ die LCAO-Koeffizienten der s-Atomorbitale der Atome A und B, und E_i und E_j sind entsprechend die Energien der besetzten und unbesetzten Molekülorbitale. Formal sind $[\text{SnS}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$ und $[\text{SnS}_x\text{Te}_{3-x}]^{2-}$ entsprechend sp^3 - und sp^2 -hybridisiert (die dreifach koordinierte *meta*-Anionen weisen 24 Valenzelektronen auf und sind somit isovalent mit dem CO_3^{2-} -Anion), das bedeutet einen größeren Bindungsanteil des s-Orbitals bei *meta*-Anionen und somit eine um ca. ein Drittel größere Kopplungskonstante.

3.5.7 NMR-spektroskopischen Untersuchungen von einer 1:1-Mischung aus 4 und 7

Beim Lösen einer Mischung aus **4** und **7** im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in Wasser entsteht eine orangefarbene Lösung. Die Mischung aus $[\text{SnS}_4]^{4-}$ - und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen in wässriger Lösung zeigt ein ähnliches Verhalten wie beim oben beschriebenen $[\text{SnS}_4]^{4-}$ - und $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Gemisch (Abbildung 3.77), d.h. es entstehen sowohl alle möglichen gemischten Anionen $[\text{SnS}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$, $x = 1 \dots 3$, als auch alle möglichen *meta*-Chalkogenidostannate $[\text{SnS}_x\text{Te}_{3-x}]^{2-}$, $x = 0 \dots 3$. Die chemische Verschiebungen und die Kopplungskonstanten 1J sind in der Tabelle 3.43 zusammengefasst.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.43: NMR-Spektroskopische Daten von $[\text{SnSe}_x\text{S}_{4-x}]^{4-}$, $x = 0 \dots 4$ (weißer Hintergrund) und $[\text{SnS}_x\text{Se}_{3-x}]^{2-}$, $x = 0 \dots 3$ (grauer Hintergrund).

Anion	^{119}Sn -NMR		^{77}Se -NMR	
	δ Signal / ppm	$J(\text{Se}-^{119}\text{Sn}) /$ Hz	δ Signal / ppm	$J(\text{Se}-^{119}\text{Sn}) /$ Hz
$[\text{SnSe}_4]^{4-}$	-427.7	1488	-142.66	
$[\text{SnSSe}_3]^{4-}$	-293.48	1521	-174.44	1516
$[\text{SnSe}_3]^{2-}$	-279.69	1833	-241.44	
$[\text{SnS}_2\text{Se}_2]^{4-}$	-165.91	1546	-207.02	1544
$[\text{SnSSe}_2]^{2-}$	-154.99	1881	-280.73	
$[\text{SnS}_3\text{Se}]^{4-}$	-44.98	1572	-240.43	
$[\text{SnS}_2\text{Se}]^{2-}$	-36,92	1925	-321.22	
$[\text{SnS}_4]^{4-}$	68.55			
$[\text{SnS}_3]^{2-}$	73.53			

Die Peaks im ^{119}Sn -Spektrum (Abbildung 3.78) zeigen teilweise ähnliche Trends wie in der Sulfid-Tellurid-Mischung: bei den *meta*-Anionen und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ sind sie stärker als bei den *ortho*-Anionen, jedoch ist diese Tendenz weitaus weniger ausgeprägt und bei $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ und $[\text{SnSSe}_3]^{4-}$ zeigt das letztere sogar einen etwas stärkeren Peak. Alle Singulets sind im Unterschied zu Sulfid-Tellurid-Mischung scharf. Das bedeutet, dass *meta*- und *ortho*-Anionen in wässriger Lösung etwa gleich stabil sind, was auch durch das ^{77}Se -Spektrum (Abbildung 3.79) bestätigt wird.

3 Ergebnisse und Diskussion

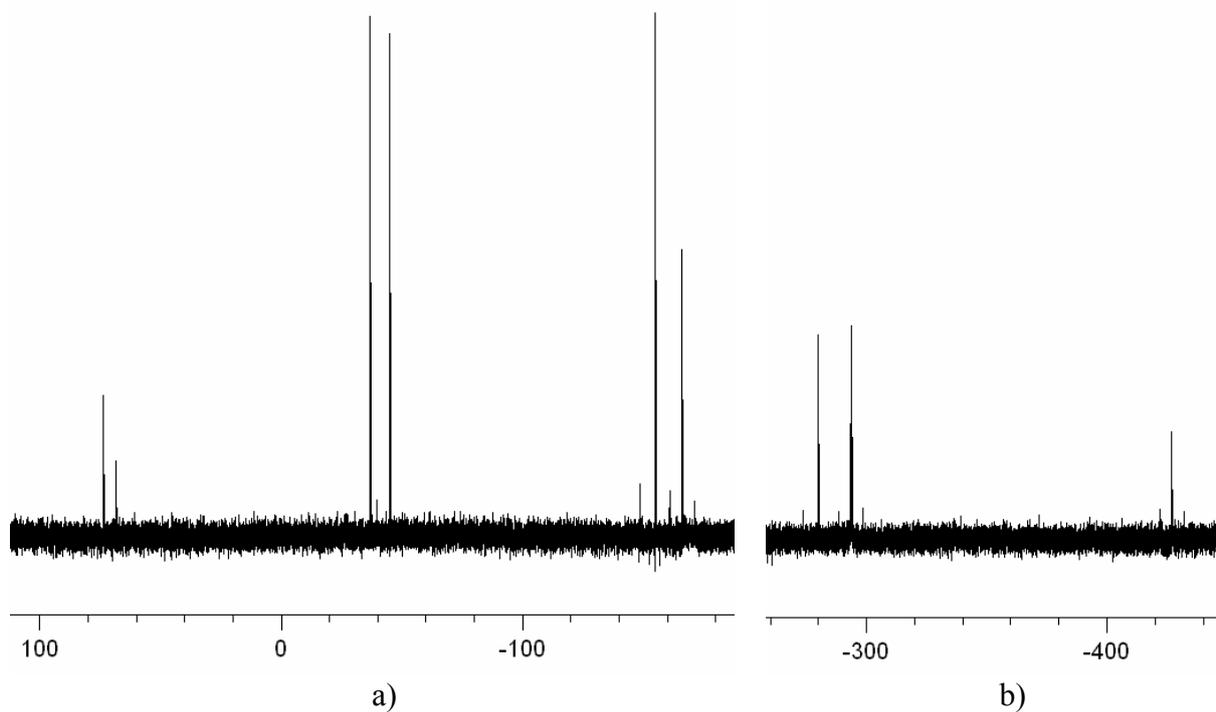


Abbildung 3.78: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der 1:1-Lösung von **4** und **7**. a) von links nach rechts: $[\text{SnS}_3]^{2-}$, $[\text{SnS}_4]^{4-}$, $[\text{SnS}_2\text{Se}]^{2-}$, $[\text{SnS}_3\text{Se}]^{4-}$, $[\text{SnSSe}_2]^{2-}$ und $[\text{SnS}_2\text{Se}_2]^{4-}$; b) $[\text{SnSe}_3]^{2-}$, $[\text{SnSSe}_3]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$.

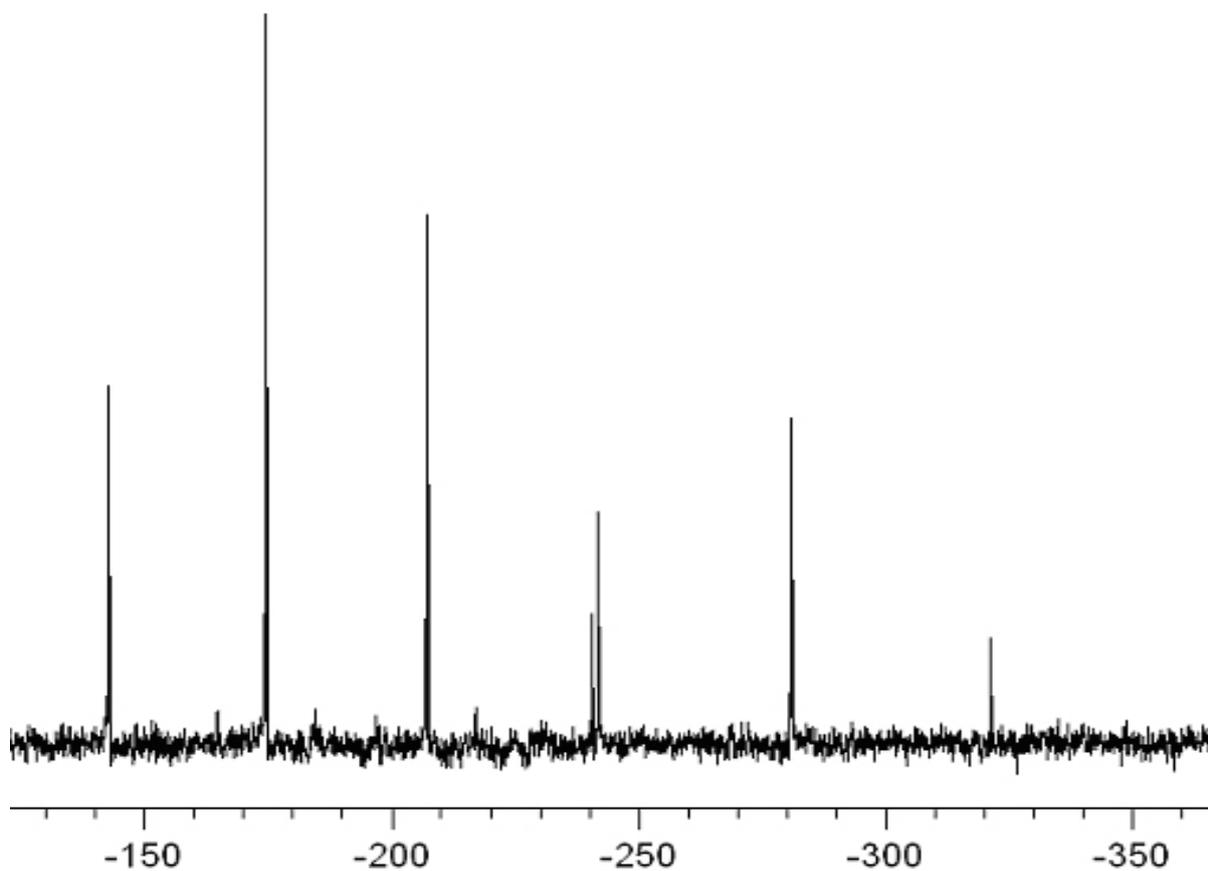


Abbildung 3.79: ^{77}Se -NMR-Spektrum der 1:1-Lösung von **4** und **7**. Die Singulets gehören von links nach rechts zu: $[\text{SnSe}_4]^{4-}$, $[\text{SnSSe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_3]^{2-}$, $[\text{SnS}_2\text{Se}_2]^{4-}$, $[\text{SnSSe}_2]^{2-}$, $[\text{SnS}_3\text{Se}]^{4-}$ und $[\text{SnS}_2\text{Se}]^{2-}$.

3.5.8 Gemeinsame Trends im NMR-spektroskopischen Verhalten bei den Se-Te-, S-Te- und S-Se-Mischungen

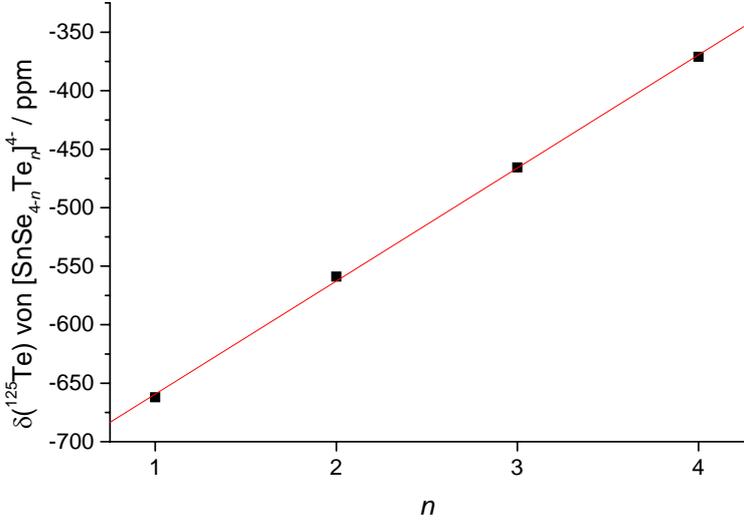
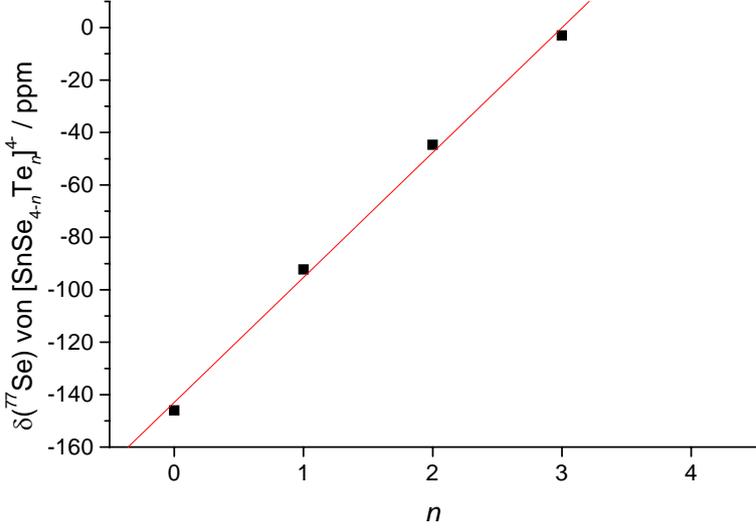
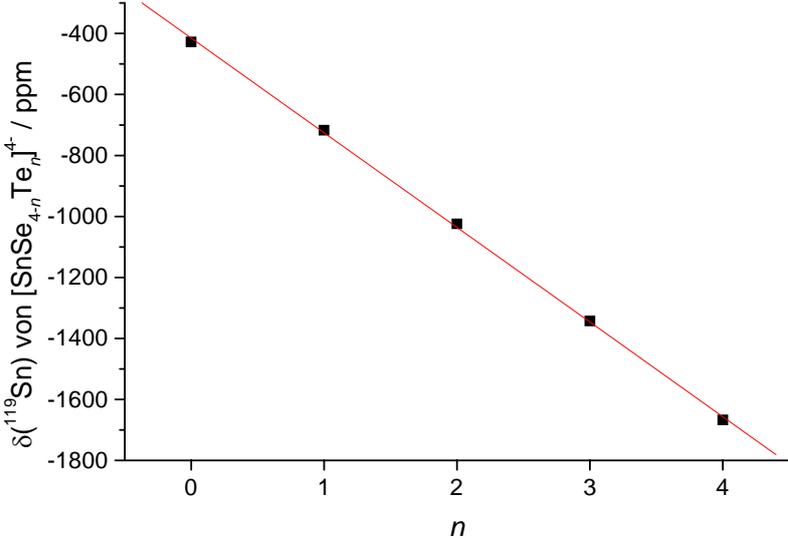
Nach der ursprünglichen Terminologie von Ramsey,^[81] wird für die Kernabschirmung eine Abschirmkonstante σ definiert, die die Addition der diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmkonstanten ist (Gleichung 3.17), wobei σ^d die freie Rotation der Elektronen um den Kern beschreibt und σ^p durch die Einschränkung dieser Rotation durch andere Elektronen und andere Kerne im Molekül definiert ist.

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (3.17)$$

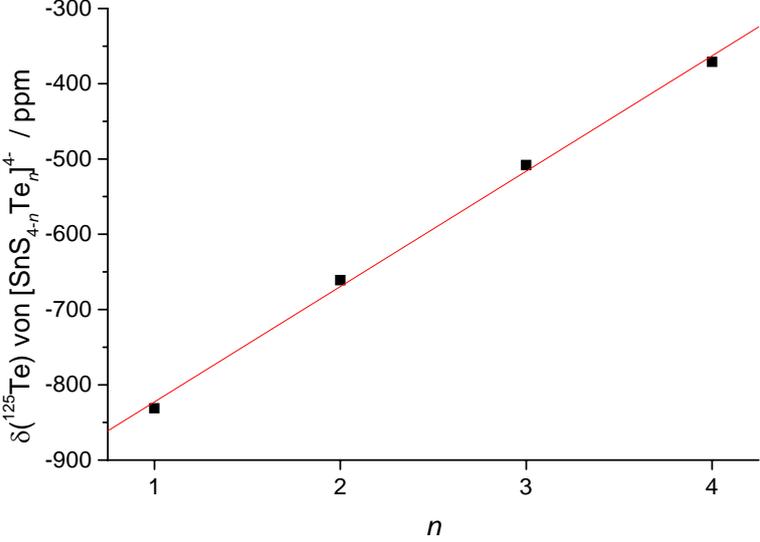
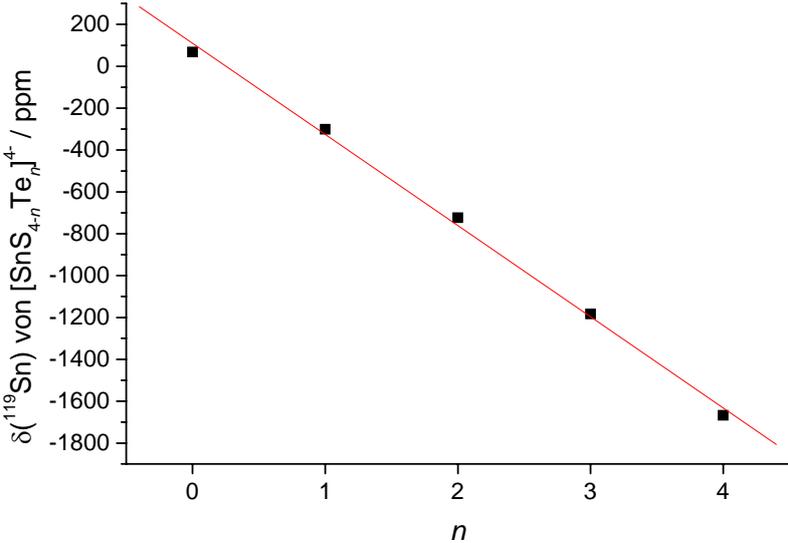
Als genereller Trend wurde in dieser Arbeit gefunden, dass im Bezug auf das zentrale Zinnatom eine Erhöhung der Elektronegativität der Liganden zu einem Abfall der Abschirmung des Zinns führt. In Prinzip könnte das mit einer Veränderung der Elektronendichte am Zinnatom korreliert sein, wobei ein diamagnetischer Beitrag zur Abschirmung geleistet wäre. Allerdings sind die beobachteten Veränderungen, obwohl sie den erwarteten Trend zeigen, für den induktiven Effekt zu groß, sodass in erster Linie die paramagnetische Abschirmkonstante aus der Gleichung 2 für die beobachtete Verschiebung des Zinns verantwortlich ist. Der Trend der chemischen Verschiebungen in den ^{125}Te - und ^{77}Se -Spektren für jede Serie von Anionen zeigt einen kontinuierlichen Anstieg in der Abschirmung, wenn Te durch Se ersetzt wird. Dies steht im Widerspruch zu dem, was auf der Basis von einfachen induktiven Effekten, verursacht die durch variierende Anzahl der Te- und Se-Atomen in der jeweiligen Anionensorte, angenommen werden könnte. Da σ^d und σ^p generell unterschiedliches Vorzeichen haben, erklärt dieser Effekt ebenfalls die Dominanz des paramagnetischen Terms im Trend der chemischen Verschiebung dieser Anionen.

Genau wie in den von Schrobilgen *et al.*^[82] gemessenen *en*-Lösungen von $[\text{SnSe}_{4-n}\text{Te}_n]^{4-}$ ($n = 0 \dots 4$) und $[\text{SnSe}_{3-n}\text{Te}_n]^{2-}$ ($n = 0 \dots 3$) zeigen alle Werte der chemischen Verschiebungen eine nahezu perfekte lineare Abhängigkeit, wenn man sie gegen n aufträgt, wobei n stets die Anzahl der weniger elektronegativen Atome ist (Abbildung 3.80). Die Funktionen der Ausgleichgeraden sind in der Tabelle 3.44 gegeben.

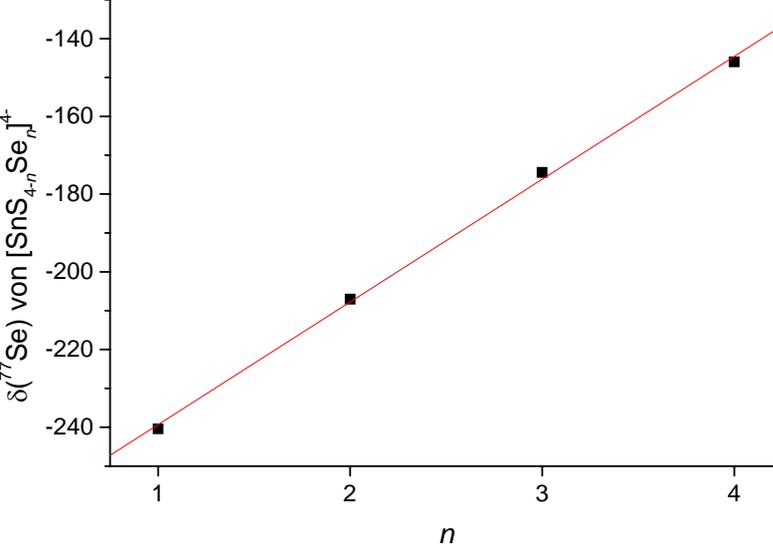
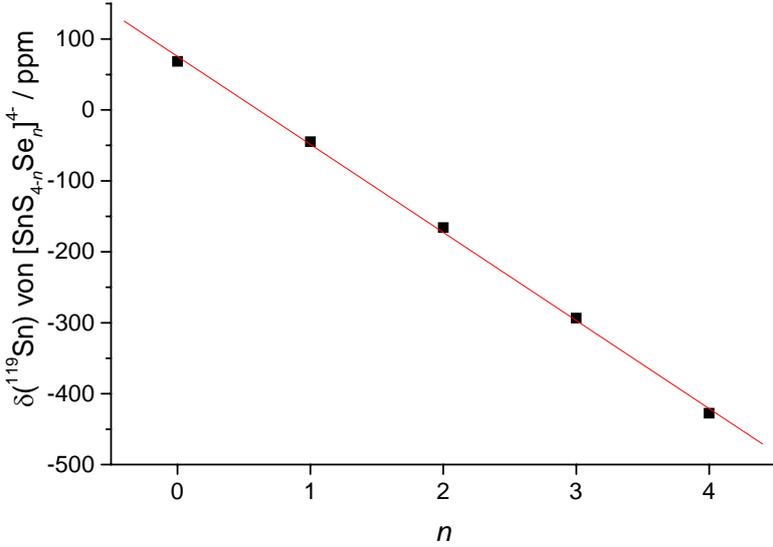
3 Ergebnisse und Diskussion



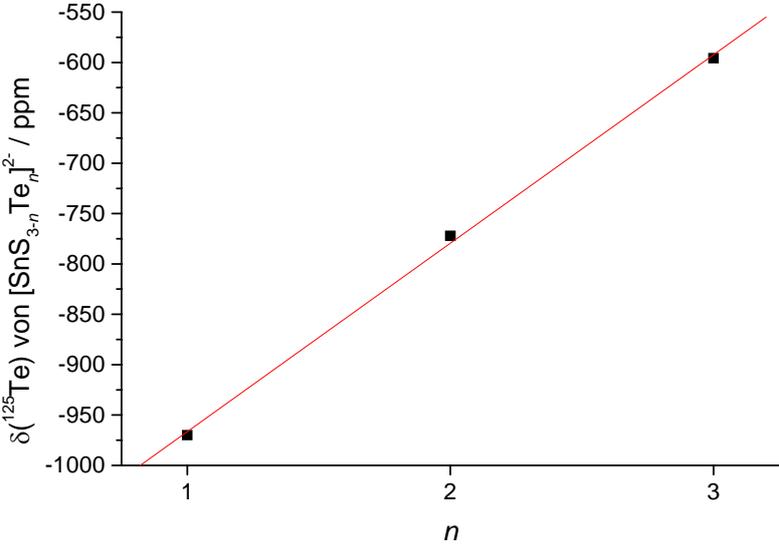
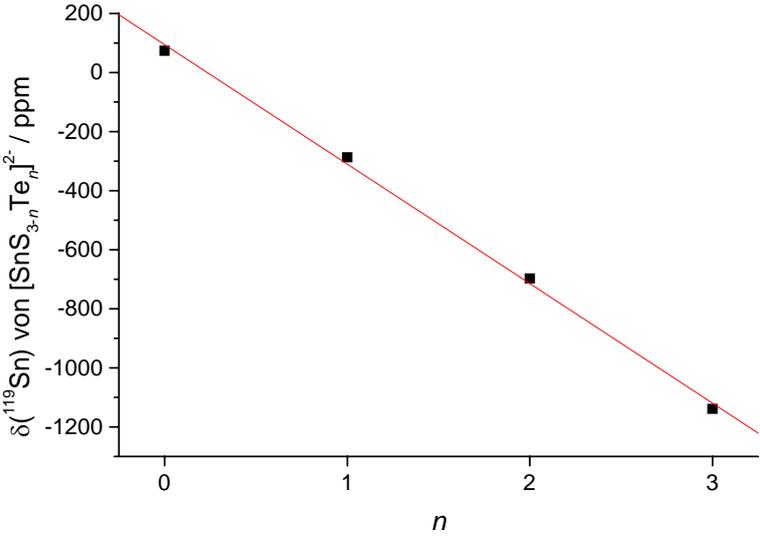
3 Ergebnisse und Diskussion



3 Ergebnisse und Diskussion



3 Ergebnisse und Diskussion



3 Ergebnisse und Diskussion

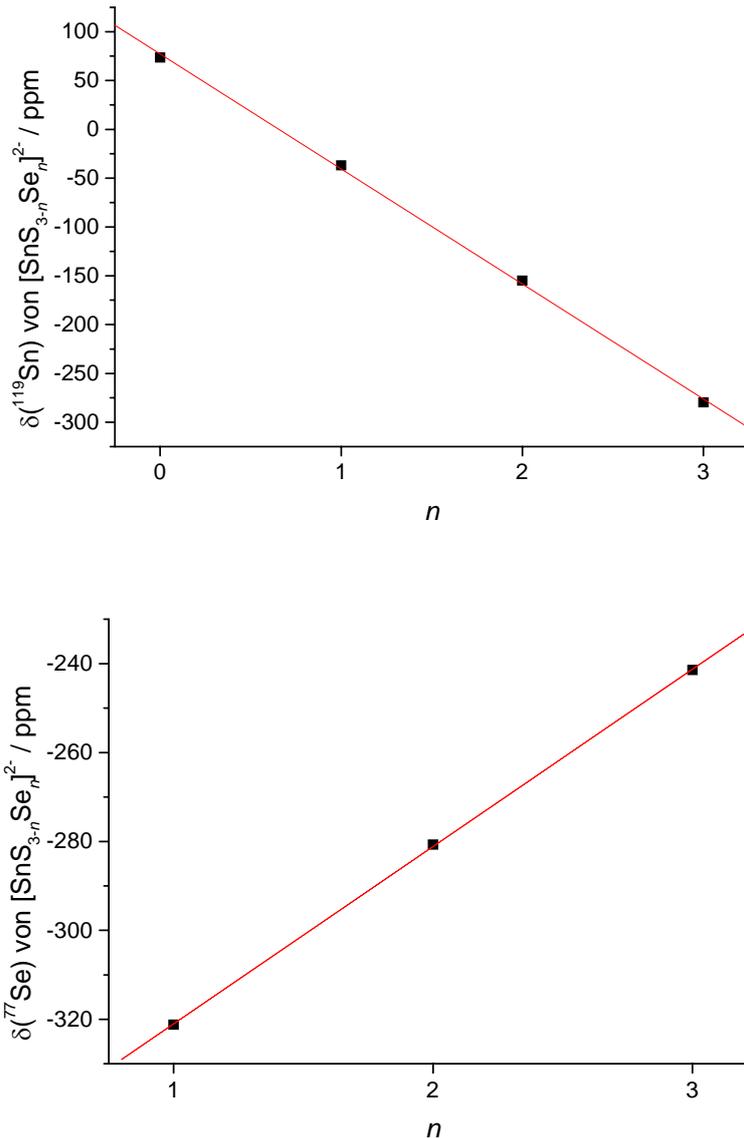


Abbildung 3.80: Abhängigkeit von $\delta^{119}\text{Sn}$, $\delta^{77}\text{Se}$ und $\delta^{125}\text{Te}$ von n . n ist die Anzahl der weniger elektronegativeren Chalkogenatome in ternären *ortho*- ($n = 0 \dots 4$) und *meta*-Chalkogenidostannaten ($n = 0 \dots 3$).

Tabelle 3.44: Lineare Regressionsanalyse der chemischen Verschiebungen als Funktion von n nach der Methode der kleinsten Quadrate. n ist die Anzahl der weniger elektronegativeren Chalkogenatome in ternären *ortho*- ($n = 0 \dots 4$) und *meta*-Chalkogenidostannaten ($n = 0 \dots 3$).

	H_2O	en^*
$[\text{SnSe}_{4-n}\text{Te}_n]^{4-}$	$\delta(^{119}\text{Sn}) = -414.88 - 310.47 \cdot n$	$\delta(^{119}\text{Sn}) = -463.0 - 337.4 \cdot n$
	$\delta(^{77}\text{Se}) = -142.97 + 47.65 \cdot n$	$\delta(^{77}\text{Se}) = -60.6 + 54.0 \cdot n$
	$\delta(^{125}\text{Te}) = -756.01 + 96.65 \cdot n$	$\delta(^{125}\text{Te}) = -595.3 + 99.0 \cdot n$
$[\text{SnSe}_{3-n}\text{Te}_n]^{2-}$		$\delta(^{119}\text{Sn}) = -255.8 - 302.2 \cdot n$
		$\delta(^{77}\text{Se}) = -91.09 + 69.42 \cdot n$

3 Ergebnisse und Diskussion

$$\delta(^{125}\text{Te}) = -743.0 + 119.9 \cdot n$$

$[\text{SnS}_{4-n}\text{Te}_n]^{4-}$	$\delta(^{119}\text{Sn}) = 109.75 - 435.41 \cdot n$ $\delta(^{125}\text{Te}) = -976.25 + 153.36 \cdot n$
$[\text{SnS}_{4-n}\text{Se}_n]^{4-}$	$\delta(^{119}\text{Sn}) = 75.50 - 124.11 \cdot n$ $\delta(^{77}\text{Se}) = -270.94 + 31.59 \cdot n$
$[\text{SnS}_{3-n}\text{Te}_n]^{2-}$	$\delta(^{119}\text{Sn}) = 94.55 - 404.68 \cdot n$ $\delta(^{125}\text{Te}) = -1153.53 + 187.10 \cdot n$
$[\text{SnS}_{3-n}\text{Se}_n]^{2-}$	$\delta(^{119}\text{Sn}) = 77.14 - 117.77 \cdot n$ $\delta(^{77}\text{Se}) = -360.91 + 39.89 \cdot n$

*Daten aus [82]

Die Kopplungskonstanten sind additiv und zeigen beim Austausch der Liganden für alle Serien der Anionen den gleichen Trend. Trägt man Kopplungskonstanten als Funktionen der chemischen Verschiebung auf, so beobachtet man einen linearen Anstieg der Kopplungskonstanten, wenn ein Ligand durch einen elektronegativeren ausgetauscht wird. Die Ausgleichsgeraden wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate gezeichnet (Abbildungen 3.81-3.84).

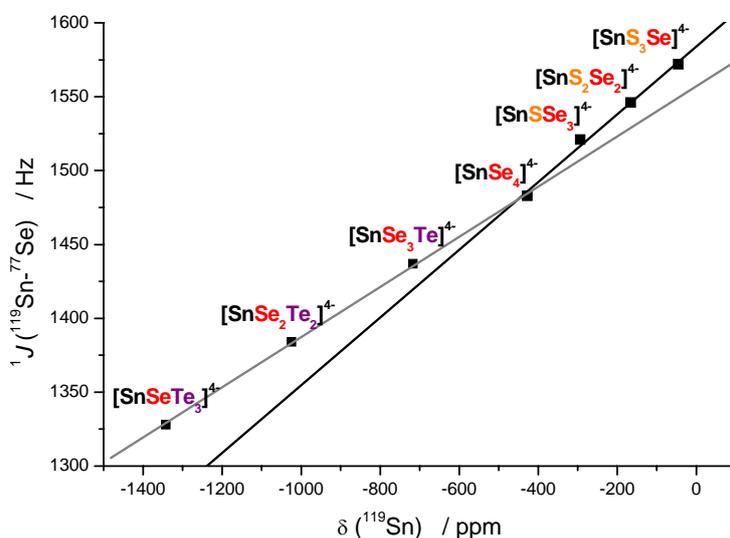


Abbildung 3.81: Abhängigkeit von δ und $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se})$ in $[\text{SnSe}_x\text{E}_{4-x}]^{4-}$; E = S, Te; x = 0...4.

3 Ergebnisse und Diskussion

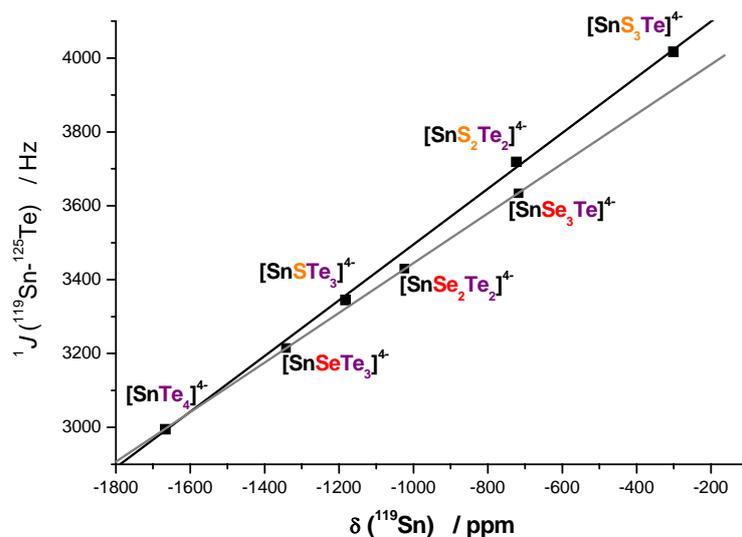


Abbildung 3.82: Abhängigkeit von δ und $^1J(^{119}\text{Sn}-^{125}\text{Te})$ in $[\text{SnTe}_xE_{4-x}]^{4-}$; E = S, Se; x = 0...4.

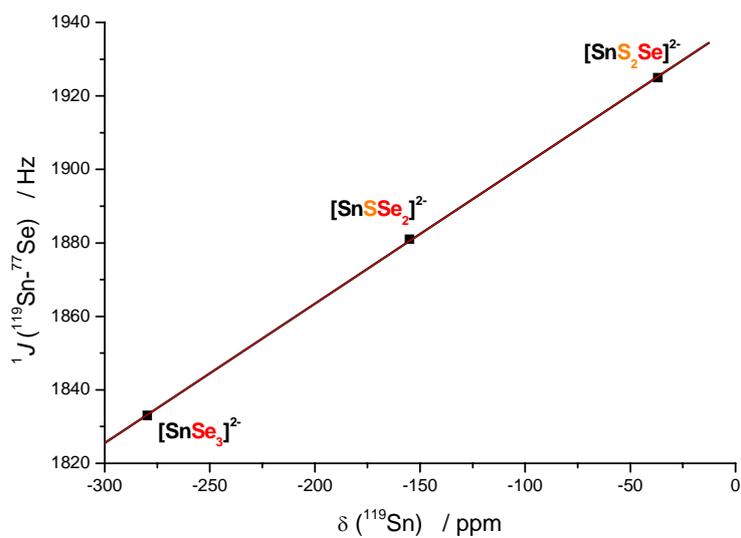


Abbildung 3.83: Abhängigkeit von δ und $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se})$ in $[\text{SnSe}_x\text{S}_{3-x}]^{2-}$, x = 1...3.

3 Ergebnisse und Diskussion

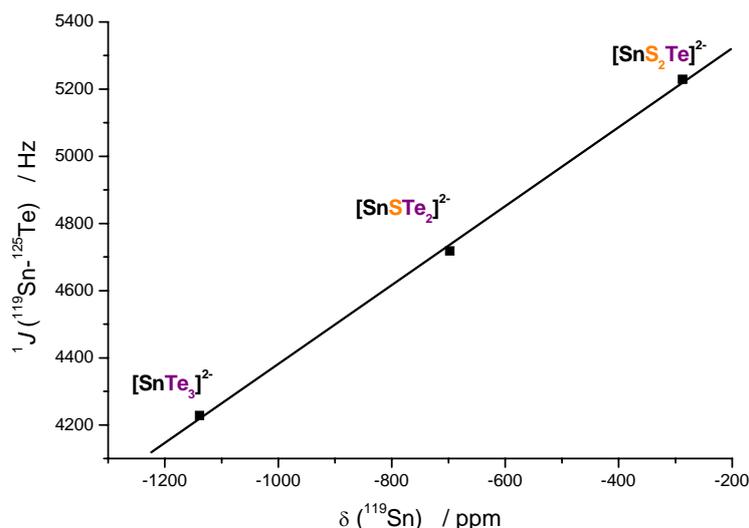


Abbildung 3.84: Abhängigkeit von δ und $^1J(^{119}\text{Sn}-^{125}\text{Te})$ in $[\text{SnTe}_x\text{S}_{3-x}]^{2-}$, $x = 1 \dots 3$.

Bemerkenswert ist, dass sich die Anionen $[\text{SnE}_x\text{E}'_{3-x}]^{2-}$ und $[\text{SnE}_x\text{E}'_{4-x}]^{4-}$ wie ungeladene Teilchen verhalten: mit steigender Elektronegativität der Phosphor-Substituenten in den Verbindungen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{P}=\text{Se}$ wächst beispielsweise die $^1J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$ -Kopplung, die chemische Verschiebung der Selenpeaks wird hochfeldverschoben und chemische Verschiebung der Phosphorsignale dagegen tieffeldverschoben (Tabelle 3.45).

Tabelle 3.45: NMR-Parameter für einige Organophosphorselenide.

Verbindung	$^1J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$	$\delta_{\text{Se}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{P}} / \text{ppm}$
Me_3PSe	-684	-234.9	8.0
Me_2PhPSe	-710	-217.7	15.1
MePh_2PSe	-725	-277.0	22.3
$(\text{MeO})\text{Me}_2\text{PSe}$	-768	-218.6	90.2
$(\text{MeO})\text{Ph}_2\text{PSe}$	-810	-276.3	86.8
$(\text{MeO})_2\text{MePSe}$	-861	-268.9	102.3
$(\text{MeO})_2\text{PhPSe}$	-876	-320.4	97.5
$(\text{MeO})_3\text{PSe}$	-963	-396.1	77.5

Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist in der Rückbindung zu suchen. Quantenmechanische Rechnungen für die Molekülorbitale der $[\text{SnS}_3\text{Se}]^{4-}$ -Anionen bestätigen die Vermutung, dass wegen der kleineren p-Orbitale hauptsächlich Sulfidliganden an der Rückbindung beteiligt sind (Abbildung 3.85). An den Selenidliganden bleibt somit mehr

3 Ergebnisse und Diskussion

Elektronendichte zurück, die den Kern somit besser abschirmt, weshalb das NMR-Signal in den negativeren Bereich verschoben wird.

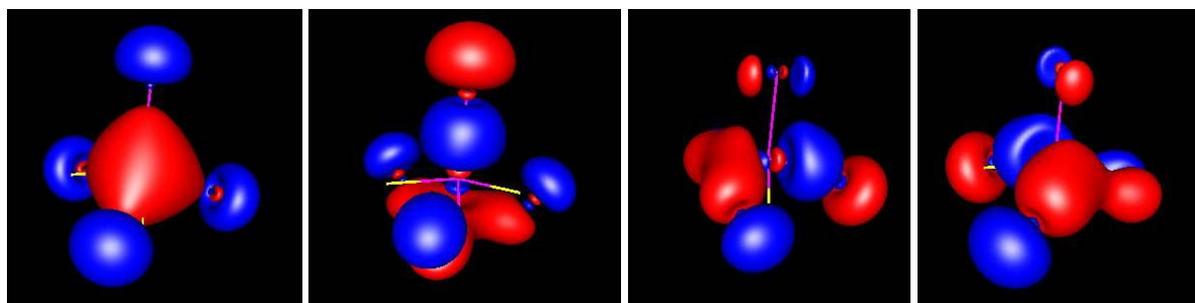


Abbildung 3.85: Berechnete bindende Orbitale von $[\text{SnS}_3\text{Se}]^{4+}$. Selenatome liegen jeweils in der oberen Spitze der Tetraeder.

Bei einem Se-Te-Mischanion beteiligen sich hauptsächlich Selenidliganden an der Rückbindung, da p-Orbitale des Tellurs noch größer sind (Abbildung 3.86). An Selenatomen bleibt somit weniger Elektronendichte zurück, die Kerne werden somit weniger abgeschirmt, weshalb das NMR-Signal in die positive Richtung verschoben wird.

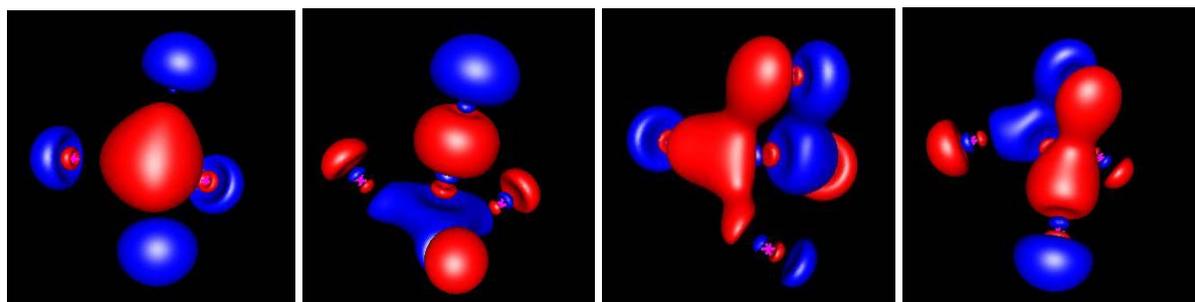


Abbildung 3.86: Berechnete bindende Orbitale von $[\text{SnSeTe}_3]^{4+}$. Selenatome liegen jeweils in der oberen Spitze der Tetraeder.

3.5.9 Lösungsmittelleffekte: Vergleich wässriger und en-Lösungen

Nicht plausibel erscheint die Tatsache, dass bei der Mischung aus **1** und **4** im Unterschied zu der Mischung aus **1** und **7** sowie zu der aus **4** und **7** keine Signale von $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ und $[\text{SnTe}_3]^{2-}$ neben den Signalen für die *ortho*-Anionen beobachtet werden. Dies ist auf die Rolle der Sulfidanionen S^{2-} zurückzuführen, denn offensichtlich ist in wässriger Lösung die Sn–S-Bindung deutlich leichter als Sn–Se- und Sn–Te-Bindungen hydrolysisierbar.

Schrobiglen et al.^[82] beschreiben Extraktionen mit *en* von den Legierungen $\text{KSnTe}_{0.5}\text{Se}_{1.5}$ und $\text{KSnTe}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$. In Lösung wurden ausschließlich Signale für $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{3-x}]^{2-}$, $x = 0 \dots 3$ beobachtet. Offensichtlich liegt das Gleichgewicht in *en* auf Seiten der *meta*-Anionen. (Abb. 3.87).

3 Ergebnisse und Diskussion

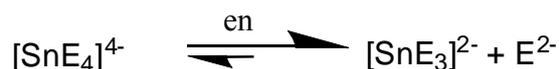


Abbildung 3.87: Gleichgewichtsreaktion in der *en*-Extraktlösung.

Je mehr Telluratome in einem Anion vorhanden sind, desto größer wird der lösungsmittelbedingter Shift (Tabelle 3.46, Abbildung 3.88). Der Betrag der Kopplungskonstanten nimmt mit steigendem Te-Anteil dagegen ab (Tabelle 3.47).

Tabelle 3.88: Vergleich der chemischen Verschiebungen in H₂O und in *en*.^[82]

Anion	¹¹⁹ Sn δ / ppm			¹²⁵ Te δ / ppm			⁷⁷ Se δ / ppm		
	H ₂ O	<i>en</i>	Dif-ferenz	H ₂ O	<i>en</i>	Dif-ferenz	H ₂ O	<i>en</i>	Dif-ferenz
[SnSe ₄] ⁴⁻	-427.7	-476.6	48.9				-142.0	-61.9	-80.1
[SnSe ₃ Te] ⁴⁻	-717.2	-791.9	74.7	-662.0	-499.4	-162.6	-92.2	-5.8	-86.4
[SnSe ₂ Te ₂] ⁴⁻	-1024.3	-1124.8	100.5	-558.9	-395.1	-163.8	-44.6	49.4	-94.0
[SnSeTe ₃] ⁴⁻	-1342.5	-1472.3	129.8	-465.5	-293.4	-172.1	-3.0	99.6	-102.6
[SnTe ₄] ⁴⁻	-1668.8	-1823.6	154.8	-381.6	-203.3	-178.3			

Tabelle 3.47: Vergleich der ¹J-Kopplungskonstanten in H₂O und in *en*.^[82]

Anion	¹ J(¹¹⁹ Sn- ¹²⁵ Te) / Hz			¹ J(¹¹⁹ Sn- ⁷⁷ Se) / Hz		
	H ₂ O	<i>en</i>	Dif-ferenz	H ₂ O	<i>en</i>	Dif-ferenz
[SnSe ₄] ⁴⁻				1483	1463	20
[SnSe ₃ Te] ⁴⁻	3634	3571	63	1437	1402	35
[SnSe ₂ Te ₂] ⁴⁻	3430	3340	90	1384	1341	43
[SnSeTe ₃] ⁴⁻	3215	3119	96	1328	1264	64
[SnTe ₄] ⁴⁻	2997	2851	146			

3 Ergebnisse und Diskussion

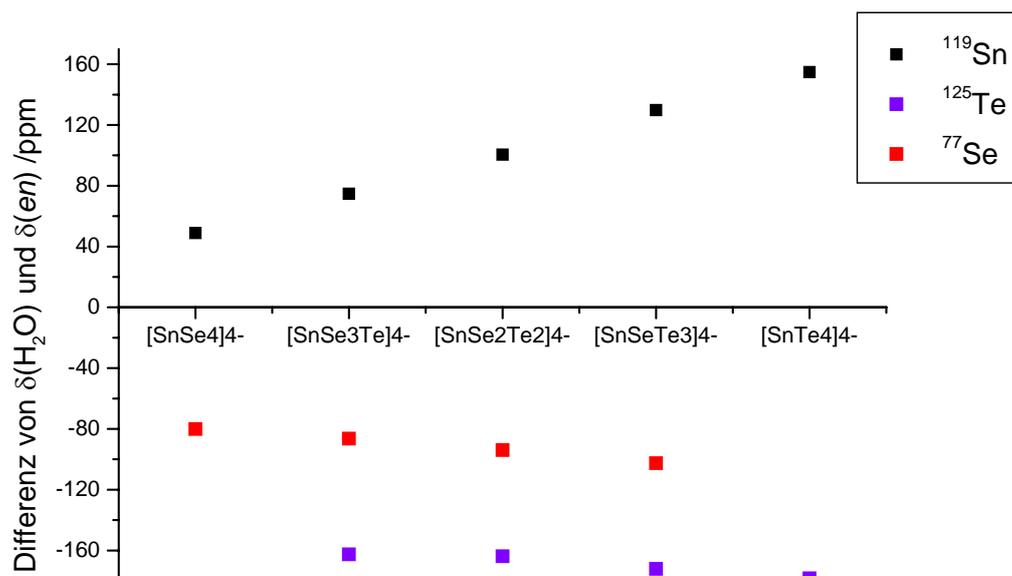
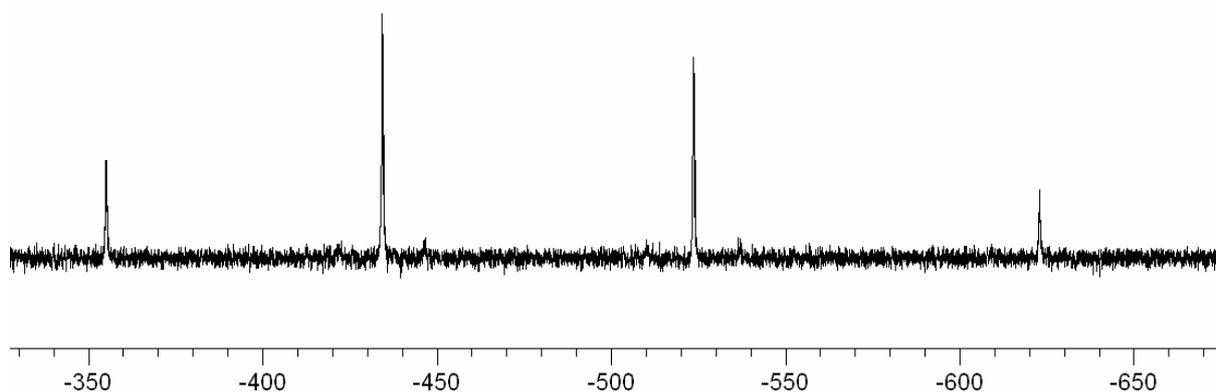


Abbildung 3.88: Differenzen der chemischen Verschiebungen der Anionen $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$, $x = 0 \dots 4$ in wässriger und in *en*-Lösung.

3.5.10 Lösungsmittelleffekte: Vergleich wässriger und methanolischer Lösungen

Einen weiteren interessanten Vergleich bietet die NMR-spektroskopischen Untersuchung der methanolischen Lösung einer 1:1 Mischung der Verbindungen **1** und **4** dar. ^{125}Te -, ^{77}Se - und ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen eine identische Anzahl der Signale, die jedoch von deutlich schwächeren Intensität als bei der wässrigen Lösung sind (Abbildungen 3.89 und 3.90). Dies ist auf die schlechtere Löslichkeit von *ortho*-Chalkogenidostannaten in Methanol zurückzuführen. Es ist jedoch sicher, dass in methanolischen genau wie in wässrigen Lösung fünf verschiedene anionische Spezies durch Chalkogenidaustauschreaktionen entstehen und nebeneinander existieren.



3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 3.89: ^{125}Te -NMR-Spektrum der methanolischen 1:1-Lösung von **1** und **4**. Die Singulets gehören von links nach rechts zu den Anionen $[\text{SnTe}_4]^{4-}$, $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$.

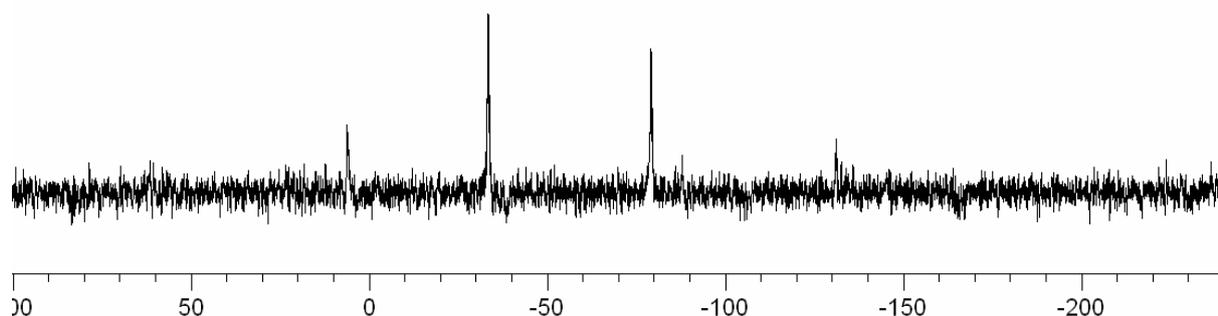


Abbildung 3.90: ^{77}Se -NMR-Spektrum der methanolischen 1:1-Lösung von **1** und **4**. Die Singulets gehören von links nach rechts zu den Anionen $[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$, $[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$, $[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$ und $[\text{SnSe}_4]^{4-}$.

Ähnlich wie in *en*-Lösung beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der Signale sowohl im ^{125}Te - als auch im ^{77}Se -Spektrum der methanolischen Lösung im Vergleich zu wässriger Lösung. Der Effekt ist jedoch deutlich kleiner (Tabelle 3.48), und die Differenz wird entgegen dem Trend in *en*-Lösung mit steigender Anzahl der Te-Atome im Anion kleiner (Abbildung 3.91).

Tabbelle 3.48: Vergleich der chemischen Verschiebungen der $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$, $x = 0 \dots 4$ – Anionen in wässriger und methanolischer Lösung.

Anion	^{125}Te δ in H_2O / ppm	^{125}Te δ in MeOH / ppm	Differenz	^{77}Se δ in H_2O / ppm	^{77}Se δ in MeOH / ppm	Differenz
$[\text{SnTe}_4]^{4-}$	-371	-356.88	-9.21			
$[\text{SnSeTe}_3]^{4-}$	-465.55	-435.7	-11.28	-3.02	6.19	-14.12
$[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]^{4-}$	-558.97	-524.8	-13.17	-44.69	-33.41	-29.85
$[\text{SnSe}_3\text{Te}]^{4-}$	-662.02	-623.88	-14.89	-92.26	-79.09	-34.17
$[\text{SnSe}_4]^{4-}$				-146	-131.11	-38.14

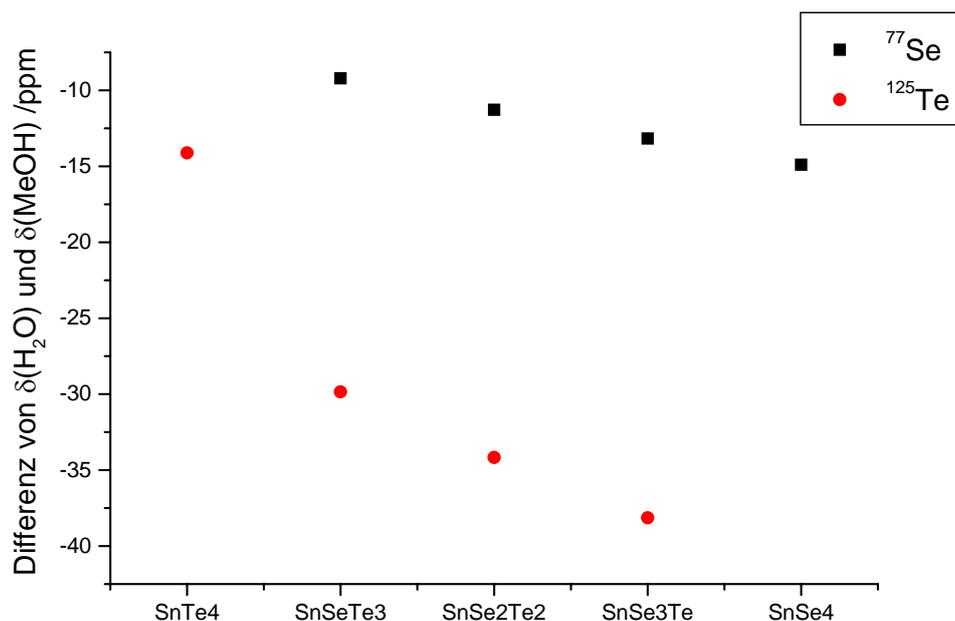
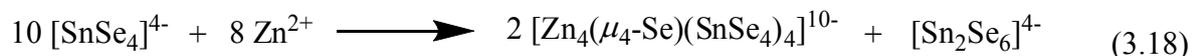


Abbildung 3.91: Differenzen der chemischen Verschiebungen der Anionen $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$, $x = 0 \dots 4$ in wässriger und methanolischer Lösung.

3.5.11 NMR-spektroskopischen Untersuchungen von den Reaktionslösung von **4** mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Gibt man zu einer wässrigen Lösung von **4** eine methanolische $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung hinzu, so entstehen nach der Filtration und Übersichtung mit THF Kristalle von $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{MeOH})_{0.5}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ und $[\text{K}_4(\text{MeOH})_5][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$.^[46] Die beschriebene Reaktionslösung (Gleichung 3.18) wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Man hoffte, auch dort die Existenz der $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-E})(\text{SnE}_4)_4]^{10-}$ -Anionen nachweisen zu können.



Die Abbildungen 3.92 und 3.93 zeigen ^{77}Se - und ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionslösung.

