

- Maseras, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 97; L. Cavallo, T. K. Woo, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 1457; D. Gleich, R. Schmid, W. A. Herrmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4828; J. Jaffart, R. Mathieu, M. Etienne, J. E. McGrady, O. Eisenstein, F. Maseras, *Chem. Commun.* **1998**, 2011; L. Q. Deng, T. Ziegler, T. K. Woo, P. Margl, L. Y. Fan, *Organometallics* **1998**, *17*, 3240; L. Q. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177.
- [10] F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170.
- [11] G. T. Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [12] Wenn eine kovalente Bindung durch die QM/MM-Grenze verläuft, so liegt das eine Atom auf der MM-Seite, das andere auf der QM-Seite. Für jede dieser Linkbindungen wird ein Wasserstoffatom als Dummy eingeführt, um das elektronische System abzuschließen. Als Randbedingung muss die Linkbindung entlang des Vektors der Dummybindung liegen, sodass das Verhältnis  $\alpha = |R_{\text{Link}}| / |R_{\text{Dummy}}|$  ( $R$  = Bindungslänge) konstant ist. Der von uns verwendete Wert  $\alpha$  wurde anhand der Bindungslängen aus der QM-Rechnung mit vollständigem **1** und der äquivalenten Dummy-Bindungslängen des QM-Modellsystems bestimmt:  $\alpha = 1.3971 \pm 0.0013$ .
- [13] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernoij, *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 483; P. Vernoij, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Slater Type Basis Functions for the Whole Periodic System*, Department of Theoretical Chemistry, Free University of Amsterdam, **1981**; J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS Method*, Department of Theoretical Chemistry, Free University of Amsterdam, **1984**.
- [14] S. Vosko, M. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [16] J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.* **1978**, *36*, 1789; J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 1909.
- [17] M. Clark, R. Cramer III, N. van Opdenbosch, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 982.
- [18] Modifikationen für Ru:  $E_{\text{Bindung}} = 0.5K(r-r_0)^2$ ,  $K = 600$ ,  $r(\text{Ru-P}3) = 2.436$ ,  $r(\text{Ru-Cl}) = 2.400$ ,  $r(\text{Ru-C}2) = 1.839$ ;  $E_{\text{Biegung}} = 0.5K(\theta-\theta_0)^2$ ,  $K = 200$ ,  $\theta(\text{Ru-P}3-\text{C}3) = 119.2$ ,  $\theta(\text{Cl-Ru-P}3) = 87.2$ ,  $\theta(\text{C}2-\text{Ru-Cl}) = 88.7$ ,  $\theta(\text{C}2-\text{Ru-P}3) = 101.1$ ,  $\theta(\text{Cl-Ru-Cl}) = 167.6$ ;  $E_{\text{Torsion}} = 0.5K(1 + \text{percos}(\phi))$ , für C2-Ru-P3-C3, Cl-Ru-P3-C3 und (P3-Ru-P3-C3) gilt  $K = 0.2740$  und  $\text{per} = 3.0$ ; Van-der-Waals-Parameter für Ru:  $E_{\text{min}} = 0.56$ ,  $r_{\text{min}} = 2.963$ ,  $\alpha = 12.0$ .
- [19] Die Standardabweichungen der Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], Bindungswinkel [deg] und Torsionswinkel [deg] betragen: Kristall, QM/MM:  $0.028 \pm 0.0032$ ,  $1.2 \pm 0.32$ ,  $4.2 \pm 2.0$ ; Kristall, DFT:  $0.017 \pm 0.0042$ ,  $0.8 \pm 0.22$ ,  $1.6 \pm 0.53$ ; QM/MM, DFT:  $0.016 \pm 0.0027$ ,  $0.8 \pm 0.25$ ,  $3.9 \pm 1.75$ . Referenz für Kristall von  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]$ : P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.
- [20] Eine vollständige Veröffentlichung der Rechnungen mit Strukturen und Energien für alle untersuchten Fälle, d.h. der Absuche des Konformationsraumes, ist in Vorbereitung. Die kartesischen Koordinaten und Energien aller hier beschriebenen Strukturen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [21] O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174; R. J. Meier, O. M. Aagaard, F. Buda, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 189; S. F. Vyboishchikov, M. Bühl, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3962.
- [22] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [23] J. W. Faller, B. V. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 99; W. D. Jones, F. J. Feher, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2376; J. Polowin, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *478*, 45; F. P. Fanizzi, M. Lanfranchi, G. Natile, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3331; J. Albert, R. Bosque, J. M. Cadena, S. Delgado, J. Granell, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 83.
- [24] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3106; B. Breit, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 143; B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 2681.

