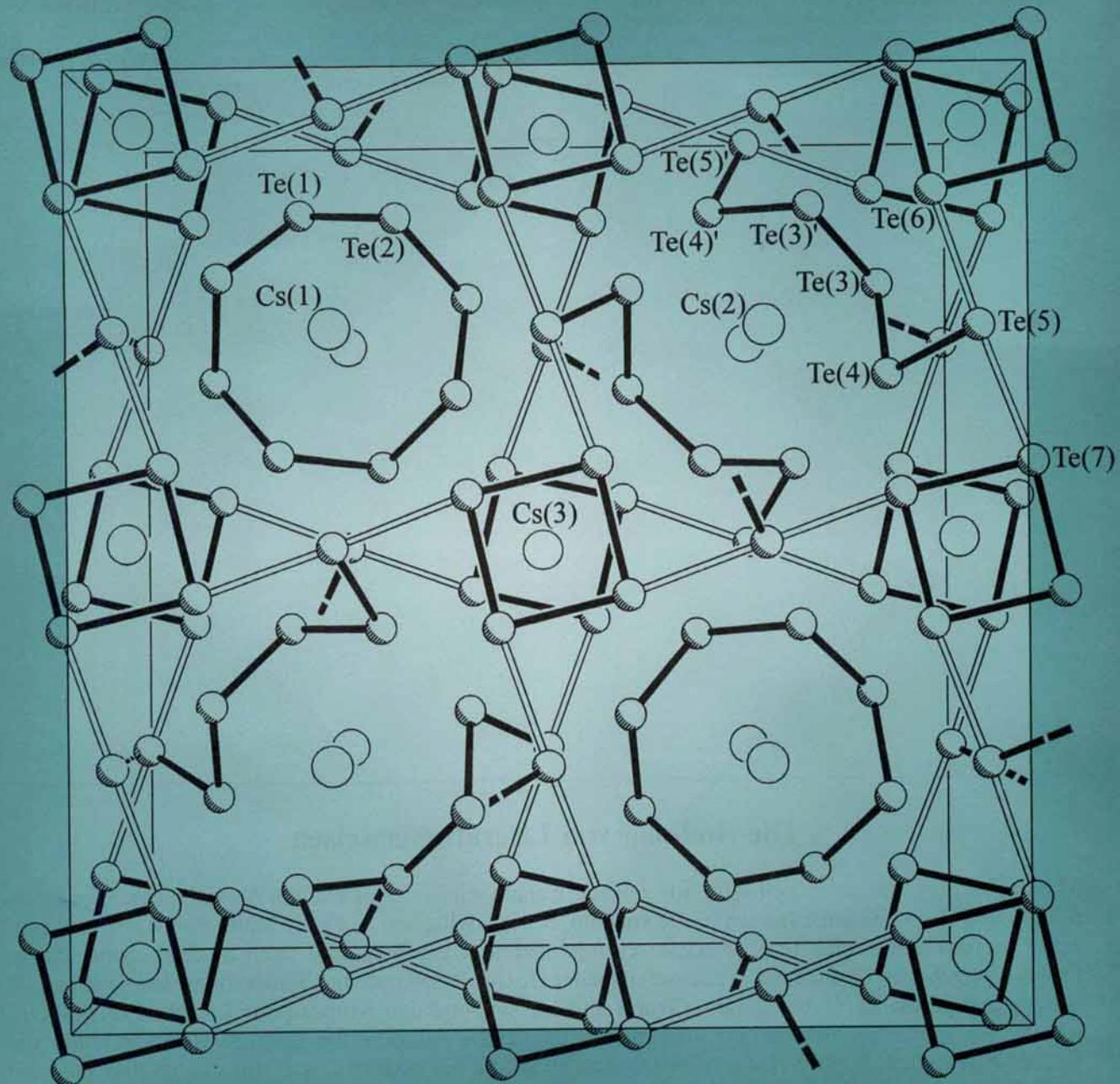


Unter methanolothermalen Bedingungen  
(überhitztes Methanol, 180°C) wurde die  
metastabile Phase  $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$  erhalten.



Neben  $\text{Te}_8$ -Kronenmolekülen liegen hier im Kristall eine unvollständige  $^2[\text{Te}_6^{2-}]$ -Schicht sowie – unter Vernachlässigung sekundärer Te-Te-Wechselwirkungen (nicht ausgefüllt dargestellte Bindungen) – zwei weitere neuartige Strukturelemente vor:  $\text{Te}_6^{2-}$ -Ketten und ungeladene  $\text{Te}_4$ -Quadrat.

# Solvatothermale Synthese von Chalkogenidometallaten

William S. Sheldrick\* und Michael Wachhold

Die in den letzten Jahren stark vorangetriebene Entwicklung von solvatothermalen Methoden im mittleren Temperaturbereich (100–600 °C) war vor allem durch das aufkommende Interesse motiviert, Festkörper mit offenen Gerüststrukturen zu entwerfen. Eine sehr vielversprechendes Anwendungsgebiet in dieser Hinsicht ist die Herstellung von nanoporösen Chalkogenidometallaten. Eine Kombination der Ionenaustausch- und Katalysatoreigenschaften von zeolithartigen Verbindungen mit den bedeutenden optoelektronischen Eigenschaften von Chalkogeniden der Übergangsmetalle sowie der Elemente der Gruppen 13–16 kann auf diese Weise zur Synthese von neuartigen, multifunktionalen Materialien führen. Werden stark polarisierende Lösungsmittel wie Wasser, Methanol und einige Amine auf

110–200 °C erhitzt, so kann dies häufig zu vorteilhaften Reaktionsbedingungen führen. Einerseits werden Eigenschaften wie die Löslichkeit und die Diffusion der Ausgangsverbindungen sowie das nachfolgende Kristallwachstum begünstigt, andererseits sind die Bedingungen aber immer noch so mild, daß molekulare Bausteine wie Ketten oder Ringe nicht zerstört werden und polymere Anionenstrukturen bilden können. Synthesen bei 100–600 °C führen erwartungsgemäß oft zu metastabilen Festkörperphasen oder solchen, die zwar thermodynamisch stabil sind, sich bei höheren Temperaturen aber zersetzen. Die Dimensionalität der Anionenstruktur sowie die Porengröße innerhalb eines Netzes können entscheidend durch die Wahl eines strukturdirezierenden Alkalimetall- oder Alkylammonium-Kations beein-

flußt werden. Methanolthermale Bedingungen haben sich im Hinblick auf die Synthese neuer Selenido- und Telluridometallate als besonders geeignet erwiesen. So konnte unter anderem eine neue Klasse von tellurreichen Alkalimetalltelluriden mit Mitgliedern wie  $\text{RbTe}_6$  und  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  zugänglich gemacht werden. Dieser Artikel liefert einen umfassenden Überblick über die jüngsten Anwendungen solvatothermaler Methoden zur Synthese von Chalkogenidometallaten der schwereren Hauptgruppenelemente der Gruppen 14–16 sowie von Übergangsmetallchalkogeniden.

**Stichworte:** Chalkogene · Methanol · Nanostrukturen · Polychalkogenide · Solvatothermale Reaktionen

## 1. Einleitung

Um eine adäquate Diffusion von Atomen oder Ionen zum Ort der Produktbildung zu ermöglichen, liegen die Reaktionstemperaturen bei Fest-Fest-Reaktionen in der Regel bei 600 °C oder höher. Unter diesen experimentellen Bedingungen werden im allgemeinen Phasen erhalten, die thermodynamisch stabil sind und in ihrem Aufbau einfache Kristallgitterstrukturen hoher Dichte und Symmetrie aufweisen. Eine Diffusionskontrolle durch hohe Reaktionstemperaturen hat somit oft zur Folge, daß die Variationsbreite der strukturbildenden Bausteine stark eingeschränkt ist. In vielen Fällen sind diese Einheiten nur die beteiligten Atome selbst.

Im Unterschied zu den Ergebnissen solcher klassischen Hochtemperatur-Synthesemethoden lassen sich die Produkte in der Molekülchemie wegen der maßgeblichen Unterschiede in den

Reaktionsbedingungen in hohem Maße voraussagen. Zunächst liegt hier ein geeignetes Lösungsmittel vor, so daß die Ausgangskomponenten ausreichend vermengt werden, wodurch die obige Diffusionskontrolle weitgehend entfällt. Des Weiteren wird bei relativ niedrigen Temperaturen gearbeitet, so daß nur eine oder wenige funktionelle Gruppen innerhalb eines gegebenen Moleküls am Reaktionsgeschehen beteiligt sind, d. h. die große Mehrzahl der vorliegenden chemischen Bindungen bleibt intakt. Durch das verstärkte technologische Interesse an neuen Festkörpermaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften haben Synthesen bei mittleren Temperaturen (100–600 °C) gerade in den letzten Jahren neue Impulse erfahren. Hierzu gehören vor allem Salzschmelzen und solvatothermale Techniken,<sup>[1]</sup> Methoden, die ein Auflösen von anorganischen Ausgangskomponenten wie Metallen, Chalkogeniden oder Silicaten voraussetzen. Solche Verbindungen sind allerdings bei mäßig hohen Temperaturen gewöhnlich in herkömmlichen Solventien sehr schlecht löslich, die Ursache liegt in den vorhandenen Netzstrukturen mit ausgeprägten kovalenten oder ionischen Bindungsanteilen. Die Löslichkeit kann allerdings durch ein stark polarisierendes Medium wie eine Salzschmelze („Molten-flux“-Methode, 200–

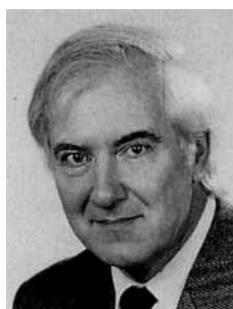
[\*] Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Dipl.-Chem. M. Wachhold  
Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität  
D-44780 Bochum  
Telefax: Int. + 234/709-4420  
E-mail: Michael.Wachhold@rz.ruhr-uni-bochum.de

600 °C) oder ein entsprechendes Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur (solvatothermale Methode, 100–400 °C) merklich verbessert werden. Die Arbeitsbedingungen beider Methoden reichen aus, um einerseits die Diffusion der Komponenten zu begünstigen und andererseits molekulare Baueinheiten wie Ketten und Ringe intakt zu halten und so an der Produktbildung zu beteiligen. Die fast vollständige Unterdrückung der Diffusionskontrolle führt oft zu offenen, häufig aus mehreren Bausteinen bestehenden Strukturen mit relativ niedriger Symmetrie und Dichte. Bei mittleren Temperaturen ist zusätzlich das kinetische Absangen metastabiler, nanoporöser Produkte begünstigt, welche interessante physikalische Eigenschaften aufweisen. Hierzu gehören die Verwendung als Molekularsiebe sowie katalytische, Ionenaustausch- und elektronische Qualitäten.<sup>[1b, 2]</sup> In einigen Fällen gelingt auch die Synthese thermodynamisch stabiler Produkte, die durch Hochtemperaturschmelzreaktionen nicht zugänglich sind, da der Zersetzungspunkt der Phase bei der Reaktionstemperatur schon überschritten ist. Die Pionierarbeiten von Rabenau und Rau von den sechziger bis in die achtziger Jahre veranschaulichen das Potential der hydrothermalen Methoden für die Synthese einer breiten Palette von Festkörperverbindungen, zu denen Oxide, Sulfide und Halogenide gehören.<sup>[3]</sup>

Solche „Chimie-douce“-Anwendungen öffnen heute den Zugang zu einem neuen Bereich mechanistischer Festkörperchemie mit dem umfassendem Ziel, molekulare Bausteine zur Synthese neuer Materialien mit zugeschnittenen Strukturen zu verwenden. Eines der vielversprechendsten Gebiete dieser Anwendung ist die Synthese neuer ternärer und quarternärer Chalkogenidometallate. In den letzten Jahren sind hierzu einige Übersichtsartikel von Kanatzidis et al. erschienen,<sup>[4a–d]</sup> mit Salzschmelzen („Molten-flux“-Methode) als besonderem Schwerpunkt. Andere neuere Artikel beschäftigen sich mit löslichen Komplexen, welche Chalkogenidoliganden enthalten.<sup>[4e–k]</sup> In den letzten zehn Jahren ist auch das Interesse an hydrothermalen und anderen solvatothermalen Synthesen stark gestiegen, viele der Entwicklungen sind vor allem durch das gestiegene technologische Interesse an Materialien mit regelmäßig angeordneten Poren

und Hohlräumen motiviert. Im allgemeinen haben sich die Synthesen nanoporöser Materialien auf die Substitution von Aluminium- und Siliciumatomen in den Gerüsten von Zeolithen durch andere Hauptgruppen- sowie durch Übergangsmetallelementen konzentriert.<sup>[2c]</sup> Die Größe und Form vorhandener, molekular-dimensionierter Kanäle in der Gerüststruktur können durch strukturdireigende Reagentien wie organische Amine oder Alkylammoniumionen beeinflusst werden. Diese finden sich dann meist als Gegenkationen in den Hohlräumen der polymeren Anionenstruktur wieder. Trotz der Bedeutung von Chalkogeniden in optoelektronischen Geräten sind vergleichsweise wenig Anstrengungen unternommen worden, durch Ersatz der Sauerstoffatome in Zeolithstrukturen durch die schwereren Homologen S, Se, Te die bemerkenswerten Eigenschaften der Zeolithen auf neue, „zeotype“ Materialien zu übertragen. In den letzten Jahren ist das Potential milder solvatothermaler Synthesen in Hinblick auf die Herstellung solcher Verbindungen mit den schwereren Elementen der Gruppen 14 und 15 (Ge, Sn, As, Sb) offenkundig geworden. Die Beteiligung vorhandener Wassermoleküle an Hydrolysereaktionen in basischem Medium begrenzt für die Metalle Sn und Sb die hydrothermale Methode allerdings oft auf die Herstellung neuer Oxo- oder Thiometallate. Diese Einschränkung entfällt bei Anwendung methanolothermaler Reaktionsbedingungen, unter denen bei relativ niedrigen Temperaturen von 110–220 °C außerordentlich viele neuartige Alkalimetall-Chalkogenidometallate der Gruppen 14 und 15 zugänglich sind. Weitere Beispiele für das Potential dieses Ansatzes zum Design neuer Festkörperstrukturen sind die jüngst durchgeführten Synthesen von Verbindungen wie RbTe<sub>6</sub> und Cs<sub>3</sub>Te<sub>22</sub> (Abb. 1 a, b), den ersten Mitgliedern einer neuen Familie tellurreicher Telluride.<sup>[5]</sup> Zentrales Thema dieses Übersichtsartikels sind milde solvatthermale Techniken, die zur Synthese neuartiger Chalkogenidometallate geeignet sind. Weiterhin unternehmen wir den Versuch, einen kurzen Überblick über die Strukturmerkmale der so synthetisierten, polymeren Anionen mit den schwereren Elementen der Gruppen 14–16 sowie mit Übergangsmetallen zu geben. Chalkogenidome-

*William S. Sheldrick, geboren 1945 in Huddersfield (Großbritannien), studierte Chemie an der Universität Cambridge, wo er 1969 promoviert. Nach zwei Jahren als Alexander-von-Humboldt-Stipendiat an der Technischen Universität Braunschweig nahm er 1973 bei der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung eine Stellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an. Er habilitierte sich 1976, ging 1983 an die Universität Kaiserslautern, wo er als Professor für Anorganische Chemie beschäftigt war, und folgte 1989 einem Ruf auf eine C4-Professur an die Ruhr-Universität Bochum. Seine Forschungsaktivitäten, die bis heute zu mehr als 360 Publikationen führen, erstrecken sich auf die analytische Koordinationschemie von Nucleotiden und Peptiden, auf die Bioorganometallchemie und auf Strukturaspekte bei Verbindungen der schwereren Elemente der Gruppen 14–16.*



W. S. Sheldrick



M. Wachhold

*Michael Wachhold, geboren 1968 in Witten, studierte von 1989 bis 1994 Chemie an der Ruhr-Universität Bochum. In seiner Dissertationsarbeit, die er Mitte 1994 begann, beschäftigt er sich mit Synthesen und Eigenschaften neuer, unter methanolthermalen Reaktionsbedingungen hergestellter Chalkogenidometallate der Gruppen 15 und 16.*

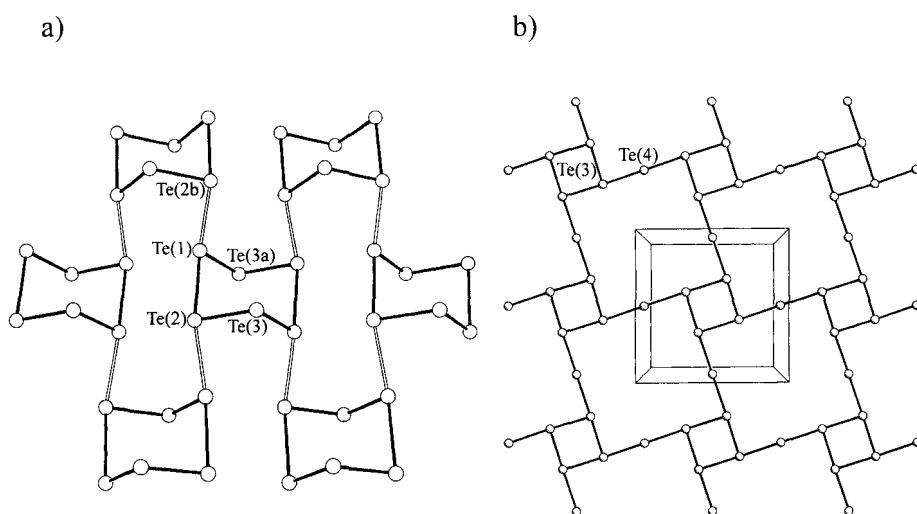


Abb. 1. Die Anionenschichten  $\frac{2}{z}[\text{Te}_6^-]$  (a) und  $\frac{2}{z}[\text{Te}_3^-]$  (b) in  $\text{RbTe}_6$  [5a] bzw.  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  [5b]; Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: a) Te(1)-Te(2) 3.195(3), Te(1)-Te(2b) 3.214(3), Te(1)-Te(3a) 2.777(3), Te(2)-Te(3) 2.789(2), Te(3)-Te(4) 3.003(2), Te(3)-Te(4) 3.077(1).

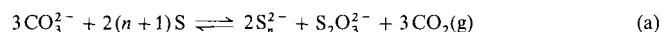
tallate, die mit anderen Methoden hergestellt wurden, werden nur dann erwähnt, wenn sie für Vergleichszwecke die Diskussion ergänzen.

## 2. Solvatothermale Synthese

### 2.1. Synthesemethoden

Die hydrothermale Synthese bei nah- und überkritischen Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_c = 374.1^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 221.2$  bar) war ursprünglich eine Domäne der Geochemiker und Mineralogen, wobei das Hauptaugenmerk auf der Simulation der Mineralienbildung lag. Eigentlich können Solvatothermalsynthesen als Spezialfall einer chemischen Transportreaktion angesehen werden,<sup>[12]</sup> ihr Potential für die präparative Festkörperchemie<sup>[3]</sup> wurde 1985 in einem heute noch aktuellen Übersichtsartikel von Rabenau diskutiert.<sup>[3a]</sup> Ein Trend zu wesentlich mildereren Bedingungen (100–200 °C) ist in den letzten zwei Jahrzehnten deutlich sichtbar geworden. Bei den damit verbundenen, viel niedrigeren Drücken (< 30 bar) können die Solvatothermalsynthesen in einfacher Weise in geschlossenen Glasampullen durchgeführt werden, was den wichtigen Vorteil einer visuellen Beurteilung des Reaktionsfortschritts bietet. Typische Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von Chalkogenidometallaten der Gruppen 14 und 15 sind Tabelle 1 zu entnehmen. Pionierarbeiten auf dem Gebiet wurden von H. Schäfer und Mitarbeitern in den Jahren 1972–1985 durchgeführt. Ihnen gelang die Synthese einer umfangreichen Reihe neuer Alkali- (und Erdalkali-) Thioantimonate(III)<sup>[6, 13, 14]</sup> durch Auflösen von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  in wäßrigen  $\text{A}_2\text{S}/\text{ASH}$ -Lösungen ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) bei 120–180 °C. Die Viskosität von Wasser nimmt von  $1.002 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei 20 °C und 1 bar auf  $0.137 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei 200 °C und 100 bar ab,<sup>[15]</sup> eine Änderung, die entscheidende Auswirkungen auf die Lösungseigenschaften hat: Diffusionsprozesse für Moleküle und Anionen finden rascher statt<sup>[15b]</sup>, wodurch das Auflösen der Ausgangsverbindungen sowie das anschließende Kristallwachstum beschleunigt werden.<sup>[16]</sup> Erfahrungsgemäß ist ein Minimum von 2–5 % an Löslichkeit der Ausgangsverbindungen für die Hydrothermalsynthese notwendig.<sup>[16b]</sup> Diese

kann aber oft durch den Zusatz von sogenannten Mineralisatoren (engl.: mineralizer) gesteigert werden,<sup>[16]</sup> d. h. komplexbildenden Reagentien, die vorhandene Ionen von den Ausgangsverbindungen bis zum Ort der Produktkristallisation transportieren. Ein typisches Beispiel bieten die Komponenten  $\text{A}_2\text{S}/\text{ASH}$  der Synthesemethode 1 a (Tabelle 1), die, da sie eine alkalische wäßrige Lösung bilden, zum Auflösen von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  unter Bildung von Thioantimonat(III)-Ionen wie  $\text{SbS}_3^{3-}$  geeignet sind. Effiziente Mineralisatoren sind zahlreiche anorganische Ionen wie  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}_x^{2-}$ ,  $\text{Se}_x^{2-}$  und  $\text{NH}_4^+$ .<sup>[16]</sup> Bei unseren Untersuchungen stellten wir fest, daß Alkalimetallcarbonate besonders für das Auflösen von Sulfiden, Seleniden und (in geringerem Maße) Telluriden der Gruppen 14 und 15 geeignet sind (Synthesemethode 1 b, c, Tabelle 1). Lösungen von  $\text{A}_2\text{CO}_3$  in Wasser sowie in Methanol führen zu einer Disproportionierung von S, Se oder Te zu Oxo-anionen und Polychalkogeniden  $\text{E}_x^{2-}$ , sie sind somit eine bequeme Quelle für die letztgenannten Spezies. Mögliche Redoxgleichgewichte, wie die in Gleichung (a) aufgestellte, werden unter solvatothermen Bedingungen durch die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung auf die rechte Seite verschoben.