3 Ergebnisse und Diskussion

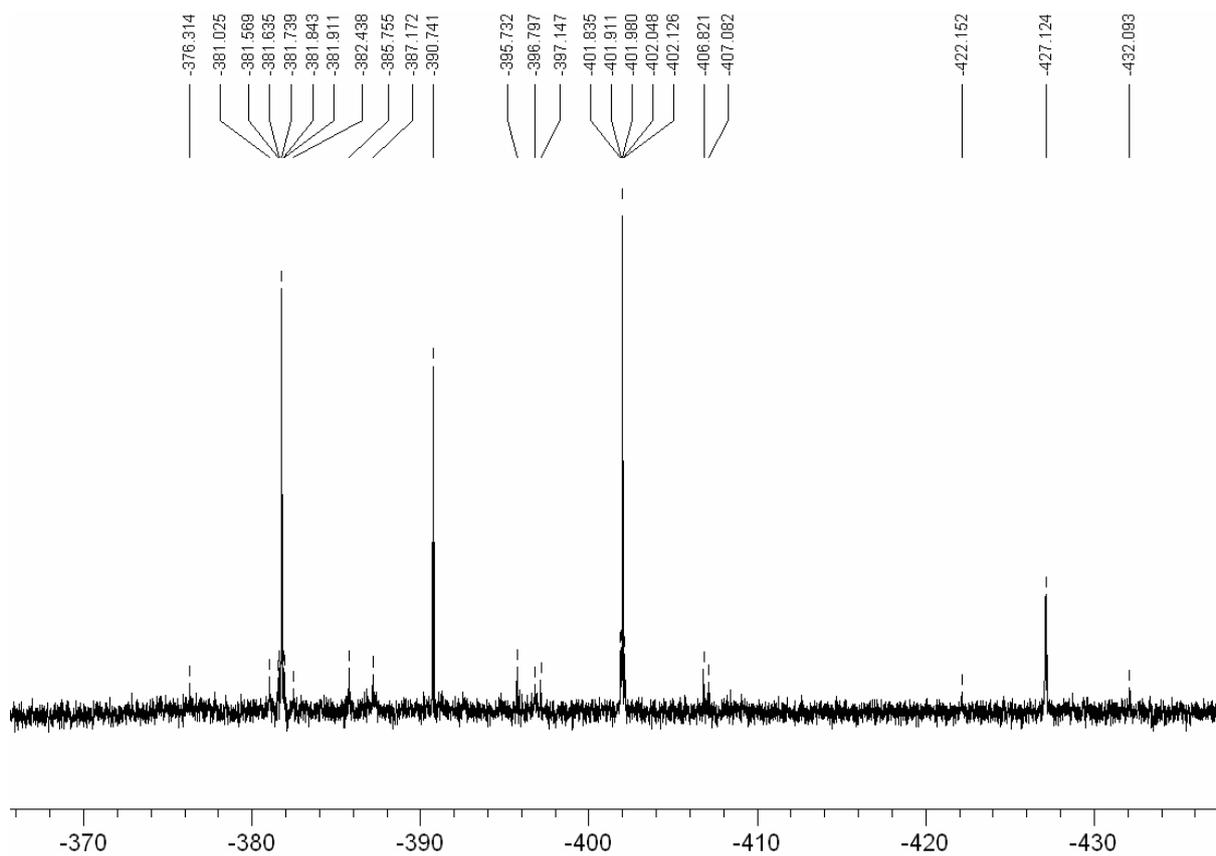


Abbildung 3.92: ^{119}Sn -Spektrum der Reaktionslösung.

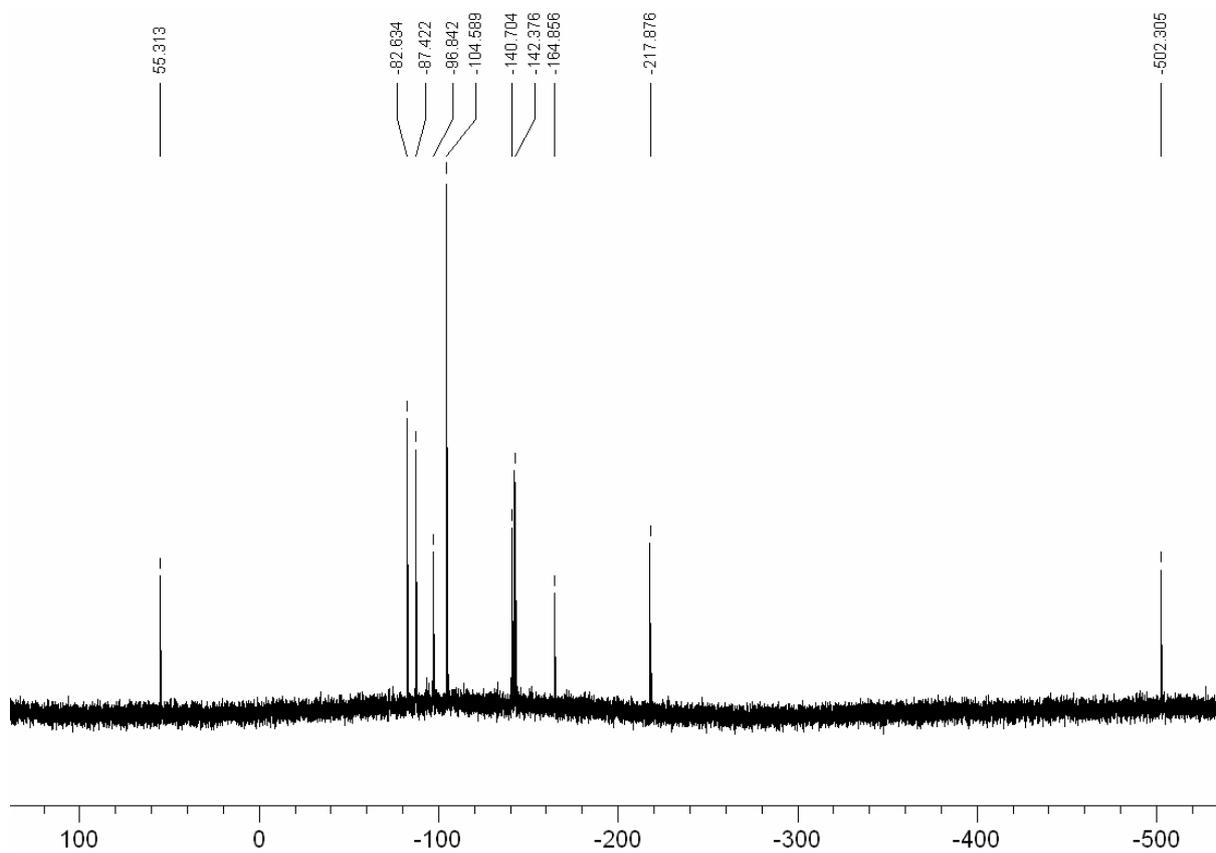


Abbildung 3.93: ^{77}Se -NMR-Spektrum der Reaktionslösung.

3 Ergebnisse und Diskussion

Man beobachtet vier Signale im ^{119}Sn -NMR-Spektrum und zehn Signale im ^{77}Se -NMR-Spektrum. Die beiden Signale bei $\delta = -427.13$ ppm im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se})=1483.43$ Hz) und bei $\delta = -142.4$ ppm im ^{77}Se -Spektrum ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se})=1484.6$ Hz und $^1J(^{117}\text{Sn}-^{77}\text{Se}) = 1414.6$ Hz) gehören zum Eduktanion $[\text{SnSe}_4]^{4-}$. Die Zuordnung der drei neuen Signale im ^{119}Sn -Spektrum und neun neuen Signale im ^{77}Se -NMR-Spektrum gestaltet sich schwierig. Zwei Signale im ^{119}Sn -NMR-Spektrum weisen eine Feinaufspaltung auf (Abbildung 3.94, Tabelle 3.50), die vermutlich auf 2J -Kopplungen beruht. Es sind also zwei größere Aggregate in der Lösung entstanden, die das erwartete P1-Clusteranion $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)]^{10-}$ und das T3-Clusteranion $[\text{Zn}_4\text{Sn}(\mu_3\text{-Se})_4(\text{SnSe}_4)_4]^{10-}$ sein können. Das dritte neue Signal ohne Feinaufspaltung kann vom dimeren Anion $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ stammen (Reaktionsgleichung 3.18). Die neun neuen Signale im ^{77}Se -NMR-Spektrum können ebenfalls den dimeren Anion (2 Signale), P1-Cluster (2 Signale) und T3-Cluster (5 Signale) unter Einnahme, dass das schwächste Signal des einzelnen $\mu_4\text{-Se}$ -Atoms im P1-Clusters nicht sichtbar ist, zugeordnet werden. Die Zuordnung einzelner Signale den jeweiligen Atomen ist wegen fehlender Kopplungen im ^{77}Se -NMR-Spektrum nicht möglich. Die Existenz von Cluster in der Reaktionslösung kann somit immerhin ansatzweise bestätigt werden.

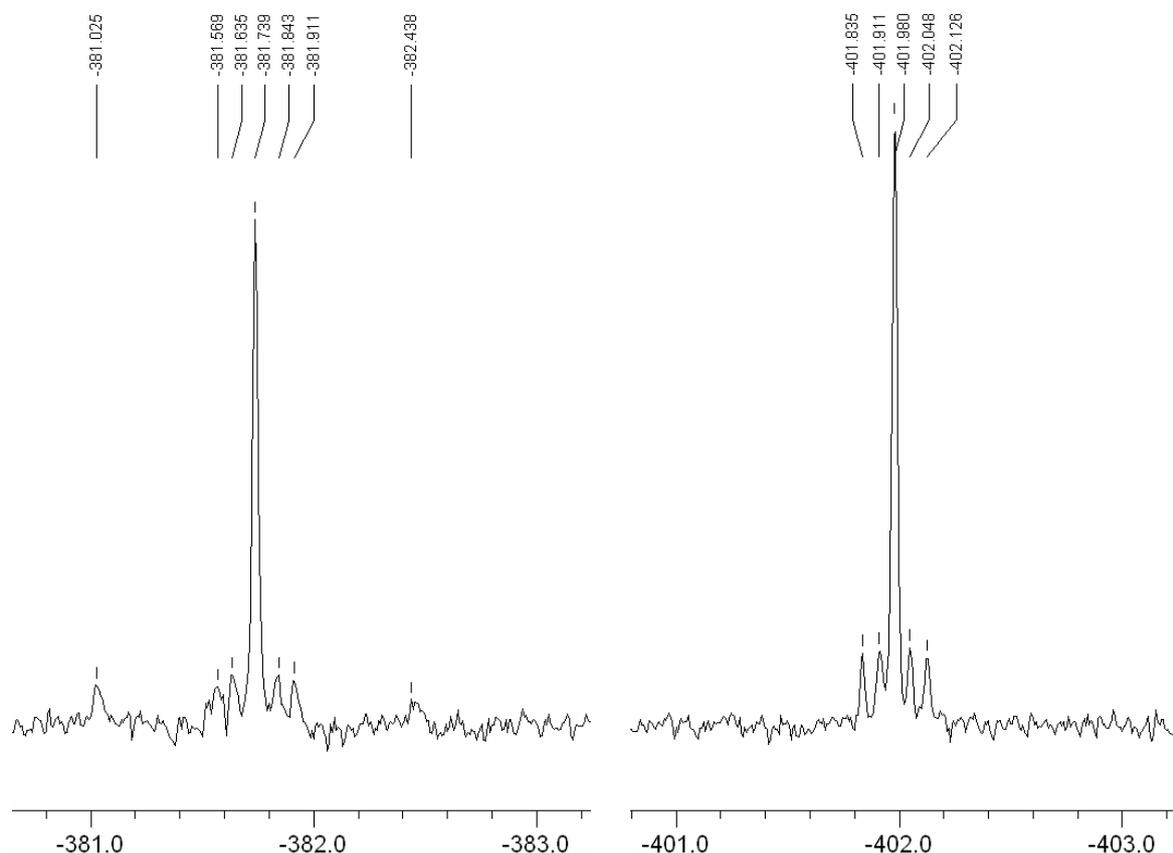


Abbildung 3.94: Feinaufspaltung zweier Peaks im ^{119}Sn -Spektrum.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.49: Signale aus dem ^{77}Se -Spektrum der Reaktionslösung von **4** mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

$\delta^{77}\text{Se} / \text{ppm}$	55.31	-82.63	-87.43	-96.84	-104.6	-140.7	-142.4	-164.9	-217.9	-502.3
-------------------------------------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Tabelle 3.50: Signale aus dem ^{119}Sn -Spektrum der Reaktionslösung von **4** mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

δ / ppm	-381.74	-390.74	-401.98	-427.13
$J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se})$	1621.11	1489.17	1535.06	
/ Hz	213.39		1443.27	1483.43
	50.48		43.02	
	32.12		19.5	

3.6 UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen

Die opto-elektronischen Eigenschaften der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen, die formal als Derivate der Zinnchalkogenide oder der Mischung aus Zinnchalkogeniden und Übergangsmetallchalkogeniden angesehen werden können, sind ein wichtiger Gegenstand der Untersuchungen. Wegen der Bedeutung dieser Salze hinsichtlich einer Anwendung als *opto*-elektronische Funktionsstoffe wurden Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen in Nujol verrieben und das optische Absorptionsverhalten der so entstandenen Suspensionen untersucht.

3.6.1 Einfluss von E, A⁺(EA²⁺) und Lösungsmittel

Das Absorptionsverhalten korreliert mit der sichtbaren Farbe der *ortho*-Chalkogenidostannatverbindungen **1-14**: alle Hydrate der *ortho*-Telluridostannate sind tiefrot, die der *ortho*-Selenidostannate gelb und die der *ortho*-Sulfidostannate farblos. Die Verkleinerung der gemessenen optischen Anregungsenergie E_g , d.h. des kleinsten Abstands besetzter und unbesetzter Zustände beim ersten Anstieg der Absorption, von S über Se nach Te steht im guten Einklang mit dem zunehmend metallischem Charakter der Elemente innerhalb der 6. Hauptgruppe, so dass man von einem zunehmenden Halbleitercharakter von den *ortho*-Thiostannat- über die *ortho*-Selenidostannat- zu den *ortho*-Telluridostannatverbindungen ausgehen kann (Abbildung 3.59).

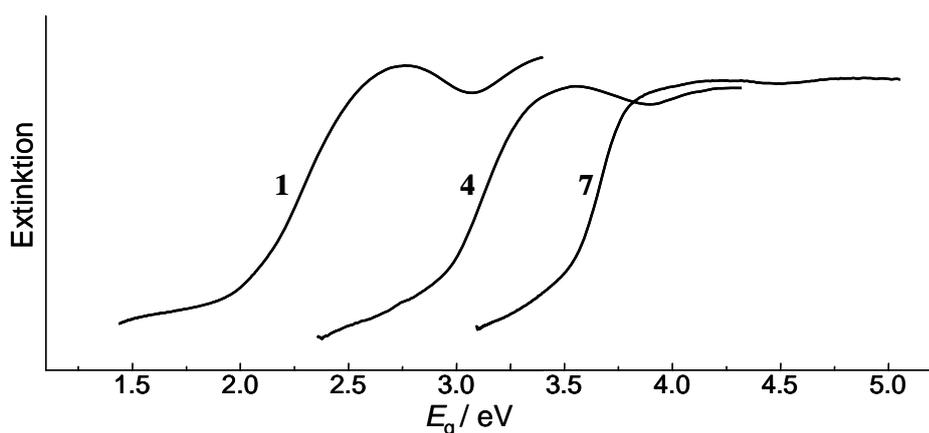


Abbildung 3.59: UV-Vis-Spektren der *ortho*-Chalkogenidostannatverbindungen am Beispiel der Kaliumsalze **1**, **4** und **7** (E_g ist die elektronische Anregungsenergie). Die maximale optische Absorption ist entsprechend 2.1 eV, 2.75 eV und 3.43 eV.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Art des Chalkogenatoms in *ortho*-Chalkogenidostannatverbindungen ist dominant, aber nicht ausschließlich für den Wert der optischen Anregungsenergie verantwortlich. Weitere Faktoren sind die Art des Kations und Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in den Verbindungen, was verschiedene Packungen der Chromophore $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ in den Kristallen zur Folge hat. Die unterschiedlichen Spektren von **1-3**, **22**, **14** (Abbildung 3.60) zeigen, dass die Erklärung der optischen Absorption ausschließlich durch Betrachtung der getrennten $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Chromophore ungenügend ist. Ein reiner intra-anionischer Charge-Transfer-Mechanismus, (vom hauptsächlich Te-5*p*-basierten HOMO zum hauptsächlich Sn-5*p*-basierten LUMO) wird damit eindeutig widerlegt. Man kann davon ausgehen, dass hier ein Übergang vom molekularen Bild zu einer Bänderbetrachtung nötig wird. Entsprechende festkörpertheoretische Untersuchungen stehen jedoch noch an.

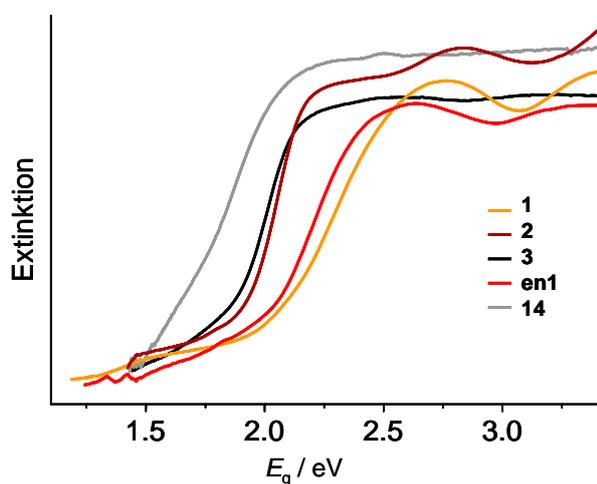


Abbildung 3.60: UV-Vis-Spektren der Verbindungen **1-3**, **22**, und **14**, gemessen von Suspensionen der Einkristalle in Nujol.

Der Vergleich der UV-Vis-Spektren der ternären Hydrate **1-3** und des quaternären Salzes **14**, zeigt dass die Art des Kations in der Tat den Wert von E_g bestimmt, gegeben durch den Anfang der Absorption. Der größte E_g -Wert unter den Hydraten der $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Salze wurde für das K-Salz **1** beobachtet ($E_g = 2.1$ eV), während er für **2** und **3** etwa bei $E_g \approx 1.9$ eV liegt (bei der Cs^+ -Verbindung geringfügig rotverschoben). Dies steht im guten Einklang mit der Farbe der Kristalle (**2** und **3** dunkelrot, **1** rötlich-schwarz). Der Kationenaustausch von **2** nach **14** verursacht eine weitere Verringerung von E_g . Die signifikant rotverschobene Absorption des $\text{Rb}^+/\text{Ba}^{2+}$ -Salzes ($E_g \approx 1.6$ eV) zeigt dass die elektronische Anregungsenergie durch die Aufweitung der Packung der $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ -Einheiten in diesem Falle im Unterschied zu weiteren Vergleichen *nicht* reduziert wird.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die E_g -Werte der H_2O/en -Solvate **4-6** sowie die Kurvenverläufe sind den der Hydrate **1-3** sehr ähnlich, sind jedoch geringfügig rotverschoben, was wiederum der Erwartung der größeren Bandlücke wegen größerer Sn...Sn-Abstände widerspricht. Somit führt weder die mehr "verdünnte" Situation in **14** noch größere Anzahl der Solvensmoleküle in **2, 3** und **22** im Vergleich zu **1** zu größeren E_g -Werten.

Es ist nicht trivial die Rolle der Kationen im Charge-Transfer-Prozess zu verstehen. Das einfachste Modell von lokalem Charge-Transfer von $[SnTe_4]^{4-}$ (Te-5p, HOMO) zu A^+ (A-ns, LUMO) scheidet auf den ersten Blick da die Ionisierungsenergien von K^+ (-5.8 eV) über Rb^+ (-5.7 eV) zu Cs^+ (-5.3 eV) geringfügig ansteigen. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Lösungsmittelmoleküle, die die Anionen über Te...H-O-H...Te (oder Te...H-N-H...Te und Te...H-N(CH₂)₂N-H...Te) verlinken ebenfalls beteiligt sind. Um die elektronische Wechselwirkung von Kationen, Anionen und neutralen Komponenten zu verstehen, sind Analysen der Bandstruktur vonnöten, die im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht angestellt wurden.

3.6.2 Einfluss des (unterschiedlichen) Einbaus von M^{2+}

Abbildung 3.61 zeigt die UV-Vis-Spektren der einkristallinen Verbindungen **47, 35, 15** und **16**

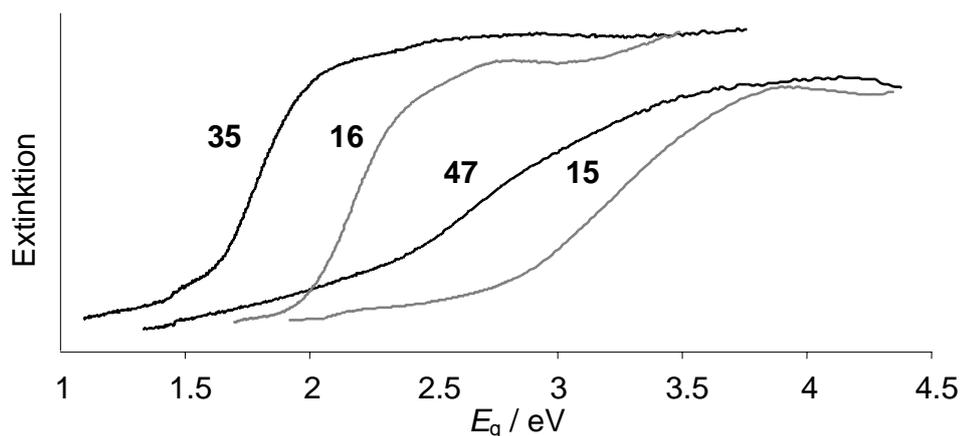


Abbildung 3.61: UV-Vis-Spektren der Verbindungen **47, 35, 15** und **16**, gemessen von Suspensionen der Einkristalle in Nujol.

Wie erwartet und im Einklang mit der Farbe der Kristalle, liegt der Wert niedrigster Anregungsenergien E_g der Telluridverbindungen **16** (2.0 eV) und **35** (1.6 eV) unter dem der

3 Ergebnisse und Diskussion

Selenidverbindungen **15** (2.8 eV) und **47** (2.3 eV). Während die Entstehung der Verbindung **47** mit dem ternären Mn/Sn/Se-Selenidometallatanion zu einer Rotverschiebung um 0.5 eV führt, führt die Ausbildung des $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ -haltigen Tellurometallats **35** zu einer geringfügig kleineren Rotverschiebung um 0.4 eV. Es ist bemerkenswert, dass die Verschiebung der E_g -Werte beim Übergang von den ternären Chalkogenidostannatsalzen zu den Übergangsmetallverbindungen für **16** → **35** und **15** → **47** ähnlich ist, obwohl die Mn-Atome vollkommen verschiedene koordinative Umgebungen haben und obwohl die Annäherung der Sn/Te-Chromophore in **35** (nächste inter-anionische Te...Te-Abstände 463.2-484.2 pm) in Bezug auf **16** (nächste inter-anionische Te...Te-Abstände 541.5-551.3 pm) kleiner (60...90 pm) als die in **47** beobachtete Annäherung der Mn/Sn/Se-Chromophore (nächste inter-anionische Se...Se-Abstände 369.1-439.0 pm) im Vergleich zu Sn/Se-Einheiten in **15** (nächste inter-anionische Se...Se-Abstände 512.6-525.6 pm) ist (70...160 pm). Dieser Effekt ließe eine stärkere Rotverschiebung bei den Selenidometallaten erwarten, wird jedoch von der Tatsache kompensiert, dass **35** keine "verdünnernde" Alkalimetallionen mehr enthält, die außer den Abständen zwischen den Chromophoren nicht die optische Absorptionsenergie beeinträchtigen, dafür aber ausschließlich Einheiten, die vom sichtbaren Licht angeregt werden.

Ein Vergleich zu den E_g -Werten verwandter Verbindungen $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2]$ (2.2 eV),^[29] **32** (1.9 eV) und $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ (1.2 eV)^[74] korreliert gut mit den beobachteten Absorptionsenergien. Im guten Einklang mit der sehr dunklen, rötlich-schwarzen Farbe der Kristalle von **27** ist der E_g -Wert mit 1.4 eV klein. Es ist bemerkenswert, dass trotz der Tatsache, dass der kürzeste inter-anionische Te...Te-Abstand (572.0 pm) deutlich größer als der in **35** (463.2 pm) ist, der entsprechende E_g -Wert von **35** größer ist (1.6 eV). Um elektronische Wechselwirkung von den sperrigen, schwachkoordinierenden PPh_4^+ -Kationen, K^+ -Kationen, $[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{4-}$ -Anionen und Wassermolekülen in **35** zu verstehen wäre es nötig eine Band-Strukturanalyse durchzuführen.

3.6.3 Einfluss unterschiedlicher Clustertypen

Um herauszufinden, wie sich unterschiedliche der Zn/Sn/Se-Anionen auf die optische Anregungsenergie verwandter Verbindungen auswirken, wurden die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **C11** und **C12** aufgenommen (Abbildung 3.62).

3 Ergebnisse und Diskussion

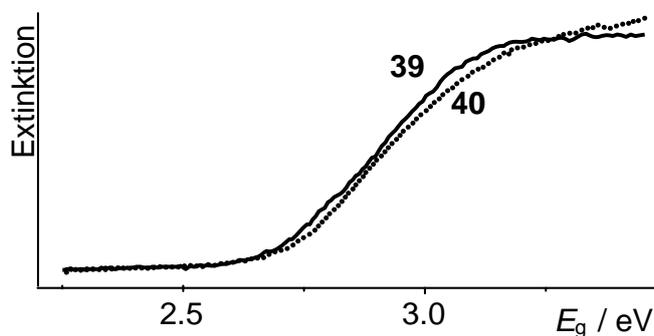


Abbildung 3.62: UV-Vis-Spektren der Verbindungen **39** und **40** gemessen von Suspensionen der Einkristalle in Nujol.

Die optischen Absorptionsenergien sind innerhalb der Fehlergrenzen der Methode identisch. Dies steht im guten Einklang mit der identischen, hellgelben Farbe der Kristalle. Das Plateau der maximalen Absorption wird für **39** bei 3.10 eV (400 nm) und für **40** bei 3.15 eV (394 nm) erreicht. Der Anstieg der elektronischen Anregungsenergie E_g für den Charge-Transfer-Prozess liegt bei 2.68 eV für **39** und 2.71 eV für **40**. Man könnte vermuten, dass das größere Clusteranion eine kleinere Absorptionsenergie zeigen würde. Offenbar gleicht die etwas stärker "verdünnte" Situation in wasserreicheren Kristallen von **40** (Mittelwert der acht nächsten Inter-Cluster-Anstände Zentrum...Zentrum 13.15 Å) im Vergleich zu **39** (Mittelwert der acht nächsten Inter-Cluster-Anstände μ_4 -Se... μ_4 -Se 13.08 Å) aus.

3.6.4 Einfluss verschiedener M und E in multinären Chalkogenidometallaten

Die UV-Vis-Spektren der Serie **41**, **42**, **44** und **46** wurden den UV-Vis-Spektren der verwandten Serie der Selenide $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{MeOH})_{0.5}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Hg}$).^[20, 46] gegenübergestellt. Man beobachtet eine inkrementelle Rotverschiebung beim Übergang von $\text{M} = \text{Zn}$ über Cd und Mn zu Hg für *beide* Serien mit $\Delta E_g = 0.05 - 0.1$ eV (Abbildung 3.63)

3 Ergebnisse und Diskussion

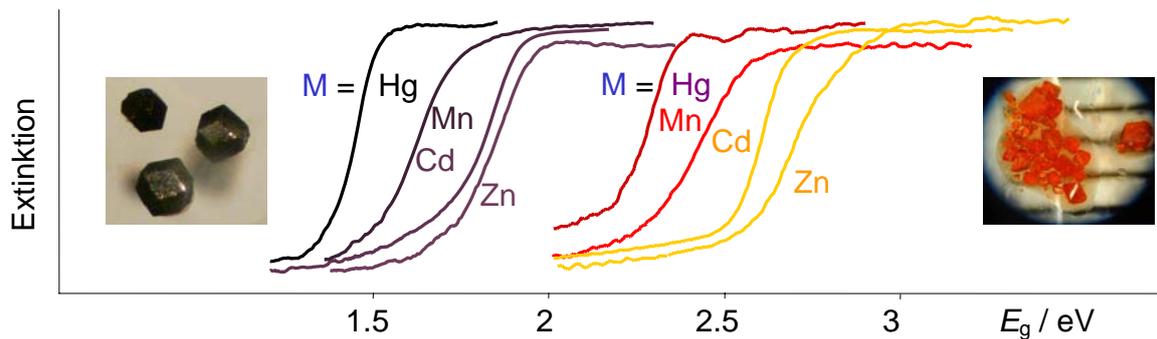


Abbildung 3.63: Festphasen-UV-Vis-Spektren der Verbindungen mit ternären Anionen $[\text{M}_4(\mu_4\text{-E})(\text{SnE}_4)_4]^{10-}$, gemessen von Suspensionen der Einkristalle von **41**, **42**, **44** und **46** (linke Seite) und verwandten Selenide $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{MeOH})_{0.5}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Hg}$) (rechte Seite) in Nujol. Elektronischen Anregungsenergien E_g in eV sind für gegebenes M: E = Se: 2.57 (Zn), 2.53 (Cd), 2.27 (Mn), 2.12 (Hg); E = Te: 1.73 (Zn), 1.68 (Cd), 1.50 (Mn), 1.39 (Hg). Die Photos zeigen Kristalle der Mn-Verbindungen mit E = Te (links) und E = Se (rechts).

Zusätzlich wird festgestellt, dass eine formale Substitution von Se durch Te in den Anionen eine signifikante Rotverschiebung mit $\Delta E_g = 0.7 - 0.9$ eV für ein gegebenes M zur Folge hat.

Die Werte der Energien von der maximalen Absorption beider Serien stehen im guten Einklang mit der Farbe der Kristalle. Es ist auffällig, dass die E_g der 3-d⁵-Mn-Verbindungen zwischen den E_g -Werten der 4-d¹⁰- und der 5-d¹⁰-Verbindungen liegen, was auf einen anderen Charge-Transfer-Mechanismus bei den Mn-Verbindungen zurückzuführen ist. Laut DFT-Berechnungen^[75] sind verschiedene Typen von Charge-Transfer-Prozessen signifikant: nur $[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-E})(\text{SnE}_4)_4]^{10-}$ -Anionen (E = Se, Te) zeigen einen signifikanten Beitrag an Atomorbitalen des Übergangsmetalls zum HOMO, was einen Metall-Metall- oder Metall-Ligand-Charge-Transfer-Prozess ermöglicht, während die elektronische Anregung in den d¹⁰-Verbindungen ohne Mitwirkung der MOs mit Übergangsmetallbeteiligung, die deutlich niedrigere Energien als das HOMO haben, stattfindet. Dies entspricht gewöhnlichen Ligand-Metall-Charge-Transfer-Prozessen.

Die optischen Bandlücken in **41**, **42**, **44** und **46** sind nur ein wenig größer als die in ausgedehntem $\text{Pt}_x\text{Sn}_y\text{Te}_z$ -Netzwerken (z.B. $\text{CTEA}[\text{Pt}_{0.5}\text{SnTe}_{3.5}]$, $E_g = 0.75$),^[76] was auf eine vergleichbare Halbleiter-Situation deutet.

Wie bei den Salzen diskreter ternärer Anionen hat eine formale Substitution von Se ($E_g = 2.20$ eV für $[\text{K}_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3]\cdot\text{MeOH}$ ^[46], 2.36 eV für $\text{K}_3\text{Rb}_3[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3]$ ^[70] und 2.33 für $\text{K}_6[\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3]$ ^[69]) für durch Te ($E_g = 1.61$ in **53**) in den offenen Netzwerkstrukturen eine signifikante Rotverschiebung der niedrigste elektronische Anregungsenergie zur Folge.

3 Ergebnisse und Diskussion

Da Verbindung **48** das einzige Beispiel für ein Salz mit den, durch das Gegenionenaggregat aus Cs^+ -Kationen und H_2O -Molekülen stabilisierten, P1-Clusteranionen, kann ein Vergleich nur mit verwandten solvensfreien Salzen erfolgen. Für die Verbindung $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]$ ist E_g erwartungsgemäß kleiner ($E_g = 2.25 \text{ eV}$) als für die wasserhaltige Verbindung **48** (2.73 eV), der E_g -Wert von $\text{Cs}_{10}\text{Cd}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}$ ist mit 3.16 eV dagegen deutlich größer ^[63]. Das bedeutet, dass die Art des Übergangsmetalls sich stärker als das Vorhandensein der Solvensmoleküle auf den E_g -Wert auswirkt.

In der Reihe **41** – $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{MeOH})_{0.5}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ – **48** fällt ΔE_g von 0.77 eV zwischen den ersten beiden auf 0.46 eV zwischen den letzten beiden Verbindungen. Die Ursache dafür liegt erneut nicht nur in einer nur geringfügig kleineren Anzahl der Lösungsmittelmoleküle sondern auch in noch nicht geklärter Rolle der Alkalimetallkationen im Charge-Transfer-Prozess (s.o.).

Die E_g -Werte von **49** (1.85 eV) und **50** (1.93 eV) liegen erwartungsgemäß zwischen den Werten der Tellurido- und Selenidometallaten (Abbildung 3.64).

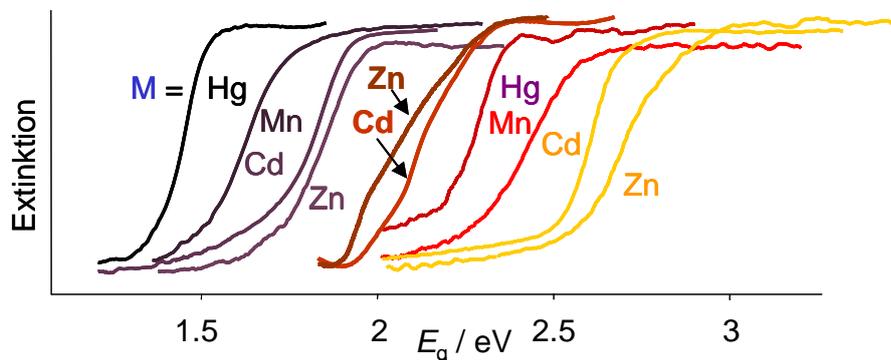


Abbildung 3.64: Festphasen-UV-Vis-Spektren der Verbindungen mit quaternären Anionen $[\text{M}_4\text{Sn}_4\text{Se}_n\text{Te}_{17-n}]^{10-}$ **49** und **50** (mit Pfeilen markiert) im Vergleich zu den Serien der reinen Selenidometallate $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{MeOH})_{0.5}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$, ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Hg}$) (rechte Seite) und Telluridometallate $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Hg}$) (linke Seite).

Nach der erfolgreicher Synthese weiterer multinärer Verbindungen dieser Art,^[77] gewann man die Erkenntnis, dass das Se/Te- sowie S/Se-Verhältnis im quaternären Chalkogenidometallatanion und somit auch der E_g -Wert der Salze durch den Verhältnis der bei der Synthese eingesetzten *ortho*-Chalkogenidostannate gut regelbar ist.

Es sind vielfältige Einfluss- und Einstellgrößen für die Feineinstellung des gewünschten E_g -Wertes vorhanden, die jedoch bis jetzt nicht alle im Detail verstanden sind. Das bedeutet zugleich

3 Ergebnisse und Diskussion

"Fluch" und "Chance" für die zahlreiche mögliche Anwendungen in der Katalyse, wie beispielsweise in der von *Feng et al.* entwickelten photokatalytischen (Vis-Bereich) Wasserstoffgewinnung aus Wasser mit Hilfe der Chalcogenide mit offener Netzwerkstruktur.^[78] Zur Aufklärung der komplizierten Zusammenhänge sind Analysen der Bandstruktur vonnöten.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Abschnitte: Der erste befasst sich mit der Synthese, strukturellen Charakterisierung und dem Reaktionsverhalten neuer *ortho*-Chalkogenidostannatsalze. Im zweiten Teil wird das Reaktionsverhalten dieser Salze gegenüber Hauptgruppenelementkationen, sterisch anspruchsvollen Kationen, verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Der dritte Abschnitt befasst sich mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung multinärer Chalkogenidometallate. Im vierten Teil wird die Charakterisierung der neu entstandenen Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroskopie beschrieben.

Das Produktspektrum der Reaktionen von Chalkogenidotetrelaten mit Übergangsmetallverbindungen hängt stark von der Natur des eingesetzten Salzes ab. In diesem Zusammenhang wurden bekannte Synthesemethoden verbessert und neue entwickelt, sodass es gelungen ist, *ortho*-Chalkogenidostannatsalze $[A_4/(EA)_2]Solv_m[SnE_4]$ ($A = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $EA = Sr^{2+}, Ba^{2+}$; $Solv = H_2O, en$; $E = S, Se, Te$) mit nahezu allen möglichen Kombinationen von A bzw. EA und E effizient zu synthetisieren (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Anzahl der Wassermoleküle oder *en*-Moleküle pro Formeleinheit in Hydraten, oder *en*-Solvaten von *ortho*-Chalkogenidostannatsalzen (gelb: bekannte Hydrate, blau: neu synthetisierte Hydrate, grün: neu synthetisierte *en*-Solvate).

	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Rb ⁺ +Ba ²⁺
[SnS ₄] ⁴⁻	14	4	4	3		11	
[SnSe ₄] ⁴⁻	16	4	4	3	12	5	
[SnTe ₄] ⁴⁻	4	0.5	2	2	14		11

Mit der gewonnen Ansammlung von *ortho*-Chalkogenidostannatsalzen und unter Anwendung der von *Dehnen et al.* entwickelten Methode, Salze ternärer Anionen der Elementkombination Übergangsmetall/Tetrel/Chalkogen aus protischen Lösungsmitteln ROH (R = H, Me) unter Normalbedingungen zu gewinnen, gelang es, eine Vielzahl dieser Clusteranionen erhaltender Verbindungen herzustellen. Dabei konnte auch die Rolle der verschiedenen Gegenionen bei der Entstehung verschiedener Strukturtypen solcher Anionen (Abbildung 7.1) weitgehend erklärt werden.

4 Zusammenfassung

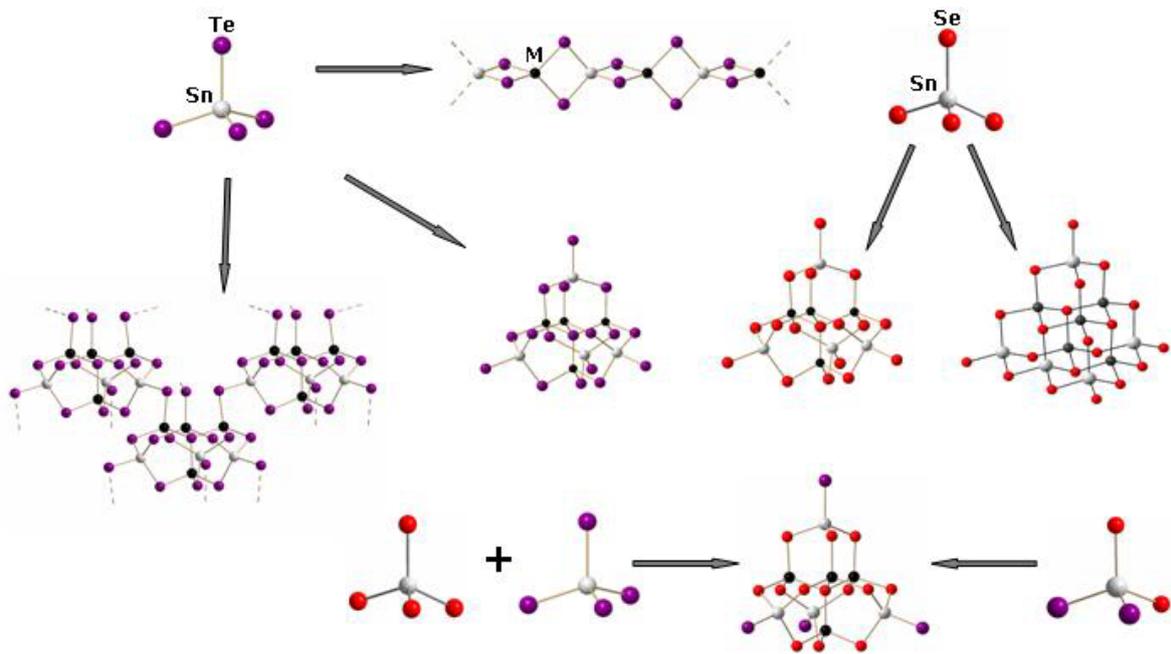


Abbildung 7.1. Überblick über die entstandenen Anionentypen

NMR-spektroskopische Untersuchungen von *ortho*-Chalkogenidostannatsalzen und ihren Gemischen in protischen Lösungen ermöglichten erstmals einen Einblick in die vorherrschende Gleichgewichtssituation.

Durch die Festphasen-UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen wurden vielfältige Einfluss- und Einstellgrößen für die Feineinstellung des gewünschten E_g -Wertes untersucht (Abbildung 7.2). Dies ist insbesondere für mögliche Anwendungen im Bereich der Photokatalyse vonnöten.

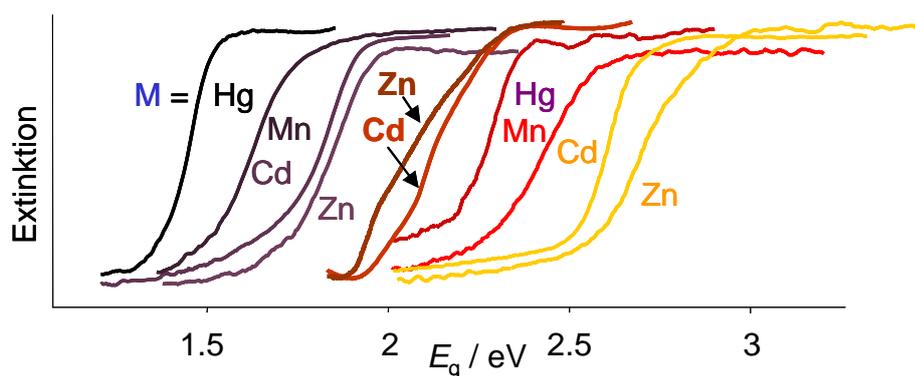


Abbildung 7.2. Festphasen-UV-Vis-Spektren der Verbindungen mit quaternären Anionen $[M_4Sn_4Se_nTe_{17-n}]^{10-}$ ($M = Zn, Cd$, mit Pfeilen markiert) im Vergleich zu den Serien der reinen Selenidometallate $[K_{10}(H_2O)_{16}(MeOH)_{0,5}][M_4(\mu_4-Se)(SnSe_4)_4]$, ($M = Zn, Cd, Mn, Hg$) (rechte Seite) und Telluridometallate $[K_{10}(H_2O)_{20}][M_4(\mu_4-Te)(SnTe_4)_4]$ ($M = Zn, Cd, Mn, Hg$) (linke Seite).

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Vorgehensweise bei der Datensammlung und Verfeinerung

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Kristallstrukturuntersuchungen erfolgten über Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen mit einem Flächendetektor (IPDS) der Firma STOE. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre oder eine Drehanode mit Ag- oder Mo-Strahlung und einem nachgeschalteten Graphitmonochromator, so dass die Proben mit Ag- K_{α} - bzw. Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda_{\text{Ag-}K_{\alpha}} = 0.56087 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{Mo-}K_{\alpha}} = 0.71073 \text{ \AA}$) untersucht werden konnten.

Die sich anschließende Kristallstrukturanalyse lässt sich in folgende Punkte gliedern:

- Ermittlung der Gitterkonstanten der Verbindung mit Hilfe der Orientierungsparameter von bis zu 2000 Reflexen aus mehreren Aufnahmen mit verschiedenen Drehwinkeln Φ .
- Bestimmung der Reflexintensitäten durch Definition einer dem Reflexprofil entsprechenden Integrationsbox.
- Datenreduktion: Skalierung der aus den Rohdaten berechneten F -Werte anhand der Referenzreflexe; die Reflexintensitäten werden durch Anwendung einer Lorenzfaktor- und Polarisationskorrektur umgerechnet.
- Strukturbestimmung mit Hilfe der Programmsysteme SHELXS-97 und SHELXL-97 auf einem Linux- bzw. Windows PC-Cluster.
- Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und nachfolgender Differenz-Fouriersynthesen
- Optimierung der Atomparameter gegen F_0^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter („Full matrix least squares on F_0^2 “) unter Verwendung folgender Gewichtungsfunktion (Gleichung 5.1):

$$\frac{1}{w} = \sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_0^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2 \quad (5.1)$$

Die Werte für die Parameter a und b werden durch die Anwendung des Programms SHELXL-97 automatisch ermittelt und angepasst.

Für die ermittelten Gütewerte gilt (Gleichung 5.2):

$$R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]}} \quad (5.2)$$

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Nach der von *Debye* und *Waller* formulierten Theorie^[89, 90] erfolgte die Korrektur des Atomformfaktors f_0 , der sich auf ruhende Atome bezieht, mittels eines temperaturabhängigen Faktors (Gleichung 5.3):

$$f = f_0 \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (5.3)$$

Der Koeffizient U des Temperaturfaktors steht mit der mittleren Auslenkung \bar{u} des Atoms senkrecht zu der reflektierten Netzebene in folgender Beziehung (Gleichung 5.4):

$$U = \bar{u}^2 \quad (5.4)$$

Multipliziert man den isotropen Auslenkungsparameter U mit $8\pi^2$, so erhält man den sogenannten *Debye-Waller-Faktor* B (Gleichung 5.5):

$$B = 8\pi^2 U \quad (5.5)$$

Es ist realistischer, für die Atome im Kristall anisotrope Schwingungen zuzulassen. Dargestellt wird die anisotrope Schwingung eines Atoms durch ein Schwingungsellipsoid. Letzteres wird durch sechs Komponenten (U_{ij}) eines Tensors in seiner räumlichen Lage beschrieben. Für B und die Komponenten U_{ij} gelten mit Gleichung 5.6

$$T = -\ln\left(\frac{f}{f_0}\right) \quad (5.6)$$

folgende Zusammenhänge (Gleichungen 5.7 und 5.8):

$$T_{iso} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (5.7)$$

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right) \quad (5.8)$$

Der Koeffizient U_{eq} wird aus den Koeffizienten U_{ij} ermittelt gemäß Gleichung 5.9:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right) \quad (5.9)$$

Die in Gleichungen (5.8) und (5.9) genannten Variablen haben folgende Bedeutung:

m_i, m_j	Miller-Indizes	$(m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l)$
a_i, a_j	Gitterkonstanten	$(a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c)$
a_i^*, a_j^*	reziproke Gitterkonstanten	$(a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*)$

In den folgenden Tabellen sind die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} (bzw. U_{iso}) aufgeführt. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Wasserstoffatome für in der Zelle befindliche Wassermoleküle wurden nicht berechnet, sie wurden – soweit möglich – aus der Röntgenstrukturanalyse erhalten.

5.2 Kristallographische Daten und Tabellen

5.2.1 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}][\text{SnTe}_4]$ (1)

Verbindung **1** kristallisiert in Form dunkelroter Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{HK}_4\text{O}_{0.5}\text{SnTe}_4$
Molare Masse [g/mol]	794.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
Zelldimensionen	$a = 21.523(4) \text{ \AA}$ $b = 11.518(2) \text{ \AA}$ $c = 15.708(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 130.53(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	2959.9(10)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3.566
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	10.532
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-50
Gemessene Reflexe	7462
Unabhängige Reflexe	2555 [$R(\text{int}) = 0.0396$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2338
Anzahl der verfeinerten Parameter	111
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.814/-0.902
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0275,$ $wR2 = 0.0865$
Goof	1.125
CSD	416257

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	0.24259(4)	0.0000	0.15078(5)	0.01949(17)
Sn2	0.12437(4)	0.0000	0.47280(5)	0.01785(16)
Te1	0.05862(3)	0.19345(3)	0.33971(4)	0.02210(14)
Te2	0.14471(3)	0.18852(4)	0.08734(4)	0.02740(15)
Te3	0.28560(4)	0.0000	0.57415(6)	0.02777(18)
Te4	0.37910(4)	0.0000	0.37363(5)	0.02372(17)
Te5	0.30691(4)	0.0000	0.04691(6)	0.02795(17)
Te6	0.13141(4)	0.0000	0.65255(6)	0.02560(17)
K1	0.25362(10)	0.20822(13)	0.38171(14)	0.0302(3)
K2	0.02237(15)	0.0000	0.1351(2)	0.0316(5)
K3	0.34083(10)	0.29629(14)	0.15206(15)	0.0366(4)
K4	0.0000	0.23603(18)	0.5000	0.0264(4)
K5	0.01579(14)	0.5000	0.3173(2)	0.0370(6)
K6	0.14888(18)	0.5000	0.1475(2)	0.0481(7)
O1A	0.0147(13)	0.3929(18)	0.138(2)	0.033(4)
O1B	-0.001(3)	0.403(4)	0.063(4)	0.038(10)
O2A	0.071(5)	0.068(7)	-0.243(7)	0.057(19)
O2B	0.077(7)	0.0000	-0.343(10)	0.04(3)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0217(3)	0.0179(3)	0.0188(4)	0.000	0.0131(3)	0.000
Sn2	0.0188(3)	0.0155(3)	0.0196(4)	0.000	0.0127(3)	0.000
Te1	0.0261(2)	0.0181(2)	0.0232(3)	0.00254(15)	0.0165(2)	0.00285(15)
Te2	0.0275(2)	0.0205(2)	0.0256(3)	0.00054(16)	0.0135(2)	0.00301(16)
Te3	0.0208(3)	0.0265(3)	0.0368(4)	0.000	0.0191(3)	0.000
Te4	0.0201(3)	0.0266(3)	0.0197(3)	0.000	0.0108(3)	0.000
Te5	0.0351(4)	0.0293(3)	0.0274(4)	0.000	0.0238(3)	0.000
Te6	0.0311(3)	0.0262(3)	0.0211(4)	0.000	0.0177(3)	0.000
K1	0.0327(8)	0.0292(8)	0.0270(9)	-0.0030(6)	0.0185(7)	0.0008(6)
K2	0.0354(12)	0.0346(12)	0.0239(12)	0.000	0.0188(9)	0.000
K3	0.0307(8)	0.0307(8)	0.0315(10)	-0.0052(6)	0.0127(7)	0.0009(6)
K4	0.0307(10)	0.0262(10)	0.0304(12)	0.000	0.0234(9)	0.000
K5	0.0315(12)	0.0249(11)	0.0553(17)	0.000	0.0285(12)	0.000
K6	0.0499(16)	0.0353(13)	0.0424(17)	0.000	0.0225(13)	0.000

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.2 [Rb₄(H₂O)₂][SnTe₄] (2)

Verbindung **2** kristallisiert in Form rötlich-schwarzer Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	H ₄ O ₂ Rb ₄ SnTe ₄
Molare Masse [g/mol]	1007.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Zelldimensionen	$a = 19.993(4) \text{ \AA}$ $b = 7.8225(16) \text{ \AA}$ $c = 14.220(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 129.33(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	1720.2(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3.888
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo-K α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	19.350
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-52
Gemessene Reflexe	4484
Unabhängige Reflexe	1561 [$R(\text{int}) = 0.0671$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1377
Anzahl der verfeinerten Parameter	53
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.730/-0.604
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0467,$ $wR2 = 0.1118$
Goof	1.001
CSD	416255

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.0000	0.15691(12)	0.2500	0.0320(7)
Te1	0.06705(5)	0.35526(9)	0.17005(7)	0.0400(7)
Te2	0.12908(5)	-0.03923(10)	0.43963(6)	0.0403(7)
Rb1	0.08493(8)	-0.17172(15)	0.14431(10)	0.0451(8)
Rb2	0.16071(8)	0.49067(16)	0.48991(11)	0.0489(8)
O1	0.2441(6)	-0.3698(15)	0.2349(9)	0.058(2)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0341(9)	0.0265(8)	0.0344(8)	0.000	0.0212(6)	0.000
Te1	0.0441(8)	0.0352(8)	0.0459(8)	0.0027(3)	0.0310(6)	-0.0016(3)
Te2	0.0368(8)	0.0399(8)	0.0378(8)	0.0064(3)	0.0207(5)	0.0052(3)
Rb1	0.0470(10)	0.0426(9)	0.0471(9)	-0.0021(4)	0.0305(7)	0.0012(4)
Rb2	0.0431(10)	0.0486(10)	0.0474(9)	-0.0006(5)	0.0251(7)	-0.0068(5)
O1	0.043(6)	0.070(7)	0.054(5)	0.006(4)	0.028(5)	-0.005(4)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.3 $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SnTe}_4]$ (3)

Verbindung **3** kristallisiert in Form rötlich-schwarzer Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_4\text{O}_2\text{Cs}_4\text{SnTe}_4$
Molare Masse [g/mol]	1196.76
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 20.757(4) \text{ \AA}$ $b = 8.0418(16) \text{ \AA}$ $c = 14.624(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 129.31(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	1888.8(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4.209
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	14.980
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	6-52
Gemessene Reflexe	768
Unabhängige Reflexe	650 [$R(\text{int}) = 0.1492$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	501
Anzahl der verfeinerten Parameter	51
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.097/-0.984
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.1439,$ $wR2 = 0.0670$
Goof	0.970
CSD	416256

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.0000	0.3366(4)	0.2500	0.0213(7)
Te1	0.12514(7)	0.5288(3)	0.43512(13)	0.0290(7)
Te2	0.06773(8)	0.1460(3)	0.17527(14)	0.0306(7)
Cs1	0.08455(7)	0.6724(3)	0.14474(12)	0.0316(6)
Cs2	0.16377(8)	0.0060(3)	0.49976(14)	0.0391(7)
O1A	0.260(4)	0.805(19)	0.244(7)	0.06(2)
O1B	0.2454(16)	0.361(7)	0.240(3)	0.040(9)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0228(10)	0.019(2)	0.0208(10)	0.000	0.0132(8)	0.000
Te1	0.0279(8)	0.0280(16)	0.0254(9)	-0.0048(7)	0.0141(6)	-0.0064(6)
Te2	0.0349(9)	0.0261(17)	0.0347(9)	-0.0048(7)	0.0238(7)	0.0044(6)
Cs1	0.0352(9)	0.0283(16)	0.0323(9)	0.0004(6)	0.0219(7)	-0.0005(5)
Cs2	0.0322(9)	0.0397(18)	0.0368(10)	0.0010(7)	0.0178(7)	0.0071(6)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.4 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$ (4)

Verbindung **4** kristallisiert in Form blassgelber Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_8\text{K}_4\text{O}_4\text{Se}_4\text{Sn}$
Molare Masse [g/mol]	662.99
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zelldimensionen	$a = 7.9599(11) \text{ \AA}$ $b = 8.1346(10) \text{ \AA}$ $c = 12.3918(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 80.212(10)^\circ$ $\beta = 86.525(11)^\circ$ $\gamma = 74.350(10)^\circ$
Volumen [\AA^3]	761.29(18)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2.892
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	12.317
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-50
Gemessene Reflexe	4030
Unabhängige Reflexe	2495 [$R(\text{int}) = 0.0512$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1604
Anzahl der verfeinerten Parameter	119
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.051/-1.470
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0439,$ $wR2 = 0.1015$
Goof	0.847

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	0.24626(9)	0.83072(11)	0.77995(6)	0.0286(2)
Se1	-0.02927(13)	1.07816(16)	0.77498(9)	0.0302(3)
Se2	0.47214(14)	0.90924(17)	0.87877(9)	0.0341(3)
Se3	0.17948(14)	0.56697(17)	0.89160(9)	0.0320(3)
Se4	0.35907(14)	0.77187(17)	0.59172(9)	0.0338(3)
K1	0.1525(3)	1.1785(4)	0.9923(2)	0.0335(6)
K2	-0.2117(4)	1.5009(4)	0.5685(2)	0.0437(7)
K3	-0.3857(3)	1.3419(4)	0.8898(2)	0.0452(7)
K4	0.6789(4)	0.9699(4)	0.6405(2)	0.0436(7)
O1	-0.2244(10)	1.5969(12)	0.7759(6)	0.039(2)
O2	0.0514(11)	1.2137(12)	0.4820(6)	0.043(2)
O3	0.1434(11)	1.3970(13)	0.6594(7)	0.045(2)
O4	-0.4849(12)	1.3369(17)	0.6807(8)	0.069(3)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.02109	0.03041	0.03450	-0.00465	-0.00049	-0.00741
Se1	0.01952	0.02756	0.04182	-0.00522	-0.00244	-0.00329
Se2	0.02197	0.04194	0.03972	-0.01099	-0.00167	-0.00773
Se3	0.02624	0.02975	0.03830	-0.00336	0.00253	-0.00650
Se4	0.02861	0.04331	0.03214	-0.00534	0.00206	-0.01495
K1	0.02518	0.03308	0.04200	-0.00808	0.00069	-0.00628
K2	0.03707	0.05072	0.04588	-0.01305	0.00412	-0.01349
K3	0.03034	0.05478	0.04417	-0.00390	0.00406	-0.00397
K4	0.03626	0.05242	0.04492	-0.00237	-0.00035	-0.02008
O1	0.02648	0.05056	0.03717	-0.00856	0.00400	-0.00567
O2	0.04088	0.05070	0.03881	-0.01246	-0.00189	-0.01284
O3	0.04895	0.04675	0.04638	-0.01365	0.00309	-0.01994
O4	0.03005	0.10553	0.07584	-0.04919	0.00550	-0.00521

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.5 [Rb₄(H₂O)₄][SnSe₄] (5)

Verbindung **5** kristallisiert in Form blassgelber Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	H ₈ O ₄ Rb ₄ Se ₄ Sn
Molare Masse [g/mol]	848.49
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	$a = 8.2582(17) \text{ \AA}$ $b = 10.634(2) \text{ \AA}$ $c = 10.922(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 110.16(3)^\circ$ $\beta = 91.74(3)^\circ$ $\gamma = 97.86(3)^\circ$
Volumen [\AA^3]	888.8(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3.170
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo-K α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	20.496
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-50
Gemessene Reflexe	4163
Unabhängige Reflexe	2633 [$R(\text{int}) = 0.1245$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1569
Anzahl der verfeinerten Parameter	129
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.502/-0.623
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0669,$ $wR2 = 0.1619$
Goof	0.917
CSD	416011

