

**Synthesen und Kristallstrukturanalysen der Ag-S-Cluster  $[\text{Ag}_{70}\text{S}_{20}(\text{SPh})_{28}(\text{dppm})_{10}](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$  und  $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{S}^t\text{Bu})_{62}(\text{dppb})_6]^{**}$** 

Dieter Fenske,\* Claudia Persau, Stefanie Dehnen und Christopher E. Anson

Professor Hans Bock zum 75. Geburtstag gewidmet

Über Synthesen und Strukturen metallreicher Verbindungen wurde bereits von vielen Autoren berichtet. In den letzten Jahren konnten wesentliche Fortschritte bei der gezielten Synthese von Heteropolysäuren und von Clustern der Hauptgruppen- und Nebengruppenelemente erzielt werden. Hierzu gehören Verbindungen wie  $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{46}]$  ( $x \approx 16$ ),  $[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PEt}_3)_{30}]$  und  $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}\text{Li}_6\text{Br}_2(\text{thf})_{20}]$ .<sup>[1–3]</sup> Ein verwandtes Arbeitsgebiet sind die Metallchalkogenidcluster.<sup>[4]</sup> Beispielsweise wurden erst kürzlich Synthese und Struktur einer Verbindung beschrieben, deren  $[\text{Cd}_{16}\text{In}_{64}\text{S}_{134}]^{44-}$ -Ion der Größe nach den nanokristallinen Materialien zugeordnet werden kann.<sup>[5]</sup>

Metallreiche Komplexe sind auch von Chalkogeniden anderer elektronenreicher Übergangselemente bekannt. Beispiele dafür sind  $(\text{NHEt}_3)_4[\text{Ag}_{50}\text{S}_7(\text{SC}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_{40}]$ <sup>[6]</sup> sowie Cu- und Ag-Chalkogenidcluster, die durch tertiäre Phosphanliganden vor der Bildung der thermodynamisch stabileren binären Metallchalkogenide geschützt werden. Rechnungen zeigen, dass die Verbindungen metastabil sind und kinetisch vor der Zersetzung geschützt werden.<sup>[7]</sup>

Es gibt zudem Hinweise dafür, dass Metallselenid- und Telluridcluster stabiler sind als die entsprechenden Sulfidcluster. Beispiele für derartige Verbindungen sind  $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$ ,<sup>[8]</sup>  $[\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{SenBu})_{92}(\text{dppp})_4]$ ,<sup>[9]</sup>  $[\text{Ag}_{38}\text{Te}_{13}(\text{TerBu})_{12}(\text{dppe})_6]$ <sup>[10]</sup> und  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]\text{Cl}_2$ <sup>[11]</sup> ( $\text{dppp} = 1,3\text{-Bis(diphenylphosphanyl)propan}$ ;  $\text{dppe} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphanyl)ethan}$ ). Allerdings sind auch Metallsulfidcluster bekannt, z. B.  $[\text{Ag}_{70}\text{S}_{16}(\text{SPh})_{34}(\text{PhCO}_2)_4(\text{triphos})_4]$  ( $\text{triphos} = 1,1,1\text{-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan}$ ) und  $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{PR}_3)_{30}]$  ( $\text{R} = n\text{Pr}$ ;  $n\text{Bu}$ ).<sup>[15]</sup> Diese Verbindungen entstehen in hohen Ausbeuten bei der Reaktion von silylierten S-, Se- und Te-Verbindungen mit reaktiven Cu- bzw. Ag-

[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. C. Persau, Dr. S. Dehnen, Dr. C. E. Anson  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-2086  
E-mail: dieter.fenske@aoc1.uni-karlsruhe.de  
und  
Institut für Nanotechnologie  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Centrum für funktionelle Nanostrukturen) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D.F. dankt dem St. John's College, Cambridge, für ein OVS-Fellowship.  $\text{dppm} = 1,1\text{-Bis(diphenylphosphanyl)methan}$ ,  $\text{dppb} = 1,4\text{-Bis(diphenylphosphanyl)butan}$ .