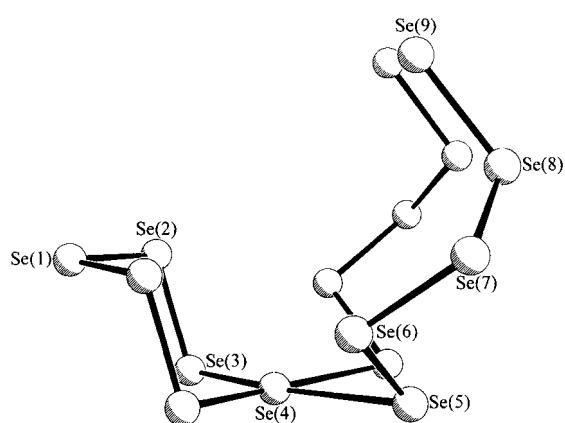
Die Bildung von Thiosulfaten in alkalischen  $\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ -Systemen ist ausführlich beschrieben.<sup>[17]</sup> Ein charakteristisches Beispiel für die präparative Anwendung der analogen Disproportionierung des Selens zu Selenit- und Polyselenid-Ionen<sup>[17e,f]</sup> ist die methanolothermale Synthese von  $\text{Cs}_4\text{Se}_{16}$  (Abb. 2) aus  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und Se bei 160 °C.<sup>[18]</sup> Mit zusätzlichem Ge oder Sn in der Lösung entstehen bei 160–190 °C Selenidogermanate(IV) bzw. -stannate(IV) (Synthesemethode 1 d, Tabelle 1). Wird Se durch Te substituiert, erhält man die entsprechenden Telluridometallate. Unter ähnlichen methanolothermalen Bedingungen liefert die Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  mit Te allein die bekannten Telluride  $\text{Cs}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{Te}_5$ .<sup>[19]</sup> Bei direkter Reaktion von Ag mit S in methanolischer  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Lösung bilden sich die neuartigen Thioargentate(I)  $\text{RbAg}_5\text{S}_3$  und  $\text{CsAg}_5\text{S}_4$  (Synthesemethode 2 g, Tabelle 2). In einem alternativen Ansatz zur In-situ-Bildung von Polychalkogeniden  $\text{E}_x^{2-}$  in Lösung wurden direkt Alkalimetallsalze  $\text{Na}_2\text{E}_x$  und  $\text{K}_2\text{E}_x$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) als Mineralisator/Chalkogenquelle eingesetzt, hierbei wurde ebenfalls eine Reihe neuer Übergangsmetall-Chalkogenidometallate erhalten (Synthesemethode 2 a–c, e, f, h, Tabelle 2). Die polymeren Anionenstrukturen der in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßten Synthesemethoden werden durch das Zusammenspiel mehrerer Variablen beeinflußt, wie des Eduktverhältnisses  $\text{A}:\text{M}:\text{E}$ , der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Solvens, der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit, des pH-Werts oder des Oxidationspotentials der Lösung sowie der Größe und Gestalt des Kations. Diese und andere Faktoren werden nun im Detail in den Abschnitten 2.2–2.7 diskutiert.

Tabelle 1. Typische solvatothermale Reaktionsbedingungen für die Synthese von Chalkogenidometallaten der Gruppen 14–16.

Methode	Kationenquelle	andere Edukte	Solvans	T [°C]	Beispiele
1 a	A <sub>2</sub> S/ASH (A = Na, K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> )	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	120–180	ASbS <sub>2</sub> [13 a, b, 14 d], RbSb <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O [6 a], A <sub>2</sub> Sb <sub>5</sub> S <sub>7</sub> [6 b, 13 c, 14 a], Cs <sub>2</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>13</sub> [6 c]
1 b	A <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (A = K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> )	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	130–220	Cs <sub>2</sub> As <sub>8</sub> S <sub>13</sub> [7 a] AASe <sub>x</sub> ·xH <sub>2</sub> O (x = 1 (NH <sub>4</sub> , K); x = 0.5 (Rb, Cs) [7 b]) Cs <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O [7 c]
1 c	A <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (A = K, Rb, Cs)	SnS <sub>2</sub> , As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> E <sub>3</sub> (E = S, Se), SnSe <sub>2</sub>	MeOH	130–195	AASe <sub>2</sub> [8 a] Cs <sub>2</sub> Te <sub>13</sub> , Cs <sub>2</sub> Te <sub>28</sub> [5 c] Cs <sub>3</sub> Te <sub>22</sub> [5 b] Cs <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub> E <sub>9</sub> [8 b] Cs <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> [8 c]
1 d	A <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (A = K, Rb, Cs)	M + E (M = Ge, Sn) (E = Se, Te)	MeOH	160–190	RbTe <sub>6</sub> [5 a], Cs <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>8</sub> , Cs <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> ·2MeOH [9 a], K <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> Se <sub>8</sub> [9 b], Cs <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> [9 c]
1 e	Ph <sub>4</sub> PX (X = Cl, Br)	K <sub>3</sub> AsE <sub>3</sub> + MCl <sub>n</sub> (E = S, Se; MCl <sub>n</sub> = InCl <sub>3</sub> , HgCl <sub>2</sub> , PtCl <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O	110–130	[Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> [InAs <sub>3</sub> S <sub>7</sub> ] [10 a], [Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> [Hg <sub>2</sub> As <sub>4</sub> S <sub>6</sub> ] [10 b], [Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> [Hg <sub>2</sub> As <sub>4</sub> Se <sub>13</sub> ] [10 c], [Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> [Pt(As <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] [10 d], [Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> [Ni <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S <sub>8</sub> ] [10 e], [Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> K[Pt <sub>3</sub> (As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]·1.5H <sub>2</sub> O [10 d]
	R <sub>4</sub> NX (X = Cl, Br; R = Me, Et) [Me <sub>4</sub> NH]Cl	A <sub>3</sub> AsE <sub>3</sub> + MCl <sub>n</sub> (A = K, Rb; E = S, Se; MCl <sub>n</sub> = BiCl <sub>3</sub> , HgCl <sub>2</sub> ) K <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub> + AgBF <sub>4</sub>			[Me <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> Rb[BiAs <sub>3</sub> S <sub>12</sub> ] [10 a], [Me <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [HgAs <sub>3</sub> S <sub>6</sub> ] [10 b], [R <sub>4</sub> N][HgAsSe <sub>3</sub> ] [10 c] [Me <sub>4</sub> NH] <sub>2</sub> [Ag <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ] [10 f]
1 f	K <sub>3</sub> AsE <sub>3</sub> (E = S, Se)	AgBF <sub>4</sub>	MeOH	110	K <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ] [10 f], K[Ag <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ] [10 f]
1 g	KAs <sub>2</sub>	Cu + S	en	300–350	K[Cu <sub>2</sub> As <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> , K[Cu <sub>4</sub> As <sub>4</sub> ] [11 a]
1 h	A <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (A = K, Rb, Cs)	Ag + S + M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (M = As, Sb)	NH <sub>3</sub>	135–160	A <sub>2</sub> [AgMS <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> , A[Ag <sub>2</sub> Sb <sub>3</sub> S <sub>8</sub> ] [11 b, c]

Tabelle 2. Typische solvatothermale Reaktionsbedingungen für die Synthese von Übergangsmetall-Chalkogenidometallaten.

Methode	Kationenquelle	andere Edukte	Solvans	T [°C]	Beispiele
2 a	K <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	V	MeOH	135	K <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se <sub>10</sub> ·2CH <sub>3</sub> OH [20 a], K <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se <sub>8</sub> ·0.65CH <sub>3</sub> OH [20 a]
2 b	K <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	Mo MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	130–140	K <sub>12</sub> Mo <sub>12</sub> Se <sub>56</sub> [20 b], K <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> Se <sub>18</sub> [20 c]
2 c	Me <sub>4</sub> NCl (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	MoO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>x</sub> (x = 2–6) Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Se <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	135 150	K <sub>2</sub> Mo <sub>9</sub> Se <sub>40</sub> ·4H <sub>2</sub> O [20 c], K <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> Se <sub>12.5</sub> O <sub>0.5</sub> , K <sub>6</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>27</sub> ·6H <sub>2</sub> O [20 d] (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> Se <sub>13</sub> [20 d] (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> [21 a] [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>11.75</sub> Se <sub>1.28</sub> ) <sub>2</sub> ·Se <sub>12</sub> ] [21 a]
2 d	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	S <sub>8</sub> , NH <sub>4</sub> SH	H <sub>2</sub> O	200–220	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> ·H <sub>2</sub> O [21 b]
2 e	K <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> /KOH	PdCl <sub>2</sub> K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	110	K <sub>2</sub> PdSe <sub>10</sub> [22 a] K <sub>4</sub> Pt <sub>4</sub> Se <sub>22</sub> [22 b]
2 f	CsCl	Cu + A <sub>2</sub> E <sub>x</sub> (x = 2, 4; A = Na, K; E = S, Se) CsCl, CsOAc	H <sub>2</sub> O	120–170	CsCu <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> [23 a], CsCuSe <sub>4</sub> [23 a], CsCuS <sub>4</sub> [23 c] Cs <sub>4</sub> [Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> ][Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> ]·0.5H <sub>2</sub> O [23 b], Cs <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> S <sub>4</sub> [23 d]
2 g	A <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (A = Rb, Cs)	Ag + S <sub>8</sub>	en	300–340	RbAg <sub>5</sub> S <sub>3</sub> , CsAg <sub>5</sub> S <sub>4</sub> [24 a]
2 h	A <sub>2</sub> S (A = Na, K)	Ag + S <sub>8</sub>	en	300	A <sub>2</sub> Ag <sub>6</sub> S <sub>4</sub> [24 b]
2 i	K <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> FeCl <sub>2</sub>	Ag + Se HgCl <sub>2</sub> + Rb <sub>2</sub> Te + Te	en	160	K <sub>2</sub> Ag <sub>12</sub> Se <sub>7</sub> [24 c] [Fe(en) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> Te <sub>9</sub> [25]

Abb. 2. Struktur des Se<sub>16</sub><sup>4-</sup>-Ions in Cs<sub>4</sub>Se<sub>16</sub> [18]; ausgewählte Bindungslängen [Å]: Se(4)-Se(3) 2.425(4), Se(4)-Se(5) 2.989(4).

## 2.2. Solvenseigenschaften

Traditionell war Wasser für solvatothermale Reaktionen das Medium der Wahl. Nun sind aber Alkalimetall- sowie quartärne Phosphonium- und Ammoniumpolychalkogenide außer in Wasser auch in anderen polaren, organischen Lösungsmitteln wie Methanol, einigen Aminen und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) recht gut löslich. Wegen des aprotischen Charakters von DMF weisen anionische Spezies wie E<sub>x</sub><sup>4-</sup> in diesem Lösungsmittel eine sehr hohe Aktivität auf, so daß die Gleichgewichte zwischen unlöslichen Festkörper-Chalkogenidometallaten und löslichen, diskreten Chalkogenidoclustern zugunsten der Cluster verschoben werden.<sup>[44]</sup> Entsprechende Anionen sind schon oft aus DMF-Lösungen unter Verwendung von Gegenionen geeigneter Größe isoliert worden.<sup>[44e-k]</sup> Weitere aprotische Lösungs-

mittel wie Tetrahydrofuran oder Acetonitril wurden auch als Reaktionsmedium für solche Zwecke eingesetzt. Bei solvatothermalen Techniken sind grundsätzlich niedrigere Löslichkeiten der Komponenten wünschenswert, die molekularen Bausteine sollen aus der Lösung durch ihre Beteiligung an der Konstruktion von polymeren Anionen am Ort der Kristallisation leicht entfernt werden können. Außer Wasser wurden bisher Methanol und, etwas seltener, Ethylendiamin für die solvatothermalen Synthesen von Festkörper-Chalkogenidometallaten verwendet (Tabelle 1 und 2). Einige Alkalimetalltelluride sind auch durch Ammonothermalsynthese hergestellt worden.<sup>[3, 26]</sup> Wichtige physikalische Parameter der genannten Lösungsmittel sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3. Physikalische Parameter wichtiger Lösungsmittel [3, 27].

Lösungsmittel	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	en	NH <sub>3</sub>
Schmelzpunkt $T_{mp}$ [°C]	0.0	-97.7	11.3	-78.0
Siedepunkt $T_{bp}$ [°C]	100.0	64.5	116.9	-33.45
kritische Temperatur $T_c$ [°C]	374.1	240	318	132.3
kritischer Druck $p_c$ [bar]	221.2	81	61.5	111
Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r$ (25 °C)	78.30	32.66	12.9	16.9
Dipolmoment $\mu$ [ $10^{-30}$ Cm]	6.17	5.7	6.3	4.90

Solvatothermal hergestellte, polymere Chalkogenidometallate entstehen durch eine kationdirigierte, sukzessive Kondensation kleiner anionischer Bausteine wie  $ME_4^{4-}$ -Tetraeder (Gruppe 14),  $ME_3^{3-}$ -Pyramiden (Gruppe 15),  $E_x^{2-}$ -Ketten und  $E_n$ -Ringe (Gruppe 16) am Ort der Kristallisation. Es ist offensichtlich, daß Lösungsmittelleigenschaften wie Polarität, Elektronenpaaracceptor oder -donorfähigkeit, Weichheit („softness“), Kohäsionskräfte und Viskosität die Löslichkeit und das Transportverhalten der an der vorliegenden, heterogenen Flüssig-Fest-Reaktion beteiligten Anionen stark beeinflussen können. Kinetik und Thermodynamik der Produktbildung werden durch die Entfernung der Solvationshülle bestimmt; diese Desolvatation ist eine grundlegende Voraussetzung für eine Anionenkondensation mit anschließendem Kristallgitteraufbau. Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  und Dipolmomente  $\mu$  sind oft zur quantitativen Beurteilung der Polarität eines Solvens herangezogen worden. Häufig wird der Polaritätsbegriff allerdings zur Beschreibung der Fähigkeit eines Lösungsmittels zur Solvatisierung eingesetzt, einer Eigenschaft, die vom Zusammenspiel aller molekularen Eigenschaften abhängt, die die Wechselwirkungen zwischen Solvens und gelösten Spezies (Molekülen, Ionen) beeinflussen. Der empirische normalisierte Parameter  $E_T^N$ , dessen Werte auf Messungen der Charge-Transfer-Bandenverschiebungen von solvatochromen Farbstoffen beruhen, ist erfahrungsgemäß ein guter Schätzwert für die Polarität eines Solvens.<sup>[27]</sup> Anhand der so gewonnenen Werte für  $E_T^N$  (H<sub>2</sub>O: 1.000, MeOH: 0.762, Ethylendiamin (en): 0.349) wird deutlich, daß die Polarität von Methanol der von Wasser ähnlicher ist, als nach den entsprechenden Dielektrizitätskonstanten anzunehmen wäre. Weiterhin hat Methanol noch einige Vorteile als Reaktions- und Kristallisationsmedium bei der solvatothermalen Synthese von Chalkogenidometallaten:

- 1) Die niedrigere kritische Temperatur  $T_c$ : Da die kritische Temperatur von Methanol (240 °C) niedriger ist als die von

Wasser (374 °C), ist die Diffusion von Ionen in Methanol im typischen Temperaturbereich (100–200 °C) wegen der geringeren Viskosität wesentlich schneller. Dadurch wird das Auflösen der Edukte beschleunigt und das folgende Kristallwachstum positiv beeinflußt.

- 2) Die niedrigere Gibbs-Energie  $-\Delta G_{solv}^\circ$  für die Solvation von Alkalimetall-Kationen: Die molare Gibbs-Energie  $\Delta G_{soln}^\circ$  für das Auflösen einer Komponente ist durch die Summe von  $\Delta G_{solv}^\circ$  und die Gitterenergie  $\Delta G_{latt}^\circ$  gegeben. Nach den Leitfähigkeitsdaten sind die Solvationszahlen (z. B. Li<sup>+</sup>: 7 in MeOH, 21 in H<sub>2</sub>O) für eine Ionensorte in Wasser (W) im allgemeinen wesentlich größer als die in Methanol (S). Besonders die  $-\Delta G_{solv}^\circ$ -Werte für Alkalimetall-Kationen sind sehr viel niedriger in Methanol und begünstigen daher auch die Kristallisation ihrer Salze aus diesem Reaktionsmedium. Ein quantitatives Maß für diese Differenz bietet die standardisierte molare Gibbs-Energie  $\Delta G_{tr}^\circ$  (W → S) für den Transfer von spezifischen Kationen zwischen diesen beiden Lösungsmitteln (z. B. 8.2–9.6 kJ mol<sup>-1</sup> für die Alkalimetall-Kationen Na, K, Rb, Cs).<sup>[28a]</sup>
- 3) Das Säure-Base-Verhalten: Hydrolysereaktionen schränken die Anwendung von hydrothermalen Bedingungen bei der Synthese von Chalkogenidometallaten ein. Beispielsweise zersetzen sich Selenido- und Telluridometallate mit M = Sn, Sb bei Kontakt mit Wasser; ähnlich reagieren auch Alkalimetallpolytelluride wie Cs<sub>3</sub>Te<sub>22</sub> oder RbTe<sub>6</sub>. Das Ausmaß an Selbstdissozierung ist für Methanol deutlich geringer als für Wasser ( $pK_{auto}(\text{MeOH}) - pK_{auto}(\text{H}_2\text{O}) = 3.2$ )<sup>[27]</sup>, also ist auch die Beteiligung von Methanol an Solvolysereaktionen weniger ausgeprägt. Daher erweist sich dieses Lösungsmittel als ein geeigneteres amphiprotisches, polares Solvens für die Synthese von selen- oder tellurhaltigen Polyanionen. Da Wassermoleküle sehr „hart“ sind in bezug auf Säure- und Baseverhalten (HSAB-Konzept),<sup>[29]</sup> ist Wasser ein exzellentes Lösungsmittel für entsprechend harte Ionen wie Alkalimetall-Kationen oder OH<sup>-</sup>. Die Säure-Base-Härte von Wasser wird durch die Einführung von Alkylsubstituenten verringert, so daß sich Methanol in einigen Fällen als ein besseres Solvens für weichere chalkogenhaltige Anionen erweist. Beispielsweise weisen die Alkalimetalloxalate eine sehr geringe Löslichkeit in Methanol auf, die entsprechenden Bis(thiooxalate) sind dagegen recht gut löslich. Der  $\mu$ -Wert von Methanol beträgt 0.02 auf der Marcus-Skala für die Weichheit von Lösungsmitteln.<sup>[28b]</sup> Dieser Wert basiert auf der Differenz zwischen den mittleren standardisierten molaren Gibbs-Energien  $\Delta G_{tr}^\circ$  (W → S) für den Transfer von harten Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Ionen zwischen Wasser und Methanol und den korrespondierenden Transfer von weichen Ag<sup>+</sup>-Ionen.
- 4) Die verminderte Tendenz zur Cokristallisation: Wegen seiner verminderten Fähigkeit, Ionen zu solvatisieren oder an Wasserstoffbrückenbindungen teilzunehmen und nicht zuletzt wegen seiner Größe, kristallisiert Methanol wesentlich seltener mit aus als Wasser. Methanolthermale Reaktionsbedingungen sollten daher weitaus besser zur Herstellung lösungsmittelfreier Verbindungen geeignet sein. Die Neigung von Wasser zur Besetzung offener Stellen in der Koordinationsphäre von Alkalimetall-Kationen ist recht ausgeprägt, weshalb hydrothermale Bedingungen oft zu Hydraten führen (Beispiele siehe Tabelle 1). Eine Analyse der Kristallstruktur-

ren von 9464 organischen Verbindungen ergab 1988, daß bei Reaktionsführung im jeweiligen Lösungsmittel 61.4% der Verbindungen Hydratwasser, aber nur 4.1% Methanol enthält.<sup>[30]</sup>

Solvatothermale Synthesen im protophilen Solvens Ethylen-diamin (en) sind oft bei überkritischen Bedingungen durchgeführt worden.<sup>[11, 24]</sup> Bei Verwendung von zweiwertigen Erdalkali- oder Übergangsmetall-Kationen führt die Chelatisierung durch den zweizähnigen Liganden en zur Bildung von großen, zweifach geladenen Gegenionen, wie in  $[\text{Ca}(\text{en})_4]\text{As}_2\text{Se}_7$ <sup>[4k]</sup> und  $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{Hg}_2\text{Te}_9$ .<sup>[25]</sup>

### 2.3. Analyse der Speziesverteilung („Speciation“)

Werden die Sulfide und Selenide  $\text{ME}_2$  der Elemente Ge und Sn der Gruppe 14 in Lösung gebracht, entstehen monomere Spezies  $\text{ME}_4^{4-}$ , die leicht kondensieren und so oligomere Anionen der allgemeinen Formel  $\text{M}_m\text{E}_n^{(2n-4m)^-}$  bilden können. Hierbei sind die  $\text{ME}_4$ -Tetraeder über gemeinsame Chalkogenatome miteinander verbunden. Krebs<sup>[31]</sup> hat die pH-Abhängigkeit der Kondensation von Anionen wie  $\text{M}_2\text{E}_7^{6-}$ ,  $\text{M}_2\text{E}_6^{4-}$ ,  $\text{M}_4\text{E}_{10}^{4-}$  und  $\text{M}_8\text{E}_{19}^{4-}$  untersucht und gezeigt, daß ein höherer Kondensationsgrad  $m/n$  durch eine Erniedrigung des pH-Wertes erreicht werden kann. Beispielsweise existieren die ecken- und kantenverknüpften, dimeren Spezies  $\text{Ge}_2\text{Se}_7^{4-}$  und  $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{4-}$  nur in stark alkalischen Lösungen, dagegen liegen die adamantanartigen Anionen  $\text{Ge}_4\text{Se}_{10}^{4-}$  im weiten pH-Bereich von 3–11 vor. Solche kondensierten Anionen werden noch bei milden solvatothermalen Bedingungen gebildet und sind deshalb oft aus Methanol-Lösungen isoliert worden. So weisen  $\text{Rb}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ ,<sup>[32]</sup>  $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ ,<sup>[8c]</sup> und  $[\text{enH}_2]\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 2\text{en}$ <sup>[33]</sup> kantenverbrückte  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Dimere auf (Abb. 3a). Dieses Muster wird durch ein weiteres kantenverbrücktes  $\text{SnSe}_4^{4-}$ -Tetraeder in dem einzigartigen tris-

tetraedrischen Anion  $[\text{Se}_3\text{Se}_8]^{4-}$  der Verbindung  $\text{K}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$ <sup>[9b]</sup> (Abb. 3b) ergänzt. Beispiele für diskrete Anionen mit Adamantanstruktur sind die der Phasen  $\text{Rb}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10} \cdot \text{MeOH}$ <sup>[34]</sup> und  $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10} \cdot 2\text{MeOH}$ <sup>[9a]</sup> (Abb. 3c).