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.28365(15)	0.68144(13)	0.77759(10)	0.0464(10)
Se1	0.2505(3)	0.4294(2)	0.66565(17)	0.0544(11)
Se2	0.0173(2)	0.7733(2)	0.81621(18)	0.0545(11)
Se3	0.4370(2)	0.7920(2)	0.63356(17)	0.0530(11)
Se4	0.4458(2)	0.7343(2)	0.99227(17)	0.0554(11)
Rb1	0.1969(3)	0.3943(2)	0.97273(18)	0.0472(11)
Rb2	0.3221(3)	0.4637(2)	0.36721(18)	0.0432(10)
Rb3	-0.0562(3)	0.1757(2)	0.48961(17)	0.0439(11)
Rb4	0.2710(3)	1.0351(2)	1.07537(18)	0.0443(10)
Rb5	0.4527(3)	0.1499(2)	0.67823(17)	0.0440(10)
O1	0.2360(18)	0.0354(14)	0.4279(12)	0.056(3)
O2	0.136(2)	1.0887(17)	0.7779(16)	0.073(4)
O3	-0.1297(17)	0.4158(13)	0.7771(13)	0.054(3)
O4	-0.150(2)	0.1719(15)	0.7778(15)	0.071(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0480(12)	0.0555(12)	0.0349(11)	0.0148(6)	0.0055(4)	0.0080(6)
Se1	0.0622(16)	0.0543(15)	0.0428(13)	0.0129(9)	0.0075(8)	0.0070(9)
Se2	0.0507(15)	0.0646(16)	0.0480(13)	0.0183(9)	0.0076(7)	0.0119(9)
Se3	0.0518(15)	0.0636(16)	0.0455(13)	0.0217(9)	0.0091(7)	0.0075(9)
Se4	0.0550(16)	0.0671(16)	0.0414(13)	0.0158(9)	-0.0014(7)	0.0104(9)
Rb1	0.0561(16)	0.0580(16)	0.0320(13)	0.0186(10)	0.0058(8)	0.0168(10)
Rb2	0.0445(15)	0.0498(15)	0.0344(13)	0.0143(9)	0.0004(7)	0.0068(9)
Rb3	0.0443(15)	0.0537(16)	0.0306(13)	0.0138(9)	0.0012(7)	0.0009(9)
Rb4	0.0448(15)	0.0449(15)	0.0397(13)	0.0095(9)	0.0053(7)	0.0094(9)
Rb5	0.0486(16)	0.0519(15)	0.0300(13)	0.0115(9)	0.0010(7)	0.0110(9)
O1	0.072(10)	0.062(8)	0.055(7)	0.044(7)	0.009(6)	0.016(7)
O2	0.077(11)	0.072(10)	0.072(9)	0.030(8)	0.009(7)	0.001(8)
O3	0.073(9)	0.053(8)	0.059(7)	0.041(7)	0.028(6)	0.026(7)
O4	0.099(12)	0.062(9)	0.082(10)	0.061(8)	0.018(8)	0.023(8)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.6 [Cs₄(H₂O)₃][SnSe₄] (6)

Verbindung **6** kristallisiert in Form blaugelber Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	H ₆ Cs ₄ O ₃ Se ₄ Sn
Molare Masse [g/mol]	1020.19
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	$a = 12.0020(8) \text{ \AA}$ $b = 16.1138(11) \text{ \AA}$ $c = 17.4846(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	3381.5(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4.008
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo-K α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4.008
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-50
Gemessene Reflexe	32697
Unabhängige Reflexe	4223 [$R(\text{int}) = 0.0485$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3678
Anzahl der verfeinerten Parameter	110
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.986/-0.614
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0194,$ $wR2 = 0.0384$
Goof	1.006

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
O1	0.4565(2)	-0.12901(18)	0.75420(18)	0.0330(6)
O2	0.8515(2)	0.0225(2)	0.91454(18)	0.0380(7)
O3	0.6538(3)	0.1797(2)	0.83426(18)	0.0396(7)
Se1	0.94074(3)	0.05390(2)	0.66157(2)	0.02088(8)
Se2	0.74440(3)	0.26364(2)	0.66872(2)	0.02277(8)
Se3	0.84381(3)	0.16927(3)	0.46478(2)	0.02857(9)
Se4	0.62223(3)	0.03551(2)	0.59440(2)	0.02235(8)
Sn1	0.78563(2)	0.13242(1)	0.59650(1)	0.01505(5)
Cs1	0.70253(2)	-0.04256(2)	0.78317(1)	0.02538(6)
Cs2	0.92959(2)	0.19362(2)	0.82319(1)	0.02380(6)
Cs3	0.52022(2)	0.16952(2)	0.42009(1)	0.02639(6)
Cs4	0.85923(2)	-0.10069(2)	0.50864(1)	0.02921(6)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0307(14)	0.0289(14)	0.0394(16)	-0.0059(13)	0.0055(12)	-0.0018(12)
O2	0.0296(15)	0.0472(18)	0.0373(17)	0.0120(14)	0.0006(13)	0.0047(13)
O3	0.0385(16)	0.0476(19)	0.0329(16)	0.0055(14)	-0.0054(13)	-0.0138(15)
Se1	0.01784(16)	0.01974(17)	0.02505(17)	0.00113(13)	-0.00447(13)	0.00215(13)
Se2	0.02334(17)	0.01776(16)	0.02722(18)	-0.00356(14)	0.00125(14)	0.00245(14)
Se3	0.02647(18)	0.0422(2)	0.01707(17)	0.00572(16)	0.00088(13)	-0.00720(17)
Se4	0.01755(15)	0.02287(17)	0.02664(18)	-0.00097(14)	0.00060(13)	-0.00525(13)
Sn1	0.01431(10)	0.01554(10)	0.01530(10)	0.00052(8)	-0.00049(7)	-0.00030(8)
Cs1	0.02016(10)	0.02875(12)	0.02723(11)	0.00055(9)	0.00264(8)	0.00203(9)
Cs2	0.02448(11)	0.02629(11)	0.02064(10)	-0.00278(8)	-0.00110(8)	0.00175(9)
Cs3	0.02751(11)	0.02383(11)	0.02784(11)	-0.00053(9)	-0.00108(9)	0.00240(9)
Cs4	0.02765(12)	0.03676(13)	0.02323(11)	-0.00238(10)	0.00086(9)	0.00872(10)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.7 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnS}_4]$ (7)

Verbindung 7 kristallisiert in Form farbloser Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_8\text{K}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{Sn}$
Molare Masse [g/mol]	475.39
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zelldimensionen	$a = 7.6786(15)$ $b = 7.7853(16) \text{ \AA}$ $c = 12.202(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 80.04(3)^\circ$ $\beta = 88.76(3)^\circ$ $\gamma = 73.78(3)^\circ$
Volumen [\AA^3]	689.6(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2.290
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.647
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [$^\circ$]	3-56
Gemessene Reflexe	8679
Unabhängige Reflexe	3454 [$R(\text{int}) = 0.0590$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3019
Anzahl der verfeinerten Parameter	120
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.200/-2.462
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0314,$ $wR2 = 0.0852$
Goof	0.664

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.22861(3)	0.84421(3)	0.285117(15)	0.01186(8)
K1	0.15283(9)	1.18690(9)	0.49307(6)	0.01735(14)
K2	0.39756(10)	0.66764(11)	0.61173(6)	0.02388(16)
K3	-0.21154(11)	1.49196(11)	0.06725(6)	0.02366(16)
K4	0.34588(10)	1.00555(10)	-0.14863(6)	0.02022(15)
S1	0.32317(11)	0.80990(11)	0.10042(6)	0.01734(16)
S2	0.17827(11)	0.57319(10)	0.38609(7)	0.01716(16)
S3	0.46201(10)	0.91312(11)	0.37845(6)	0.01714(16)
S4	-0.04379(10)	1.08230(10)	0.28760(7)	0.01663(16)
O1	0.1367(4)	1.3874(4)	0.1729(2)	0.0237(5)
O2	0.5062(4)	0.6214(4)	0.8423(2)	0.0260(5)
O3	0.0699(4)	1.2149(4)	-0.0259(2)	0.0233(5)
O4	0.2396(4)	0.3949(4)	0.7212(2)	0.0253(5)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.01066(11)	0.01080(11)	0.01289(11)	-0.00236(7)	0.00017(7)	-0.00080(7)
K1	0.0165(3)	0.0153(3)	0.0195(3)	-0.0044(2)	0.0016(2)	-0.0024(2)
K2	0.0195(3)	0.0246(4)	0.0216(3)	-0.0005(3)	0.0030(3)	0.0014(3)
K3	0.0206(3)	0.0258(4)	0.0268(4)	-0.0072(3)	0.0044(3)	-0.0088(3)
K4	0.0211(3)	0.0213(3)	0.0186(3)	-0.0030(2)	0.0010(2)	-0.0068(3)
S1	0.0188(4)	0.0192(4)	0.0137(3)	-0.0035(3)	0.0017(3)	-0.0044(3)
S2	0.0176(4)	0.0115(3)	0.0205(4)	-0.0015(3)	0.0031(3)	-0.0020(3)
S3	0.0125(3)	0.0218(4)	0.0173(3)	-0.0070(3)	-0.0003(3)	-0.0028(3)
S4	0.0118(3)	0.0133(3)	0.0226(4)	-0.0035(3)	-0.0007(3)	0.0005(3)
O1	0.0225(12)	0.0231(12)	0.0263(12)	-0.0050(10)	-0.0002(10)	-0.0073(10)
O2	0.0211(12)	0.0230(13)	0.0314(13)	-0.0061(10)	0.0066(10)	-0.0017(10)
O3	0.0259(13)	0.0195(12)	0.0239(12)	-0.0018(9)	-0.0029(9)	-0.0063(10)
O4	0.0226(13)	0.0252(13)	0.0264(12)	-0.0087(10)	0.0023(10)	-0.0015(10)

5.2.8 $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnS}_4]$ (8)

Verbindung **8** kristallisiert in Form farbloser Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_8\text{Rb}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{Sn}$
Molare Masse [g/mol]	660.87
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	$a = 7.8914(9) \text{ \AA}$ $b = 8.0227(8) \text{ \AA}$ $c = 12.6706(13) \text{ \AA}$ $\alpha = 80.091(12)^\circ$ $\beta = 89.716(13)^\circ$ $\gamma = 72.784(12)^\circ$
Volumen [\AA^3]	753.91(14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	5.823
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	9.880
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-56
Gemessene Reflexe	7467
Unabhängige Reflexe	2734 [$R(\text{int}) = 0.1082$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2296
Anzahl der verfeinerten Parameter	118
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	3.435/-3.843
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0560,$ $wR2 = 0.1451$
Goof	0.825

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	0.27630(7)	1.15700(8)	0.71584(5)	0.0080(2)
Rb1	0.34185(11)	1.81380(12)	0.50800(7)	0.0138(2)
Rb2	-0.14366(11)	0.99570(12)	0.85314(7)	0.0164(2)
Rb3	-0.28498(11)	0.50813(13)	0.93274(8)	0.0194(3)
Rb4	-0.10696(12)	1.65259(14)	0.61229(8)	0.0229(3)
S1	0.3290(3)	1.4204(3)	0.62207(19)	0.0145(5)
S2	0.0408(3)	1.1069(3)	0.62191(18)	0.0153(5)
S3	0.1881(3)	1.1869(3)	0.89431(18)	0.0144(5)
S4	0.5397(3)	0.9162(3)	0.71444(19)	0.0132(5)
O1	-0.6405(9)	0.6205(9)	0.8200(6)	0.0207(15)
O2	-0.2683(9)	1.3838(10)	0.7244(6)	0.0226(16)
O3	-0.4315(9)	0.2083(10)	0.9774(6)	0.0206(15)
O4	0.0224(8)	0.6085(10)	0.8465(6)	0.0232(16)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0024(3)	0.0092(4)	0.0114(3)	0.0033(3)	-0.0005(2)	-0.0033(2)
Rb1	0.0091(4)	0.0147(5)	0.0178(5)	0.0007(4)	0.0003(3)	-0.0058(4)
Rb2	0.0146(4)	0.0182(5)	0.0178(5)	0.0021(4)	0.0006(4)	-0.0099(4)
Rb3	0.0122(5)	0.0244(6)	0.0247(5)	-0.0009(5)	0.0025(4)	-0.0119(4)
Rb4	0.0122(5)	0.0292(6)	0.0203(5)	0.0055(5)	0.0030(4)	-0.0009(4)
S1	0.0122(10)	0.0101(12)	0.0199(12)	0.0053(10)	0.0028(9)	-0.0058(9)
S2	0.0045(9)	0.0268(14)	0.0157(12)	-0.0017(11)	-0.0024(8)	-0.0074(10)
S3	0.0124(10)	0.0190(13)	0.0125(11)	0.0022(10)	0.0016(8)	-0.0086(10)
S4	0.0040(9)	0.0113(12)	0.0230(12)	0.0012(10)	-0.0013(8)	-0.0024(9)
O1	0.015(3)	0.020(4)	0.027(4)	0.003(3)	0.002(3)	-0.010(3)
O2	0.013(3)	0.025(4)	0.028(4)	-0.002(4)	0.000(3)	-0.003(3)
O3	0.019(3)	0.018(4)	0.025(4)	-0.001(3)	-0.001(3)	-0.007(3)
O4	0.008(3)	0.021(4)	0.039(4)	-0.002(4)	0.005(3)	-0.004(3)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.9 [Cs₄(H₂O)₃][SnS₄] (9)

Verbindung **9** kristallisiert in Form farbloser Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	H ₆ Cs ₄ O ₃ S ₄ Sn
Molare Masse [g/mol]	832.62
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	$a = 11.674(2) \text{ \AA}$ $b = 15.671(3) \text{ \AA}$ $c = 17.002(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	3110.3(11)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	9
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4.001
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo-K α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	12.807
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-52
Gemessene Reflexe	14348
Unabhängige Reflexe	3018 [$R(\text{int}) = 0.1321$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2903
Anzahl der verfeinerten Parameter	111
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2.050/-7.023
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0678,$ $wR2 = 0.1498$
Goof	1.363

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	0.78504(5)	0.13345(4)	0.40228(3)	0.0061(2)
Cs1	0.42861(5)	0.19655(4)	0.32469(3)	0.0122(2)
Cs2	0.79793(5)	0.04019(4)	0.71124(4)	0.0146(2)
Cs3	1.13778(6)	0.10277(4)	0.51154(4)	0.0185(2)
Cs4	0.51586(6)	0.16669(4)	0.58066(4)	0.0160(2)
S1	0.7446(2)	0.26126(14)	0.33048(14)	0.0128(5)
S2	0.8394(2)	0.16935(17)	0.53145(14)	0.0187(5)
S3	0.6264(2)	0.03789(15)	0.40096(14)	0.0128(5)
S4	0.9377(2)	0.05777(15)	0.33928(15)	0.0123(5)
O1	0.3600(7)	0.0290(5)	0.4242(5)	0.0218(16)
O2	0.5466(6)	0.3748(5)	0.2605(5)	0.0194(16)
O3	1.1524(7)	0.1774(5)	0.3318(5)	0.0232(17)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0065(3)	0.0036(3)	0.0082(3)	-0.0002(2)	0.0003(2)	-0.0001(2)
Cs1	0.0142(4)	0.0099(3)	0.0124(3)	-0.0007(2)	0.0000(2)	-0.0001(2)
Cs2	0.0118(4)	0.0149(3)	0.0172(3)	0.0005(2)	0.0013(2)	0.0016(2)
Cs3	0.0187(4)	0.0213(4)	0.0156(3)	0.0017(2)	0.0000(2)	0.0071(2)
Cs4	0.0192(4)	0.0099(3)	0.0191(3)	-0.0003(2)	0.0007(2)	0.0016(2)
S1	0.0153(12)	0.0047(9)	0.0186(11)	0.0030(8)	-0.0019(9)	0.0026(8)
S2	0.0198(13)	0.0262(13)	0.0102(11)	-0.0050(10)	-0.0013(10)	-0.0071(10)
S3	0.0103(11)	0.0116(10)	0.0164(11)	0.0008(8)	0.0008(9)	-0.0048(8)
S4	0.0110(11)	0.0080(10)	0.0180(10)	-0.0002(9)	0.0044(9)	0.0015(8)
O1	0.016(4)	0.020(4)	0.030(4)	0.009(3)	0.001(3)	0.001(3)
O2	0.012(3)	0.017(4)	0.028(4)	-0.002(3)	-0.008(3)	0.000(3)
O3	0.021(4)	0.025(4)	0.023(4)	0.010(3)	-0.002(3)	-0.013(3)

5.2.10 [Ba₂(H₂O)₅][SnSe₄] (10)

Verbindung **10** kristallisiert in Form blassgelber Rauten aus Wasser aus.

Summenformel	H ₁₀ O ₅ Ba ₂ Se ₄ Sn
Molare Masse [g/mol]	799.29
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zelldimensionen	$a = 17.828(4) \text{ \AA}$ $b = 11.101(2) \text{ \AA}$ $c = 6.7784(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	1341.5(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3.957
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo-K α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	9.788
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-48
Gemessene Reflexe	7436
Unabhängige Reflexe	1870 [$R(\text{int}) = 0.0923$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1509
Anzahl der verfeinerten Parameter	64
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.582/-1.733
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0561,$ $wR2 = 0.1523$
Goof	1.020
CSD	416009

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Ba1	0.13520(2)	0.04337(5)	0.47894(10)	0.0281(2)
Sn1	0.36870(3)	0.2500	0.57620(13)	0.0197(2)
Se1	0.32118(4)	0.04915(9)	0.46281(15)	0.0257(2)
Se2	0.34835(6)	0.2500	0.94736(18)	0.0220(2)
Se3	0.50952(5)	0.2500	0.50849(18)	0.0220(3)
O1	-0.0037(3)	-0.0026(5)	0.2790(10)	0.0256(12)
O2	0.0367(4)	0.2500	0.4676(15)	0.0263(18)
O3	0.1695(4)	0.2500	0.7210(15)	0.0298(19)
O4	0.1796(5)	0.2500	0.2476(16)	0.037(2)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.0167(3)	0.0213(3)	0.0464(4)	-0.0035(2)	-0.00137(16)	-0.00003(14)
Sn1	0.0140(3)	0.0221(4)	0.0230(4)	0.000	0.0004(2)	0.000
Se1	0.0173(4)	0.0284(5)	0.0315(5)	-0.0064(4)	0.0014(3)	-0.0036(2)
Se2	0.0217(5)	0.0210(5)	0.0233(5)	0.000	0.0019(4)	0.000
Se3	0.0140(4)	0.0268(6)	0.0252(5)	0.000	0.0006(3)	0.000
O1	0.030(3)	0.021(3)	0.026(3)	0.003(2)	-0.001(2)	0.002(2)
O2	0.018(3)	0.026(4)	0.035(5)	0.000	0.005(3)	0.000
O3	0.020(3)	0.044(6)	0.026(4)	0.000	0.001(3)	0.000
O4	0.035(5)	0.053(7)	0.023(5)	0.000	-0.004(3)	0.000

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.11 $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SnS}_4]$ (11)

Verbindung **11** kristallisiert in Form farbloser Blöcke aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{Ba}_2\text{S}_4\text{Sn}$
Molare Masse [g/mol]	719.37
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	$a = 7.6315(6) \text{ \AA}$ $b = 7.9187(7) \text{ \AA}$ $c = 15.5829(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 102.851(7)^\circ$ $\beta = 90.523(7)^\circ$ $\gamma = 99.990(7)^\circ$
Volumen [\AA^3]	903.07(13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4.793
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	12.313
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-50
Gemessene Reflexe	6589
Unabhängige Reflexe	3427 [$R(\text{int}) = 0.0627$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3239
Anzahl der verfeinerten Parameter	163
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2.024/-3.453
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0489,$ $wR2 = 0.1499$
Goof	1.120

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Ba1	0.96873(5)	0.24512(5)	0.58390(3)	0.00921(18)
Ba2	1.17809(5)	0.53392(5)	0.86939(3)	0.00942(18)
Sn1	1.52704(5)	0.94864(6)	0.73365(3)	0.00785(18)
S1	1.5825(2)	0.7000(2)	0.62659(12)	0.0119(4)
S2	1.2263(2)	0.8887(2)	0.77337(12)	0.0107(4)
S3	1.7177(2)	0.9806(2)	0.85988(11)	0.0108(4)
S4	1.5844(2)	1.2024(2)	0.67464(11)	0.0111(4)
O1	1.2792(6)	0.4274(7)	0.6897(4)	0.0130(10)
O2	0.7929(7)	0.4460(8)	0.4918(4)	0.0185(12)
O3	1.0209(7)	0.2003(7)	0.7613(3)	0.0135(10)
O4	1.5748(7)	0.5275(8)	0.8451(4)	0.0195(12)
O5	1.2719(7)	0.0788(7)	0.5218(4)	0.0158(11)
O6	0.9958(7)	0.7886(8)	0.9440(4)	0.0208(12)
O7	0.9281(7)	0.5521(7)	0.7079(4)	0.0151(11)
O8	1.0150(7)	0.1176(7)	0.4019(3)	0.0138(11)
O9	1.4393(7)	0.7852(7)	0.9737(4)	0.0152(11)
O10	1.2667(7)	0.2498(7)	0.9285(4)	0.0176(11)
O11	0.8410(7)	0.4062(7)	0.9337(4)	0.0160(11)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.0073(3)	0.0163(3)	0.0059(3)	0.00506(19)	0.00085(17)	0.00397(18)
Ba2	0.0075(3)	0.0157(3)	0.0067(3)	0.00522(18)	0.00129(17)	0.00268(18)
Sn1	0.0046(3)	0.0150(3)	0.0060(3)	0.0056(2)	0.00110(18)	0.0030(2)
S1	0.0090(7)	0.0152(8)	0.0120(9)	0.0036(7)	0.0036(6)	0.0029(6)
S2	0.0054(7)	0.0179(8)	0.0104(9)	0.0067(7)	0.0016(6)	0.0019(6)
S3	0.0075(7)	0.0197(9)	0.0072(9)	0.0073(7)	-0.0007(6)	0.0024(6)
S4	0.0090(8)	0.0166(8)	0.0110(9)	0.0084(7)	0.0025(6)	0.0043(6)
O1	0.009(2)	0.018(3)	0.014(3)	0.005(2)	0.0020(18)	0.0045(19)
O2	0.015(3)	0.031(3)	0.011(3)	0.003(2)	-0.001(2)	0.010(2)
O3	0.012(2)	0.019(3)	0.011(3)	0.007(2)	0.0020(19)	0.002(2)
O4	0.015(3)	0.029(3)	0.013(3)	0.001(2)	-0.001(2)	0.006(2)
O5	0.011(2)	0.026(3)	0.011(3)	0.007(2)	0.0016(19)	0.001(2)
O6	0.021(3)	0.031(3)	0.019(3)	0.012(2)	0.007(2)	0.017(2)
O7	0.016(2)	0.016(3)	0.014(3)	0.006(2)	0.001(2)	0.005(2)
O8	0.011(2)	0.022(3)	0.009(3)	0.005(2)	0.0004(19)	0.003(2)
O9	0.017(3)	0.018(3)	0.012(3)	0.007(2)	0.003(2)	0.005(2)
O10	0.018(3)	0.023(3)	0.015(3)	0.008(2)	0.000(2)	0.008(2)
O11	0.013(2)	0.023(3)	0.013(3)	0.007(2)	0.001(2)	0.004(2)

5.2.12 [Sr₂(H₂O)₁₂][SnSe₄] (12)

Verbindung **12** kristallisiert in Form hellgelber dreieckiger Pyramiden aus Wasser aus.

Summenformel	H ₂₄ O ₁₂ Se ₄ SnSr ₂
Molare Masse [g/mol]	825.96
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> ₃ ₂
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9.2061(4) Å <i>b</i> = 9.2061(4) Å <i>c</i> = 20.3777(12) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 120°
Volumen [Å ³]	1495.67(13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	2.751
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	13.911
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	5-56
Gemessene Reflexe	11314
Unabhängige Reflexe	5008 [<i>R</i> (int) = 0.0273]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	4892
Anzahl der verfeinerten Parameter	173
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0.584/-0.510
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0549, w <i>R</i> 2 = 0.0239
Goof	1.105

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
O1	0.3489(5)	0.0185(5)	0.83983(18)	0.0226(7)
O2	0.0970(4)	-0.0178(4)	0.94898(16)	0.0178(6)
O3	0.0977(4)	0.3092(4)	0.95028(17)	0.0183(6)
O4	0.4182(4)	0.3110(4)	0.95222(18)	0.0189(7)
O5	0.3702(5)	0.5382(5)	0.84422(19)	0.0256(8)
O6	0.4285(6)	0.3109(5)	0.7531(2)	0.0331(9)
O7	0.0732(4)	-0.0150(4)	0.75279(16)	0.0171(6)
O8	0.0718(4)	0.2961(4)	0.75835(16)	0.0169(6)
O9	-0.1331(4)	0.0273(4)	0.84697(17)	0.0198(7)
O10	-0.2914(5)	-0.2970(5)	0.7647(2)	0.0271(8)
O11	-0.4989(5)	-0.1448(5)	0.7471(2)	0.0278(8)
O12	-0.2925(5)	0.2225(5)	0.76564(19)	0.0259(8)
Sr1	0.21116(5)	0.20632(5)	0.84926(2)	0.01341(9)
Sr2	-0.19082(5)	0.00822(5)	0.72026(2)	0.01406(9)
Se1	-0.17970(6)	0.50639(6)	0.60492(2)	0.01814(10)
Se2	0.03957(6)	0.62545(6)	0.78304(2)	0.01846(10)
Se3	0.27208(6)	0.95338(6)	0.62523(2)	0.01727(10)
Se4	0.27918(6)	0.52254(6)	0.63432(2)	0.01724(10)
Sn1	0.10103(4)	0.65123(4)	0.66132(2)	0.01509(7)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0230(18)	0.0219(17)	0.0250(18)	0.0034(14)	0.0009(14)	0.0128(15)
O2	0.0206(16)	0.0170(16)	0.0174(15)	0.0011(13)	0.0014(13)	0.0106(14)
O3	0.0199(16)	0.0174(16)	0.0196(15)	-0.0013(13)	0.0014(13)	0.0110(14)
O4	0.0142(15)	0.0186(16)	0.0215(16)	0.0004(13)	-0.0012(13)	0.0064(13)
O5	0.033(2)	0.0187(17)	0.0239(18)	-0.0039(14)	-0.0022(16)	0.0124(16)
O6	0.033(2)	0.031(2)	0.034(2)	0.0068(17)	0.0123(17)	0.0157(18)
O7	0.0188(16)	0.0159(15)	0.0190(16)	-0.0013(12)	-0.0001(12)	0.0104(13)
O8	0.0209(16)	0.0118(14)	0.0187(16)	0.0010(12)	-0.0003(13)	0.0087(13)
O9	0.0203(17)	0.0218(17)	0.0156(15)	0.0040(13)	0.0020(13)	0.0093(14)
O10	0.028(2)	0.0226(19)	0.032(2)	0.0059(16)	0.0041(16)	0.0142(16)
O11	0.0172(17)	0.0256(19)	0.038(2)	0.0013(16)	0.0057(15)	0.0086(15)
O12	0.0269(19)	0.0234(18)	0.0278(19)	-0.0004(15)	0.0003(16)	0.0129(16)
Sr1	0.01464(19)	0.01350(18)	0.01252(18)	-0.00013(14)	-0.00069(14)	0.00735(15)
Sr2	0.01384(19)	0.01535(19)	0.01292(18)	-0.00011(15)	-0.00050(15)	0.00724(16)
Se1	0.0174(2)	0.0152(2)	0.0215(2)	-0.00027(17)	-0.00158(18)	0.00789(18)
Se2	0.0246(2)	0.0165(2)	0.0162(2)	0.00027(16)	0.00136(17)	0.01174(19)
Se3	0.0149(2)	0.0151(2)	0.0218(2)	0.00118(17)	0.00171(17)	0.00749(18)
Se4	0.0156(2)	0.0153(2)	0.0210(2)	0.00089(17)	0.00249(17)	0.00787(18)
Sn1	0.01639(15)	0.01413(14)	0.01542(14)	-0.00011(11)	-0.00009(11)	0.00812(12)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.13 $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{SnTe}_4]$ (13)

Verbindung **13** kristallisiert in Form roter rechteckiger Stäbe aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_{28}\text{O}_{14}\text{SnSr}_2\text{Te}_4$
Molare Masse [g/mol]	1056.55
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmn2_1$
Zelldimensionen	$a = 10.3039(15) \text{ \AA}$ $b = 8.7863(8) \text{ \AA}$ $c = 13.2615(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	1200.6(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2.923
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	10.265
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-50
Gemessene Reflexe	6434
Unabhängige Reflexe	2137 [$R(\text{int}) = 0.0720$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1821
Anzahl der verfeinerten Parameter	109
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.142/-1.307
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0464,$ $wR2 = 0.1191$
Goof	1.028

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
O1	0.8519(12)	-0.2807(12)	0.4871(9)	0.057(3)
O2	0.7701(12)	-0.2603(13)	0.2771(10)	0.061(3)
O3	1.0000	-0.4656(18)	0.3214(15)	0.067(5)
O4	1.0000	0.0304(18)	0.4844(13)	0.056(4)
O5	1.0000	-0.1614(16)	0.1432(12)	0.055(4)
O6	0.8538(11)	0.0692(12)	0.2826(9)	0.054(3)
O7	0.7989(13)	0.0394(15)	0.0517(11)	0.074(4)
O8	1.0000	0.2790(19)	-0.0444(15)	0.079(6)
O9	1.1478(14)	0.3877(13)	0.1567(10)	0.068(3)
Sn1	0.5000	0.29211(16)	0.33737(13)	0.0503(4)
Sr1	1.0000	-0.1773(2)	0.34230(18)	0.0475(4)
Sr2	1.0000	0.1511(2)	0.12677(16)	0.0506(5)
Te1	0.28405(10)	0.33818(11)	0.45623(10)	0.0537(3)
Te2	0.5000	0.50178(16)	0.18511(12)	0.0538(4)
Te3	0.5000	0.00713(16)	0.25478(12)	0.0514(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.071(7)	0.051(6)	0.049(7)	0.001(4)	0.007(6)	-0.003(5)
O2	0.060(7)	0.055(6)	0.069(8)	0.006(6)	-0.009(6)	-0.007(5)
O3	0.080(11)	0.055(8)	0.065(12)	-0.022(8)	0.000	0.000
O4	0.070(10)	0.052(8)	0.046(9)	-0.006(7)	0.000	0.000
O5	0.073(10)	0.046(8)	0.045(10)	-0.004(6)	0.000	0.000
O6	0.056(7)	0.052(6)	0.055(7)	-0.003(5)	0.000(5)	-0.002(5)
O7	0.075(8)	0.065(7)	0.083(11)	-0.005(7)	-0.017(7)	-0.007(6)
O8	0.137(18)	0.059(9)	0.043(10)	0.013(9)	0.000	0.000
O9	0.095(9)	0.056(6)	0.054(8)	-0.009(5)	0.009(7)	-0.016(6)
Sn1	0.0578(8)	0.0484(7)	0.0446(9)	-0.0011(7)	0.000	0.000
Sr1	0.0540(11)	0.0463(9)	0.0421(11)	0.0008(9)	0.000	0.000
Sr2	0.0634(13)	0.0451(11)	0.0431(12)	0.0007(8)	0.000	0.000
Te1	0.0614(6)	0.0502(5)	0.0496(6)	-0.0021(5)	0.0016(5)	0.0037(4)
Te2	0.0658(9)	0.0496(7)	0.0459(9)	-0.0001(6)	0.000	0.000
Te3	0.0563(8)	0.0505(8)	0.0473(9)	-0.0022(6)	0.000	0.000

5.2.14 [Rb₂Ba(H₂O)₁₁][SnTe₄] (14)

Verbindung **14** kristallisiert in Form schwarzer Parallelepipede aus Wasser aus.

Summenformel	H ₂₂ BaO ₁₁ Rb ₂ SnTe ₄
Molare Masse [g/mol]	1135.55
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 8.5232(17) Å <i>b</i> = 15.095(3) Å <i>c</i> = 9.5538(19) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 97.03(3)° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	1220.0(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	3.091
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	11.307
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [°]	4–50
Gemessene Reflexe	5286
Unabhängige Reflexe	3470 [<i>R</i> (int) = 0.1568]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2793
Anzahl der verfeinerten Parameter	184
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0.748/-0.784
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0749, w <i>R</i> 2 = 0.1546
Goof	1.010
CSD	416254

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Ba1	-0.00972(18)	-0.47630(9)	-0.31740(18)	0.0431(10)
Rb1A	0.0504(14)	-0.1801(9)	-0.2858(19)	0.075(4)
Rb1B	-0.010(3)	-0.179(3)	-0.310(4)	0.068(7)
Rb2	-0.4920(4)	-0.5298(2)	-0.1241(4)	0.0630(13)
Sn1	0.5659(2)	0.16771(11)	-0.2430(2)	0.0438(11)
Te1	0.8944(2)	0.18721(11)	-0.1991(2)	0.0470(11)
Te2	0.4922(2)	-0.00737(11)	-0.2980(2)	0.0520(11)
Te3	0.4639(2)	0.27027(12)	-0.4726(2)	0.0539(11)
Te4	0.4747(3)	0.22479(13)	0.0060(3)	0.0645(12)
O1	-0.080(2)	-0.3269(14)	-0.498(2)	0.056(5)
O2	-0.154(2)	-0.5758(13)	-0.118(2)	0.054(5)
O3	0.136(3)	-0.5088(13)	-0.560(2)	0.062(6)
O4	0.196(3)	-0.6226(13)	-0.278(3)	0.066(6)
O5	0.140(2)	-0.0094(17)	-0.140(3)	0.069(6)
O6	-0.157(2)	-0.6276(13)	-0.441(2)	0.055(5)
O7	-0.194(3)	-0.1266(12)	-0.115(3)	0.057(5)
O8	-0.105(2)	-0.3416(12)	-0.140(2)	0.052(5)
O9	0.267(3)	-0.356(3)	-0.294(4)	0.109(12)
O10	-0.350(3)	-0.4397(15)	-0.363(3)	0.068(6)
O11	0.186(3)	-0.4727(17)	-0.063(4)	0.093(10)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.0431(12)	0.0422(12)	0.0468(13)	-0.0001(6)	0.0170(7)	-0.0003(6)
Rb1A	0.106(9)	0.047(3)	0.080(8)	-0.012(3)	0.046(8)	-0.007(6)
Rb1B	0.079(11)	0.067(9)	0.062(9)	-0.007(7)	0.032(13)	-0.014(11)
Rb2	0.0531(18)	0.070(2)	0.070(2)	0.0072(15)	0.0243(15)	0.0020(13)
Sn1	0.0444(13)	0.0405(13)	0.0495(14)	-0.0002(7)	0.0177(8)	0.0026(7)
Te1	0.0450(13)	0.0491(14)	0.0489(14)	0.0050(7)	0.0136(8)	0.0005(7)
Te2	0.0521(14)	0.0429(13)	0.0622(16)	-0.0040(8)	0.0121(9)	-0.0026(7)
Te3	0.0448(13)	0.0521(14)	0.0661(16)	0.0150(8)	0.0120(9)	0.0014(8)
Te4	0.0730(16)	0.0575(15)	0.0713(18)	-0.0026(10)	0.0420(12)	0.0063(9)
O1	0.068(12)	0.057(10)	0.048(12)	0.003(9)	0.024(10)	0.002(10)
O2	0.059(11)	0.060(11)	0.041(11)	-0.002(8)	0.000(9)	0.006(9)
O3	0.081(14)	0.056(11)	0.058(14)	-0.031(10)	0.046(12)	-0.018(10)
O4	0.066(13)	0.046(10)	0.090(19)	-0.009(10)	0.026(13)	0.016(10)
O5	0.052(11)	0.095(16)	0.061(14)	0.040(12)	0.010(11)	0.002(11)
O6	0.053(11)	0.054(11)	0.057(13)	0.011(9)	0.002(10)	-0.004(9)
O7	0.071(13)	0.045(10)	0.058(13)	-0.003(9)	0.016(11)	-0.001(9)
O8	0.048(10)	0.043(10)	0.063(13)	0.004(9)	-0.001(9)	0.004(8)
O9	0.049(13)	0.16(3)	0.12(3)	0.04(2)	0.021(17)	-0.026(16)
O10	0.062(13)	0.069(14)	0.070(17)	-0.005(11)	0.004(12)	0.006(11)
O11	0.087(17)	0.061(13)	0.14(3)	-0.008(16)	0.039(19)	0.027(13)

5.2.15 [Na₄(en)₄][SnSe₄] (15)

Verbindung **15** kristallisiert in Form hellgelber quadratischer Stäbe aus *en* aus.

Summenformel	C ₈ H ₃₂ N ₈ Na ₄ Se ₄ Sn
Molare Masse [g/mol]	766.91
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2
Zelldimensionen	<i>a</i> = 13.0900(19) Å <i>b</i> = 13.0900(19) Å <i>c</i> = 14.548(3) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	2492.8(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	2.043
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.945
Messtemperatur [K]	193
Messbereich 2θ [°]	10-48
Gemessene Reflexe	2128
Unabhängige Reflexe	1897 [<i>R</i> (int) = 0.0451]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	1847
Anzahl der verfeinerten Parameter	114
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0.509/-0.617
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0506, w <i>R</i> 2 = 0.1033
Goof	1.154
CCDC	638022

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.98989(5)	-0.01011(5)	0.0000	0.0238(2)
Se1	0.83962(8)	-0.00340(13)	0.10803(7)	0.0423(3)
Se2	1.15285(8)	-0.01172(10)	0.09440(7)	0.0348(3)
Na1	1.2032(5)	0.2032(5)	0.0000	0.073(3)
Na2	1.0014(3)	-0.0014(3)	0.2500	0.0416(12)
Na3	0.8130(5)	0.2027(5)	0.0292(6)	0.085(2)
N1	1.3899(9)	0.2316(10)	0.0528(8)	0.049(3)
N2	0.8651(12)	-0.2616(13)	0.2167(11)	0.084(5)
N3	0.6364(11)	-0.2020(11)	0.0782(11)	0.073(4)
N4	1.2622(12)	0.0886(13)	-0.1403(15)	0.100(6)
C1	1.3546(12)	0.0402(12)	-0.1283(15)	0.075(6)
C2	0.5577(14)	-0.1237(14)	0.0711(14)	0.077(6)
C3A	1.463(3)	0.173(3)	0.115(3)	0.061(9)
C3B	1.473(3)	0.147(3)	0.070(2)	0.066(9)
C4A	0.582(3)	0.198(3)	0.105(2)	0.055(9)
C4B	0.568(3)	0.159(3)	0.081(2)	0.051(8)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0231(3)	0.0231(3)	0.0253(4)	0.0009(2)	-0.0009(2)	-0.0001(5)
Se1	0.0268(5)	0.0595(9)	0.0407(6)	0.0012(8)	0.0083(5)	0.0045(7)
Se2	0.0281(5)	0.0423(8)	0.0342(5)	0.0009(7)	-0.0063(4)	0.0040(6)
Na1	0.050(3)	0.050(3)	0.117(8)	0.016(4)	-0.016(4)	-0.001(4)
Na2	0.049(2)	0.049(2)	0.028(2)	0.0002(17)	0.0002(17)	-0.008(4)
Na3	0.047(4)	0.063(4)	0.144(7)	-0.037(4)	0.038(4)	-0.005(3)
N1	0.038(6)	0.065(9)	0.044(6)	0.008(6)	0.005(5)	0.008(5)
N2	0.058(9)	0.091(12)	0.104(13)	-0.038(9)	0.012(8)	-0.006(8)
N3	0.051(8)	0.067(9)	0.101(11)	0.001(8)	0.041(8)	0.012(7)
N4	0.054(10)	0.075(11)	0.172(19)	-0.017(12)	-0.014(11)	0.015(8)
C1	0.037(8)	0.049(10)	0.140(18)	-0.043(10)	0.007(9)	-0.003(6)
C2	0.072(12)	0.057(11)	0.103(16)	0.015(10)	0.024(10)	-0.009(9)

5.2.16 [Na₄(en)₄][SnTe₄] (16)

Verbindung **16** kristallisiert in Form roter Blöcke aus *en* aus.

Summenformel	C ₈ H ₃₂ N ₈ Na ₄ SnTe ₄
Molare Masse [g/mol]	3194.49
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 7.5988(15) Å <i>b</i> = 26.496(5) Å <i>c</i> = 13.710(3) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 92.84(3)° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	2756.8(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	2.316
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.148
Messtemperatur [K]	193
Messbereich 2θ [°]	3-50
Gemessene Reflexe	7606
Unabhängige Reflexe	3057 [<i>R</i> (int) = 0.0464]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	3057
Anzahl der verfeinerten Parameter	207
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	1.488/-1.159
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0504, w <i>R</i> 2 = 0.1320
Goof	1.093
CCDC	638021

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.30250(12)	0.39430(4)	0.80223(5)	0.0346(3)
Te1	0.10051(12)	0.40294(4)	0.96135(5)	0.0393(3)
Te3	0.08149(14)	0.38959(5)	0.63782(6)	0.0510(4)
Te4	0.50911(14)	0.30961(4)	0.81562(7)	0.0486(3)
Te5	0.51557(15)	0.47689(5)	0.78946(8)	0.0556(3)
Na1	-0.1990(7)	0.3926(3)	0.7984(4)	0.0493(17)
Na2	0.2368(9)	0.5230(3)	0.9483(4)	0.0560(18)
Na3A	0.302(3)	0.2807(9)	0.6173(13)	0.107(6)
Na3B	0.205(3)	0.2678(10)	0.6435(14)	0.114(7)
Na4A	0.362(3)	0.4709(9)	0.5498(13)	0.110(6)
Na4B	0.231(3)	0.4935(8)	0.5784(12)	0.104(5)
N1	0.021(2)	0.5267(6)	0.8071(9)	0.069(5)
C1	-0.007(3)	0.5694(8)	0.7466(13)	0.094(8)
C2	-0.125(3)	0.5672(7)	0.6561(12)	0.070(6)
N2A	-0.055(7)	0.530(2)	0.600(3)	0.064(12)
N2B	-0.154(3)	0.5233(9)	0.5967(12)	0.049(5)
N3	0.412(3)	0.5657(10)	0.5179(15)	0.135(9)
C3	0.369(3)	0.6080(13)	0.5701(19)	0.114(11)
C4	0.485(4)	0.6523(12)	0.5542(17)	0.108(8)
N4	0.455(4)	0.6689(13)	0.460(2)	0.180(11)
N5	0.399(2)	0.6008(6)	0.9443(9)	0.061(4)
C5A	0.443(6)	0.6237(18)	0.846(2)	0.070(10)
C5B	0.335(5)	0.6399(16)	0.871(2)	0.054(8)
C6A	0.546(9)	0.671(2)	0.835(3)	0.097(15)
C6B	0.441(7)	0.681(2)	0.860(3)	0.078(12)
N6A	0.661(9)	0.690(3)	0.857(4)	0.16(2)
N6B	0.586(5)	0.7010(16)	0.908(3)	0.089(11)
N7	0.004(3)	0.7385(9)	0.2327(18)	0.113(7)
C7A	0.028(7)	0.782(2)	0.177(3)	0.085(14)
C7B	0.048(13)	0.216(4)	0.788(7)	0.18(4)
C8A	-0.015(7)	0.788(2)	0.090(3)	0.093(14)
C8B	0.101(11)	0.772(3)	0.060(5)	0.16(3)
N8A	-0.148(6)	0.7490(17)	0.033(3)	0.109(13)
N8B	0.001(9)	0.744(2)	0.009(4)	0.150(19)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0319(6)	0.0377(7)	0.0340(4)	0.0002(4)	0.0000(4)	0.0008(5)
Te1	0.0384(6)	0.0448(8)	0.0349(4)	0.0008(4)	0.0033(4)	-0.0011(5)
Te3	0.0497(7)	0.0684(9)	0.0342(4)	-0.0024(5)	-0.0058(4)	0.0092(6)
Te4	0.0449(7)	0.0372(7)	0.0629(6)	-0.0041(5)	-0.0062(5)	0.0035(6)
Te5	0.0484(7)	0.0391(8)	0.0813(7)	0.0053(5)	0.0218(5)	-0.0020(6)
Na1	0.026(3)	0.060(5)	0.061(3)	-0.004(3)	0.001(2)	0.001(3)
Na2	0.064(4)	0.042(5)	0.062(3)	0.008(3)	0.006(3)	-0.004(4)
N1	0.090(12)	0.057(13)	0.058(7)	0.000(7)	-0.024(7)	0.012(10)
C1	0.17(2)	0.036(14)	0.076(11)	0.002(10)	-0.026(13)	-0.016(16)
C2	0.110(16)	0.028(12)	0.071(10)	-0.005(9)	-0.017(10)	0.014(12)
N3	0.17(2)	0.11(2)	0.120(15)	-0.022(14)	-0.039(15)	0.005(19)
C3	0.070(17)	0.15(4)	0.127(19)	-0.033(18)	0.013(14)	-0.03(2)
N5	0.069(10)	0.045(12)	0.069(8)	0.002(7)	0.003(7)	-0.001(9)
N7	0.082(14)	0.059(19)	0.20(2)	0.003(15)	0.013(14)	0.012(13)

5.2.17 K₄[SnSe₂Te₂] (17)

Verbindung **17** kristallisiert in Form schwarzer quadratischer Stäbe.

Summenformel	K ₄ Se ₂ SnTe ₂
Molare Masse [g/mol]	688.21
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zelldimensionen	$a = 15.092(3) \text{ \AA}$ $b = 10.768(2) \text{ \AA}$ $c = 8.5365(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	1387.3(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1.646
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo-K _{α})
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	12.355
Messtemperatur [K]	193
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-52
Gemessene Reflexe	9308
Unabhängige Reflexe	1413 [$R(\text{int}) = 0.0741$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1126
Anzahl der verfeinerten Parameter	51
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	3.404/-1.753
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0515,$ $wR2 = 0.1682$
Goof	1.152

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Te1	0.33425(9)	0.2500	0.12350(17)	0.0294(4)
Te2	0.16896(10)	0.2500	0.55879(17)	0.0333(5)
Sn1	0.16438(9)	0.2500	0.23863(16)	0.0228(4)
Se1	0.08239(8)	0.05237(11)	0.14276(15)	0.0180(4)
K1	0.2289(2)	0.0396(3)	-0.1496(4)	0.0340(8)
K2	0.5000	0.0000	0.0000	0.0409(12)
K3	0.4293(4)	0.2500	0.5102(8)	0.0480(14)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0.0259(7)	0.0261(7)	0.0362(8)	0.000	-0.0002(5)	0.000
Te2	0.0510(9)	0.0260(7)	0.0227(8)	0.000	-0.0072(6)	0.000
Sn1	0.0257(7)	0.0186(7)	0.0240(7)	0.000	-0.0034(5)	0.000
Se1	0.0235(6)	0.0125(6)	0.0178(7)	-0.0027(5)	0.0026(5)	0.0007(5)
K1	0.0441(18)	0.0300(17)	0.0281(17)	0.0002(14)	0.0045(14)	0.0050(14)
K2	0.035(2)	0.045(3)	0.043(3)	0.004(2)	-0.009(2)	-0.004(2)
K3	0.047(3)	0.041(3)	0.056(4)	0.000	-0.001(3)	0.000

5.2.18 [K₄(H₂O)₅][Sn₂Se₆] (18)

Verbindung **18** kristallisiert in Form hellgelber Blöcke aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	H ₁₀ K ₄ O ₅ Se ₆ Sn ₂
Molare Masse [g/mol]	1047.70
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P4₂/mnm</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 8.7064(12) Å <i>b</i> = 8.7064(12) Å <i>c</i> = 11.666(2) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	884.3(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	0.984
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.132
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [°]	6-45
Gemessene Reflexe	1106
Unabhängige Reflexe	505 [<i>R</i> (int) = 0.0603]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	404
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	2.217/-2.182
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0661, w <i>R</i> 2 = 0.1993
Goof	1.242

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.0000	0.0000	0.34961(13)	0.0153(6)
Se1	0.1542(2)	0.1542(2)	0.5000	0.0184(7)
Se2	0.3268(2)	0.3268(2)	0.7446(2)	0.0423(8)
K1	0.5000	0.0000	0.6296(3)	0.0198(9)
O1	0.4346(15)	-0.1859(15)	0.5000	0.018(3)
O2	0.5000	-0.5000	0.5000	0.024(6)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0147(8)	0.0147(8)	0.0165(8)	0.000	0.000	0.0007(8)
Se1	0.0175(10)	0.0175(10)	0.0203(11)	0.000	0.000	-0.0049(12)
Se2	0.0343(10)	0.0343(10)	0.0584(15)	-0.0233(8)	-0.0233(8)	0.0047(11)
K1	0.019(2)	0.017(2)	0.0227(17)	0.000	0.000	0.0029(18)
O2	0.030(10)	0.030(10)	0.013(10)	0.000	0.000	0.024(14)

5.2.19 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (19)

Verbindung **19** kristallisiert in Form rötlich-schwarzer Blöcke aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	$\text{H}_{10}\text{K}_4\text{O}_5\text{Sn}_2\text{Te}_6$
Molare Masse [g/mol]	1449.41
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/mnm$
Zelldimensionen	$a = 9.3778(13) \text{ \AA}$ $b = 9.3778(13) \text{ \AA}$ $c = 12.828(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	1128.1(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4.143
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	13.788
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-52
Gemessene Reflexe	8298
Unabhängige Reflexe	628 [$R(\text{int}) = 0.0793$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	429
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2.217/-2.182
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0748,$ $wR2 = 0.2375$
Goof	1.170

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.0000	0.0000	0.35360(15)	0.0349(7)
Te1	0.15582(16)	0.15582(16)	0.5000	0.0378(7)
Te2	-0.1684(2)	0.1684(2)	0.2392(2)	0.0954(12)
K1	0.5000	0.0000	0.1333(19)	0.289(16)
O1	-0.5000	0.5000	0.5000	0.16(3)
O2	-0.414(4)	0.198(4)	0.435(2)	0.184(13)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0385(9)	0.0385(9)	0.0277(11)	0.000	0.000	-0.0016(10)
Te1	0.0392(9)	0.0392(9)	0.0350(12)	0.000	0.000	-0.0035(9)
Te2	0.0857(13)	0.0857(13)	0.115(2)	0.0556(13)	-0.0556(13)	-0.0236(14)
K1	0.42(4)	0.153(17)	0.30(3)	0.000	0.000	-0.15(2)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.20 [Rb₄(H₂O)₄][Sn₂Te₆] (20)

Verbindung **20** kristallisiert in Form dunkelroter Rauten aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	H ₈ Rb ₄ O ₄ Sn ₂ Te ₆
Molare Masse [g/mol]	1416.89
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pmn</i> 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.642(3) Å <i>b</i> = 9.7369(19) Å <i>c</i> = 9.3696(19) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	1153.3(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	4.242
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	17.994
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [°]	4-50
Gemessene Reflexe	2183
Unabhängige Reflexe	909 [<i>R</i> (int) = 0.2054]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	679
Anzahl der verfeinerten Parameter	83
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0.735/-0.558
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0648, w <i>R</i> 2 = 0.1283
Goof	1.029

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.1496(3)	0.76659(16)	0.1937(3)	0.0552(15)
Te1	0.0000	0.8995(2)	0.0215(4)	0.0520(16)
Te2	0.0000	0.6039(3)	0.3385(4)	0.0574(17)
Te3	0.2102(3)	0.38226(17)	0.5392(3)	0.0600(15)
Te4	0.2681(3)	1.0466(3)	-0.1250(4)	0.0789(17)
Rb1	0.0000	1.2053(5)	0.3027(8)	0.070(2)
Rb2	0.0000	1.2112(5)	-0.2124(9)	0.098(4)
Rb3A	0.1331(9)	0.7089(7)	-0.2820(12)	0.054(2)
Rb3B	0.053(6)	0.712(4)	-0.290(8)	0.087(12)
Rb3C	0.357(7)	0.805(5)	-0.320(10)	0.105(16)
Rb3D	0.1862(12)	0.7602(10)	-0.3157(19)	0.078(3)
O1A	0.0000	1.534(6)	0.060(10)	0.061(18)
O1B	0.0000	1.521(6)	-0.181(10)	0.060(19)
O2	0.138(4)	1.326(3)	0.071(5)	0.093(10)
O3	0.0000	0.992(3)	0.550(6)	0.073(11)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.075(2)	0.0412(15)	0.050(2)	-0.0096(11)	-0.0004(17)	0.0014(11)
Te1	0.075(3)	0.0412(16)	0.040(2)	0.0012(13)	0.000	0.000
Te2	0.090(3)	0.0375(17)	0.045(3)	0.0048(12)	0.000	0.000
Te3	0.076(2)	0.0442(15)	0.060(2)	0.0015(10)	-0.0146(18)	0.0098(10)
Te4	0.089(3)	0.0732(18)	0.075(3)	0.0306(13)	0.007(2)	0.0037(16)
Rb1	0.076(5)	0.052(3)	0.083(6)	-0.004(2)	0.000	0.000
Rb2	0.174(10)	0.046(3)	0.074(5)	0.012(2)	0.000	0.000

5.2.21 [Ba₂(MeOH)₃(H₂O)₅][Sn₂Se₆] (21)

Verbindung **21** kristallisiert in Form rechteckiger Stäbe aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	H ₂₂ C ₃ Ba ₂ O ₈ Se ₆ Sn ₂
Molare Masse [g/mol]	1171.84
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 17.4850(35) Å <i>b</i> = 11.6806(23) Å <i>c</i> = 8.5884(17) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	1754.1(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.646
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.079
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [°]	4-50
Gemessene Reflexe	1443
Unabhängige Reflexe	1214 [<i>R</i> (int) = 0.1654]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	994
Anzahl der verfeinerten Parameter	157
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	2.217/-2.182
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0822, w <i>R</i> 2 = 0.1782
Goof	0.825

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Ba1	0.382(8)	0.603(6)	0.298(9)	0.06(4)
Sn1	0.633(7)	0.399(7)	0.300(7)	0.09(5)
Se1	0.454(3)	0.764(5)	0.658(5)	0.05(3)
Se2	0.291(10)	0.726(11)	-0.01(2)	0.07(4)
Se3	0.553(6)	0.544(6)	0.443(10)	0.04(3)
O1A	3(2)	4(2)	-4(4)	0(14)
O1B	1.78(8)	-0.16(14)	-4.00(17)	0.0(3)
C1A	1.83(9)	0.92(12)	-2.1(2)	0.0(3)
C1B	-4.0(5)	4.0(6)	4.0(9)	0(2)
O2	4.00(3)	1.56(4)	-4.00(7)	0.02(11)
O3	0.57(4)	0.77(4)	0.88(7)	0.00(11)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.0167(3)	0.0213(3)	0.0464(4)	-0.0035(2)	-0.00137(16)	-0.00003(14)
Sn1	0.0140(3)	0.0221(4)	0.0230(4)	0.000	0.0004(2)	0.000
Se1	0.0173(4)	0.0284(5)	0.0315(5)	-0.0064(4)	0.0014(3)	-0.0036(2)
Se2	0.0217(5)	0.0210(5)	0.0233(5)	0.000	0.0019(4)	0.000
Se3	0.0140(4)	0.0268(6)	0.0252(5)	0.000	0.0006(3)	0.000

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.22 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})(en)][\text{SnTe}_4]$ (22)

Verbindung **22** kristallisiert in Form roter Rauten aus *en* aus.

Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{K}_4\text{N}_2\text{OSnTe}_4$
Molare Masse [g/mol]	863.61
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	$a = 8.4858(17) \text{ \AA}$ $b = 8.7122(17) \text{ \AA}$ $c = 13.500(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.47(3)^\circ$ $\beta = 104.14(3)^\circ$ $\gamma = 90.83(3)^\circ$
Volumen [\AA^3]	965.6(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2.970
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	8.089
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-50
Gemessene Reflexe	4456
Unabhängige Reflexe	2975 [$R(\text{int}) = 0.0954$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2550
Anzahl der verfeinerten Parameter	127
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2.196/-1.768
<i>R</i> -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0716,$ $wR2 = 0.1713$
Goof	1.001
CCDC	298976

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	0.21900(9)	0.16272(8)	0.73697(6)	0.0341(3)
Te1	0.05625(10)	-0.06259(8)	0.80986(6)	0.0395(3)
Te2	0.02273(10)	0.40795(8)	0.68551(6)	0.0412(3)
Te3	0.49917(10)	0.25491(9)	0.88108(6)	0.0408(3)
Te4	0.31326(10)	0.04766(9)	0.56699(6)	0.0405(3)
K1	-0.0267(4)	0.2448(3)	0.4357(2)	0.0463(7)
K2	-0.2708(4)	-0.0966(3)	0.9467(2)	0.0476(6)
K3	-0.2858(4)	0.1359(4)	0.6916(2)	0.0531(7)
K4	0.3387(4)	0.6272(3)	0.8545(2)	0.0567(8)
O1	-0.4784(15)	-0.1979(13)	0.7635(8)	0.062(3)
N1	-0.1720(17)	-0.3998(15)	0.9107(10)	0.059(3)
H10A	-0.2529	-0.4690	0.9080	0.071
H10B	-0.1400	-0.4096	0.8518	0.071
C1	-0.038(2)	-0.4187(16)	0.9975(12)	0.055(3)
H11A	-0.0748	-0.3969	1.0594	0.067
H11B	0.0466	-0.3429	0.9971	0.067
N2	0.620(2)	0.6315(17)	0.6133(12)	0.077(4)
H2A	0.6186	0.7347	0.6211	0.092
H2B	0.7130	0.5844	0.6407	0.092
C2	0.484(2)	0.5448(19)	0.5446(13)	0.062(4)
H21A	0.4000	0.6168	0.5192	0.074
H21B	0.4404	0.4744	0.5847	0.074

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0474(5)	0.0177(4)	0.0327(4)	0.0051(3)	0.0002(3)	0.0021(3)
Te1	0.0545(5)	0.0225(4)	0.0383(4)	0.0078(3)	0.0039(4)	-0.0004(3)
Te2	0.0563(5)	0.0198(4)	0.0414(4)	0.0064(3)	-0.0010(4)	0.0067(3)
Te3	0.0499(5)	0.0270(4)	0.0382(4)	0.0031(3)	-0.0036(3)	0.0019(3)
Te4	0.0534(5)	0.0293(4)	0.0346(4)	0.0033(3)	0.0027(3)	0.0029(3)
K1	0.0655(16)	0.0240(12)	0.0413(14)	0.0047(10)	-0.0029(13)	0.0007(11)
K2	0.0654(16)	0.0317(13)	0.0400(13)	0.0050(11)	0.0016(12)	0.0017(11)
K3	0.0506(15)	0.0526(17)	0.0515(16)	0.0085(13)	0.0026(13)	0.0016(12)
K4	0.077(2)	0.0307(14)	0.0492(16)	0.0012(12)	-0.0087(15)	0.0034(13)
O1	0.090(7)	0.044(6)	0.045(5)	-0.003(4)	0.000(5)	0.010(5)
N1	0.076(8)	0.045(7)	0.052(7)	0.020(5)	0.002(6)	0.016(6)
C1	0.073(9)	0.037(7)	0.054(8)	0.006(6)	0.010(7)	0.003(6)
N2	0.108(11)	0.043(7)	0.064(8)	0.008(6)	-0.008(8)	-0.007(7)
C2	0.070(9)	0.051(9)	0.064(9)	0.005(7)	0.014(8)	0.006(7)

5.2.23 $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.67}(\text{en})_{0.33}][\text{SnTe}_4]$ (23)

Verbindung **23** kristallisiert in Form karminroter Stäbe aus *en* aus.

