

metall-Einheit zum Fe_4S_4 -Kern zu. Diese Zuordnung ist mit der Beobachtung konsistent, daß Lösungen des trianionischen Clusters, der durch Einelektronen-Reduktion aus **1a** mit Cobaltothen entsteht, zu höherer Energie verschobene IT-Banden (466 nm, $\varepsilon = 14\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aufweisen.

Um weitere Aussagen zur elektronischen Natur der Cluster zu erhalten, wurden mit **1a** magnetische Messungen durchgeführt (Squid-Magnetometer). Abbildung 3 zeigt das überraschende

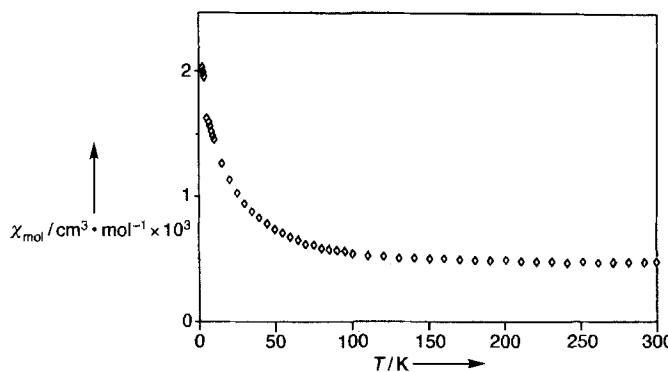


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **1a**.

Ergebnis. Bei sehr tiefen Temperaturen deutet der Anstieg der Suszeptibilität auf die Gegenwart einer paramagnetischen Verunreinigung hin, was auch bei allen Vergleichssubstanzen^[5, 10] beobachtet wurde. Zwischen 120 und 300 K jedoch ist χ_{mol} nahezu temperaturunabhängig, was unseres Wissens bisher für kein anderes $\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_4$ -Derivat zutrifft, weder in synthetischem noch in biologischem Material. Der verbleibende temperaturunabhängige Paramagnetismus (*temperature independent paramagnetism, TIP*) von ca. $480 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ liegt im für $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ - und $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ -Ionen beobachteten Bereich^[5, 10]. Wenn man den TIP als Korrekturterm verwendet, wie es bei den Vergleichssubstanzen getan wurde, dann ist der Cluster **1a** im wesentlichen diamagnetisch und mit ihm wahrscheinlich auch **1b**, **2a** und **2b**. Für die Beschreibung der Bindung und der Spin-Spin-Wechselwirkung in den $\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_4$ -Einheiten^[9, 11] bedeutet dies, daß eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den Eisenatomen mit *J*-Werten deutlich größer als -300 cm^{-1} vorliegt. Mithin ist der Energieabstand zwischen dem S'=0-Grundzustand und der Folge angeregter Zustände so groß, daß letztere bei Raumtemperatur nicht zugänglich sind.

In Übereinstimmung mit dieser Beschreibung ist **1a** ESR-inaktiv. Das Mößbauer-Spektrum, aufgenommen bei 4.2 K, zeigt ein sehr gut aufgelöstes Dublett mit $\delta = 0.333(8) \text{ mm s}^{-1}$ relativ zu Eisenmetall und $\Delta E^Q = 1.06(1) \text{ mm s}^{-1}$. Diese Werte weisen auf einen delokalisierten elektronischen Zustand des Clusters mit chemisch äquivalenten Eisenatomen im Oxidationszustand +2.5 hin, und die Daten der Mößbauer-Spektren von **1a** ähneln denen anderer $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_4]^{2-}$ -Verbindungen sehr^[5, 10, 12].

Während die elektronischen Eigenschaften der neuen Fe_4S_4 -Derivate generell denen bekannter Verbindungen ähneln, werfen die starke antiferromagnetische Kopplung und die Intervallanz-Transfer-Eigenschaften neue Fragen auf. Es sollte quantifiziert werden, inwieweit die Elektronentransfer-Eigenschaften der M-CN-Fe-Einheiten in **1** und **2** sich nutzen lassen, und es sollte sich lohnen, der Frage nachzugehen, ob die von den „Cyanometall-Liganden“ verursachte große energetische Separation zwischen dem magnetischen Grundzustand und den an-

geregten Zuständen sich in Beziehung setzen läßt zu der Bevorzugung des Low-spin-Zustandes, die von den Cyanoliganden in normalen Komplexen bewirkt wird.