Die Sulfide  $\text{M}_2\text{S}_3$  der Elemente der Gruppe 15 (M = As, Sb) bilden in wässriger alkalischer Lösung Thiometallate(III) des Typs  $\text{ME}_3^{3-}$  sowie Oxo- oder Oxothio-Anionen. UV/Vis-Studien<sup>[35]</sup> ergaben, daß derartige monopolare  $\text{AsS}_3^{3-}$ -Ionen in Lösung leicht unter Bildung der cyclischen Spezies  $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$  kondensieren, die aus einer Ethylen-diamin-Lösung bei Raumtemperatur mit entsprechenden Kationen wie denen in  $[\text{enH}_2]_3(\text{As}_3\text{S}_6)_2 \cdot 6\text{en}$ <sup>[36]</sup> oder  $[\text{Ba}(\text{en})_4]_3(\text{As}_3\text{S}_6)_2$ <sup>[37]</sup> isoliert werden kann. Der sechsgliedrige  $\text{As}_3\text{S}_3$ -Ring weist hierbei eine Sesselkonformation auf, wobei die terminalen S-Atome äquatorial um die As-Atome angeordnet sind. In einer entsprechenden Konformation liegt das analoge  $[\text{As}_3\text{Se}_6]^{3-}$ -Ion in  $[\text{Sr}(\text{en})_4]_2(\text{As}_3\text{Se}_6)\text{Cl}$  (Abb. 3d) vor.<sup>[38]</sup> Elektrospray-massenspektrometrische (ES-MS) Untersuchungen an einer DMF-Lösung des Systems  $\text{K}^+/\text{Sb}/\text{Se}$  bestätigen das Vorliegen von Zintl-Anionen wie  $\text{SbSe}_3^{3-}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_5^{4-}$ ,  $\text{Sb}_3\text{Se}_5^{5-}$ ,  $\text{Sb}_4\text{Se}_6^{6-}$ ,  $\text{Sb}_6\text{Se}_6^{6-}$  und  $\text{Sb}_8\text{Se}_{12}^{6-}$ .<sup>[39a]</sup>

Die Kondensation von  $\text{ME}_4^{4-}$  (M = Sn) oder  $\text{ME}_3^{3-}$  (M = As, Sb) unter milden solvatothermalen Bedingungen in Gegenwart von Alkalimetall-, quaternären Phosphonium- oder Ammonium-Kationen kann eine Vielzahl von polymeren Anionen mit Ketten-, Schicht- oder Gerüststrukturen liefern (Synthesemethoden 1a–c, e, f). Durch die Fähigkeit der schwereren Elemente Sn und Sb, ihre Koordinationszahl über 4 bzw. 3, wie sie in den isolierten Anionen vorkommen, hinaus zu erweitern, nimmt die mögliche Zahl der Strukturmotive bei polymeren Chalkogenidometallaten deutlich zu (siehe Abschnitt 3.2 und 3.3). Im Vergleich zu  $\text{Sb}^{III}$  hat  $\text{As}^{III}$  nur eine geringe Tendenz zur Erweiterung seiner Koordinationsphäre (auf 4), so daß die in Lösung vorliegenden Spezies auch im isolierten Produkt als Bausteine nachweisbar sind. So enthält  $\text{Rb}_2\text{As}_8\text{S}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[40]</sup>

cyclische  $\text{As}_3\text{S}_6$ -Einheiten (siehe oben), die über eckenverknüpfte  $\text{As}_2\text{S}_5$ -Fragmente miteinander so verbunden werden, daß die in Abbildung 4 gezeigten Doppelstränge entstehen. Die unendlichen Ketten  $[\text{AsSe}_2]^\infty$  der Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{AAsSe}_2$  mit A = K, Rb, Cs<sup>[8a]</sup> sind aus pseudo-tetraedrischen  $\text{AsSe}_3$ -Pyramiden aufgebaut, wobei die Baueinheiten hier allerdings jeweils über zwei gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind.

Bei der Mehrzahl der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Synthesemethoden werden Alkalimetallpoly-chalkogenide eingesetzt; von ihnen ist bekannt, daß sie in Lösung als Ketten  $\text{E}_x^{2-}$  mit unterschiedlicher Länge x vorliegen und miteinander im dynamischen Gleichgewicht stehen. Längere Ketten treten bei den für solvatothermale Synthesen verwendeten relativ niedrigen Temperaturen (100–200 °C) in signifikanten

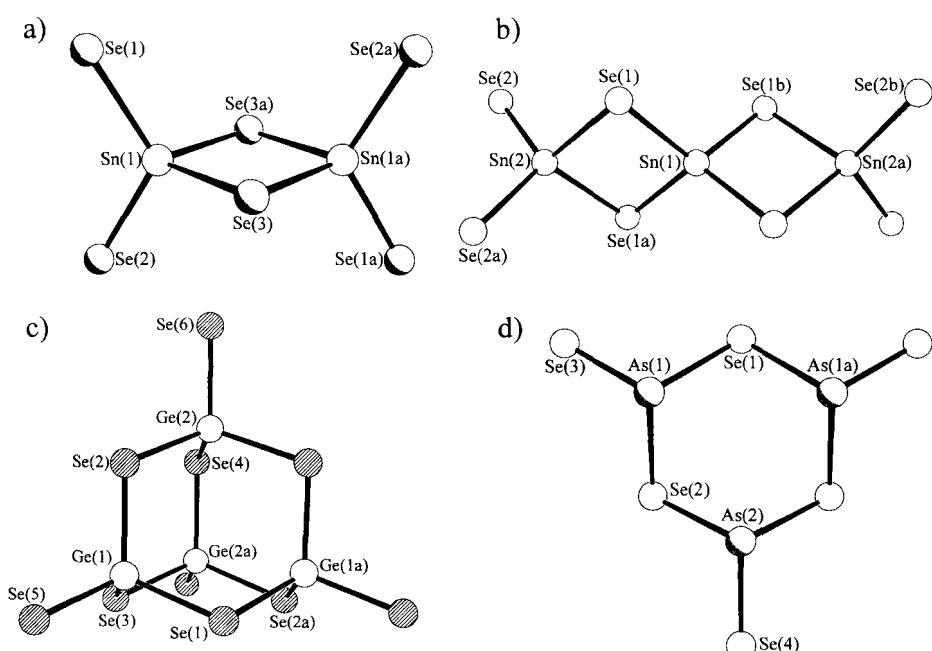


Abb. 3. Isolierte Selenidometallate der Gruppen 14 und 15: a)  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  in  $\text{Rb}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  [32] und  $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  [8c]; b)  $[\text{Sn}_3\text{Se}_8]^{4-}$  in  $\text{K}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$  [9b]; c)  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  in  $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  [9a]; d)  $[\text{As}_3\text{Se}_6]^{3-}$  in  $[\text{Sr}(\text{en})_4]_2(\text{As}_3\text{Se}_6)\text{Cl}$  [38].

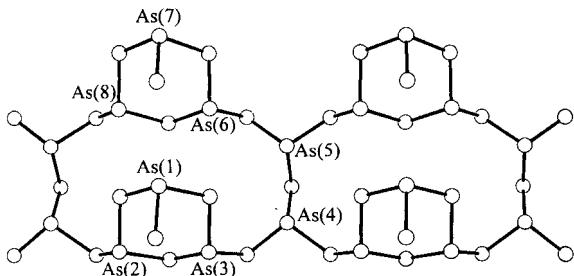


Abb. 4. a)  $\frac{1}{2}[\text{As}_5\text{S}_{13}^{2-}]$ -Doppelstrang in  $\text{Rb}_2\text{As}_8\text{S}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [40], gebildet durch die Kondensation von  $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Sechsringen und  $\text{AsS}_3^{3-}$ -pseudo-Tetraedern.

Konzentrationen auf, sie sind aber bei höheren Temperaturen hinsichtlich Disproportionierungen zu kürzeren Ketten und elementarem Chalkogen instabil [Gl. (b)].



Sowohl die Fähigkeit, Ketten zu bilden, als auch die Neigung zur Koordinationserweiterung über 2 hinaus wächst in der Chalkogengruppe in der Reihe  $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ . Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der Häufigkeit wider, in der entsprechende Bausteine  $\text{E}_x$  ( $x \geq 2$ ) in den bekannten solvatothermal hergestellten Chalkogenidometallate auftreten.

Die physikalischen Eigenschaften der in unterschiedlichen Lösungsmitteln ( $\text{H}_2\text{O}$ , Alkohole,  $\text{NH}_3$ , DMF) vorliegenden Spezies wurde mit UV/Vis-Absorptions-, Raman-,<sup>[41]</sup>  $^{77}\text{Se}$ -NMR-,<sup>[123]\text{Te}-NMR- und <sup>[125]\text{Te}-NMR-Spektroskopie<sup>[42]</sup> sowie mit Elektronen-Spin-Resonanz<sup>[42]</sup> und Elektrospray-Massenpektrometrie<sup>[39]</sup> untersucht.</sup></sup>

Die Lösungen einiger Alkalimetallpolysulfide sind UV/Vis- und Raman-spektroskopisch charakterisiert worden.<sup>[41, 43]</sup> Alle Spezies  $\text{S}_x^{2-}$  mit  $x = 1-5$  sind in wässriger Lösung vorhanden.<sup>[43c]</sup> In Lösungen von  $\text{Li}_2\text{S}_x$  in Ammoniak haben Lelieur et al.<sup>[41]</sup> außerdem das  $\text{S}_6^{2-}$ -Ion identifiziert und gezeigt, daß infolge der Dissoziation dieses Anions in  $\text{S}_3^{2-}$ -Radikale eine charakteristische Absorptionsbande bei 610 nm auftritt. Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie eignet sich gut zur Charakterisierung einzelner Selenatome einer  $\text{Se}_x^{2-}$ -Kette, da der Bereich, in dem chemischen Verschiebungen auftreten, sehr groß ist (ca. 3000 ppm). Das Fehlen von  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signalen für Lösungen von Polyseleniden in DMF konnte dahingehend interpretiert werden, daß bei Raumtemperatur paramagnetische Radikal-anionen vorliegen.<sup>[44]</sup> Später zeigten Cusick und Dance,<sup>[44]</sup> daß zufriedenstellende Spektren bei ca. 240 K aufgenommen werden können. Die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{se}}$  eines Selenatoms in einem bestimmten  $\text{Se}_x^{2-}$ -Ion hängt von seiner Entfernung vom Kettenende ( $\alpha$ -Position) ab, sie liegen meist im Bereich  $\delta = 192-860$  ( $\delta(\text{Me}_2\text{Se}) = 0$ ), mit steigender Tendenz bei größerer Distanz vom terminalen Atom ( $\delta_{\text{se}}(\gamma) > \delta_{\text{se}}(\beta) > \delta_{\text{se}}(\alpha)$ ). In DMF wurden alle Ionen  $\text{Se}_x^{2-}$  mit  $x = 3-6$  nachgewiesen, das  $\text{Se}_2^{2-}$ -Ion konnte aber interessanterweise weder in DMF noch in anderen Lösungsmitteln ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) NMR-spektroskopisch detektiert werden. Es muß davon ausgegangen werden, daß dieses hantelförmige Ion in DMF (und anderen Lösungsmitteln) nach seiner Bildung spontan in Se und  $\text{Se}^{2-}$  disproportioniert. Das spirocyclische Anion  $[\text{Se}(\text{Se}_3)_2]^{2-}$  kann beispielsweise als  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{Se}_{11}$ <sup>[45]</sup> kristallisiert werden und bildet sich aus DMF-Polyselenidlösungen in Gegenwart geeigneter Oxidationsmittel

(z. B.  $\text{NO}_3^-$ ); es gibt nur ein  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 720$ , was auf einen schnellen Austauschmechanismus hindeutet.<sup>[44]</sup> Hier-von abweichend ordneten Licht und Forouzan<sup>[46]</sup> die bei 431 nm auftretende Absorptionsbande einer wässrigen  $\text{K}_2\text{Se}_x$ -Lösung dem  $\text{Se}_2^{2-}$ -Ion zu. In der von ihnen durchgeföhrten UV/Vis-spektroskopischen Analyse gingen sie davon aus, daß keine  $\text{Se}_x^{2-}$ -Ionen mit  $x > 4$  vorhanden sind und erhielten das in Abbildung 5 dargestellte Verteilungsdiagramm. Homo- und

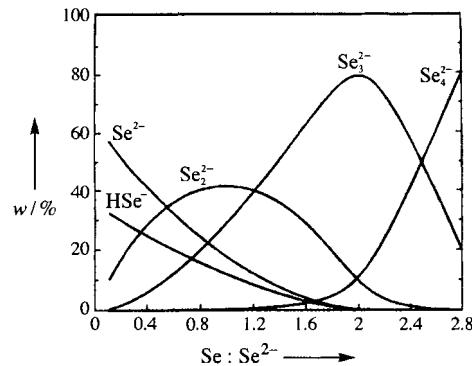


Abb. 5. Abhängigkeit der Anteile  $w$  an  $\text{Se}_x^{2-}$ -Spezies sowie  $\text{HSe}^-$  in einer 1 M  $\text{K}_2\text{Se}/\text{KOH}$ -Lösung von zugesetztem Selen [46]. Die Lösung ist bei einem  $\text{Se}:\text{Se}^{2-}$ -Verhältnis von 2.8:1 gesättigt.

Heteropolychalkogenido-Anionen  $\text{E}_x^{2-}$  ( $\text{E} = \text{Se}$  und/oder  $\text{Te}$ ,  $x = 2-4$ ) mit Alkalimetallen als Gegenionen sind in Ethylen-diamin- oder  $\text{NH}_3$ -Lösung bei An- oder Abwesenheit von [2.2.2]Cryptand als Komplexbildner  $^{77}\text{Se}$ -,  $^{123}\text{Te}$ - oder  $^{125}\text{Te}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert worden.<sup>[47]</sup> Mit Ausnahme des pseudo-tetraedrischen  $\text{TeSe}_3^{2-}$ -Ions bilden alle Polychalkogenido-Anionen eine Kettenstruktur. Die UV/Vis-Analyse von  $\text{A}_2\text{Te}$ -Lösungen ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) in flüssigem Ammoniak ergab allerdings keine Hinweise auf Spezies wie  $\text{Te}_4^{2-}$  oder höhere Polytelluride.<sup>[48]</sup>

Da bei  $\text{E}_x^{2-}$ -Ketten die negative Ladung weitgehend auf den beiden terminalen Chalkogenatomen lokalisiert ist, kann davon ausgegangen werden, daß die innerhalb der Kette liegenden Atome mit ihrer Formalladung nahe Null in der Regel keine bindenden Wechselwirkungen mit Metallatomen von Chalkogenidometallaten eingehen. Als Methode der Wahl zur Synthese von nanoporösen Strukturen mit langen terminalen oder verbrückenden  $\text{E}_x^{2-}$ -Bausteinen ( $x \geq 3$ ) hat sich das Salzschmelzeverfahren etabliert.<sup>[4a-d]</sup> Charakteristische Beispiele sind die terminalen  $\text{Se}_5^{2-}$ -Ketten in  $\text{K}_3\text{AuSe}_{13}$  und die verbrückenden  $\text{Se}_5^{2-}$ -Fragmente in  $\text{KAuSe}_5$ <sup>[49]</sup>. Verbrückende  $\text{S}_5^{2-}$ -Ketten liegen in  $\text{CsSb}_6$ <sup>[50]</sup> vor und  $\text{S}_4^{2-}$ - sowie  $\text{S}_6^{2-}$ -Einheiten als Chelatliganden in  $\text{Cs}_2\text{SnS}_{14}$ <sup>[51]</sup>. Bei solvatothermalen Synthesen von Chalkogenidometallaten der Gruppen 14 oder 15 werden dagegen fast ausschließlich ecken- oder kantenverbrückte  $\text{ME}_x$ -Polyeder (mit  $x = 3-6$ ) als Bausteine erhalten. Beispiele für Chalkogenketten  $\text{E}_x^{2-}$  sind auf  $x = 2$  beschränkt: So enthält die Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Sb}_4\text{Se}_8\text{Se}_2$ -Einheiten,<sup>[52]</sup> die Chalkogenidometallate  $\text{A}_2\text{ME}_4$  ( $\text{A} = \text{K}-\text{Cs}; \text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) enthalten  $\text{E}_2$ -Fragmente ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ),<sup>[9c, 34]</sup> und  $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$  weist  $\text{Te}_2$ -Hanteln auf.<sup>[58]</sup> Die molekularen Baueinheiten des  $\text{Se}_{16}^{4-}$ -Polyselenido-Anions von  $\text{Cs}_4\text{Se}_{16}$  lassen sich allerdings als  $\text{Se}_6$ -Ring und zwei  $\text{Se}_5^{2-}$ -Ketten beschreiben (Abb. 2);<sup>[18]</sup> diskrete  $\text{Te}_{13}^{2-}$ - und  $\text{Te}_6^{2-}$ -Ketten liegen in den Polytelluriden  $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$  (Abb. 6) und

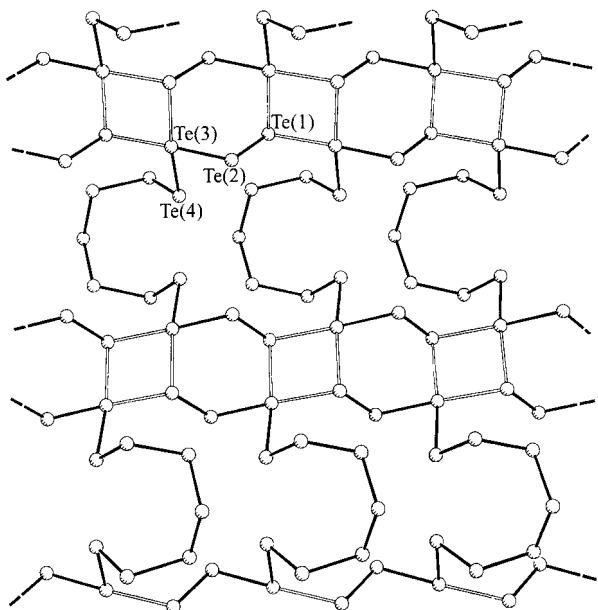


Abb. 6. Struktur des  $\text{Te}_{13}^{2-}$ -Ions in  $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$  [5b] mit sekundären Te-Te-Wechselwirkungen ( $> 3.18 \text{ \AA}$ ; nicht ausgefüllt dargestellte Bindungen); ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Te(1)-Te(2) 2.763(2), Te(2)-Te(3) 2.896(2), Te(3)-Te(4) 2.910(2).

$\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ <sup>[5c]</sup> vor.  $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_2\text{Se}_{10} \cdot 2\text{MeOH}$  und  $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_2\text{Se}_8 \cdot 0.65\text{MeOH}$ <sup>[20a]</sup> enthalten chelatisierende  $\text{Se}_4^{2-}$ -Liganden,  $\text{K}_2\text{PdSe}_{10}$ <sup>[22a]</sup> dagegen verbrückende  $\text{Se}_4^{2-}$ - und  $\text{Se}_6^{2-}$ -Ketten (Methode 2a,e in Tabelle 2).

#### 2.4. Redoxgleichgewichte

Die starke Oxidationskraft von Chalkogenen sowie Polychalkogenido-Anionen kann dazu genutzt werden, sowohl Hauptgruppenelemente als auch Übergangsmetalle in überhitztem Wasser oder Methanol in Lösung zu bringen. Die Metalle Ge und Sn der Gruppe 14 liegen in ihren durch methanolothermale Reaktion mit Alkalimetallcarbonaten und Se oder Te hergestellten Phasen ausnahmslos in ihrer höchstmöglichen Oxidationsstufe, + IV, vor (Synthesemethode 1d, Tabelle 1). Ähnlich können die wasserfreien Selenidoarsenate(v) und -antimonate(v) des Typs  $\text{A}_3\text{MSe}_4$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}; \text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) in hoher Ausbeute aus  $\text{M}_2\text{Se}_3$  und Se in einer Lösung von  $\text{A}_2\text{CO}_3$  in Methanol bei 180–200 °C hergestellt werden.<sup>[53]</sup> Die analogen Telluridometallate(v)  $\text{A}_3\text{MTe}_4$  können auf diese Weise nicht synthetisiert werden und sind bis heute unbekannt.<sup>[4k]</sup> Gelegentlich erhielten wir diskrete  $\text{ME}_4^{3-}$ -Ionen ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) in niedrigen Ausbeuten (< 5%) durch hydro- oder methanolothermale Reaktion von  $\text{A}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{M}_2\text{E}_3$  ohne zusätzliches, elementares Chalkogen E als oxidierendes Reagens.<sup>[37, 54]</sup> So können  $\text{Rb}_3\text{SbSe}_4$ <sup>[53]</sup> und das bekannte Polyselenid  $\text{Rb}_2\text{Se}_5$ <sup>[55]</sup> in kleinen Ausbeuten erhalten werden, wenn  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  bei 65 °C in Wasser erhitzt werden.<sup>[37]</sup> Die analoge hydrothermale Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  bei 115 °C liefert das Oxidationsprodukt  $\text{Cs}_2\text{Sb}_4\text{Se}_8$ , in dem  ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}]$ -Ketten über direkte Se-Se-Bindungen zu unendlichen Schichten  ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_4\text{Se}_8^{2-}]$  verbunden sind (Abb. 7).<sup>[52]</sup>

Die Vielfalt der isolierten Oxidationsprodukte liefert einen wichtigen Hinweis auf die oftmals sehr komplexen Redoxgleich-

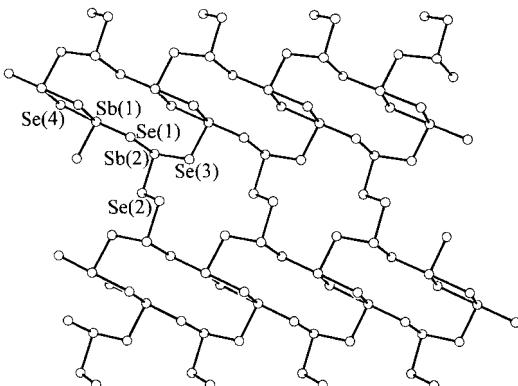
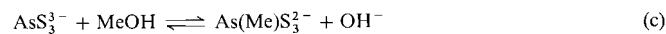


Abb. 7. Struktur des Polyanions  ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_4\text{Se}_8^{2-}]$  in  $\text{A}_2\text{Sb}_4\text{Se}_8$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$  [83],  $\text{Cs}$  [52]).

gewichte für solvatothermale Systeme M/E der Gruppe 15. Redoxreaktionen können aber durch die Bildung von wenig löslichen Produkten begünstigt werden, wie polymeren Chalkogenidometallaten(III), die dann bestimmte Anionen aus der Reaktionslösung entfernen. So hat Kaub<sup>[37]</sup> gezeigt, daß Verbindungen des Typs  $\text{A}_2\text{As}_8\text{S}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, x = 1$ ;<sup>[40]</sup>  $\text{A} = \text{Cs}, x = 0$ <sup>[7a]</sup>), die eigentlich als Hauptprodukte bei der hydrothermalen Synthese von  $\text{A}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  bei 180–220 °C entstehen, in geringeren Ausbeuten auch mit  $\text{As}_4\text{S}_4$  (Realgar) oder  $\text{As}_2\text{S}_5$  statt  $\text{As}_2\text{S}_3$  zugänglich sind. Die relative Stabilität von  $\text{ME}_4^{3-}$ -Ionen steigt mit dem pH-Wert der Lösung und fällt mit der Ordnungszahl der Elemente M und E. Die Bildung chalkogenhaltiger Anionen mit fünfwertigen Elementen  $\text{M}^{\text{V}}$  der Gruppe 15 oder mit direkten E-E-Bindungen durch eine solvatothermale Reaktion von  $\text{M}_2\text{E}_3$  mit  $\text{A}_2\text{CO}_3$  erfordert die gleichzeitige Reduktion des eingesetzten  $\text{M}^{\text{III}}$  oder des Solvens. Durch niedrige Ausbeuten wird die vollständige Untersuchung der Redoxgleichgewichte für  $\text{Sb}_2\text{E}_3$  verhindert, aber Produkte beider Reduktionsprozesse konnten für  $\text{As}_2\text{S}_3$  röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.<sup>[56]</sup> Die methanolothermale Reaktion von  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  bei 130–180 °C beispielsweise liefert  $\text{RbAsS}_2$  mit  ${}^1_{\infty}[\text{As}_2\text{S}_3^{2-}]$ -Ketten und  $\text{Rb}_2\text{As}_4\text{S}_6 \cdot \text{As}_4\text{S}_3$ , welches käfigartige  $\text{As}_4\text{S}_3$ -Moleküle und diskrete  $\text{As}_4\text{S}_6^{2-}$ -Ionen enthält.<sup>[57b]</sup> Die Ionen entstehen wahrscheinlich durch nucleophilen Angriff zweier  $\text{S}^{2-}$ -Ionen an den beiden As-Atomen einer As-As-Bindung im Realgar unter gleichzeitiger Spaltung dieser Bindung.<sup>[57a]</sup> Die Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  unter analogen Bedingungen liefert dagegen nicht nur  $\text{Cs}_2\text{As}_8\text{S}_{13}$ <sup>[7a]</sup> mit Schichten  ${}^2_{\infty}[\text{As}_8\text{S}_{13}^{2-}]$ , sondern zusätzlich  $\text{Cs}_2[\text{As}(\text{OMe})\text{S}_3]$  und  $\text{Cs}_2[\text{As}(\text{Me})\text{S}_3]$  mit zwei neuartigen, tetraedrischen Thioarsenat(v)-Ionen. Für die Bildung des Anions in der zuletzt genannten Verbindung ist die Reduktion von Methanol erforderlich [Gl. (c)].



Die Neigung von Arsen, sowohl neutrale als auch anionische Chalkogenide mit direkten As-As-Bindungen zu bilden, ist wohlbekannt,<sup>[4k]</sup> und so ist es auch nicht weiter verwunderlich, daß  $\text{As}_4\text{S}_4$  sowie  $\text{As}_4\text{Se}_4$  oft als Nebenprodukte bei hydro- oder methanolothermalen Reaktionen mit  $\text{As}_2\text{S}_3$  bzw.  $\text{As}_2\text{Se}_3$  als Ausgangsverbindungen entstehen. Diese leicht ablaufende Reduktion eröffnet einen neuartigen solvatothermalen Weg zu Phasen mit bestimmten Bausteinen  $\text{E}_x$ . Die erste Anwendung

gelang schon vor mehr als zehn Jahren mit der Herstellung der Verbindungen  $\text{AASe}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{K}, x = 1; \text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}, x = 0.5$ ),<sup>[17b]</sup> in denen pseudo-tetraedrische  $\text{AsSe}_3$ -Einheiten durch Se-Se-Bindungen zu einer unendlichen Kette verknüpft sind. Nachdem die methanolothermale Methode in den letzten zwei Jahren erstmals zur Synthese von Telluriden eingesetzt wurde (Synthesemethoden 1c, d, Tabelle 1), wurden wir uns dem Synthesepotential dieser Redoxgleichgewichte zunehmend bewußt. Eine präzise Kontrolle der Redox- und Temperaturbedingungen führte schließlich zur Synthese einer neuen Familie tellurreicher Telluride  $\text{A}_x\text{Te}_y$  mit  $\frac{x}{y} < \frac{1}{4}$  (Abschnitt 3.1). So liefert die Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{As}_2\text{Te}_3$  in Methanol bei 150–160, 170–180 oder 190–200 °C die strukturchemisch eng verwandten Phasen  $\text{Cs}_x\text{Te}_{13}$  (Abb. 6),  $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$  bzw.  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  (Abb. 1, 14)<sup>[15b, c]</sup> sowie das bekannte Tellurid  $\text{Cs}_2\text{Te}_5$ .<sup>[19b]</sup> Das  $\text{As}^{II}$ -Redoxprodukt  $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ , in dem diskrete  $\text{As}_2\text{Te}_6^{4-}$ -Ionen mit zwei über eine gemeinsame As-As-Bindung verknüpften, pseudo-tetraedrischen  $\text{As}(\text{As})(\text{Te}_2)(\text{Te})$ -Einheiten vorliegen, kann bei einer etwas niedrigeren Temperatur von 145 °C isoliert werden.<sup>[58]</sup> Eine ebenfalls sehr interessante solvatothermale Redoxreaktion ist die Synthese<sup>[59]</sup> von  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Te}_6$  durch Decarbonylierung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  in Ethylendiamin in Gegenwart einer Legierung mit der formalen Zusammensetzung  $\text{BaAs}_2\text{Te}_4$ . Das zum  $\text{Te}_6^{4-}$ -Ion nicht verwandte  $\text{Te}_6^{2-}$ -Ion liegt in der Struktur des  $\text{RbTe}_6$  vor, das durch methanolothermale Reaktion von  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  mit Te und Ge (als Reduktionsmittel) bei 160 °C entsteht.<sup>[5a]</sup>

Die sehr geringe Löslichkeit von  $\text{As}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Cs}_x\text{Te}_y$  ( $\frac{x}{y} < \frac{1}{4}$ ) in Methanol bei 145–200 °C hat zur Folge, daß die tellurreichen Telluride am Ort der Bildung von  $\text{Te}_x^{2-}$ -Ionen sofort auf der Oberfläche des  $\text{As}_2\text{Te}_3$  auskristallisieren (siehe Abschnitt 3.1). Eine ähnliche methanolothermale Reaktionsführung mit den Telluriden  $\text{M}_2\text{Te}_3$  ( $\text{M} = \text{As, Sb, Bi}$ ) der Gruppe 15 und  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  sollte dementsprechend in Gegenwart von Selen zu neuen, gemischten Chalkogeniden führen. Studien mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ <sup>[60]</sup> führten zu der Verbindung  $\text{Cs}_4\text{Te}_{9.8}\text{Se}_{1.2}$ , die einerseits neuartige  $\text{Te}_3\text{Se}_3$  Sechsringe mit alternierender Se-Te-Chalkogenabfolge (neben fehlgeordneten  $\text{Te}_{6-x}\text{Se}_x$ -Ringen), andererseits pyramidale  $\text{TeSe}_3^{2-}$ -Ionen enthält. Wegen der Langsamkeit, mit der Te aus der binären Phase austritt, führen entsprechende Reaktionen mit  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zur Bildung der selenreichen Phasen  $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{Se}_6$  (Abb. 8) und  $\text{Cs}_4\text{TeSe}_{15}$ , welche isostrukturell zu  $\text{Cs}_2\text{Te}_8$ <sup>[61]</sup> bzw.  $\text{Cs}_4\text{Se}_{16}$ <sup>[18]</sup> sind (Abb. 2). Die Te-Atome besetzen dabei die Positionen der drei- sowie der vierfach koordinierten Chalkogenatome der zuletztgenannten Phasen (Abschnitt 3.1).

## 2.5. In-situ-Bildung von Kationen

Besonders organische Amine und Alkylammonium-Kationen wie  $\text{R}_4\text{N}^+$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, } n\text{Pr}$ ) oder  $[\text{enH}_2]^{2+}$  sind als strukturdirigierende Reagentien in der Synthese von nanoporösen Materialien von aktuellem Interesse.<sup>[2a, 62]</sup> So lassen sich in Gegenwart von Ethylendiamin die Doppelketten  ${}^1_\omega[\text{Sb}_8\text{S}_{13}^{2-}]$  sowie die Schichten  ${}^2_\omega[\text{Sn}_3\text{Se}_7^{2-}]$  der Verbindungen  $[\text{enH}_2]\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ <sup>[63a]</sup> bzw.  $[\text{enH}_2]\text{Sn}_3\text{Se}_7 \cdot 0.5\text{en}$ <sup>[33]</sup> solvatothermal synthetisieren. Das Lösungsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{MeOH}$ ) ist gleichzeitig Protonenquelle für die notwendige In-situ-Bildung von  $[\text{enH}_2]^{2+}$ -Ionen. Eine interessante Strategie für die Untersuchung von Templat-Mechanismen wurde von Parise und Mitarbeitern entwickelt (Ab-

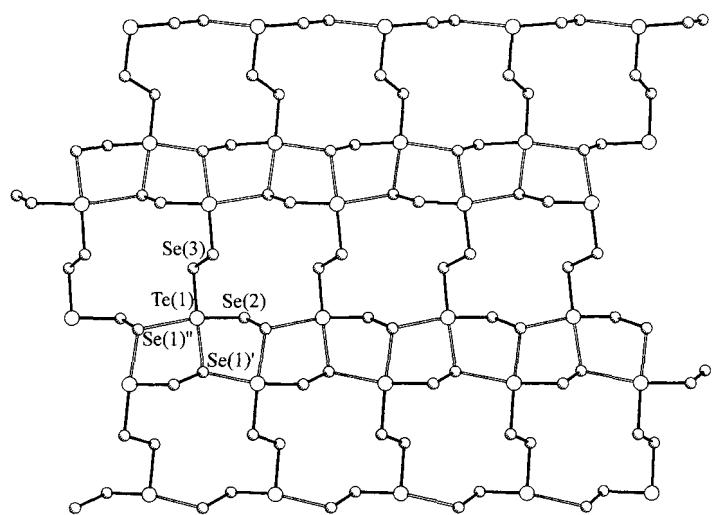
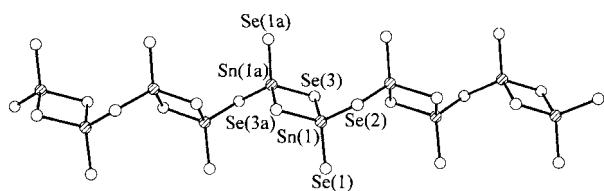


Abb. 8. Struktur des  ${}^2_\omega[\text{Te}_2\text{Se}_6^{2-}]$ -Ions in  $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{Se}_6$  [60] mit großen Te-Se-Abständen ( $> 2.91 \text{ \AA}$ ; nicht ausgefüllt dargestellte Bindungen); ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ]:  $\text{Te}-\text{Se}(1)'$  2.923(2),  $\text{Te}-\text{Se}(2)$  2.600(2),  $\text{Te}-\text{Se}(3)$  2.717(2),  $\text{Te}-\text{Se}(1)''$  3.243(2).

schnitt 2.7), die eine Reihe von polymeren Chalkogenidometallaten der Gruppen 14 und 15 mit kleineren Alkylammoniumspezies als Gegenkationen unter milden hydrothermalen Bedingungen synthetisierten. In einigen Fällen sind diese Kationen erst durch Zersetzung größerer Amine oder  $[\text{R}_4\text{N}]^+$ -Ionen im Verlauf der Reaktion entstanden. Beispielsweise gelang mit Triethylentetramin,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$ , auf diese Weise die Bildung von so unterschiedlichen Spezies wie dem Piperazinium-Ion  $[\text{pipzH}_2]^{2+}$  in  $[\text{pipzH}_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$ <sup>[64]</sup> und dem Trimethylammoniumion in  $[\text{Me}_3\text{NH}]_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{18}]$ .<sup>[65]</sup> Für die Bildung der anionischen Gerüststruktur der zweiten Verbindung ist das Lösungsmittel Wasser erforderlich (Abschnitt 2.6). Die anionische Teilstruktur ist aus eckenverbrückten Supertetraedern mit der Summenformel  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$  aufgebaut, die bereits als diskrete Anionen mit  $\text{Cs}_8\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  aus Thiotannat(IV)-Lösungen bei  $\text{pH} = 3$  isoliert wurden.<sup>[66]</sup> Das Gegenion  $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$  dieser Phase wurde auch in  $[\text{Me}_3\text{NH}][n\text{Pr}_4\text{N}]\text{Sn}_4\text{S}_9$  durch Abbau des eingesetzten  $[n\text{Pr}_4\text{N}]^+$ -Ions bei 150 °C erhalten.<sup>[67]</sup> Beim hydrothermalen System  $(\text{Me}_4\text{N})\text{OH}/\text{SnS}_2/\text{S}$  gelang es, durch kontrollierte Modifizierung von Reaktionstemperatur, Eduktverhältnissen und Reaktionszeit  $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Me}_3\text{NH}]_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot 0.72\text{H}_2\text{O}$  und eine dritte Phase zu isolieren. Die dritte Phase ist ein gemischtes Oxo-thiotannat(IV) mit  ${}^2_\omega[\text{Sn}_{20}\text{O}_8\text{S}_{37}^{10-}]$ -Schichten, die aus dreifach verbrückenden  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$ -Clustern aufgebaut sind.<sup>[68]</sup> Da hierbei eine vollständig zufriedenstellende Verfeinerung der Kationenpositionen nicht möglich war, wurden die Positionen der  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^{2+}$ -Ionen auf der Basis von Differenzsynthesen festgelegt.<sup>[68c]</sup> Aus der Reihenfolge der Phasenbildung im Verlauf der Reaktion kann geschlossen werden, daß dem Aufbau der  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$ -Supertetraeder zunächst das Auskristallisieren von  ${}^2_\omega[\text{Sn}_3\text{S}_7^{2-}]$ -Schichten vorangehen muß, das von einer voranschreitenden Abbaureaktion des eingesetzten  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Ions begleitet wird.

Das strukturchemische Potential der In-situ-Bildung von Kationen unter solvatothermalen Bedingungen wird weiterhin durch die Reaktion von  $\text{SnSe}_2$  mit Se in einem  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ -Solvengemisch bei 145 °C verdeutlicht, welche zu  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  (Abb. 9) führt, einem Selenidostannat(IV), in dem

Abb. 9. Das Kettenanion  $\frac{1}{2}[\text{Sn}_2\text{Se}_5^{2-}]$  in  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  [69].

$\text{SnSe}_4$ -Tetraeder alternierend über gemeinsame Kanten und Ecken zu einer unendlichen Kette  $\frac{1}{2}[\text{Sn}_2\text{Se}_5^{2-}]$  verknüpft sind.<sup>[69]</sup> Das Amidinium-Ion entsteht durch die Reaktion der beiden Lösungsmittel miteinander.

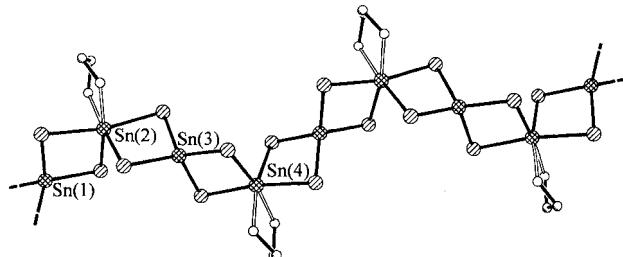
Über ein sehr bemerkenswertes Beispiel des Kationenabbaus wurde ebenfalls berichtet; es führte zur Isolierung des neuartigen, hochgeladenen Liganden  $[\text{C}_2\text{S}_6]^{6-}$  in den Komplexanionen  $\alpha$ - und  $\beta$ - $[\text{Pd}_6(\text{C}_2\text{S}_6)(\text{S}_3)_6]^{6-}$  sowie  $[\text{Pd}_6(\text{C}_2\text{S}_6)(\text{S}_3)_4(\text{S}_4)_2]^{6-}$ .<sup>[70a]</sup> Beim Versuch, die Synthesemethode 2e (Tabelle 2) auf die Herstellung von  $\text{K}_2\text{PdS}_{10}$  oder ähnlichen Komponenten auszuweiten, wurde die methanolothermale Reaktion von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4$  und  $[(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)]\text{I}$  im Verhältnis 1:3:1 bei 110 °C untersucht. Durch Kationenabbau entsteht  $\text{Na}_3\text{[(CH}_3\text{)N(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{N}]_3[\text{Pd}_6(\text{C}_2\text{S}_6)(\text{S}_3)_6]\cdot 3\text{MeOH}$ , in dem der  $[\text{C}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Ligand mit idealisierter  $D_{3d}$ -Symmetrie sechs quadratisch-planare  $\text{Pd}^{II}$ -Zentren verknüpft. Dieser zum Ethanmolekül strukturchemisch verwandte Ligand könnte aus freigewordenen Methylgruppen des ursprünglichen Kations gebildet werden; dessen Ethylengruppen können allerdings als Quelle nicht ausgeschlossen werden.  $\text{Na}_2\text{[(CH}_3\text{)N(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{N}]_4[\text{Pd}_6(\text{C}_2\text{S}_6)(\text{S}_3)_6]\cdot \text{MeOH}$  bildet sich unter ähnlichen Reaktionsbedingungen bei 80 °C, wenn statt  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$   $\text{PdCl}_2$  eingesetzt wird.<sup>[70a]</sup> Im Anion dieser Verbindung sowie in  $\beta$ - $[\text{Pd}_6(\text{C}_2\text{S}_6)(\text{S}_3)_6]^{6-}$ , das in  $\text{K}_4\text{[(CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{[Pd}_6(\text{C}_2\text{S}_6)(\text{S}_3)_6]$  vorliegt, verknüpfen die  $[\text{C}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Ionen zwei dreikernige  $\text{Pd}^{II}$ -Fragmente.

## 2.6. Beteiligung von Solvensmolekülen

Im Vergleich zu Produkten der Hydrothermalsynthese, die oft Wassermoleküle in der Koordinationssphäre von Kationen und/oder als Teil eines Wasserstoffbrückenbindungsnetzes enthalten, gibt es relativ wenige Beispiele für entsprechende Cokristallate aus überhitztem Methanol (Abschnitt 2.2). Diese sind bislang auf Verbindungen mit größeren diskreten Anionen beschränkt, wobei die Sauerstoffatome des Methanols zur Vervollständigung der Koordinationssphären der Kationen benötigt werden, wie in  $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}\cdot 2\text{MeOH}$ <sup>[9a]</sup> und  $\text{Rb}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}\cdot \text{MeOH}$ .<sup>[34]</sup>

Die Teilnahme von Wassermolekülen bei der Bildung von gemischten Oxo thiostannaten(IV) wurde schon in Abschnitt 2.5 diskutiert. Solch eine Solvolyse des Produktes wurde bei methanolothermal hergestellten Chalkogenidostannaten(IV) bis heute nie festgestellt. Allerdings ist das Solvens Quelle der *cis*-terminalen Sauerstoffatome in den dimeren Oxo selenidovanadaten(V)  $[\text{V}_2\text{O}_2\text{Se}_{10}]^{4-}$  und  $[\text{V}_2\text{O}_2\text{Se}_8]^{4-}$ , die durch die Reaktion von Vanadium mit  $\text{K}_2\text{Se}_4$  bei 135 °C erhalten wurden.<sup>[20a]</sup> Wegen der ausgeprägten Affinität von Vanadium-Ionen zu Sauerstoff entstehen unter analogen hydrothermalen Bedingungen ausschließlich Oxovanadate. Die Methylierung des  $\text{Te}^{2+}$ -Ions tritt bei der Reaktion von  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) mit  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  in MeOH bei 80–110 °C auf,<sup>[70b]</sup> sie führt zur Bildung von Clusteranionen des Typs  $[\text{M}_4(\text{Te}_2)_2(\text{Te})_2(\text{TeMe})_2(\text{CO})_8]^{2-}$ .

Die Bildung von großen Gegenionen wie  $[\text{Ca}(\text{en})_4]^{2+}$  oder  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$  in Ethyldiamin wurde schon in Abschnitt 2.2 diskutiert. Eine Chelatbildung mit diesem Liganden ermöglicht auch die einzigartige Stabilisierung der  $\text{SnSe}_2$ -Kette in der Verbindung  $\frac{1}{2}[2\text{SnSe}_2\cdot \text{en}]$  (Abb. 10), die durch die methanolothermale Reaktion von  $\text{SnSe}_2$  mit Ethyldiamin bei 160 °C erhalten wurde.<sup>[33]</sup>

Abb. 10. Die durch Ethyldiaminkoordination stabilisierte  $\text{SnSe}_2$ -Kette in  $\frac{1}{2}[2\text{SnSe}_2\cdot \text{en}]$  [33].