Summenformel	$\text{C}_{0.67}\text{H}_4\text{N}_{0.67}\text{O}_{0.67}\text{Rb}_4\text{SnTe}_4$
Molare Masse [g/mol]	1003.02
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> -3
Zelldimensionen	$a = 22.812(3) \text{ \AA}$ $b = 22.812(3) \text{ \AA}$ $c = 11.871 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen [\AA^3]	5349.8(15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	12
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3.736
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	18.661
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-52
Gemessene Reflexe	16557
Unabhängige Reflexe	6629 [$R(\text{int}) = 0.0850$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4325
Anzahl der verfeinerten Parameter	235
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	3.013/-1.497
<i>R</i> -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0867,$ $wR2 = 0.1094$
Goof	0.938
CCDC	298977

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.35137(4)	0.09004(4)	-0.00005(8)	0.0244(2)
Te1	0.27353(5)	0.07001(5)	-0.18722(8)	0.0342(2)
Te2	0.27349(5)	0.06993(5)	0.18726(8)	0.0345(2)
Te3	0.41105(4)	0.01099(4)	0.00002(8)	0.0302(2)
Te4	0.45664(5)	0.21954(4)	0.00011(9)	0.0382(2)
Sn2	0.34431(4)	-0.12254(4)	-0.49999(8)	0.0260(2)
Te5	0.36668(4)	-0.17929(4)	-0.31304(8)	0.0300(2)
Te6	0.36668(4)	-0.17935(4)	-0.68710(8)	0.0302(2)
Te7	0.40883(5)	0.01646(4)	-0.49991(9)	0.0339(2)
Te8	0.20994(4)	-0.15832(5)	-0.49991(8)	0.0322(2)
Rb1	0.27033(7)	-0.09398(7)	-0.79183(13)	0.0385(3)
Rb2	0.27012(7)	-0.09407(7)	-0.20798(13)	0.0384(3)
Rb3	0.53827(7)	-0.16688(7)	-0.29742(14)	0.0394(3)
Rb4	0.46168(7)	0.16700(7)	-0.29744(14)	0.0400(4)
Rb5	0.40953(7)	-0.15213(7)	0.00007(13)	0.0372(3)
Rb6	0.50009(6)	0.00003(6)	-0.26728(12)	0.0335(3)
Rb7	0.25715(8)	0.02590(8)	-0.49993(15)	0.0475(4)
Rb8	0.3333	-0.3333	-0.5003(2)	0.0376(6)
Rb9	0.13163(10)	-0.05184(10)	-0.0002(2)	0.0386(5)
N1A	0.378(4)	-0.304(4)	0.094(8)	0.04(2)
N1B	0.357(3)	-0.284(2)	0.116(5)	0.006(10)
C1	0.341(2)	-0.3102(13)	0.063(3)	0.016(9)
C2	0.3333	-0.3333	-0.064(5)	0.024(15)
N2A	0.374(3)	-0.290(3)	-0.099(6)	0.028(15)
N2B	0.340(3)	-0.290(2)	-0.105(5)	0.011(11)
N3A	0.164(5)	0.099(5)	-0.592(8)	0.06(2)
N3B	0.141(4)	0.119(4)	-0.616(7)	0.040(18)
C3A	0.128(10)	0.041(10)	-0.569(19)	0.12(6)
C3B	0.116(6)	0.065(6)	-0.510(11)	0.06(3)
C4A	0.167(5)	0.102(5)	-0.395(9)	0.05(2)
C4B	0.149(6)	0.051(7)	-0.422(12)	0.07(3)
N4A	0.067(6)	-0.037(6)	-0.660(11)	0.08(3)
N4B	0.123(5)	-0.020(5)	-0.625(8)	0.05(2)
O2A	0.0000	0.0000	0.150(5)	0.10(3)
O2B	0.0000	0.0000	0.129(5)	0.031(7)
O2C	0.0000	0.0000	0.0775(17)	0.008(4)
O2D	0.0000	0.0000	0.0000	0.15(2)
O1A	0.103(4)	-0.041(4)	0.199(7)	0.008(17)
O1B	0.132(5)	-0.005(5)	0.186(9)	0.02(2)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0271(4)	0.0217(4)	0.0227(5)	0.0002(3)	0.0002(4)	0.0110(4)
Te1	0.0404(5)	0.0350(5)	0.0297(6)	-0.0019(4)	-0.0054(4)	0.0206(4)
Te2	0.0396(5)	0.0352(5)	0.0301(6)	0.0016(4)	0.0056(4)	0.0197(4)
Te3	0.0283(5)	0.0284(5)	0.0363(6)	0.0005(4)	0.0003(4)	0.0160(4)
Te4	0.0422(6)	0.0226(5)	0.0362(7)	-0.0002(4)	0.0000(4)	0.0059(4)
Sn2	0.0228(4)	0.0259(4)	0.0273(6)	0.0001(4)	0.0010(3)	0.0108(4)
Te5	0.0293(5)	0.0292(5)	0.0297(6)	-0.0003(4)	-0.0028(4)	0.0134(4)
Te6	0.0298(5)	0.0299(5)	0.0296(6)	0.0000(4)	0.0025(4)	0.0140(4)
Te7	0.0352(5)	0.0261(5)	0.0396(6)	0.0001(4)	0.0000(4)	0.0147(4)
Te8	0.0242(4)	0.0348(5)	0.0331(6)	0.0006(4)	0.0005(4)	0.0114(4)
Rb1	0.0404(8)	0.0362(7)	0.0406(10)	0.0075(6)	0.0081(6)	0.0205(6)
Rb2	0.0423(8)	0.0347(7)	0.0403(10)	-0.0074(6)	-0.0077(6)	0.0208(6)
Rb3	0.0394(8)	0.0459(8)	0.0407(10)	0.0060(6)	0.0028(6)	0.0273(7)
Rb4	0.0404(8)	0.0467(8)	0.0409(10)	-0.0067(7)	-0.0032(6)	0.0277(7)
Rb5	0.0375(8)	0.0361(7)	0.0365(10)	0.0004(6)	0.0001(6)	0.0173(6)
Rb6	0.0307(7)	0.0298(7)	0.0340(9)	-0.0003(5)	-0.0004(5)	0.0107(6)
Rb7	0.0505(9)	0.0462(9)	0.0455(11)	-0.0004(7)	-0.0011(7)	0.0240(8)
Rb8	0.0365(8)	0.0365(8)	0.0397(17)	0.000	0.000	0.0183(4)
Rb9	0.0346(11)	0.0244(10)	0.0448(15)	-0.0005(9)	-0.0005(9)	0.0059(8)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.24 $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_{0.5}][\text{SnTe}_4]$ (24)

Verbindung **24** kristallisiert in Form karminroter Stäbe aus *en* aus.

Summenformel	$\text{CH}_5\text{Cs}_4\text{NO}_{0.5}\text{SnTe}_4$
Molare Masse [g/mol]	1199.79
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> -3
Zelldimensionen	$a = 23.632(3) \text{ \AA}$ $b = 23.632(3) \text{ \AA}$ $c = 12.227(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen [\AA^3]	5913.6(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	12
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4.043
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	14.351
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-48
Gemessene Reflexe	18875
Unabhängige Reflexe	6168 [$R(\text{int}) = 0.1909$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2911
Anzahl der verfeinerten Parameter	213
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2.676/-2.286
<i>R</i> -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0733,$ $wR2 = 0.1588$
Goof	0.870
CCDC	298978

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.12703(11)	-0.33805(11)	-0.49988(19)	0.0248(5)
Te1	0.17982(11)	-0.36253(11)	-0.31782(19)	0.0307(5)
Te2	0.17996(11)	-0.36246(11)	-0.68236(18)	0.0292(5)
Te3	-0.00717(11)	-0.39902(11)	-0.5004(2)	0.0336(5)
Te4	0.16140(11)	-0.20798(11)	-0.50004(19)	0.0327(6)
Sn2	-0.09410(10)	-0.35639(11)	-1.00040(18)	0.0240(5)
Te5	-0.07476(12)	-0.28132(12)	-1.18315(19)	0.0340(5)
Te6	-0.07459(11)	-0.28131(12)	-0.81689(19)	0.0339(5)
Te7	-0.01493(11)	-0.41068(10)	-0.9998(2)	0.0318(5)
Te8	-0.21915(11)	-0.45851(12)	-1.0002(2)	0.0380(6)
Cs1	0.09346(11)	-0.27073(11)	-0.79051(19)	0.0376(5)
Cs2	-0.16499(11)	-0.46398(11)	-0.7019(2)	0.0391(6)
Cs3	0.29919(11)	-0.16482(11)	-0.7016(2)	0.0390(6)
Cs4	-0.27094(11)	-0.36411(11)	-0.79016(19)	0.0377(5)
Cs5	0.00006(11)	-0.50009(10)	-0.27067(18)	0.0352(5)
Cs6	0.15132(11)	-0.40759(11)	0.0000(2)	0.0373(6)
Cs7	0.3333	-0.3333	-0.5001(3)	0.0346(9)
Cs8	-0.02452(13)	-0.24887(13)	-0.4999(2)	0.0482(7)
Cs9	0.05126(14)	-0.13751(17)	-0.9998(3)	0.0740(9)
N1A	0.301(6)	-0.402(7)	-0.096(11)	0.07(4)
N1B	0.291(5)	-0.359(5)	-0.132(9)	0.06(3)
C1	0.316(2)	-0.324(3)	-0.069(4)	0.025(12)
C2	0.331(6)	-0.311(4)	0.051(7)	0.08(3)
N2A	0.305(6)	-0.356(7)	0.131(12)	0.06(4)
N2B	0.294(5)	-0.332(6)	0.105(8)	0.05(2)
N3	0.073(4)	-0.115(4)	-0.373(7)	0.026(18)
C3	0.049(4)	-0.110(4)	-0.218(7)	0.016(19)
C4	0.014(5)	-0.113(5)	-0.336(8)	0.03(2)
N4	0.033(6)	-0.083(6)	-0.171(10)	0.07(3)
O1A	0.0000	0.0000	0.010(7)	0.02(4)
O1B	0.0000	0.0000	0.0000	0.03(7)
O2A	0.079(4)	-0.096(4)	-0.633(7)	0.08(3)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0276(12)	0.0251(12)	0.0224(12)	-0.0007(9)	0.0000(10)	0.0138(10)
Te1	0.0323(12)	0.0324(12)	0.0269(13)	0.0037(10)	0.0005(10)	0.0157(11)
Te2	0.0315(12)	0.0308(12)	0.0249(12)	-0.0035(9)	0.0014(10)	0.0152(10)
Te3	0.0261(12)	0.0387(14)	0.0356(14)	-0.0005(11)	0.0000(10)	0.0161(11)
Te4	0.0398(14)	0.0266(12)	0.0281(13)	0.0002(10)	-0.0001(10)	0.0139(11)
Sn2	0.0216(11)	0.0277(12)	0.0208(13)	-0.0013(9)	-0.0016(9)	0.0109(10)
Te5	0.0395(14)	0.0382(13)	0.0257(13)	0.0050(10)	-0.0003(11)	0.0205(12)
Te6	0.0379(13)	0.0373(13)	0.0282(13)	-0.0052(11)	-0.0008(11)	0.0200(12)
Te7	0.0305(13)	0.0290(12)	0.0384(14)	-0.0016(10)	0.0004(10)	0.0167(11)
Te8	0.0239(12)	0.0429(14)	0.0327(14)	-0.0010(11)	-0.0003(10)	0.0059(11)
Cs1	0.0357(12)	0.0393(13)	0.0383(14)	-0.0074(11)	-0.0095(11)	0.0192(11)
Cs2	0.0454(14)	0.0397(13)	0.0408(15)	-0.0002(11)	-0.0017(11)	0.0278(12)
Cs3	0.0314(12)	0.0469(14)	0.0381(14)	-0.0040(11)	-0.0028(10)	0.0192(11)
Cs4	0.0383(13)	0.0383(13)	0.0365(14)	0.0030(10)	-0.0046(11)	0.0191(11)
Cs5	0.0331(12)	0.0331(12)	0.0316(12)	0.0012(10)	-0.0004(10)	0.0107(10)
Cs6	0.0396(13)	0.0318(12)	0.0380(14)	0.0011(10)	0.0008(10)	0.0161(11)
Cs7	0.0325(13)	0.0325(13)	0.039(2)	0.000	0.000	0.0163(7)
Cs8	0.0477(15)	0.0543(15)	0.0479(16)	0.0027(12)	0.0007(12)	0.0296(13)
Cs9	0.0470(17)	0.079(2)	0.069(2)	-0.0031(18)	-0.0049(15)	0.0112(16)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.25 C₁₀H₂₂N₂I₂ (25)

Verbindung **25** kristallisiert in Form farbloser Blöcke aus Methanol aus.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ I ₂ N ₂
Molare Masse [g/mol]	424.10
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9.4413(19) Å <i>b</i> = 9.959(2) Å <i>c</i> = 15.207(3) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	1429.9(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	5
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	2.463
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.465
Messtemperatur [K]	193
Messbereich 2θ [°]	5-52
Gemessene Reflexe	10705
Unabhängige Reflexe	2758 [<i>R</i> (int) = 0.1277]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2737
Anzahl der verfeinerten Parameter	129
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	1.346/-3.043
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0399, w <i>R</i> 2 = 0.1116
Goof	1.343

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C1	-0.0373(7)	0.5638(6)	0.3362(4)	0.0270(12)
H1A	-0.0332	0.4972	0.2897	0.032
H1B	0.0555	0.5697	0.3632	0.032
C2	-0.0785(6)	0.6995(6)	0.2980(4)	0.0252(12)
H2A	-0.0297	0.7708	0.3291	0.030
H2B	-0.0519	0.7038	0.2364	0.030
C3	0.2745(6)	0.9827(6)	0.1442(4)	0.0257(12)
H3A	0.3536	0.9805	0.1035	0.031
H3B	0.2629	0.8936	0.1689	0.031
C4	0.6961(6)	0.5838(6)	0.2824(4)	0.0263(12)
H4A	0.7358	0.5518	0.2274	0.032
H4B	0.5947	0.5949	0.2747	0.032
C5	0.3215(6)	0.8555(7)	0.5422(4)	0.0275(12)
H5A	0.2686	0.8826	0.4905	0.033
H5B	0.4082	0.8123	0.5229	0.033
C6	0.2639(6)	0.2398(6)	0.0953(4)	0.0252(12)
H6A	0.2387	0.3313	0.0800	0.030
H6B	0.3637	0.2272	0.0826	0.030
C7	0.0944(7)	0.9071(7)	0.0410(5)	0.0322(14)
H7A	0.0645	0.8346	0.0794	0.039
H7B	0.1741	0.8748	0.0068	0.039
C8	0.7081(7)	0.8348(6)	0.2567(4)	0.0297(14)
H8A	0.7684	0.9116	0.2685	0.036
H8B	0.6138	0.8564	0.2777	0.036
C9	0.2980(9)	0.3125(8)	0.3407(5)	0.0433(17)
H9A	0.3168	0.3962	0.3698	0.065
H9B	0.3721	0.2498	0.3541	0.065
H9C	0.2090	0.2773	0.3607	0.065
C10	-0.0255(9)	0.9403(9)	-0.0208(5)	0.0458(18)
H10A	-0.1003	0.9835	0.0112	0.069
H10B	-0.0607	0.8591	-0.0470	0.069
H10C	0.0081	0.9993	-0.0662	0.069
N1	-0.3565(5)	0.4771(5)	-0.0971(3)	0.0221(10)
N2	0.7629(5)	0.7166(5)	0.3074(3)	0.0256(10)
I1	0.00091(4)	0.53499(4)	0.07292(2)	0.02603(15)
I2	0.31958(3)	0.71723(4)	0.31757(2)	0.02669(15)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.024(3)	0.025(3)	0.032(3)	0.001(3)	0.006(2)	-0.005(2)
C2	0.021(3)	0.023(3)	0.032(3)	-0.002(3)	0.005(2)	-0.001(2)
C3	0.025(3)	0.024(3)	0.028(2)	0.006(3)	0.001(2)	0.014(2)
C4	0.025(3)	0.023(3)	0.032(3)	-0.008(2)	-0.002(2)	-0.008(2)
C5	0.026(3)	0.031(3)	0.025(2)	-0.013(3)	-0.004(2)	0.007(3)
C6	0.026(3)	0.021(3)	0.029(3)	0.012(3)	0.012(2)	0.005(2)
C7	0.039(3)	0.020(3)	0.037(3)	-0.003(3)	0.001(3)	-0.001(3)
C8	0.026(3)	0.021(3)	0.042(3)	-0.005(3)	-0.003(3)	0.000(2)
C9	0.050(4)	0.032(3)	0.048(4)	-0.009(3)	-0.011(4)	-0.002(3)
C10	0.053(4)	0.045(4)	0.040(3)	-0.007(3)	-0.002(3)	0.003(4)
N1	0.028(2)	0.019(2)	0.0192(19)	0.0048(19)	-0.0030(19)	-0.004(2)
N2	0.022(2)	0.022(2)	0.033(2)	-0.015(2)	0.008(2)	-0.006(2)
I1	0.0292(2)	0.0222(2)	0.0267(2)	-0.00047(13)	-0.00360(16)	0.00266(16)
I2	0.0217(2)	0.0275(2)	0.0308(2)	0.00203(16)	-0.00046(15)	-0.00032(15)

5.2.26 [K₂(N-Ethyl-Dabco)₂][Sn₂Te₆] (26)

Verbindung **26** kristallisiert in Form schwarzer Nadeln aus Methanol aus.

Summenformel	C ₁₆ H ₃₄ K ₂ N ₄ Sn ₂ Te ₆
Molare Masse [g/mol]	1363.65
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 11.923(2) Å <i>b</i> = 10.507(2) Å <i>c</i> = 14.160(3) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 110.48(3)° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	1661.9(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.363
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.464
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	4-52
Gemessene Reflexe	10240
Unabhängige Reflexe	3177 [<i>R</i> (int) = 0.0779]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2584
Anzahl der verfeinerten Parameter	200
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	1.994/-1.126
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0331, w <i>R</i> 2 = 0.0751
Goof	0.971

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	0.65377(4)	0.53477(4)	0.09999(3)	0.02050(12)
Te1	0.44402(4)	0.68108(4)	0.01778(3)	0.02550(12)
Te2	0.83132(4)	0.63006(4)	0.04727(3)	0.02581(12)
Te3	0.68856(4)	0.49029(4)	0.29445(3)	0.02954(13)
K1	0.58147(16)	-0.19198(15)	0.31823(12)	0.0336(4)
N1	0.8676(5)	0.0578(5)	0.1570(4)	0.0246(12)
N2	0.7242(6)	-0.0375(6)	0.2381(5)	0.0337(14)
C1	0.8380(7)	0.1553(6)	0.2230(6)	0.0296(16)
C2	0.7528(7)	0.0143(7)	0.0776(5)	0.0283(15)
C3	0.9229(7)	-0.0554(7)	0.2223(6)	0.0289(15)
C4	0.8339(8)	-0.1117(7)	0.2650(6)	0.0362(18)
C5	0.9561(8)	0.1092(8)	0.1113(7)	0.0401(19)
C6	0.9125(10)	0.2222(8)	0.0426(8)	0.041(2)
C7	0.6701(8)	-0.0393(9)	0.1281(6)	0.041(2)
C8	0.7576(11)	0.0938(8)	0.2738(8)	0.047(2)
H1	0.993(7)	-0.029(7)	0.275(6)	0.025(19)
H2	0.985(7)	0.045(8)	0.074(6)	0.03(2)
H3	0.928(10)	0.170(9)	0.278(8)	0.06(3)
H4	0.941(8)	-0.112(8)	0.173(6)	0.04(2)
H5	0.780(7)	-0.052(7)	0.037(6)	0.028(19)
H6	0.607(8)	0.002(8)	0.106(6)	0.03(2)
H7	0.790(6)	0.221(7)	0.178(5)	0.019(17)
H8	0.715(6)	0.087(7)	0.038(5)	0.015(16)
H9	0.989(8)	0.236(8)	0.022(7)	0.04(2)
H10	0.862(9)	0.203(8)	-0.009(7)	0.04(3)
H11	1.030(7)	0.130(6)	0.164(5)	0.013(16)
H12	0.919(9)	0.303(10)	0.084(8)	0.06(3)
H13	0.870(10)	-0.134(11)	0.333(9)	0.08(3)
H14	0.291(9)	-0.363(9)	0.234(7)	0.04(3)
H15	0.813(7)	-0.211(8)	0.239(6)	0.04(2)
H16	0.824(10)	0.068(11)	0.366(9)	0.08(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0236(2)	0.0196(2)	0.0162(2)	-0.00058(17)	0.00428(18)	-0.00164(18)
Te1	0.0256(2)	0.0197(2)	0.0269(2)	-0.00458(17)	0.0039(2)	0.00183(18)
Te2	0.0251(2)	0.0299(2)	0.0218(2)	-0.00054(18)	0.00752(19)	-0.00411(19)
Te3	0.0370(3)	0.0319(2)	0.0169(2)	0.00172(18)	0.0060(2)	-0.0020(2)
K1	0.0354(9)	0.0356(8)	0.0316(8)	0.0028(7)	0.0142(8)	0.0021(7)
N1	0.023(3)	0.022(3)	0.026(3)	-0.001(2)	0.005(3)	0.001(2)
N2	0.043(4)	0.030(3)	0.028(3)	0.003(3)	0.013(3)	-0.005(3)
C1	0.040(4)	0.019(3)	0.025(4)	-0.005(3)	0.004(3)	0.007(3)
C2	0.031(4)	0.026(3)	0.022(3)	-0.002(3)	0.002(3)	0.000(3)
C3	0.030(4)	0.025(3)	0.025(4)	0.000(3)	0.000(3)	0.007(3)
C4	0.046(5)	0.030(4)	0.033(4)	0.013(3)	0.014(4)	0.011(4)
C5	0.036(5)	0.040(4)	0.048(5)	0.001(4)	0.019(4)	-0.003(4)
C6	0.050(6)	0.037(4)	0.038(5)	0.006(4)	0.018(5)	-0.012(4)
C7	0.031(4)	0.051(5)	0.033(4)	0.014(4)	0.001(4)	-0.012(4)
C8	0.068(7)	0.026(4)	0.062(6)	-0.008(4)	0.042(6)	0.001(4)

5.2.27 $[\text{K}_2(\text{MeOH})_6(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (27)

Verbindung **27** kristallisiert in Form dunkelroter Blöcke aus Methanol aus.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{O}_6\text{K}_2\text{P}_2\text{Sn}_2\text{Te}_6$
Molare Masse [g/mol]	1946.20
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	$a = 11.0590(7) \text{ \AA}$ $b = 12.7370(7) \text{ \AA}$ $c = 13.3224(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 75.252(4)^\circ$ $\beta = 67.782(5)^\circ$ $\gamma = 76.021(5)^\circ$
Volumen [\AA^3]	1657.73(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1.955
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.556
Messtemperatur [K]	120
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-50
Gemessene Reflexe	24634
Unabhängige Reflexe	9072 [$R(\text{int}) = 0.1788$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	8169
Anzahl der verfeinerten Parameter	325
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	4.548/-3.238
<i>R</i> -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0772,$ $wR2 = 0.2183$
Goof	1.008
CCDC	652251

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.4132(2)	0.10989(14)	0.08830(14)	0.0323(5)
Te2	0.5735(2)	-0.09153(15)	0.12025(15)	0.0402(6)
Te3	0.1612(2)	0.12383(16)	0.22653(16)	0.0416(6)
Te4	0.5385(2)	0.26850(15)	0.08094(18)	0.0428(6)
P1	-0.1830(8)	0.5179(5)	0.3808(6)	0.0318(16)
K1	0.8251(9)	0.0845(7)	0.0601(8)	0.066(2)
C1	-0.260(3)	0.521(2)	0.285(2)	0.037(7)
C2	-0.222(3)	0.595(3)	0.177(2)	0.050(8)
H2	-0.1516	0.6343	0.1549	0.061
C3	-0.294(3)	0.602(3)	0.112(3)	0.046(8)
H3	-0.2815	0.6572	0.0494	0.055
C4	-0.384(3)	0.536(3)	0.131(3)	0.048(8)
H4	-0.4229	0.5402	0.0791	0.057
C5	-0.418(4)	0.462(3)	0.229(3)	0.063(10)
H5	-0.4800	0.4167	0.2437	0.076
C6	-0.356(3)	0.456(2)	0.306(2)	0.038(7)
H6	-0.3802	0.4075	0.3721	0.045
C7	-0.282(4)	0.720(3)	0.595(3)	0.061(10)
H7	-0.2682	0.7156	0.6604	0.074
C8	0.189(3)	0.449(3)	0.176(2)	0.044(8)
H8	0.2401	0.3942	0.1371	0.053
C9	0.047(3)	0.608(2)	0.309(2)	0.030(6)
H9	0.0009	0.6591	0.3547	0.036
C10	0.171(3)	0.611(2)	0.244(3)	0.045(8)
H10	0.2103	0.6680	0.2445	0.053
C11	-0.242(3)	0.637(2)	0.542(2)	0.042(7)
H11	-0.2001	0.5735	0.5751	0.050
C12	-0.366(3)	0.821(3)	0.452(3)	0.053(9)
H12	-0.4145	0.8840	0.4246	0.064
C13	0.252(3)	0.539(3)	0.173(2)	0.049(9)
H13	0.3383	0.5471	0.1279	0.059
C14	0.058(3)	0.441(3)	0.235(2)	0.051(9)
H14	0.0168	0.3876	0.2299	0.062
C15	-0.348(4)	0.818(3)	0.543(4)	0.064(10)
H15	-0.3779	0.8792	0.5766	0.076
C16	-0.312(5)	0.729(3)	0.388(3)	0.082(15)
H16	-0.3164	0.7335	0.3190	0.099
C17	-0.253(3)	0.632(2)	0.447(3)	0.045(8)
C18	-0.114(3)	0.300(2)	0.473(2)	0.040(7)
H18	-0.0309	0.3019	0.4184	0.049
C19	-0.014(3)	0.522(2)	0.305(3)	0.043(8)
C20	-0.326(3)	0.389(3)	0.560(3)	0.049(8)
H20	-0.3895	0.4520	0.5629	0.059
C21	-0.264(4)	0.200(2)	0.629(3)	0.053(9)
H21	-0.2829	0.1341	0.6758	0.064
C22	-0.207(3)	0.392(2)	0.479(2)	0.033(6)
C23	-0.139(4)	0.206(3)	0.545(3)	0.056(9)
H23	-0.0738	0.1448	0.5390	0.067
C24	-0.358(4)	0.292(3)	0.641(3)	0.053(8)
H24	-0.4385	0.2918	0.6987	0.064
O111	0.996(3)	0.230(2)	0.022(3)	0.082(9)
C111	0.929(5)	0.336(4)	0.048(3)	0.074(12)
O222	0.675(3)	0.094(2)	0.281(2)	0.086(9)
C222	0.734(7)	0.136(5)	0.343(4)	0.12(2)
C333	0.965(6)	-0.117(4)	0.222(5)	0.12(2)
O333	1.028(3)	-0.036(2)	0.130(3)	0.096(11)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0392(13)	0.0308(10)	0.0273(10)	-0.0038(7)	-0.0143(9)	-0.0029(8)
Te2	0.0531(14)	0.0347(10)	0.0313(10)	-0.0002(7)	-0.0220(9)	0.0028(8)
Te3	0.0403(14)	0.0474(11)	0.0385(11)	-0.0115(8)	-0.0120(9)	-0.0079(9)
Te4	0.0438(14)	0.0365(10)	0.0537(12)	-0.0034(8)	-0.0267(11)	-0.0046(8)
P1	0.050(5)	0.023(3)	0.028(3)	-0.004(3)	-0.023(3)	0.000(3)
K1	0.050(6)	0.076(5)	0.077(6)	-0.022(4)	-0.029(5)	0.005(4)
C1	0.05(2)	0.031(14)	0.027(14)	-0.001(11)	-0.010(13)	0.000(12)
C2	0.05(2)	0.07(2)	0.036(17)	-0.003(15)	-0.029(16)	-0.006(16)
C3	0.05(2)	0.050(18)	0.041(17)	-0.011(14)	-0.026(16)	0.014(15)
C4	0.06(2)	0.056(19)	0.038(17)	0.006(14)	-0.025(16)	-0.024(16)
C5	0.08(3)	0.06(2)	0.06(2)	-0.011(17)	-0.03(2)	-0.015(19)
C6	0.038(19)	0.047(16)	0.036(15)	-0.021(13)	-0.018(14)	0.000(13)
C7	0.06(3)	0.10(3)	0.023(15)	-0.012(17)	-0.017(16)	-0.02(2)
C8	0.04(2)	0.07(2)	0.030(15)	0.000(14)	-0.026(15)	-0.003(15)
C9	0.031(19)	0.026(13)	0.039(15)	0.003(11)	-0.023(14)	-0.006(11)
C10	0.05(2)	0.031(15)	0.055(19)	-0.012(13)	-0.017(18)	-0.010(14)
C11	0.05(2)	0.040(15)	0.035(16)	-0.013(13)	-0.017(15)	0.005(13)
C12	0.06(3)	0.052(19)	0.05(2)	-0.038(16)	-0.016(18)	0.012(16)
C13	0.016(18)	0.08(2)	0.019(13)	0.029(14)	0.005(12)	-0.016(15)
C14	0.012(19)	0.11(3)	0.016(13)	0.000(15)	0.002(12)	-0.008(16)
C15	0.05(3)	0.037(17)	0.09(3)	-0.016(17)	-0.01(2)	0.003(15)
C16	0.13(4)	0.07(2)	0.08(3)	-0.03(2)	-0.09(3)	0.03(2)
C17	0.035(19)	0.015(12)	0.09(2)	0.002(13)	-0.034(18)	-0.002(11)
C18	0.06(2)	0.031(14)	0.021(13)	0.001(11)	-0.006(14)	-0.016(14)
C19	0.05(2)	0.045(16)	0.054(18)	-0.031(14)	-0.035(17)	0.008(14)
C20	0.02(2)	0.06(2)	0.046(18)	0.013(15)	-0.014(16)	-0.003(14)
C21	0.07(3)	0.033(16)	0.07(2)	0.018(15)	-0.03(2)	-0.032(17)
C22	0.032(19)	0.039(15)	0.032(14)	0.008(11)	-0.025(14)	-0.006(12)
C23	0.07(3)	0.039(17)	0.06(2)	0.019(15)	-0.025(19)	-0.018(16)
C24	0.05(2)	0.053(19)	0.039(17)	0.007(14)	0.003(15)	-0.017(16)
O111	0.08(2)	0.060(16)	0.12(3)	0.009(16)	-0.06(2)	-0.014(14)
C111	0.09(3)	0.09(3)	0.04(2)	-0.011(18)	-0.04(2)	0.01(2)
O222	0.10(3)	0.10(2)	0.068(18)	-0.025(15)	-0.053(18)	0.017(17)
C222	0.16(6)	0.14(5)	0.08(3)	0.00(3)	-0.05(4)	-0.09(4)
C333	0.15(5)	0.10(4)	0.11(4)	0.06(3)	-0.07(4)	-0.08(4)
O333	0.12(3)	0.056(15)	0.16(3)	-0.003(17)	-0.11(3)	-0.009(15)

5.2.28 $[\text{K}_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Se}_2\text{Te}_4]$ (**28**)

Verbindung **28** kristallisiert in Form orangefarbener Blöcke aus Methanol aus.

Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_2\text{Sn}_2\text{Te}_4$
Molare Masse [g/mol]	1457.88
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	$a = 10.909(2) \text{ \AA}$ $b = 12.817(3) \text{ \AA}$ $c = 13.086(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 73.06(3)^\circ$ $\beta = 67.60(3)^\circ$ $\gamma = 70.94(3)^\circ$
Volumen [\AA^3]	1569.3(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2.369
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	7.561
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-50
Gemessene Reflexe	15570
Unabhängige Reflexe	5685 [$R(\text{int}) = 0.0447$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	4714
Anzahl der verfeinerten Parameter	316
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2.567/-2.577
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0544,$ $wR2 = 0.1708$
Goof	1.095

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	0.93193(4)	0.10252(4)	0.08567(4)	0.01744(16)
Te1	0.68008(5)	0.13038(5)	0.22225(5)	0.03598(19)
Te2	1.08357(5)	0.23028(5)	0.07512(5)	0.03694(19)
Se1	1.06311(7)	-0.10681(5)	0.11653(6)	0.01950(19)
P1	0.31169(16)	0.51404(14)	0.38082(14)	0.0166(4)
P2	0.3576(2)	-0.0674(2)	0.1203(2)	0.0547(6)
C3	0.5207(8)	0.6235(7)	0.3000(7)	0.0295(17)
C4	0.2207(6)	0.6341(6)	0.4452(6)	0.0198(14)
C5	0.2626(7)	0.5847(6)	0.1776(6)	0.0246(15)
C6	0.2400(6)	0.5100(6)	0.2799(6)	0.0180(13)
C7	0.1570(7)	0.4352(6)	0.3056(6)	0.0246(15)
C8	0.2992(8)	0.3890(6)	0.4878(6)	0.0238(15)
C9	0.4834(7)	0.5267(6)	0.3040(6)	0.0202(14)
C10	0.5757(7)	0.4443(7)	0.2454(6)	0.0267(16)
C11	0.1026(8)	0.4375(8)	0.2242(7)	0.0338(18)
C12	0.2421(8)	0.6387(7)	0.5417(7)	0.0296(16)
C13	0.2066(8)	0.5855(6)	0.0997(7)	0.0290(16)
C14	0.1547(9)	0.2945(8)	0.6547(8)	0.039(2)
C15	0.1757(8)	0.3916(7)	0.5769(7)	0.0311(18)
C16	0.7080(7)	0.4570(7)	0.1841(6)	0.0302(17)
C17	0.1264(8)	0.5115(8)	0.1231(7)	0.0343(18)
C18	0.6517(9)	0.6359(8)	0.2345(7)	0.039(2)
C19	0.1377(9)	0.7259(7)	0.3936(8)	0.0366(19)
C20	0.7440(8)	0.5523(9)	0.1795(7)	0.039(2)
C21	0.2536(13)	0.1958(9)	0.6424(9)	0.057(3)
C22	0.1789(9)	0.7377(7)	0.5875(8)	0.0365(19)
C23	0.0776(13)	0.8229(8)	0.4392(10)	0.058(3)
C26	0.4016(10)	0.2903(7)	0.4773(8)	0.046(2)
C27	0.0986(13)	0.8283(9)	0.5350(10)	0.058(3)
C28	0.3765(14)	0.1934(8)	0.5554(10)	0.065(3)
O111	0.4429(6)	-0.2341(5)	0.0059(6)	0.0450(15)
C111	0.5633(10)	-0.3155(10)	-0.0377(10)	0.059(3)
O222	0.6195(6)	-0.0623(6)	0.0965(7)	0.0525(18)
O333	0.2263(12)	0.0501(10)	0.2860(10)	0.039(3)
C333	0.2741(19)	0.0931(18)	0.343(2)	0.054(5)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0155(2)	0.0157(3)	0.0194(3)	-0.00390(19)	-0.00667(19)	0.00030(18)
Te1	0.0276(3)	0.0326(3)	0.0441(4)	-0.0127(3)	-0.0097(2)	0.0002(2)
Te2	0.0322(3)	0.0322(3)	0.0530(4)	-0.0136(3)	-0.0164(3)	-0.0079(2)
Se1	0.0220(3)	0.0147(3)	0.0165(4)	-0.0005(3)	-0.0085(3)	0.0030(3)
P1	0.0170(7)	0.0160(8)	0.0155(8)	-0.0025(7)	-0.0081(7)	0.0008(6)
P2	0.0434(11)	0.0740(16)	0.0535(14)	-0.0259(12)	-0.0088(10)	-0.0186(11)
C3	0.033(4)	0.031(4)	0.027(4)	0.002(3)	-0.012(3)	-0.015(3)
C4	0.017(3)	0.020(3)	0.019(4)	-0.003(3)	-0.006(3)	0.000(3)
C5	0.027(3)	0.020(3)	0.025(4)	-0.004(3)	-0.012(3)	0.002(3)
C6	0.017(3)	0.021(3)	0.014(3)	-0.011(3)	-0.005(3)	0.004(3)
C7	0.024(3)	0.028(4)	0.024(4)	-0.013(3)	-0.009(3)	0.000(3)
C8	0.031(4)	0.020(3)	0.020(4)	0.001(3)	-0.011(3)	-0.005(3)
C9	0.017(3)	0.027(3)	0.016(3)	0.001(3)	-0.008(3)	-0.006(3)
C10	0.021(3)	0.038(4)	0.016(3)	-0.009(3)	-0.006(3)	0.002(3)
C11	0.029(4)	0.046(5)	0.035(5)	-0.022(4)	-0.007(4)	-0.010(4)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

C12	0.030(4)	0.031(4)	0.025(4)	-0.013(3)	-0.007(3)	0.001(3)
C13	0.035(4)	0.027(4)	0.024(4)	-0.009(3)	-0.015(3)	0.005(3)
C14	0.046(5)	0.038(5)	0.035(5)	0.005(4)	-0.016(4)	-0.020(4)
C15	0.027(4)	0.040(4)	0.026(4)	0.005(4)	-0.010(3)	-0.015(3)
C16	0.022(3)	0.046(5)	0.016(4)	-0.005(3)	-0.008(3)	0.003(3)
C17	0.026(4)	0.047(5)	0.035(5)	-0.024(4)	-0.013(3)	0.003(3)
C18	0.036(4)	0.055(5)	0.031(4)	0.003(4)	-0.018(4)	-0.019(4)
C19	0.045(5)	0.024(4)	0.036(5)	-0.014(4)	-0.023(4)	0.017(3)
C20	0.020(4)	0.066(6)	0.025(4)	-0.001(4)	-0.009(3)	-0.007(4)
C21	0.098(9)	0.047(6)	0.041(6)	0.015(5)	-0.035(6)	-0.043(6)
C22	0.047(5)	0.027(4)	0.037(5)	-0.016(4)	-0.016(4)	0.002(4)
C23	0.085(8)	0.033(5)	0.052(7)	-0.017(5)	-0.039(6)	0.021(5)
C26	0.058(6)	0.025(4)	0.033(5)	-0.001(4)	-0.009(4)	0.008(4)
C27	0.082(7)	0.043(6)	0.049(7)	-0.023(5)	-0.032(6)	0.009(5)
C28	0.094(8)	0.023(4)	0.050(7)	0.001(5)	-0.007(6)	-0.005(5)
O111	0.039(3)	0.042(3)	0.047(4)	-0.014(3)	-0.017(3)	0.008(3)
C111	0.037(5)	0.068(7)	0.060(7)	-0.021(6)	-0.024(5)	0.020(5)
O222	0.034(3)	0.045(4)	0.081(5)	-0.017(4)	-0.019(3)	-0.007(3)
O333	0.038(6)	0.030(6)	0.035(7)	-0.014(5)	-0.001(5)	0.003(5)
C333	0.031(9)	0.049(11)	0.075(15)	-0.017(11)	-0.008(10)	-0.008(8)

5.2.29 [N,N'-Diethyl-Dabco]₂[Sn₂Se₆]·2MeOH (29)

Verbindung **29** kristallisiert in Form hellgelber Stäbe aus Methanol aus.

Summenformel	N ₄ C ₂₂ H ₅₀ O ₂ Se ₆ Sn ₂
Molare Masse [g/mol]	1113.84
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9.4061(19) Å <i>b</i> = 10.260(2) Å <i>c</i> = 10.350(2) Å <i>α</i> = 82.83(3)° <i>β</i> = 67.02(3)° <i>γ</i> = 69.89(3)°
Volumen [Å ³]	863.4(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	2.485
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.287
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	4-5 ²
Gemessene Reflexe	7692
Unabhängige Reflexe	3352 [<i>R</i> (int) = 0.0898]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2383
Anzahl der verfeinerten Parameter	166
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	2.260/-3.088
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0754, <i>wR</i> 2 = 0.2198
Goof	1.017

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.36634(11)	0.13107(9)	0.12906(10)	0.0353(3)
Se1	0.48617(17)	-0.13747(14)	0.14219(14)	0.0396(4)
Se2	0.4549(2)	0.25349(16)	0.25648(16)	0.0492(4)
Se3	0.07085(17)	0.19790(18)	0.18324(18)	0.0513(4)
N1	-0.1314(15)	0.3227(13)	-0.1446(13)	0.043(3)
N2	-0.1357(15)	-0.1514(13)	0.3125(13)	0.044(3)
C1	0.720(2)	0.4740(18)	0.0778(17)	0.051(4)
H1A	0.7858	0.3980	0.1150	0.077
H1B	0.6116	0.5075	0.1475	0.077
H1C	0.7668	0.5475	0.0525	0.077
C2	0.7120(19)	0.4259(16)	-0.0500(17)	0.050(4)
H2A	0.6810	0.5066	-0.1050	0.061
H2B	0.6263	0.3839	-0.0194	0.061
C3	-0.0974(18)	0.1787(15)	-0.0840(16)	0.044(3)
H3A	-0.1126	0.1839	0.0137	0.053
H3B	-0.1726	0.1360	-0.0887	0.053
C4	-0.0726(19)	-0.0944(16)	0.1652(16)	0.047(3)
H4A	-0.1422	-0.0939	0.1162	0.057
H4B	-0.0773	0.0006	0.1719	0.057
C5	0.0125(18)	0.3705(16)	-0.1701(18)	0.051(4)
H5A	0.0383	0.3571	-0.0864	0.061
H5B	-0.0139	0.4685	-0.1924	0.061
C6	0.8402(17)	-0.2858(16)	0.2928(18)	0.049(4)
H6A	0.7415	-0.2649	0.2739	0.059
H6B	0.8282	-0.3396	0.3782	0.059
C7	0.141(2)	-0.314(2)	0.2829(17)	0.057(4)
H7A	0.2440	-0.3017	0.2691	0.069
H7B	0.1364	-0.3990	0.3339	0.069
C8	-0.0014(19)	-0.1901(18)	0.3687(18)	0.053(4)
H8A	-0.0420	-0.2151	0.4667	0.064
H8B	0.0361	-0.1115	0.3620	0.064
C9	0.706(2)	-0.0554(18)	0.4081(17)	0.055(4)
H9A	0.6562	-0.1079	0.4869	0.066
H9B	0.6328	-0.0193	0.3576	0.066
C10	0.276(2)	-0.0662(19)	0.5361(17)	0.060(4)
H10A	0.2217	-0.1164	0.6134	0.089
H10B	0.3815	-0.1269	0.4814	0.089
H10C	0.2120	-0.0318	0.4783	0.089
C11	-0.298(4)	0.443(2)	-0.538(3)	0.110(10)
H11A	-0.3631	0.5298	-0.4884	0.164
H11B	-0.3281	0.3688	-0.4812	0.164
H11C	-0.3149	0.4457	-0.6241	0.164
O1	-0.133(2)	0.4228(16)	-0.5684(16)	0.084(4)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0326(5)	0.0310(5)	0.0439(5)	-0.0046(4)	-0.0152(4)	-0.0094(4)
Se1	0.0441(8)	0.0320(7)	0.0431(7)	-0.0016(5)	-0.0165(6)	-0.0117(6)
Se2	0.0677(10)	0.0412(8)	0.0538(9)	0.0005(6)	-0.0326(8)	-0.0241(7)
Se3	0.0320(8)	0.0541(10)	0.0660(10)	-0.0119(7)	-0.0164(7)	-0.0097(7)
N1	0.047(7)	0.040(7)	0.052(7)	0.011(5)	-0.026(6)	-0.021(6)
N2	0.046(7)	0.036(7)	0.049(7)	0.005(5)	-0.016(5)	-0.016(5)
C1	0.049(9)	0.051(9)	0.056(9)	0.003(7)	-0.025(7)	-0.014(7)
C2	0.043(8)	0.038(8)	0.064(9)	0.003(7)	-0.015(7)	-0.011(6)
C3	0.046(8)	0.038(8)	0.051(8)	0.010(6)	-0.014(6)	-0.024(7)
C4	0.053(9)	0.041(8)	0.057(9)	0.014(7)	-0.030(7)	-0.020(7)
C5	0.038(8)	0.041(8)	0.072(10)	0.004(7)	-0.008(7)	-0.028(7)
C6	0.033(7)	0.041(8)	0.080(11)	-0.002(7)	-0.026(7)	-0.013(6)
C7	0.049(9)	0.068(11)	0.055(9)	0.013(8)	-0.025(7)	-0.017(8)
C8	0.048(9)	0.057(10)	0.058(9)	0.002(7)	-0.029(7)	-0.008(7)
C9	0.047(9)	0.051(10)	0.054(9)	0.000(7)	-0.014(7)	-0.008(7)
C10	0.049(9)	0.060(11)	0.050(9)	-0.012(8)	0.006(7)	-0.018(8)
C11	0.15(3)	0.052(13)	0.14(2)	-0.015(14)	-0.10(2)	0.001(15)
O1	0.086(10)	0.061(9)	0.091(10)	-0.006(7)	-0.029(8)	-0.010(8)

5.2.30 [N,N'-Diethyl-Dabco]₂[Sn₂Te₆] (30)

Verbindung **30** kristallisiert in Form dunkelroter Blöcke aus Methanol aus.

Summenformel	N ₄ C ₂₀ H ₄₄ Sn ₂ Te ₆
Molare Masse [g/mol]	1343.02
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2
Zelldimensionen	<i>a</i> = 14.4656(29) Å <i>b</i> = 14.4656(29) Å <i>c</i> = 37.2498(74) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	7795(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	6
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	4.682
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	13.670
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	3-54
Gemessene Reflexe	61985
Unabhängige Reflexe	7595 [<i>R</i> (int) = 0.0961]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	6462
Anzahl der verfeinerten Parameter	244
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	2.682/-2.222
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0828, w <i>R</i> 2 = 0.2234
Goof	1.499

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.68199(11)	0.30310(10)	0.12988(3)	0.0455(3)
Sn2	0.68686(10)	0.10082(10)	0.06674(4)	0.0428(3)
Te1	0.68248(12)	0.29229(11)	0.20220(3)	0.0511(4)
Te2	0.67590(14)	0.47322(12)	0.10058(5)	0.0631(5)
Te3	0.69933(11)	0.14252(14)	-0.00387(4)	0.0577(4)
Te4	0.68538(15)	-0.07921(13)	0.08406(6)	0.0731(5)
Te5	0.82719(9)	0.19156(10)	0.10395(3)	0.0405(3)
Te6	0.54062(10)	0.19688(12)	0.09820(4)	0.0472(4)
N1	0.3966(15)	-0.0300(12)	0.0049(7)	0.067(7)
N2	0.4832(18)	-0.0311(18)	-0.0562(7)	0.080(8)
C2	0.481(2)	-0.0970(14)	0.0070(8)	0.066(8)
C4	0.5430(19)	-0.088(2)	-0.0302(8)	0.069(8)
C7	0.3962(17)	-0.0821(16)	-0.0612(7)	0.054(6)
C8	0.338(2)	-0.058(2)	-0.0273(11)	0.089(12)
C10	0.435(3)	0.0629(18)	-0.0110(12)	0.093(13)
C17	0.533(3)	-0.045(3)	-0.0931(7)	0.106(15)
C24	0.472(4)	0.068(2)	-0.0467(15)	0.16(3)
C25	0.630(3)	-0.023(5)	-0.0917(9)	0.16(3)
C18	0.344(4)	-0.030(6)	0.0379(17)	0.22(4)
C13	0.365(5)	-0.102(17)	0.0647(18)	0.7(2)
N3	0.469(3)	0.5237(19)	0.2831(11)	0.134(18)
C103	0.390(2)	0.581(2)	0.2685(9)	0.084(11)
C102	0.455(2)	0.425(3)	0.261(2)	0.16(3)
C104	0.479(19)	0.504(17)	0.315(3)	0.9(3)
C105	0.555(2)	0.556(3)	0.2761(9)	0.085(11)
C109	0.378(5)	0.485(3)	0.3368(12)	0.16(3)
K1	0.6943(19)	-0.6156(15)	0.0124(5)	0.127(7)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0602(9)	0.0457(8)	0.0305(6)	-0.0006(6)	0.0023(6)	0.0068(8)
Sn2	0.0349(7)	0.0543(8)	0.0391(7)	-0.0075(6)	0.0012(6)	0.0029(7)
Te1	0.0601(9)	0.0623(9)	0.0308(6)	-0.0030(6)	0.0061(6)	0.0080(8)
Te2	0.0806(12)	0.0475(9)	0.0614(9)	0.0046(7)	-0.0042(9)	0.0118(9)
Te3	0.0416(8)	0.0981(12)	0.0334(6)	-0.0118(7)	-0.0002(6)	-0.0040(8)
Te4	0.0682(11)	0.0530(9)	0.0981(14)	-0.0028(9)	-0.0003(11)	-0.0010(9)
Te5	0.0444(7)	0.0436(7)	0.0334(6)	-0.0007(5)	-0.0021(5)	-0.0016(6)
Te6	0.0448(7)	0.0597(9)	0.0371(6)	0.0030(7)	0.0052(6)	0.0106(7)
N1	0.058(13)	0.027(9)	0.115(19)	-0.012(11)	-0.044(13)	-0.009(9)
N2	0.073(15)	0.090(17)	0.077(15)	0.018(14)	-0.015(13)	-0.060(14)
C2	0.093(19)	0.026(10)	0.078(17)	0.013(11)	-0.058(16)	0.011(11)
C4	0.053(15)	0.078(19)	0.077(18)	0.014(15)	-0.027(14)	-0.012(14)
C7	0.057(14)	0.047(12)	0.059(14)	0.026(11)	-0.024(12)	-0.033(11)
C8	0.066(19)	0.050(15)	0.15(3)	0.044(18)	-0.05(2)	-0.022(14)
C10	0.11(3)	0.026(13)	0.15(3)	-0.008(17)	-0.06(3)	-0.017(14)
C17	0.15(4)	0.14(3)	0.029(12)	0.017(16)	-0.032(17)	-0.06(3)
C24	0.24(6)	0.040(16)	0.19(5)	0.08(2)	-0.15(5)	-0.05(2)
C25	0.07(2)	0.36(9)	0.051(17)	-0.03(3)	0.005(16)	-0.07(4)
C18	0.11(4)	0.39(10)	0.15(5)	-0.09(6)	0.06(4)	0.13(5)
C13	0.13(5)	2.0(7)	0.10(4)	-0.39(15)	0.03(4)	0.16(15)
N3	0.16(3)	0.065(16)	0.18(3)	-0.058(19)	-0.15(3)	0.055(19)
C103	0.09(2)	0.055(16)	0.11(2)	-0.033(17)	-0.05(2)	0.027(16)
C102	0.026(14)	0.08(2)	0.39(10)	-0.01(4)	-0.06(3)	-0.023(15)
C104	1.4(5)	1.1(4)	0.22(10)	-0.11(19)	-0.1(2)	1.2(4)
C105	0.046(16)	0.13(3)	0.08(2)	-0.05(2)	-0.018(15)	-0.011(17)
C109	0.32(8)	0.07(2)	0.10(3)	0.02(2)	-0.09(4)	0.06(3)
K1	0.17(2)	0.115(14)	0.096(12)	0.006(11)	-0.029(14)	-0.004(14)

5.2.31 [N-Methyl-Dabco]₄[Sn₂Te₆]·MeOH (31)

Verbindung **31** kristallisiert in Form dunkelroter Plättchen aus Methanol aus.