Salzen und tertiären Phosphanen. Dabei kommt den organischen Gruppen an Chalkogen- und/oder Phosphoratom eine entscheidende Rolle zu, da die Clusterstruktur von den terminalen Liganden beeinflusst wird und bei diesen Umsetzungen auch immer Phosphorchalkogenverbindungen gebildet werden. In der Reaktionslösung entstehen zunächst verschiedene Verbindungen, und geringe Mengen schwerlöslicher Metallchalkogenide fallen aus. Mithilfe der dynamischen Lichtstreuung kann man aber nachweisen, dass nach längerer Reaktionszeit nur noch eine Spezies vorliegt, die dann auch kristallisiert. An den so hergestellten Verbindungen kann man den Übergang von molekularen Clustern, deren Strukturen sich deutlich von Metallchalkogeniden unterscheiden, zu ligandengeschützten Ausschnitten der binären Festkörpern studieren. In  $[\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}(\text{PET}_3)_{22}]$  und  $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$  sind die Cu- und Se-Ionen bereits ähnlich angeordnet wie in  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Dagegen kann man die Strukturen der Cu-ärmeren Verbindungen von sich durchdringenden dualen Polyedern ableiten.<sup>[12]</sup> Einem ähnlichen Übergang zur  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -Struktur begegnet man in der Reihe  $[\text{Ag}_{90}\text{Se}_{38}(\text{SerBu})_{14}(\text{PET}_3)_{22}]$ ,  $[\text{Ag}_{112}\text{Se}_{32}(\text{SenBu})_{48}(\text{PrBu}_3)_{12}]$  und  $[\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{SenBu})_{92}(\text{dppp})_4]$ .<sup>[9]</sup> Der Wechsel in der Struktur wird dabei von deutlichen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften begleitet: Die Abhängigkeit der HOMO-LUMO-Energiedifferenz von der Teilchenzahl führt zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften.<sup>[13]</sup> Einen ähnlichen Übergang zu Festkörperstrukturen haben wir in Metallsulfidclustern bisher noch nicht beobachten können.

In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese von zwei Ag-S-Clustern mit insgesamt 118 (**1**) bzw. 424 (**2**) Ag- und S-Atomen.



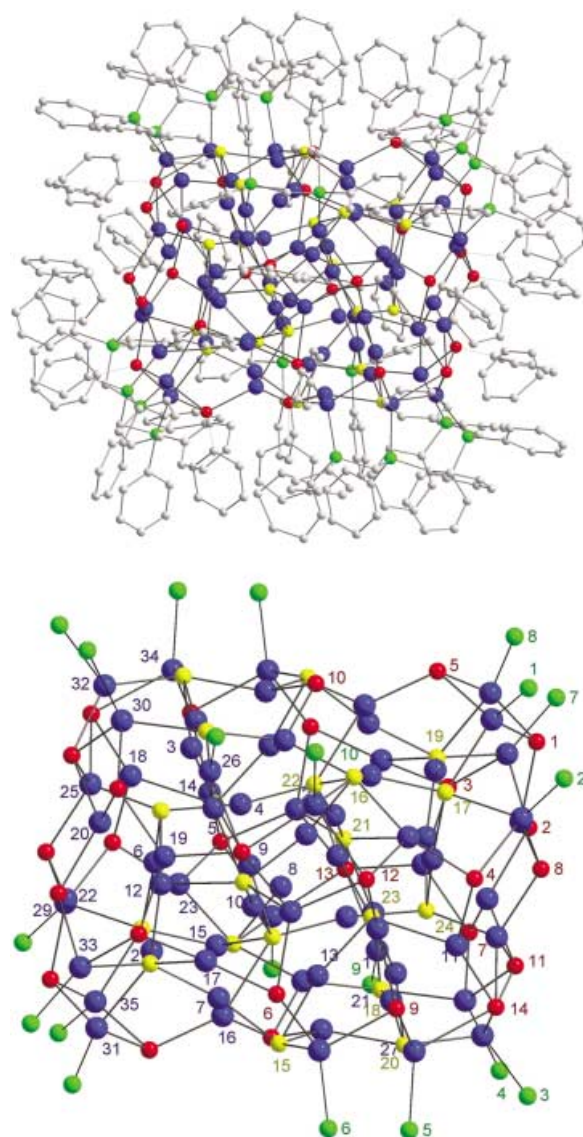
Zur Synthese von **1** wird eine Suspension von Silbertrifluoracetat und dppm in Dimethoxyethan bei  $-40^\circ\text{C}$  mit einer Mischung von  $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  und  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  umgesetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine tiefrote Lösung, aus der man durch Übersichten mit Hexan rote Kristalle von **1** erhält [Gl. (1)].



Analog erhält man aus Silberbenzoat, dppb und einer Mischung von  $\text{S}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$  und  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF schwarze Kristalle von **2** [Gl. (2)].



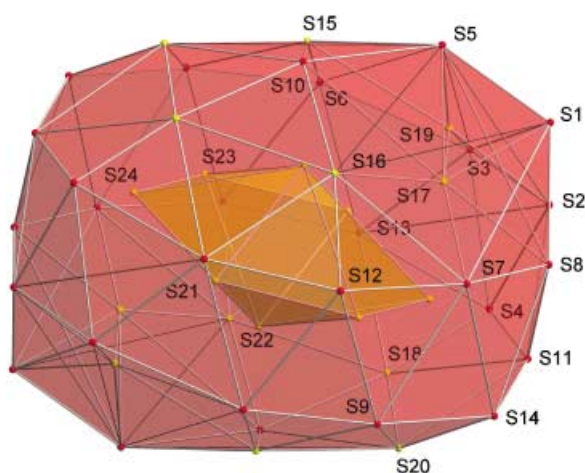
Eine Kristallstrukturanalyse<sup>[14]</sup> zeigt, dass **1** in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle kristallisiert. Das  $C_i$ -symmetrische Kation von **1** ist in Abbildung 1 gezeigt. Die S-Atome der 28 SPh-Gruppen sind an der Oberfläche des ellipsoiden Clusterkerns als  $\mu_3$ - oder  $\mu_4$ -Brückenliganden (S1–S10 bzw. S11–S14) an Ag-Atome gebunden ( $\text{Ag}-(\mu_3\text{-S}) = 247.1\text{--}277.4(3)$ ;  $\text{Ag}-(\mu_4\text{-S}) = 249.2\text{--}288.7(3)$  pm). Diese S-Atome bauen mit zwölf weiteren S-Atomen (S15–S20) ein äußeres Polyeder mit 40 Ecken auf (Abbildung 2).



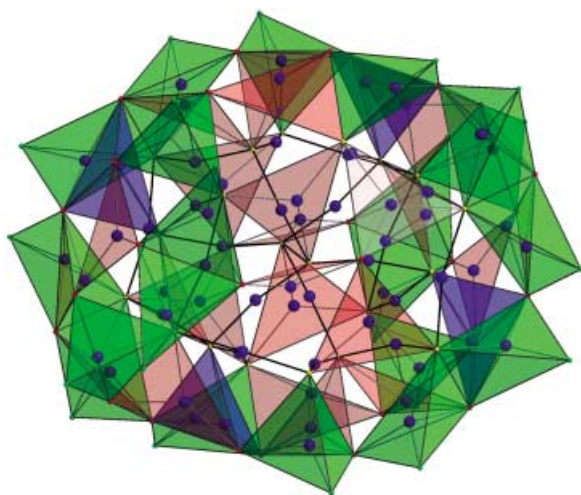
**Abbildung 1.** Oben: Molekülstruktur des Kations von **1** im Kristall. Unten: Kern des Clusters **1** ohne organische Gruppen. P grün,  $\text{S}^{2-}$  gelb, S (in SPh<sup>−</sup>) rot, Ag blau.

S15–S20 binden dabei als  $\mu_4$ -,  $\mu_5$ - und  $\mu_6$ -Brücken ( $\text{Ag}-(\mu_4\text{-S}) = 239.0\text{--}263.4(3)$ ;  $\text{Ag}-(\mu_5\text{-S}) = 241.0\text{--}266.5(3)$ ;  $\text{Ag}-(\mu_6\text{-S}) = 238.6\text{--}278.7(3)$  pm). Im Innern dieses 40-Ecks bilden die acht verbleibenden S-Atome (S21–S24) eine stark verzerrte, hexagonale Bipyramide. S21–S24 wirken als  $\mu_5$ -Liganden ( $\text{Ag}-(\mu_5\text{-S}) = 239.1\text{--}286.2(3)$  pm). Diese Beschreibung des Kations in **1** anhand von zwei S-Polyedern ist insofern vereinfacht, als alle nichtbindenden S-S-Abstände innerhalb des  $\text{S}_8$ - und des  $\text{S}_{40}$ -Polyeders größer als 420 pm sind und etwa gleiche Abstände auch zwischen den S-Atomen der beiden Polyeder auftreten.

Eine andere Beschreibung der Struktur zeigt Abbildung 3. Danach handelt es sich um die Verknüpfung von 22 annähernd linearen S-Ag-S-Gruppen (dicke schwarze Linien;  $\text{Ag1-Ag11}$ ;  $\text{Ag-S} = 237.1\text{--}246.9(3)$  pm,  $\text{S-Ag-S} = 161.5\text{--}170.2(1)^\circ$ ) mit 24 verzerrt trigonal-planaren  $\text{AgS}_3$ -Einheiten (rot;  $\text{Ag12-Ag23}$ ;  $\text{Ag-S} = 246.5\text{--}288.6(4)$  pm), vier



**Abbildung 2.** Teilgerüst der S-Atome im Kation von **1**. Das äußere Polyeder aus S-Atomen der 28 SPh<sup>−</sup>-Liganden (rote Kugeln) und 12 S<sup>2−</sup>-Liganden (gelbe Kugeln) ist rot, das innere S<sub>8</sub>-Polyeder ist orange eingefärbt.



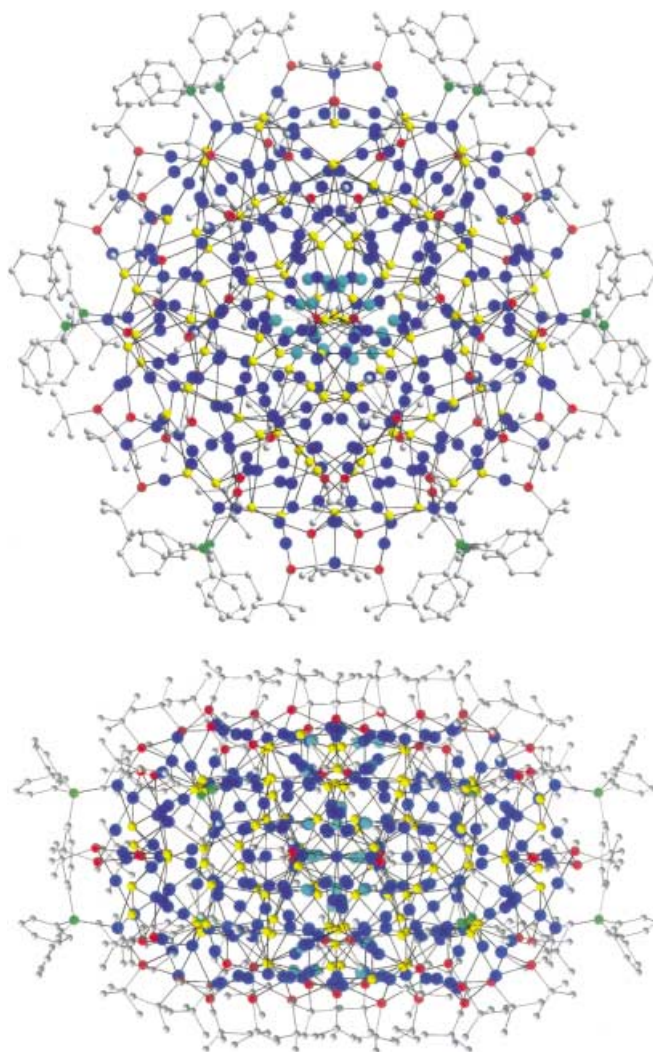
**Abbildung 3.** Polyederverknüpfung im Kern des Kations von **1**. Ag<sub>2</sub>S-Einheiten sind als dicke schwarze Linien hervorgehoben, Ag<sub>3</sub>S-Gruppen sind rot, Ag<sub>3</sub>S<sub>4</sub>- und Ag<sub>3</sub>S<sub>3</sub>P-Tetraeder sind hellblau bzw. grün dargestellt.

verzernten AgS<sub>4</sub>-Tetraedern (blau; Ag24–Ag25; Ag–S = 255.4–275.8(3) pm) und 20 AgS<sub>3</sub>P-Tetraedern (grün; Ag26–Ag35; Ag–P = 240.1–247.2(4), Ag–S = 246.9–293.5(3) pm). Die einzelnen Gruppen sind dabei über gemeinsame Kanten und Ecken verknüpft.