## 2.7. Strukturdireigierende Reagentien

Alkylammonium-Ionen, Amine und Alkalimetall-Kationen haben in der Regel einen großen Einfluß auf die hydrothermale Selbstorganisation von zeolithartigen Strukturen mit regelmäßig angeordneten Hohlräumen und Kanälen. Die Größe der Hohlräume spiegelt im allgemeinen die Geometrie der zugesetzten organischen Moleküle oder (hydratisierten) Alkalimetall-Kationen wider, ein für Templatmechanismen typischer Befund. Die eigentlichen, hinter der Selbstorganisation stehenden, mikroskopischen Prozesse, die von den simplen Bausteinen zu Beginn einer Reaktion zu den komplizierten Gerüststrukturen führen, sind noch nicht sehr gut verstanden. Ein einzelnes Templatmolekül kann oft eine Vielzahl an Anionen mit unterschiedlichen Strukturmotiven liefern, aber es gibt auch genug Gegenbeispiele, wo ein spezielles Netz mit sehr unterschiedlichen, strukturdireigierenden Kationen erhalten werden kann. Sowohl die Raumausfüllung als auch die Ladungskompensation scheinen eine wichtige Rolle bei den Mechanismen zu spielen. Der Einfluß von Parametern wie der Kationengröße und -geometrie auf die Konnektivität individueller molekularer Bausteine kann für Komponenten mit gleichlautender Stöchiometrie  $\text{A}_x\text{M}_y\text{E}_z$  untersucht werden; hierauf wird in Abschnitt 3 näher eingegangen. Ein aufschlußreiches Beispiel bieten die Anionenstrukturen der Reihe  $\text{A}_2\text{As}_8\text{S}_{13}\cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{A} = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{NH}_4$ <sup>[40]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{As}_8\text{S}_{13}$ <sup>[7a]</sup> (Abb. 4 bzw. 11). Die Kondensation von  $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ -Sechsringen und  $\text{AsS}_3^{3-}$ -pseudo-Tetraedern, die in wässriger Lösung vorliegen, liefert mit  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{NH}_4^+$   $[\text{As}_8\text{S}_{13}^{2-}]$ -Doppelketten. Solche  $\text{M}_3\text{E}_3$ -Bausteine liegen auch häufig bei polymeren Thio- und Selenido-Anionen des schweren Homologen  $\text{Sb}^{III}$  vor, und so weisen  $[\text{enH}_2]\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ <sup>[63a]</sup> sowie das Mineral Gerstleyit  $\text{Na}_2(\text{Sb}_{0.9}\text{As}_{0.1})_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[63c]</sup> ebenfalls dieses Strukturmotiv auf. Dagegen führt der Templat-Effekt des voluminöseren  $\text{Cs}^+$ -Ions unter hydrothermalen Bedingungen zu  $\text{As}_4\text{S}_8^{4-}$ -Achtringen, die eine geeignete Größe aufweisen, um

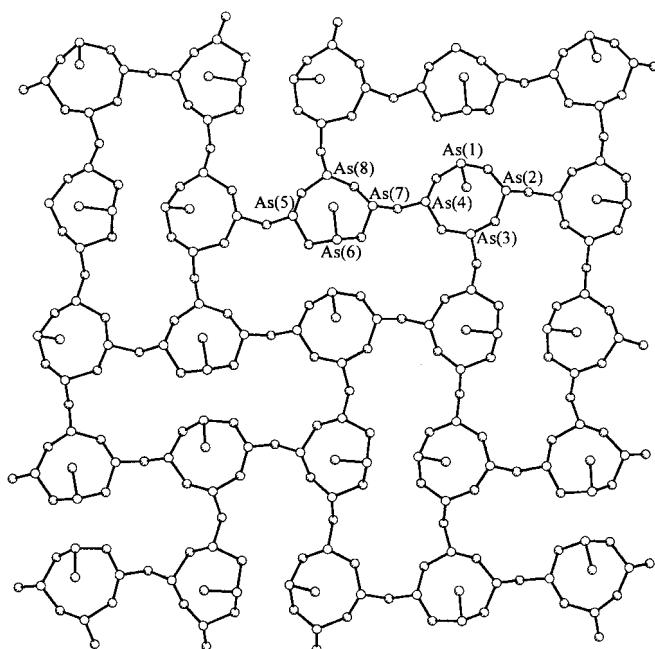


Abb. 11. Struktur des Schichtanions  $2\text{-}[\text{As}_8\text{S}_{13}^{2-}]$  in  $\text{Cs}_2\text{As}_8\text{S}_{13}$  [7a].

die gleichzeitige Koordination des Alkalimetall-Kations durch vier endocyclische Schwefelatome zu ermöglichen. Die  $\text{As}_8\text{S}_8^{4-}$ -Bausteine werden über drei terminale Schwefelatome zu Schichten  $2\text{-}[\text{As}_8\text{S}_{13}^{2-}]$  mit  $\text{As}_4\text{S}_4$ - und  $\text{As}_{14}\text{S}_{14}$ -Ringen vernüpft. Die Strukturvielfalt der Chalkogenidometallate der Gruppen 14 und 15 steigt drastisch an, wenn man von  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  und  $\text{As}^{\text{III}}$  zu den schwereren Homologen  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  und  $\text{Sb}^{\text{III}}$  wechselt, da diese Elemente Koordinationszahlen oberhalb ihrer formalen Wertigkeit haben können. Beispielsweise führt die kationenabhängige Einbau von pseudo-tetraedrischen  $\text{SbS}_3$ - und pseudo-trigonal-bipyramidalen  $\text{SbS}_4$ -Einheiten in wechselnden Verhältnissen (4:0, 3:1, 2:2, 0:4) zu nicht weniger als sieben Strukturmotiven mit dem Formeltyp  $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$  (siehe Tabelle 6).

Kanatzidis berichtete über eine Korrelation zwischen der Größe des Kations A und der Koordinationszahl von M für Chalkogenidometallate  $\text{AME}_x$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}; x = 4-6$ ) der Gruppe 11 mit Kettenstrukturen.<sup>[4c]</sup> Für große Kationen wie  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$  sind die Ketten weniger gefaltet, und die Metallzentren weisen eine niedrigere Koordinationszahl (3) auf. Mit kleineren Kationen wie  $\text{K}^+$  oder  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$  sind die Ketten kompakter, und M ist tetraedrisch koordiniert. Kleinere Kationen neigen ganz allgemein dazu, Übergangsmetall-Chalkogenidometallate mit höherer Dimensionalität zu stabilisieren.<sup>[4c]</sup>

Eine analoge Korrelation zwischen Kationengröße und Dimensionalität des Anions besteht auch bei einigen solvatothermal hergestellten Chalkogenidometallaten der Gruppen 14 und 15. Während die anionischen Teilstrukturen von  $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ ,<sup>[13c]</sup>  $\text{A}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ )<sup>[13d, 14a, c]</sup> und  $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ <sup>[71a]</sup> alle dreidimensionale Gerüste aufweisen, werden mit  $\text{Cs}^+$  und größere Alkylammonium-Ionen unter ähnlichen Bedingungen Ketten- und Schichtanionen erhalten (siehe Tabelle 6, 7). So enthalten  $\text{Cs}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ <sup>[6b]</sup> und  $[\text{pipzH}_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$ <sup>[64]</sup> jeweils eindimensionale Polyanionen. Die oft vorliegenden Wassermoleküle in der Koordinationssphäre von Alkalimetall-Kationen verhindern

allerdings meist die Vorhersage der Dimensionalität der hydrothermal hergestellten Phasen. Zwar kann eine allgemeine Korrelation zwischen Kationengröße und Koordinationszahl der Anionenpolyeder bei den Chalkogenidometallaten der Gruppen 14 und 15 nicht aufgestellt werden, doch lässt sich bei Verbindungen des Typs  $\text{A}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ , ein Trend ausmachen. Anders als bei den dreidimensionalen Gerüststrukturen von  $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$  und  $\text{A}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ), in denen  $\text{SbS}_3$ - und  $\text{SbS}_4$ -Polyeder im Verhältnis 2:2 vorliegen, dominieren die pseudo-tetraedrischen  $\text{SbS}_3$ -Einheiten in  $\text{Cs}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ <sup>[6b]</sup> (3:1) und sind in  $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ <sup>[14c]</sup> sowie  $[\text{pipzH}_2]\text{Sb}_4\text{S}_7$ <sup>[64]</sup> ausschließlich vertreten. Die ungewöhnliche quadratisch-planare Vierfachkoordination eines verbrückenden Schwefelatoms führt zur Bildung von  $2\text{-}[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Schichten, die in  $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$  nur pseudo-trigonal-bipyramidalen  $\text{SbS}_4$ -Polyeder enthalten (Abb. 12).<sup>[71b]</sup>

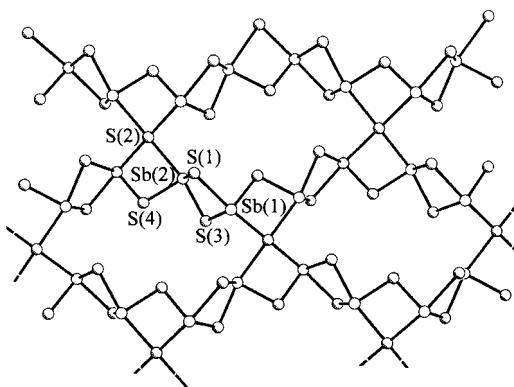


Abb. 12.  $2\text{-}[\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}]$ -Schichten in  $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ , [71 b] mit einzelnen  $1\text{-}[\text{SbS}_2^-]$ -Strängen, die durch quadratisch planar koordinierte S-Atome miteinander verknüpft werden.

Einen besonderen Einblick in die mechanistischen Regeln einer templatdirigierten Selbstorganisation bei der Synthese von Festkörpern in überhitzen Lösungsmitteln gewährt die Reihe der metastabilen, tellureichen Telluride  $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$ ,  $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$  und  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ ,<sup>[5b, c]</sup> die im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert wird. Der Templateffekt des  $\text{Cs}(2)$ -Atoms auf die zentrale kronenförmige  $\text{Te}_7$ -Einheit eines  $\text{Te}_{13}^{2-}$ -Ions in  $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$ , dem ersten Glied dieser Reihe, wird in Abbildung 13 veranschaulicht.

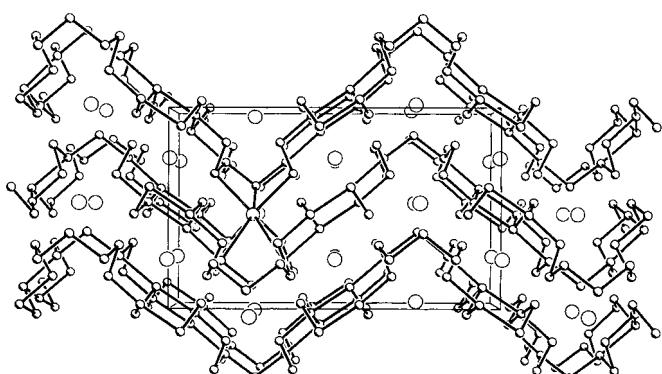


Abb. 13. Die gewellten Anionenschichten in  $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$  [5c], senkrecht zu [100] mit  $\text{Cs}(2)\text{-Te}$ -Wechselwirkungen zur zentralen, kronenförmigen  $\text{Te}_7$ -Einheit.

### 3. Chalkogenidometallate der Gruppen 14–16

#### 3.1. Gruppe 16 (Se und Te)

Kettenförmige Polyselenide  $\text{Se}_x^{2-}$  sind für  $x = 2–9$  mit größeren Gegenkationen isoliert worden,<sup>[73]</sup> analoge Polytelluride  $\text{Te}_x^{2-}$  für  $x = 2–5$ <sup>[74]</sup>, 12<sup>[75]</sup> und 13<sup>[5c]</sup>. Die Fähigkeit des Selens, seine Koordinationszahl über 2 hinaus zu erweitern, führt, auch wenn sie weniger ausgeprägt ist als für das schwerere Homologe Tellur, zur Bildung von bicyclischen Anionen mit  $x > 9$  in  $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2\text{Se}_{10} \cdot \text{DMF}$ ,<sup>[76a]</sup>  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{Se}_{11}$ <sup>[45]</sup> und  $[\text{nPr}_4\text{N}]_2\text{Se}_{11}$ <sup>[76b]</sup>. Mit Ausnahme von  $\text{Cs}_4\text{Se}_{16}$  bilden alle bekannten Alkalimetallselenide  $\text{A}_2\text{Se}_x$  ( $x \geq 5$ )<sup>[77]</sup> einfache, isolierte Kettenanionen, beispielsweise  $\text{Rb}_2\text{Se}_5$ <sup>[55]</sup> oder  $\text{Cs}_2\text{Se}_5$ <sup>[77]</sup>.  $\text{Cs}_4\text{Se}_{16}$  (Abb. 2) enthält ein zentrales quadratisch-planares Selenatom mit ausgeprägter  $e_u$ -Verzerrung.<sup>[18]</sup> Wenn die langen  $\text{Se}(4)\text{-Se}(5)$ -Bindungen mit 2.989(4) Å außer Acht gelassen werden, besteht die Struktur aus einem neutralen  $\text{Se}_6$ -Ring und zwei  $\text{Se}_5^{2-}$ -Kettenanionen. Die Bildung isolierter Selenringe unter solvothermalen Bedingungen wurde auch für  $\text{Rb}_3\text{AsSe}_4 \cdot 2\text{Se}_6$ <sup>[78]</sup> und  $\{(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{11.72}\text{Se}_{1.28}\}_2 \cdot \text{Se}_{12}$ <sup>[21]</sup> beschrieben, wobei der neutrale  $\text{Se}_{12}$ -Ring der zweiten Verbindung das gleichzeitig größte bisher bekannte Ringsystem dieses Elements ist.

Anders als analoge Verbindungen der leichteren Homologen S und Se weisen die Alkalimetallpolytelluride  $\text{A}_x\text{Te}_y$  ( $\frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}$ )<sup>[26]</sup> eine Vielzahl von Formeltypen ( $\frac{x}{y} = \frac{5}{3}, \frac{2}{1}, \frac{1}{1}, \frac{2}{3}, \frac{2}{5}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ ) und Strukturmotiven auf. Einige dieser Telluride, z. B.  $\text{A}_2\text{Te}_3$  oder  $\text{A}_2\text{Te}_5$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ )<sup>[19, 79]</sup>, wurden ammonothermal unter überkritischen Bedingungen hergestellt. Auf der Basis des Zintl-Klemm-Konzepts können die Valenzelektronen der Alkalimetall-Kationen innerhalb dieser Strukturen formal vollständig auf die Anionenstruktur des elektronegativeren Partners Te übertragen werden. Isolierte Anionen werden für  $\frac{x}{y} \geq \frac{2}{3}$ , polymere Ketten- sowie Schichtanionen dagegen für  $\frac{x}{y} \leq \frac{2}{5}$ <sup>[26]</sup> erhalten. Charakteristische Bausteine für die zuletzt genannten Polyanionen sind lineare  $\text{TeTe}_2^-$ , T-förmige  $\text{TeTe}_3^-$  (z. B.  ${}^2\omega[\text{TeTe}_3^-]$ -Schichten in  $\text{Cs}_2\text{Te}_8$ )<sup>[61]</sup> und quadratisch-planare  $\text{TeTe}_4^-$ -Einheiten (z. B.  ${}^1\omega[\text{TeTe}_4^-]$ -Ketten in  $\text{A}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ )<sup>[19b, 79]</sup>. Die  $\text{TeTe}_4^-$ -Einheit liegt auch im isolierten, bicyclischen  $[\text{Te}(\text{Te}_3)(\text{Te}_4)]^{2-}$ -Ion der Verbindung  $[\text{K}([\text{15}]\text{kronen}-5)]_2\text{Te}_8$  vor.<sup>[81]</sup>

Die potentielle Verwendung von Hauptgruppentelluriden wie  $\text{SnTe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  oder  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  als Halbleiter in optoelektronischen Geräten hat zu einem gesteigerten Interesse an den Synthesen und Eigenschaften solcher Tellurverbindungen geführt.<sup>[26, 75a, 80]</sup> Aktuelle Methoden für die Herstellung von Telluriden im technischen Maßstab schließen Hochtemperatur-Fest-Fest-Reaktionen, die MOCVD-Methode (chemical vapor deposition from organometallic precursors) oder die Fällung aus wässriger Lösung ein. Der Entwicklung alternativer Synthesewege wurde dagegen erst in den letzten Jahren erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet. Methanolothermale Reaktionsbedingungen ermöglichen die Herstellung einer neuen Familie tellurreicher Alkalimetalltelluride mit  $\frac{x}{y} \leq \frac{1}{6}$  (Tabelle 4), z. B.  $\text{RbTe}_6$ <sup>[5a]</sup> mit dem Schichtanion  ${}^2\omega[\text{Te}_6^{2-}]$ , in dem sesselförmige  $\text{Te}_6$ -Ringe über vier längere Te-Te-Bindungen miteinander verknüpft sind (Abb. 1a). Die axialen Te-Te-Bindungen der resultierenden T-förmigen  $\text{TeTe}_3^-$ -Einheiten sind 3.195(3) und 3.214(3) Å lang, was typisch für sekundäre Wechselwirkungen<sup>[26]</sup> ist, und damit deutlich länger als die äquatorialen Bin-

Tabelle 4. Methanolothermal hergestellte Alkalimetallpolyselenide und -polytelluride.

$\text{A}_x\text{Se}_y$	$\text{A}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$	$\text{A}_x\text{Te}_y$
$\text{Cs}_4\text{Se}_{16}$ [18]	$\text{Cs}_4\text{TeSe}_{15}$ [60] $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{Se}_6$ [60]	$\text{RbTe}_6$ [5a] $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$ [5c] $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ [5c] $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ [5b]
	$\text{Cs}_4\text{Te}_{9.8}\text{Se}_{13.2}$ [60] [a]	

[a]  $\text{Cs}_4[\text{TeSe}_3]_2 \cdot \text{Te}_3\text{Se}_3 \cdot 1.5\text{Te}_{3.2}\text{Se}_{2.8}$  mit einer Se/Te-Fehlordnung im zweiten Sechsring.

dungen (2.777(3), 2.789(2) Å). Unter Vernachlässigung dieser sekundären Wechselwirkungen bestehen die Anionenschichten aus gewinkelten  $\text{Te}_3$ -Einheiten mit einer formalen Ladung von –0.5. Im Unterschied zu diesen  ${}^2\omega[\text{Te}_6^{2-}]$ -Schichten des  $\text{RbTe}_6$  lassen sich die Bindungsverhältnisse der  ${}^2\omega[\text{Te}_6^{2-}]$ -Ionen in  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Te}_6$ <sup>[59]</sup> auf konventionelle Weise diskutieren. Wenn nur die Te-Te-Bindungen, die kürzer als 3.12 Å sind, berücksichtigt werden, besteht das Polyanion aus isolierten  $\text{Te}_4^-$ -Ketten, wobei jeweils drei terminale Te-Atome aus unterschiedlichen Anionen durch sekundäre Wechselwirkungen einen  $\text{Te}_3$ -Ring bilden.

Bei einer ähnlichen Betrachtungsweise (Te-Te < 3.17 Å) kann die anionische Teilstruktur des  $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$ <sup>[5c]</sup> als isolierte  $\text{Te}_{13}^{2-}$ -Kette beschrieben werden (Abb. 6), die durch den Templateneffekt eines koordinierten Cs-Atoms stabilisiert wird (Abb. 13). Die strukturchemisch verwandte  $\text{Te}_{12}^{2-}$ -Kette in  $[\text{Et}_4\text{N}]_2\text{Te}_{12}$  wurde durch kathodische Auflösung einer  $\text{SbTe}_{10}$ -Elektrode in einer  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{I}$ -haltigen Ethylendiamin-Lösung erhalten.<sup>[75]</sup> Diese beiden langen Ketten sind jeweils über sekundäre Wechselwirkungen miteinander verknüpft und bilden dabei gewellte Schichten, die im Falle von  $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$  (Te-Te 3.181(2), 3.261(2) Å) eine Leiterstruktur aus abwechselnd auftretenden  $\text{Te}_4$ -Quadranten und  $\text{Te}_6$ -Ringen aufweisen. Durch Spaltung symmetrieverwandter Te(3)-Te(4)-Bindungen und Vervollständigung des so freigewordenen Te<sub>7</sub>-Fragmentes, können isolierte, kronenförmige  $\text{Te}_8$ -Ringe entstehen (Abb. 14), wie sie zum ersten Mal in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  festgestellt wurden.<sup>[5b]</sup> Gleichzeitig kann eine Umlagerung der verbleibenden  ${}^1\omega[\text{Te}_6^{2-}]$ -Ketten zu den einmaligen ausgedünnten 4<sup>4</sup>-Netzen mit  $\text{Te}_4$ - und  $\text{Te}_{12}$ -Quadranten (Abb. 1a) stattfinden, durch die die  $\text{Te}_8$ -Ringe in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  voneinander getrennt werden. Diese Umwandlung kann theoretisch durch eine Elektronen-Reduktion unter Spaltung der Te(1)-Te(2)-Bindungen und Knüpfung neuer Te(1)-Te(2)-Bindungen zwischen den verbliebenen  $\text{Te}_4$ -Ringen der ursprünglichen Stränge erreicht werden. Extended-Hückel-Rechnungen für das planare  ${}^2\omega[\text{Te}_6^{2-}]$ -Schichtanion ergaben Formalladungen von –1.065 für die linearen Te-Atome und –0.218 für jedes der Te-Atome im  $\text{Te}_4$ -Quadrat. Die Te-Te-Bindungen sind schwach (Te(3)-Te(3) 3.003(2), Te(3)-Te(4) 3.077(1) Å), und alle Te-Atome des Netzes sind hypervalent. In der Bandstrukturdarstellung (Abb. 15)

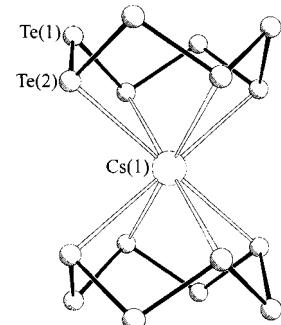


Abb. 14. Achtfache Koordination eines Cs-Atoms durch zwei  $\text{Te}_8$ -Ringe in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  [5b]; die mittleren Bindungsparameter betragen Te-Te 2.80(2) Å, Te-Te-Te 100.0(16)°.

Elektronen-Reduktion unter Spaltung der Te(1)-Te(2)-Bindungen und Knüpfung neuer Te(1)-Te(2)-Bindungen zwischen den verbliebenen  $\text{Te}_4$ -Ringen der ursprünglichen Stränge erreicht werden. Extended-Hückel-Rechnungen für das planare  ${}^2\omega[\text{Te}_6^{2-}]$ -Schichtanion ergaben Formalladungen von –1.065 für die linearen Te-Atome und –0.218 für jedes der Te-Atome im  $\text{Te}_4$ -Quadrat. Die Te-Te-Bindungen sind schwach (Te(3)-Te(3) 3.003(2), Te(3)-Te(4) 3.077(1) Å), und alle Te-Atome des Netzes sind hypervalent. In der Bandstrukturdarstellung (Abb. 15)

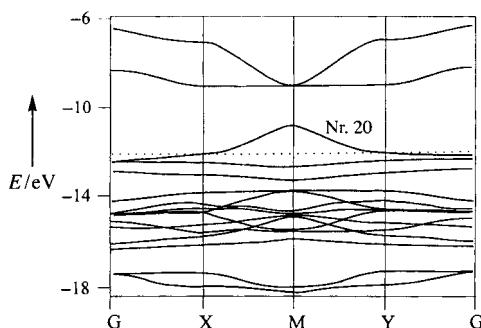


Abb. 15. Bandstruktur für eine  $\text{[Te}_6^{3-}]$ -Schicht in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  [82a,b]; das Fermi-Niveau ist durch die gestrichelte Linie kenntlich gemacht.

schniedet das Band Nr. 20, das in der  $\text{[Te}_6^{3-}]$ -Schicht nur halb besetzt ist, das Fermi-Niveau bei X; eine Bandlücke von ca. 2 eV liegt oberhalb dieses Bandes. Als Folge dieser halben Besetzung sollte  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  metallische Eigenschaften aufweisen. Die Fermi-Fläche der  $\text{[Te}_6^{3-}]$ -Schicht weist eine fast perfekte „nested surface“ auf, so daß eine assoziierte Ladungsdichtewellen(CDW)-Instabilität eintreten könnte, die zu einem Metall-Isolator-Übergang führen würde.<sup>[82b, d, e]</sup>

Unter den methanolothermalen Bedingungen der Synthese von  $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$  und bei einer nur um ca. 20 °C höheren Reaktions-temperatur wurde eine weitere metastabile Phase,  $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ ,<sup>[5c]</sup> erhalten. Isolierte  $\text{Te}_8$ -Kronenmoleküle können hier leicht identifiziert werden (Abb. 16); eine  $\text{[Te}_6^{2-}]$ -Schicht wurde nur unvollständig gebildet. Wenn sekundäre Te-Te-Wechselwirkungen  $> 3.15 \text{ \AA}$  (nicht ausgefüllt dargestellte Bindungen in Abb. 16) vernachlässigt werden, enthält das Kristallgitter von  $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$  zwei weitere neuartige Strukturelemente:  $\text{Te}_6^{2-}$ -Ketten und ungeladene  $\text{Te}_4$ -Quadrat. Diese sind über Te(5)-Te(6)- sowie Te(5)-Te(7)-Wechselwirkungen mit recht großen Te-Te-Abstän-

den ( $3.153(2)$  bzw.  $3.194(2) \text{ \AA}$ ) miteinander verknüpft und bilden so eine  $\text{[Te}_6^{4-}]$ -Gerüststruktur. Die Te-Te-Abstände der viergliedrigen Ringe sind mit  $2.911(2)$  und  $2.955(2) \text{ \AA}$  signifikant kleiner als die in  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$  ( $3.003(1) \text{ \AA}$ ), was als Hinweis auf eine weitgehende Neutralität dieser Ringe interpretiert werden kann. Daher sollte die negative Ladung des Gerüsts vorwiegend an den terminalen Te(5)-Atomen der  $\text{Te}_6^{2-}$ -Ketten lokalisiert sein. Die sich gegenüberliegenden mittleren  $\text{Te}_4$ -Fragmente von zwei benachbarten  $\text{Te}_6^{2-}$ -Ketten weisen Konformationen auf, die bei formaler Addition eines Elektrons die Bildung neuer  $\text{Te}_8$ -Kronen durch Stärkung der Te(4)-Te(4)-Wechselwirkungen und Bruch der Te(4)-Te(5)-Bindungen begünstigen.

Die methanolothermale Methode ist auch zur Herstellung der Selenidotellurate  $\text{Cs}_4\text{Te}_{9.8}\text{Se}_{13.2}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{Se}_6$  (Abb. 8) und  $\text{Cs}_4\text{-TeSe}_{15}$  erfolgreich eingesetzt worden.<sup>[60]</sup> Wird das zentrale Se(4)-Atom in  $\text{Cs}_4\text{Se}_{16}$  (Abb. 2) durch ein Te-Atom ersetzt, erhält man  $\text{Cs}_4\text{TeSe}_{15}$ , in dem der Grad der Verzerrung innerhalb der zentralen quadratisch-planaren  $\text{XSe}_4$ -Einheit des Anions deutlich abnimmt, ein Befund, der damit in Einklang ist, daß Tellur dazu neigt, höhere Koordinationszahlen aufzuweisen. Die Längendifferenz zwischen gegenüberliegenden X-Se-Bindungen beträgt in  $\text{Cs}_4\text{Se}_{16}$   $0.564 \text{ \AA}$ , in  $\text{Cs}_4\text{TeSe}_{15}$  dagegen nur  $0.360 \text{ \AA}$  (Te(4)-Se(3)  $2.602(3)$ , Te(4)-Se(5)  $2.962(4) \text{ \AA}$ ). Allgemein nehmen in dieser Verbindungsklasse die Te-Atome in den Se/Te-Ringen ohne Fehlordnung solche Positionen ein, die benachbarten Anionen am nächsten sind.<sup>[60]</sup> Diese Präferenz gibt Anlaß zu hoffen, daß eine Vielzahl neuer Se/Te-haltiger Anionen ebenso hergestellt werden kann.

### 3.2. Gruppe 15 (As und Sb)

Anders als das schwerere Homologe Antimon neigt das dreiwertige Arsen nur wenig dazu, seine Koordinationszahl in Thio- oder Selenidoarsenaten(III) über 3 hinaus zu erweitern. Die Möglichkeit, sekundäre As-S-Wechselwirkungen einzugehen, führt allerdings dazu, daß die freien terminalen Schwefelatome in den polymeren Anionen von  $\text{A}_2\text{As}_8\text{S}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ )<sup>[40]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{As}_8\text{S}_{13}$ <sup>[7a]</sup> eine ungewöhnliche axiale Position zum  $\text{As}_3\text{S}_3$ -Sechsring und zum  $\text{As}_4\text{S}_4$ -Achtring einnehmen (Abb. 4 bzw. 11). So liegen die entsprechenden As-S-Abstände in  $\text{Rb}_2\text{As}_8\text{S}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von  $2.92$ – $3.03 \text{ \AA}$  und sind damit wesentlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von As und S ( $3.65 \text{ \AA}$ , Pauling). Unter Berücksichtigung dieser As-S-Wechselwirkungen zum axialen S-Atom entsteht als Baueinheit ein  $\text{As}_3\text{S}_4$ -Halbwürfel, der den  $\text{Sn}_3\text{E}_4$ -Baugruppen gleicht, die häufig in Thio- und Selenidostannaten(IV) auftreten (Abschnitt 3.3). Die Einschränkung auf pseudo-tetraedrische  $\text{AsE}_3$ -Einheiten als Baugruppen hat aber eine relativ kleine Zahl an Formel- und Strukturtypen für ternäre Thio- und Selenidoarsenate(III) zur Folge (Tabelle 5). Die Strukturmotive sind auf ecken- oder Se-Se-verbrückte Ketten  $\text{[AsE}_2^-]$  und  $\text{[AsSe}_3^-]$  sowie die ein- oder zweidimensionalen Anionen des Typs  $\text{[As}_x\text{S}_y^{2-}]$  beschränkt. Allerdings ist gerade in jüngster Zeit gezeigt worden, daß durch Kondensation von  $\text{AsS}_3$ -pseudo-Tetraedern entstandene Bausteine  $[\text{As}_x\text{S}_y]^{(2y-3x)-}$  unter hydrothermalen Bedingungen in polymere Anionen eingebaut werden können, die weitere Elemente wie  $\text{In}^{\text{III}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  und  $\text{Hg}^{\text{II}}$  enthalten (Synthesemethode 1 e, Tabelle 1).<sup>[10]</sup> Kettenför-

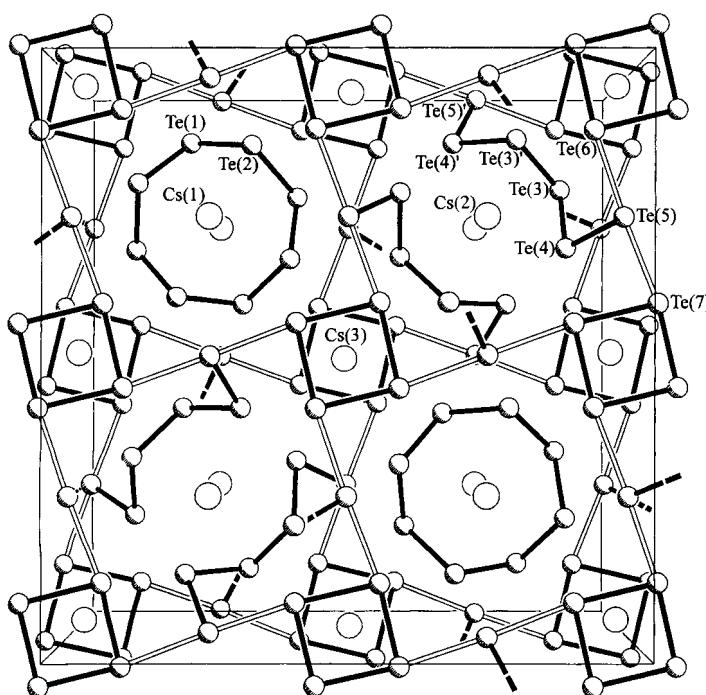


Abb. 16. Struktur von  $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$  [5c]; ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ]: Te(1)-Te(2)  $2.778(2)$ , Te(1)-Te(2)'  $2.829(2)$ , Te(3)-Te(3)'  $2.788(3)$ , Te(3)-Te(4)  $2.774(2)$ , Te(4)-Te(5)  $2.797(2)$ .

Tabelle 5. Solvatothermal hergestellte ternäre Alkalimetallthio- und -selenidoarsenate(III).

Chalkogen Solvens	H <sub>2</sub> O	S CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	Se CH <sub>3</sub> OH
K <sup>+</sup>	K <sub>2</sub> As <sub>8</sub> S <sub>13</sub> ·H <sub>2</sub> O [40]		KAsSe <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O [7 b]	KAsSe <sub>2</sub> [8 a]
Rb <sup>+</sup>	Rb <sub>2</sub> As <sub>8</sub> S <sub>13</sub> ·H <sub>2</sub> O [40]	RbAsS <sub>2</sub> [56]	RbAsSe <sub>3</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O [7 b]	RbAsSe <sub>2</sub> [8 a]
Cs <sup>+</sup>	Cs <sub>2</sub> As <sub>8</sub> S <sub>13</sub> [7 a]	Cs <sub>2</sub> As <sub>8</sub> S <sub>13</sub> [56]	CsAsSe <sub>3</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O [7 b]	CsAsSe <sub>2</sub> [8 a]

mige Bauelemente wie  $[As_3S_7]^{5-}$ ,  $[As_4S_9]^{6-}$  oder  $[As_3S_6]^{3n-}$  liegen in den Anionenstrukturen von  $[Ph_4P]_2[InAs_3S_7]$ ,  $K_2[Ag_6-(AsS_3)(As_3S_7)]$  (=  $K[Ag_3As_2S_5]$ ),  $[Ph_4P]_2[Hg_2As_4S_9]$  sowie  $[Me_4N][HgAs_3S_6]$  und cyclische  $[As_3S_6]^{3-}$ -Fragmente in den Schichtanionen von  $[Me_4N]_2Rb[BiAs_6S_{12}]$  vor. Das solvathermale Design solcher kovalenten M/As/E-Gerüste wird in den nächsten Jahren eine aufregende Herausforderung sein.<sup>[10]</sup>

Das Vorliegen pseudo-trigonal-bipyramidaler SbE<sub>4</sub>- und (in einigen Fällen) pseudo-oktaedrischer SbS<sub>5</sub>-Einheiten zusätzlich zu pseudo-tetraedrischen SbE<sub>3</sub>-Pyramiden als molekulare Bausteine führt zu einer faszinierenden Vielfalt der kationkontrollierten Strukturmotive in Thio- und Selenidoantimonaten(III) (Tabelle 6). Vier- und sechsgliedrige Ringsysteme Sb<sub>2</sub>E<sub>2</sub> und

Tabelle 6. Solvatothermal hergestellte ternäre Alkali- und Erdalkalimetallthio- und -selenidoantimonate(III) [a].

Chalkogen Solvens	H <sub>2</sub> O	S CH <sub>3</sub> OH	Se CH <sub>3</sub> OH [b]
Na <sup>+</sup>	$\beta$ -NaSbS <sub>2</sub> [13 a]		
K <sup>+</sup>	K <sub>3</sub> Sb <sub>3</sub> ·3Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [13 e] KSb <sub>2</sub> [13 b] K <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>7</sub> [13 c] K <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O [13 d]	KSbS <sub>2</sub> [56, 13 b]	KSbSe <sub>2</sub> [56, 13 f] K <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> [83]
Rb <sup>+</sup>	RbSb <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O [6 a] Rb <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O [13 d, 14 a]	Rb <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>7</sub> [71 b]	RbSb <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> [84] Rb <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> [83]
Cs <sup>+</sup>	Cs <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>7</sub> [6 b] Cs <sub>2</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>13</sub> [6 c] Cs <sub>2</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>13</sub> ·0.6H <sub>2</sub> O [86 a] Cs <sub>2</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>13</sub> ·0.5Sb(OH) <sub>3</sub> [88 d]	Cs <sub>2</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>13</sub> [8 b]	CsSb <sub>2</sub> [56, 85] Cs <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub> Se <sub>9</sub> [8 b]
Sr <sup>2+</sup>	Sr <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ·15H <sub>2</sub> O [14 b] Sr <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>7</sub> ·6H <sub>2</sub> O [14 c]		

[a] Die folgenden Thioantimonate(III) mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oder organischen Ammonium-Ionen als Gegenionen sind unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert worden: NH<sub>4</sub>SbS<sub>2</sub> [14 d], [Me<sub>4</sub>N]Sb<sub>3</sub>S<sub>5</sub> [87], [nPr<sub>4</sub>N]Sb<sub>3</sub>S<sub>5</sub> [64], (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> [14 e], [pipz-H<sub>2</sub>]Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> [64] (pipz = Piperazin), [enH<sub>2</sub>]Sb<sub>8</sub>S<sub>13</sub> [63 a], [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N]<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>13</sub>·0.15H<sub>2</sub>O [63 b], [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>13</sub> [88 a, b], [H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]Sb<sub>10</sub>S<sub>16</sub> [88 c]. [b] Na<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub>·3Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.5Sb(OH)<sub>3</sub> [88 d] sowie einige Verbindungen mit ähnlicher Zusammensetzung [88 e–h] und Cs<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> [52] sind unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert worden.

Sb<sub>3</sub>E<sub>3</sub> treten oft als Verknüpfungseinheiten auf. Durch solvathermale Reaktionsbedingungen konnten folgende Formeltypen mit einwertigen Kationen erhalten werden:

- ASbE<sub>2</sub>: Schichten:  $\beta$ -NaSbS<sub>2</sub>; Ketten: KSbE<sub>2</sub> (E = S, Se), NH<sub>4</sub>SbS<sub>2</sub>
- A<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>: Schichten mit Se-Se-Brücken (A = K, Rb, Cs)
- ASb<sub>3</sub>E<sub>5</sub>: dreidimensionale Gerüststrukturen: [Me<sub>4</sub>N]Sb<sub>3</sub>S<sub>5</sub>; Schichten: RbSb<sub>3</sub>S<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, RbSb<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>; Ketten: [nPr<sub>4</sub>N]Sb<sub>3</sub>S<sub>5</sub>
- A<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>·xH<sub>2</sub>O: dreidimensionale Gerüststrukturen: K<sub>2</sub>-Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, A<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (A = K, Rb); Schichten: Rb<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>; Ketten: Cs<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>
- Cs<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>E<sub>9</sub>·xH<sub>2</sub>O: Schichten: Cs<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>E<sub>9</sub> (E = S, Se), Cs<sub>3</sub>-Sb<sub>5</sub>S<sub>9</sub>·0.62H<sub>2</sub>O
- A<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>13</sub>: dreidimensionale Gerüststrukturen: [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>13</sub>; Schichten: Cs<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>13</sub>.

Alle aufgelisteten Verbindungen weisen unterschiedliche, vom Kation abhängige Strukturtypen auf. Da der Bereich für Sb-E-Abstände bei sekundären Sb-E-Wechselwirkungen sehr weitreichend ist, ist die Festlegung der Dimensionalität einer Anionenstruktur immer etwas willkürlich. Weiterhin können Wassermoleküle im Kristallgitter einen entscheidenden Einfluß auf die Struktur von Verbindungen des gleichen Strukturtyps ausüben. Während Cs<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>9</sub> (*C*2/*m*) und Cs<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>9</sub>·0.62H<sub>2</sub>O (*P*1) zwar in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren, aber die gleiche anionische Teilstruktur bilden, sind die Konnektivitäten der SbE<sub>3</sub>-pseudo-Tetraeder und der pseudo-trigonale SbE<sub>4</sub>-Bipyramiden in RbSb<sub>3</sub>S<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O und RbSb<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> (Abb. 17) grund-

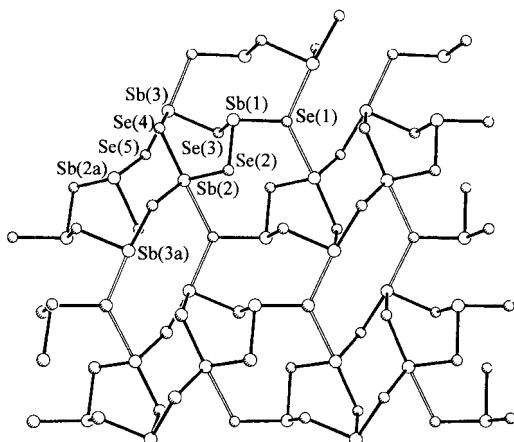


Abb. 17. Die Anionenschicht  $^2\text{a}[\text{Sb}_3\text{Se}_5]$  in RbSb<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> [84] mit SbSe<sub>3</sub>-pseudo-Tetraedern und pseudo-trigonal-bipyramidalen SbSe<sub>4</sub>-Einheiten; Se(1)-Sb(2) 3.055(2), Se(1)-Sb(3) 3.103(2) Å (nicht ausgefüllt dargestellte Bindungen).

legend verschieden. Im Vergleich zur ersten Phase, in der alle Sb-Atome Bestandteil von Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ringen sind, liefern fünfzehn weiterverknüpfte, cyclische Sb<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>-Fragmente die Baueinheiten für die Anionenschicht in RbSb<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>.<sup>[84]</sup> Die Einführung eines Wassermoleküls in Rb<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> hat einen noch weitaus drastischen Effekt: Während die methanolothermally hergestellte, wasserfreie Phase ( $\rho = 3.97 \text{ g cm}^{-3}$ ) eine kompakte Schichtstruktur  $^2\text{a}[\text{Sb}_2\text{S}_7^{2-}]$  mit ausschließlich pseudo-trigonal-bipyramidalen SbS<sub>4</sub>-Einheiten aufweist (Abb. 12), ist die Schichtstruktur von Rb<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O ( $\rho = 3.67 \text{ g cm}^{-3}$ ), an der sowohl Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>- als auch Sb<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-Ringe beteiligt sind, sehr viel offener (zwei SbS<sub>3</sub>-pseudo-Tetraeder, zwei SbS<sub>4</sub> pseudo-trigonale Bipyramiden). Methanolothermale Bedingungen ermöglichen nicht nur die Synthese wasserfreier Thioantimonate(III), sondern ebenso entsprechender Selenidoantimonate(III), die in überhitztem Wasser nicht hergestellt werden konnten.

### 3.3. Gruppe 14 (Ge und Sn)

Die Entwicklung neuer nanoporöser Strukturen mit ausschließlich GeE<sub>x</sub>-Polyedern wird dadurch eingeschränkt, daß als einzige Baugruppen GeE<sub>4</sub>-Tetraeder für S und seine schwereren Homologen verfügbar sind. Unter milden hydro- oder methanolothermalen Bedingungen entstehen isolierte, adamantartige Anionen [Ge<sub>4</sub>E<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> in [Me<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>]<sup>[89a]</sup> bzw. Rb<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>·MeOH<sup>[34]</sup> und Cs<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>·2 MeOH.<sup>[9a]</sup> Das me-

thanolothermale Verfahren führte darüber hinaus zu den neuartigen Ringen  $[Ge_2Se_8]^{4-}$  in  $Cs_4Ge_2Se_8$ <sup>[9a]</sup> sowie zu einer Verbindungsklasse des Formeltyps  $A_2GeE_4$  ( $A = K, Rb, Cs; E = Se, Te$ ) mit Ketten aus E-E-verknüpften  $GeE_4$ -Tetraedern.<sup>[34]</sup> Ein interessantes Beispiel für den Einbau von  $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ -Käfiganionen in ein dreidimensionales Gerüst erhält man durch Umsetzung von  $[Me_4N]_4[Ge_4S_{10}]$  mit einer wäßrigen Lösung von  $[Mn(CH_3COO)_2]$  bei Raumtemperatur, wobei in 24 Stunden gelbe Kristalle der polymer aufgebauten Verbindung  $[Me_4N]_2[MnGe_4S_{10}]$  entstehen.<sup>[89b]</sup> Die Eckenverknüpfung von adamantanartigen Einheiten und  $MnS_4$ -Tetraedern liefert ein nanoporöses System aus sich kreuzenden Kanälen, die mit den  $[Me_4N]^+$ -Ionen besetzt sind. Diese Verbindung wurde ebenfalls von Achak et al.<sup>[89c]</sup> durch die direkte hydrothermale Reaktion von  $GeS_2$ ,  $Mn(CH_3COO)_2$  und  $(Me_4N)Cl$  bei  $140^\circ C$  in 48 Stunden hergestellt. Das Potential dieses Ansatzes für die Selbstorganisation von gemischten Thiometallaten mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallpolyedern wurde durch die Herstellung der ähnlich aufgebauten, offenen Netze in  $[Et_4N][CuGe_2S_5]$ ,<sup>[89d]</sup>  $[Me_4N]_6[(Cu_{0.44}Ge_{0.56}S_{2.23})_4(Ge_4S_8)_3]$ ,<sup>[89e]</sup>  $Cs_2[FeGe_4S_{10}] \cdot xH_2O$ ,<sup>[89f]</sup>  $[Me_4N][FeGe_4S_{10}]$ ,<sup>[89g]</sup> und  $[C_6H_{13}N_2]_2[H_3O][AgGe_4S_{10}] \cdot xH_2O$ <sup>[89h]</sup> deutlich. Die Substitution des zweiwertigen Metallions durch die dimeren Kationen  $Cu_2^{2+}$ ,  $Ag_2^{2+}$  und  $Au_2^{2+}$  der Gruppe 11 ist ebenfalls bekannt.<sup>[72]</sup>  $Cs_2[FeGe_4S_{10}] \cdot xH_2O$  verliert physi- und chemisorbiertes Wasser bei  $116$  bzw.  $188^\circ C$ , wobei das dreidimensionale Netz im Vakuum bis  $630^\circ C$  stabil ist. Damit liefert diese Verbindung ein ermutigendes Beispiel für die Entwicklung neuer Materialien auf Sulfid-Basis. Die Konensation von  $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ -Ionen zu einer unendlichen  $^1_\infty[Ge_4S_9^{2-}]$ -Kette wurde in  $[(C_3H_7)_2NH_2][(C_3H_7)NH_2(C_2H_5)] \cdot Ge_4S_9$ <sup>[89h]</sup> erreicht, das unter hydrothermalen Bedingungen bei  $125^\circ C$  synthetisiert wurde. Im Unterschied zu diesen Beispielen der Selbstorganisation von  $^3_\infty[MGe_4S_{10}^{2-}]$ -Gerüsten liefert die Hydrothermalsynthese von  $GeS_2$ ,  $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  und  $[Et_4N]HCO_3$  bei  $120^\circ C$  und einem zu Beginn der Reaktion vorliegenden pH-Wert von 7.3 den neuartigen germaniumfreien Ni-S-Molekülcluster  $[Ni_{12}(S_2)_6S_8]^{3-}$ .<sup>[89i]</sup>

Die Fähigkeit des  $Sn^{IV}$ , seine Koordinationszahl auf 5 (trigonale  $SnE_5$ -Bipyramide) oder 6 ( $SnS_6$ -Oktaeder) aufzuweiten, lässt eine Vielzahl an zwei- und dreidimensionalen Anionenstrukturen für die Chalkogenidostannate(IV) ( $E = S, Se$ ) zu. Die folgenden Formeltypen sind unter solvatothermalen Reaktionsbedingungen mit einwertigen Kationen als Gegenionen isoliert worden (siehe auch Tabelle 7).