Summenformel	N ₈ C ₂₉ H ₆₄ OSn ₂ Te ₆
Molare Masse [g/mol]	1543.13
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.4950(21) Å <i>b</i> = 16.928(3) Å <i>c</i> = 25.714(5) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	4568.5(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	4.058
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	11.323
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	4-50
Gemessene Reflexe	11351
Unabhängige Reflexe	3928 [<i>R</i> (int) = 0.1244]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	3124
Anzahl der verfeinerten Parameter	802
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	1.700/-1.015
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0602, w <i>R</i> 2 = 0.1501
Goof	0.826

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	-0.66737(18)	-0.83586(10)	-0.18343(8)	0.0589(6)
Sn2	-0.83814(18)	-0.84638(10)	-0.31721(8)	0.0575(6)
Te1	-0.5109(2)	-0.71612(11)	-0.15996(8)	0.0667(6)
Te2	-0.7025(2)	-0.94314(10)	-0.10797(8)	0.0652(6)
Te3	-0.61045(19)	-0.91011(10)	-0.27869(8)	0.0631(6)
Te4	-0.90153(19)	-0.77825(11)	-0.22152(8)	0.0654(6)
Te5	-0.8084(2)	-0.73347(10)	-0.38869(8)	0.0664(6)
Te6	-0.9925(2)	-0.96528(11)	-0.34486(8)	0.0727(7)
N1	0.014(3)	-1.1950(12)	-0.4370(10)	0.070(7)
N2	-0.175(2)	-1.2171(13)	-0.5023(9)	0.059(6)
N3	-0.2583(19)	-1.0133(11)	-0.2132(10)	0.050(6)
N4	-0.191(3)	-0.9501(12)	-0.1272(9)	0.069(7)
N5	-0.499(3)	-0.8853(15)	-0.4682(12)	0.084(8)
N6	-0.471(9)	-1.028(4)	-0.461(2)	0.32(6)
N7	-1.242(2)	-0.6633(13)	-0.2872(10)	0.066(7)
N8	-1.317(2)	-0.7366(15)	-0.3678(11)	0.077(8)
C1	0.119(3)	-1.1836(17)	-0.3993(13)	0.081(10)
H1A	0.1866	-1.2199	-0.4069	0.122
H1B	0.0878	-1.1929	-0.3647	0.122
H1C	0.1502	-1.1304	-0.4018	0.122
C2	-0.002(4)	-1.2827(17)	-0.4546(15)	0.090(10)
H2A	0.0797	-1.3026	-0.4670	0.107
H2B	-0.0276	-1.3146	-0.4252	0.107
C3	-0.098(4)	-1.2899(17)	-0.4967(13)	0.078(9)
H3A	-0.0550	-1.3010	-0.5293	0.093
H3B	-0.1541	-1.3339	-0.4891	0.093
C4	0.034(3)	-1.1492(16)	-0.4849(11)	0.063(9)
H4A	0.1061	-1.1701	-0.5040	0.075
H4B	0.0515	-1.0945	-0.4764	0.075
C5	-0.095(4)	-1.1546(19)	-0.5211(13)	0.088(11)
H5A	-0.1413	-1.1049	-0.5196	0.106
H5B	-0.0720	-1.1645	-0.5570	0.106
C6	-0.115(3)	-1.1697(18)	-0.4160(13)	0.080(10)
H6A	-0.1275	-1.1917	-0.3815	0.096
H6B	-0.1179	-1.1126	-0.4131	0.096
C7	-0.222(3)	-1.1971(19)	-0.4512(13)	0.078(10)
H7A	-0.2627	-1.2429	-0.4360	0.093
H7B	-0.2850	-1.1556	-0.4542	0.093
C8	-0.295(3)	-1.0489(15)	-0.2641(11)	0.068(8)
H8A	-0.2838	-1.1051	-0.2626	0.102
H8B	-0.2419	-1.0275	-0.2911	0.102
H8C	-0.3825	-1.0369	-0.2714	0.102
C9	-0.253(3)	-0.9228(14)	-0.2176(12)	0.062(8)
H9A	-0.1896	-0.9071	-0.2429	0.074
H9B	-0.3354	-0.9025	-0.2287	0.074
C10	-0.221(3)	-0.8915(17)	-0.1661(13)	0.077(9)
H10A	-0.1479	-0.8566	-0.1698	0.092
H10B	-0.2917	-0.8598	-0.1538	0.092
C11	-0.345(3)	-1.0350(15)	-0.1737(12)	0.057(8)
H11A	-0.3518	-1.0921	-0.1725	0.068
H11B	-0.4288	-1.0140	-0.1821	0.068
C12	-0.302(3)	-1.0030(18)	-0.1186(11)	0.066(8)
H12A	-0.3715	-0.9742	-0.1023	0.079
H12B	-0.2785	-1.0467	-0.0961	0.079
C13	-0.130(3)	-1.0417(18)	-0.1955(12)	0.069(9)
H13A	-0.1344	-1.0976	-0.1875	0.082
H13B	-0.0684	-1.0345	-0.2233	0.082

5 Kristallstrukturuntersuchungen

C14	-0.090(3)	-0.9990(18)	-0.1506(13)	0.075(9)
H14A	-0.0192	-0.9651	-0.1601	0.090
H14B	-0.0596	-1.0363	-0.1248	0.090
C15	-0.506(5)	-0.8002(17)	-0.4749(12)	0.102(13)
H15A	-0.5869	-0.7814	-0.4628	0.154
H15B	-0.4964	-0.7874	-0.5111	0.154
H15C	-0.4389	-0.7754	-0.4554	0.154
C16	-0.456(5)	-0.908(2)	-0.4197(16)	0.129(17)
H16A	-0.5141	-0.8878	-0.3935	0.154
H16B	-0.3732	-0.8847	-0.4136	0.154
C17	-0.446(7)	-0.997(2)	-0.4133(13)	0.18(3)
H17A	-0.3607	-1.0113	-0.4020	0.212
H17B	-0.5068	-1.0156	-0.3879	0.212
C18	-0.449(6)	-0.927(2)	-0.514(2)	0.15(2)
H18A	-0.3595	-0.9146	-0.5185	0.185
H18B	-0.4944	-0.9092	-0.5450	0.185
C19	-0.467(4)	-1.013(2)	-0.5067(17)	0.104(14)
H19A	-0.5455	-1.0300	-0.5233	0.125
H19B	-0.3969	-1.0416	-0.5227	0.125
C20	-0.653(5)	-0.920(4)	-0.471(3)	0.22(3)
H20A	-0.7082	-0.8943	-0.4457	0.264
H20B	-0.6895	-0.9162	-0.5053	0.264
C21	-0.623(11)	-1.009(3)	-0.455(2)	0.27(6)
H21A	-0.6720	-1.0440	-0.4771	0.325
H21B	-0.6491	-1.0175	-0.4194	0.325
C22	-1.203(4)	-0.6183(19)	-0.2406(11)	0.081(10)
H22A	-1.1212	-0.6365	-0.2290	0.122
H22B	-1.2647	-0.6259	-0.2135	0.122
H22C	-1.1979	-0.5631	-0.2491	0.122
C23	-1.375(2)	-0.6381(15)	-0.3033(12)	0.057(8)
H23A	-1.4341	-0.6472	-0.2749	0.068
H23B	-1.3756	-0.5821	-0.3113	0.068
C24	-1.415(3)	-0.6824(17)	-0.3484(13)	0.069(9)
H24A	-1.4378	-0.6458	-0.3758	0.083
H24B	-1.4907	-0.7125	-0.3396	0.083
C25	-1.156(3)	-0.6496(17)	-0.3303(13)	0.078(10)
H25A	-1.0726	-0.6707	-0.3218	0.093
H25B	-1.1471	-0.5932	-0.3358	0.093
C26	-1.206(4)	-0.6896(19)	-0.3815(14)	0.104(14)
H26A	-1.2296	-0.6496	-0.4068	0.125
H26B	-1.1409	-0.7229	-0.3966	0.125
C27	-1.252(3)	-0.7502(14)	-0.2776(12)	0.065(8)
H27A	-1.3185	-0.7601	-0.2520	0.079
H27B	-1.1725	-0.7700	-0.2638	0.079
C28	-1.285(3)	-0.7945(16)	-0.3290(11)	0.068(8)
H28A	-1.2124	-0.8254	-0.3403	0.081
H28B	-1.3563	-0.8300	-0.3235	0.081
O1	-1.132(8)	-0.936(5)	-0.4711(19)	0.32(4)
H1	-1.0998	-0.9701	-0.4527	0.484
C29	-1.034(14)	-0.898(5)	-0.502(2)	0.38(11)
H29A	-1.0349	-0.9179	-0.5365	0.577
H29B	-0.9518	-0.9078	-0.4863	0.577
H29C	-1.0488	-0.8417	-0.5023	0.577

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0566(12)	0.0386(11)	0.0816(14)	0.0007(10)	-0.0016(11)	0.0014(10)
Sn2	0.0589(13)	0.0370(11)	0.0767(13)	-0.0012(9)	-0.0012(11)	0.0023(9)
Te1	0.0654(13)	0.0455(12)	0.0892(14)	0.0011(10)	-0.0018(12)	-0.0047(10)
Te2	0.0746(14)	0.0413(11)	0.0796(13)	-0.0002(10)	-0.0005(12)	-0.0037(10)
Te3	0.0597(12)	0.0485(11)	0.0812(14)	-0.0016(10)	0.0001(11)	0.0088(10)
Te4	0.0593(12)	0.0554(12)	0.0815(14)	-0.0085(11)	-0.0047(11)	0.0109(10)
Te5	0.0731(14)	0.0373(11)	0.0888(14)	0.0047(10)	0.0010(12)	0.0020(9)
Te6	0.0791(15)	0.0447(12)	0.0944(15)	-0.0010(11)	-0.0061(13)	-0.0098(11)
N1	0.09(2)	0.035(14)	0.088(18)	-0.008(13)	0.002(17)	0.005(13)
N2	0.039(13)	0.049(16)	0.089(17)	-0.001(13)	0.002(13)	0.009(13)
N3	0.035(14)	0.029(13)	0.087(17)	-0.016(12)	0.001(14)	-0.005(10)
N4	0.11(2)	0.026(13)	0.071(15)	-0.001(12)	-0.007(16)	0.028(15)
N5	0.12(3)	0.050(18)	0.08(2)	0.004(15)	0.03(2)	0.000(17)
N6	0.56(14)	0.25(7)	0.14(4)	-0.04(4)	-0.07(6)	0.34(9)
N7	0.058(16)	0.055(16)	0.085(19)	0.010(15)	0.012(16)	0.016(13)
N8	0.050(15)	0.063(17)	0.12(2)	0.018(16)	0.002(16)	-0.022(15)
C1	0.08(2)	0.056(19)	0.10(2)	-0.004(17)	-0.03(2)	0.000(17)
C2	0.08(2)	0.05(2)	0.14(3)	-0.01(2)	0.00(3)	0.021(19)
C3	0.10(3)	0.04(2)	0.09(2)	-0.014(16)	0.01(2)	-0.01(2)
C4	0.08(2)	0.037(17)	0.08(2)	0.011(15)	-0.046(17)	-0.009(15)
C5	0.12(3)	0.05(2)	0.09(2)	0.020(18)	0.02(2)	0.00(2)
C6	0.09(2)	0.053(19)	0.10(2)	0.017(17)	0.05(2)	0.021(19)
C7	0.06(2)	0.07(2)	0.10(2)	-0.052(19)	-0.01(2)	0.017(17)
C8	0.08(2)	0.039(16)	0.08(2)	-0.005(15)	-0.010(18)	0.007(16)
C9	0.08(2)	0.022(14)	0.09(2)	-0.005(15)	-0.006(17)	0.005(14)
C10	0.06(2)	0.052(19)	0.11(3)	-0.02(2)	0.00(2)	0.018(16)
C11	0.042(17)	0.030(15)	0.10(2)	0.003(15)	-0.008(17)	-0.003(13)
C12	0.051(18)	0.07(2)	0.08(2)	0.005(16)	0.026(17)	-0.009(17)
C13	0.06(2)	0.052(19)	0.10(2)	-0.004(17)	-0.034(17)	0.008(16)
C14	0.06(2)	0.05(2)	0.11(3)	0.02(2)	0.02(2)	-0.010(18)
C15	0.18(4)	0.05(2)	0.08(2)	-0.015(17)	0.02(3)	-0.01(2)
C16	0.20(5)	0.10(3)	0.09(3)	-0.01(3)	0.05(3)	-0.05(3)
C17	0.42(10)	0.07(3)	0.04(2)	-0.011(19)	-0.02(4)	0.04(4)
C18	0.21(6)	0.07(3)	0.19(5)	0.03(3)	0.08(4)	0.03(3)
C19	0.12(3)	0.07(3)	0.12(3)	-0.02(2)	-0.05(3)	0.03(2)
C20	0.12(5)	0.18(6)	0.36(9)	-0.13(6)	-0.06(5)	0.05(4)
C21	0.64(19)	0.05(3)	0.12(4)	-0.02(3)	0.06(7)	-0.14(6)
C22	0.10(3)	0.07(2)	0.07(2)	-0.033(17)	-0.02(2)	0.02(2)
C23	0.027(15)	0.042(16)	0.10(2)	0.020(16)	-0.021(15)	-0.005(13)
C24	0.06(2)	0.051(18)	0.10(2)	-0.010(19)	-0.009(19)	0.028(17)
C25	0.09(2)	0.042(18)	0.10(3)	0.034(19)	0.02(2)	0.007(16)
C26	0.17(4)	0.04(2)	0.10(3)	0.01(2)	0.01(3)	0.06(3)
C27	0.06(2)	0.029(16)	0.10(2)	0.017(16)	-0.027(18)	-0.004(14)
C28	0.065(19)	0.046(18)	0.09(2)	0.000(18)	-0.010(18)	-0.020(16)
O1	0.53(12)	0.30(8)	0.14(4)	0.02(4)	-0.05(5)	0.16(8)
C29	0.8(3)	0.22(8)	0.10(5)	0.07(5)	-0.10(9)	-0.24(14)

5.2.32 [N-Ethyl-Dabco]₄[Sn₂Te₆]·MeOH (32)

Verbindung **32** kristallisiert in Form dunkelroter Blöcke aus Methanol aus.

Summenformel	N ₈ C ₃₃ H ₅₆ OSn ₂ Te ₆
Molare Masse [g/mol]	1599.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 23.932(5) Å <i>b</i> = 9.6645(19) Å <i>c</i> = 23.555(5) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 112.77(3)° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	5023.4(17)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	2.100
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.442
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	4-54
Gemessene Reflexe	37896
Unabhängige Reflexe	10728 [<i>R</i> (int) = 0.1949]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	4258
Anzahl der verfeinerten Parameter	436
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	1.370/-1.706
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0564, w <i>R</i> 2 = 0.1366
Goof	0.736

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.32373(4)	0.57377(10)	0.23828(4)	0.0338(2)
Sn2	0.16631(4)	0.52924(10)	0.24542(4)	0.0362(2)
Te1	0.25588(4)	0.34082(10)	0.24365(4)	0.0374(2)
Te2	0.41878(4)	0.60189(11)	0.34614(4)	0.0432(3)
Te3	0.35351(5)	0.58246(12)	0.13973(4)	0.0466(3)
Te4	0.22838(4)	0.75856(10)	0.22413(5)	0.0445(3)
Te5	0.06134(4)	0.49019(12)	0.14758(5)	0.0471(3)
Te6	0.15366(5)	0.53242(12)	0.35332(4)	0.0484(3)
N1	0.4358(5)	0.0590(13)	0.3196(5)	0.040(3)
N2	0.4068(6)	0.0551(14)	0.2024(5)	0.052(3)
C1	0.5118(8)	0.107(2)	0.4300(8)	0.064(5)
H1A	0.5154	0.1026	0.4719	0.096
H1B	0.5174	0.2009	0.4198	0.096
H1C	0.5422	0.0494	0.4248	0.096
C2	0.4478(7)	0.056(2)	0.3866(6)	0.058(5)
H2A	0.4426	-0.0383	0.3979	0.069
H2B	0.4177	0.1127	0.3936	0.069
C3	0.3695(6)	0.0119(16)	0.2870(7)	0.047(4)
H3A	0.3427	0.0734	0.2971	0.056
H3B	0.3644	-0.0812	0.2995	0.056
C4	0.3553(7)	0.0165(19)	0.2172(8)	0.058(5)
H4A	0.3410	-0.0739	0.1997	0.070
H4B	0.3228	0.0822	0.1980	0.070
C5	0.4403(8)	0.1985(16)	0.2969(7)	0.058(5)
H5A	0.4806	0.2351	0.3193	0.069
H5B	0.4114	0.2592	0.3041	0.069
C6	0.4273(9)	0.1941(19)	0.2281(7)	0.071(6)
H6A	0.3963	0.2616	0.2067	0.086
H6B	0.4638	0.2184	0.2217	0.086
C7	0.4750(6)	-0.0400(16)	0.3022(6)	0.041(4)
H7A	0.4714	-0.1318	0.3171	0.049
H7B	0.5170	-0.0114	0.3217	0.049
C8	0.4564(6)	-0.0445(16)	0.2324(6)	0.042(4)
H8A	0.4909	-0.0216	0.2223	0.050
H8B	0.4431	-0.1371	0.2174	0.050
N3	0.3579(5)	0.0436(12)	0.0202(5)	0.042(3)
N4	0.4029(5)	0.2460(14)	-0.0198(5)	0.046(3)
C9	0.2712(8)	-0.057(2)	0.0458(8)	0.082(7)
H9A	0.2594	-0.1380	0.0620	0.124
H9B	0.2427	-0.0411	0.0045	0.124
H9C	0.2717	0.0215	0.0709	0.124
C10	0.3342(9)	-0.0785(16)	0.0456(8)	0.067(5)
H10A	0.3334	-0.1600	0.0213	0.080
H10B	0.3623	-0.0966	0.0875	0.080
C11	0.4225(7)	0.0114(18)	0.0271(8)	0.063(5)
H11A	0.4236	-0.0773	0.0083	0.075
H11B	0.4486	0.0061	0.0704	0.075
C12	0.4449(7)	0.1249(15)	-0.0040(7)	0.045(4)
H12A	0.4851	0.1543	0.0234	0.054
H12B	0.4477	0.0886	-0.0412	0.054
C13	0.3454(6)	0.1989(16)	-0.0664(6)	0.042(4)
H13A	0.3509	0.1806	-0.1044	0.051
H13B	0.3157	0.2723	-0.0744	0.051
C14	0.3206(7)	0.0668(18)	-0.0472(6)	0.055(4)
H14A	0.2783	0.0789	-0.0540	0.066
H14B	0.3242	-0.0119	-0.0711	0.066
C15	0.3591(8)	0.1798(18)	0.0541(7)	0.056(4)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

H15A	0.3179	0.2092	0.0454	0.068
H15B	0.3790	0.1647	0.0981	0.068
C16	0.3915(8)	0.2909(17)	0.0353(7)	0.055(4)
H16A	0.4297	0.3111	0.0689	0.066
H16B	0.3672	0.3746	0.0257	0.066
N5	0.1956(10)	0.283(2)	0.0014(8)	0.095(6)
N6	0.1495(6)	0.5149(18)	0.0132(7)	0.071(5)
C17	0.0944(16)	0.733(3)	-0.0224(16)	0.165(15)
H17A	0.0813	0.8169	-0.0092	0.248
H17B	0.0598	0.6857	-0.0512	0.248
H17C	0.1218	0.7561	-0.0419	0.248
C18	0.1214(13)	0.655(3)	0.0244(12)	0.120(10)
H18A	0.0927	0.6333	0.0429	0.144
H18B	0.1537	0.7089	0.0544	0.144
C19	0.1884(10)	0.531(3)	-0.0238(11)	0.104(8)
H19A	0.1639	0.5639	-0.0649	0.125
H19B	0.2201	0.5987	-0.0043	0.125
C20	0.2146(13)	0.401(3)	-0.0273(11)	0.103(8)
H20A	0.2584	0.4095	-0.0078	0.123
H20B	0.2046	0.3791	-0.0703	0.123
C21	0.1836(7)	0.457(2)	0.0740(7)	0.072(6)
H21A	0.1574	0.4457	0.0964	0.086
H21B	0.2165	0.5188	0.0973	0.086
C22	0.2093(11)	0.315(3)	0.0651(11)	0.101(7)
H22A	0.2529	0.3147	0.0873	0.121
H22B	0.1925	0.2429	0.0826	0.121
C23	0.0984(10)	0.406(3)	-0.0192(9)	0.120(10)
H23A	0.0745	0.3881	0.0053	0.144
H23B	0.0716	0.4380	-0.0596	0.144
C24	0.1326(12)	0.277(3)	-0.0240(13)	0.145(13)
H24A	0.1201	0.2018	-0.0045	0.174
H24B	0.1200	0.2544	-0.0672	0.174
N7	0.0608(6)	0.0416(14)	0.2032(6)	0.052(3)
N8	0.1146(7)	0.0525(15)	0.3216(6)	0.061(4)
C25	0.0485(13)	-0.059(3)	0.1025(9)	0.125(10)
H25A	0.0257	-0.0530	0.0589	0.187
H25B	0.0439	-0.1494	0.1168	0.187
H25C	0.0905	-0.0416	0.1113	0.187
C26	0.0264(11)	0.043(2)	0.1332(7)	0.089(7)
H26A	-0.0162	0.0255	0.1238	0.106
H26B	0.0299	0.1338	0.1176	0.106
C27	0.1276(6)	0.0843(18)	0.2235(7)	0.052(4)
H27A	0.1301	0.1767	0.2085	0.062
H27B	0.1483	0.0211	0.2061	0.062
C28	0.1584(7)	0.081(2)	0.2949(7)	0.060(5)
H28A	0.1897	0.0111	0.3076	0.072
H28B	0.1774	0.1702	0.3097	0.072
C29	0.0306(7)	0.145(2)	0.2297(8)	0.066(5)
H29A	-0.0110	0.1173	0.2205	0.079
H29B	0.0301	0.2353	0.2115	0.079
C30	0.0666(10)	0.153(2)	0.3020(9)	0.079(6)
H30A	0.0835	0.2453	0.3133	0.094
H30B	0.0392	0.1362	0.3226	0.094
C31	0.0900(10)	-0.0839(16)	0.3022(9)	0.078(6)
H31A	0.0609	-0.1045	0.3205	0.093
H31B	0.1225	-0.1511	0.3178	0.093
C32	0.0587(8)	-0.1006(18)	0.2320(9)	0.067(5)
H32A	0.0171	-0.1302	0.2208	0.080
H32B	0.0797	-0.1694	0.2176	0.080
O111	0.3666(9)	0.802(2)	0.4398(8)	0.136(7)
C111	0.3027(12)	0.856(3)	0.4153(11)	0.102(7)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0298(5)	0.0303(6)	0.0414(5)	0.0018(4)	0.0140(4)	0.0005(4)
Sn2	0.0306(5)	0.0326(6)	0.0460(5)	0.0016(4)	0.0155(4)	0.0013(5)
Te1	0.0324(5)	0.0288(5)	0.0512(6)	0.0024(4)	0.0164(4)	0.0009(4)
Te2	0.0377(5)	0.0400(6)	0.0456(5)	0.0020(4)	0.0090(4)	-0.0022(5)
Te3	0.0437(6)	0.0530(7)	0.0486(6)	0.0069(5)	0.0240(5)	0.0049(5)
Te4	0.0366(5)	0.0300(6)	0.0692(7)	0.0029(5)	0.0231(5)	0.0025(5)
Te5	0.0307(5)	0.0539(7)	0.0529(6)	0.0024(5)	0.0118(4)	-0.0015(5)
Te6	0.0434(6)	0.0556(7)	0.0487(6)	0.0029(5)	0.0205(5)	0.0059(5)
N1	0.030(6)	0.043(8)	0.046(7)	-0.001(6)	0.015(5)	-0.002(6)
N2	0.052(8)	0.041(8)	0.053(7)	-0.008(6)	0.011(6)	0.003(7)
C1	0.062(11)	0.068(13)	0.059(10)	-0.002(9)	0.020(9)	-0.007(10)
C2	0.053(10)	0.077(13)	0.052(10)	0.016(9)	0.031(8)	0.017(9)
C3	0.037(8)	0.032(9)	0.068(10)	0.007(7)	0.018(7)	-0.011(7)
C4	0.029(8)	0.063(12)	0.078(12)	-0.013(9)	0.015(8)	0.001(8)
C5	0.066(11)	0.022(8)	0.074(11)	0.003(7)	0.015(9)	0.018(8)
C6	0.089(14)	0.063(13)	0.040(9)	0.005(8)	0.002(9)	-0.017(11)
C7	0.030(7)	0.046(9)	0.056(9)	0.003(7)	0.026(7)	-0.005(7)
C8	0.041(8)	0.036(9)	0.048(8)	-0.007(7)	0.016(7)	-0.004(7)
N3	0.041(7)	0.036(7)	0.043(7)	0.010(6)	0.010(5)	0.007(6)
N4	0.045(7)	0.047(8)	0.049(7)	-0.001(6)	0.023(6)	-0.009(7)
C9	0.069(12)	0.119(19)	0.071(12)	0.034(12)	0.039(10)	-0.022(13)
C10	0.110(16)	0.021(9)	0.084(12)	0.010(8)	0.054(11)	-0.005(10)
C11	0.041(9)	0.051(11)	0.073(11)	0.012(9)	-0.003(8)	0.006(9)
C12	0.040(8)	0.040(10)	0.052(9)	0.011(7)	0.014(7)	0.010(7)
C13	0.040(8)	0.055(10)	0.029(7)	0.009(7)	0.009(6)	-0.001(8)
C14	0.041(9)	0.058(11)	0.047(9)	-0.006(8)	-0.002(7)	-0.008(9)
C15	0.075(12)	0.059(12)	0.042(9)	0.009(8)	0.030(8)	0.005(10)
C16	0.068(11)	0.045(10)	0.065(10)	-0.011(8)	0.039(9)	-0.024(9)
N5	0.124(17)	0.085(14)	0.066(11)	-0.004(10)	0.024(11)	0.022(13)
N6	0.054(9)	0.095(13)	0.085(10)	0.008(9)	0.049(8)	0.024(9)
C17	0.21(3)	0.11(3)	0.22(4)	0.09(3)	0.14(3)	0.09(3)
C18	0.14(2)	0.11(2)	0.12(2)	0.048(17)	0.057(18)	0.06(2)
C19	0.071(14)	0.15(3)	0.101(17)	0.004(17)	0.049(13)	-0.018(16)
C20	0.13(2)	0.086(18)	0.091(16)	-0.001(14)	0.044(15)	0.020(18)
C21	0.026(8)	0.131(19)	0.045(9)	-0.002(10)	-0.002(7)	0.030(10)
C23	0.071(15)	0.18(3)	0.057(13)	0.012(15)	-0.034(11)	0.009(19)
C24	0.09(2)	0.14(3)	0.13(2)	-0.05(2)	-0.035(17)	0.03(2)
N7	0.042(8)	0.036(8)	0.070(9)	0.009(6)	0.012(6)	0.000(6)
N8	0.063(9)	0.046(9)	0.082(10)	-0.006(7)	0.038(8)	0.000(8)
C25	0.18(3)	0.14(2)	0.062(13)	-0.017(15)	0.054(15)	0.04(2)
C26	0.131(19)	0.093(17)	0.033(9)	0.009(10)	0.021(10)	-0.014(15)
C27	0.039(8)	0.053(11)	0.064(10)	0.018(8)	0.020(8)	-0.004(8)
C28	0.028(8)	0.063(12)	0.080(12)	0.008(10)	0.012(8)	-0.008(9)
C29	0.042(9)	0.065(13)	0.095(14)	0.005(10)	0.030(9)	0.012(9)
C30	0.107(16)	0.046(12)	0.111(17)	-0.010(11)	0.074(14)	-0.023(12)
C31	0.098(15)	0.019(9)	0.097(14)	0.010(9)	0.017(12)	0.014(10)
C32	0.051(10)	0.038(11)	0.104(15)	0.012(9)	0.022(10)	-0.001(9)
O111	0.153(17)	0.152(19)	0.129(14)	-0.006(12)	0.083(13)	-0.010(14)

5.2.33 [HMEDA]₂[Sn₂Te₆] (33)

Verbindung **33** kristallisiert in Form dunkelroter Blöcke aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	C ₁₆ H ₄₄ N ₄ Sn ₂ Te ₆
Molare Masse [g/mol]	1295.53
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 11.954(2) Å <i>b</i> = 13.552(3) Å <i>c</i> = 11.769(2) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 105.44(3)° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	1837.7(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	3.512
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.055
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	4-50
Gemessene Reflexe	10152
Unabhängige Reflexe	3555 [<i>R</i> (int) = 0.2998]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	1384
Anzahl der verfeinerten Parameter	83
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	3.278/-2.165
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.1396, w <i>R</i> 2 = 0.2504
Goof	0.968

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	1.1314(2)	-0.0030(3)	0.6368(2)	0.0197(7)
Te1	0.9716(2)	0.1447(2)	0.5329(2)	0.0202(7)
Te3	1.3519(2)	0.0368(3)	0.6266(3)	0.0255(8)
Te4	1.1184(3)	-0.0480(3)	0.8564(2)	0.0272(8)
N1	1.745(4)	-0.149(4)	0.737(4)	0.043(11)
N2	1.723(3)	0.130(3)	0.771(3)	0.016(7)
C1	1.617(4)	-0.176(4)	0.688(5)	0.036(13)
H1A	1.6098	-0.2264	0.6291	0.054
H1B	1.5745	-0.1184	0.6526	0.054
H1C	1.5868	-0.1993	0.7504	0.054
C2	1.817(4)	-0.200(4)	0.687(5)	0.034(12)
H2A	1.8138	-0.1722	0.6114	0.052
H2B	1.7926	-0.2677	0.6780	0.052
H2C	1.8945	-0.1961	0.7369	0.052
C3	1.774(6)	-0.171(6)	0.873(6)	0.060(18)
H3A	1.7872	-0.2407	0.8857	0.090
H3B	1.7101	-0.1511	0.9023	0.090
H3C	1.8425	-0.1355	0.9129	0.090
C4	1.764(3)	-0.037(3)	0.733(3)	0.016(8)
H4A	1.8463	-0.0253	0.7649	0.019
H4B	1.7447	-0.0182	0.6505	0.019
C5	1.704(3)	0.029(3)	0.791(3)	0.017(9)
H5A	1.6212	0.0157	0.7646	0.020
H5B	1.7285	0.0166	0.8754	0.020
C6	1.847(3)	0.164(3)	0.808(3)	0.017(9)
H6A	1.8778	0.1521	0.8905	0.026
H6B	1.8505	0.2328	0.7914	0.026
H6C	1.8910	0.1273	0.7646	0.026
C7	1.664(5)	0.201(5)	0.846(5)	0.045(14)
H7A	1.5846	0.1809	0.8358	0.068
H7B	1.6654	0.2677	0.8188	0.068
H7C	1.7051	0.1968	0.9274	0.068
C8	1.670(4)	0.170(4)	0.643(4)	0.030(11)
H8A	1.7136	0.1446	0.5915	0.045
H8B	1.6731	0.2407	0.6432	0.045
H8C	1.5907	0.1488	0.6153	0.045

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0187(14)	0.0203(17)	0.0155(13)	-0.0001(12)	-0.0033(10)	0.0017(14)
Te1	0.0232(15)	0.0203(17)	0.0150(13)	-0.0009(12)	0.0014(11)	0.0025(13)
Te3	0.0204(15)	0.0276(19)	0.0248(15)	0.0001(13)	-0.0007(12)	-0.0011(14)
Te4	0.0305(16)	0.035(2)	0.0141(14)	0.0031(13)	0.0030(12)	0.0004(15)

5.2.34 [FcNH₂NMe₃]₄[Sn₂Te₆] (34)

Verbindung **34** kristallisiert in Form schwarzer Rauten aus Methanol aus.

Summenformel	C ₅₆ H ₈₀ N ₄ Fe ₄ Sn ₂ Te ₆
Molare Masse [g/mol]	2034.40
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	<i>a</i> = 13.229(3) Å <i>b</i> = 17.161(3) Å <i>c</i> = 17.478(4) Å <i>α</i> = 66.50(3)° <i>β</i> = 76.01(3)° <i>γ</i> = 85.76(3)°
Volumen [Å ³]	3529.8(12)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	5
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	2.468
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.490
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	4-50
Gemessene Reflexe	17992
Unabhängige Reflexe	9906 [<i>R</i> (int) = 0.2107]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	3783
Anzahl der verfeinerten Parameter	349
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	3.756/-1.760
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.1729, w <i>R</i> 2 = 0.3517
Goof	1.270

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	0.8519(3)	-0.0100(2)	0.5363(2)	0.0310(9)
Sn2	0.8616(3)	-0.0435(2)	0.0491(2)	0.0295(9)
Te1	0.7569(3)	-0.1620(3)	0.6392(2)	0.0452(11)
Te2	0.8135(3)	-0.2088(2)	0.1010(2)	0.0453(11)
Te3	0.7060(3)	0.0659(3)	0.0683(2)	0.0438(11)
Te4	0.7305(3)	0.1271(2)	0.4849(2)	0.0393(10)
Te5	1.0049(3)	0.0230(2)	0.6063(2)	0.0365(10)
Te6	0.9825(3)	0.0164(3)	-0.1200(2)	0.0376(10)
Fe1	0.8117(6)	0.4821(5)	0.2078(4)	0.0335(19)
C1	0.770(5)	0.474(4)	0.333(4)	0.048(15)
C2	0.751(5)	0.551(3)	0.281(3)	0.038(13)
C3	0.687(6)	0.564(5)	0.208(5)	0.08(2)
C4	0.650(6)	0.501(4)	0.249(4)	0.058(17)
C5	0.701(6)	0.417(5)	0.315(4)	0.07(2)
C6	0.883(4)	0.397(3)	0.168(3)	0.026(11)
C7	0.959(4)	0.441(3)	0.183(3)	0.037(13)
C8	0.960(4)	0.529(3)	0.129(3)	0.031(12)
C9	0.887(5)	0.546(4)	0.077(4)	0.054(16)
C10	0.836(4)	0.456(3)	0.103(3)	0.039(13)
C11	0.850(3)	0.307(2)	0.206(2)	0.006(8)
N1	0.923(3)	0.246(2)	0.173(2)	0.022(9)
C12	0.903(4)	0.281(3)	0.067(3)	0.035(13)
C13	1.029(6)	0.257(4)	0.163(4)	0.061(18)
C14	0.888(9)	0.154(7)	0.213(7)	0.12(3)
Fe2	1.2013(7)	0.4938(5)	0.2989(4)	0.039(2)
C15	1.363(5)	0.499(4)	0.257(3)	0.044(14)
C16	1.307(5)	0.567(4)	0.188(3)	0.044(14)
C17	1.252(5)	0.504(4)	0.172(4)	0.055(17)
C18	1.239(6)	0.420(5)	0.224(4)	0.07(2)
C19	1.324(5)	0.416(4)	0.281(4)	0.053(16)
C20	1.124(4)	0.580(3)	0.345(3)	0.037(13)
C21	1.057(3)	0.534(2)	0.322(2)	0.012(9)
C22	1.051(5)	0.442(4)	0.373(3)	0.042(14)
C23	1.135(4)	0.442(3)	0.426(3)	0.034(12)
C24	1.181(4)	0.515(3)	0.407(3)	0.029(12)
C25	1.153(5)	0.675(4)	0.300(4)	0.050(15)
N2	1.089(3)	0.738(3)	0.342(2)	0.033(10)
C26	0.979(5)	0.726(3)	0.323(3)	0.039(13)
C27	1.087(6)	0.700(4)	0.425(4)	0.064(19)
C28	1.147(6)	0.813(5)	0.299(4)	0.067(19)
Fe3	0.4845(6)	0.3210(5)	0.0675(4)	0.0273(17)
C29	0.543(5)	0.319(4)	0.170(4)	0.054(16)
C30	0.523(4)	0.396(3)	0.118(3)	0.022(10)
C31	0.603(4)	0.414(3)	0.031(3)	0.032(12)
C32	0.645(5)	0.321(4)	0.050(4)	0.054(17)
C33	0.600(5)	0.279(4)	0.137(4)	0.045(15)
C34	0.401(5)	0.224(4)	0.081(4)	0.050(16)
C35	0.328(5)	0.282(4)	0.103(3)	0.045(15)
C36	0.338(3)	0.360(3)	0.031(2)	0.015(9)
C37	0.413(6)	0.354(4)	-0.033(4)	0.064(19)
C38	0.466(4)	0.261(3)	-0.008(3)	0.027(11)
C39	0.429(5)	0.137(3)	0.146(3)	0.039(13)
N3	0.344(3)	0.065(2)	0.1498(19)	0.012(7)
C40	0.378(4)	0.053(3)	0.072(3)	0.025(11)
C41	0.235(5)	0.096(4)	0.156(3)	0.043(14)
C42	0.357(6)	-0.017(5)	0.225(5)	0.08(2)
Fe4	0.5262(7)	0.6790(4)	0.4139(4)	0.0323(19)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

C43	0.481(5)	0.586(4)	0.389(3)	0.041(14)
C44	0.486(4)	0.669(3)	0.319(3)	0.027(11)
C45	0.417(5)	0.725(4)	0.350(3)	0.044(14)
C46	0.370(4)	0.678(3)	0.432(2)	0.017(10)
C47	0.412(5)	0.589(4)	0.460(3)	0.043(14)
C48	0.600(3)	0.788(2)	0.405(2)	0.010(8)
C49	0.558(4)	0.725(3)	0.496(2)	0.017(10)
C50	0.606(3)	0.643(2)	0.509(2)	0.008(8)
C51	0.675(4)	0.645(3)	0.428(3)	0.023(11)
C52	0.662(5)	0.735(3)	0.371(3)	0.038(13)
C53	0.574(4)	0.866(3)	0.356(3)	0.037(13)
N4	0.610(5)	0.943(4)	0.376(3)	0.068(16)
C54	0.590(4)	0.920(3)	0.468(2)	0.018(10)
C55	0.743(7)	0.949(6)	0.338(5)	0.09(3)
C56	0.570(5)	1.026(4)	0.332(4)	0.047(15)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.034(3)	0.034(2)	0.0293(18)	-0.0172(16)	-0.0072(16)	0.0030(17)
Sn2	0.030(2)	0.031(2)	0.0310(19)	-0.0172(16)	-0.0035(16)	0.0002(17)
Te1	0.050(3)	0.045(2)	0.036(2)	-0.0102(18)	-0.0079(18)	-0.0124(19)
Te2	0.046(3)	0.037(2)	0.049(2)	-0.0188(18)	-0.0001(18)	-0.0030(18)
Te3	0.039(3)	0.056(3)	0.051(2)	-0.038(2)	-0.0122(18)	0.016(2)
Te4	0.029(2)	0.038(2)	0.057(2)	-0.0273(18)	-0.0090(17)	0.0109(17)
Te5	0.037(3)	0.049(2)	0.0355(19)	-0.0316(17)	-0.0051(16)	0.0037(18)
Te6	0.032(3)	0.054(2)	0.037(2)	-0.0277(18)	-0.0097(16)	0.0021(19)
Fe1	0.037(5)	0.031(4)	0.038(4)	-0.022(3)	-0.004(3)	0.004(4)
Fe2	0.046(6)	0.043(5)	0.032(4)	-0.020(4)	-0.009(4)	0.008(4)
Fe3	0.022(5)	0.032(4)	0.028(4)	-0.013(3)	-0.006(3)	0.000(3)
Fe4	0.049(6)	0.022(4)	0.030(4)	-0.019(3)	-0.003(3)	0.004(4)

5.2.35 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (35)

Verbindung **35** kristallisiert in Form schwarzer Rauten aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{56}\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Sn}_2\text{Te}_6$
Molare Masse [g/mol]	1545.55
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	$a = 9.3109(19) \text{ \AA}$ $b = 9.4345(19) \text{ \AA}$ $c = 12.800(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 108.36(3)^\circ$ $\beta = 98.43(3)^\circ$ $\gamma = 103.82(3)^\circ$
Volumen [\AA^3]	1005.8(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2.552
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6.140
Messtemperatur [K]	193
Messbereich 2θ [$^\circ$]	3-56
Gemessene Reflexe	12048
Unabhängige Reflexe	4873 [$R(\text{int}) = 0.0665$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	3917
Anzahl der verfeinerten Parameter	194
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.248/-1.765
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0342,$ $wR2 = 0.0839$
Goof	0.969
CCDC	638023

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.82357(4)	0.91503(4)	0.38000(3)	0.02240(9)
Te1	1.04411(4)	0.78884(4)	0.44859(3)	0.02582(9)
Te2	0.81956(4)	0.93232(5)	0.17261(3)	0.02823(9)
Te3	0.54319(4)	0.77442(5)	0.38981(3)	0.02924(10)
Mn1	0.62135(9)	0.80406(10)	0.76806(7)	0.02528(17)
N1	0.7517(6)	0.0031(6)	-0.2749(4)	0.0314(10)
H1A	0.8437	-0.0074	-0.2821	0.038
H1B	0.7013	-0.0004	-0.3417	0.038
N2	1.3298(6)	0.3747(6)	0.3771(4)	0.0292(10)
H2A	1.3345	0.3451	0.4374	0.06(3)
H2B	1.4004	0.4685	0.3973	0.030(17)
N3	0.5488(6)	0.3713(6)	0.1871(4)	0.0319(10)
H3A	0.5274	0.3467	0.1114	0.11(4)
H3B	0.5419	0.4682	0.2198	0.034(18)
N4	1.1684(6)	0.2407(6)	0.1467(4)	0.0328(11)
H4A	1.1790	0.2484	0.0797	0.05(2)
H4B	1.0845	0.1606	0.1337	0.05(2)
N5	0.6457(6)	0.0212(6)	-0.0757(4)	0.0318(10)
H5A	0.5632	0.0545	-0.0830	0.035(18)
H5B	0.6568	-0.0010	-0.0121	0.10(4)
N6	0.6059(6)	0.2102(6)	0.3335(4)	0.0322(10)
H6A	0.5983	0.2127	0.4033	0.05(2)
H6B	0.6335	0.1253	0.2992	0.08(3)
O1	0.4376(6)	0.6129(7)	0.0521(4)	0.0509(12)
O2	0.8709(6)	0.5472(7)	0.0204(5)	0.0570(14)
C1	0.7835(7)	0.1415(7)	-0.0718(5)	0.0310(12)
H1A	0.8737	0.1122	-0.0515	0.033(18)
H1B	0.7922	0.2417	-0.0152	0.038(19)
C2	0.7209(7)	0.3527(8)	0.3421(5)	0.0342(13)
H2C	0.8221	0.3470	0.3672	0.05(2)
H2D	0.7079	0.4436	0.3972	0.06(3)
C3	1.1524(7)	0.3880(8)	0.2222(5)	0.0360(13)
H3C	1.0518	0.3955	0.1978	0.07(3)
H3D	1.2274	0.4772	0.2196	0.025(16)
C4	1.1763(7)	0.3882(8)	0.3419(6)	0.0371(13)
H4C	1.1673	0.4846	0.3932	0.07(3)
H4D	1.0991	0.3009	0.3449	0.030(17)
C5	0.7035(7)	0.3685(8)	0.2267(5)	0.0326(12)
H5C	0.7769	0.4644	0.2322	0.04(2)
H5D	0.7232	0.2810	0.1729	0.05(2)
C6	0.7714(7)	0.1545(7)	-0.1868(5)	0.0332(12)
H6C	0.6854	0.1913	-0.2041	0.05(2)
H6D	0.8629	0.2306	-0.1859	0.10(4)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.02218(17)	0.02405(18)	0.01860(16)	0.00863(14)	0.00069(12)	0.00418(13)
Te1	0.02836(18)	0.02319(17)	0.02323(17)	0.00790(14)	0.00003(13)	0.00752(13)
Te2	0.03106(19)	0.0355(2)	0.01869(16)	0.01108(14)	0.00443(13)	0.01039(15)
Te3	0.02307(17)	0.03264(19)	0.02998(19)	0.01473(16)	0.00229(13)	0.00281(14)
Mn1	0.0235(4)	0.0289(4)	0.0228(4)	0.0104(3)	0.0045(3)	0.0060(3)
N1	0.033(2)	0.036(3)	0.024(2)	0.014(2)	0.0064(19)	0.003(2)
N2	0.035(3)	0.029(2)	0.020(2)	0.0084(19)	0.0022(18)	0.006(2)
N3	0.033(3)	0.030(3)	0.031(3)	0.013(2)	0.004(2)	0.007(2)
N4	0.029(2)	0.041(3)	0.026(2)	0.013(2)	0.0011(18)	0.008(2)
N5	0.032(3)	0.041(3)	0.025(2)	0.015(2)	0.0082(19)	0.011(2)
N6	0.032(2)	0.042(3)	0.029(2)	0.021(2)	0.0079(19)	0.012(2)
O1	0.043(3)	0.057(3)	0.042(3)	0.012(3)	-0.001(2)	0.012(2)
O2	0.049(3)	0.048(3)	0.067(4)	0.015(3)	0.017(3)	0.007(2)
C1	0.034(3)	0.028(3)	0.024(3)	0.006(2)	0.002(2)	0.006(2)
C2	0.028(3)	0.040(3)	0.028(3)	0.008(3)	0.002(2)	0.007(2)
C3	0.035(3)	0.038(3)	0.036(3)	0.016(3)	0.003(2)	0.014(3)
C4	0.035(3)	0.040(3)	0.040(3)	0.012(3)	0.013(3)	0.019(3)
C5	0.028(3)	0.038(3)	0.035(3)	0.016(3)	0.011(2)	0.010(2)
C6	0.037(3)	0.031(3)	0.031(3)	0.014(3)	0.004(2)	0.008(2)

5.2.36 [K₂(en)₃]Te₂ (36)

Verbindung **36** kristallisiert in Form schwarzer Rauten aus Wasser aus.

Summenformel	K ₂ H ₂₄ N ₆ C ₆ Te ₂
Molare Masse [g/mol]	513.40
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	<i>a</i> = 6.0674(12) Å <i>b</i> = 8.0680(16) Å <i>c</i> = 9.4321(19) Å <i>α</i> = 96.90(3)° <i>β</i> = 99.50(3)° <i>γ</i> = 100.04(3)°
Volumen [Å ³]	443.1(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.834 g/cm ³
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.880
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [°]	4-50
Gemessene Reflexe	8426
Unabhängige Reflexe	4327 [<i>R</i> (int) = 0.1354]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	3869
Anzahl der verfeinerten Parameter	73
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0.870/-1.321
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0642, <i>wR</i> 2 = 0.1282
Goof	1.025

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
TE1	0.538650	0.408223	0.875593	0.03042
K1	0.019213	0.219926	1.015870	0.03372
N1	0.040067	0.747468	0.03551	0.03245
C1	-0.179216	0.025383	0.664831	0.03008
C2	-0.384416	-0.108793	0.695848	0.01827
N2	-0.394672	-0.068585	0.854612	0.02586
N3	-0.046637	0.397911	1.300402	0.04241
C3	-0.017304	0.411389	1.463228	0.05947

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
TE1	0.03042	0.03316	0.04850	0.01012	0.00976	0.00626
K1	0.03372	0.02849	0.03388	0.00258	0.00410	0.00792
N1	0.03551	0.03245	0.05037	0.00351	0.01739	0.00684
C1	0.03008	0.05984	0.01852	0.00976	-0.00976	-0.00641
C2	0.01827	0.04313	0.02440	-0.01047	-0.00752	-0.00213
N2	0.02586	0.04983	0.03837	0.01123	0.00886	0.00441
N3	0.04241	0.02716	0.02702	-0.00047	0.00425	0.00624
C3	0.05947	0.03649	0.03904	0.00917	0.01910	0.01344

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.37 [AsPh₄]₂[Te₄(H₂O)₂] (37)

Verbindung **37** kristallisiert in Form schwarzer rechteckiger Stäbe aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	C ₄₈ H ₄₄ O ₂ As ₂ Te ₄
Molare Masse [g/mol]	1313.07
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.790(2) Å <i>b</i> = 21.173(4) Å <i>c</i> = 20.521(4) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 93.48(3)° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	4679.4(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.864
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.901
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	5-52
Gemessene Reflexe	7866
Unabhängige Reflexe	5606 [<i>R</i> (int) = 0.1223]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	2772
Anzahl der verfeinerten Parameter	465
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	1.12/-1.74
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0572, w <i>R</i> 2 = 0.1458
Goof	1.042
CCDC	652253

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Te1	0.46838(18)	0.18402(6)	0.74368(6)	0.0473(5)
Te2	0.65999(17)	0.23527(6)	0.81459(5)	0.0436(5)
Te3	0.84085(18)	0.26855(6)	0.73330(6)	0.0462(5)
Te4	1.02825(17)	0.18272(6)	0.74515(5)	0.0424(4)
As1	0.7421(2)	0.48144(7)	0.91998(7)	0.0275(5)
C1	0.605(2)	0.4697(7)	0.8597(6)	0.027(3)
C2	0.590(3)	0.4135(9)	0.8253(8)	0.046(7)
H2	0.6502	0.3823	0.8328	0.055
C3	0.494(3)	0.4012(9)	0.7814(9)	0.046(8)
H3	0.4861	0.3628	0.7597	0.055
C4	0.410(3)	0.4478(9)	0.7711(8)	0.049(8)
H4	0.3420	0.4407	0.7417	0.058
C5	0.420(3)	0.5050(11)	0.8020(9)	0.058(9)
H5	0.3597	0.5359	0.7929	0.069
C6	0.520(3)	0.5177(10)	0.8479(8)	0.041(6)
H6	0.5288	0.5565	0.8689	0.050
C7	0.746(2)	0.5679(7)	0.9491(7)	0.029(3)
C8	0.750(2)	0.6162(8)	0.9050(7)	0.033(6)
H8	0.7506	0.6074	0.8607	0.039
C9	0.753(3)	0.6767(9)	0.9258(8)	0.058(9)
H9	0.7659	0.7098	0.8972	0.069
C10	0.736(3)	0.6883(8)	0.9929(9)	0.059(10)
H10	0.7290	0.7297	1.0072	0.070
C11	0.731(3)	0.6420(8)	1.0353(7)	0.049(8)
H11	0.7295	0.6514	1.0796	0.059
C12	0.728(3)	0.5783(8)	1.0151(7)	0.038(6)
H12	0.7140	0.5454	1.0439	0.046
C13	0.724(2)	0.4258(7)	0.9922(7)	0.028(6)
C14	0.617(3)	0.3969(9)	0.9994(8)	0.051(8)
H14	0.5518	0.4025	0.9681	0.061
C15	0.600(3)	0.3577(10)	1.0537(10)	0.056(9)
H15	0.5253	0.3364	1.0584	0.068
C16	0.699(3)	0.3524(8)	1.1001(8)	0.039(7)
H16	0.6892	0.3303	1.1385	0.047
C17	0.810(3)	0.3788(9)	1.0899(7)	0.054(9)
H17	0.8777	0.3707	1.1186	0.065
C18	0.823(3)	0.4179(10)	1.0371(8)	0.051(8)
H18	0.8972	0.4387	1.0318	0.062
C19	0.888(3)	0.4559(8)	0.8798(8)	0.049(8)
C20	0.960(3)	0.5030(9)	0.8468(8)	0.047(8)
H20	0.9409	0.5458	0.8470	0.056
C21	1.062(3)	0.4784(13)	0.8147(10)	0.072(11)
H21	1.1070	0.5064	0.7904	0.087
C22	1.100(3)	0.4158(11)	0.8165(10)	0.062(6)
H22	1.1687	0.4024	0.7952	0.075
C23	1.030(4)	0.3737(12)	0.8518(11)	0.070(6)
H23	1.0541	0.3315	0.8549	0.085
C24	0.924(4)	0.3939(10)	0.8827(12)	0.081(14)
H24	0.8784	0.3649	0.9054	0.097
As2	1.2496(2)	0.08700(7)	1.00387(6)	0.0262(5)
C25	1.118(2)	0.1461(7)	1.0005(6)	0.027(3)
C26	1.048(2)	0.1568(7)	0.9428(7)	0.031(6)
H26	1.0630	0.1340	0.9054	0.037
C27	0.956(3)	0.2015(9)	0.9419(9)	0.047(4)
H27	0.9109	0.2104	0.9029	0.056
C28	0.930(3)	0.2332(9)	0.9972(8)	0.047(7)
H28	0.8679	0.2635	0.9949	0.056

5 Kristallstrukturuntersuchungen

C29	0.991(3)	0.2222(9)	1.0546(9)	0.044(7)
H29	0.9724	0.2449	1.0915	0.053
C30	1.081(2)	0.1775(8)	1.0582(7)	0.034(6)
H30	1.1197	0.1671	1.0986	0.041
C31	1.398(3)	0.1317(7)	1.0227(7)	0.042(7)
C32	1.427(2)	0.1545(9)	1.0832(7)	0.038(6)
H32	1.3703	0.1491	1.1150	0.046
C33	1.537(3)	0.1853(9)	1.0998(9)	0.043(7)
H33	1.5511	0.2027	1.1411	0.052
C34	1.626(3)	0.1898(9)	1.0534(9)	0.048(8)
H34	1.7013	0.2095	1.0644	0.057
C35	1.604(3)	0.1663(10)	0.9933(8)	0.042(7)
H35	1.6634	0.1712	0.9626	0.051
C36	1.489(3)	0.1330(8)	0.9749(8)	0.042(7)
H36	1.4755	0.1137	0.9344	0.050
C37	1.234(2)	0.0278(8)	1.0744(7)	0.032(6)
C38	1.336(3)	-0.0024(9)	1.0971(7)	0.042(7)
H38	1.4148	0.0079	1.0839	0.050
C39	1.317(3)	-0.0514(8)	1.1428(8)	0.061(11)
H39	1.3844	-0.0763	1.1573	0.073
C40	1.202(3)	-0.0635(8)	1.1664(8)	0.044(8)
H40	1.1915	-0.0949	1.1973	0.052
C41	1.109(3)	-0.0286(9)	1.1433(8)	0.045(7)
H41	1.0314	-0.0349	1.1601	0.054
C42	1.118(3)	0.0171(8)	1.0954(8)	0.039(7)
H42	1.0493	0.0393	1.0784	0.047
C43	1.249(2)	0.0390(7)	0.9242(7)	0.032(4)
C44	1.220(3)	-0.0235(7)	0.9277(7)	0.037(6)
H44	1.2029	-0.0417	0.9674	0.045
C45	1.215(3)	-0.0596(9)	0.8707(8)	0.040(7)
H45	1.1969	-0.1025	0.8725	0.048
C46	1.236(3)	-0.0318(9)	0.8122(8)	0.049(8)
H46	1.2294	-0.0553	0.7738	0.059
C47	1.268(3)	0.0306(10)	0.8106(7)	0.047(7)
H47	1.2895	0.0479	0.7713	0.056
C48	1.268(3)	0.0694(9)	0.8655(8)	0.044(4)
H48	1.2808	0.1128	0.8630	0.052
O1	0.243(2)	0.1873(7)	0.2087(6)	0.070(7)
O2	0.269(2)	0.2308(7)	0.8715(7)	0.068(7)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0.0319(15)	0.0578(8)	0.0527(6)	-0.0003(5)	0.0061(8)	-0.0059(7)
Te2	0.0386(15)	0.0533(7)	0.0383(5)	-0.0055(5)	-0.0016(6)	0.0088(7)
Te3	0.0394(16)	0.0449(7)	0.0530(6)	0.0093(5)	-0.0073(7)	-0.0108(7)
Te4	0.0327(14)	0.0606(8)	0.0339(5)	-0.0004(5)	0.0016(6)	-0.0076(7)
As1	0.0232(17)	0.0316(9)	0.0272(6)	0.0026(6)	-0.0028(8)	-0.0030(8)
C2	0.04(3)	0.043(11)	0.048(9)	0.005(8)	-0.015(11)	-0.016(11)
C3	0.04(3)	0.038(11)	0.057(10)	-0.008(8)	-0.007(12)	0.000(11)
C4	0.05(3)	0.051(12)	0.046(9)	-0.002(8)	-0.010(11)	-0.023(13)
C5	0.04(3)	0.070(15)	0.055(10)	0.001(10)	-0.018(13)	0.009(14)
C6	0.02(2)	0.070(13)	0.037(8)	-0.010(8)	0.004(10)	0.013(11)
C8	0.02(2)	0.032(9)	0.043(8)	-0.005(7)	-0.017(9)	0.002(9)
C9	0.08(3)	0.048(12)	0.041(9)	-0.004(8)	-0.007(12)	-0.018(14)
C10	0.09(3)	0.026(9)	0.062(10)	-0.017(8)	-0.009(14)	-0.027(13)
C11	0.08(3)	0.039(10)	0.030(7)	-0.009(7)	0.014(11)	-0.002(11)
C12	0.04(2)	0.040(10)	0.037(7)	0.002(7)	-0.004(9)	-0.006(9)
C13	0.02(2)	0.031(9)	0.029(7)	0.007(6)	0.000(9)	-0.006(8)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

C14	0.06(3)	0.056(12)	0.037(8)	0.012(8)	0.016(12)	-0.001(12)
C15	0.05(3)	0.060(13)	0.066(12)	0.025(10)	0.028(16)	0.007(12)
C16	0.05(2)	0.035(10)	0.029(7)	0.008(7)	0.011(11)	-0.008(10)
C17	0.09(3)	0.045(11)	0.025(7)	0.001(7)	-0.013(10)	0.005(13)
C18	0.03(3)	0.073(14)	0.045(9)	0.007(9)	-0.019(11)	-0.015(13)
C19	0.08(3)	0.041(10)	0.032(8)	-0.011(7)	0.028(12)	-0.029(11)
C20	0.06(3)	0.046(11)	0.034(8)	0.009(7)	0.006(11)	0.011(11)
C21	0.06(3)	0.108(19)	0.045(10)	0.015(11)	0.009(15)	-0.036(18)
C24	0.12(4)	0.039(12)	0.091(16)	-0.015(11)	0.05(2)	-0.042(15)
As2	0.0228(16)	0.0314(8)	0.0246(6)	-0.0006(6)	0.0020(7)	-0.0019(8)
C26	0.031(19)	0.036(9)	0.025(6)	-0.006(6)	0.005(9)	-0.004(8)
C28	0.04(2)	0.065(12)	0.036(8)	0.004(8)	0.008(11)	0.013(12)
C29	0.03(2)	0.064(13)	0.044(9)	-0.007(8)	0.017(12)	0.011(11)
C30	0.036(19)	0.044(10)	0.022(6)	-0.006(6)	0.008(8)	-0.008(9)
C31	0.08(3)	0.015(8)	0.037(8)	0.000(6)	0.010(11)	-0.009(9)
C32	0.02(2)	0.062(12)	0.031(7)	-0.001(7)	0.007(10)	0.003(10)
C33	0.02(2)	0.064(13)	0.043(8)	-0.009(8)	0.003(11)	-0.010(11)
C34	0.03(2)	0.057(12)	0.060(11)	-0.007(9)	0.020(14)	-0.027(11)
C35	0.03(2)	0.070(13)	0.033(7)	0.011(8)	0.007(10)	-0.011(11)
C36	0.06(2)	0.035(10)	0.035(8)	0.003(7)	0.018(11)	0.009(10)
C37	0.03(2)	0.031(9)	0.040(8)	-0.007(7)	0.002(10)	-0.013(9)
C38	0.03(2)	0.058(12)	0.036(7)	0.003(8)	0.013(10)	0.013(11)
C39	0.12(3)	0.028(10)	0.041(9)	0.008(7)	0.016(14)	0.021(13)
C40	0.06(3)	0.037(10)	0.034(8)	-0.001(7)	0.010(12)	-0.005(11)
C41	0.04(2)	0.045(11)	0.048(9)	0.012(8)	0.017(12)	0.002(11)
C42	0.03(2)	0.046(11)	0.041(8)	-0.001(7)	0.002(11)	-0.001(10)
C44	0.05(2)	0.028(9)	0.037(7)	0.000(6)	-0.001(9)	-0.003(9)
C45	0.03(2)	0.043(11)	0.050(9)	-0.013(8)	0.003(11)	-0.001(9)
C46	0.06(3)	0.057(13)	0.033(8)	-0.019(8)	-0.003(10)	0.004(12)
C47	0.04(2)	0.082(15)	0.018(6)	0.000(7)	0.004(9)	0.006(12)
O1	0.07(2)	0.091(11)	0.046(6)	-0.006(7)	-0.001(9)	-0.016(11)
O2	0.05(2)	0.085(10)	0.070(8)	-0.020(8)	0.022(11)	-0.009(10)

5.2.38 [AsPh₄][TePh(H₂O)_{0.5}] (38)

Verbindung **38** kristallisiert in Form orangefarbener Parallelepipede aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	C ₃₀ H ₂₆ O _{0.5} AsTe
Molare Masse [g/mol]	597.03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 17.5966(11) Å <i>b</i> = 14.2255(14) Å <i>c</i> = 20.5170(17) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	5135.8(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.544
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.450
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	4-52
Gemessene Reflexe	29441
Unabhängige Reflexe	9526 [<i>R</i> (int) = 0.0992]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	6098
Anzahl der verfeinerten Parameter	590
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	1.086/-0.757
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0425, w <i>R</i> 2 = 0.0885
GooF	0.858
CCDC	652252