Wesentlich schwieriger ist die Beschreibung der Struktur von **2**. Dies hängt mit einer Fehlordnung der Ag- und S-Atome zusammen, die man im Clusterzentrum in einem Bereich von etwa 0.8 nm Durchmesser beobachtet. Die Fehlordnung ist möglicherweise ein intrinsisches Problem dieser Substanzklasse: Ähnliche Schwierigkeiten ergaben sich auch bei den Strukturbestimmungen von anderen silberreichen Komplexen wie den erwähnten Silberchalkogenidclustern mit 90, 112, 172 und 188 Ag-Atomen sowie von binären Silberchalkogeniden. Die hohe Ag<sup>+</sup>-Ionenleitfähigkeit von Ag<sub>2</sub>S und Ag<sub>2</sub>Se beruht auf diesem Phänomen.<sup>[16–18]</sup>

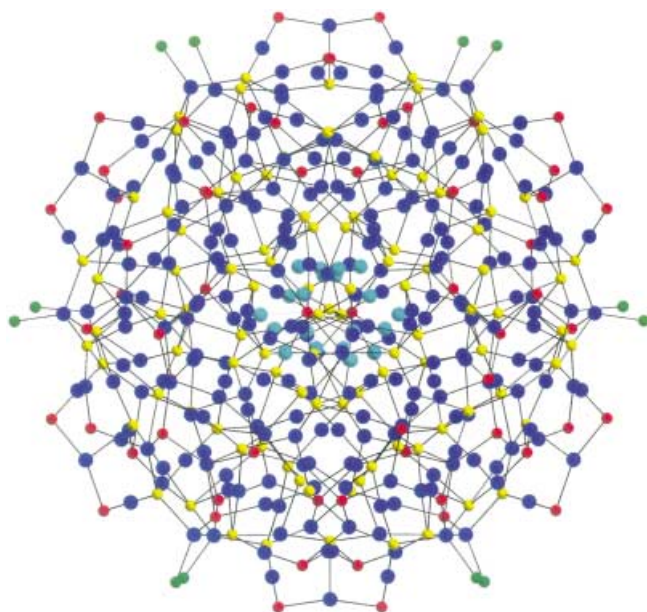
Eine Angabe der genauen Zusammensetzung von **2** ist daher problematisch. Unter Berücksichtigung von Abstandskriterien (Ag–Ag > 280 pm; S–S > 400 pm) würde man die Formel [Ag<sub>250</sub>S<sub>94</sub>(StBu)<sub>62</sub>(dppb)<sub>6</sub>] erhalten. Geht man davon aus, dass der fehlgeordnete Bereich mit Ag<sub>2</sub>S ausgefüllt ist und das Volumen einer Ag<sub>2</sub>S-Einheit etwa 54 Å<sup>3</sup> beträgt,<sup>[18]</sup> so ergibt sich die Formel [Ag<sub>262</sub>S<sub>100</sub>(StBu)<sub>62</sub>(dppb)<sub>6</sub>], die sehr gut mit der Elementaranalyse von **2** übereinstimmt.

Gemäß einer Strukturanalyse handelt es sich bei **2** um einen C<sub>2</sub>-symmetrischen, sphäroidischen Cluster mit der Form eines abgeflachten Ellipsoids. Der maximale Durchmesser des Clusters beträgt etwa 3.7 nm (Abbildung 4, oben), der des Ag–S-Kerns ohne Phosphanliganden 2.6 nm (Abbildung 5). Dreht man das Ellipsoid um 90°, so ergibt sich ein minimaler Durchmesser von 2.6 nm für den Cluster und von 1.7 nm für den Ag–S-Kern (Abbildung 4, unten). Die P-Atome der sechs dppb-Liganden und die S-Atome der 62



**Abbildung 4.** Molekülstruktur von **2** im Kristall. Oben: Blick entlang der kürzesten Achse des Ellipsoids. Unten: Blick entlang der längsten Achse des Ellipsoids. P grün, S<sup>2−</sup> gelb, S (in StBu<sup>−</sup>) rot, Ag blau, Ag (fehlgeordnet) hellblau. (Aus Gründen der Übersicht sind keine Atombezeichnungen eingetragen. Die Nummerierung im Text entspricht derjenigen in den hinterlegten Daten.)





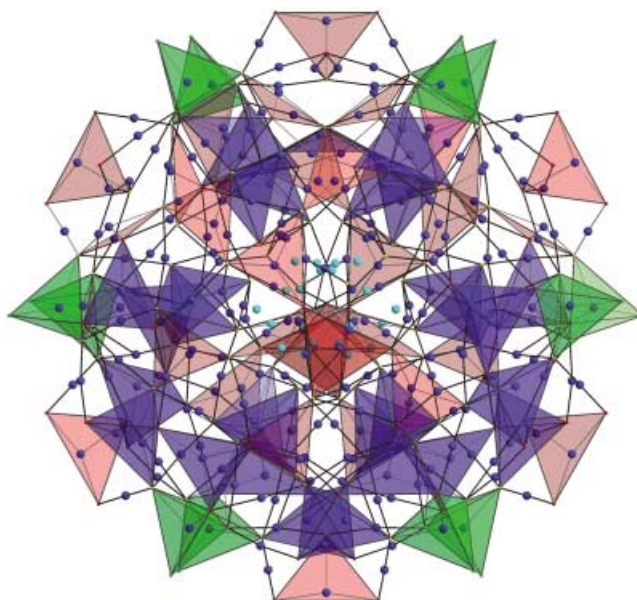
**Abbildung 5.** Molekülstruktur von **2** ohne organische Gruppen. Im Zentrum des Clusters erkennt man die fehlgeordneten Ag-Atome (hellblau). (Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Atombezeichnungen eingetragen. Die Nummerierung im Text entspricht derjenigen in den hinterlegten Daten.)

SrBu<sup>-</sup>-Gruppen (S1–S31) sind an die Clusteroberfläche gebunden. Diese koordinieren  $\mu_2$ - (S1–S6),  $\mu_3$ - (S7–S29) oder  $\mu_4$ -verbrückend (S30–S31) an Ag-Atome. Auch die S-Atome der S<sup>2-</sup>-Liganden zeigen unterschiedliche Bindungsmodi: Sie binden als  $\mu_4$ - (S32–S47),  $\mu_5$ - (S48–S70),  $\mu_6$ - (S71–S74) oder als  $\mu_7$ -Brücken (S75–S78). Dabei ist eine Zuordnung des Verbrückungsgrades schwierig, da Ag-S-Wechselwirkungen für einen großen Bereich von Ag-S-Abständen postuliert werden. Erwartungsgemäß nimmt der mittlere Ag-S-Abstand mit steigender Koordinationszahl der Ag-Atome zu: Ag–( $\mu_2$ -SrBu) = 238.9–258.0(9); Ag–( $\mu_3$ -SrBu) = 238.5–290.5(9); Ag–( $\mu_4$ -SrBu) = 237.2–289.7(9); Ag–( $\mu_4$ -S) = 230.0–275.9(10); Ag–( $\mu_5$ -S) = 233.1–292.2(9); Ag–( $\mu_6$ -S) = 225.9–290.1(10); Ag–( $\mu_7$ -S) = 225.9–296.5(10) pm. Einige dieser Werte sind jedoch durch die Fehlordnung verfälscht.

Ein schalenartiger Aufbau der S-Atome, wie er bei der Beschreibung der Struktur von **1** diskutiert wurde, ist in **2** nicht zu erkennen. Andererseits besteht aber auch keine offensichtliche Beziehung zur Struktur von bekannten Ag<sub>2</sub>S-Phasen wie Akanthit.<sup>[17,18]</sup>

Auch in **2** liegen unterschiedlich koordinierte Ag-Atome vor. Ag1–Ag77 sind annähernd linear an zwei S-Atome gebunden (Ag–S = 233.4–260.7(10) pm; S–Ag–S = 144.8–179.9(4)°). Eine verzerrt trigonal-planare Koordination von drei S-Atomen haben Ag78–Ag96 (Ag–S = 242.5–296.8(9) pm; S–Ag–S = 89.5–150.8(4)°; Summe der Bindungswinkel an den Ag-Atomen: 344.0–359.9(4)°). Ag97–Ag116 und Ag117–Ag122 sind verzerrt tetraedrisch von vier S-Atomen bzw. drei S-Atomen und einem P-Atom umgeben (Ag–S = 245.3–289.8(10) pm (AgS<sub>4</sub>), 254.8–284.7(9) pm (AgS<sub>3</sub>P); Ag–P = 243.7–246.2(9) pm). Den fehlgeordneten Ag-Lagen Ag123–Ag148 konnten keine Koordinationspolyeder zugeordnet werden.

Wie bei **1** kann man den Kern von Cluster **2** als eine Verknüpfung von AgS<sub>4</sub>- (hellblau) und AgS<sub>3</sub>P-Tetraedern (grün) mit trigonal-planaren AgS<sub>3</sub>-Gruppen (rot) und linearen AgS<sub>2</sub>-Einheiten (dicke, schwarze Linien) beschreiben (Abbildung 6). Insofern ähnelt **2** der Raumtemperaturphase  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, in der ecken- und kantenverknüpfte AgS<sub>4</sub>-Tetraeder über planare AgS<sub>3</sub>-Gruppen zu einer Raumnetzstruktur verbunden sind.<sup>[17,18]</sup> Allerdings handelt es sich bei **2** nicht um einen Ausschnitt aus der Struktur dieser Ag<sub>2</sub>S-Phase.



**Abbildung 6.** Polyederverknüpfung im Kern von **2**. AgS<sub>2</sub>-Einheiten sind als dicke schwarze Linien hervorgehoben, AgS<sub>3</sub>-Gruppen sind rot, AgS<sub>4</sub>- und AgS<sub>3</sub>P-Tetraeder sind hellblau bzw. grün dargestellt.

Die Struktur von **2** zeigt erneut den starken Einfluss von Phosphan- und Chalkogenolato-Liganden auf Größe und Form eines Clusters. In Abbildung 4 (unten) ist zu erkennen, dass das organische Rückgrat der zweizähligen dppb-Liganden die Ausdehnung der Verbindung einschränkt. Daher untersuchen wir zurzeit die Umsetzungen silylierter Schwefelverbindungen mit Silbersalzen und zweizähligen Phosphanliganden mit sterisch anspruchsvollerem Rückgrat.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff in einer gereinigten N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Die Elementaranalysen von im Vakuum getrockneten Kristalle von **1** und **2** entsprechen den angegebenen Formeln.

**1:** 0.229 g (1.0 mmol) AgCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> und 0.190 g (0.5 mmol) dppm wurden in 20 mL Dimethoxyethan suspendiert und bei –40 °C mit 0.09 mL (0.5 mmol) S(Ph)SiMe<sub>3</sub> versetzt. Nach einigen Minuten wurde 0.04 mL (0.25 mmol) S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zugegeben. Dabei entstand sofort eine gelbe Lösung. Innerhalb eines Tages wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der nun orangefarbenen Lösung erhielt man durch Übersichten mit Hexan nach mehreren Wochen rote Kristalle von **1** (40 %).

**2:** 0.230 g (1.0 mmol) AgC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> und 0.213 g (0.5 mmol) dppb wurden in 20 mL THF suspendiert und bei Raumtemperatur mit

0.18 mL (1.0 mmol)  $S(tBu)SiMe_3$  versetzt. Zunächst erhielt man eine rote Lösung, aus der ein roter, feinkristalliner Niederschlag ausfiel. Die Mischung wurde auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 0.08 mL (0.5 mmol)  $S(SiMe_3)_2$  versetzt. Der rote Niederschlag löste sich dabei unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung auf. Nach 24 h bei Raumtemperatur entstand eine schwarze Lösung, aus der sich nach mehreren Wochen schwarze, monokline Kristalle von **2** abschieden (50%). Schwarze Würfel, die ebenfalls kristallisierten, erwiesen sich als röntgenamorph.

Eingegangen am 10. Juli 2003 [Z52351]

Online veröffentlicht am 9. Dezember 2003

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Nanopartikel · Schwefel · Silber · Strukturaufklärung

- [1] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1210–1215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162–1167.
- [2] N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287–4291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121–4125.
- [3] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 734–737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711–715.
- [4] a) I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637–803; b) M. G. Kanatzidis, S. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 509–621; c) J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 353–417.
- [5] H. Li, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1863–1865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1819–1821.
- [6] K. Tang, X. Xie, Y. Zhang, X. Zhao, X. Jin, *Chem. Commun.* **2002**, 1024–1026.
- [7] a) S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786–790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 746–748; b) A. Schäfer, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10686–10692; c) S. Dehnen, A. Schäfer, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 429–435.
- [8] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303–1306.
- [9] D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2783–2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2639–2644.
- [10] T. Langetepe, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 820–824.
- [11] D. Fenske, T. Langetepe, M. Kappes, O. Hampe, P. Weis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1925–1928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1857–1860.
- [12] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–317.
- [13] a) A. Weller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1748–1749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1658–1659; b) A. P. Alivisatos, *Science*, **1996**, *271*, 933–937; c) *Clusters and Colloids. From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1995**; d) *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds* (Hrsg.: L. J. de Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [14] Röntgenstrukturanalyse: STOE-IPDS 2,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, Datensammlung und Verfeinerung (SHELX97, SHELXD); empirische Absorptionskorrektur (Habitus). CCDC-214450–214451 enthalten 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](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)). **1**:  $C_{412}H_{366}O_4F_6Ag_{70}P_{20}S_{48}$ ,  $T = 100\text{ K}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $Z = 2$ ,  $T = 100\text{ K}$ ,  $a = 2441.4(5)$ ,  $b = 2652.3(5)$ ,  $c = 4294.6(8)$  pm,  $\beta = 105.03(2)^\circ$ ,  $V = 26868 \times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 2.77\text{ mm}^{-1}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 54.3^\circ$ , 148260
- Reflexe, davon 58722 unabhängige Reflexe und 32549 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.080$ , 1474 Parameter (Ag, S, P: anisotrop, C: isotrop), max. Restelektronendichte =  $3\text{ e \AA}^{-3}$  in der Nähe der inneren Ag-Atome (Ag34 und Ag35),  $R1 = 0.076$ ,  $wR2 = 0.22$ , Goof = 1.17. Die Atome der Lösungsmittelmoleküle sind fehlgeordnet und konnten nicht zugeordnet werden. **2**:  $C_{416}H_{726}Ag_{262}P_{12}S_{162}$ ,  $T = 200\text{ K}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z = 4$ ,  $a = 6149.8(4)$ ,  $b = 3620.8(3)$ ,  $c = 4749.5(4)$  pm,  $\beta = 106.88(1)^\circ$ ,  $V = 101205 \times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 5.07\text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 42.8^\circ$ , 95572 Reflexe, davon 48428 unabhängige Reflexe und 25316 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.083$ , 2589 Parameter (Ag, P, S: anisotrop; C: isotrop, Phenylgruppen als starre Gruppen verfeinert), max. Restelektronendichte =  $4\text{ e \AA}^{-3}$ ,  $R1 = 0.108$ ,  $wR2 = 0.28$ . Als Folge der Fehlordnung haben Ag110–Ag128 im Clusterzentrum hohe Temperaturfaktoren. Die zusätzlich fehlgeordneten Lagen wurden mit Ag129–Ag148 und S79–S83 bezeichnet. Sie wurden nur mit einer Teilbesetzung verfeinert.
- [15] X. J. Wang, T. Langetepe, C. Persau, B. S. Kang, G. S. Sheldrick, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3972–3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3818–3822.
- [16] a) G. A. Wiegers, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1882–1888; b) Z. G. Pinsker, C. Chian Ling, R. M. Imamov, E. L. Lapidus, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1965**, *7*, 225–233.
- [17] a) F. C. Kracek, *Trans. Am. Geophys. Union* **1946**, *27*, 364; b) S. Djurle, *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1427; c) P. Rahlfs, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1936**, *31*, 157–194; d) E. Rickert, *Z. Phys. Chem.* **1960**, *24*, 418–421; e) A. Böttcher, G. Haase, H. Treupel, *Z. Angew. Phys.* **1955**, *7*, 478–487; f) P. Junod, *Helv. Phys. Acta* **1959**, *32*, 567–600.
- [18] A. J. Fröh, *Z. Kristallogr.* **1958**, *110*, 136–144.