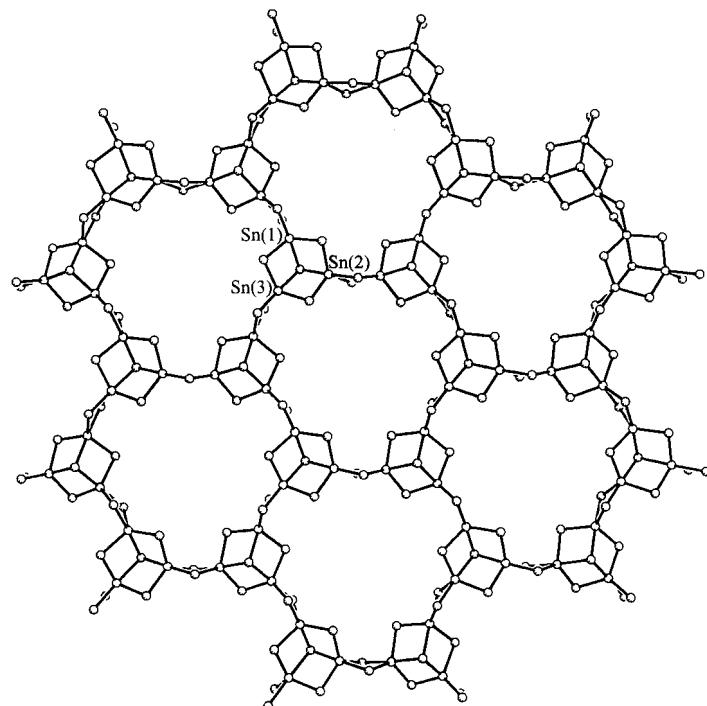
- $Rb_2Sn_2Se_5$ : dreidimensionale Gerüststruktur (isostrukturell mit  $Tl_2Sn_2S_5$ <sup>[90a]</sup> und  $K_2Sn_2E_5$  ( $E = S, Se$ )<sup>[90b]</sup>)
- $A_2Sn_3E_7 \cdot xH_2O$ : Doppelketten ( $A = K, E = S, x = 1$ ;  $A = Rb, E = S, x = 2$ ); Schichten:  $Cs_2Sn_3Se_7$ ,  $[Me_3NH]_2Sn_3S_7 \cdot 0.72H_2O$ ,  $[Me_4N]_2Sn_3S_7 \cdot H_2O$  usw.
- $A_2Sn_4S_9$ : Schichten:  $[nPr_4N]_2Sn_4S_9$ ,  $[tBu_4N]_2Sn_4S_9$
- $Cs_4Sn_5S_{12} \cdot 2H_2O$ -Schichten

Tabelle 7. Solvatothermal hergestellte Alkalimetall- und andere Chalkogenidostannate(IV).

Chalkogen (Solvens)	S ( $H_2O$ )	Se ( $CH_3OH$ )	Te ( $CH_3OH$ )
$K^+$	$K_2Sn_3S_7 \cdot H_2O$ [69]	$K_4Sn_3Se_8$ [9 b]	$K_2SnTe_5$ [69, 91]
$Rb^+$	$Rb_2Sn_3S_7 \cdot 2H_2O$ [32]	$Rb_2Sn_2Se_5$ [71 a]	$Rb_{4+x}Sn_4Te_7$ [92 a]
$Cs^+$	$Cs_4Sn_5S_{12} \cdot 2H_2O$ [7 c]	$Rb_2Sn_3Se_6$ [32]	$Cs_2SnTe_4$ [9 c]
andere Kationen	$[Me_3NH]_2Sn_3S_7 \cdot 0.72H_2O$ [68 b] $[Me_4N]_2Sn_3S_7 \cdot H_2O$ [68 a] $R_2Sn_3S_7 \cdot xH_2O$ , $RR'Sn_3S_7 \cdot xH_2O$ [93] a $[nPr_4N]_2Sn_3S_9$ , $[tBu_4N]_2Sn_3S_9$ [67, 93 b] $[Me_3NH]_2[nPr_4N]_2Sn_4S_9$ [67] $[N_2C_4H_{11}]_2[N_4C_{10}H_{24}]Sn_5S_{12}$ [94]	$Cs_4Sn_3Se_6$ [8 c] $Cs_2Sn_3Se_7$ [92 b] $[MeC(NH_2)_2]_2Sn_3Se_5$ [69] $[enH_2]_2Sn_2Se_6 \cdot en$ [33] $[enH_2]_2Sn_3Se_7 \cdot 0.5en$ [33] $[Me_2NH_2]_2Sn_3Se_7$ [92 c] $[Me_4N]_2Sn_3Se_7 \cdot xH_2O$ [93 c, d] b	

[a] Diese Formeltypen treten bei einigen Alkylammonium-Ionen auf, z.B.:  $R = [Et_4N]$ ,  $[nPr_3NH]$ ,  $[tBuNH_2]$ ;  $RR' = [NH_4][Et_4N]$  [93 c]. [b] Gemischte Thioselenidostannate der allgemeinen Formel  $[Me_4N]_2[Sn_3S_{7-x}Se_x] \cdot xH_2O$  ( $x = 1.5 - 2.5$ ) sind bekannt [93 d].

Methanolothermale Reaktionsbedingungen bieten einen experimentellen Zugang zu Selenido- und Telluridostannaten(IV), aber nicht zu entsprechenden Thiostannaten(IV). Die isostrukturellen Thiostannate(IV)  $K_2Sn_3S_7 \cdot H_2O$ <sup>[69]</sup> und  $Rb_2Sn_3S_7 \cdot 2H_2O$ <sup>[32]</sup> enthalten Doppelketten mit einzelnen  $^1_\infty[SnS_3^{2-}]$ -Ketten, die über eckenverbrückte  $[Sn_2S_6]^{4-}$ -Doppeltetraeder miteinander verknüpft werden. Die Ketten  $^1_\infty[SnS_3^{2-}]$  werden aus eckenverküpften  $SnS_6$ -Oktaedern konstruiert und können als Ausschnitt aus den dichtgepackten Schichten des Berndtit,  $SnS_2$ ,<sup>[95a]</sup> aufgefaßt werden. Einige Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $A_2Sn_3S_7 \cdot xH_2O$ , mit Alkylammonium-Ionen als Gegenionen,<sup>[72, 93]</sup> weisen  $^2_\infty[Sn_3S_7^{2-}]$ -Schichtstrukturen auf, eine anionische Teilstruktur die zum ersten Mal in  $Cs_2Sn_3Se_7$ <sup>[92b]</sup> (Abb. 18) und  $[enH_2]_2Sn_3Se_7 \cdot 0.5en$ <sup>[33]</sup> festgestellt wurde. Diese Thiostannate(IV) gehören zu einer Familie verwandter Anionen mit anpassungsfähigen, molekular dimensionierten Poren. Alle anionischen Teilstrukturen enthalten chal-

Abb. 18.  $^2_\infty[Sn_3Se_7^{2-}]$ -Polyanion mit einem  $6^3$ -Netz in  $Cs_2Sn_3Se_7$  [92 b].

rakteristische  $\text{Sn}_3\text{S}_4$ -Halbwürfel. Das zugrundeliegende  $6^3$ -Netz der  ${}^2_{\infty}[\text{Sn}_3\text{S}_7^{2-}]$ -Ionen besteht aus eckenverbrückten  $\text{Sn}_3\text{S}_{10}$ -Fragmenten mit trigonalen  $\text{SnS}_5$ -Bipyramiden. Die Kondensation von einander gegenüberliegenden Paaren von Halbwürfeln führt zur Bildung von eckenverbrückten  $\text{Sn}_5\text{S}_{16}$ -Einheiten mit einem gemeinsamen zentralen, oktaedrisch umgebenen  $\text{Sn}^{IV}$ -Atom, wie es auch in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[7c]</sup> (Abb. 19) und

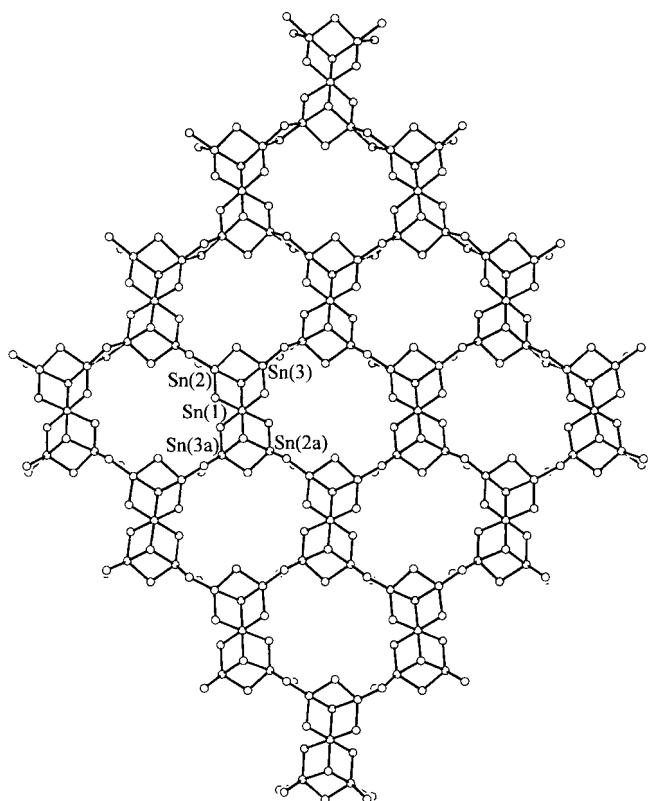


Abb. 19. Die Anionenschicht  ${}^2_{\infty}[\text{Sn}_3\text{S}_7^{2-}]$  in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7c] mit  $\text{Sn}_3\text{S}_4$ -Halbwürfeln, die über gemeinsame, oktaedrisch koordinierte  $\text{Sn}(1)$ -Atome verknüpft sind.

$[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{11}]_2[\text{N}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}]\text{Sn}_5\text{S}_{12}$ <sup>[94]</sup> vorkommt. Dadurch verringert sich die Zahl der Ringatome von 24 auf 20, und die Gestalt des Rings ändert sich von hexagonal nach annähernd elliptisch. Mit sehr großen Kationen werden auch 32-gliedrige Ringe gebildet; Beispiele hierfür sind die Verbindungen  $[\text{nPr}_4\text{N}]_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ ,  $[\text{iBu}_4\text{N}]_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  und  $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{nPr}_4\text{N}]\text{Sn}_4\text{S}_9$ , in denen die  $\text{Sn}_n\text{S}_{18}$ -Fragmente der Schichtanionen  ${}^2_{\infty}[\text{Sn}_3\text{S}_7^{2-}]$  (zwei eckenverbrückte  $\text{Sn}_3\text{S}_{10}$ -Einheiten) über eckenverbrückte  $\text{SnS}_4$ -Tetraeder miteinander verknüpft sind.<sup>[67, 93]</sup> Eine praktische Anwendung von synthetischen Zeolithen würde voraussetzen, daß die vorhandenen Template unter Wahrung des Gerüstes entfernt werden können. Thermochemische Studien mit  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Sn}_3\text{S}_7$  und  $[\text{nPr}_4\text{N}]\text{Sn}_4\text{S}_9$  ergaben, daß der Stabilitätsbereich mit 20–200 °C für die Klasse der nanoporösen Thiostannate(IV) eingeschränkter ist als für Zeolithe auf Sauerstoffbasis.<sup>[93]</sup> Bei Temperaturen oberhalb 200 °C reagieren chemisorbiertes Wasser und Templatkationen mit den Anionenschichten, wodurch die Festkörperstruktur reorganisiert wird, zunächst zu dichtgepackten Schichten von  $\text{SnS}_2$ ,<sup>[95a]</sup> danach zu  $\text{SnS}$ <sup>[95b]</sup> und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .<sup>[95c]</sup> Erste Untersuchungen durch Röntgen-Pulveranalysen<sup>[68a]</sup> ergaben, daß Alkali- oder Erdalkalimetall-Kationen

und auch einige Übergangsmetalle anstelle des  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Ions in  $[\text{Me}_4\text{N}]_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unter Wahrung der Integrität des Netzes eingebaut werden können. Die nanoporöse Struktur solcher schichtartigen Materialien spiegelt sich auch auf der Materialoberfläche wider, wie kraftmikroskopische Untersuchungen bestätigt haben.<sup>[96]</sup>

Durch die Ausweitung der methanolothermalen Synthese auf Telluridostannate(IV) konnten die bekannte Phase  $\text{K}_2\text{SnTe}_5$ <sup>[91]</sup> sowie zwei neuartige Verbindungen,  $\text{Rb}_{4+x}\text{Sn}_4\text{Te}_{17}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )<sup>[82d, 92a]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{SnTe}_4$ <sup>[9c]</sup>, erhalten werden.  $\text{K}_2\text{SnTe}_5$  und  $\text{Cs}_2\text{SnTe}_4$  enthalten jeweils unendliche Ketten, in denen  $\text{SnTe}_4$ -Tetraeder über eckenverbrückte, quadratisch-planare  $\text{TeTe}_4$ -Einheiten bzw. Te-Te-Bindungen miteinander verknüpft sind. Planare  $\text{TeTe}_4$ -Einheiten als Bausteine werden auch in dem einzigartigen Gerüst der Phase  $\text{Rb}_{4+x}\text{Sn}_4\text{Te}_{17}$  gefunden (Abb. 20).

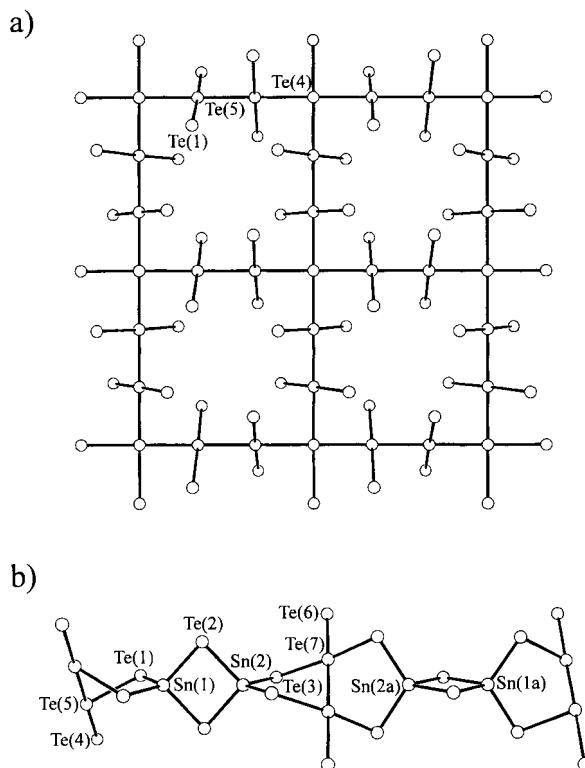


Abb. 20. a) Planare, ausgedünnte  $4^4$ -Tellurnetze in  $\text{Rb}_{4+x}\text{Sn}_4\text{Te}_{17}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [92a]; b)  $\text{Sn}_2\text{Te}_6$ -Doppelketten ( $\text{Sn}(1)$ ,  $\text{Sn}(2)$ ,  $\text{Te}(1)$ – $\text{Te}(3)$ ) mit Brückenfunktion zwischen den Tellurschichten ( $\text{Te}(4)$ ,  $\text{Te}(5)$  und  $\text{Te}(6)$ ,  $\text{Te}(7)$ ).

Hier liegen planare, ausgedünnte  $4^4$ -Netze aus  $\text{Te}_{12}$ -Quadranten vor, die über  $\text{Sn}_2\text{Te}_6$ -Doppelketten miteinander verknüpft sind. Nach Extended-Hückel-Rechnungen<sup>[82d, 97]</sup> wechselwirken die Tellurschichten über die Doppelketten elektronisch nicht miteinander.

#### 4. Übergangsmetall-Chalkogenidometallate

Die für solvatothermal hergestellte Chalkogenidometallate der Gruppen 4–12 relevanten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Mit Ausnahme von  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{Se}_{18}$  sind polymere Anionen nur für die Elemente Pd, Cu und Ag der Gruppen 10 und 11 bekannt. Trotz dieser Einschränkung konn-

te eine bemerkenswerte Zahl an Formel- und Strukturtypen charakterisiert werden:

- Ketten:  $K_2Mo_3Se_{18}$ ,<sup>[20c]</sup>  $\alpha\text{-}CsCuSe_4$ ,<sup>[4a, 23a]</sup>  $\alpha\text{-}CsCu(S_x\text{-}Se_{4-x})$ ,<sup>[23e]</sup>  $CsCu(S_x\text{-}Se_{6-x})$ ,<sup>[23e]</sup>  $CsCuS_6$ <sup>[23f]</sup>
- Schichten:  $CsCu_4Se_3$ <sup>[23a]</sup>
- dreidimensionale Gerüststrukturen:  $RbAg_5S_3$ ,  $CsAg_7S_4$ ,<sup>[24a]</sup>  $A_2Ag_6S_4$  ( $A = Na, K$ ),<sup>[24b]</sup>  $K_2Ag_{12}Se_7$ <sup>[24c]</sup>
- sich durchdringende dreidimensionale Gerüststrukturen:  $K_2PdSe_{10}$ <sup>[22a]</sup>

Im Vergleich zu den in Abschnitt 3.3 besprochenen Chalkogenidometallaten der Hauptgruppenmetalle enthalten hier einige Verbindungen längere  $Se_x^{2-}$ -Ketten ( $x = 3, 4, 6$ ) als molekulare Bausteine. So liegen in dem im  $(NH_4)CuS_4$ -Typ<sup>[198]</sup> kristallisierenden  $CsCuSe_4$ <sup>[23a]</sup>  $^1\omega$ [ $CuSe_4^-$ ]-Ketten mit tetraedrisch koordinierten Cu<sup>1+</sup>-Atomen vor, wobei drei  $Se_4^{2-}$ -Ketten an der Koordination beteiligt sind und jede Kette drei symmetrieequivalente Cu-Zentren verbrückt. Das erste Beispiel für ein polymeres Selenidomolybdat lieferte die Verbindung  $K_2Mo_3Se_{18}$ ,<sup>[20c]</sup> die alle (Poly-)Selenido-Anionen  $Se^{2-}$  bis  $Se_4^{2-}$  enthält, obwohl bei der Synthese Kaliumselenid  $K_2Se_4$  als definierte Ausgangsverbindung eingesetzt wurde. Diese einzigartige Phase enthält individuelle  $[Mo_3(\mu\text{-}Se_2)_3(\mu_3\text{-}Se)]^{4+}$ -Cluster mit annähernd dreizähliger Symmetrie, die über zwei verbrückende  $Se_4^{2-}$ -Liganden zwischen zwei der drei Molybdän-Atome zu zickzackförmigen Ketten verknüpft sind. Das dritte Mo-Atom wird von zwei in einer  $Se_3^{2-}$ -Kette benachbarten Se-Atomen koordiniert. Das verbleibende terminale Se-Atom dieser Kette weist schwache sekundäre Se-Se-Wechselwirkungen (Mittelwert 3.15 Å) zu zwei Diselenid-Se-Atomen eines  $[Mo_3Se_7]^{4+}$ -Clusters einer benachbarten  $^1\omega$ [ $Mo_3Se_18^-$ ]-Kette auf. Durch eine geringfügige Veränderung der Eduktzusammensetzung (siehe Tabelle 2) sowie der Solvensmenge können andere Mo-haltige Phasen hydrothermal hergestellt werden.<sup>[20c]</sup> Bei einer Erhöhung des  $K_2Se_4$ :Mo-Verhältnisses von 3:2 auf 2:1 und der Wassermenge (0.3 mL statt 0.2 mL) entsteht  $K_{12}Mo_{12}Se_{56}$ ,<sup>[20b]</sup> in dem vier  $[Mo_3Se_{14}]^{3-}$ -Cluster über verbrückende  $Se_3^{2-}$ -Liganden zu dem cyclischen Anion  $[Mo_{12}Se_{56}]^{12-}$  miteinander verknüpft sind.

Ein drittes Beispiel für eine hydrothermale Phase mit längeren  $Se_x^{2-}$ -Bausteinen ist  $K_2PdSe_{10}$ , das erste Chalkogenidometallat, das zwei sich durchdringende, aber voneinander isolierte Gerüste aufweist.<sup>[22a]</sup> Die beiden unabhängigen, dreidimensionalen Anionen sind diamantartig aus quadratisch-planaren  $[Pd(Se_4)_4]^{6-}$ - bzw.  $[Pd(Se_6)_4]^{6-}$ -Elementen aufgebaut, die über gemeinsame  $Se_4^{2-}$ - bzw.  $Se_6^{2-}$ -Ketten miteinander verknüpfen. Im Unterschied zu den anderen, sehr seltenen Beispielen von sich durchdringenden Gerüsten<sup>[199]</sup> sind die beiden Strukturmotive in  $K_2PdSe_{10}$  weder chemisch noch strukturell äquivalent. Ihre Coexistenz im selben Kristallgitter spiegelt die konformative Flexibilität solcher Polychalkogenidoliganden wider. So verbrücken hier unterschiedlich lange Se-Ketten ( $Se_4^{2-}$ ,  $Se_6^{2-}$ ) jeweils eine Schar von regelmäßig angeordneten Pd-Atomen.