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Te1	0.09348(6)	0.31887(6)	0.48099(5)	0.0538(3)
Te2	-0.22656(5)	0.83074(6)	0.73567(5)	0.0511(3)
As2	-0.52610(7)	0.77284(7)	1.04277(6)	0.0321(3)
As1	-0.15563(7)	0.27622(8)	0.67056(6)	0.0336(3)
C1	-0.4043(7)	0.2819(7)	0.4822(6)	0.035(3)
C2	-0.2246(7)	0.2239(7)	0.7332(6)	0.037(3)
C3	-0.1033(12)	0.4708(14)	0.3944(10)	0.079(5)
C4	-0.5302(15)	-0.0154(15)	0.7173(17)	0.105(10)
C5	-0.1148(8)	0.2225(8)	0.5418(7)	0.042(3)
C6	0.0497(10)	0.5534(10)	0.6759(7)	0.052(4)
C7	-0.5711(7)	0.2130(8)	0.4996(6)	0.034(3)
C8	-0.6429(9)	0.1794(11)	0.4034(7)	0.055(4)
C9	-0.4244(7)	0.3681(8)	0.4526(6)	0.035(3)
C10	-0.1446(9)	0.0744(9)	0.4904(7)	0.048(3)
C11	-0.0247(8)	0.7263(9)	0.6728(6)	0.043(3)
C12	-0.1532(8)	0.1935(8)	0.5958(6)	0.040(3)
C13	-0.1836(9)	0.0504(8)	0.5470(8)	0.045(3)
C14	-0.6388(9)	0.2223(9)	0.5375(7)	0.045(3)
C15	-0.3335(8)	0.2390(9)	0.4705(7)	0.047(3)
C16	-0.1115(9)	0.1624(8)	0.4888(7)	0.044(3)
C17	-0.3293(10)	0.1365(13)	0.8113(7)	0.058(4)
C18	-0.0312(8)	0.6701(10)	0.7256(7)	0.050(3)
C19	-0.0497(8)	0.3166(9)	0.7723(6)	0.038(3)
C20	0.0884(8)	0.3168(9)	0.7596(7)	0.044(3)
C21	-0.7080(10)	0.1888(10)	0.4403(9)	0.055(4)
C22	0.0051(9)	0.5829(9)	0.7276(7)	0.050(3)
C23	-0.0566(8)	0.2877(7)	0.7058(6)	0.035(3)
C24	0.0075(8)	0.2748(9)	0.6686(7)	0.044(3)
C25	-0.4219(11)	-0.0577(10)	0.5402(9)	0.065(5)
C26	-0.2969(8)	0.2621(11)	0.7405(7)	0.051(4)
C27	-0.5721(9)	0.1925(9)	0.4351(6)	0.046(3)
C28	-0.3768(9)	-0.0694(9)	0.5960(7)	0.049(4)
C29	-0.1866(9)	0.1061(9)	0.5971(7)	0.048(4)
C30	0.0219(9)	0.3329(9)	0.7964(6)	0.049(4)
C31	-0.3473(9)	0.2198(15)	0.7817(7)	0.068(5)
C32	-0.6250(8)	0.0893(8)	0.7572(6)	0.041(3)
C33	0.0198(7)	0.6962(7)	0.6179(7)	0.033(3)
C34	-0.2695(9)	0.4918(9)	0.5728(7)	0.047(3)
C35	-0.2383(8)	0.4054(8)	0.5897(6)	0.040(3)
C36	0.0570(8)	0.6103(8)	0.6183(6)	0.037(3)
C37	-0.2039(9)	0.1438(9)	0.7674(8)	0.054(4)
C38	-0.3022(10)	0.3734(12)	0.3993(6)	0.054(4)
C39	-0.0044(8)	0.4020(8)	0.4656(7)	0.041(3)
C40	-0.2587(8)	0.5679(10)	0.6148(8)	0.051(4)
C41	-0.7083(9)	0.2112(10)	0.5055(9)	0.056(4)
C42	-0.2112(10)	0.5617(10)	0.6683(7)	0.059(4)
C43	-0.4371(8)	0.1055(8)	0.5659(6)	0.039(3)
C44	-0.0372(10)	0.4088(12)	0.4016(8)	0.060(4)
C45	-0.1930(7)	0.3972(8)	0.6466(6)	0.034(3)
C46	-0.0356(10)	0.4547(9)	0.5176(8)	0.056(4)
C47	-0.3716(9)	0.4142(9)	0.4114(7)	0.046(3)
C48	-0.3921(9)	0.0961(9)	0.6209(7)	0.046(3)
C49	0.0807(9)	0.2891(10)	0.6954(8)	0.049(4)
C50	-0.3620(8)	0.0074(9)	0.6356(6)	0.042(3)
C51	-0.2821(9)	0.2858(14)	0.4286(7)	0.062(5)
C52	-0.2556(11)	0.0956(10)	0.8072(7)	0.061(5)
C53	-0.1812(10)	0.4733(9)	0.6848(7)	0.050(4)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

C54	-0.1283(11)	0.5238(12)	0.4483(12)	0.079(6)
C55	-0.4540(10)	0.0279(10)	0.5270(8)	0.058(4)
C56	-0.5902(11)	0.0369(9)	0.7073(9)	0.065(5)
C57	-0.5925(10)	0.0922(15)	0.8196(9)	0.074(5)
C58	-0.0942(13)	0.5132(12)	0.5090(11)	0.081(6)
C59	-0.5026(15)	-0.0216(19)	0.779(3)	0.148(17)
C60	-0.5297(14)	0.039(2)	0.8332(16)	0.127(11)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0.0542(7)	0.0502(5)	0.0572(5)	0.0128(5)	0.0015(5)	-0.0035(5)
Te2	0.0493(6)	0.0470(4)	0.0569(5)	-0.0049(5)	-0.0150(5)	0.0075(4)
As2	0.0282(8)	0.0286(5)	0.0396(7)	0.0020(5)	0.0052(5)	0.0012(5)
As1	0.0297(8)	0.0348(6)	0.0363(6)	-0.0065(5)	0.0020(5)	-0.0015(5)
C1	0.037(8)	0.032(5)	0.036(6)	-0.010(6)	-0.004(5)	-0.004(5)
C2	0.035(8)	0.043(6)	0.034(6)	-0.012(7)	0.001(5)	0.004(5)
C3	0.072(15)	0.083(12)	0.083(12)	0.025(10)	-0.001(11)	-0.011(11)
C4	0.051(17)	0.053(11)	0.21(3)	0.005(15)	0.063(18)	-0.005(11)
C5	0.040(8)	0.042(6)	0.044(7)	-0.004(6)	-0.005(6)	-0.003(6)
C6	0.064(12)	0.057(8)	0.035(8)	0.015(7)	-0.003(7)	0.008(7)
C7	0.027(8)	0.033(6)	0.041(7)	0.001(5)	-0.008(5)	0.002(5)
C8	0.027(9)	0.080(10)	0.059(9)	0.023(8)	-0.006(6)	0.012(7)
C9	0.021(7)	0.040(6)	0.042(7)	-0.011(5)	-0.009(5)	-0.002(5)
C10	0.040(9)	0.047(7)	0.057(9)	-0.004(7)	-0.014(7)	0.000(6)
C11	0.039(8)	0.050(7)	0.042(7)	-0.006(6)	0.005(7)	0.000(6)
C12	0.041(10)	0.032(6)	0.047(8)	0.006(5)	-0.003(6)	0.011(5)
C13	0.040(9)	0.032(6)	0.061(9)	-0.007(7)	-0.002(7)	-0.014(6)
C14	0.048(9)	0.043(7)	0.043(7)	0.004(6)	0.000(7)	-0.001(6)
C15	0.036(9)	0.046(7)	0.058(9)	-0.013(7)	-0.012(7)	0.009(6)
C16	0.054(10)	0.037(6)	0.041(7)	-0.017(6)	-0.002(6)	0.009(6)
C17	0.041(11)	0.090(12)	0.043(8)	-0.002(8)	0.012(7)	-0.027(9)
C18	0.032(8)	0.066(8)	0.051(8)	0.003(7)	0.001(7)	0.006(6)
C19	0.029(8)	0.052(7)	0.033(6)	0.006(6)	-0.002(5)	0.001(6)
C20	0.025(8)	0.043(7)	0.063(9)	0.004(6)	-0.015(6)	-0.005(6)
C21	0.036(10)	0.059(8)	0.071(10)	0.007(7)	-0.017(8)	0.002(7)
C22	0.062(10)	0.047(7)	0.042(8)	0.005(6)	0.002(7)	-0.013(7)
C23	0.052(9)	0.023(5)	0.031(6)	-0.002(4)	-0.006(6)	-0.003(5)
C24	0.031(8)	0.041(6)	0.060(8)	-0.015(6)	0.007(7)	-0.002(6)
C25	0.079(14)	0.041(7)	0.075(11)	-0.007(8)	-0.032(10)	0.017(8)
C26	0.032(9)	0.086(10)	0.037(7)	-0.025(8)	0.004(6)	0.006(6)
C27	0.049(10)	0.045(7)	0.043(7)	0.005(6)	-0.011(6)	-0.005(6)
C28	0.044(10)	0.041(7)	0.063(9)	-0.001(7)	0.008(7)	0.007(6)
C29	0.047(11)	0.034(7)	0.064(10)	-0.005(6)	0.005(8)	-0.005(6)
C30	0.063(11)	0.051(8)	0.032(6)	-0.006(6)	-0.010(6)	-0.010(7)
C31	0.025(9)	0.133(15)	0.046(8)	-0.009(10)	0.004(7)	-0.018(9)
C32	0.023(8)	0.039(6)	0.060(8)	0.001(6)	0.008(6)	-0.013(5)
C33	0.023(8)	0.019(5)	0.058(8)	-0.003(5)	-0.019(6)	-0.001(4)
C34	0.045(10)	0.035(6)	0.061(8)	-0.003(6)	0.011(7)	-0.002(6)
C35	0.035(9)	0.041(7)	0.045(7)	0.004(6)	-0.005(6)	-0.007(6)
C36	0.031(9)	0.036(6)	0.044(7)	0.003(5)	-0.004(6)	0.002(5)
C37	0.043(10)	0.044(7)	0.073(10)	-0.004(7)	0.026(8)	0.007(6)
C38	0.054(11)	0.077(10)	0.032(7)	-0.017(7)	0.002(6)	-0.018(8)
C39	0.030(8)	0.036(6)	0.057(8)	0.008(6)	0.003(6)	-0.005(5)
C40	0.028(9)	0.053(8)	0.072(10)	-0.006(7)	0.002(7)	0.010(6)
C41	0.029(9)	0.049(8)	0.090(12)	0.008(7)	-0.006(8)	-0.002(6)
C42	0.076(13)	0.060(8)	0.039(7)	-0.010(7)	-0.003(8)	0.008(8)
C43	0.033(9)	0.037(6)	0.048(7)	0.001(5)	-0.008(6)	0.001(5)
C44	0.046(11)	0.077(10)	0.057(9)	0.032(8)	-0.013(8)	-0.003(8)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

C45	0.014(8)	0.042(7)	0.046(7)	-0.001(5)	-0.010(5)	-0.001(5)
C46	0.054(10)	0.036(6)	0.078(10)	-0.001(6)	0.036(8)	0.001(7)
C47	0.038(9)	0.049(7)	0.053(8)	-0.018(6)	0.001(7)	-0.008(6)
C48	0.042(9)	0.040(6)	0.055(8)	0.001(6)	-0.004(7)	0.001(6)
C49	0.038(10)	0.048(8)	0.062(9)	-0.004(6)	0.001(7)	0.004(6)
C50	0.026(8)	0.047(7)	0.053(8)	0.022(6)	0.001(6)	0.010(6)
C51	0.020(9)	0.118(14)	0.047(8)	-0.030(9)	-0.013(7)	0.009(8)
C52	0.084(14)	0.060(8)	0.040(8)	-0.012(7)	0.035(8)	-0.012(8)
C53	0.054(10)	0.044(7)	0.051(9)	-0.009(6)	-0.014(7)	0.013(7)
C54	0.048(12)	0.055(10)	0.133(18)	0.023(11)	0.041(12)	0.009(8)
C55	0.061(12)	0.052(8)	0.060(10)	-0.006(7)	-0.025(8)	0.000(7)
C56	0.068(13)	0.030(6)	0.097(11)	-0.017(7)	0.044(9)	-0.015(8)
C57	0.024(10)	0.119(15)	0.079(12)	0.023(10)	-0.002(8)	0.000(9)
C58	0.082(16)	0.054(10)	0.107(15)	0.018(10)	0.040(13)	-0.008(10)
C59	0.029(15)	0.073(15)	0.34(6)	0.06(3)	0.04(2)	-0.001(11)
C60	0.050(15)	0.16(2)	0.17(3)	0.11(2)	-0.021(15)	-0.005(15)

5.2.39 [Rb₁₀(H₂O)_{14.5}][Zn₄(μ₄-Se)(SnSe₄)₄] (39)

Verbindung **39** kristallisiert in Form hellgelber Rauten aus Wasser aus.

Summenformel	H ₂₉ O _{14.5} Rb ₁₀ Se ₁₇ Sn ₄ Zn ₄
Molare Masse [g/mol]	3194.49
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	<i>a</i> = 17.431(4) Å <i>b</i> = 17.459(4) Å <i>c</i> = 22.730(5) Å <i>α</i> = 105.82(3)° <i>β</i> = 99.17(3)° <i>γ</i> = 90.06(3)°
Volumen [Å ³]	6563.1(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.646
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	9.880
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [°]	4-50
Gemessene Reflexe	37426
Unabhängige Reflexe	21527 [<i>R</i> (int) = 0.1654]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	8169
Anzahl der verfeinerten Parameter	802
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	2.217/-2.182
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0822, <i>wR</i> 2 = 0.1782
Goof	0.825
CSD	416010

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	-0.25698(11)	0.34374(11)	0.64041(9)	0.0232(5)
Sn2	-0.61234(10)	0.47005(11)	0.64710(9)	0.0226(5)
Sn3	-0.32218(11)	0.66101(11)	0.85679(10)	0.0257(5)
Sn4	-0.44693(10)	0.30507(10)	0.85792(9)	0.0203(4)
Zn1	-0.28702(17)	0.42929(18)	0.81325(15)	0.0216(7)
Zn2	-0.38679(18)	0.52966(18)	0.68446(15)	0.0218(7)
Zn3	-0.50215(18)	0.50727(18)	0.81742(15)	0.0219(7)
Zn4	-0.46346(18)	0.31394(18)	0.68592(15)	0.0224(8)
Se1	-0.40987(15)	0.44515(16)	0.75056(13)	0.0180(6)
Se2	-0.45290(16)	0.64126(16)	0.88568(14)	0.0268(7)
Se3	-0.23204(17)	0.55799(17)	0.88308(14)	0.0295(7)
Se4	-0.33093(17)	0.66324(16)	0.74551(15)	0.0282(7)
Se5	-0.18998(16)	0.36646(17)	0.75031(15)	0.0259(7)
Se6	-0.29288(16)	0.47184(17)	0.61398(14)	0.0264(7)
Se7	-0.37539(17)	0.25041(17)	0.61362(15)	0.0285(7)
Se8	-0.30440(16)	0.34704(17)	0.88394(14)	0.0259(7)
Se9	-0.52971(16)	0.42389(16)	0.88444(14)	0.0245(7)
Se10	-0.48767(16)	0.22341(16)	0.74751(13)	0.0222(7)
Se11	-0.62880(16)	0.52577(17)	0.75821(15)	0.0278(7)
Se12	-0.58613(16)	0.32378(16)	0.61762(14)	0.0248(7)
Se13	-0.50909(16)	0.55002(17)	0.62048(15)	0.0281(7)
Se14	-0.2639(2)	0.79207(19)	0.92329(18)	0.0559(12)
Se15	-0.46376(19)	0.21932(18)	0.92687(15)	0.0349(8)
Se16	-0.73801(18)	0.47877(19)	0.58066(16)	0.0373(8)
Se17	-0.1650(2)	0.2775(2)	0.57207(17)	0.0496(10)
Sn5	-0.01764(10)	0.27121(10)	0.35547(9)	0.0198(4)
Sn6	0.07110(10)	-0.03828(11)	0.14430(9)	0.0195(4)
Sn7	-0.29327(10)	0.06421(11)	0.14235(9)	0.0201(4)
Sn8	-0.12146(10)	-0.09208(10)	0.35696(9)	0.0194(4)
Zn5	0.03162(17)	0.04355(18)	0.31719(15)	0.0214(7)
Zn6	-0.18815(17)	0.10675(17)	0.31394(15)	0.0190(7)
Zn7	-0.07028(17)	0.13496(17)	0.18338(15)	0.0199(7)
Zn8	-0.13435(17)	-0.08311(17)	0.18490(15)	0.0190(7)
Se18	-0.09024(15)	0.05045(15)	0.24968(12)	0.0146(6)
Se19	-0.14716(16)	0.24124(16)	0.38242(14)	0.0233(7)
Se20	-0.02242(17)	0.27085(16)	0.24427(14)	0.0246(7)
Se21	0.07885(16)	0.17606(16)	0.38524(14)	0.0252(7)
Se22	0.13350(16)	-0.01361(17)	0.25583(14)	0.0255(7)
Se23	0.02630(16)	0.08463(16)	0.11492(14)	0.0268(7)
Se24	-0.03978(16)	-0.14121(16)	0.11705(14)	0.0238(7)
Se25	0.01916(15)	-0.04175(16)	0.38654(13)	0.0225(7)
Se26	-0.20850(16)	0.02334(16)	0.38306(14)	0.0238(7)
Se27	-0.15975(16)	-0.17393(16)	0.24643(13)	0.0239(7)
Se28	-0.31332(16)	0.12289(16)	0.25247(14)	0.0229(7)
Se29	-0.19137(16)	0.14298(17)	0.11385(14)	0.0239(7)
Se30	-0.25857(15)	-0.07989(15)	0.11606(13)	0.0219(7)
Se31	0.17291(17)	-0.09230(18)	0.08000(15)	0.0322(7)
Se32	0.02437(19)	0.40907(17)	0.42125(15)	0.0374(8)
Se33	-0.41934(17)	0.06830(19)	0.07373(16)	0.0344(8)
Se34	-0.13968(17)	-0.18170(17)	0.42300(15)	0.0304(7)
Rb1	0.35144(18)	0.07990(17)	0.74113(16)	0.0387(8)
Rb2	-0.04724(18)	0.21095(19)	0.75588(16)	0.0386(8)
Rb3	-0.46509(19)	0.37166(19)	0.51520(16)	0.0415(8)
Rb4	-0.3651(2)	0.52801(19)	0.98496(16)	0.0424(9)
Rb5	-0.04416(17)	0.13759(19)	0.48578(14)	0.0340(7)
Rb6	-0.67409(19)	0.3171(2)	0.75792(18)	0.0452(9)
Rb7	-0.28643(19)	0.17542(19)	0.74005(17)	0.0416(8)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Rb8	-0.41641(17)	0.85921(19)	0.99404(15)	0.0405(8)
Rb9	-0.5419(2)	0.7113(2)	0.75127(19)	0.0512(10)
Rb10	-0.7605(3)	0.2836(3)	0.4818(2)	0.0930(18)
Rb11	-0.9095(2)	0.4372(3)	0.7475(2)	0.0738(13)
Rb12	0.86277(19)	0.42018(18)	0.50169(15)	0.0410(8)
Rb13	0.77148(19)	0.31061(19)	0.23139(18)	0.0454(9)
Rb14	0.14314(19)	0.4277(2)	0.24793(18)	0.0470(9)
Rb15	0.17583(19)	0.19606(19)	0.26487(18)	0.0457(9)
Rb16	0.2791(3)	0.7461(3)	-0.0190(2)	0.0780(13)
Rb17	0.4154(3)	1.0521(2)	0.2458(2)	0.0745(13)
Rb18	0.86049(18)	0.96322(17)	0.01320(14)	0.0336(7)
R19A	0.3012(5)	0.9273(5)	0.4758(4)	0.085(2)
R19B	0.3434(12)	1.0224(13)	0.5341(11)	0.080(6)
R19C	0.319(2)	0.946(2)	0.4456(19)	0.062(9)
R20A	0.0665(5)	0.3164(5)	0.0268(4)	0.097(2)
R20B	-0.0193(10)	0.3257(10)	-0.0374(8)	0.096(5)
O1	0.4749(12)	0.0390(12)	0.8323(10)	0.041(5)
O2	-0.7978(13)	0.3610(13)	0.6772(11)	0.046(6)
O3	-0.8580(14)	0.5469(15)	0.6834(12)	0.059(7)
O4	-0.3400(13)	0.1027(13)	0.8261(10)	0.044(6)
O5	-0.1490(15)	0.2435(16)	0.8573(13)	0.067(8)
O6	-0.6304(12)	0.7355(13)	0.8715(10)	0.045(6)
O7	0.3480(13)	0.2294(13)	0.8572(11)	0.044(6)
O8	-0.6887(13)	0.6717(13)	0.6520(11)	0.050(6)
O9	-0.3943(13)	0.3915(13)	1.0385(11)	0.050(6)
O10	0.0040(14)	0.2889(14)	0.6683(12)	0.058(7)
O11	-0.8122(13)	0.3526(13)	0.3655(11)	0.049(6)
O12	0.3308(15)	0.1652(15)	0.6418(12)	0.060(7)
O13	-1.0514(14)	0.4734(14)	0.6669(12)	0.055(6)
O14	-0.6309(15)	0.3948(15)	0.4649(13)	0.066(7)
O15	0.2666(15)	0.0969(16)	0.1779(13)	0.067(7)
O16	-0.4508(14)	0.8472(14)	0.8314(12)	0.061(7)
O17	-0.3477(19)	0.9943(19)	0.9460(16)	0.094(10)
O18	0.081(3)	0.351(3)	0.836(2)	0.057(13)
O19	0.438(2)	-0.057(2)	0.6653(18)	0.031(9)
O20	0.300(2)	0.818(2)	0.537(2)	0.037(10)
O21	-0.751(2)	0.462(3)	0.843(2)	0.044(11)
O22	-0.452(2)	0.781(2)	0.664(2)	0.039(10)
O23	-0.409(2)	0.269(2)	0.4088(19)	0.038(10)
O24	-0.960(3)	0.588(3)	0.834(2)	0.060(13)
O25	-0.676(4)	0.180(4)	0.377(3)	0.11(2)
O26	0.457(4)	0.153(4)	0.507(3)	0.087(18)
O27	-1.026(5)	0.512(5)	0.868(4)	0.13(3)
O28A	-0.181(3)	0.148(3)	0.651(2)	0.032(13)
O28B	-0.195(3)	0.130(3)	0.633(2)	0.035(14)
O29A	0.126(4)	0.261(4)	0.166(4)	0.09(2)
O29B	0.111(2)	0.274(2)	0.1420(18)	0.015(8)
O30A	-0.271(2)	0.645(2)	1.0856(18)	0.030(9)
O30B	-0.268(5)	0.699(5)	1.040(4)	0.000(19)
O30C	0.185(3)	0.276(3)	-0.025(2)	0.019(11)
O31A	0.045(4)	0.370(4)	0.556(3)	0.09(2)
O31B	0.015(3)	0.338(3)	0.537(2)	0.045(12)
O32A	-0.312(4)	-0.035(4)	0.677(3)	0.11(2)
O32B	-0.334(5)	0.003(5)	0.652(4)	0.08(2)
O33A	0.077(3)	0.764(3)	-0.038(2)	0.037(11)
O33B	-0.043(4)	0.218(4)	0.023(4)	0.10(2)
O34A	0.221(3)	1.077(3)	0.471(2)	0.050(14)
O34B	0.203(4)	1.042(4)	0.461(3)	0.069(18)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0212(10)	0.0215(10)	0.0298(12)	0.0069(9)	0.0134(9)	0.0042(9)
Sn2	0.0182(10)	0.0205(10)	0.0321(12)	0.0107(9)	0.0069(9)	0.0033(8)
Sn3	0.0277(11)	0.0162(10)	0.0336(12)	0.0026(8)	0.0135(9)	-0.0024(9)
Sn4	0.0200(10)	0.0172(9)	0.0262(11)	0.0083(8)	0.0071(8)	-0.0016(8)
Zn1	0.0200(16)	0.0198(16)	0.0255(19)	0.0049(14)	0.0076(14)	0.0001(14)
Zn2	0.0250(17)	0.0205(16)	0.0267(19)	0.0141(14)	0.0103(14)	0.0004(15)
Zn3	0.0232(17)	0.0189(16)	0.0242(19)	0.0036(14)	0.0099(14)	0.0009(14)
Zn4	0.0214(17)	0.0159(16)	0.030(2)	0.0039(14)	0.0071(14)	-0.0006(14)
Se1	0.0163(13)	0.0166(13)	0.0232(16)	0.0069(12)	0.0065(12)	0.0005(12)
Se2	0.0240(15)	0.0213(15)	0.0365(18)	0.0040(13)	0.0165(13)	0.0010(13)
Se3	0.0268(16)	0.0264(16)	0.0322(18)	0.0047(13)	0.0017(13)	-0.0062(14)
Se4	0.0296(16)	0.0189(14)	0.0373(19)	0.0067(13)	0.0111(14)	-0.0050(13)
Se5	0.0194(14)	0.0307(16)	0.0314(18)	0.0124(14)	0.0079(13)	0.0056(13)
Se6	0.0243(15)	0.0301(16)	0.0312(18)	0.0135(13)	0.0139(13)	0.0088(13)
Se7	0.0250(16)	0.0257(16)	0.0330(19)	0.0003(14)	0.0134(14)	0.0041(14)
Se8	0.0208(15)	0.0278(16)	0.0323(19)	0.0132(14)	0.0059(13)	-0.0012(13)
Se9	0.0267(15)	0.0242(15)	0.0282(17)	0.0093(13)	0.0169(13)	0.0051(13)
Se10	0.0286(16)	0.0203(14)	0.0198(16)	0.0073(12)	0.0065(13)	-0.0015(13)
Se11	0.0227(15)	0.0260(16)	0.0373(19)	0.0092(13)	0.0119(13)	0.0050(13)
Se12	0.0248(15)	0.0218(15)	0.0276(17)	0.0085(12)	0.0008(13)	-0.0019(13)
Se13	0.0236(15)	0.0284(16)	0.0386(19)	0.0170(14)	0.0099(14)	0.0021(13)
Se14	0.071(3)	0.0266(17)	0.060(3)	-0.0160(16)	0.031(2)	-0.0277(19)
Se15	0.0444(19)	0.0333(17)	0.0352(19)	0.0234(14)	0.0064(15)	-0.0078(15)
Se16	0.0280(16)	0.0426(19)	0.042(2)	0.0180(16)	-0.0038(15)	0.0049(15)
Se17	0.054(2)	0.067(2)	0.047(2)	0.0264(19)	0.0431(19)	0.036(2)
Sn5	0.0187(9)	0.0133(9)	0.0270(11)	0.0032(8)	0.0066(8)	-0.0022(8)
Sn6	0.0181(9)	0.0200(10)	0.0229(11)	0.0064(8)	0.0096(8)	0.0022(8)
Sn7	0.0151(9)	0.0202(10)	0.0261(11)	0.0089(8)	0.0022(8)	-0.0005(8)
Sn8	0.0197(9)	0.0190(9)	0.0227(11)	0.0087(8)	0.0075(8)	0.0002(8)
Zn5	0.0169(16)	0.0220(17)	0.0256(19)	0.0074(14)	0.0033(14)	-0.0003(14)
Zn6	0.0192(16)	0.0175(16)	0.0220(18)	0.0064(13)	0.0071(13)	-0.0002(14)
Zn7	0.0201(16)	0.0162(16)	0.0262(19)	0.0079(13)	0.0087(14)	0.0021(14)
Zn8	0.0179(16)	0.0181(16)	0.0223(18)	0.0062(13)	0.0060(13)	0.0014(14)
Se18	0.0173(13)	0.0133(13)	0.0153(15)	0.0053(11)	0.0064(11)	0.0022(11)
Se19	0.0191(14)	0.0154(14)	0.0329(18)	-0.0025(12)	0.0131(13)	-0.0013(12)
Se20	0.0273(16)	0.0197(14)	0.0273(18)	0.0040(12)	0.0099(13)	-0.0003(13)
Se21	0.0201(15)	0.0214(15)	0.0313(18)	0.0046(13)	0.0009(13)	0.0003(13)
Se22	0.0193(14)	0.0323(16)	0.0273(17)	0.0108(13)	0.0063(12)	0.0074(13)
Se23	0.0262(15)	0.0229(15)	0.0372(19)	0.0108(13)	0.0177(14)	0.0057(13)
Se24	0.0214(14)	0.0211(14)	0.0285(17)	0.0032(12)	0.0095(13)	0.0005(13)
Se25	0.0173(14)	0.0276(15)	0.0267(17)	0.0146(13)	0.0034(12)	0.0028(12)
Se26	0.0243(15)	0.0215(14)	0.0308(17)	0.0110(13)	0.0127(13)	0.0032(13)
Se27	0.0245(15)	0.0221(14)	0.0249(17)	0.0061(12)	0.0040(12)	-0.0063(13)
Se28	0.0199(14)	0.0236(15)	0.0250(17)	0.0060(13)	0.0045(12)	0.0054(13)
Se29	0.0195(14)	0.0259(15)	0.0308(18)	0.0155(13)	0.0037(13)	0.0001(13)
Se30	0.0218(14)	0.0159(13)	0.0280(17)	0.0086(12)	-0.0005(12)	-0.0036(12)
Se31	0.0273(16)	0.0370(17)	0.0391(19)	0.0118(15)	0.0235(14)	0.0143(14)
Se32	0.0456(19)	0.0174(15)	0.042(2)	-0.0055(13)	0.0118(16)	-0.0147(15)
Se33	0.0191(15)	0.0400(18)	0.040(2)	0.0106(15)	-0.0051(14)	0.0073(14)
Se34	0.0353(17)	0.0260(15)	0.0360(19)	0.0191(14)	0.0059(14)	-0.0055(14)
Rb1	0.0338(17)	0.0302(16)	0.053(2)	0.0160(15)	0.0023(15)	-0.0050(14)
Rb2	0.0341(17)	0.0391(18)	0.050(2)	0.0204(15)	0.0154(15)	0.0078(15)
Rb3	0.0432(19)	0.0407(18)	0.041(2)	0.0103(15)	0.0113(16)	0.0047(16)
Rb4	0.047(2)	0.0389(18)	0.039(2)	0.0036(15)	0.0138(16)	-0.0023(16)
Rb5	0.0293(16)	0.0487(19)	0.0266(18)	0.0128(15)	0.0079(14)	0.0104(15)
Rb6	0.0354(18)	0.0458(19)	0.061(2)	0.0240(17)	0.0117(16)	-0.0036(16)
Rb7	0.0383(18)	0.0406(18)	0.052(2)	0.0199(16)	0.0139(16)	0.0068(16)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Rb8	0.0296(16)	0.0499(19)	0.043(2)	0.0171(16)	0.0025(14)	-0.0013(15)
Rb9	0.0422(19)	0.0392(19)	0.074(3)	0.0137(18)	0.0172(18)	0.0056(17)
Rb10	0.113(4)	0.078(3)	0.075(3)	0.022(2)	-0.022(3)	-0.059(3)
Rb11	0.057(2)	0.086(3)	0.075(3)	0.015(2)	0.015(2)	0.004(2)
Rb12	0.0455(19)	0.0306(16)	0.043(2)	0.0026(14)	0.0083(15)	-0.0026(15)
Rb13	0.0353(18)	0.0316(17)	0.062(2)	-0.0007(16)	0.0106(17)	0.0034(15)
Rb14	0.0388(18)	0.047(2)	0.060(2)	0.0199(17)	0.0136(17)	0.0011(17)
Rb15	0.0425(19)	0.0358(18)	0.066(2)	0.0148(16)	0.0303(18)	0.0013(16)
Rb16	0.075(3)	0.109(4)	0.065(3)	0.048(3)	0.015(2)	0.042(3)
Rb17	0.088(3)	0.057(2)	0.080(3)	0.018(2)	0.019(3)	0.001(2)
Rb18	0.0430(18)	0.0360(17)	0.0242(17)	0.0102(13)	0.0095(14)	-0.0071(15)

5.2.40 [Ba₅(H₂O)₃₂][Zn₅Sn(μ₃-Se)₄(SnSe₄)₄] (40)

Verbindung **40** kristallisiert in Form hellgelber Parallelepipede aus Wasser aus.

Summenformel	H ₆₄ O ₃₂ Ba ₅ Se ₂₀ Sn ₅ Zn ₅
Molare Masse [g/mol]	3762.71
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 25.231(5) Å <i>b</i> = 24.776(5) Å <i>c</i> = 25.396(5) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 106.59(3)° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	15215.0(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	3.285
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	15.320
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [°]	4-48
Gemessene Reflexe	54396
Unabhängige Reflexe	22842 [<i>R</i> (int) = 0.1616]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	10243
Anzahl der verfeinerten Parameter	901
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	6.714/-2.600
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0767, w <i>R</i> 2 = 0.1734
Goof	0.851
CSD	416008

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Ba1	-0.29287(7)	0.33117(6)	0.00940(7)	0.0214(4)
Ba2	-0.42206(7)	0.44512(6)	0.05665(7)	0.0244(4)
Ba3	-0.17557(7)	0.19471(6)	0.07410(8)	0.0241(4)
Ba4	0.31942(7)	0.18168(6)	0.05200(7)	0.0218(4)
Ba5	0.05530(7)	0.44396(6)	0.54503(7)	0.0202(4)
Ba6	0.41573(8)	0.44194(8)	0.46316(11)	0.0460(6)
Ba7	0.75023(9)	0.57808(8)	0.33375(9)	0.0428(6)
Ba8	-0.07697(10)	0.54815(10)	0.01855(12)	0.0587(7)
Ba9	-0.25089(8)	0.05912(7)	0.26797(8)	0.0286(4)
Ba10	0.18226(8)	0.19261(7)	0.43526(8)	0.0311(5)
Sn1	0.15347(7)	0.43851(7)	0.39769(7)	0.0156(4)
Sn2	-0.11354(8)	0.44907(7)	0.15697(8)	0.0222(5)
Sn3	0.10441(8)	0.21227(7)	0.17328(8)	0.0195(4)
Sn4	-0.07972(8)	0.22085(7)	0.37339(8)	0.0203(4)
Sn5	-0.00370(8)	0.33060(7)	0.16657(9)	0.0254(5)
Zn1	0.03760(13)	0.32690(12)	0.38372(13)	0.0203(7)
Zn2	-0.09750(13)	0.33568(12)	0.26557(13)	0.0196(7)
Zn3	0.13098(13)	0.32230(11)	0.28629(13)	0.0191(7)
Zn4	0.01451(13)	0.21589(11)	0.27610(14)	0.0188(7)
Zn5	0.01932(13)	0.44294(12)	0.27488(13)	0.0202(7)
Se1	0.10942(11)	0.37887(10)	0.45444(11)	0.0178(6)
Se2	0.08722(11)	0.50359(10)	0.33616(12)	0.0201(6)
Se3	0.20492(11)	0.38079(10)	0.34603(12)	0.0189(6)
Se4	0.07101(12)	0.38971(10)	0.22360(12)	0.0211(6)
Se5	-0.05784(12)	0.27052(10)	0.21019(12)	0.0196(6)
Se6	-0.02835(12)	0.39119(10)	0.32834(11)	0.0190(6)
Se7	0.08789(11)	0.26572(9)	0.34010(12)	0.0174(6)
Se8	0.18005(11)	0.26981(10)	0.23252(12)	0.0214(6)
Se9	-0.04173(13)	0.51002(10)	0.21697(12)	0.0240(7)
Se10	0.03694(12)	0.27497(10)	0.10448(12)	0.0214(6)
Se11	-0.16905(12)	0.39217(11)	0.20373(13)	0.0262(7)
Se12	0.05446(12)	0.15190(10)	0.22251(12)	0.0219(6)
Se13	-0.07152(12)	0.38781(11)	0.09678(12)	0.0240(7)
Se14	0.22104(11)	0.49361(9)	0.46951(11)	0.0180(6)
Se15	-0.15256(12)	0.27912(11)	0.30988(13)	0.0244(7)
Se16	-0.17467(13)	0.50334(11)	0.08192(13)	0.0285(7)
Se17	-0.03894(12)	0.15517(10)	0.31981(12)	0.0226(7)
Se18	-0.00728(12)	0.27576(11)	0.44149(12)	0.0240(7)
Se19	0.14053(12)	0.15991(11)	0.10735(13)	0.0266(7)
Se20	-0.12353(16)	0.16731(13)	0.43341(15)	0.0411(9)
Sn6	0.52271(8)	0.30585(7)	0.32007(8)	0.0190(4)
Sn7	0.63776(8)	0.42053(7)	0.32398(8)	0.0200(4)
Sn8	0.57294(7)	0.19708(7)	0.10276(8)	0.0180(4)
Sn9	0.35468(7)	0.42340(7)	0.10105(8)	0.0170(4)
Sn10	0.40722(8)	0.19577(7)	0.31595(8)	0.0198(4)
Zn6	0.48862(13)	0.19466(11)	0.20743(13)	0.0191(7)
Zn7	0.46476(13)	0.30980(11)	0.10202(14)	0.0205(7)
Zn8	0.60432(12)	0.31119(11)	0.21368(13)	0.0185(7)
Zn9	0.38235(13)	0.30821(11)	0.20827(13)	0.0187(7)
Zn10	0.49824(14)	0.42341(11)	0.21138(14)	0.0214(7)
Se22	0.45039(11)	0.37058(10)	0.26899(12)	0.0191(6)
Se23	0.53752(11)	0.36981(9)	0.15293(12)	0.0175(6)
Se24	0.52934(12)	0.13130(10)	0.15447(12)	0.0216(6)
Se25	0.41647(11)	0.24991(10)	0.14889(11)	0.0169(6)
Se26	0.56913(11)	0.24441(10)	0.26844(12)	0.0199(6)
Se27	0.39232(11)	0.36546(10)	0.03762(12)	0.0190(6)
Se28	0.59862(12)	0.35941(11)	0.38630(12)	0.0254(7)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Se29	0.48488(12)	0.24931(11)	0.38425(12)	0.0235(7)
Se30	0.50195(12)	0.25652(10)	0.03803(12)	0.0210(6)
Se31	0.42632(12)	0.48611(10)	0.15966(12)	0.0217(7)
Se32	0.28256(11)	0.48018(10)	0.03751(11)	0.0203(6)
Se33	0.65187(11)	0.24837(10)	0.16680(12)	0.0208(6)
Se34	0.56465(12)	0.48493(10)	0.27198(13)	0.0267(7)
Se35	0.45079(12)	0.13225(10)	0.26335(12)	0.0215(6)
Se36	0.68410(12)	0.36281(10)	0.26946(12)	0.0223(7)
Se37	0.30650(12)	0.36707(11)	0.15627(13)	0.0265(7)
Se38	0.61360(12)	0.14481(10)	0.03895(13)	0.0238(7)
Se39	0.33421(11)	0.26014(11)	0.26571(12)	0.0221(6)
Se40	0.70702(13)	0.46944(12)	0.39732(13)	0.0309(8)
Se41	0.36604(16)	0.14106(13)	0.37557(17)	0.0430(9)
O1	0.2354(8)	0.1067(7)	0.0542(8)	0.023(4)
O2	-0.3694(8)	0.4176(7)	-0.0338(8)	0.027(5)
O3	-0.3790(8)	0.3377(7)	0.0622(8)	0.026(4)
O4	0.2169(8)	0.1987(7)	-0.0413(8)	0.025(4)
O5	0.0326(8)	0.5562(7)	0.5544(8)	0.025(4)
O6	0.2795(9)	0.2890(8)	0.0375(9)	0.031(5)
O7	-0.0743(9)	0.1430(8)	0.1332(9)	0.031(5)
O8	0.3125(8)	0.1023(7)	-0.0365(8)	0.026(4)
O9	-0.3499(8)	0.5254(7)	0.0592(9)	0.028(5)
O10	-0.5353(8)	0.4803(7)	0.0358(8)	0.026(5)
O11	-0.3343(9)	0.4448(9)	0.1569(10)	0.040(5)
O12	0.4238(7)	0.1476(6)	0.0432(8)	0.019(4)
O13	-0.1865(8)	0.3098(7)	0.0901(8)	0.024(4)
O14	-0.3198(9)	0.3339(8)	-0.1074(9)	0.035(5)
O15	-0.2828(7)	0.2331(7)	0.0714(8)	0.020(4)
O16	-0.1411(8)	0.1026(7)	0.0200(9)	0.029(5)
O17	-0.2096(9)	0.1020(8)	0.1146(9)	0.036(5)
O18	-0.2095(8)	0.3953(7)	-0.0055(9)	0.028(5)
O19	0.4737(9)	0.5427(8)	0.4545(10)	0.039(5)
O20	-0.0954(9)	0.2419(8)	0.0380(10)	0.039(5)
O21	0.1614(10)	0.4916(9)	0.5864(11)	0.047(6)
O22	0.2653(10)	0.1206(8)	0.4418(10)	0.041(6)
O23	0.3346(9)	0.5227(8)	0.4329(10)	0.037(5)
O24	0.6705(10)	0.5454(9)	0.2379(11)	0.050(6)
O25	0.3549(8)	0.1051(7)	0.1390(8)	0.028(5)
O26	-0.2209(8)	0.2582(7)	-0.0247(9)	0.029(5)
O27	-0.2817(12)	0.1279(11)	0.1766(13)	0.062(7)
O28	0.0683(11)	0.4673(10)	0.6555(12)	0.054(7)
O29	0.1172(11)	0.6335(10)	0.5699(11)	0.052(7)
O30	-0.4929(11)	0.3841(9)	-0.0278(11)	0.051(6)
O31	0.0535(8)	0.5226(7)	0.4557(8)	0.028(5)
O32	0.3497(12)	0.2359(11)	-0.0317(13)	0.062(7)
O33	0.2889(15)	0.7265(13)	0.6243(15)	0.084(10)
O34	-0.2676(11)	-0.0002(9)	0.1728(11)	0.052(7)
O35	-0.0172(9)	0.3604(8)	0.5494(10)	0.039(5)
O36	-0.2822(9)	0.4164(8)	0.0803(9)	0.034(5)
O37	-0.1773(10)	0.6160(9)	-0.0183(11)	0.047(6)
O38	0.1851(12)	0.5763(10)	0.6621(12)	0.058(7)
O39	0.2545(12)	0.4135(11)	0.8393(12)	0.061(7)
O40	0.1630(13)	0.1368(11)	0.3378(13)	0.067(8)
O41	-0.2701(10)	0.0710(9)	0.3661(11)	0.047(6)
O42	-0.2658(9)	0.1417(8)	-0.0097(10)	0.039(5)
O43	0.4915(10)	0.3737(9)	0.4480(11)	0.046(6)
O44	0.2585(12)	0.2257(10)	0.3731(12)	0.058(7)
O45	-0.4456(10)	0.5288(9)	0.1253(11)	0.046(6)
O46	0.7538(11)	0.6459(9)	0.2447(11)	0.050(6)
O47	-0.1477(11)	0.0604(10)	0.3532(11)	0.053(6)
O48	0.2745(11)	0.1991(10)	0.1406(11)	0.051(6)
O49	-0.0879(13)	0.6200(11)	0.1012(13)	0.068(8)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

O50	-0.3340(11)	-0.0182(10)	0.2618(12)	0.055(7)
O51	-0.3818(12)	0.2645(11)	-0.0348(13)	0.063(8)
O52	-0.3542(13)	0.1113(11)	0.2574(13)	0.068(8)
O53	-0.1897(10)	0.2075(9)	0.1801(11)	0.049(6)
O54	0.1310(14)	0.2352(12)	0.5046(14)	0.077(9)
O56	0.3920(14)	0.4777(13)	0.5603(15)	0.081(9)
O57	-0.2312(14)	0.1650(12)	0.3095(14)	0.076(9)
O58	-0.1551(12)	0.0857(11)	0.2323(13)	0.065(8)
O59	0.3674(14)	0.3498(12)	0.3886(14)	0.076(9)
O60	-0.1580(15)	0.4980(14)	-0.0621(16)	0.089(10)
O61	0.0377(13)	0.5546(12)	0.0087(13)	0.073(8)
O62	0.8106(8)	0.5308(7)	0.2740(9)	0.060(5)
O63	-0.2010(19)	-0.0452(17)	0.290(2)	0.043(12)
O64	0.0123(18)	0.5238(16)	0.1153(19)	0.034(10)
O65	0.3981(18)	0.4692(16)	0.3519(18)	0.034(10)
O66	-0.040(2)	0.6527(19)	0.012(2)	0.052(13)
O67	0.5088(18)	0.4721(16)	0.3772(19)	0.036(10)
O68	-0.068(2)	0.568(2)	-0.084(2)	0.056(14)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.0187(8)	0.0174(7)	0.0248(9)	0.0003(7)	0.0011(7)	0.0012(6)
Ba2	0.0326(10)	0.0139(7)	0.0263(10)	0.0029(7)	0.0075(8)	0.0002(7)
Ba3	0.0232(9)	0.0153(7)	0.0332(11)	0.0041(7)	0.0072(8)	0.0035(7)
Ba4	0.0182(8)	0.0215(8)	0.0215(9)	-0.0026(7)	-0.0011(7)	-0.0014(6)
Ba5	0.0200(8)	0.0160(7)	0.0218(9)	0.0014(7)	0.0016(7)	0.0019(6)
Ba6	0.0303(11)	0.0281(9)	0.0735(17)	0.0103(10)	0.0051(11)	0.0033(8)
Ba7	0.0461(12)	0.0406(11)	0.0317(12)	0.0087(9)	-0.0051(10)	-0.0122(9)
Ba8	0.0487(14)	0.0622(14)	0.0669(18)	-0.0071(13)	0.0193(13)	0.0008(12)
Ba9	0.0354(10)	0.0229(8)	0.0278(10)	0.0014(7)	0.0093(9)	0.0014(8)
Ba10	0.0269(10)	0.0229(8)	0.0377(12)	0.0067(8)	-0.0002(9)	0.0037(7)
Sn1	0.0181(9)	0.0132(8)	0.0123(9)	-0.0015(7)	-0.0010(8)	-0.0030(7)
Sn2	0.0231(10)	0.0183(9)	0.0190(10)	0.0036(8)	-0.0038(9)	0.0057(8)
Sn3	0.0174(10)	0.0171(9)	0.0233(11)	-0.0056(8)	0.0047(9)	0.0012(7)
Sn4	0.0208(10)	0.0181(9)	0.0214(11)	0.0033(8)	0.0051(9)	-0.0031(8)
Sn5	0.0269(11)	0.0216(9)	0.0241(11)	0.0003(8)	0.0017(9)	0.0024(8)
Zn1	0.0225(17)	0.0194(15)	0.0163(17)	-0.0009(13)	0.0011(14)	-0.0022(13)
Zn2	0.0192(16)	0.0206(15)	0.0151(17)	0.0022(13)	-0.0016(14)	-0.0025(13)
Zn3	0.0183(16)	0.0172(15)	0.0192(17)	-0.0026(13)	0.0016(14)	-0.0015(12)
Zn4	0.0221(17)	0.0162(14)	0.0173(17)	-0.0009(12)	0.0045(14)	-0.0006(13)
Zn5	0.0202(16)	0.0178(14)	0.0169(17)	-0.0002(13)	-0.0039(13)	0.0014(13)
Se1	0.0198(14)	0.0160(12)	0.0130(14)	-0.0026(10)	-0.0027(12)	-0.0012(11)
Se2	0.0205(14)	0.0144(12)	0.0191(15)	-0.0001(11)	-0.0046(12)	0.0005(11)
Se3	0.0171(14)	0.0166(12)	0.0200(15)	-0.0017(11)	0.0002(12)	0.0011(10)
Se4	0.0201(15)	0.0188(13)	0.0213(16)	0.0025(11)	0.0009(13)	0.0012(11)
Se5	0.0213(15)	0.0155(12)	0.0205(15)	-0.0015(11)	0.0035(13)	-0.0001(11)
Se6	0.0227(15)	0.0178(13)	0.0138(14)	-0.0006(11)	0.0009(12)	0.0004(11)
Se7	0.0169(14)	0.0129(12)	0.0199(15)	0.0000(11)	0.0008(12)	-0.0013(10)
Se8	0.0172(14)	0.0221(13)	0.0223(16)	-0.0069(12)	0.0015(12)	-0.0007(11)
Se9	0.0331(16)	0.0153(12)	0.0150(15)	0.0001(11)	-0.0069(13)	0.0042(11)
Se10	0.0224(15)	0.0217(13)	0.0185(15)	-0.0046(11)	0.0032(13)	0.0051(11)
Se11	0.0243(16)	0.0270(14)	0.0243(17)	0.0065(12)	0.0019(13)	0.0066(12)
Se12	0.0231(15)	0.0179(13)	0.0228(16)	-0.0044(11)	0.0036(13)	-0.0013(11)
Se13	0.0244(15)	0.0253(14)	0.0178(15)	0.0002(12)	-0.0012(13)	0.0057(12)
Se14	0.0192(14)	0.0128(12)	0.0165(14)	-0.0003(10)	-0.0041(12)	-0.0005(10)
Se15	0.0181(15)	0.0273(14)	0.0258(17)	0.0020(12)	0.0030(13)	-0.0035(11)
Se16	0.0290(16)	0.0228(14)	0.0244(17)	0.0082(12)	-0.0075(14)	0.0026(12)
Se17	0.0251(15)	0.0156(13)	0.0253(16)	-0.0010(11)	0.0044(13)	-0.0028(11)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Se18	0.0235(15)	0.0283(14)	0.0187(16)	-0.0014(12)	0.0037(13)	-0.0066(12)
Se19	0.0211(15)	0.0264(15)	0.0330(18)	-0.0156(13)	0.0090(14)	-0.0009(12)
Se20	0.062(2)	0.0316(16)	0.040(2)	-0.0065(15)	0.0311(19)	-0.0194(16)
Sn6	0.0202(10)	0.0166(8)	0.0170(10)	0.0015(8)	0.0001(8)	-0.0031(7)
Sn7	0.0191(10)	0.0171(8)	0.0188(10)	-0.0037(8)	-0.0028(8)	-0.0074(7)
Sn8	0.0186(10)	0.0150(8)	0.0193(10)	-0.0016(8)	0.0037(8)	0.0009(7)
Sn9	0.0165(9)	0.0158(8)	0.0146(10)	0.0019(7)	-0.0019(8)	0.0018(7)
Sn10	0.0192(10)	0.0165(8)	0.0220(11)	0.0039(8)	0.0033(8)	-0.0024(7)
Zn6	0.0189(16)	0.0163(14)	0.0196(18)	0.0018(13)	0.0013(14)	0.0025(13)
Zn7	0.0235(17)	0.0123(14)	0.0215(18)	0.0018(13)	-0.0003(15)	0.0009(12)
Zn8	0.0156(16)	0.0164(14)	0.0192(18)	-0.0021(13)	-0.0018(14)	-0.0029(12)
Zn9	0.0185(16)	0.0162(14)	0.0203(18)	0.0030(13)	0.0039(14)	0.0014(12)
Zn10	0.0263(18)	0.0135(14)	0.0188(17)	0.0011(13)	-0.0026(14)	-0.0009(13)
Se22	0.0191(14)	0.0159(12)	0.0176(15)	-0.0017(11)	-0.0024(12)	-0.0024(11)
Se23	0.0182(14)	0.0149(12)	0.0181(15)	0.0000(11)	0.0033(12)	-0.0014(10)
Se24	0.0255(15)	0.0146(12)	0.0233(16)	0.0035(11)	0.0047(13)	0.0026(11)
Se25	0.0160(13)	0.0136(12)	0.0169(15)	-0.0015(11)	-0.0023(12)	-0.0003(10)
Se26	0.0199(14)	0.0148(12)	0.0233(16)	0.0004(11)	0.0035(12)	-0.0029(11)
Se27	0.0188(14)	0.0126(12)	0.0191(15)	0.0006(11)	-0.0050(12)	0.0014(10)
Se28	0.0256(16)	0.0267(14)	0.0174(16)	0.0020(12)	-0.0041(13)	-0.0073(12)
Se29	0.0232(15)	0.0244(13)	0.0185(15)	0.0057(12)	-0.0009(13)	-0.0025(12)
Se30	0.0248(15)	0.0160(12)	0.0188(15)	0.0034(11)	0.0008(12)	0.0045(11)
Se31	0.0217(15)	0.0149(12)	0.0216(16)	-0.0008(11)	-0.0053(13)	0.0007(11)
Se32	0.0217(15)	0.0171(12)	0.0170(15)	0.0051(11)	-0.0026(12)	0.0042(11)
Se33	0.0171(14)	0.0207(13)	0.0219(15)	-0.0056(12)	0.0010(12)	0.0006(11)
Se34	0.0258(16)	0.0179(13)	0.0279(17)	-0.0015(12)	-0.0062(14)	-0.0028(11)
Se35	0.0245(15)	0.0156(12)	0.0238(16)	0.0028(11)	0.0062(13)	-0.0021(11)
Se36	0.0193(14)	0.0204(13)	0.0229(16)	-0.0033(11)	-0.0009(13)	-0.0002(11)
Se37	0.0185(15)	0.0261(14)	0.0324(18)	0.0124(13)	0.0031(13)	0.0034(12)
Se38	0.0256(15)	0.0198(13)	0.0284(17)	-0.0077(12)	0.0117(13)	-0.0011(11)
Se39	0.0166(14)	0.0248(14)	0.0240(16)	0.0054(12)	0.0046(12)	-0.0007(11)
Se40	0.0263(16)	0.0314(15)	0.0259(17)	-0.0070(13)	-0.0075(14)	-0.0140(13)
Se41	0.051(2)	0.0301(16)	0.062(3)	0.0154(16)	0.038(2)	0.0041(15)

5.2.41 $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (41)

Verbindung **41** kristallisiert in Form schwarzer rhombischer Dodekaeder aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_{40}\text{K}_{10}\text{O}_{20}\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Te}_{17}$
Molare Masse [g/mol]	3615.04
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I-43m$
Zelldimensionen	$a = 16.0889(19) \text{ \AA}$ $b = 16.0889(19) \text{ \AA}$ $c = 16.0889(19) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	4164.7(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2.883
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.56087 (Ag- $\text{K}\alpha$)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4.287
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-42
Gemessene Reflexe	9978
Unabhängige Reflexe	785 [$R(\text{int}) = 0.0759$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	739
Anzahl der verfeinerten Parameter	68
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.526/-0.653
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0625,$ $wR2 = 0.1638$
Goof	1.055
CCDC	616329

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Te1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0598(8)
Te2	0.19864(7)	0.19864(7)	-0.00260(13)	0.1190(8)
Te3	0.25720(11)	0.25720(11)	0.25720(11)	0.180(2)
Sn1	0.15940(8)	0.15940(8)	0.15940(8)	0.0942(9)
Mn1	0.09776(17)	0.09776(17)	-0.09776(17)	0.0717(12)
K1A	0.385(3)	0.318(3)	0.145(3)	0.085(11)
K1B	0.334(4)	0.334(4)	0.104(7)	0.16(3)
K1C	0.317(5)	0.418(4)	0.074(5)	0.124(17)
K1D	0.306(3)	0.489(2)	0.168(3)	0.090(10)
K2A	0.0000	0.356(3)	0.0000	0.099(10)
K2B	0.005(5)	0.304(2)	-0.005(5)	0.091(12)
O1A	0.267(2)	0.423(2)	-0.062(2)	0.026(8)
O1B	0.135(3)	0.392(3)	-0.089(3)	0.045(9)
O1C	0.038(5)	0.520(8)	0.038(5)	0.09(3)
O2A	0.174(2)	0.471(2)	0.029(2)	0.022(7)
O2B	0.170(3)	0.384(4)	0.006(5)	0.049(12)
O2C	0.4065(13)	0.4065(13)	0.070(2)	0.023(6)
O3A	0.197(3)	0.410(3)	0.117(4)	0.033(11)
O3B	0.076(4)	0.374(3)	0.159(4)	0.038(11)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0.0598(8)	0.0598(8)	0.0598(8)	0.000	0.000	0.000
Te2	0.1206(10)	0.1206(10)	0.1159(14)	0.0006(6)	0.0006(6)	-0.0638(12)
Te3	0.180(2)	0.180(2)	0.180(2)	-0.0685(15)	-0.0685(15)	-0.0685(15)
Sn1	0.0942(9)	0.0942(9)	0.0942(9)	-0.0252(7)	-0.0252(7)	-0.0252(7)
Mn1	0.0717(12)	0.0717(12)	0.0717(12)	0.0077(13)	0.0077(13)	-0.0077(13)

5.2.42 $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (42)

Verbindung **42** kristallisiert in Form schwarzer rhombischer Dodekaeder aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_{40}\text{K}_{10}\text{O}_{20}\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{Te}_{17}$
Molare Masse [g/mol]	3656.76
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I-43m$
Zelldimensionen	$a = 15.9651(18) \text{ \AA}$ $b = 15.9651(18) \text{ \AA}$ $c = 15.9651(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	4069.3(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2.984
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.56087 (Ag- $\text{K}\alpha$)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4.677
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-40
Gemessene Reflexe	6709
Unabhängige Reflexe	539 [$R(\text{int}) = 0.1584$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	420
Anzahl der verfeinerten Parameter	38
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.032/-0.047
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0621,$ $wR2 = 0.1977$
Goof	0.880
CCDC	616330

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Te1	0.0000	0.0000	0.0000	0.052(3)
Te2	0.1953(2)	0.1953(2)	-0.0067(5)	0.216(5)
Te3	0.2554(6)	0.2554(6)	0.2554(6)	0.366(14)
Sn1	0.1574(3)	0.1574(3)	0.1574(3)	0.168(6)
Zn1	0.0977(4)	0.0977(4)	-0.0977(4)	0.129(5)
K1	0.129(3)	0.409(5)	0.129(3)	0.13(2)
K2A	0.034(4)	0.343(8)	0.034(4)	0.17(3)
K2B	0.033(2)	0.297(3)	0.033(2)	0.112(11)
K2C	0.047(5)	0.341(9)	-0.047(5)	0.15(3)
O1A	0.156(4)	0.565(5)	0.156(4)	0.09(2)
O1B	0.165(3)	0.580(3)	0.098(3)	0.070(11)
O2A	0.140(4)	0.371(3)	-0.084(4)	0.082(13)
O2B	0.0000	0.5000	0.0000	0.16(8)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0.052(3)	0.052(3)	0.052(3)	0.000	0.000	0.000
Te2	0.201(6)	0.201(6)	0.246(7)	-0.004(3)	-0.004(3)	-0.091(4)
Te3	0.366(14)	0.366(14)	0.366(14)	-0.109(10)	-0.109(10)	-0.109(10)
Sn1	0.168(6)	0.168(6)	0.168(6)	-0.043(3)	-0.043(3)	-0.043(3)
Zn1	0.129(5)	0.129(5)	0.129(5)	0.026(3)	0.026(3)	-0.026(3)

5.2.43 [Rb₁₀(H₂O)₂₀][Zn₄(μ₄-Te)(SnTe₄)₄] (43)

Verbindung **43** kristallisiert in Form schwarzer rhombischer Dodekaeder aus Wasser aus.