Eingegangen am 15. November 1995 [Z 8554]

Stichworte: Eisen-Schwefel-Cluster · Elektronentransfer · Komplexe mit Cyanoliganden · magnetische Eigenschaften

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1995, Kap. 7; S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1994, Kap. 9.
- [2] Neuere Übersichten siehe: R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.* 1990, 38, 1–74; R. H. Holm, *Adv. Inorg. Chem.* 1992, 38, 1–71.
- [3] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 1994, 472, C5–C7; *Angew. Chem.* 1994, 106, 2166–2167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2090–2091.
- [4] B. Oswald, A. K. Powell, F. Rashwan, J. Heinze, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 1990, 123, 243–250; N. Zhu, P. Hauser, J. Heinze, H. Vahrenkamp, *J. Cluster Sci.* 1995, 6, 147–162.
- [5] G. B. Wong, M. A. Bobrik, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 578–584; M. G. Kanatzidis, W. R. Dunham, W. R. Hagen, D. Coucouvanis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 356–358.
- [6] Kristalldaten für **1a**: Raumgruppe $C2/c$, $a = 27.743(6)$, $b = 16.906(3)$, $c = 19.169(4) \text{ \AA}$, $\beta = 92.75(3)^\circ$, 4996 Reflexe, 532 Parameter, $R = 0.048$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404693 angefordert werden.
- [7] Die Möglichkeit einer CN-Inversion, d.h. des Vorliegens von Fe-CN-W-Verknüpfungen in **1a**, kann nicht ausgeschlossen werden. Wir haben solche Inversionen zuvor beobachtet, und C und N können röntgenographisch nicht unterschieden werden.
- [8] P. V. DePamphilis, B. A. Averill, T. Herskovitz, L. J. Que, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4159–4167.
- [9] A. Aizman, D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3269–3279.
- [10] E. J. Laskowski, R. B. Frankel, W. O. Gillum, G. C. Papethymou, J. Renaud, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 5322–5337.
- [11] G. C. Papethymou, E. J. Laskowski, S. Frot-Pessoa, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1723–1728.
- [12] M. G. Kanatzidis, N. C. Baenzinger, D. Coucouvanis, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4500–4511.

Aus Tetrathiowolframat und Silber(I) gebildete polymere Heterometall-Clusterverbindungen: Synthese und Kristallstruktur von $\{\text{AgWS}_4\}_n [\text{NH}_4]_n$ und $\{\text{W}_4\text{Ag}_5\text{S}_{16}\}_n \cdot [\text{M}(\text{DMF})_8]_n$ ($\text{M} = \text{Nd}$ und La)**

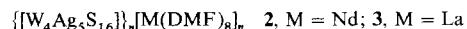
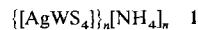
Qun Huang, Xiantao Wu*, Quanming Wang, Tianlu Sheng und Jiaxi Lu

Polymere Übergangsmetallchalkogenide haben viel Aufmerksamkeit erregt, weil sie eine ganze Reihe nutzbringender Eigenschaften haben, die auf ihre niedrigdimensionalen Strukturen zurückzuführen sind^[1]. Die Tetrathiometallate MS_4^{2-} ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) fanden als vielseitige Synthesebausteine eine ausgedehnte Verwendung bei der Herstellung einer Reihe von Übergangsmetallsulfiden, einschließlich einiger polymerer Strukturen^[2]. Seit Müller et al. 1985 den ersten polymeren

[*] Prof. X.-t. Wu, Q. Huang, Q.-m. Wang, T.-l. Sheng, J.-x. Lu
State Key Laboratory of Structural Chemistry
Fujian Institute of Research on Structure of Matter
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002 (China)
Telefax: Int. + 591/3714946

[**] Diese Arbeit wurde von dem State Key Laboratory of Structural Chemistry, dem Fujian Institute of Research on Structure of Matter, der Chinese Academy of Sciences, den National Science Foundations of China und den Provincial Science Foundations of Fujian gefördert.

M-Ag-S-Komplex ($\text{PPh}_3\text{AgMoS}_4$) durch Resonanz-Raman-Spektroskopie nachgewiesen haben^[3], wurde nur noch ein einziges Mal über ein derartiges Polymer berichtet^[4]. Vor kurzem erhielten wir einige polymere W-Ag-S-Clusterverbindungen aus dem Ammoniumtetrathio wolframat/Silbernitrat-System, so z.B. $\{\text{AgWS}_4\}_n[\text{H}_3\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n^{[5]}$ (doppelkettig), das eine neuartige polymere Struktur mit Clusteranionen-Doppelketten und einer über Wasserstoffbrücken verbundene kettenförmige Kationen-Überstruktur hat; Ag^+ und WS_4^{2-} können sich also auf unterschiedliche Art zu polymeren Komplexen mit unterschiedlichen Strukturen selbst organisieren. Wir beschreiben nun die Synthese und Struktur der polymeren Clusterverbindungen **1–3** (DMF = *N,N*-Dimethyl-



formamid); bei **2** und **3** wurden Neodym(III)- und Lanthan(III)-Kationen in das eindimensionale, polymere W-Ag-S-Anion eingebaut. Lanthanoidkomplexe haben viele nützliche Eigenschaften und deshalb eine Vielzahl von Anwendungen gefunden^[6], beispielsweise als Katalysatoren und Leuchtmaterialien. Vor kurzem wurde von Lehn beschrieben, daß Europium(III)- und Terbium(III)-Cryptate besonders effizient Lichtenergie umwandeln können^[7]. Der Einbau solcher Lanthanoidkomplexe in niedrigdimensionale Metallsulfide wird möglicherweise zu Materialien mit interessanten Eigenschaften führen.

Die Synthesen wurden sämtlich bei Raumtemperatur an Luft durchgeführt^[8]. Komplex **1** wurde durch Reaktion von Ammoniumtetrathio wolframat, Silbernitrat und D,L-Valin (1:1:1) in DMF und H_2O erhalten. Komplex **2** ging dagegen aus der Reaktion von Ammoniumtetrathio wolframat, Silbernitrat, Neodymnitrat und *p*-Nitroanilin (2:4:1:2) in DMF und CH_3CN hervor; Komplex **3** wurde ähnlich wie Komplex **2** synthetisiert, wobei Lanthannitrat anstelle von Neodymnitrat verwendet wurde. Diese drei polymeren Komplexe wurden sämtlich durch Selbstorganisation gebildet; dies ist ein vielversprechender Weg zu molekularen Materialien mit neuartigen Eigenschaften im Festkörper^[9]. Möglicherweise verhindert die Zugabe der Aminosäure bei der Synthese von **1** die Bildung eines dunklen AgS-Niederschlags und unterstützt die Polymerisation von W-Ag-S. Die zuvor beschriebenen Synthesen lassen darauf schließen, daß in diesem Reaktionssystem die Valenz des Kations die Struktur von W-Ag-S-Polymeren beeinflussen kann; beispielsweise induzierten bei der Synthese von **2** und **3** die dreiwertigen Kationen Nd^{III} und La^{III} die Bildung von $[(\text{W}_4\text{Ag}_5\text{S}_{16})^3]_n$ mit dreiwertigen Clusteranion-Fragmenten, die als cyclische Einheiten vorliegen. Es kann erwartet werden, daß auch zwei- und vierwertige Kationen die Bildung neuer Strukturen von W-Ag-S-Polymeren induzieren können.

Die Komplexe **1** und **2** wurden durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[10, 11]. Sie kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ bzw. in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die geradkettige Struktur des Anions von **1** ähnelt der in Lit. [4] beschriebenen, daher gehen wir nur auf die Struktur von **2** genauer ein. Es zeigt sich allerdings, daß die W-Ag-Bindungslänge bei **1** mit 2.948(1) Å wesentlich kürzer ist als die Werte, die bei anderen vor kurzem beschriebenen W-Ag-S-Komplexen gefunden wurden, z.B. 2.948(1) Å bei $\{\text{AgWS}_4\}_n[\text{MePyH}]_n^{[4]}$ (Py = Pyridin), 2.971(2) Å bei $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}_2\text{WS}_4 \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2]^{[12]}$ und 2.997(2) Å bei $[(\text{PPh}_3)_4\text{Ag}_4\text{W}_2\text{S}_8]^{[13]}$; dies läßt darauf schließen, daß in diesem linearen, kettenförmigen Polymer eine $\text{Ag} \rightarrow \text{WS}_4$ -Elektronendelokalisierung und eine wesentlich stärkere durchgehende Me-

tall-Metall-Wechselwirkung vorliegt^[3]. Die ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus dem Anion von **2** ist in Abbildung 1 gezeigt. Dieses eindimensionale polymere Anion ist entlang der kristallographischen *c*-Achse orientiert und kann als achtkernigen cyclischen Clusterfragmenten $[\text{W}_4\text{Ag}_4\text{S}_{16}]^{4-}$ bestehend aufgefaßt werden, die über Ag^+ -Ionen verknüpft sind.

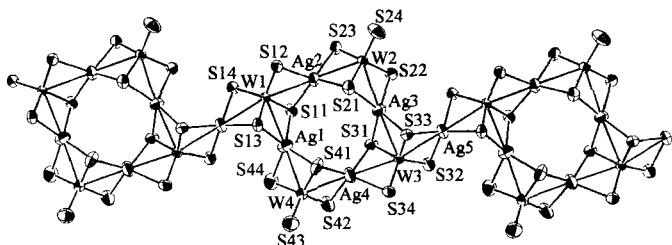


Abb. 1. ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur der eindimensionalen, polymeren Clusterverbindung **2** (Ellipsoide für 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W-Ag (Mittelwert) 2.964(3), W-S, (Mittelwert) 2.128(11), W-(μ_2 -S) (Mittelwert) 2.190(9), W-(μ_3 -S) (Mittelwert) 2.248(9), Ag-S (Mittelwert) 2.542(10), S-W-S (Mittelwert) 109.4(4), S-Ag-S (Mittelwert) 109.8(3), W-S-Ag (Mittelwert) 76.6(3), Ag-S-Ag (Mittelwert) 104.7(2), W-Ag-W (Mittelwert) 173.1(1), Ag1-W1-Ag2 88.12(9), Ag1-W1-Ag5a 80.0(1), Ag2-W1-Ag5a 168.0(1), Ag2-W2-Ag3 87.39(9), Ag3-W3-Ag4 86.59(9), Ag3-W3-Ag5 80.53(9), Ag4-W3-Ag5 166.7(2), Ag1-W4-Ag4 88.6(1).

Innerhalb eines $[\text{W}_4\text{Ag}_4\text{S}_{16}]^{4-}$ -Fragments sind die W-Atome annähernd quadratisch angeordnet; die Ag-Atome liegen fast auf den Kanten des von den W-Atomen aufgespannten Quadrats. Die Metallzentren sind verzerrt tetraedrisch angeordnet; die S-W-S-Winkel liegen zwischen 106.4(4) und 113.6(5) $^\circ$ und die S-Ag-S-Winkel zwischen 91.2(4) und 127.7(3) $^\circ$. Da in dem Anion drei Arten von Schwefelatomen vorkommen, nämlich terminale Schwefelatome, μ_2 -S-Atome und μ_3 -S-Atome, liegen die W-S-Bindungslängen im Bereich von 2.123 bis 2.268 Å. Die mittleren W-S₁-, W-(μ_2 -S)- und W-(μ_3 -S)-Längen sind 2.128, 2.190 bzw. 2.248 Å. Zum Vergleich: Bei diskreten WS_4^{2-} -Ionen^[2a] beträgt der W-S₁-Abstand 2.177 Å, während bei $[\text{WS}_4\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_3\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}]$ die W-S₁-, W-(μ_2 -S)- und W-(μ_3 -S)-Abstände 2.144(3), 2.217(2) bzw. 2.242(3) Å betragen^[14]. Der mittlere W-Ag-Abstand in Komplex **2** ist mit 2.964 Å kürzer als bei $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ag}_2\text{WS}_4 \cdot 0.8\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (2.971 Å)^[12] und bei $[\text{WS}_4\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_3\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}]$ (3.080 Å)^[14], jedoch wesentlich länger als in Komplex **1** (2.928 Å).

Jedes Nd^{III}-Ion ist von acht DMF-Molekülen umgeben; die mittlere Nd-O-Bindungslänge beträgt 2.43 Å. Diese einfachen Komplex-Ionen der Formel $[\text{Nd}(\text{DMF})_8]^{3+}$, die als größere dreiwertige Kationen fungieren, kristallisierten mit den eindimensionalen Cluster-Anionen $[(\text{W}_4\text{Ag}_5\text{S}_{16})^3]_n$ aus der Lösung aus. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Packung entlang der

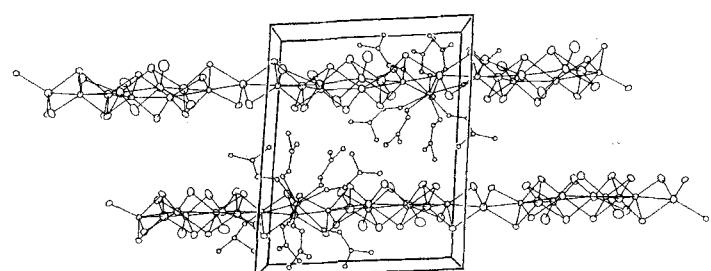


Abb. 2. Packungsdiagramm von **2** (Blickrichtung entlang der *b*-Achse).

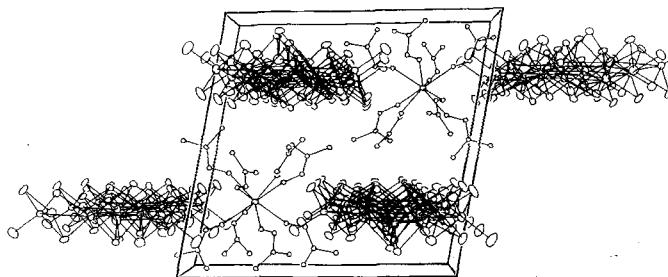


Abb. 3. Packungsdiagramm von 2 (Blickrichtung entlang der *c*-Achse).

b- bzw. *c*-Achse. Wie Abbildung 3 zeigt, liegen die $[Nd(DMF)_8]^{3+}$ -Ionen, die voneinander und von den Clusteranionen deutlich getrennt sind, zwischen den Clusteranionenketten und sind linear entlang dieser Ketten angeordnet. Der Abstand zwischen benachbarten Nd-Atomen entlang dieser Ketten (d.h. entlang der kristallographischen *c*-Achse) ist 12.608 Å.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $AgNO_3$ (0.17 g, 1 mmol) und DL-Valin (0.12 g, 1 mmol) in 3 mL H_2O wurde eine Lösung von $(NH_4)_2WS_4$ (0.35 g, 1 mmol) in 5 mL DMF gegeben. Der dunkle Niederschlag wurde abfiltriert; Überschichten des orangefarbenen Filtrats mit *n*-Pentan und Methanol ergab 0.17 g orangefarbene Kristalle.

2: Eine Lösung von $AgNO_3$ (0.68 g, 4 mmol), $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.44 g, 1 mmol) und *p*-Nitroanilin (0.28 g, 2 mmol) in 15 mL CH_3CN wurde zu einer Lösung von $(NH_4)_2WS_4$ (0.70 g, 2 mmol) in 5 mL DMF gegeben. Der dunkle Niederschlag wurde abfiltriert; eintägiges Stehenlassen des roten Filtrats an Luft ergab 0.30 g rote Kristalle.

3: Es wurde nach einer ähnlichen Vorschrift wie bei der Synthese von 2 gearbeitet; statt $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ wurde $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ verwendet. Eintägiges Stehenlassen des roten Filtrats an Luft ergab 0.30 g rote Kristalle. Alle drei oben beschriebenen Komplexe lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen [8].

Eingegangen am 18. Oktober 1995 [Z 8484]

Stichworte: Chalkogenide · Cluster · Lanthanoidverbindungen · Silberverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] a) D. W. Murphy, P. A. Christian, *Science* **1979**, *205*, 651; b) M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12*, 41; c) R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, T. R. Halbert, H. W. Pan, E. I. Stiefel, *J. Catal.* **1984**, *86*, 226.
- [2] a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 934; b) C. E. Holloway, M. Melnik, *Rev. Inorg. Chem.* **1993**, *13*, 233; c) X.-T. Wu, P.-C. Chen, S.-W. Du, N.-Y. Zhu, J.-X. Lu, *J. Clust. Sci.* **1994**, *5*(2), 265.

- [3] a) A. Müller, W. Jaegermann, W. Hellmann, *J. Mol. Struct.* **1983**, *100*, 559; b) A. Müller, W. Hellmann, *Spectrochim. Acta A* **1985**, *41*, 359.
- [4] J.-P. Lang, J.-G. Li, S. Bao, X.-Q. Xin, *Polyhedron* **1993**, *12*, 801.
- [5] Q. Huang, X.-T. Wu, T.-L. Sheng, Q.-M. Wang, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4931.
- [6] a) M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 52; b) J.-C. G. Bünzli in *Lanthanide Probes in Life* (Hrsg.: J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [7] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [8] 1 ist löslich in DMF, 2 und 3 dagegen sind in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Elementaranalyse für 1: Gef.: W 41.36, S 29.06, N 3.38. Ber.: W 41.97, S 29.28, N 3.20. Elementaranalyse für 2: Gef.: C 11.89, H 2.19, N 4.68. Ber.: C 11.45, H 2.24, N 4.45. Elementaranalyse für 3: Gef.: C 11.78, H 2.18, N 4.59. Ber.: C 11.48, H 2.25, N 4.46. IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = W - (\mu_{\text{S}} - \mu_{\text{S}})$: 439.7 für 1; 1647.1, 677.0, 495.7, 472.5, 461.0, 455.2, 441.7, 426.2 und 412.7 für 2; 1647.1, 675.1, 495.7, 472.5, 461.0, 455.2, 441.7, 426.2 und 412.7 für 3.
- [9] S. D. Christin, S. Subramanian, L. K. Thompson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2563.
- [10] Kristalldaten für 1: $WS_4Ag \cdot NH_4$, $M = 438.01$, tetragonal. Kristallgröße: $0.30 \times 0.20 \times 0.10$ mm; Raumgruppe $I\bar{4}$, $a = 7.994(2)$ Å, $c = 5.855(2)$ Å, $V = 373.9(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.89 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 19.27 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensitätsdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer gesammelt. Von den 367 unabhängigen Reflexen wurden 341 absorptionskorrigierte Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ für die Strukturlösung mit dem MolEN-Programm verwendet [15]. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Struktur und die der enantiomorphen Form wurden jeweils nach Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert; die absolute Konfiguration wurde bei derjenigen Form zugeordnet, die den besseren der beiden Sätze von Gütekoeffizienten aufwies (R , R' und GOF). Es wurde nicht versucht, Wasserstoffatome zu lokalisieren. Der letzte Cyclus der Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung konvergierte bei $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.045$ und $R' = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.055$ [16].
- [11] Kristalldaten für 2: $W_4Ag_8S_{16} \cdot C_{24}H_{56}N_8O_8Nd$, $M = 2516.78$, triclin. Kristallgröße: $0.35 \times 0.20 \times 0.17$ mm; Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 16.104(9)$, $b = 16.328(4)$, $c = 12.608(2)$ Å, $\alpha = 94.23(2)$, $\beta = 94.47(3)$, $\gamma = 100.19(3)$, $V = 3240(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.58 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 100.1 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensitätsdaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer gesammelt. Von den 11 396 unabhängigen Reflexen wurden 4106 absorptionskorrigierte Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ für die Strukturlösung mit dem MolEN-Programm verwendet [15]. Die Metall- und die Schwefelatome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde nicht versucht, Wasserstoffatome zu lokalisieren. Der letzte Cyclus der Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung konvergierte bei $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.056$ und $R' = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.063$. Die ersten fünf Restpeaks in der letzten Differenz-Fourier-Synthese sind auf Reihenabbrucheffekte von Schweratomen [16].
- [12] A. Müller, H. Böggel, E. Koniger-Ahlborn, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1698.
- [13] A. Müller, H. Böggel, E. Koniger-Ahlborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 739.
- [14] S.-W. Du, N.-Y. Zhu, P.-C. Chen, X.-T. Wu, *J. Mol. Struct.* **1993**, *291*, 167.
- [15] MolEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, 1990.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59267 angefordert werden.