Alle in Tabelle 2 genannten Polychalkogenido-Phasen mit  $x \geq 2$  sind unter milden solvatothermalen Bedingungen hergestellt worden (110–170 °C). Wie erwartet liefern Reaktionen in überkritischem Ethyldiamin bei 300–340 °C nur einfache Chalkogenido-Ionen  $E^{2-}$  für die Konstruktion neuer Verbindungen. Kolis et al. haben so einige Thio- und Selenidoargentate(I) synthetisiert. Hierzu gehören  $RbAg_5S_3$ ,  $CsAg_7S_4$ <sup>[24a]</sup> und

$K_2Ag_{12}Se_7$ ,<sup>[24c]</sup> die allesamt offene Kanäle aufweisen, in denen die Kationen eingelagert sind. Abbildung 21 zeigt die poröse Ag-S-Gerüststruktur von  $CsAg_7S_4$ . Überkritisches Ethyldiamin wurde auch für die Synthese der isostrukturellen Phasen  $A_2Ag_6S_4$  ( $A = Na, K$ ),<sup>[24b]</sup> verwendet, die als Strukturmotiv Ag<sub>6</sub>-Oktaeder aufweisen. Vier gegenüberliegende Flächen werden dabei jeweils von einem S-Atom überkappt; über die übrigen vier Flächen werden die Oktaeder durch recht große Ag-Ag-Abstände von 3.331(1) Å zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden.

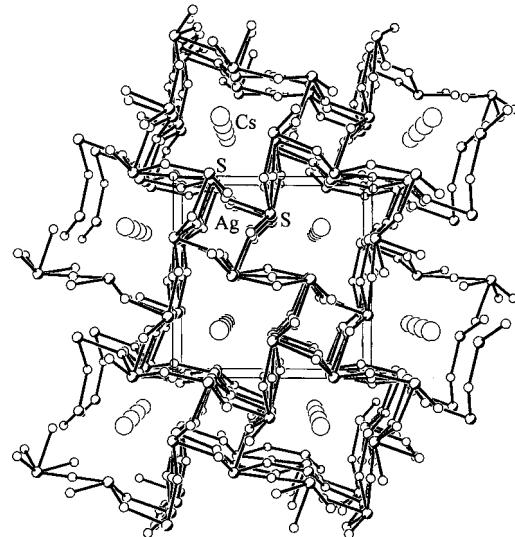


Abb. 21. Die poröse Gerüststruktur von  $CsAg_7S_4$ <sup>[24a]</sup> mit Kennzeichnung der Atomsorten.

Über die Anwendung der solvatothermalen Synthese zur Herstellung neuer Chalkogenido-Komplexe durch oxidative Decarbonylierung von Übergangsmetall-Carbonylverbindungen in Ethyldiamin,<sup>[100]</sup>  $MeOH$ <sup>[170b, 101, 102b]</sup> sowie  $H_2O$ <sup>[102]</sup> wurde berichtet.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Motivation für die Entwicklung neuer solvatothermaler Techniken im mittleren Temperaturbereich (100–600 °C) wurde ursprünglich durch das Streben bestimmt, den Mechanismus der Synthese von Festkörper-Chalkogenidometallaten zu beeinflussen. Wie wir hier aufgezeigt haben, wurden in den letzten Jahren Strategien für die Verwendung von molekularen Bausteinen für den Aufbau anionischer Netze entwickelt. Obwohl die Wahl des Lösungsmittels, des Temperaturbereichs und der Größe oder Gestalt von Gegenionen als Templat wohl den größten Einfluß auf die Reaktionsführung ausüben, können auch andere Faktoren wie das Oxidationspotential oder die Basizität des Solvens, die Eduktzusammensetzung und die Reaktionszeit eine entscheidende Rolle bei der Bildung eines bestimmten Struktur- oder Formeltyps spielen. Die relativ hohe Polarität von Methanol sowie dessen im Vergleich zu Wasser niedrigere Viskosität, kleineren typischen Solvationsenergien sowie geringere Brønsted-Acidität haben das Interesse an Methanol als Reaktionsmedium für solvatothermale Synthesen im typischen Temperaturbereich von 110–200 °C gesteigert. Methanolothermale Reaktionsbedingungen ergeben fast ausnahmslos solvens-

freie Phasen, sie sind im allgemeinen besser geeignet für die Synthese von Selenido- und Telluridometallaten der Gruppen 14–16. Die Ausweitung der solvothermalen Methode auf die Elemente der Gruppe 13 (Ga, In, Tl) scheint sinnvoll, und tatsächlich sind unlängst die ersten Beispiele für hydrothermal hergestellte In und Tl-Verbindungen publiziert worden.<sup>[103]</sup> Durch die thermische Instabilität von molekularen Bausteinen wie  $E_x^{2-}$ -Ketten und  $E_n^-$  ( $n = 4, 6, 8$ ) sowie  $[M_3E_6]^{3-}$ -Ringen ( $M = As, Sb$ ) ist die Verwendung „milder“ solvothermalen Verfahren für diese Klasse von Festkörperverbindungen im allgemeinen auf Temperaturen bis 200 °C beschränkt. Die Bedeutung der kinetischen Kontrolle auf die Bildung und die Isolierbarkeit von metastabilen Phasen wird durch die erfolgreiche, nach einem ähnlichen Mechanismus verlaufenden Synthese der tellurreichen Telluride  $Cs_2Te_{13}$ ,  $Cs_4Te_{28}$ <sup>[5c]</sup> und  $Cs_3Te_{22}$ <sup>[5b]</sup> in überhitztem Methanol im engen Temperaturbereich von 150–200 °C verdeutlicht.

Alkalimetall- und Alkylammonium-Kationen können zur Lenkung der Selbstorganisation von polymeren, anionischen Netzen verwendet werden, die Dimensionen der resultierenden Kanäle oder Hohlräume spiegeln dabei oft die Größe und Geometrie dieser strukturdirezierenden Reagentien wider. Während kleinere Kationen wie  $K^+$  und  $Rb^+$  eher dreidimensionale Gerüststrukturen bilden, sind Schichten oder Ketten eher bei größeren Kationen (z. B.  $Cs^+$ ,  $R_4N^+$ ) anzutreffen. Trotz dieser Korrelation zwischen Kationengröße und Anionendimensionalität ist eine generelle Vorhersage des Formel- oder Strukturtyps bei einem gegebenen strukturdirezierenden Kation in der Regel nicht möglich. Eine Ausnahme bilden hier die strukturchemisch verwandten, schichtartigen Thiostannate(IV)  $A_4Sn_5S_{12}$ ,  $A_2Sn_3S_7$  und  $A_2Sn_4S_9$ , die allesamt  $Sn_3S_4$ -Halbwürfel als charakteristische Bauelemente enthalten. Die Ringgröße ihrer  $6^3$ -Netze wächst von 20 auf 24 bis 32 Atome für die Kationen  $Cs^+$ ,  $Et_4N^+$  und  $nPr_4N^+$ .

In den letzten zehn Jahren haben sich Arbeiten zu solvothermalen Verfahren zur Herstellung von Chalkogenidometallaten auf die Entwicklung neuer Methoden und die Klassifizierung von Strukturtypen konzentriert. In neuerer Zeit wurde allerdings ein verstärktes Interesse am Design von neuartigen Materialien mit potentiellen Ionenaustausch-, katalytischen, optischen und Halbleitereigenschaften erkennbar. Es ist davon auszugehen, daß dieser Trend sich in den nächsten Jahren noch intensivieren wird. So kann eine rasche Entwicklung milder solvothermalen Techniken für die Synthese von gemischten Gerüststrukturen auf Chalkogenbasis<sup>[89]</sup> (wie  ${}^3[MnGe_4S^{2-}]$ ) durch kationendirezierte Selbstorganisation aus molekularen Vorstufen erwartet werden. Der Befund von Ladungsdichtewellen-Instabilitäten in den Tellurschichten von  $K_{0.33}Ba_{0.67}AgTe_2$ <sup>[104]</sup> weist ebenfalls darauf hin, daß tellurhaltige Systeme vielversprechende Kandidaten für ungewöhnliche Materialien sind.

*Wir danken den Mitarbeitern, die direkt an der Entwicklung unserer Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet beteiligt waren, besonders Dr. Jürgen Kaub, Dr. Hans-Joachim Häusler, Dr. Hans Georg Braunbeck und Dr. Bernhard Schaaf. Ebenfalls danken möchten wir Dr. E. Canadell und den Professoren P. K. Dorhout und M. G. Kanatzidis für die Mitteilung einiger ihrer unveröffentlichten Ergebnisse.*

Eingegangen am 24. Juni 1996 [A170]

- [1] a) A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, *259*, 1558; b) J. Gopalakrishnan, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1265.
- [2] a) R. M. Barrer, *Zeolites* **1981**, *1*, 130; b) R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**; c) D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger, Malabar, FL, **1984**; d) G. D. Price, J. J. Pluth, J. V. Smith, T. Araki, *Nature* **1981**, *292*, 818; e) A. Yeganah-Haeri, D. J. Weidner, J. B. Parise, *Science* **1992**, *257*, 650; f) M. E. Davies, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [3] a) A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026; b) J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383; c) H. Schäfer, W. Müller, B. Eisenmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 694, zit. Lit.; d) H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1985**, *15*, 1.
- [4] a) M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 353; b) Y. Park, J.-H. Liao, K.-W. Kim, M. G. Kanatzidis in *Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers* (Hrsg.: J. F. Harrod, R. M. Laine), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 263; c) M. G. Kanatzidis, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93*, 159; d) M. G. Kanatzidis, C. Sutorik, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151; e) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223; f) J. W. Kolis, *ibid.* **1990**, *105*, 195; g) M. G. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 161; h) L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037; i) I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637; j) M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 509; k) G. W. Drake, J. W. Kolis, *ibid.* **1994**, *137*, 131.
- [5] a) W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 993; b) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450; c) *Chem. Commun.* **1996**, 607.
- [6] a) K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 172; b) G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 98; c) K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1637.
- [7] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 571; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 179; c) W. S. Sheldrick, *ibid.* **1988**, *562*, 23.
- [8] a) W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 139; b) *ibid.* **1988**, *561*, 149; c) W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 851.
- [9] a) W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *49*, 655; b) W. S. Sheldrick, *ibid.* **1988**, *43*, 249; c) W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *ibid.* **1994**, *49*, 57.
- [10] a) J.-H. Chou, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1001; b) *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 5; c) *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 115; d) *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5372; e) J.-H. Chou, J. A. Hanco, M. G. Kanatzidis, *ibid.* **1996**, im Druck; f) J.-H. Chou, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **1996**, im Druck.
- [11] a) J. E. Jerome, P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1733; b) G. L. Schimek, W. T. Pennington, P. T. Wood, J. W. Kolis, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 277; c) P. T. Wood, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 721.
- [12] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**; *Chemical Transport Reactions*, Academic Press, New York, **1964**.
- [13] a) K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 827; b) H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 211; c) *Z. Naturforsch. B* **1972**, *27*, 735; d) B. Eisenmann, H. Schäfer, *ibid.* **1979**, *34*, 383; e) H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 220; f) G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 1346.
- [14] a) G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 93; b) G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Rev. Chim. Minér.* **1981**, *22*, 722; c) *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 131; d) K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, *ibid.* **1979**, *34*, 380; e) G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 183.
- [15] a) E. U. Franck, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 309; b) *Pure Appl. Chem.* **1970**, *24*, 13; c) K. Tödheide in *Water—A Comprehensive Treatise*, Vol. 1 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, London, **1972**, S. 463.
- [16] a) R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, *65* (39), 30; b) *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, *3*, 1.
- [17] a) R. H. Arnston, F. W. Dickson, G. Tunell, *Science* **1958**, *128*, 716; b) *Am. J. Sci.* **1960**, *258*, 574; c) W. F. Giggenbach, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1201; d) *ibid.* **1974**, *13*, 1724; e) L. Henriksen in *Proc. 4th Int. Conf. Org. Chem. of Selenium and Tellurium* (Hrsg.: F. J. Berry, W. R. McWhinnie), The University of Aston, Birmingham, **1983**, S. 242; f) D. L. Klayman, W. H. H. Günther, *Organic Selenium Compounds*, Wiley, New York, **1973**, S. 41.
- [18] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1397.
- [19] a) P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* **1980**, *70*, 263; b) P. Böttcher, U. Kreitschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 39.
- [20] a) J.-H. Liao, L. Hill, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4650; b) J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7400; c) *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 431; d) J.-H. Liao, J. Li, M. G. Kanatzidis, *ibid.* **1995**, *34*, 2658.
- [21] a) R. A. Stevens, C. C. Raymond, P. K. Dorhout, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2509; b) A. Müller, W. Wittneben, E. Krickemeyer, H. Böggé, M. Lemke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 175.
- [22] a) K.-W. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4878; b) *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4161.

- [23] a) N. S. Hartig, P. K. Dorhout, S. M. Miller, *J. Solid State Chem.* **1994**, *113*, 88; b) C. C. Raymond, P. K. Dorhout, S. M. Miller, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2703; c) *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 776; d) *ibid.* **1995**, *210*, 775; e) C. C. Raymond, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5634; f) B. Lorenz, I. Orgzall, P. K. Dorhout, C. C. Raymond, R. D'Adamo, H. D. Hochheimer, *J. Phys. Chem. Solid* **1996**, *97*, 405.
- [24] a) P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1556; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 235; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9233.
- [25] J. Li, B. G. Rafferty, S. Mulley, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6417.
- [26] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759.
- [27] a) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**; b) *Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg. R. C. Weast), CRC, Boca Raton, FL, **1984**.
- [28] a) Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 977; b) *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4422.
- [29] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533; b) *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561.
- [30] P. van der Sluis, J. Kroon, *J. Cryst. Growth* **1989**, *97*, 645.
- [31] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 113.
- [32] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1041.
- [33] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1300.
- [34] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1469.
- [35] S. V. Vorob'eva, A. A. Ivakin, A. M. Gorelov, E. M. Gertman, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1977**, *22* (10), 1479.
- [36] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 19.
- [37] J. Kaub, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1986**.
- [38] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1020.
- [39] a) P. K. Dorhout, persönliche Mitteilung; b) P. K. Dorhout, C. C. Raymond, *210th ACS Meeting*, Chicago, MI, **1995**; c) C. C. Raymond, D. L. Dick, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **1997**, im Druck.
- [40] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1130.
- [41] P. Dubois, J. P. Lelieur, G. Lepoutre, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 73.
- [42] L. E. Lyons, T. L. Young, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 511.
- [43] a) R. J. H. Clark, D. G. Cobbold, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3169; b) K. W. Sharp, W. H. Koehler, *ibid.* **1977**, *16*, 2258; c) S. Licht, G. Hodes, J. Manassen, *ibid.* **1986**, *25*, 2486.
- [44] J. Cusick, I. Dance, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2629.
- [45] a) B. Krebs, E. Lührs, L. Stork, R. Willmer, *Abstr. Pap. Congr. Int. Union Crystallogr.*, Perth, Australien, **1987**, 08.2-5; b) M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4667; c) B. Krebs, E. Lührs, R. Willmer, F.-P. Ahlers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 17.
- [46] S. Licht, F. Forouzan, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1546.
- [47] a) M. Björgvinsson, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2540; b) M. Björgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *ibid.* **1991**, *30*, 4238.
- [48] a) L. D. Schultz, W. H. Koehler, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1989; b) L. D. Schultz, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 271.
- [49] Y. Park, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 914.
- [50] T. M. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1205.
- [51] J.-H. Liao, C. Varotsis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2453.
- [52] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *536*, 114.
- [53] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 32.
- [54] J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 436.
- [55] P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 65.
- [56] H.-J. Häusler, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1987**.
- [57] a) W. Lauer, M. Becke-Goehring, K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 193; b) E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3130.
- [58] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1235.
- [59] W. Tremel, H. Kleinke, V. Derstroff, C. Reisner, *J. Alloys Compd.* **1995**, *219*, 73.
- [60] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [61] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 145.
- [62] B. M. Lok, T. R. Cannan, *Zeolites* **1983**, *3*, 282.
- [63] a) K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1439; b) Y. Ko, K. Tan, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 493; c) I. Nakai, D. E. Appleman, *Chem. Lett.* **1981**, 1327.
- [64] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1446.
- [65] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 718.
- [66] W. Schiwy, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 436.
- [67] Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 506.
- [68] a) J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 527; b) K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 398; c) J. B. Parise, Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 219.
- [69] B. Schaaf, Dissertation, Universität Bochum, **1994**.
- [70] a) K.-W. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5606; b) B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1011.
- [71] a) W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 151; b) W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 105.
- [72] a) C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13, zit. Lit.; b) T. Jiang, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *ibid.* **1994**, *6*, 860; c) C. L. Bowes, W. U. Huynh, S. J. Kirkby, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, M. Twardowski, D. Young, R. L. Bedard, R. Broach, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2147.
- [73] V. Müller, C. Grebe, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 416, zit. Lit.
- [74] D. Fenske, G. Baum, H. Wolkers, B. Schreiner, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 489, zit. Lit.
- [75] a) C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 175; b) *ibid.* **1996**, *233*, 23.
- [76] a) D. Fenske, G. Kräuter, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 390; b) J. Dietz, U. Müller, V. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1293.
- [77] U. Kretschmann, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 895, zit. Lit.
- [78] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, im Druck.
- [79] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less-Common Met.* **1983**, *95*, 81.
- [80] a) M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2109; b) J. Beck, *ibid.* **1994**, *106*, 172 bzw. **1994**, *33*, 163; c) T. Chivers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1185.
- [81] B. Schreiner, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1414.
- [82] a) Q. Liu, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 390; b) S. Jobic, W. S. Sheldrick, E. Canadell, R. Brec, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 221; c) R. Hoffmann, *Am. J. Sci.* **1996**, *34*, 327; d) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, S. Jobic, R. Brec, S. Alvarez, E. Canadell, *Adv. Mater.* **1997**, eingereicht; e) S. Lee, B. J. Foran, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9139.
- [83] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [84] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 98.
- [85] A. S. Kanichtschewa, J. N. Mikhajlov, V. B. Lazarev, N. A. Moschchalkova, *Dokl. Akad. Nauk.* **1980**, *252*, 872.
- [86] J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1553.
- [87] J. B. Parise, *Science* **1991**, *251*, 293.
- [88] a) F. Liebau, X. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. A Suppl.* **1993**, *49*, 259; b) X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 385; c) X. Wang, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, *32*, 303; d) F. Kluger, F. Pertlik, *Monatsh. Chem.* **1985**, *116*, 149; e) C. Sabelli, I. Nakai, S. Katsura, *Am. Miner.* **1988**, *73*, 398, zit. Lit.; f) X. Wang, F. Liebau, *Eur. J. Mineral. Beih.* **1991**, *3*, 288; g) Z. *Kristallogr. Suppl.* **1994**, *8*, 636; h) X. Wang, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 693.
- [89] a) J. Y. Pivan, O. Achak, M. Louër, D. Louër, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 827; b) O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807; c) O. Achak, J. Y. Pivan, M. Maunay, M. Louër, D. Louër, *J. Alloys Compd.* **1995**, *219*, 111; d) K. Tan, A. Darovsky, J. B. Parise, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7039; e) K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 448; f) C. L. Bowes, A. J. Lough, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, D. Young, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 283; g) J. B. Parise, K. Tan, *Chem. Commun.* **1996**, 1687; h) D. M. Nellis, Y. Ko, K. Tan, S. Koch, J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 541; i) C. L. Cahill, K. Tan, R. Novoseller, J. B. Parise, *Chem. Commun.* **1996**, 1677.
- [90] a) G. Eulenberger, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 687; b) K. O. Klepp, *ibid.* **1992**, *47*, 197.
- [91] a) B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 383; b) C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *ibid.* **1985**, *20*, 299.
- [92] a) M. Wachhold, B. Schaaf, W. S. Sheldrick, unveröffentlichte Ergebnisse; b) W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1643; c) H. G. Braunbeck, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.
- [93] a) T. Jiang, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 166; b) T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, D. Young, R. L. Bedard, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 245; c) H. Ahari, C. L. Bowes, T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov, D. Young, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 375; d) H. Ahari, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov, D. Young, *ibid.* **1995**, *7*, 370; e) G. A. Ozin, *Supramol. Chem.* **1995**, *6*, 125.
- [94] Y. Ko, C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 69.
- [95] a) G. Busch, G. Frohlich, C. Mullinger, E. Steigmeier, *Helv. Phys. Acta* **1961**, *34*, 359; b) W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.* **1935**, *92*, 161; c) R. Kniep, D. Mootz, U. Severin, H. Wunderlich, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 2022.
- [96] P. Enzel, G. S. Henderson, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 64.
- [97] E. Canadell, persönliche Mitteilung.
- [98] a) C. Burschka, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1511; b) M. G. Kanatzidis, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3767.
- [99] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**; b) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546, zit. Lit.; c) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Chem. Commun.* **1996**, 1393.
- [100] P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, B. Wu, C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 129.

- [101] a) B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5721; b) *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 1; c) S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 9.
- [102] a) S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5477; b) *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 821; c) B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *ibid.* **1995**, *34*, 6505.
- [103] a) S. S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1350; b) *Science* **1992**, *258*, 1769; c) S. Dhingra, F. Liu, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *210*, 237.
- [104] X. Zhang, J. Li, B. Foran, S. Lee, H.-Y. Guo, T. Hogan, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10513.

## Hinterlegen von Daten aus Röntgenstrukturanalysen

Um Autoren und Gutachtern das Leben zu erleichtern, haben das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) und das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) ihre Vorgehensweisen für das Hinterlegen von Daten zu Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vereinheitlicht.

**Bitte hinterlegen Sie deshalb ab sofort Ihre Daten vor dem Einreichen Ihres Beitrags elektronisch** bei der jeweils richtigen Datenbank, d.h. beim CCDC für organische und metallorganische Verbindungen und beim FIZ für anorganische Verbindungen. Beide Datenbanken geben Ihnen hier gerne Hilfestellung (siehe unsere *Hinweise für Autoren* im ersten Heft dieses Jahres). In der Regel wird Ihnen von dort innerhalb eines Arbeitstages eine Hinterlegungsnummer mitgeteilt, die Sie bitte mit dem jeweiligen Standardtext (siehe *Hinweise für Autoren*) in Ihr Manuskript aufnehmen. Dies ermöglicht es Gutachtern, sich schnell und einfach die Strukturdaten zu besorgen, wenn sie ihnen für die Urteilsfindung wichtig scheinen.

Dieses Verfahren wird einheitlich von den Redaktionen der Zeitschriften *Angewandte Chemie*, *Chemische Berichte*, *Chemistry—A European Journal* und *Liebigs Annalen* angewendet.