Summenformel	H ₄₀ Rb ₁₀ O ₂₀ Zn ₄ Sn ₄ Te ₁₇
Molare Masse [g/mol]	4120.28
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>I-43m</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 16.2682(19) Å <i>b</i> = 16.2682(19) Å <i>c</i> = 16.2682(19) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	4305.5(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	1.892
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.266
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [°]	4-50
Gemessene Reflexe	13930
Unabhängige Reflexe	640 [<i>R</i> (int) = 0.2054]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	456
Anzahl der verfeinerten Parameter	47
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	2.733/-1.967
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.1578, w <i>R</i> 2 = 0.3696
Goof	1.086

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Te1	0.0638(9)	0.3328(4)	0.4263(6)	0.068(3)
Te2	0.3180(9)	0.4312(5)	0.4251(6)	0.077(4)
Te3	0.3222(12)	0.2919(7)	0.2988(8)	0.112(5)
Sn1	-0.0374(9)	0.4073(5)	0.6226(6)	0.084(4)
Zn1	0.127(2)	0.2918(16)	0.310(2)	0.172(16)
Rb1A	-0.480(2)	0.0166(9)	-0.0806(12)	0.115(7)
Rb1B	-0.1569(15)	0.4834(6)	0.4242(9)	0.079(5)
Rb2A	0.068(2)	0.0974(9)	0.7192(12)	0.116(7)
Rb2B	0.279(2)	0.4121(10)	0.6347(14)	0.135(9)
Rb2C	0.264(3)	0.4156(12)	0.2148(16)	0.168(11)
Rb2D	0.5052(16)	0.2343(7)	0.1503(10)	0.106(6)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0.045(8)	0.091(8)	0.067(6)	0.014(5)	-0.003(5)	0.004(6)
Te2	0.058(9)	0.105(9)	0.069(6)	-0.002(6)	0.025(6)	-0.033(7)
Te3	0.055(11)	0.175(16)	0.107(9)	-0.001(9)	0.033(8)	0.009(9)
Sn1	0.065(9)	0.110(9)	0.076(7)	-0.002(6)	0.010(6)	-0.062(7)
Zn1	0.06(2)	0.24(4)	0.22(3)	-0.09(3)	-0.050(19)	0.04(2)

5.2.44 [K₁₀(H₂O)₂₀][Cd₄(μ_4 -Te)(SnTe₄)₄] (44)

Verbindung **44** kristallisiert in Form schwarzer rhombischer Dodekaeder aus Wasser aus.

Summenformel	H ₄₀ K ₁₀ O ₂₀ Cd ₄ Sn ₄ Te ₁₇
Molare Masse [g/mol]	3844.88
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>I-43m</i>
Zelldimensionen	$a = 16.1423(19) \text{ \AA}$ $b = 16.1423(19) \text{ \AA}$ $c = 16.1423(19) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	4206.3(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3.036
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.56087 (Ag-K α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4.460
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-44
Gemessene Reflexe	7857
Unabhängige Reflexe	940 [$R(\text{int}) = 0.1450$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	727
Anzahl der verfeinerten Parameter	52
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.544/-0.828
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0530,$ $wR2 = 0.1376$
Goof	1.072
CCDC	616331

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Te1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0560(7)
Te2	0.20081(5)	0.20081(5)	0.00022(9)	0.0935(5)
Te3	0.25813(7)	0.25813(7)	0.25813(7)	0.1080(10)
Sn1	0.16047(7)	0.16047(7)	0.16047(7)	0.0744(6)
Cd1	0.09970(7)	0.09970(7)	-0.09970(7)	0.0666(5)
K1A	0.0000	0.3256(14)	0.0000	0.134(6)
K1B	0.086(4)	0.379(5)	0.086(4)	0.069(16)
K2A	0.091(4)	0.409(3)	0.292(4)	0.133(17)
K2B	0.129(5)	0.375(3)	0.375(3)	0.137(19)
K2C	0.190(6)	0.353(4)	0.353(4)	0.13(2)
K2D	0.342(6)	0.369(5)	0.091(5)	0.13(2)
O1B	0.187(3)	0.408(3)	0.093(3)	0.135(15)
O2A	0.116(6)	0.398(7)	0.116(6)	0.20(4)
O2B	0.142(7)	0.416(10)	0.142(7)	0.23(6)
O2C	0.073(12)	0.487(11)	0.206(10)	0.19(6)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0.0560(7)	0.0560(7)	0.0560(7)	0.000	0.000	0.000
Te2	0.1000(7)	0.1000(7)	0.0805(8)	-0.0005(4)	-0.0005(4)	-0.0401(7)
Te3	0.1080(10)	0.1080(10)	0.1080(10)	-0.0306(7)	-0.0306(7)	-0.0306(7)
Sn1	0.0744(6)	0.0744(6)	0.0744(6)	-0.0118(5)	-0.0118(5)	-0.0118(5)
Cd1	0.0666(5)	0.0666(5)	0.0666(5)	0.0040(5)	0.0040(5)	-0.0040(5)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.2.45 $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (45)

Verbindung **45** kristallisiert in Form schwarzer rhombischer Dodekaeder aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_{40}\text{Rb}_{10}\text{O}_{20}\text{Cd}_4\text{Sn}_4\text{Te}_{17}$
Molare Masse [g/mol]	4308.58
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I-43m$
Zelldimensionen	$a = 16.1002(19) \text{ \AA}$ $b = 16.1002(19) \text{ \AA}$ $c = 16.1002(19) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	4173.4(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3.429
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	13.828
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	9-50
Gemessene Reflexe	17132
Unabhängige Reflexe	576 [$R(\text{int}) = 0.1062$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	542
Anzahl der verfeinerten Parameter	51
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.473/-0.552
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0319,$ $wR2 = 0.0652$
Goof	1.086
CCDC	616332

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Te1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0235(5)
Te2	0.20148(4)	0.20148(4)	0.00043(8)	0.0593(3)
Te3	0.25886(6)	0.25886(6)	0.25886(6)	0.1000(10)
Sn1	0.16121(6)	0.16121(6)	0.16121(6)	0.0466(4)S
Cd1	0.10005(5)	0.10005(5)	-0.10005(5)	0.0379(4)
Rb1A	0.0000	0.3250(4)	0.0000	0.1020(18)
Rb1B	0.0011(15)	0.329(2)	0.0443(19)	0.144(11)
Rb2A	0.392(4)	0.293(4)	0.075(3)	0.173(17)
Rb2B	0.413(2)	0.173(2)	0.092(2)	0.111(10)
Rb2C	0.368(2)	0.368(2)	0.113(3)	0.107(12)
O1A	0.4289(12)	0.2623(12)	-0.0673(13)	0.045(5)
O1B	0.407(4)	0.252(4)	-0.097(4)	0.051(13)
O2	0.016(2)	0.459(2)	0.178(2)	0.073(10)
O3	0.103(6)	0.465(8)	0.103(6)	0.10(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0.0235(5)	0.0235(5)	0.0235(5)	0.000	0.000	0.000
Te2	0.0580(5)	0.0580(5)	0.0619(7)	0.0013(3)	0.0013(3)	-0.0348(5)
Te3	0.1000(10)	0.1000(10)	0.1000(10)	-0.0440(7)	-0.0440(7)	-0.0440(7)
Sn1	0.0466(4)	0.0466(4)	0.0466(4)	-0.0141(4)	-0.0141(4)	-0.0141(4)
Cd1	0.0379(4)	0.0379(4)	0.0379(4)	0.0051(4)	0.0051(4)	-0.0051(4)

5.2.46 [K₁₀(H₂O)₂₀][Hg₄(μ_4 -Te)(SnTe₄)₄] (46)

Verbindung **46** kristallisiert in Form schwarzer rhombischer Dodekaeder aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	H ₄₀ K ₁₀ O ₂₀ Hg ₄ Sn ₄ Te ₁₇
Molare Masse [g/mol]	4197.64
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>I-43m</i>
Zelldimensionen	$a = 16.0760(19) \text{ \AA}$ $b = 16.0760(19) \text{ \AA}$ $c = 16.0760(19) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	4154.6(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3.355
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo-K α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	14.930
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5-48
Gemessene Reflexe	3873
Unabhängige Reflexe	463 [$R(\text{int}) = 0.1384$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	400
Anzahl der verfeinerten Parameter	50
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.449/-0.516
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0635,$ $wR2 = 0.1236$
Goof	1.095
CCDC	616333

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Te1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0381(17)
Te2	0.20172(12)	0.20172(12)	0.0003(3)	0.0942(13)
Te3	0.2579(2)	0.2579(2)	0.2579(2)	0.147(3)
Sn1	0.16139(15)	0.16139(15)	0.16139(15)	0.0781(17)
Hg1	0.09922(7)	0.09922(7)	-0.09922(7)	0.0545(9)
K1	0.5000	0.5000	-0.181(3)	0.140(14)
K2	0.222(3)	0.410(3)	-0.005(4)	0.100(13)
K3	0.376(3)	0.376(3)	0.208(5)	0.08(2)
K3B	0.337(6)	0.365(5)	0.170(6)	0.01(2)
O1A	0.421(4)	0.309(4)	0.067(4)	0.031(15)
O1B	0.390(3)	0.390(3)	0.038(4)	0.066(18)
O2A	0.347(4)	0.410(4)	-0.102(3)	0.022(11)
O2B	0.378(4)	0.453(4)	-0.072(4)	0.030(15)
O2C	0.412(13)	0.412(13)	-0.093(18)	0.10(6)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0.0381(17)	0.0381(17)	0.0381(17)	0.000	0.000	0.000
Te2	0.0884(16)	0.0884(16)	0.106(3)	0.0003(11)	0.0003(11)	-0.0473(19)
Te3	0.147(3)	0.147(3)	0.147(3)	-0.056(2)	-0.056(2)	-0.056(2)
Sn1	0.0781(17)	0.0781(17)	0.0781(17)	-0.0291(12)	-0.0291(12)	-0.0291(12)
Hg1	0.0545(9)	0.0545(9)	0.0545(9)	0.0117(7)	0.0117(7)	-0.0117(7)

5.2.47 $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{34}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ (47)

Verbindung **47** kristallisiert in Form hellgelber Parallelepipede aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{H}_{68}\text{Mn}_4\text{Na}_{10}\text{O}_{34}\text{Se}_{17}\text{Sn}_4$
Molare Masse [g/mol]	2879.28
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P1$
Zelldimensionen	$a = 14.903(3) \text{ \AA}$ $b = 15.189(3) \text{ \AA}$ $c = 15.339(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.47(3)^\circ$ $\beta = 90.61(3)^\circ$ $\gamma = 91.54(3)^\circ$
Volumen [\AA^3]	3470.9(12)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2.755
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	11.161
Messtemperatur [K]	193
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-56
Gemessene Reflexe	40762
Unabhängige Reflexe	28509 [$R(\text{int}) = 0.0646$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	22311
Anzahl der verfeinerten Parameter	1162
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	3.334/-1.534
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0509,$ $wR2 = 0.1047$
Goof	0.950
CSD	417801

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Sn1	0.09294(5)	0.94111(6)	0.86012(6)	0.01590(17)
Sn2	0.36305(5)	0.59182(6)	0.94175(6)	0.01622(17)
Sn3	0.44647(5)	0.86946(6)	0.61165(6)	0.01719(17)
Sn4	0.09199(5)	0.59281(6)	0.58185(6)	0.01671(17)
Sn5	0.60870(5)	0.35766(6)	0.43891(6)	0.01586(17)
Sn6	0.95319(5)	0.09021(6)	0.36122(6)	0.01493(16)
Sn7	0.87366(5)	0.43245(6)	0.09342(6)	0.01602(17)
Sn8	0.58286(5)	0.08938(6)	0.10170(6)	0.01646(17)
Se1	-0.00068(9)	1.05403(9)	0.93445(9)	0.0191(3)
Se2	0.44034(9)	0.49432(10)	1.04811(10)	0.0211(3)
Se3	0.56357(9)	0.95198(10)	0.52610(11)	0.0253(3)
Se4	0.00084(9)	0.49339(10)	0.48381(10)	0.0233(3)
Se5	0.25008(11)	0.75005(11)	0.74991(11)	0.0210(2)
Se6	0.04758(10)	0.79181(10)	0.91916(10)	0.0240(3)
Se7	0.25391(9)	0.97424(10)	0.90627(10)	0.0224(3)
Se8	0.06527(9)	0.94440(10)	0.69854(9)	0.0200(3)
Se9	0.43391(9)	0.55292(9)	0.79711(9)	0.0187(3)
Se10	0.40097(9)	0.74998(9)	0.98309(9)	0.0203(3)
Se11	0.19629(9)	0.56177(9)	0.94031(10)	0.0199(3)
Se12	0.45298(10)	0.70661(10)	0.57711(11)	0.0282(3)
Se13	0.30134(9)	0.93233(10)	0.55927(10)	0.0214(3)
Se14	0.48231(9)	0.89856(10)	0.77086(10)	0.0219(3)
Se15	0.24516(9)	0.52510(9)	0.59113(10)	0.0206(3)
Se16	0.09884(9)	0.74441(9)	0.51506(9)	0.0200(3)
Se17	0.01532(9)	0.60132(10)	0.72777(9)	0.0194(3)
Se18	0.51701(9)	0.42730(10)	0.55567(9)	0.0197(3)
Se19	1.05993(9)	-0.00221(10)	0.44463(10)	0.0207(3)
Se20	0.94439(10)	0.53755(10)	-0.01146(10)	0.0258(3)
Se21	0.49288(10)	-0.01031(10)	0.00329(10)	0.0237(3)
Se22	0.75483(11)	0.24512(12)	0.25227(12)	0.0214(2)
Se23	0.61107(9)	0.19675(9)	0.47514(9)	0.0185(3)
Se24	0.76367(9)	0.42755(9)	0.44285(9)	0.0187(3)
Se25	0.52674(8)	0.39454(10)	0.29877(9)	0.0183(3)
Se26	0.98491(9)	0.09172(9)	0.19970(9)	0.0179(3)
Se27	0.97101(9)	0.24333(9)	0.42483(9)	0.0179(3)
Se28	0.80016(9)	0.01520(9)	0.37795(10)	0.0194(3)
Se29	0.89643(9)	0.28336(10)	0.02524(9)	0.0196(3)
Se30	0.71345(9)	0.47255(9)	0.12156(10)	0.0193(3)
Se31	0.95210(9)	0.44895(10)	0.24067(9)	0.0192(3)
Se32	0.74348(9)	0.06118(10)	0.06251(10)	0.0221(3)
Se33	0.53484(9)	0.24577(9)	0.07803(9)	0.0189(3)
Se34	0.55689(9)	0.03745(10)	0.25762(9)	0.0204(3)
Mn1	0.34409(13)	0.63329(13)	0.68165(13)	0.0183(4)
Mn2	0.12927(12)	0.67172(13)	0.83543(13)	0.0176(4)
Mn3	0.34584(13)	0.84259(14)	0.85523(13)	0.0189(4)
Mn4	0.17875(12)	0.84049(13)	0.63100(13)	0.0179(4)
Mn5	0.84767(13)	0.17080(13)	0.13869(13)	0.0184(4)
Mn6	0.67972(12)	0.12600(13)	0.34217(13)	0.0190(4)
Mn7	0.86387(13)	0.34096(13)	0.34136(13)	0.0179(4)
Mn8	0.63339(12)	0.33644(13)	0.18397(13)	0.0175(4)
Na1	0.6382(4)	0.6088(4)	0.8081(4)	0.0262(13)
Na2	0.6647(4)	0.3792(4)	0.8195(4)	0.0243(12)
Na3	0.4854(4)	0.2196(4)	-0.2181(4)	0.0261(13)
Na4	0.3286(4)	1.1408(4)	0.6184(4)	0.0275(13)
Na5	-0.1422(4)	0.8816(4)	0.6983(4)	0.0244(12)
Na6	-0.1576(4)	1.1132(4)	0.6816(4)	0.0257(13)
Na7	1.0215(4)	0.2801(4)	0.7192(4)	0.0216(12)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Na8	0.1833(4)	0.3562(4)	0.8763(4)	0.0288(14)
Na9	0.2151(4)	0.2944(5)	1.0922(4)	0.0305(14)
Na10	1.2069(5)	0.0763(5)	0.1660(5)	0.0408(17)
Na11	1.2939(4)	0.1927(5)	0.4050(4)	0.0331(15)
Na12	0.3043(5)	0.4066(5)	0.3337(5)	0.0385(16)
Na13	0.7808(5)	0.5633(5)	0.3018(5)	0.0351(15)
Na14	0.7608(4)	0.6800(4)	0.5527(4)	0.0268(13)
Na15	0.7410(4)	-0.1913(4)	-0.0513(4)	0.0267(13)
Na16	0.7282(5)	-0.0777(5)	0.2013(5)	0.0368(16)
Na17	0.5507(7)	0.7155(7)	1.2528(7)	0.073(3)
Na18	-0.0267(8)	0.7742(8)	1.2430(8)	0.078(3)
Na1A	0.1434(9)	0.7070(9)	1.2199(9)	0.034(3)
Na1B	0.2226(8)	0.6291(8)	1.2620(8)	0.027(3)
Na2A	0.3601(10)	0.7718(10)	1.2817(10)	0.044(3)
Na2B	0.2846(8)	0.8508(8)	1.2435(8)	0.030(3)
O1	0.2771(7)	0.3965(8)	0.7609(7)	0.029(2)
O2	0.1046(7)	0.3663(8)	1.0078(8)	0.029(2)
O3	-0.1603(7)	1.0041(7)	0.7914(7)	0.026(2)
O4	-0.1047(7)	0.7547(7)	0.6174(7)	0.025(2)
O5	0.0000(7)	1.1479(7)	0.6356(7)	0.027(2)
O6	0.8242(7)	0.3920(8)	0.8100(8)	0.033(3)
O7	1.1269(6)	0.2172(7)	0.8200(7)	0.026(2)
O8	0.8829(8)	-0.1125(7)	0.1842(8)	0.033(3)
O9	0.1724(8)	0.1505(8)	1.0324(8)	0.034(3)
O10	-0.1045(8)	1.2131(8)	0.7993(7)	0.033(3)
O11	-0.1578(7)	0.7828(8)	0.8222(7)	0.027(2)
O12	0.6595(8)	0.7047(8)	0.6811(8)	0.035(3)
O13	0.6292(7)	0.6138(8)	0.4932(7)	0.029(2)
O14	0.0957(7)	0.2810(8)	1.1921(7)	0.028(2)
O15	0.8011(7)	0.6028(8)	0.8231(8)	0.031(3)
O16	-0.1319(7)	0.9828(8)	0.5815(7)	0.027(2)
O17	0.6939(7)	0.2728(8)	0.9270(8)	0.032(3)
O18	0.5051(7)	0.3504(8)	0.8621(8)	0.034(3)
O19	0.5987(8)	0.1288(8)	-0.1519(8)	0.031(3)
O20	0.6593(6)	0.4903(7)	0.7128(7)	0.026(2)
O21	1.1186(8)	0.3292(8)	0.5952(8)	0.036(3)
O22	0.3080(6)	0.3199(8)	0.9687(7)	0.028(2)
O24	-0.3001(7)	0.8838(8)	0.6905(8)	0.032(3)
O25	0.6334(7)	0.5053(8)	0.9230(7)	0.030(2)
O26	0.8485(8)	0.6476(8)	0.4228(8)	0.034(3)
O27	0.8115(7)	0.5493(7)	0.6200(7)	0.029(2)
O28	0.4643(6)	0.0972(7)	-0.3137(7)	0.024(2)
O29	1.0437(8)	0.4051(8)	0.8144(8)	0.036(3)
O30	0.6873(7)	-0.0566(7)	-0.1102(8)	0.027(2)
O31	1.1886(7)	0.2921(9)	0.3455(8)	0.037(3)
O32	0.6505(7)	-0.1620(8)	0.0806(8)	0.033(3)
O33	0.7834(8)	-0.3207(7)	0.0302(8)	0.032(3)
O34	0.7226(9)	0.8125(9)	0.4754(10)	0.047(4)
O35	0.3190(7)	0.1945(9)	1.1534(8)	0.036(3)
O36	0.2775(8)	0.4157(10)	1.1799(8)	0.044(3)
O37	1.2300(8)	0.0690(10)	0.3191(8)	0.043(3)
O38	1.1149(10)	-0.0559(10)	0.1042(9)	0.050(4)
O39	0.3920(9)	0.5407(9)	0.4046(9)	0.042(3)
O40	0.6150(7)	0.2799(7)	0.7032(8)	0.029(2)
O41	0.9062(7)	0.3598(7)	0.6484(7)	0.028(2)
O42	0.6046(7)	-0.2574(7)	-0.1176(8)	0.029(2)
O43	1.1980(7)	0.1679(8)	0.5299(7)	0.030(2)
O44	-0.3170(7)	1.1024(8)	0.6869(8)	0.033(3)
O45	1.4113(7)	0.2058(8)	0.3058(7)	0.030(3)
O46	0.1925(12)	0.5094(10)	0.3633(11)	0.062(4)
O47	0.8715(7)	-0.1183(8)	0.0064(7)	0.030(2)
O48	0.3825(8)	0.2809(8)	-0.3252(8)	0.037(3)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

O49	-0.1866(6)	1.2153(7)	0.5747(7)	0.024(2)
O50	0.2336(8)	1.0986(8)	0.7304(8)	0.032(3)
O51	1.4064(7)	0.1212(8)	0.4876(8)	0.033(3)
O52	0.6256(9)	0.5995(8)	0.3145(8)	0.037(3)
O53	1.3089(13)	-0.0316(11)	0.1285(14)	0.083(7)
O54	0.3888(7)	0.1649(8)	-0.0994(8)	0.032(3)
O55	1.3316(8)	0.3376(9)	0.4697(8)	0.037(3)
O56	0.8519(15)	0.6712(16)	0.2065(15)	0.103(7)
O57	0.7036(11)	-0.2066(12)	0.2916(11)	0.072(5)
O58	-0.4137(9)	0.6609(9)	1.1157(9)	0.043(3)
O59	-0.0818(8)	0.8229(9)	1.3847(8)	0.039(3)
O60	0.3571(10)	0.9366(10)	1.3480(10)	0.051(3)
O61	0.1518(10)	0.5452(10)	1.1541(10)	0.051(3)
O62	0.4624(10)	0.8286(10)	1.1859(10)	0.052(4)
O63	0.0272(11)	0.7152(12)	1.1150(11)	0.066(4)
O64	0.4930(12)	0.7804(12)	1.3786(12)	0.071(5)
O65	0.0967(12)	0.8604(13)	1.2656(12)	0.075(5)
O66	0.3972(12)	0.6126(12)	1.2402(13)	0.074(5)
O67	0.0438(11)	0.6559(12)	1.3137(11)	0.064(4)
O68	0.2340(12)	0.7484(13)	1.1417(12)	0.078(5)
O69	0.2455(14)	0.7034(15)	1.3494(14)	0.093(6)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0142(4)	0.0164(4)	0.0171(4)	-0.0018(3)	-0.0002(3)	-0.0006(3)
Sn2	0.0148(4)	0.0160(4)	0.0178(4)	0.0003(3)	-0.0009(3)	-0.0008(3)
Sn3	0.0146(4)	0.0177(4)	0.0192(4)	0.0007(3)	0.0013(3)	-0.0013(3)
Sn4	0.0155(4)	0.0160(4)	0.0185(4)	-0.0023(3)	-0.0026(3)	-0.0009(3)
Sn5	0.0142(4)	0.0173(4)	0.0160(4)	-0.0027(3)	0.0003(3)	-0.0012(3)
Sn6	0.0135(4)	0.0156(4)	0.0156(4)	-0.0009(3)	-0.0008(3)	-0.0009(3)
Sn7	0.0133(4)	0.0172(4)	0.0176(4)	0.0016(3)	-0.0002(3)	-0.0010(3)
Sn8	0.0154(4)	0.0169(4)	0.0169(4)	-0.0015(3)	-0.0022(3)	-0.0026(3)
Se1	0.0172(6)	0.0187(7)	0.0213(7)	-0.0047(5)	-0.0008(5)	0.0020(5)
Se2	0.0180(6)	0.0231(7)	0.0224(7)	0.0054(6)	-0.0003(5)	0.0000(5)
Se3	0.0200(6)	0.0244(8)	0.0317(8)	0.0072(6)	0.0069(6)	-0.0001(6)
Se4	0.0223(7)	0.0218(7)	0.0252(7)	-0.0055(6)	-0.0067(6)	-0.0056(5)
Se5	0.0192(5)	0.0214(6)	0.0223(6)	-0.0006(5)	0.0000(4)	-0.0007(4)
Se6	0.0257(7)	0.0180(7)	0.0286(8)	0.0009(6)	0.0111(6)	0.0022(5)
Se7	0.0148(6)	0.0206(7)	0.0317(8)	-0.0066(6)	-0.0029(5)	-0.0003(5)
Se8	0.0190(6)	0.0229(7)	0.0182(7)	-0.0020(6)	-0.0006(5)	0.0046(5)
Se9	0.0145(6)	0.0223(7)	0.0192(7)	-0.0013(6)	-0.0007(5)	0.0008(5)
Se10	0.0241(7)	0.0178(7)	0.0187(7)	-0.0019(6)	-0.0038(5)	-0.0015(5)
Se11	0.0161(6)	0.0200(7)	0.0235(7)	0.0043(6)	-0.0008(5)	-0.0021(5)
Se12	0.0272(7)	0.0188(7)	0.0384(9)	-0.0049(7)	0.0146(7)	-0.0040(6)
Se13	0.0150(6)	0.0231(7)	0.0259(7)	0.0049(6)	-0.0014(5)	-0.0024(5)
Se14	0.0169(6)	0.0291(8)	0.0195(7)	0.0017(6)	-0.0023(5)	-0.0027(5)
Se15	0.0177(6)	0.0192(7)	0.0247(7)	-0.0042(6)	-0.0034(5)	-0.0002(5)
Se16	0.0245(7)	0.0177(7)	0.0174(7)	-0.0005(6)	-0.0021(5)	-0.0019(5)
Se17	0.0162(6)	0.0216(7)	0.0202(7)	-0.0023(6)	-0.0009(5)	-0.0024(5)
Se18	0.0160(6)	0.0250(7)	0.0181(7)	-0.0041(6)	0.0003(5)	0.0010(5)
Se19	0.0196(6)	0.0210(7)	0.0217(7)	0.0021(6)	-0.0032(5)	0.0019(5)
Se20	0.0240(7)	0.0235(8)	0.0301(8)	0.0088(6)	0.0075(6)	0.0000(6)
Se21	0.0214(6)	0.0241(7)	0.0251(7)	-0.0049(6)	-0.0059(5)	-0.0066(5)
Se22	0.0197(5)	0.0211(6)	0.0233(6)	-0.0006(5)	0.0002(4)	-0.0008(4)
Se23	0.0180(6)	0.0183(7)	0.0190(7)	-0.0002(5)	0.0006(5)	-0.0019(5)
Se24	0.0157(6)	0.0178(7)	0.0224(7)	-0.0051(6)	0.0011(5)	-0.0032(5)
Se25	0.0149(6)	0.0234(7)	0.0167(7)	-0.0028(6)	0.0009(5)	0.0014(5)
Se26	0.0169(6)	0.0202(7)	0.0168(6)	0.0003(5)	0.0001(5)	0.0012(5)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Se27	0.0176(6)	0.0162(7)	0.0199(7)	-0.0019(5)	-0.0027(5)	-0.0003(5)
Se28	0.0159(6)	0.0191(7)	0.0231(7)	0.0030(6)	-0.0006(5)	-0.0014(5)
Se29	0.0201(6)	0.0199(7)	0.0187(7)	-0.0008(6)	0.0006(5)	-0.0016(5)
Se30	0.0158(6)	0.0181(7)	0.0240(7)	0.0007(6)	0.0006(5)	-0.0001(5)
Se31	0.0173(6)	0.0213(7)	0.0188(7)	0.0007(6)	-0.0024(5)	-0.0047(5)
Se32	0.0177(6)	0.0219(7)	0.0263(8)	-0.0074(6)	-0.0002(5)	-0.0013(5)
Se33	0.0184(6)	0.0189(7)	0.0192(7)	-0.0011(6)	-0.0027(5)	-0.0010(5)
Se34	0.0190(6)	0.0216(7)	0.0202(7)	0.0010(6)	-0.0014(5)	-0.0059(5)
Mn1	0.0175(9)	0.0172(10)	0.0199(10)	-0.0018(8)	-0.0009(7)	-0.0024(7)
Mn2	0.0154(8)	0.0175(10)	0.0199(10)	0.0008(8)	-0.0014(7)	-0.0010(7)
Mn3	0.0176(9)	0.0189(10)	0.0203(10)	0.0012(8)	-0.0009(8)	0.0013(7)
Mn4	0.0169(9)	0.0188(10)	0.0179(10)	-0.0013(8)	-0.0001(7)	-0.0007(7)
Mn5	0.0174(9)	0.0160(10)	0.0217(10)	-0.0016(8)	0.0001(7)	-0.0011(7)
Mn6	0.0159(9)	0.0192(10)	0.0215(10)	-0.0028(8)	-0.0020(7)	-0.0019(7)
Mn7	0.0170(9)	0.0186(10)	0.0184(10)	0.0007(8)	0.0010(7)	0.0027(7)
Mn8	0.0156(8)	0.0174(10)	0.0194(10)	-0.0021(8)	0.0010(7)	-0.0025(7)
Na1	0.025(3)	0.022(3)	0.031(3)	0.000(3)	-0.002(2)	-0.002(2)
Na2	0.026(3)	0.021(3)	0.025(3)	0.002(2)	-0.001(2)	-0.006(2)
Na3	0.026(3)	0.020(3)	0.032(3)	0.002(3)	0.000(2)	-0.002(2)
Na4	0.014(2)	0.039(4)	0.029(3)	-0.002(3)	-0.002(2)	-0.005(2)
Na5	0.025(3)	0.023(3)	0.025(3)	-0.008(2)	0.000(2)	0.000(2)
Na6	0.019(3)	0.027(3)	0.031(3)	-0.002(3)	-0.003(2)	-0.001(2)
Na7	0.021(3)	0.021(3)	0.022(3)	-0.003(2)	-0.003(2)	-0.001(2)
Na8	0.026(3)	0.038(4)	0.023(3)	0.001(3)	0.000(2)	0.000(3)
Na9	0.023(3)	0.041(4)	0.028(3)	0.004(3)	0.002(2)	0.002(3)
Na10	0.035(3)	0.052(5)	0.036(4)	0.011(3)	-0.006(3)	-0.005(3)
Na11	0.021(3)	0.048(4)	0.030(3)	0.013(3)	-0.002(2)	-0.007(3)
Na12	0.037(4)	0.049(4)	0.029(3)	0.009(3)	-0.003(3)	-0.006(3)
Na13	0.041(4)	0.031(4)	0.034(4)	0.001(3)	-0.005(3)	-0.004(3)
Na14	0.021(3)	0.028(3)	0.032(3)	0.000(3)	-0.004(2)	0.001(2)
Na15	0.021(3)	0.032(3)	0.027(3)	0.000(3)	-0.003(2)	0.001(2)
Na16	0.039(4)	0.031(4)	0.040(4)	0.005(3)	-0.003(3)	0.002(3)
O1	0.031(5)	0.026(6)	0.029(6)	-0.003(5)	0.000(5)	-0.002(4)
O2	0.024(5)	0.032(6)	0.033(6)	0.000(5)	0.008(4)	0.004(4)
O3	0.028(5)	0.030(6)	0.021(5)	-0.002(5)	0.003(4)	-0.003(4)
O4	0.024(5)	0.018(5)	0.032(6)	-0.003(4)	0.000(4)	-0.003(4)
O5	0.031(6)	0.024(6)	0.026(6)	0.000(5)	0.000(4)	-0.006(4)
O6	0.018(5)	0.045(7)	0.037(7)	0.001(6)	0.005(5)	-0.001(5)
O7	0.017(5)	0.027(6)	0.035(6)	0.004(5)	0.000(4)	-0.001(4)
O8	0.050(7)	0.022(6)	0.028(6)	0.004(5)	-0.011(5)	-0.009(5)
O9	0.033(6)	0.037(7)	0.032(6)	0.001(5)	0.001(5)	-0.006(5)
O10	0.048(7)	0.035(7)	0.017(5)	-0.003(5)	-0.004(5)	-0.001(5)
O11	0.024(5)	0.035(6)	0.021(5)	0.004(5)	-0.008(4)	-0.004(4)
O12	0.038(6)	0.034(7)	0.031(6)	-0.005(5)	0.001(5)	-0.004(5)
O13	0.026(5)	0.031(6)	0.030(6)	-0.013(5)	0.002(4)	-0.002(4)
O14	0.020(5)	0.037(6)	0.026(6)	-0.004(5)	0.001(4)	-0.006(4)
O15	0.018(5)	0.034(6)	0.042(7)	-0.011(5)	-0.004(4)	-0.002(4)
O16	0.019(5)	0.032(6)	0.031(6)	-0.005(5)	-0.001(4)	0.003(4)
O17	0.025(5)	0.040(7)	0.031(6)	0.005(5)	0.000(5)	0.000(5)
O18	0.028(6)	0.031(6)	0.044(7)	-0.014(5)	0.009(5)	-0.003(5)
O19	0.038(6)	0.028(6)	0.028(6)	-0.001(5)	0.003(5)	0.002(5)
O20	0.018(5)	0.022(5)	0.036(6)	0.000(5)	-0.006(4)	-0.005(4)
O21	0.028(6)	0.036(7)	0.042(7)	-0.002(6)	-0.007(5)	-0.005(5)
O22	0.012(4)	0.038(7)	0.034(6)	0.003(5)	0.004(4)	-0.001(4)
O24	0.020(5)	0.032(6)	0.043(7)	-0.005(5)	-0.009(5)	-0.004(4)
O25	0.025(5)	0.039(7)	0.026(6)	0.003(5)	0.008(4)	-0.004(5)
O26	0.046(7)	0.025(6)	0.030(6)	0.001(5)	0.004(5)	0.006(5)
O27	0.032(6)	0.026(6)	0.028(6)	0.000(5)	0.005(5)	0.004(4)
O28	0.019(5)	0.018(5)	0.035(6)	-0.007(4)	-0.010(4)	0.002(4)
O29	0.031(6)	0.034(6)	0.044(7)	-0.002(6)	-0.014(5)	-0.007(5)
O30	0.019(5)	0.027(6)	0.036(6)	-0.003(5)	0.004(4)	0.004(4)
O31	0.020(5)	0.049(8)	0.042(7)	0.016(6)	-0.014(5)	-0.014(5)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

O32	0.030(6)	0.036(6)	0.034(6)	0.000(5)	-0.009(5)	0.001(5)
O33	0.044(7)	0.021(6)	0.030(6)	0.003(5)	0.001(5)	0.006(5)
O34	0.038(7)	0.032(7)	0.070(10)	0.015(7)	0.012(6)	0.003(5)
O35	0.011(5)	0.059(8)	0.038(7)	0.012(6)	0.001(4)	0.002(5)
O36	0.028(6)	0.071(10)	0.033(7)	0.009(7)	0.008(5)	-0.010(6)
O37	0.022(5)	0.072(10)	0.036(7)	0.003(7)	0.000(5)	-0.009(6)
O38	0.055(8)	0.053(9)	0.044(8)	0.004(7)	0.016(7)	0.025(7)
O39	0.045(7)	0.037(7)	0.046(8)	-0.014(6)	0.011(6)	0.014(6)
O40	0.029(5)	0.024(6)	0.035(6)	-0.006(5)	0.007(5)	-0.002(4)
O41	0.034(6)	0.024(6)	0.027(6)	-0.002(5)	-0.002(5)	0.003(5)
O42	0.021(5)	0.029(6)	0.038(6)	-0.001(5)	0.001(5)	0.000(4)
O43	0.020(5)	0.039(7)	0.029(6)	0.002(5)	-0.003(4)	-0.006(5)
O44	0.024(5)	0.026(6)	0.048(7)	-0.005(5)	-0.001(5)	0.012(5)
O45	0.019(5)	0.042(7)	0.028(6)	0.003(5)	-0.003(4)	-0.004(5)
O46	0.084(11)	0.036(8)	0.068(10)	0.010(8)	0.023(9)	0.014(7)
O47	0.032(6)	0.036(7)	0.022(6)	-0.001(5)	0.005(4)	-0.001(5)
O48	0.037(6)	0.036(7)	0.036(7)	0.000(6)	-0.004(5)	0.002(5)
O49	0.012(4)	0.038(6)	0.022(5)	0.007(5)	-0.004(4)	-0.003(4)
O50	0.035(6)	0.024(6)	0.036(6)	0.006(5)	0.001(5)	-0.009(5)
O51	0.024(5)	0.037(7)	0.040(7)	0.019(6)	-0.003(5)	-0.004(5)
O52	0.053(7)	0.022(6)	0.035(7)	-0.004(5)	-0.006(6)	0.002(5)
O53	0.083(12)	0.045(9)	0.122(16)	0.029(10)	0.058(12)	0.018(8)
O54	0.031(6)	0.026(6)	0.038(7)	0.006(5)	-0.001(5)	0.008(5)
O55	0.029(6)	0.047(8)	0.036(7)	0.000(6)	-0.010(5)	-0.007(5)

5.2.48 $[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]$ (**48**)

Verbindung **48** kristallisiert in Form gelber Blöcke aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	$\text{H}_{30}\text{O}_{15}\text{Cs}_{10}\text{Mn}_4\text{S}_{17}\text{Sn}_4$
Molare Masse [g/mol]	2838.81
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	$a = 13.190(3) \text{ \AA}$ $b = 14.936(3) \text{ \AA}$ $c = 17.710(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 77.07(3)^\circ$ $\beta = 74.88(3)^\circ$ $\gamma = 70.70(3)^\circ$
Volumen [\AA^3]	3142.5(11)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4.151
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	12.930
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [$^\circ$]	3-50
Gemessene Reflexe	22789
Unabhängige Reflexe	11024 [$R(\text{int}) = 0.0776$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	6638
Anzahl der verfeinerten Parameter	416
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	7.262/-2.857
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0682,$ $wR2 = 0.1881$
Goof	0.825

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.93540(9)	0.36095(8)	0.23574(7)	0.0383(3)
Sn2	0.69251(10)	0.00550(8)	0.63579(7)	0.0403(3)
Sn3	0.32295(9)	0.41863(8)	0.35806(7)	0.0379(3)
Sn4	1.43063(9)	0.25155(8)	0.03253(7)	0.0388(3)
Mn1	1.1372(2)	0.25610(18)	0.37935(15)	0.0376(6)
Mn2	1.2136(2)	0.41644(18)	0.18004(15)	0.0372(6)
Mn3	1.2060(2)	0.15410(18)	0.18015(15)	0.0376(6)
Mn4	0.5588(2)	-0.19513(18)	0.74685(15)	0.0375(6)
S1	1.0221(4)	0.4825(3)	0.1699(3)	0.0427(10)
S2	0.2582(4)	0.5212(3)	0.2450(3)	0.0430(10)
S3	0.5241(4)	-0.0346(3)	0.6712(3)	0.0450(10)
S4	0.7498(4)	0.4199(4)	0.2223(3)	0.0472(11)
S5	0.4885(4)	0.2954(3)	0.3209(3)	0.0440(10)
S6	1.5564(4)	0.1899(3)	0.1208(3)	0.0458(11)
S7	0.1837(4)	0.3561(3)	0.4474(3)	0.0437(10)
S8	0.8289(4)	-0.0952(3)	0.5482(3)	0.0450(10)
S9	1.2492(3)	0.2546(3)	0.2481(2)	0.0365(9)
S10	1.0125(4)	0.2196(3)	0.1728(3)	0.0431(10)
S11	0.9431(4)	0.3161(4)	0.3731(3)	0.0457(10)
S12	0.7618(4)	0.0077(3)	0.7475(3)	0.0450(10)
S13	1.3278(4)	0.4139(3)	0.0483(3)	0.0421(10)
S14	1.3188(4)	0.1490(3)	0.0473(3)	0.0438(10)
S15	0.3657(4)	0.5147(3)	0.4280(3)	0.0473(11)
S16	0.6517(5)	0.1626(3)	0.5632(3)	0.0546(12)
S17	1.5282(4)	0.2623(4)	-0.1002(3)	0.0493(11)
Cs1	0.35308(9)	0.63981(8)	0.57399(6)	0.0425(3)
Cs2	1.70518(11)	0.26614(8)	-0.28623(7)	0.0533(3)
Cs3	1.10225(9)	0.36253(8)	-0.00712(7)	0.0453(3)
Cs4	0.53946(10)	0.44759(9)	0.12253(7)	0.0517(3)
Cs5	1.47731(10)	0.05326(9)	-0.13605(7)	0.0517(3)
Cs6	1.83664(15)	0.20667(13)	0.03550(13)	0.0950(6)
Cs7	0.40351(11)	0.14638(10)	0.50929(8)	0.0614(4)
Cs8	-0.02481(11)	0.55599(10)	0.36795(8)	0.0600(3)
Cs9	1.04420(13)	-0.06217(12)	0.62067(10)	0.0764(4)
Cs10	0.24803(13)	0.00927(12)	0.75803(10)	0.0769(4)
O1	0.8488(11)	0.4150(10)	0.0365(8)	0.058(3)
O2	0.5633(12)	0.5857(10)	0.3172(8)	0.064(4)
O3	1.2899(11)	0.3489(10)	-0.1555(8)	0.062(4)
O4	0.1109(13)	0.6376(11)	0.4461(9)	0.072(4)
O5	1.6717(13)	0.3629(11)	-0.0497(10)	0.074(4)
O6	-0.0979(14)	0.1474(12)	0.5577(12)	0.094(6)
O7	0.5451(16)	0.7885(11)	0.2810(9)	0.083(5)
O8	1.7454(15)	0.0859(12)	-0.0723(12)	0.103(7)
O9	0.9815(18)	0.2858(15)	-0.1416(13)	0.108(6)
O10	0.690(2)	0.079(2)	0.4061(18)	0.150(9)
O11	1.210(2)	0.2089(18)	-0.1619(15)	0.129(8)
O12	0.298(2)	0.3805(19)	0.5978(16)	0.135(8)
O13	1.203(2)	0.026(2)	-0.0549(17)	0.147(9)
O14	1.988(2)	0.0117(19)	0.1722(16)	0.134(8)
O15	0.238(2)	0.241(2)	0.6579(17)	0.149(9)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0326(6)	0.0446(6)	0.0362(6)	-0.0052(5)	-0.0079(5)	-0.0090(5)
Sn2	0.0460(7)	0.0358(6)	0.0372(6)	-0.0010(5)	-0.0105(5)	-0.0108(5)
Sn3	0.0395(6)	0.0402(6)	0.0361(6)	-0.0059(5)	-0.0079(5)	-0.0138(5)
Sn4	0.0356(6)	0.0452(6)	0.0333(6)	-0.0062(5)	-0.0069(5)	-0.0085(5)
Mn1	0.0357(13)	0.0401(13)	0.0374(14)	-0.0048(11)	-0.0080(11)	-0.0116(11)
Mn2	0.0362(13)	0.0398(13)	0.0357(14)	-0.0054(11)	-0.0072(11)	-0.0115(11)
Mn3	0.0397(14)	0.0377(13)	0.0352(14)	-0.0055(11)	-0.0091(11)	-0.0097(11)
Mn4	0.0370(13)	0.0391(13)	0.0349(14)	-0.0047(11)	-0.0084(11)	-0.0087(11)
S1	0.036(2)	0.045(2)	0.047(3)	-0.002(2)	-0.0131(19)	-0.0109(18)
S2	0.052(3)	0.041(2)	0.040(2)	-0.0018(19)	-0.015(2)	-0.017(2)
S3	0.045(2)	0.041(2)	0.046(3)	0.001(2)	-0.016(2)	-0.0092(19)
S4	0.031(2)	0.062(3)	0.045(3)	-0.008(2)	-0.0090(19)	-0.007(2)
S5	0.038(2)	0.047(2)	0.049(3)	-0.012(2)	-0.0085(19)	-0.0120(19)
S6	0.035(2)	0.060(3)	0.037(2)	-0.002(2)	-0.0082(18)	-0.010(2)
S7	0.046(2)	0.048(2)	0.039(2)	-0.005(2)	-0.0059(19)	-0.019(2)
S8	0.049(3)	0.045(2)	0.038(2)	-0.003(2)	-0.005(2)	-0.015(2)
S9	0.035(2)	0.043(2)	0.032(2)	-0.0054(17)	-0.0064(17)	-0.0116(17)
S10	0.038(2)	0.047(2)	0.047(3)	-0.010(2)	-0.0143(19)	-0.0078(19)
S11	0.038(2)	0.063(3)	0.034(2)	-0.008(2)	-0.0079(18)	-0.011(2)
S12	0.055(3)	0.039(2)	0.042(2)	-0.0004(19)	-0.017(2)	-0.013(2)
S13	0.040(2)	0.044(2)	0.038(2)	-0.0021(19)	-0.0080(19)	-0.0091(19)
S14	0.041(2)	0.050(2)	0.040(2)	-0.010(2)	-0.0066(19)	-0.012(2)
S15	0.052(3)	0.054(3)	0.044(3)	-0.015(2)	-0.008(2)	-0.022(2)
S16	0.070(3)	0.042(2)	0.055(3)	0.007(2)	-0.025(3)	-0.020(2)
S17	0.049(3)	0.060(3)	0.036(2)	-0.008(2)	-0.003(2)	-0.015(2)
Cs1	0.0447(6)	0.0428(6)	0.0403(6)	-0.0041(5)	-0.0124(5)	-0.0117(5)
Cs2	0.0649(8)	0.0457(6)	0.0484(7)	-0.0079(5)	-0.0142(6)	-0.0123(6)
Cs3	0.0423(6)	0.0490(6)	0.0413(6)	-0.0034(5)	-0.0121(5)	-0.0085(5)
Cs4	0.0439(6)	0.0607(7)	0.0520(7)	0.0061(6)	-0.0162(5)	-0.0216(5)
Cs5	0.0536(7)	0.0507(6)	0.0488(7)	-0.0129(5)	-0.0105(5)	-0.0090(5)
Cs6	0.0733(11)	0.0851(11)	0.1192(15)	0.0066(11)	-0.0193(10)	-0.0275(9)
Cs7	0.0627(8)	0.0640(8)	0.0543(8)	0.0021(6)	-0.0230(6)	-0.0128(6)
Cs8	0.0568(8)	0.0623(8)	0.0574(8)	-0.0200(6)	-0.0134(6)	-0.0040(6)
Cs9	0.0685(9)	0.0925(11)	0.0715(10)	0.0147(8)	-0.0200(8)	-0.0412(8)
Cs10	0.0653(9)	0.0827(10)	0.0802(11)	-0.0057(8)	-0.0132(8)	-0.0236(8)
O1	0.051(8)	0.080(9)	0.039(7)	-0.005(7)	-0.014(6)	-0.012(7)
O2	0.076(10)	0.064(9)	0.048(8)	-0.009(7)	0.002(7)	-0.024(8)
O3	0.050(8)	0.067(9)	0.057(9)	-0.012(7)	0.003(7)	-0.010(7)
O4	0.071(10)	0.075(10)	0.065(10)	-0.025(8)	-0.005(8)	-0.011(8)
O5	0.084(11)	0.059(9)	0.082(11)	0.011(8)	-0.030(9)	-0.030(8)
O6	0.064(10)	0.073(11)	0.110(15)	0.017(10)	0.002(10)	-0.009(8)
O7	0.120(14)	0.065(9)	0.048(9)	-0.005(8)	-0.017(9)	-0.009(9)
O8	0.083(12)	0.071(10)	0.114(15)	-0.034(11)	0.026(11)	0.007(9)

5.2.49 $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_3\text{Te})_4]$ (**49**)

Verbindung **49** kristallisiert in Form orangefarbener Blöcke aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	$\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{K}_{10}\text{Zn}_4\text{Se}_{13}\text{Sn}_4\text{Te}_4$
Molare Masse [g/mol]	2939.24
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	$a = 14.708(3) \text{ \AA}$ $b = 14.708(3) \text{ \AA}$ $c = 20.896(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	4520.3(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2.302
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	8.316
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4-50
Gemessene Reflexe	17106
Unabhängige Reflexe	3840 [$R(\text{int}) = 0.3198$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1098
Anzahl der verfeinerten Parameter	105
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.605/-0.339
<i>R</i> -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.1044,$ $wR2 = 0.2396$
Goof	0.729

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Se1	0.2500	-0.7500	-0.2500	0.0930(19)
Se2	0.52656(16)	-0.69932(16)	-0.25294(16)	0.1001(16)
Se3	0.35899(16)	-0.58463(17)	-0.11062(17)	0.1048(17)
Se4	0.40878(16)	-0.86856(17)	-0.11031(17)	0.1046(17)
Sn1	0.47232(11)	-0.71112(11)	-0.13550(12)	0.1038(16)
Te1	0.61544(15)	-0.68921(16)	-0.05947(15)	0.1390(17)
Zn1	0.11571(18)	-0.77447(18)	-0.31839(18)	0.1002(17)
K1	0.0679(5)	-1.0264(5)	-0.2516(4)	0.125(2)
K2A	0.5272(17)	-0.4686(17)	-0.0373(14)	0.110(7)
K2B	0.5000	-0.5000	0.0000	0.094(12)
K4	0.7500	-0.7500	-0.2108(9)	0.104(4)
K5	0.2500	-0.7500	-0.4820(8)	0.091(4)
K6	0.2291(12)	-0.7663(13)	-0.7033(11)	0.057(6)
K7	0.9374(7)	-0.4398(7)	-0.0700(6)	0.097(3)
O1	0.8990(15)	-0.5920(15)	0.0060(13)	0.137(7)
O2	0.935(3)	-0.253(3)	-0.049(2)	0.121(11)
O3	-0.2101(10)	-1.1080(10)	-0.1246(9)	0.096(4)
O4	0.080(3)	-1.171(3)	-0.353(2)	0.054(9)
O5	-0.1657(11)	-1.0665(11)	-0.2714(9)	0.100(5)
O6	0.3627(16)	-0.6312(16)	0.1910(14)	0.071(6)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se1	0.080(2)	0.080(2)	0.118(5)	0.000	0.000	0.000
Se2	0.0821(19)	0.0904(19)	0.128(3)	-0.0046(15)	-0.0054(14)	-0.0002(11)
Se3	0.0843(19)	0.095(2)	0.136(3)	-0.0125(15)	-0.0127(14)	0.0110(11)
Se4	0.0875(19)	0.095(2)	0.132(3)	0.0064(15)	-0.0079(15)	0.0066(11)
Sn1	0.0842(17)	0.0935(18)	0.134(2)	-0.0039(10)	-0.0089(10)	0.0067(8)
Te1	0.1119(19)	0.133(2)	0.172(3)	-0.0042(16)	-0.0229(14)	0.0121(11)
Zn1	0.086(2)	0.086(2)	0.129(3)	0.0041(16)	-0.0043(16)	-0.0023(12)

5.2.51 $\text{Rb}_2[\text{HgSnTe}_4]$ (51)

Verbindung **51** kristallisiert in Form schwarzer Quader aus Wasser aus.

Summenformel	$\text{Rb}_2\text{HgSnTe}_4$
Molare Masse [g/mol]	1000.64
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I-4$
Zelldimensionen	$a = 8.7677(12) \text{ \AA}$ $b = 8.7677(12) \text{ \AA}$ $c = 7.3531(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	565.25(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1.470
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	8.594
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [$^\circ$]	6-50
Gemessene Reflexe	494
Unabhängige Reflexe	281 [$R(\text{int}) = 0.1309$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	246
Anzahl der verfeinerten Parameter	20
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.858/-1.816
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0499,$ $wR2 = 0.1085$
Goof	1.010

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Hg1	0.5000	0.5000	0.0000	0.0318(7)
Te1	0.67131(13)	0.32902(13)	-0.25873(15)	0.0191(5)
Sn1	0.5000	0.5000	-0.5000	0.0155(7)
Rb1	0.5000	0.0000	-0.0008(5)	0.0282(7)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0.0355(9)	0.0355(9)	0.0245(9)	0.000	0.000	0.000
Te1	0.0148(7)	0.0154(7)	0.0270(8)	-0.0012(5)	0.0001(6)	-0.0018(5)
Sn1	0.0130(10)	0.0130(10)	0.0207(13)	0.000	0.000	0.000
Rb1	0.0245(16)	0.0209(15)	0.0392(18)	0.000	0.000	-0.001(2)

5.2.52 (Me₄N)₂[MnSnTe₄] (52)

Verbindung **52** kristallisiert in Form rot-schwarzer rechteckiger Stäbe aus Wasser/Methanol aus.

Summenformel	C ₈ H ₂₄ N ₂ MnSnTe ₄
Molare Masse [g/mol]	832.48
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 17.439(4) Å <i>b</i> = 7.0345(14) Å <i>c</i> = 9.4651(19) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 117.90(3)° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	1026.2(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	2.694
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.390
Messtemperatur [K]	173
Messbereich 2θ [°]	5-54
Gemessene Reflexe	4209
Unabhängige Reflexe	1163 [<i>R</i> (int) = 0.1027]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	955
Anzahl der verfeinerten Parameter	43
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	1.813/-1.361
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0779, <i>wR</i> 2 = 0.1652
Goof	1.025

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.0000	0.2528(4)	0.0000	0.0401(12)
Mn1	0.0000	0.2528(4)	0.0000	0.0401(12)
Te1	0.13397(17)	0.0000	0.1524(3)	0.0402(10)
Te2	-0.02286(18)	0.5000	0.2028(3)	0.0428(11)
N1	0.185(4)	0.0000	-0.332(6)	0.069(13)
C1	0.217(5)	0.0000	-0.150(9)	0.083(17)
C2	0.269(3)	0.0000	-0.348(5)	0.045(9)
C3	0.134(2)	0.175(4)	-0.415(5)	0.069(10)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.055(2)	0.0169(15)	0.045(2)	0.000	0.0211(16)	0.000
Mn1	0.055(2)	0.0169(15)	0.045(2)	0.000	0.0211(16)	0.000
Te1	0.0536(16)	0.0194(12)	0.0393(17)	0.000	0.0146(11)	0.000
Te2	0.0647(19)	0.0227(13)	0.0419(18)	0.000	0.0258(13)	0.000
N1	0.13(4)	0.034(17)	0.08(3)	0.000	0.08(3)	0.000
C2	0.05(2)	0.026(16)	0.04(2)	0.000	0.007(16)	0.000
C3	0.07(2)	0.037(16)	0.09(3)	0.008(16)	0.027(19)	0.021(15)

5.2.53 [Cs₆(H₂O)₄][Hg₄(μ₄-Te)(SnTe₄)₃] (53)

Verbindung **53** kristallisiert in Form schwarzer Würfel aus Wasser aus.