## Solvothermalsynthese, Kristallstruktur, thermische Stabilität und Mößbauer-Untersuchungen des gemischtvalenten Thioantimonats(III,V) $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9^{**}$

Ralph Stähler, Bernd-Dieter Mosel, Hellmut Eckert und Wolfgang Bensch\*

Während des letzten Jahrzehnts wurde von einigen Arbeitsgruppen in beeindruckender Weise gezeigt, dass Synthesen unter Solvothermalbedingungen nicht nur sehr erfolgreich bei der Herstellung neuer und interessanter oxidischer Verbindungen sind, sondern auch vielversprechend für die Präparation faszinierender Schwefel- und Selenverbindungen verwendet werden können.<sup>[1-7]</sup> Seit den Pionierarbeiten von Schäfer und seiner Gruppe<sup>[8]</sup> konnten etwa fünfzig Thioantimonate synthetisiert und charakterisiert werden. In den meisten Verbindungen liegt Antimon als  $\text{Sb}^{\text{III}}$  vor. Das stereochemisch aktive einsame Elektronenpaar<sup>[9]</sup> führt zu einem sehr flexiblen Koordinationsverhalten von  $\text{Sb}^{\text{III}}$ , und die Dimensionalität anionischer  $\text{Sb}_x\text{S}_y$ -Netzwerke reicht von Ketten- über Schichtverbindungen bis hin zu dreidimensionalen Verknüpfungen der primären  $\text{SbS}_x$ -Einheiten. Thioantimonate(v) enthalten immer tetraedrische  $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4]^{3-}$ -Ionen, welche nicht weiter direkt untereinander verbunden oder aneinander kondensiert sind. Bisher wurde kein polymeres Thioantimonat beschrieben, in welchem die beiden Spezies  $\text{Sb}^{\text{III}}$  und  $\text{Sb}^{\text{V}}$  nebeneinander vorliegen.

Normalerweise werden Solvothermalsynthesen unter Verwendung organischer Moleküle als Strukturdirektoren durchgeführt. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass auch Übergangsmetallkomplexe erfolgreich als „Templat“-Moleküle eingesetzt werden können.<sup>[11-13, 15-18]</sup> Bei unseren systematischen Untersuchungen mit dem in situ gebildeten  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation (dien = Diethylentriamin) als Strukturdirektor konnten wir das erste gemischtvalente Thioantimonat anion  $[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{4-}$ , in welchem  $\text{Sb}^{\text{III}}$  und  $\text{Sb}^{\text{V}}$  nebeneinander vorliegen, herstellen und umfassend charakterisieren. Die Titelverbindung wurde unter Solvothermalbedingungen hergestellt und kristallisiert in Form gelber Polyeder, die an Luft, in Wasser und in Aceton stabil sind. Die Ergebnisse vieler Synthesen bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Reaktionszeiten belegen, dass  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$  bei höheren Temperaturen und bei kurzen Reaktionszeiten gebildet wird. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .<sup>[10]</sup>

[\*] Prof. Dr. W. Bensch, Dipl.-Chem. R. Stähler

Institut für Anorganische Chemie

Universität Kiel

Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)

Fax: (+49) 431-880-1520

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

Dr. B.-D. Mosel, Prof. Dr. H. Eckert

Institut für Physikalische Chemie

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Schlossplatz 7, 48149 Münster (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den Ländern Schleswig-Holstein und Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. dien = Diethylentriamin.

Das  $\infty^1[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{4-}$ -Anion wird aus drei  $\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3$ -Pyramiden ( $\text{Sb}2$ ,  $\text{Sb}3$  und  $\text{Sb}4$ ) gebildet, die über gemeinsame Ecken zu einer  $\text{Sb}_3\text{S}_7$ -Einheit verknüpft sind (Abbildung 1). Das  $\text{Sb}1$ -Atom ist tetraedisch von vier S-Atomen umgeben ( $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ ). Die

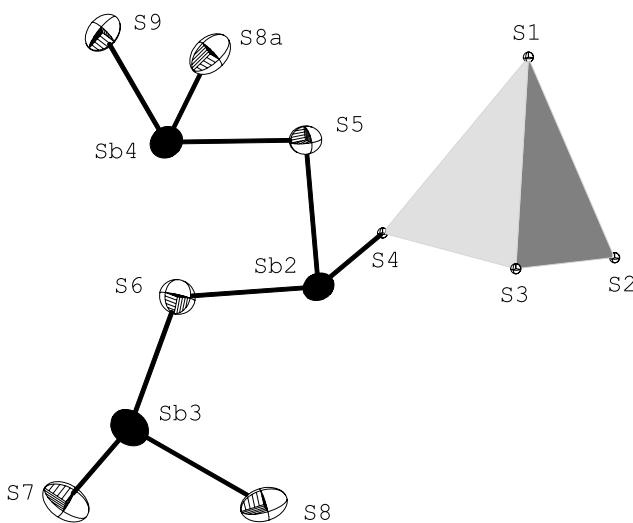


Abbildung 1. Das  $\infty^1[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{4-}$ -Anion (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Einheit ist als Tetraeder (mit  $\text{Sb}1$  im Zentrum) dargestellt. Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: S1-Sb1-S2 113.64(4), S1-Sb1-S3 110.33(4), S1-Sb1-S4 110.36(4), S2-Sb1-S3 109.86(4), S2-Sb1-S4 106.02(4), S3-Sb1-S4 106.30(4). Symmetriecode für S8a:  $-x$ ,  $-0.5 + y$ ,  $0.5 - z$ .

Verknüpfung der  $\text{Sb}_3\text{S}_7$ -Einheit mit dem  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraeder über das gemeinsame Atom S4 führt zur Bildung des  $[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{4-}$ -Kettenanions. Die Bindungsängen in den  $\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}_3$ -Pyramiden variieren zwischen 2.331(1) und 2.637(1) Å, die dazugehörigen S-Sb<sup>III</sup>-S-Winkel zwischen 88.33(3) und 102.21(4) $^\circ$ . Der größte Sb<sup>III</sup>-S-Abstand wird an der Verknüpfungsstelle der  $\text{Sb}_3\text{S}_7$ - und  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Einheiten zwischen dem Sb2- und dem S4-Atom beobachtet.

Die Sb<sup>III</sup>-S-Abstände sowie die S-Sb<sup>III</sup>-S-Winkel entsprechen denen in anderen Thioantimonaten.<sup>[2,5,7,11-15]</sup> Die  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraeder sind deutlich kürzer als die Sb<sup>III</sup>-S-Bindungen und variieren zwischen 2.294(1) und 2.390(1) Å. Die S-Sb<sup>VI</sup>-S-Winkel liegen zwischen 106.02(4) und 113.64(4) $^\circ$  und deuten auf eine moderate Verzerrung des Tetraeders hin. Sowohl die Sb<sup>VI</sup>-S-Abstände als auch die S-Sb<sup>VI</sup>-S-Winkel sind typisch für  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraeder.<sup>[12,16,17]</sup> Die Anionenkette ist leicht gewellt und verläuft längs [010] (Abbildung 2). Die  $\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$ -Tetraeder sind an der Außenseite des zentralen  $\text{Sb}_3\text{S}_7$ -Rückgrates des Anions lokalisiert. In Experimenten zur simultanen Differenzthermoanalyse, Thermogravimetrie und Massenspektrometrie (DTA-TG-MS) beginnt die Zersetzung der Verbindung bei  $T_{\text{onset}} = 257^\circ\text{C}$  und erfolgt in zwei Stufen. Der thermische Abbau wird begleitet von zwei Gewichtsverlusten ( $-\Delta m_{\text{exp1}} = 30.5\%$  und  $-\Delta m_{\text{exp2}} = 3.5\%$ ), einem intensiven endothermen Signal bei  $T_p = 270.8^\circ\text{C}$ , welches eine Schulter bei  $T_p = 277^\circ\text{C}$  aufweist, und einem weiteren, weniger intensiven und breiten endothermen Signal bei  $T_p = 328^\circ\text{C}$ . Die experimentell bestimmten Massenverluste stimmen recht gut mit dem Verlust der dien-Liganden im ersten Schritt ( $-\Delta m_{\text{theo4(dien)}} = 31.6\%$ ) und der Emission von  $\text{H}_2\text{S}$  im zweiten

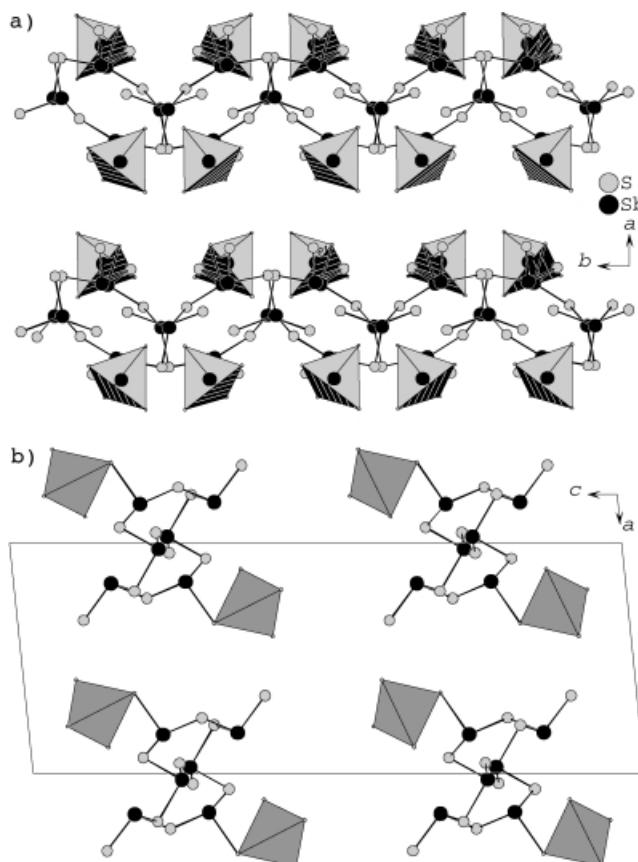


Abbildung 2. Die Anordnung des Anions in  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$  mit Blickrichtung entlang [001] (a) und [010] (b).

Schritt ( $-\Delta m_{\text{theo}(\text{H}_2\text{S})} = 2.6\%$ ,  $m/z_{\text{H}_2\text{S}} = 34$ ) überein. Die Schulter bei  $T_p = 277^\circ\text{C}$  wurde oft bei der thermischen Zersetzung von Verbindungen mit  $[\text{M}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$ ) beobachtet.<sup>[11,12,15]</sup> Im grauen Rückstand des Zersetzungsproduktes konnten im Röntgenbeugungsdiffraktogramm die Verbindungen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NiS}$  und  $\text{NiSbS}$  identifiziert werden.

Der gemischtvalente Charakter von  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$  ist eindeutig dem in Abbildung 3 gezeigten  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektrum zu entnehmen. Dort sind auch die Spektren

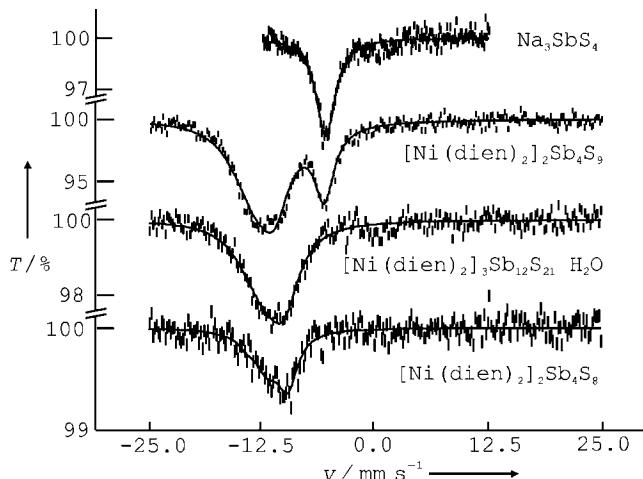


Abbildung 3.  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektren verschiedener Thioantimonate. Von oben nach unten:  $\text{Na}_3\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4$  (4.2 K),  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$  (4.2 K),  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_5\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\text{H}_2\text{O}^{[18]}$  (78 K) und  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8^{[11]}$  (78 K).

geeigneter Vergleichsverbindungen abgebildet. Die Parameter für die Linienform wurden durch lineare Regression ermittelt und sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es ist offensichtlich, dass das Spektrum von  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_4\text{S}_9$  eine Überlagerung von zwei unterschiedlichen Linienformen darstellt. Die Resonanzlinie bei  $-12.5 \text{ mm s}^{-1}$  weist alle typischen

Tabelle 1.  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Isomerieverziehung (IS), Quadrupolaufspaltung (QS) und Linienbreiten ( $\Gamma$ ) der untersuchten Thioantimonatverbindungen. Alle Werte sind in  $\text{mm s}^{-1}$  angegeben.

Verbindung	IS ( $\pm 0.2$ )	QS ( $\pm 0.4$ )	$\Gamma$ ( $\pm 0.2$ )	Umgebung
$\text{Na}_3\text{SbS}_4$	-5.5	0.0	2.6	$\text{Sb}^{\text{V}}$
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_4\text{S}_9$	-5.7	0.0	2.6	$\text{Sb}^{\text{V}}$
	-12.5	-14.3	3.8	$\text{Sb}^{\text{III}}$
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_4\text{S}_8$	-11.0	-15.9	2.7	$\text{Sb}^{\text{III}}$
$[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3\text{Sb}_{12}\text{S}_{21}\cdot\text{H}_2\text{O}$	-11.4	-14.8	4.0	$\text{Sb}^{\text{III}}$

Parameter von  $\text{Sb}^{\text{III}}$ -Verbindungen auf.<sup>[19]</sup> Die Linienform ist durch starke elektrische Quadrupolwechselwirkungen asymmetrisch verbreitert. Diese Wechselwirkungen spiegeln einen großen elektrischen Feldgradienten wider, welcher am  $^{121}\text{Sb}$ -Platz durch die lokale Ligandenverteilung und das partiell hybridisierte Elektronenpaar induziert wird. Die Resonanz nahe  $-5.7 \text{ mm s}^{-1}$  kann dem  $\text{Sb}^{\text{V}}$ -Platz zugeordnet werden. Für diesen werden keine Quadrupolwechselwirkungen beobachtet, was auf eine hochsymmetrische lokale Umgebung hinweist und für  $\text{Sb}^{\text{V}}$  in Festkörperverbindungen typisch ist. Das durch Integration bestimmte Flächenverhältnis beträgt 76.8:23.2 und ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Kristallstruktur erwarteten Verhältnis von 3:1. Dieses Ergebnis bestätigt auch, dass bei 4.2 K der Lamb-Mößbauer-Faktor für beide Antimonspezies sehr ähnlich ist.

### Experimentelles

Gelbe Polyeder der Titelverbindung wurden unter Solvothermalbedingungen bei der Reaktion von elementarem Ni (0.058 g, 1 mmol), Sb (0.121 g, 1 mmol) und S (0.096 g, 3 mmol) in einer 50-proz. wässrigen Diethylenetriamin-Lösung (2 mL) erhalten. Die Mischung wurde in einem Autoklaven auf 140°C erhitzt und 10 Tage bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser und Aceton gewaschen. Die Ausbeute betrug 10 % bezogen auf Ni. Das Hauptprodukt (55 %) konnte als  $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_3(\text{Sb}_4)_2$ <sup>[12]</sup> identifiziert werden. Die Titelverbindung ist luftstabil und in Wasser und Aceton unlöslich. Wird das Reaktionsgemisch während der Synthese gerührt und die Temperatur auf 180 bis 200°C erhöht, wird nach 1.5 h das phasenreine Produkt erhalten (Ausbeute 45 % bezogen auf Ni). Elementaranalyse (%): gef.: C 13.43, H 3.61, N 10.97, S 21.39; ber.: C 14.72, H 4.01, N 12.87, S 22.10.

Die DTA-TG-MS-Untersuchungen wurden an einem Gerät der Fa. Netzsch (STA 409CD) durchgeführt. Alle Messungen wurden für den Auftrieb korrigiert und in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel, der  $4 \text{ K min}^{-1}$  in einer dynamischen Heliumatmosphäre aufgeheizt wurde, durchgeführt (Durchflussgeschwindigkeit:  $75 \text{ mL min}^{-1}$ , Reinheit: 5.0). 37.2 keV-Mößbauer-Spektren wurden in Transmissionsgemetrie mit einer  $\text{Ba}^{121m}\text{SnO}_3$ -Quelle (Aktivität: 18 MBq) von New England Nuclear gemessen. Die Proben wurden in einem Polyacrylbehälter mit einer Fläche von  $3 \text{ cm}^2$  eingebracht. Es wurden ca. 100–200 mg der Probe verwendet, und die Probendicke wurde so gewählt, dass 10 mg Sb pro  $\text{cm}^2$  vorlagen. Um den Lamb-Mößbauer-Faktor zu erhöhen, wurden die Proben bei tiefen Temperaturen (4.2 K oder 78 K) gemessen. Die Quelle wurde bei Raumtemperatur gehalten. Die Spektren wurden über einen Bereich von  $\pm 25 \text{ mm s}^{-1}$  mit einem NaI(Tl)-Szintillationszähler aufgenommen. Die Anpassung der

Spektren erfolgte auf Basis der theoretisch erwarteten Linienform für die erlaubten Übergänge zwischen den quadrupolaufgespaltenen Energiezuständen des Grundzustandes ( $I=5/2$ ) und dem angeregten Zustand ( $I=7/2$ ).

Eingegangen am 27. Juni 2002 [Z19623]

- [1] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 211–322.
- [2] A. V. Powell, R. Paniagua, P. Vaqueiro, A. M. Chippindale, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1220–1224.
- [3] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214–234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 206–224.
- [4] X. Wang, F. Liebau, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 7–15.
- [5] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 105–111.
- [6] X. Wang, F. Liebau, Z. *Kristallogr.* **1996**, *211*, 437–439.
- [7] A. V. Powell, S. Boissiere, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *22*, 4192–4195.
- [8] a) G. Dittmar, H. Schäfer, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 183–187; b) G. Dittmar, H. Schäfer, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 211–219; c) G. Dittmar, H. Schäfer, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 93–97; d) G. Dittmar, H. Schäfer, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 98–102; e) B. Eisenmann, H. Schäfer, Z. *Naturforsch. B* **1979**, *34*, 383–385; f) G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, Z. *Naturforsch. B* **1984**, *39*, 131–134; g) K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, Z. *Naturforsch. B* **1979**, *34*, 380–382; h) G. Cordier, H. Schäfer, *Rev. Chim. Miner.* **1981**, *18*, 218–223; i) G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Rev. Chim. Miner.* **1985**, *22*, 722–727; j) H. A. Graf, H. Schäfer, Z. *Naturforsch. B* **1972**, *27*, 735–739.
- [9] X. Wang, F. Liebau, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 7–15.
- [10] a) Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 11.743(2)$ ,  $b = 11.358(2)$ ,  $c = 30.878(6)$  Å,  $\beta = 95.78(3)^\circ$ ,  $V = 4097.5(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 2.117 \text{ mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 3.99 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 2544$ . STOE-AED-II-Diffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur; 17068 Reflexe; Bereich:  $1.74 \leq \theta \leq 27.53$ ; 9436 unabhängige Reflexe; 8164 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97.<sup>[10b]</sup> Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  mit SHELXL-97.<sup>[10c]</sup> Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Einige C-Atome sind fehlgeordnet und wurden mit unterschiedlichen Besetzungszahlen verfeinert: C6(50 %), C6'(50 %), C9(60 %), C9'(40 %), C11(50 %), C11'(50 %), C13(70 %), C13'(30 %). Die H-Atome wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.  $R1 = 0.0344$  für alle Reflexe,  $wR2 = 0.0682$  für alle Reflexe,  $\text{GOF} = 1.058$ . CCDC 188070 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk); b) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm für die Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**; c) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm für die Kristallstruktur-Verfeinerung, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [11] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *Chem. Commun.* **2001**, *5*, 477–478.
- [12] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, *57*, 26–27.
- [13] R. Stähler, W. Bensch, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1657–1662.
- [14] J. Ellermeier, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 565–573.
- [15] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835–1840.
- [16] M. Schur, W. Bensch, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 1107–1108.
- [17] M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron* **1998**, *18*, 101–107.
- [18] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] J. G. Stevens in *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, (Hrsg.: R. H. Herber), Plenum Press, New York, **1984**, S. 319.