Summenformel	H ₈ Cs ₆ O ₄ Hg ₄ Sn ₃ Te ₁₃
Molare Masse [g/mol]	3615.04
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R3m</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 15.880(2) Å <i>b</i> = 15.880(2) Å <i>c</i> = 17.367(4) Å <i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen [Å ³]	3793.0(11)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	4.842
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å]	0.71073 (Mo-K _α)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	25.170
Messtemperatur [K]	203
Messbereich 2θ [°]	5-50
Gemessene Reflexe	2415
Unabhängige Reflexe	1173 [<i>R</i> (int) = 0.0840]
Unabhängige Reflexe mit <i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)	963
Anzahl der verfeinerten Parameter	67
Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	2.049/-2.538
<i>R</i> -Werte für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0474, w <i>R</i> 2 = 0.1050
Goof	0.950
CCDC	616334

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
Hg1	0.0000	0.0000	0.32132(17)	0.0258(7)
Hg2	0.09705(6)	0.19410(11)	0.11562(10)	0.0275(4)
Sn1	0.30505(18)	0.15252(9)	0.24789(17)	0.0207(6)
Te1	0.0000	0.0000	0.1633(4)	0.0186(9)
Te2	0.19230(17)	0.09615(9)	0.37828(16)	0.0242(6)
Te3	0.08481(8)	0.16962(17)	-0.04603(18)	0.0236(6)
Te4	0.00118(14)	0.29156(12)	0.16429(14)	0.0241(4)
Cs1	-0.16059(10)	0.16059(10)	-0.0181(2)	0.0396(8)
Cs2	0.16113(10)	0.3223(2)	0.3490(2)	0.0401(7)
O1A	-0.252(4)	0.252(4)	-0.125(9)	0.02(3)
O1B	-0.360(4)	0.185(4)	-0.072(4)	0.006(13)
O2A	-0.377(5)	0.195(5)	0.117(5)	0.012(19)
O2B	-0.092(5)	0.092(5)	-0.195(9)	0.05(4)

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg1	0.0260(8)	0.0260(8)	0.025(2)	0.000	0.000	0.0130(4)
Hg2	0.0281(6)	0.0310(8)	0.0244(10)	0.0015(8)	0.0008(4)	0.0155(4)
Sn1	0.0206(12)	0.0210(9)	0.0202(16)	-0.0014(5)	-0.0027(11)	0.0103(6)
Te1	0.0207(11)	0.0207(11)	0.014(2)	0.000	0.000	0.0104(6)
Te2	0.0197(11)	0.0285(10)	0.0215(18)	-0.0017(6)	-0.0034(11)	0.0098(6)
Te3	0.0292(10)	0.0186(12)	0.0195(17)	0.0036(10)	0.0018(5)	0.0093(6)
Te4	0.0242(8)	0.0231(8)	0.0258(10)	0.0007(9)	0.0036(7)	0.0123(7)
Cs1	0.0385(11)	0.0385(11)	0.039(2)	0.0027(7)	-0.0027(7)	0.0171(12)
Cs2	0.0382(11)	0.0430(17)	0.041(2)	-0.0052(14)	-0.0026(7)	0.0215(8)

5.2.54 $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Te}_6)]$ (**54**)

Verbindung **54** kristallisiert in Form dunkelroter Blöcke aus *TEPA* aus.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{Mn}_2\text{Sn}_2\text{Te}_6$
Molare Masse [g/mol]	1491.49
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 9.9771(8) \text{ \AA}$ $b = 14.4034(8) \text{ \AA}$ $c = 13.7723(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.10(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	1971.31(11)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2.513
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6.253
Messtemperatur [K]	298
Messbereich 2θ [$^\circ$]	6-50
Gemessene Reflexe	5059
Unabhängige Reflexe	2887 [$R(\text{int}) = 0.0470$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2409
Anzahl der verfeinerten Parameter	163
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.657/-1.099
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0380,$ $wR2 = 0.0958$
Goof	1.070

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Sn1	0.10923(6)	0.10617(3)	0.48257(3)	0.02005(18)
Mn5	0.34064(14)	-0.10052(8)	0.30633(8)	0.0219(3)
Te1	0.31887(6)	0.09602(3)	0.37017(3)	0.02431(18)
Te2	0.07198(6)	0.27473(3)	0.55695(3)	0.02453(19)
Te3	-0.12116(6)	0.03487(4)	0.37578(3)	0.02575(19)
N1	0.3453(9)	-0.1588(5)	0.4573(5)	0.037(2)
H1C	0.4165	-0.1358	0.4943	0.044
H1D	0.2700	-0.1423	0.4845	0.044
N2	0.4442(8)	-0.2430(5)	0.2943(5)	0.0272(17)
H2C	0.3878	-0.2807	0.2567	0.033
N3	0.5518(8)	-0.0617(5)	0.2611(4)	0.0251(17)
H3C	0.5849	-0.0140	0.2993	0.030
N4	0.3077(8)	-0.0725(5)	0.1420(4)	0.0243(18)
H4C	0.3272	-0.1250	0.1094	0.029
N5	0.1204(8)	-0.1317(5)	0.2689(5)	0.0317(19)
H5C	0.1030	-0.1898	0.2884	0.038
H5D	0.0709	-0.0923	0.3016	0.038
C1	0.3549(12)	-0.2620(7)	0.4535(7)	0.042(3)
H1A	0.2713	-0.2881	0.4240	0.051
H1B	0.3717	-0.2871	0.5189	0.051
C2	0.4698(11)	-0.2865(6)	0.3932(6)	0.035(2)
H2A	0.5540	-0.2637	0.4251	0.042
H2B	0.4763	-0.3534	0.3869	0.042
C3	0.5719(11)	-0.2327(6)	0.2460(6)	0.033(2)
H3A	0.5521	-0.2320	0.1758	0.039
H3B	0.6308	-0.2849	0.2630	0.039
C4	0.6410(10)	-0.1428(6)	0.2793(6)	0.027(2)
H4A	0.6689	-0.1467	0.3485	0.033
H4B	0.7210	-0.1344	0.2451	0.033
C5	0.5425(11)	-0.0304(6)	0.1556(5)	0.030(2)
H5A	0.6050	0.0203	0.1490	0.036
H5B	0.5687	-0.0813	0.1152	0.036
C6	0.4036(11)	0.0007(6)	0.1201(6)	0.030(2)
H6A	0.3821	0.0581	0.1522	0.036
H6B	0.3981	0.0119	0.0504	0.036
C7	0.1657(11)	-0.0500(6)	0.1191(6)	0.032(2)
H7A	0.1453	-0.0474	0.0490	0.038
H7B	0.1464	0.0103	0.1459	0.038
C8	0.0795(11)	-0.1232(6)	0.1618(6)	0.031(2)
H8A	-0.0146	-0.1059	0.1514	0.038
H8B	0.0913	-0.1823	0.1299	0.038

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0273(4)	0.0119(3)	0.0207(3)	-0.00016(19)	0.0011(2)	-0.0020(2)
Mn5	0.0294(9)	0.0157(6)	0.0204(5)	0.0010(4)	0.0010(6)	0.0012(5)
Te1	0.0312(4)	0.0155(3)	0.0269(3)	-0.00279(19)	0.0064(3)	-0.0026(2)
Te2	0.0365(5)	0.0130(3)	0.0245(3)	-0.00020(19)	0.0045(3)	0.0002(2)
Te3	0.0323(5)	0.0176(3)	0.0268(3)	0.0017(2)	-0.0004(3)	-0.0038(2)
N1	0.051(6)	0.035(4)	0.024(3)	0.007(3)	0.006(4)	0.010(4)
N2	0.031(5)	0.018(3)	0.031(3)	-0.003(3)	-0.007(3)	-0.002(3)
N3	0.035(5)	0.017(3)	0.024(3)	-0.004(3)	0.001(3)	-0.001(3)
N4	0.038(6)	0.018(3)	0.017(3)	-0.001(3)	0.003(3)	0.006(3)
N5	0.038(6)	0.021(4)	0.037(4)	0.002(3)	0.008(4)	-0.002(3)
C1	0.046(8)	0.036(5)	0.044(5)	0.020(4)	0.001(5)	0.006(5)
C2	0.043(8)	0.020(4)	0.040(5)	0.008(4)	-0.008(5)	-0.005(4)
C3	0.044(7)	0.025(5)	0.029(4)	-0.008(3)	0.000(4)	0.006(4)
C4	0.027(6)	0.021(4)	0.033(4)	-0.001(3)	0.001(4)	0.000(4)
C5	0.046(7)	0.018(4)	0.027(4)	0.000(3)	0.009(4)	-0.004(4)
C6	0.046(7)	0.021(4)	0.024(4)	0.002(3)	0.009(4)	-0.002(4)
C7	0.042(8)	0.027(5)	0.025(4)	0.002(3)	0.000(4)	0.010(4)
C8	0.031(7)	0.029(5)	0.031(4)	-0.005(4)	-0.012(4)	-0.002(4)

5.2.55 [$\text{Mn}(\text{tepa})$] $_2(\mu_2\text{-Ge}_2\text{Se}_6)$ (55)

Verbindung **55** kristallisiert in Form orangefarbener Blöcke aus *TEPA* aus.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{Mn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_6$
Molare Masse [g/mol]	1106.86
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$
Zelldimensionen	$a = 26.2942(3) \text{ \AA}$ $b = 26.2942(3) \text{ \AA}$ $c = 9.9235(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [\AA^3]	6860.96(18)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2.144
Wellenlänge der Röntgenstrahlung [\AA]	0.71073 (Mo- K_α)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	8.846
Messtemperatur [K]	293
Messbereich 2θ [$^\circ$]	3-50
Gemessene Reflexe	20631
Unabhängige Reflexe	3048 [$R(\text{int}) = 0.2393$]
Unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	2445
Anzahl der verfeinerten Parameter	163
Max./Min. Restelektronendichte [$\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1.596/-1.403
R -Werte für $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0578,$ $wR2 = 0.1470$
Goof	0.987

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso}

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}$
Se1	0.43772(3)	0.49528(3)	0.06753(7)	0.0170(2)
Se2	0.55086(3)	0.46711(3)	0.31293(7)	0.0179(2)
Se3	0.51148(3)	0.36976(3)	0.03864(7)	0.0194(2)
Ge1	0.51844(3)	0.45336(3)	0.09812(7)	0.0148(2)
Mn1	0.56348(4)	0.56940(4)	0.35418(10)	0.0175(3)
N1	0.4831(2)	0.5872(2)	0.2984(6)	0.0212(14)
H1C	0.4816	0.5938	0.2095	0.025
H1D	0.4636	0.5597	0.3147	0.025
N2	0.5497(2)	0.6479(2)	0.4512(6)	0.0212(14)
H2C	0.5770	0.6682	0.4333	0.025
N3	0.5813(2)	0.5568(2)	0.5805(5)	0.0214(14)
H3C	0.5545	0.5401	0.6180	0.026
N4	0.6502(2)	0.5467(2)	0.3655(6)	0.0222(14)
H4C	0.6521	0.5147	0.3310	0.027
N5	0.6007(2)	0.6061(2)	0.1730(6)	0.0195(13)
H5C	0.5806	0.6013	0.1005	0.023
H5D	0.6030	0.6398	0.1874	0.023
C1	0.4623(3)	0.6309(3)	0.3729(7)	0.0266(17)
H1A	0.4506	0.6201	0.4610	0.032
H1B	0.4336	0.6452	0.3244	0.032
C2	0.5040(3)	0.6709(3)	0.3879(7)	0.0256(18)
H2A	0.5128	0.6844	0.3000	0.031
H2B	0.4917	0.6987	0.4432	0.031
C3	0.5453(3)	0.6421(3)	0.5985(7)	0.0238(17)
H3A	0.5120	0.6286	0.6211	0.029
H3B	0.5489	0.6749	0.6419	0.029
C4	0.5861(3)	0.6065(3)	0.6477(7)	0.0257(18)
H4A	0.6193	0.6209	0.6289	0.031
H4B	0.5830	0.6021	0.7444	0.031
C5	0.6263(3)	0.5245(3)	0.5942(7)	0.0312(19)
H5A	0.6175	0.4897	0.5709	0.037
H5B	0.6377	0.5249	0.6871	0.037
C6	0.6684(3)	0.5426(3)	0.5043(7)	0.0284(18)
H6A	0.6804	0.5755	0.5349	0.034
H6B	0.6967	0.5189	0.5083	0.034
C7	0.6806(3)	0.5787(3)	0.2742(8)	0.0281(18)
H7A	0.7129	0.5624	0.2551	0.034
H7B	0.6873	0.6114	0.3161	0.034
C8	0.6509(3)	0.5864(3)	0.1436(7)	0.0268(18)
H8A	0.6689	0.6100	0.0858	0.032
H8B	0.6479	0.5542	0.0964	0.032

5 Kristallstrukturuntersuchungen

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se1	0.0186(4)	0.0221(4)	0.0102(4)	0.0028(3)	0.0012(3)	0.0013(3)
Se2	0.0249(4)	0.0208(4)	0.0080(4)	0.0012(3)	-0.0030(3)	-0.0022(3)
Se3	0.0260(4)	0.0185(4)	0.0137(4)	-0.0002(3)	-0.0022(3)	0.0012(3)
Ge1	0.0194(4)	0.0188(4)	0.0063(4)	0.0012(3)	0.0000(3)	0.0005(3)
Mn1	0.0220(6)	0.0224(6)	0.0082(5)	-0.0013(4)	0.0016(4)	0.0002(5)
N1	0.021(3)	0.024(3)	0.018(3)	-0.003(3)	0.005(3)	-0.003(3)
N2	0.028(3)	0.022(3)	0.013(3)	-0.002(3)	0.004(3)	-0.009(3)
N3	0.023(3)	0.031(4)	0.010(3)	0.003(3)	0.006(3)	-0.003(3)
N4	0.025(3)	0.027(3)	0.015(3)	-0.005(3)	0.003(3)	-0.004(3)
N5	0.026(3)	0.021(3)	0.012(3)	-0.001(3)	0.002(3)	-0.005(3)
C1	0.031(5)	0.033(5)	0.016(4)	-0.005(3)	0.004(3)	0.006(4)
C2	0.039(5)	0.021(4)	0.016(4)	0.002(3)	0.009(3)	0.001(3)
C3	0.034(4)	0.025(4)	0.013(3)	-0.004(3)	0.003(3)	-0.001(4)
C4	0.029(4)	0.029(4)	0.019(4)	-0.005(3)	0.004(3)	-0.008(4)
C5	0.036(5)	0.043(5)	0.014(4)	0.014(4)	0.001(3)	0.001(4)
C6	0.026(4)	0.042(5)	0.018(4)	0.000(4)	-0.006(3)	-0.001(4)
C7	0.024(4)	0.034(5)	0.026(4)	-0.002(4)	0.001(4)	-0.003(4)
C8	0.035(5)	0.033(5)	0.012(3)	-0.006(3)	0.001(3)	-0.001(4)

6 Experimenteller Teil

Allgemein. Alle Syntheseschritte sind mit striktem Ausschluss von Luft und Außenfeuchtigkeit durchzuführen (N_2 Atmosphäre an einer Hochvakuum-Doppel-Schlenk-Apparatur oder Ar Atmosphäre in einem Handschubox). Alle Lösungsmittel werden vor der Anwendung getrocknet und frisch destilliert; Wasser wird eine Stunde an dynamischem Vakuum (10^{-3} Torr) entgast.

6.1 Darstellung von $[A_4(H_2O)_n][SnE_4]$ (A = K, Rb, Cs; n = 0.5..4; E = Te, Se, S) (1-9)

“ASn” entsteht bei der Reaktion von 5.000 g Alkalimetall A (0.1279 mol K; 0.0585 mol Rb; 0.0376 mol Cs) mit äquimolaren Mengen von Sn (15.183 g; 6.943 g; 4.466 g) in einer Quarzampule bei ca. 700 °C nach 10 min unter Vakuum. Nach dem Abkühlen, äquimolare Mengen von elementarem S (4.101 g, 1.876 g, 1.206 g), Se (10.099 g, 4.619 g, 2.969 g) oder Te (16.320 g; 7.465 g; 4.800 g) werden zugegeben und die Mischung wird wieder eingeschmolzen und für weitere 20 min unter Vakuum erhitzt. Die ternäre Legierung wird zum feinen Pulver zermahlen und der Grosteil des gebildeten Zinns wird als festes, metallisches Klumpen mechanisch entfernt. Das Rohprodukt “ $A_6[SnE_6]$ ” wird in Wasser (50 ml) bei 20 °C aufgelöst. Die Lösung wird 5 min gerührt und vom ausgefallenen Sn abfiltriert, das Filtrat innerhalb von 24 h eingeeengt. Die Verbindungen kristallisieren in Form von dunkelroten (1) und rötlich-schwarzen (2, 3), blassgelben (4, 5, 6) und farblosen (7, 8, 9) Blöcken.

Ausbeute von 1: 24.388 g (0.031 mol, 96%); 2: 13.550 g (0.013 mol, 92%); 3: 10.125 g (0.008 mol, 90%), 4 20.563 g (0.031 mol, 97%); 5 12.161 g (0.014 mol, 98%); 6 9.182 g (0.009 mol, 94%); 7 13.985 g (0.029 mol, 92%); 8 9.472 g (0.014 mol, 98%); 9 7.514 g (0.009 mol, 96%). Alle Ausbeuten sind bezüglich eines Viertels des eingesetzten Zinns berechnet.

6.2 Darstellung von $[Ba_2(H_2O)_5][SnSe_4]$ (10)

BaSe (7.875 g, 0.0364 mol), Sn (2.161 g, 0.0182 mol) und Se (2.875 g, 0.0364 mol) werden bei ca. 700 °C 20 min unter Vakuum geschmolzen. Die ternäre Legierung wird zum feinen Pulver zermahlen Das Rohprodukt “ $Ba_2[SnSe_4]$ ” (12 g) wird in Wasser (50 ml) bei 20 °C

6 Experimenteller Teil

aufgelöst, die Lösung 5 min gerührt und abfiltriert. Das Filtrat wird innerhalb von 24 h eingengt. Verbindung **10** kristallisiert in Form von blassgelben Blöcken.

Ausbeute von **10**: 10.183g (0.013 mol, 70 %).

6.3 Darstellung von $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SnS}_4]$ (**11**), $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{SnSe}_4]$ (**12**), $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{SnTe}_4]$ (**13**)

“ $\text{EA}_{0.5}\text{Sn}$ ” entsteht bei der Reaktion von 5.000 g Erdalkalimetall EA (0.0364 mol Ba, 0.0571 mol Sr) mit doppelten Mengen von Sn (0.0728 mol 8.642 g (**11**); 0.1142 mol, 13.557g (**12**, **13**)) in einer Quarzampule bei ca. 700 °C nach 10 min unter Vakuum. Zu den Schmelzen werden doppelte (zu EA) Mengen von elementarem Chalkogen E (2.330 g S (**11**), 9.0172 g Se (**12**) und 14.572 g Te (**13**)) zugegeben. Die Mischung wird für weitere 20 min unter Vakuum erhitzt. Die ternäre Legierung wird zum feinen Pulver zermahlen und der Großteil des gebildeten Zinns als festes, metallisches Klumpen mechanisch entfernt. Das Rohprodukt “ $\text{EA}_3[\text{Sn}_2\text{E}_6]$ ” wird in 50 ml Wasser bei 20 °C aufgelöst, die Lösung 30 min gerührt und vom ausgefallenen Sn abfiltriert. Das Filtrat wird innerhalb von 24 h eingengt. Die Verbindungen kristallisieren in Form von farblosen Blöcken (**11**), hellgelben dreieckigen Pyramiden (**12**) und roten rechteckigen Stäben (**13**).

Ausbeute von: **11**: 11.652g (0.0162 mmol, 89%); **12**: 22.873 g (0.028 mmol, 97%); **13**: 28.656 g (0.027 mmol, 95%).

6.4 Darstellung von $[\text{Rb}_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SnTe}_4]$ (**14**)

Eine Lösung von 0.104 g (0.500 mmol) BaCl_2 in 5 ml H_2O wird zu einer Lösung von 0.504 g (0.500 mmol) **2** in 5 ml MeOH zugegeben. Das entstandene tiefrote Gemisch wird über Nacht gerührt. Nach der Filtration wird die rote Lösung mit 10 ml THF überschichtet. Verbindung **14** kristallisiert nach einem Tag in Form von schwarzen Parallelepipeden.

Ausbeute von **14**: 0.318 g (0.280 mmol, 56% in Bezug auf **2**).

6.5 Darstellung von $[\text{Na}_4(\text{en})_4][\text{SnSe}_4]$ (**15**) und $[\text{Na}_4(\text{en})_4][\text{SnTe}_4]$ (**16**)

“ NaSn ” entsteht bei der Reaktion von 1.000 g (43.5 mmol) Na mit äquimolaren Mengen von Sn (5.164 g) in einer Quarzampule bei ca. 700 °C nach 10 min unter Vakuum. Nach dem Abkühlen, äquimolare Mengen von elementarem Chalkogen (3.435 g Se; 5.550 g Te) werden

6 Experimenteller Teil

zugegeben und die Mischung wird wieder eingeschmolzen und für weitere 20 min unter Vakuum erhitzt. Die ternäre Legierung wird zum feinen Pulver zermahlen und der Großteil des gebildeten Zinns (E = Se: 3.385 g, 28.5 mmol; E = Te: 3.339 g, 28.1 mmol) als festes, metallisches Klumpen mechanisch entfernt. Das Rohprodukt "Na₆[Sn₂E₆]" (E = Se: 6.091 g; E = Te: 8.199 g) wird in *en* (50 ml) bei 20 °C aufgelöst, die Lösung 30 min gerührt und vom ausgefallenen Sn abfiltriert. Das Filtrat wird innerhalb von 24 h eingeeengt. Die Verbindungen kristallisieren in Form von hellgelben quadratischen Stäben (**15**) und roten Blöcken (**16**).

Ausbeute von **15**: 7.923 g (10.33 mmol, 95%); **16**: 10.247 g (10.66 mmol, 98%).

6.6 Darstellung von K₄[SnSe₂Te₂] (**17**)

Die Quarzglasampulle mit K (2.27 g, 58.12 mmol), Sn (1.72 g, 14.53 mmol), Te (3.71 g, 29.06 mmol) und Se (2.29 g, 29.06 mmol) wird unter Vakuum eingeschmolzen und in einem Ofen innerhalb von 4 Stunden auf 750°C erhitzt, die Temperatur wird 1 Tag konstant gehalten und anschließend innerhalb von 20 Stunden auf die Raumtemperatur abgesenkt. Verbindung **17** kristallisiert in Form schwarzer quadratischer Stäbe.

Ausbeute: 8.646 g (12.56 mmol, 86%)

6.7 Darstellung von [K₄(H₂O)₅][Sn₂Se₆] (**18**), [K₄(H₂O)₅][Sn₂Te₆] (**19**), [Rb₄(H₂O)₄][Sn₂Te₆] (**20**), [Ba₂(MeOH)₃(H₂O)₅][Sn₂Se₆] (**21**)

Die Lösung von 0.047 g (0.500 mmol) MgCl₂ in 5 ml H₂O wird jeweils zu den Lösungen der Verbindungen **4** (0.331 g, 0.500 mmol), **1** (0.397 g, 0.500 mmol), **2** (0.504 g, 0.500 mmol) und **10** (0.400 g, 0.500 mmol) in 5 ml MeOH zugegeben. Die entstandenen gelben (**18**, **21**) und tiefroten (**19**, **20**) Gemische werden über Nacht gerührt. Nach der Filtration werden die Lösungen mit 10 ml THF überschichtet. Die Verbindungen kristallisieren in Form von hellgelben Blöcken (**18**), rötlich-schwarzen Blöcken (**19**), dunkelroten Rauten (**20**) und rechteckigen Stäben (**21**).

Ausbeute von **18**: 0.139 g (0.133 mmol, 53%); **19**: 0.175 g (0.140 mmol, 56%); **20**: 0.145 g (0.103 mmol, 41%), **21**: 0.229 g (0.195 mmol, 78%).

6.8 Darstellung von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{en})][\text{SnTe}_4]$ (22**),
 $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.66}(\text{en})_{0.33}][\text{SnTe}_4]$ (**23**) und $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_{0.5}][\text{SnTe}_4]$ (**24**)**

Die Lösungen von **1** (0.079 g, 0.100 mmol), **2** (0.101 g, 0.100 mmol), oder **3** (0.120 g, 0.100 mmol) werden in 5 ml *en* aufgelöst und mit 5 ml Toluol überschichtet. Nach einem Tag kristallisieren **22**, **23** und **24** in Form von roten Rauten (**22**) und karminroten Stäben (**23**, **24**). Ausbeute von **22**: 0.071 g (0.082 mmol, 82%); **23**: 0.073 g (0.073 mmol, 73%); **24**: 0.072 g (0.060 mmol, 60%).

**6.9 Darstellung von Diethyl-1,4-diazoniabicyclo-[2.2.2]octan-diiodid
 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{I}_2$ (**25**)**

1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (5.6 g, 0.05 mol) wird in 50 ml. Methanol aufgelöst. Zu dieser Lösung gibt man Ethyliodid (1.56 g, 0.1 mol) hinzu, die Mischung wird zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Über Nacht kristallisiert **25** bei Raumtemperatur in Form von farblosen Blöcken.

Ausbeute von **25**: 19.543 g (0.048 mol, 96%).

6.10 Darstellung von $[\text{K}_2(\text{N-Ethyl-Dabco})_2][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (26**)**

Eine Lösung von 0.159 g (0.2 mmol) **1** in 5 ml MeOH wird mit einer Lösung von N-Ethyl-Dabco-Chlorid (0.174 g, 1 mmol) in 5 ml MeOH überschichtet. Verbindung **26** kristallisiert nach einem Tag in Form von schwarzen Nadeln.

Ausbeute von **26**: 0.097 g (0.074 mmol, 74%)

6.11 Darstellung von $[\text{K}_2(\text{MeOH})_6(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (27**) und
 $[\text{K}_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Se}_2\text{Te}_4]$ (**28**)**

Eine Lösung von 0.375 g (1 mmol) PPh_4Cl in 5 ml MeOH wird mit einer Lösung von **1** (0.159 g, 0.2 mmol) bzw. einer äquimolaren Mischung aus **1** (0.079 g, 0.1 mmol) und **4** (0.066 g, 0.1 mmol) in 5 ml MeOH überschichtet. Nach zwei Tagen kristallisieren **27** und **28** in Form von dunkelroten bzw. orangefarbenen Blöcken.

Ausbeute von **27**: 0.138 g (0.081 mmol, 81%); **28**: 0.128 g (0.088 mmol, 88%)

6.12 Darstellung von $[N,N'\text{-Diethyl-Dabco}]_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6]\cdot 2\text{MeOH}$ (**29**)

Eine Lösung von 0.330 g (1 mmol) N,N'-Diethyl-Dabco-Dibromid in 5 ml MeOH wird mit einer Lösung von **4** (0.133 g, 0.2 mmol) in 5 ml MeOH überschichtet. Verbindung **29** kristallisiert nach einem Tag in Form von hellgelben Stäben.

Ausbeute von **29**: 0.087 g (0.078 mmol, 78%)

6.13 Darstellung von $[N,N'\text{-Diethyl-Dabco}]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (**30**)

Eine Lösung von 0.330 g (1 mmol) N,N'-Diethyl-Dabco-Dibromid in 5 ml MeOH wird mit einer Lösung von **1** (0.159 g, 0.2 mmol) in 5 ml MeOH überschichtet. Verbindung **30** kristallisiert nach einem Tag in Form von dunkelroten Blöcken.

Ausbeute von **30**: 0.109 g (0.162 mmol, 81%)

6.14 Darstellung von $[N\text{-Methyl-Dabco}]_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6]\cdot \text{MeOH}$ (**31**)

Eine Lösung von 0.079 g (70.1 mmol) **1** in 5 ml MeOH wird mit einer Lösung von N-Methyl-Dabco-Iodid (1.016 g, 4 mmol) in 5 ml H₂O überschichtet. Verbindung **31** kristallisiert nach einem Tag in Form von dunkelroten Plättchen.

Ausbeute von **31**: 0.059 g (0.038 mmol, 76%)

6.15 Darstellung von $[N\text{-Ethyl-Dabco}]_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6]\cdot \text{MeOH}$ (**32**)

Eine Lösung von 0.219 g (1 mmol) N-Ethyl-Dabco-Bromid in 5 ml MeOH wird mit einer Lösung von **1** (0.159 g, 0.2 mmol) in 5 ml MeOH überschichtet. Verbindung **32** kristallisiert nach drei Stunden in Form von dunkelroten Plättchen.

Ausbeute von **32**: 0.139 g (0.087 mmol, 87%)

6.16 Darstellung von $[\text{HMEDA}]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (**33**)

Eine Lösung von 0.079 g (0.1 mmol) **1** in 5 ml MeOH wird mit einer Lösung von Hexamethylethylendiammonium-Diiodid in 5 ml H₂O überschichtet. Verbindung **33** kristallisiert nach drei Tagen in Form von kleinen dunkelroten Blöcken.

Ausbeute von **33**: 0.027 g (0.021 mmol, 42%)

6.17 Darstellung von $[\text{FcNH}_2\text{NMe}_3]_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ (**34**)

Eine Lösung von 0.101 g (0.1 mmol) **2** in 5 ml H_2O wird mit einer Lösung von (η^5 -(N,N,N-trimethylaminiummethan)-cyclopentadienyl)Eiseniodid (0.384 g, 1 mmol) in 5 ml MeOH überschichtet. Verbindung **34** kristallisiert nach drei Tagen in Form von schwarzen Rauten.

Ausbeute von **34**: 0.037 g (0.018 mmol, 36%)

6.18 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**35**)

Eine Lösung von 0.192 g (0.2 mmol) **16** in 5 ml H_2O wird zu einer Lösung von $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.049 g, 0.2 mmol) in 5 ml H_2O zugegeben, wobei umgehend ein roter Niederschlag entsteht. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Verbindung **35** kristallisiert nach einem Tag in Form von schwarzen Rauten.

Ausbeute von **35**: 0.139 g (0.09 mmol, 90 %).

6.19 Darstellung von $[\text{K}_2(\text{en})_3]\text{Te}_2$ (**36**)

Eine Lösung von 0.079 g (0.1 mmol) **1** in 5 ml *en* wird für 1 Sekunde der Luft ausgesetzt und mit THF überschichtet. Verbindung **36** kristallisiert nach drei Tagen in Form von schwarzen Rauten.

Ausbeute von **36**: 0.055 g (0.108 mmol, 54 %).

6.20 Darstellung von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Te}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**37**)

Verbindung **37** entsteht nach 3 Monaten im selben Reaktionsgefäß wie die Verbindung **38**. Dabei kommt es zur langsamen Oxidation der in Lösung verbleibender $[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{4-}$ - und Te^{2-} -Ionen durch die eindringende Luft. Die Reaktionslösung wechselt dabei ihre Farbe von rot zu farblos.

Ausbeute von **37**: 171 mg (0.130 mmol, 74.3 %)

6.21 Darstellung von $[\text{AsPh}_4][\text{TePh}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**38**)

Eine Lösung von 0.419 g (1 mmol) AsPh_4Cl in 5 ml H_2O wird mit einer Lösung von **1** (0.159 g, 0.2 mmol) in 5 ml MeOH überschichtet. Verbindung **38** kristallisiert nach einer Stunde in Form von orangefarbenen Parallelepipeden.

Ausbeute von **38**: 0.049 g (0.084 mmol, 84 %)

6.22 Darstellung von $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14.5}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ (**39**)

Eine Lösung von 0.169 g (0.2 mmol) **5** in 5 ml H_2O wird zu einer Lösung von $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (0.044 g, 0.2 mmol) in 5 ml H_2O zugegeben, wobei umgehend ein gelber Niederschlag entsteht. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Verbindung **39** kristallisiert nach drei Tagen in Form von gelben Rauten.

Ausbeute von **39**: 0.064 g (0.02 mmol, 52 %).

6.23 Darstellung von $[\text{Ba}_5(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Zn}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-Se})_4(\text{SnSe}_4)_4]$ (**40**)

ZnCl_2 (0.014 g, 0.1 mmol) wird zu einer Lösung von 0.080 g (0.1 mmol) **10** in 10 ml H_2O zugegeben, wobei umgehend ein gelber Niederschlag entsteht. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Verbindung **40** kristallisiert nach einem Tag in Form von gelben Parallelepipeden.

Ausbeute von **40**: 0.082 g (0.02 mmol, 57 %).

6.24 Darstellung von $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (M = Mn (**41**), Zn (**42**), Cd (**44**), Hg (**46**)) und $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (M = Zn (**43**), Cd(**45**))

Die Lösungen von 0.079 g (0.1 mmol) **1** oder 0.107 g (0.1 mmol) **2** in 5 ml H_2O (**41-45**) oder in 5 ml MeOH (**46**) werden entsprechend zu Lösungen von $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.020 g, 0.1 mmol), ZnCl_2 (0.014 g, 0.1 mmol), CdCl_2 (0.018 g, 0.1 mmol) oder HgCl_2 (0.027 g, 0.1 mmol) in 5 ml H_2O zugegeben, wobei die Reaktionslösungen umgehend dunkelrot werden. Die Reaktionslösungen werden 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Nach zwei Tagen kristallisieren **41-46** in Form von schwarzen rhombischen Dodekaedern.

6 Experimenteller Teil

Ausbeute von **41**: 0.054 g ($1.5 \cdot 10^{-2}$ mmol, 75%); **42**: 0.019 g ($0.5 \cdot 10^{-2}$ mmol, 26%); **43**: 0.029 g ($0.7 \cdot 10^{-2}$ mmol, 35%); **44**: 0.051 g ($1.3 \cdot 10^{-2}$ mmol, 66%); **45**: 0.053 g ($1.2 \cdot 10^{-2}$ mmol, 61%); **46**: 0.043 g ($1.0 \cdot 10^{-2}$ mmol, 51%).

6.25 Darstellung von $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{34}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$ (**47**)

Eine Lösung von 0.153 g (0.2 mmol) **15** in 5 ml H_2O wird zu einer Lösung von $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.049 g, 0.2 mmol) in 5 ml H_2O zugegeben, wobei umgehend ein gelber Niederschlag entsteht. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Verbindung **47** kristallisiert nach drei Tagen in Form von hellgelben Parallelepipeden.

Ausbeute von **47**: 0.054 g (0.02 mmol, 47 %).

6.26 Darstellung von $[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]$ (**48**)

Eine Lösung von 0.083 g (0.1 mmol) **9** in 5 ml H_2O wird zu einer Lösung von $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.020 g, 0.1 mmol) in 5 ml MeOH zugegeben, wobei die Reaktionslösung umgehend gelb wird. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Nach zwei Tagen kristallisiert **48** in Form von gelben Blöcken.

Ausbeute von **48**: 0.041 g ($1.4 \cdot 10^{-2}$ mmol, 72%)

6.27 Darstellung von $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_3\text{Te})_4]$ (**49**)

Eine Lösung von 0.066 g (0.1 mmol) **4** und 0.079 g (0.1 mmol) **1** in 5 ml MeOH wird zu einer Lösung von ZnCl_2 (0.027 g, 0.2 mmol) in 4.5 ml MeOH und 0.5 ml H_2O zugegeben, wobei umgehend ein roter Niederschlag entsteht. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Verbindung **49** kristallisiert nach einem Tag in Form von orangefarbenen Blöcken.

Ausbeute von **49**: 0.076 g (0.026 mmol, 48%)

6.28 Darstellung von $[\text{K}_x\text{Rb}_{10-x}(\text{H}_2\text{O})_y][\text{Cd}_4\text{Sn}_4\text{Se}_z\text{Te}_{17-z}]$ (**50**)

Eine Lösung von 0.066 g (0.1 mmol) **4** und 0.101 g (0.1 mmol) **2** in 5 ml H_2O wird zu einer Lösung von CdCl_2 (0.037 g, 0.2 mmol) in 5 ml MeOH zugegeben, wobei umgehend ein roter

6 Experimenteller Teil

Niederschlag entsteht. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Verbindung **50** kristallisiert nach einer Stunde in Form von roten Blöcken.

Ausbeute von **50**: 0.105 g.

6.29 Darstellung von $\text{Rb}_2[\text{HgSnTe}_4]$ (**51**)

Eine Lösung von 0.107 g (0.1 mmol) **2** in 5 ml H_2O wird zu einer Lösung von HgCl_2 (0.027 g, 0.1 mmol) in 5 ml H_2O zugegeben, wobei die Reaktionslösung umgehend dunkelrot wird. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Verbindung **51** kristallisiert nach drei Tagen in Form großer schwarzer Quader.

Ausbeute von **51**: 0.084 g ($8.4 \cdot 10^{-2}$ mmol, 84%).

6.30 Darstellung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{MnSnTe}_4]$ (**52**)

Verbindung **52** entsteht in einer Zweistufensynthese:

1) Eine Lösung von 15 g (18.7 mmol) **1** in 20 ml H_2O wird mit 20 ml einer wässrigen Lösung von 9.9 g (90 mmol) NMe_4Cl versetzt. Die Reaktionslösung wird 30 min gerührt, der Niederschlag aus dunkelroten Kristallen von $(\text{NMe}_4)_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ abfiltriert und im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 22.6 g (17.4 mmol, 93%).

2) Eine Lösung von 0.130 g (0.1 mmol) $(\text{NMe}_4)_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$ in 5 ml H_2O wird zu einer Lösung von 0.024 g (0.1 mmol) $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Methanol zugegeben, wobei die Reaktionslösung umgehend dunkelrot wird. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml THF überschichtet. Verbindung **52** kristallisiert nach drei Tagen in Form von schwarzen rechteckigen Stäben.

Ausbeute von **52**: 0.036 g ($4.3 \cdot 10^{-2}$ mmol, 65%).

6.31 Darstellung von $[\text{Cs}_6(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_3]$ (**53**)

Eine Lösung von 0.239 g (0.2 mmol) **3** in 3 ml H_2O wird zu einer Lösung von 0.054 g (0.2 mmol) HgCl_2 in 3 ml H_2O zugegeben, wobei die Reaktionslösung umgehend dunkelrot wird. Die Reaktionslösung wird 24 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 6 ml

6 Experimenteller Teil

THF überschichtet. Verbindung **53** kristallisiert nach zwei Tagen in Form kleiner schwarzen Quader.

Ausbeute von **53**: 0.066 g ($1.8 \cdot 10^{-2}$ mmol, 45%).

6.32 Darstellung von $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Te}_6)]$ (**54**) und $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Ge}_2\text{Se}_6)]$ (**55**)

Eine Mischung von 0.165 g (3 mmol) Mn und 0.356 g (3 mmol) Sn und 1.531 g (12 mmol) Te (für **54**) bzw. 0.165 g (3 mmol) Mn, 0.218 g (3 mmol) Ge und 0.948 g (12 mmol) Se (für **55**) in 10 ml *tepa* wird in einen teflonbeschichteten Stahlautoklav (Volumen = 21 ml) eingefüllt und in einem Ofen innerhalb von 4 Tagen auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wäscht man das Produkt mit Ethanol und Ether. Verbindungen kristallisieren in Form von dunkelroten (**54**) und orangefarbenen (**55**) Blöcken.

Ausbeute von **54**: 1.252 g (0.84 mmol, 56%); **55**: 0.797 g (0.72 mmol, 48%).

7 Anhang

7.1 Nummerierung der Verbindungen

7.1.1 Neu synthetisierte Verbindungen

- 1 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}][\text{SnTe}_4]$
- 2 $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SnTe}_4]$
- 3 $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SnTe}_4]$
- 4 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$
- 5 $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$
- 6 $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SnSe}_4]$
- 7 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnS}_4]$
- 8 $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnS}_4]$
- 9 $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SnS}_4]$
- 10 $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_5][\text{SnSe}_4]$
- 11 $[\text{Ba}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SnS}_4]$
- 12 $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{SnSe}_4]$
- 13 $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{SnTe}_4]$
- 14 $[\text{Rb}_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SnTe}_4]$
- 15 $[\text{Na}_4(\text{en})_4][\text{SnSe}_4]$
- 16 $[\text{Na}_4(\text{en})_4][\text{SnTe}_4]$
- 17 $\text{K}_4[\text{SnSe}_2\text{Te}_2]$
- 18 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$
- 19 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$
- 20 $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$
- 21 $[\text{Ba}_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Sn}_2\text{Se}_6]$
- 22 $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{en})][\text{SnTe}_4]$
- 23 $[\text{Rb}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.67}(\text{en})_{0.33}][\text{SnTe}_4]$
- 24 $[\text{Cs}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{en})_{0.5}][\text{SnTe}_4]$
- 25 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{I}_2$
- 26 $[\text{K}_2(\text{N-Ethyl-Dabco})_2][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$
- 27 $[\text{K}_2(\text{MeOH})_6(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Te}_6]$
- 28 $[\text{K}_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPh}_4)_2][\text{Sn}_2\text{Se}_2\text{Te}_4]$
- 29 $[\text{N,N}'\text{-Diethyl-Dabco}]_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6] \cdot 2\text{MeOH}$
- 30 $[\text{N,N}'\text{-Diethyl-Dabco}]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$
- 31 $[\text{N-Methyl-Dabco}]_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6] \cdot \text{MeOH}$
- 32 $[\text{N-Ethyl-Dabco}]_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6] \cdot \text{MeOH}$
- 33 $[\text{HMEDA}]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$
- 34 $[\text{FcNH}_2\text{NMe}_3]_4[\text{Sn}_2\text{Te}_6]$
- 35 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 36 $[\text{K}_2(\text{en})_3]\text{Te}_2$
- 37 $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Te}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 38 $[\text{AsPh}_4][\text{TePh}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
- 39 $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14.5}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$
- 40 $[\text{Ba}_5(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Zn}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-Se})_4(\text{SnSe}_4)_4]$
- 41 $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$
- 42 $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$

7 Anhang

- 43 $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$
- 44 $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$
- 45 $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$
- 46 $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$
- 47 $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{34}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$
- 48 $[\text{Cs}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{15}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4]$
- 49 $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_3\text{Te})_4]$
- 50 $[\text{K}_x\text{Rb}_{10-x}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{Cd}_4\text{Sn}_4\text{Se}_x\text{Te}_{17-y}]$
- 51 $\text{Rb}_2[\text{HgSnTe}_4]$
- 52 $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{MnSnTe}_4]$
- 53 $[\text{Cs}_6(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_3]$
- 54 $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Te}_6)]$
- 55 $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Ge}_2\text{Se}_6)]$

7.1.2 Abgekürzt zitierte, bekannte Verbindungen

- 1* Rb_2Se_5
- 2* $\text{Rb}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$
- 3* K_2Te_3
- 4* Rb_2Te_3
- 5* Cs_2Te_3
- 6* $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$
- 7* $\text{Cs}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$
- 8* $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sn}(\text{Se}_4)_3]$
- 9* $\text{K}_2[\text{HgSnTe}_4]$
- 10* $\text{K}_2[\text{HgSnSe}_4]$
- 11* $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{HgSnTe}_4]$
- 12* $\text{Cs}_2[\text{MnSnTe}_4]$
- 13* $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Co}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-S})_4(\text{SnS}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 14* $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Zn}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-S})_4(\text{SnS}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 15* $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-S})_4(\text{SnS}_4)_4]$
- 16* $[\{\text{Co}(\text{tren})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{S}_6)]$
- 17* $[\{\text{Ni}(\text{tren})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{S}_6)]$
- 18* $[\{\text{Mn}(\text{tren})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Se}_6)]$
- 19* $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{S}_6)]$
- 20* $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Se}_6)]$
- 21* $[\text{K}_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3] \cdot \text{MeOH}$
- 22* $\text{K}_6[\text{Cd}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3]$
- 23* $\text{K}_3\text{Rb}_3[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_3]$

7.2 Verwendete Abkürzungen

A	Alkalimetall
EA	Erdalkalimetall
M	Übergangsmetall
E'	Element der 4.Hauptgruppe
E	Element der 6.Hauptgruppe
'E	terminales E-Atom
μ -E	verbrückendes E-Atom
<i>en</i>	1,2-Diaminoethan
<i>tepa</i>	Tetraethylenpentaamin
Me	Methyl
MeOH	Methanol
THF	Tetrahydrofuran
Dabco	1,4-Diazoniabicyclo-[2.2.2]octan
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbar
NMR	kernmagnetische Resonanz

7.3 Literaturverzeichnis

- [1]. Übersichtsartikel: a) R. Nesper, *Prog. Solid St. Chem.* **1990**, 20, 1; b) J. D. Corbett, *Angew. Chem.* 2000, 112, 682.
- [2] W.S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 176, 211
- [3] C. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th revised edition, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [4] a) M. Mengel, in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1983**, 24, 575; b) A. Dyer, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, (Ed. R. B. King), John Wiley & Sons, Chichester **1994**, 4363; c) W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types, Zeolites* (special issue), **1992**, 12, 449.
- [5] H. de Sainte Claire Deville, C. R. Hebd. *Seances Acad. Sci.* **1862**, 54, 324.
- [6] R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, *J. Chem. Soc.* **1959**, 195.
- [7] R.L. Bedard, S.T. Wilson, L.D. Vail, J.M. Bennett, E.M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal. A*, **1989**, 49, 375.
- [8] G. Férey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2680.
- [9] W. Su, X. Juang, J. Li, H. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12944.
- [10] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, 298, 2366.
- [11] E. Ruzin, S. Dehnen, P. Feng, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [12] a) L. Solymar, D. Walsh, *Electrical Properties of Materials*, 6. Aufl., Oxford University Press, New York, **1998**; b) A. Tanusevski, *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, 18, 501; c) C.M.I. Okoye, *J. Phys. Condens. Matter.* **2002**, 14, 8625; d) F. Jellinek, in: G. Nickless (Ed.), *Inorganic Sulfur Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1968**, 669; e) F. Hulliger, *Struct. Bonding*, **1968**, 4, 83; f) J. Gonzalez, L. Roa, R. Fouret, P. Derllez, J. Lefebvre, Y. Gunet, *Phys. Stat. Sol.* **2001**, 225, R12; g) S. Siebentritt, *Thin Solid Films* **2002** 1, 403; h) R. Caballero, C. Guitten, *Thin Solid Films* **2002**, 107, 403; i) K.-H. Hellwege, O. Madelung (Eds.), *Landoldt-Brönstein – Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, **1984**, 17, Springer, Berlin.
- [13] a) W.S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* 1998, 176, 211; b) M. Behrens, S. Scherb, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1367; c) P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 293.
- [14] a) M.G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 6996; b) H. Guo, Z. Li, L. Yang, P. Wang, X. Huang, J. Li, *Acta Cryst.* **2001** C57, 1237.

- [15] S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2006**.
- [16] R. Hauser, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 905.
- [17] W. Schiwy, S. Pohl, B. Krebs, *Z. anorg. allg. Chem.* **1973**, 402, 77.
- [18] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, 462, 143.
- [19] R.G. Teller, L.J. Krause, R.C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1809.
- [20] S. Dehnen, M. K. Brandmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6618.
- [21] a) B. Eisenmann, H. Schäfer, H. Schrod, *Z. Naturforsch. b*, **1983**, 38, 921; b) K. Susa, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 75; c) J.-C. Jumas, E. Philippot, F. Vermont-Gaud-Daniel, M. Ribes, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **1975**, 14, 319; d) K.O. Klepp, *Z. Naturforsch. b*, **1992**, 47, 411; e) K.O. Klepp, F. Fabian, *Z. Kristallogr. (Suppl. 9)*, **1995**, 189; f) J. Li, H.-Y. Guo, D.M. Proserpio, A. Sironi, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 247; g) Y. Matsushita, M.G. Kanatzidis, *Z. Naturforsch. b*, **1998**, 53, 23.
- [22] G. Dittmar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 453, 68.
- [23] C. Brinkmann, *Dissertation*, TH Darmstadt, **1986**.
- [24] B. Friede, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 282.
- [25] C. Zimmermann, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1963.
- [26] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101st Ed., deGruyter, Berlin, New York, **1995**, 1838f.
- [27] B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 113.
- [28] S. Dehnen, C. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2463.
- [29] H. Kefej, X. Yun, W. Ping, G. Hongyou, *Chin. J. Mater. Res.* **2003**, 401.
- [30] A. Kromm, W. S. Sheldrick, *Acta Crystall.* **2005**, E61, m2234.
- [31] J. Li, Z. Chen, T. J. Emge, T. Yuen, D. M. Proserpio, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 310.
- [32] P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 65.
- [33] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 684.
- [34] P. Böttcher, *J. Less. Comm. Met.* **1980**, 70, 263.
- [35] R.M.H. Banda, J. Cusick, M.L. Scudder, D.C. Craig, I.G. Dance, *Polyhedron* **1989**, 8, 1999; S.E. Lehman Junior, G.L. Schimek, J.M. Cusick, J.W. Kolis, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 260, 173.
- [36] A.Cisar, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 632.
- [37] J. C. Huffman, R. C. Haushalter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 518, 203.

- [38] C. Ardenis, V. Langer, O. Lindqvist, *Acta Cryst.*, **1989**, C 45, 941.
- [39] D. Fenske, G. Baum, H. Wolkers, B. Schreiner, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 518, 203.
- [40] T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, J. C. Galvez-Ruiz, K. Polborn, I. Schwab, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5254.
- [41] J. Liesk, P. Schulz, G. Klar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 435, 98.
- [42] a) C.T. Mortimer, P. W. Sellers, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1965; b) T. McAllister, *J. Cryst. Growth* **1989**, 96, 552; c) J. Connor, G. Grieg, O.P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5695; d) A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed., deGruyter, Berlin, New York, **1995**, 143.
- [43] P.J. Bonasia, J. Arnold, *Chem. Commun.* **1990**, 1299.
- [44] A.S. Foust, *Chem. Commun.* **1979**, 414.
- [45] S.S. Dhingra, R.C. Haushalter, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2376.
- [46] M.K. Brandmayer, Rodolphe Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5147.
- [47] C. Zimmermann, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1553.
- [48] a) B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 291; b) B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 293.
- [49] K. O. Klepp, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 356.
- [50] J. W. Boon, C. H. MacGillary, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1942**, 61, 910.
- [51] J. A. A. Ketelaar, W. H. tVHart, M. Moerel, D. Polder, *Z. Kristallogr.* **1939**, 101, 367.
- [52] T. Endres, M. Melullis, S. Dehnen, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [53] D. Emin, *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 13691.
- [55] G.S.H.G. v. Schnering, K. Peters, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 404, 38
- [56] a) I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 637; b) A. Eichhofer, D. Fenske, H. Pfistner, M. Wunder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1909; c) H. Pfistner, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 575; d) S. Behrens, M. Bettenhausen, A. Eichhofer, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1997**, 36, 2797; e) A. Aharoni, A. Eichhofer, D. Fenske, U. Banin, *Opt. Mater.* **2003**, 24, 43.
- [57] L. Eriksson, S. Frostaeng, J. Grins, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1990**, B46, 736.
- [58] C. Zimmermann, M. Melullis, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4444.

- [59] a) A. Eichhöfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1245; b) A. Eichhöfer, P. Deglmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 349.
- [60] A. Eichhofer, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 762.
- [61] a) B. Krebs, H. Diercks, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 518, 101; b) H.L. Li, A. Laine, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **1999**, 283, 1145; c) N.F. Zheng, X.H. Bu, P.Y. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1138; d) W. Schiwy, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 451.
- [62] O. Palchik, R. G. Iyer, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5052.
- [63] O. Palchik, R. G. Iyer, C. G. Canlas, D. P. Weliky, M. G. Kanatzidis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2237.
- [64] J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, England **1978**, 182,
- [65] C. Zimmermann, C.E. Anson, F. Weigend, R. Clérac, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5686.
- [66] L. Eriksson, S. Frostäng, J. Grins, *Acta Cryst.* **1990**, B46, 736.
- [67] a) T. Bernert, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1711; b) T. Bernert, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 968; c) T. Bernert, M. Zabel, A. Pfitzner, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 849; d) T. Bernert, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1213.
- [68] E. Ruzin, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 749.
- [69] N. Ding, D.-Y. Chung, M.G. Kanatzidis, *Chem. Commun.* **2004**, 1170.
- [70] M. Wu, W. Su, N. Jasutkar, X. Huang, J. Li, *Materials Research Bulletin* **2005**, 40, 21.
- [71] a) P.N. Trikalitis, T. Bakas, V. Papaefthymiou, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4558; b) P.N. Trikalitis, K.K. Rangan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2604; c) G. D. Albertelli II, J. A. Cowen, C. N. Hoff, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B*, **1997**, 55, 11056.
- [72] A.Kromm, W.S.Sheldrick, *Acta Cryst.* **2006**. E62, m2767.
- [73] J.Zhou, G.Bian, J.Dai, Y.Zhang, A.Tang, Q.Zhu, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1541.
- [74] C. K. Jorgensen, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, 3, 313.
- [75] E. Ruzin, A. Fuchs, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2006**, 4796.
- [76] S.D.Korlmann, A. E. Riley, B.L.Kirsch, B. S.Man and S.H.Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12516.
- [77] F. Lips, E. Ruzin, S. Dehnen, *in Vorbereitung*.
- [78] N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5299.

- [79] Jameson, C. J. *Multinuclear NMR*; Mason, J., Ed.; Plenum Press: New York, **1987**; 89
- [80] Pople, J. A.; Santry, D. P. *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 1.
- [81] Ramsey, N. F. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 303.
- [82] R. C. Burns, L. A. Devereux, P. Granger, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2615.
- [83] McFarlane D. S. Rycroft I, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, **1973**, 2162.
- [84] M. Melullis, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2159.
- [85] Silke Behrens, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), **1997**.
- [86] M. Podgórny, J. Oleszkiewicz, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1983**, *16*, 2547.
- [87] E. Ruzin, A. Kracke, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1018.
- [88] a) C. T. Mortimer, P. W. Sellers, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1965; b) T. McAllister, *J. Cryst. Growth* **1989**, *96*, 552; c) J. Connor, G. Grieg, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5695; d) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed., deGruyter, Berlin, New York, **1995**, 143.
- [89] P. Debye, *Annalen der Physik (Berlin, Germany)* **1914**, *43*, 49ff.
- [90] I. Waller, *Annalen der Physik (Berlin, Germany)* 1927, *83*, 153ff.

7.4 Lebenslauf

Name: Eugen Ruzin
Geburtsdatum: 18.06.1976
Geburtsort: Odessa
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schulbildung

09.1982 – 06.1989 Gesamtschule in Odessa
09.1989 – 06.1993 Richelieu - Lyzeum Odessa, Abschluss: Hochschulreife

Hochschulausbildung

09.1993 – 06.1995 Studium an der Staatlichen Universität Odessa, Fachrichtung Chemie
10.1997 – 07.2003 Studium an der Universität Regensburg, Fachrichtung Chemie -
Diplom. Abschluss: Verleihung des akademischen Grades Diplom-
Chemiker (Univ.)
08.2002 – 07.2003 Anfertigung der Diplomarbeit "Reduktion organischer Schadstoffe in
Grundwässern mit aquatischen Fe(0)-Kolloiden" am Institut für
Technische Chemie – Bereich Wasser- und Geotechnologie des
Forschungszentrums Karlsruhe und am Institut für Wasserbau der
Universität Stuttgart unter Anleitung von Prof. Dr. Rainer Köster
09.2003 – 02.2006 Anfertigung der Dissertation am Institut für anorganischer Chemie der
Universität Karlsruhe unter Anleitung von Frau Prof. Dr. S. Dehnen
03.2006 – 10.2007 Anfertigung der Dissertation am Fachbereich Chemie der Phillips -
Universität Marburg unter Anleitung von Frau Prof. Dr. S. Dehnen
02.2007 – 04.2007 Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. P. Feng
an der University of California in Riverside (USA)

Berufliche Tätigkeit

07.2002 – 07.2003 Hilfwissenschaftler am Institut für Technische Chemie – Bereich
Wasser- und Geotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe
09.2003 – 02.2006 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe; Assistententätigkeit im Anorganisch-
Chemischen Grundpraktikum für Biologen
seit 03.2006 Wissenschaftlicher Angestellter am Fachbereich Chemie der Phillips -
Universität Marburg; Assistententätigkeit im Anorganisch-Chemischen
Grundpraktikum für Chemiker

7.5 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

7.5.1 Publikationsliste

1. E. Ruzin, S. Dehnen

Influence of the Counterions on the Structures of Ternary Zn/Sn/Se Anions: Synthesis and Properties of $[\text{Rb}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{17}][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})_2(\text{SnSe}_4)_4]$ and $[\text{Ba}_5(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Zn}_5\text{Sn}(\mu_3\text{-Se})_4(\text{SnSe}_4)_4]$
Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 749–755 (Titelbild).

2. E. Ruzin, A. Kracke, S. Dehnen

Efficient Synthesis of Single Crystalline $[\text{SnTe}_4]^{4-}$ Salts
Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 1018–1026.

3. E. Ruzin, S. Dehnen

Fine-Tuning of Opto-Electronic Properties: Heterobimetallic Telluride Salts $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]$ (M = Mn, Zn, Cd, Hg)
Chem. Commun. **2006**, 4796–4798 (Titelbild).

4. E. Ruzin, C. Zimmermann, P. Hillebrecht, S. Dehnen

Syntheses and Structures of Solvated Tetrasodiumtetrachalcogenostannates $[\text{Na}_4(en)_4][\text{SnE}_4]$ (en = 1,2-diaminoethane; E = Te, Se), and their Reactions Toward Further Ternary or Quaternary Chalcogenometallates $[\text{Mn}(en)_3]_2[\text{Sn}_2\text{Te}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or $[\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{34}][\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]$
Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, 633, 820–829.

5. E. Ruzin, W. Massa, S. Dehnen

Reacting $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}][\text{SnTe}_4]$ with PPh_4^+ or AsPh_4^+ : Formation of a Highly Air-Stable Tellurostannate Salt, a Tellurolate with One-Coordinate Te Atoms, and a Polytelluride Salt with $\frac{1}{\infty}[\text{Te}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ Chains
Eur. J. Inorg. Chem. **2007**, 4429–4433.

6. E. Ruzin, E. Zent, E. Matern, S. Dehnen

NMR-Investigations of binary and ternary chalcogenidometallates and their applications as synthons toward quaternary cluster complexes
in Vorbereitung

7. F. Lips, E. Ruzin, S. Dehnen

"Molecular and Electronic Structure of Multinary Chalcogenometallate Compounds"
in Vorbereitung

8. E. Ruzin, P. Feng, S. Dehnen

Synthesis of Transition Metal Telluridostannate $[\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Sn}_2\text{Te}_6)]$ and Selenidogermanate $\{\text{Mn}(\text{tepa})\}_2(\mu_2\text{-Ge}_2\text{Se}_6)$ Complexes
in Vorbereitung

7.5.2 Konferenzbeiträge

1. Posterbeitrag bei der internationalen Konferenz des Graduiertenkollegs "New Materials at the Interface of Biology, Chemistry and Physics" in Saarbrücken, November 2004
2. Posterbeitrag bei der Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Düsseldorf, September 2005
3. Vortrag im Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe im Dezember 2005
4. Vortrag beim "Wissenschaftlichem Kolloquium von Arbeitsgruppen für anorganischen Chemie" in Hirschegg (Österreich), September 2006
5. Posterpräsentation bei der 13. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie in Aachen, September 2006
6. Vortrag im Rahmen des Doktorandenseminars am Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Januar 2007
7. Vortrag an der University of California in Riverside (USA), März 2007

7.6 Danksagung

Frau Prof. Dr. S. Dehnen danke ich für die interessante Themenstellung, jederzeitige Diskussionsbereitschaft und die großzügige Unterstützung während meiner Promotion.

Herrn Prof. Dr. J. Sundermeyer danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Herrn Dr. Eberhard Matern, Herrn Dr. Christian Zimmermann, Felicitas Lips, Stephan Barth und Eldar Zent gilt mein Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Vertiefern Eldar Zent, Pierre Hillebrecht, Eduard Oplesch, Jan Kemmer, Boris Hirsch, Andreas Kracke und Christian Zurmühl danke ich für tolle Zusammenarbeit im Labor.

Herrn Markus Klein und Jörg Peilstöcker danke ich für die Anfertigung und Reparatur der Glasapparaturen und -geräte.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Werner Massa, Herrn Dr. Klaus Harms und Frau Gertraud Geiseler für großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und Hilfe bei Strukturlösungen.

Dank schulde ich weiterhin Herrn Dr. Eberhard Matern für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling danke ich für die Durchführung der Leitfähigkeitsuntersuchungen.

Herrn Dr. Rodolphe Clérac danke ich für die Durchführung der magnetischen Untersuchungen.

Besonderer Dank gilt weiterhin Frau Prof. Dr. P. Feng für die zweimonatige Aufnahme in Ihrer Arbeitsgruppe in Riverside (USA).

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung.