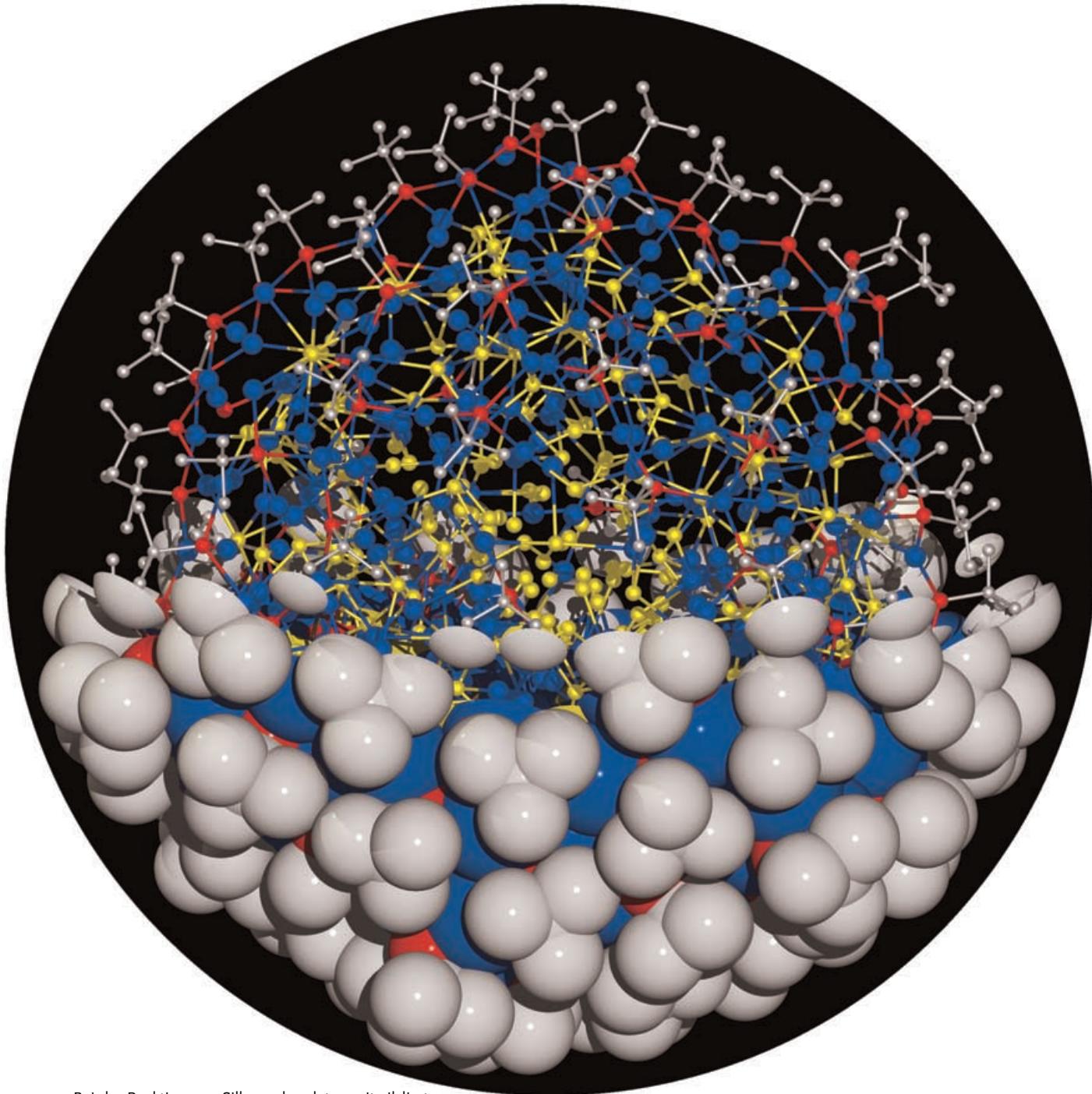


Zuschriften



Bei der Reaktion von Silbercarboxylaten mit silylierten Schwefelverbindungen entstehen die sphäroiden Clusterkomplexe $[Ag_{123}S_{35}(StBu)_{50}]$ und $[Ag_{344}S_{124}(StBu)_{96}]$. Die nanoskopischen Cluster haben eine geordnete Hülle aus $\{AgStBu\}$ -Gruppen, im $\{(Ag_2S)_n\}$ -Kern beobachtet man dagegen eine zunehmende Unordnung. Mehr über die Eigenschaften dieser Verbindungen verrät die Zuschrift von D. Fenske et al. auf den folgenden Seiten.

Clusterverbindungen

DOI: 10.1002/ange.200501414

**Synthesen und Kristallstrukturen von
[Ag₁₂₃S₃₅(StBu)₅₀] und [Ag₃₄₄S₁₂₄(StBu)₉₆]****

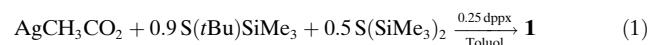
Dieter Fenske, Christopher E. Anson,
Andreas Eichhöfer, Olaf Fuhr, Arnd Ingendoh,
Claudia Persau und Clemens Richert*

*Professor Malcolm H. Chisholm
zum 60. Geburtstag gewidmet*

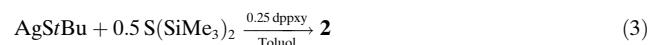
Kürzlich haben wir über die Synthesen von metallreichen Silberchalkogenid-Clustern berichtet. Beispiele dafür sind [Ag₇₀S₁₆(SPh)₃₄(PhCO₂)₄(triphos)₄] und [Ag₇₀S₂₀(SPh)₂₈(dppm)₂₀](CF₃CO₂)₂, [Ag₁₈₈S₉₄(PnPr₃)₂₀] sowie [Ag₂₆₂S₁₀₀(StBu)₆₂(dppb)₆] (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanyl-methyl)ethan), dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan, dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan). Diese Verbindungen entstehen in hohen Ausbeuten bei den Reaktionen von silylierten Schwefelverbindungen mit Silbersalzen. Durch die Umsetzung von AgCF₃CO₂ mit PnPr₃ und S(SiMe₃)₂ erhält man [Ag₁₈₈S₉₄(PnPr₃)₂₀]; [Ag₂₆₂S₁₀₀(StBu)₆₂(dppb)₆] entsteht bei der Reaktion von AgPhCO₂ und dppb mit einer Mischung von S(tBu)SiMe₃ und S(SiMe₃)₂ in THF.^[1] In beiden Verbindungen findet man ungewöhnliche Ausschnitte aus den Strukturen der binären Silbersulfide:^[2–4] die Ag-S-Clusterkerne werden von tertiären Phosphanen bzw. von StBu-Gruppen umhüllt. Insofern kann man diese Verbindungen als Zwischenstufen der Bildung von Ag₂S ansehen, in denen die Phosphan- und StBu-Liganden ein weiteres Wachstum des Clusterkerns zu kristallinem Ag₂S verhindern. Ein auffälliges Merkmal dieser Strukturen ist die Tendenz zur Fehlordnung der Kationen und Anionen; in dieser Hinsicht verhalten sich die Moleküle bereits weitgehend wie binäre Ag₂S-Phasen.^[2–4] Bei [Ag₁₈₈S₉₄(PnPr₃)₂₀] handelt es sich um ein kugelförmiges Molekül mit einem Ag₂S-Kern von 1.9 nm Durchmesser. Die Moleküle von [Ag₂₆₂S₁₀₀(StBu)₆₂(dppb)₆] haben die Form

abgeflachter Ellipsoide mit einem maximalen Durchmesser des Ag-S-Clusters 2.6 nm. Zum Studium der Größenabhängigen Eigenschaften, z.B. der Leitfähigkeit für Elektronen und Ag⁺-Ionen (möglicherweise auch anhand einzelner Moleküle), haben wir uns um die Synthese weiterer Verbindungen dieser Klasse bemüht.

Zur Synthese von [Ag₁₂₃S₃₅(StBu)₅₀] (**1**) setzten wir eine Suspension von AgCH₃CO₂ und 1,4-Bis(diphenylphosphanyl-methyl)benzol (dppxy) in Toluol mit einer Mischung von S(tBu)SiMe₃ und S(SiMe₃)₂ um. Es entstand eine rote Lösung, aus der sich nach einigen Tagen dunkelbraune Kristalle von **1** abschieden [Gl. (1)].



[Ag₃₄₄S₁₂₄(StBu)₉₆] (**2**) wurde bei der analogen Reaktion von AgPhCO₂, dppxy, S(tBu)SiMe₃ und S(SiMe₃)₂ in Toluol [Gl. (2)] sowie bei der Umsetzung von AgS/Bu mit S(SiMe₃)₂ in Toluol erhalten [Gl. (3)]. Zunächst bildete sich ebenfalls eine rote Lösung, die sich nach einigen Tagen dunkel färbte. Im Verlauf mehrerer Wochen entstanden schwarze Kristalle von **2**.



Bei den Synthesen von **1** und **2** scheiden sich aus den roten Lösungen rote Kristalle ab, die anschließend wieder in Lösung gehen; die Struktur dieser Zwischenstufe ist bisher jedoch nicht bekannt. Im Unterschied zu den erwähnten Ag₁₈₈- und Ag₂₆₂-Clustern, die unter ähnlichen Bedingungen gebildet werden, enthalten **1** und **2** keine Phosphanliganden. Offensichtlich ist der Zusatz von dppxy aber für die Entstehung von **1** notwendig, da sonst häufig Mischungen von Ag₂S und AgS/Bu erhalten werden. Unverständlich ist dagegen die Bildung von **2** bei der Reaktion von AgS/Bu mit S(SiMe₃)₂ in Gegenwart von dppxy; möglicherweise wird S(tBu)SiMe₃ als austretende Gruppe gebildet.

Eine Kristallstrukturanalyse^[5] zeigte, dass **1** in der Raumgruppe R3c mit sechs Molekülen pro Elementarzelle und 15 Toluolmolekülen pro Formeleinheit kristallisiert. Geht man davon aus, dass ein Cluster der Formel [Ag₁₂₃S₃₅(StBu)₅₀] vorliegt, so sollte dieser dreifach positiv geladen sein. Eine genaue Untersuchung der strukturanalytischen Daten ergab aber keine Hinweise auf CH₃CO₂[−]-Anionen, und man kann davon ausgehen, dass Ag und S – wie schon in anderen Metallchalkogenid-Clustern^[1,11] – in einem nichtstöchiometrischen Verhältnis vorliegen. Dieser Effekt ist auch in Ag₂S zu beobachten.^[3]

Abbildung 1 verdeutlicht, dass die Schwefelatome der StBu-Gruppen als μ₂- oder μ₃-Liganden binden ((μ₂-S)-Ag: 240.0–243.9(5) pm (S1, S2, S4); (μ₃-S)-Ag: 221.1–268.6(4) pm (S3, S5–S9)).^[5] Die S^{2−}-Ionen zeigen ebenfalls unterschiedliche Bindungsmodi. S11 ist ein μ₄-Ligand mit Ag-S-Abständen von 239.2 bis 257.6(3) pm. Dagegen sind S10 und S12–S14 im μ₅-Modus und S15 und S16 als μ₇-Liganden gebunden ((μ₅-S)-Ag: 234.6–295.3(3) pm; (μ₇-S)-Ag: 258.5–293.7(5)). Ag₂, Ag₅, Ag₈–Ag₁₀, Ag₁₂, Ag₁₃, Ag₁₆ und Ag₁₈–Ag₂₀

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. C. E. Anson, Dr. A. Eichhöfer, Dr. O. Fuhr, Dr. C. Persau

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

Fax: (+49) 721-608-8440

und

Institut für Nanotechnologie

Forschungszentrum Karlsruhe

E-mail: dieter.fenske@aoc1.uni-karlsruhe.de

Dr. A. Ingendoh

Bruker Daltonik GmbH

Fahrenheitstraße 4, 28359 Bremen (Deutschland)

Prof. Dr. C. Richert

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

Fritz-Haber-Weg 6, Geb. 30.42, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Centrum für Funktionelle Nanostrukturen) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

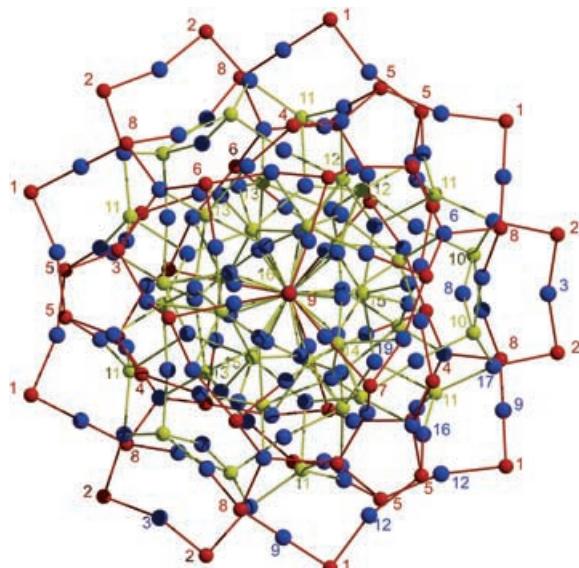


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (ohne tBu-Gruppen). Farbcodes für Atome und Nummerierung: Ag^+ blau, S-Atome der StBu-Gruppen rot, S^{2-} gelb.

werden im Abstand von 238.7 bis 259.4(5) pm annähernd linear von zwei Schwefelatomen koordiniert ($\text{S}-\text{Ag}-\text{S}$: 131.2–172.5(1) $^\circ$). Eine verzerrt-planare Umgebung aus je drei Schwefelatomen wird für die Ag-Atome 1, 4, 5, 7, 11, 14, 17, 21 und 23 gefunden ($\text{Ag}-\text{S}$: 221.1–296.0(4)). Ag6 ist verzerrt-tetraedrisch von vier Schwefelatomen koordiniert ($\text{Ag}-\text{S}$: 252.9–268.7(3) pm), und Ag22, das sich im Clusterzentrum befindet, hat eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre ($\text{Ag}-\text{S}$: 269.2–293.7(5) pm).

Das Kalottenmodell von **1** (Abbildung 2a) verdeutlicht, dass der maximal 1.7–2 nm große Ag-S-Kern des nahezu kugelförmigen Clusters vollkommen von den *tert*-Butylgruppen der StBu-Liganden abgeschirmt wird; ein weiteres Clusterwachstum ist daher nicht möglich. Der maximale Durchmesser des Moleküls einschließlich der tBu-Gruppen beträgt 2.0–2.5 nm.

Erstaunlicherweise entstand mit anderen Silbersalzen (AgPhCO_2 oder AgS/Bu statt AgCH_3CO_2) der metallreichere Cluster **2**. Einer Kristallstrukturanalyse^[5] zufolge kristallisiert **2** in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Dabei bilden die Clustermoleküle eine nahezu dichteste Packung. In den Lücken wurden 12 fehlgeordnete Toluolmoleküle pro Formeleinheit lokalisiert.

In Abbildung 2b ist das Kalottenmodell von **2** wiedergegeben. Wie in **1** ist die Clusteroberfläche ausschließlich von tBu-Gruppen besetzt. Der maximale Gesamtdurchmesser des Moleküls beträgt 3.7 nm. Das Molekül hat die Form eines Ellipsoids, dessen kürzere Achse 2.6 nm misst (entlang der Blickrichtung in Abbildung 4b). Für den Ag-S-Kern ergeben sich Werte von 3.2 bzw. 2.2 nm. Genaue Angaben zur Summenformel von **2** sind allein aufgrund der Strukturanalyse nicht möglich. Offenbar haben die Moleküle keine langreichweitige Ordnung im Gitter, denn bei Untersuchungen mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung wurden nahezu keine Reflexe für $2\theta > 36^\circ$ beobachtet.

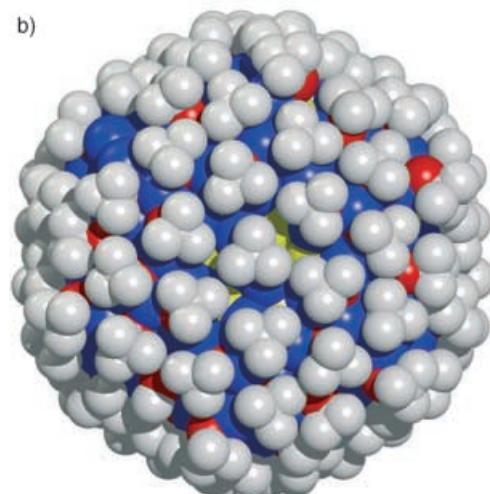
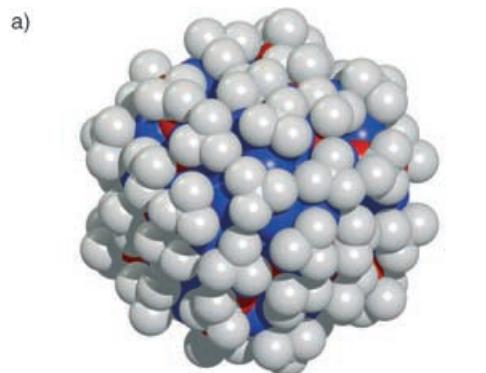


Abbildung 2. Kalottenmodelle von **1** (a) und **2** (b) im Verhältnis ihrer Größe. C grau, Ag^+ blau, S-Atome der StBu-Gruppen rot, S^{2-} gelb.

Bedingt durch eine Fehlordnung im Clusterkern ist eine Diskussion der Molekülstruktur nicht möglich. Insgesamt haben wir 20 Datensätze mit unterschiedlichen Kristallen und bei verschiedenen Temperaturen ermittelt; in keinem Fall führte die Strukturverfeinerung zu einem besseren Ergebnis. Bemerkenswert ist aber, dass die äußere Clusterschale aus 96 { AgStBu }-Gruppen geordnet ist. Je näher die Ag- und S-Atome dem Clusterzentrum sind, um so höher ist der Unordnungsgrad. Dies äußert sich in höheren Temperaturfaktoren der entsprechenden Ag- und S-Lagen. In diesem Punkt sind die Strukturen von **2** und $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{StBu})_{62}]$ vergleichbar, allerdings ist **2** deutlich stärker fehlgeordnet. In beiden Verbindungen umgibt eine geordnete Hülle eine „feste Lösung“ von Ag_2S . Unter der Voraussetzung, dass nichtbindende Ag-Ag-Abstände größer sind als 280 pm und bindende Ag-S-Abstände 240–290 pm betragen, kommt man zu folgender Formel: $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{StBu})_{96}]$.

Die Elementaranalyse von **2** ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dieser Formel.^[6] Dies gilt auch für den Vergleich der experimentell ermittelten Dichte der Kristalle mit der röntgenographischen Dichte. Im MALDI-TOF-Spektrum von **2**^[7] sind breite Massenverteilungen mit Maxima bei m/z 49446, 93104, 135586, 176572 und 216487 erkennbar (Abbildung 3). Bei besserer Auflösung können zudem Signale bei m/z 258028 und 298149 zugeordnet werden. Unter

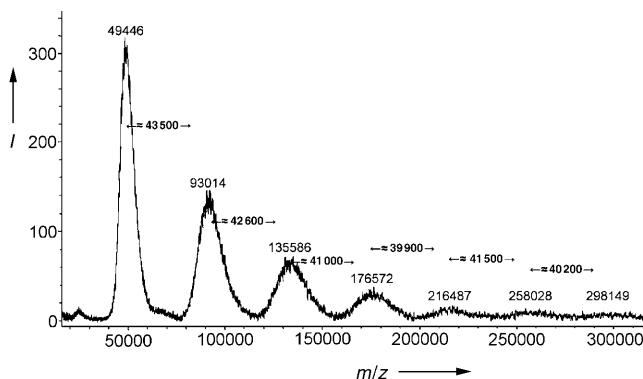


Abbildung 3. MALDI-TOF-Spektrum von 2.

Berücksichtigung der Fehler bei der Bestimmung der Maxima ist das Molekulargewicht von **2** (49.645 kDa) dabei in sehr guter Übereinstimmung mit dem Signal bei m/z 49446. Es muss jedoch betont werden, dass die Ionen offenbar fragmentieren, was zu der sehr breiten Massenverteilung führt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Maxima betragen etwa $\Delta(m/z)$ 41500. Diese Differenz könnte durch Anlagerung von $\{\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}\}$ (41.046 kDa), also eines aus **2** durch Abspaltung aller StBu-Gruppen gebildeten Molekülfragments, erklärt werden. Die Signale bei höheren m/z -Werten gehen vermutlich auf Aggregate aus diesem Fragment und dem Molekülion mit unbekannter Zusammensetzung zurück, die unter den Bedingungen des MALDI-TOF-Experiments gebildet werden.^[7] Erst kürzlich wurde die Bedeutung der MALDI-TOF-Massenspektrometrie zur Charakterisierung von ZnS-Nanopartikeln hervorgehoben.^[8]

Die für **2** angegebene Formel wird zusätzlich durch elektronenmikroskopische (TEM-)Untersuchungen der Reaktionslösung gestützt, die bei der Synthese von **2** erhalten wird (Abbildung 4).^[9] Dabei findet man Partikel mit monodisperser Größenverteilung: Der Durchmesser von etwa 3 nm entspricht der Größe des Ag-S-Kerns in **2**; Aussagen zur Struktur konnten jedoch nicht getroffen werden, denn bei längerer Bestrahlung wandelten sich die Ag-S-Cluster in Silber um. (Dies ist auch zu erwarten, da sich Ag_2S oberhalb von 200 °C merklich zersetzt.) Abbildung 5 zeigt das Molekül aus zwei Blickrichtungen: Die Schwefelatome der StBu-

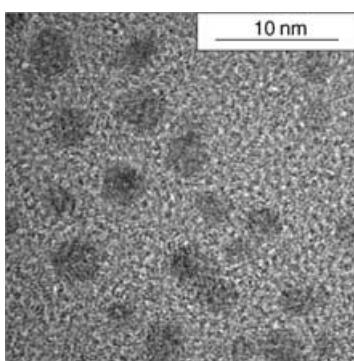


Abbildung 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Cluster 2.

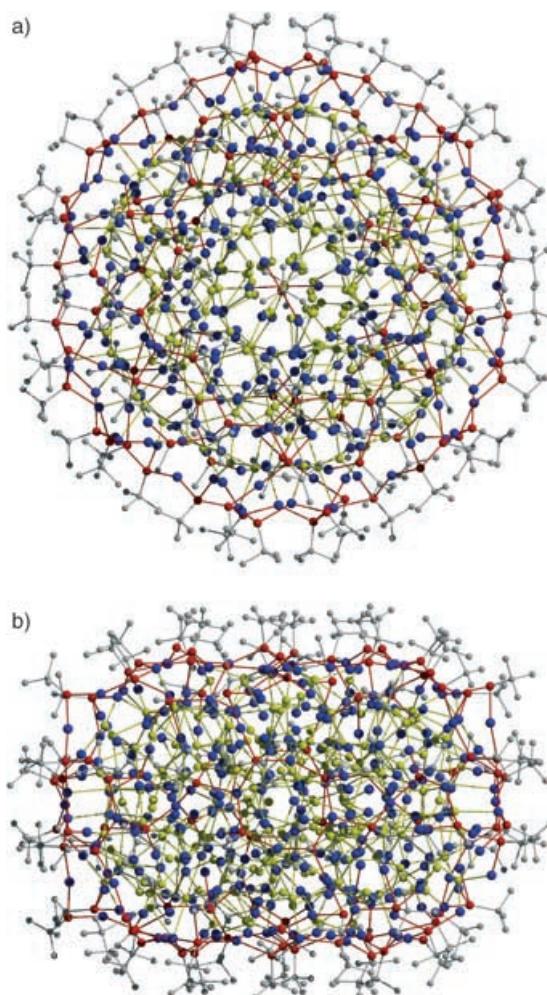


Abbildung 5. Molekülstruktur von **2** in zwei Blickrichtungen (fehlgeordnete Lagen sind nicht gezeigt). Der Bildteil (b) ist gegenüber (a) um 90° gedreht. C grau, Ag^+ blau, S-Atome der StBu-Gruppen rot, S^{2-} gelb.

Gruppen wirken als μ_2^- und μ_3 -Liganden, und die Ag-S-Abstände entsprechen erwartungsgemäß den Werten in **1**.

Es ist nicht auszuschließen, dass die gefundene Fehlordnung ein intrinsisches Problem von nanoskopischen Ag_2S -Clustern ist. Die Oberflächenspannung dieser Partikel erzeugt einen Laplace-Druck, der zu einem (vom Partikelradius abhängigen) Druck innerhalb dieser Teilchen führt.^[13] Dadurch könnte eine Fehlordnung oder eine Phasenumwandlung erzwungen werden. Über die Umwandlung von kristallinem $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ in eine tetragonale Hochdruckphase wurde bereits berichtet.^[12] Eine andere Erklärung geht davon aus, dass Defektwechselwirkungen in den Clustern zu einem Anstieg der Defektkonzentration führen könnten. Da diese Defektkonzentration temperaturabhängig ist,^[10] haben wir Datensätze zwischen 100 und 200 K gesammelt (bei höheren Temperaturen werden die Kristalle als Folge des Verlusts von mitkristallisierenden Lösungsmittelmolekülen röntgenamorph). Unter diesen Bedingungen wurde jedoch keine Zunahme der Unordnung festgestellt.

Man kann **1** und **2** als Kern-Schale-Cluster beschreiben: In **1** ist ein $\{(\text{Ag}_2\text{S})_{35}\text{Ag}_3\}$ -Kern von einer Schale aus 50 StBu-

Einheiten umgeben, der $\{(\text{AgS})_{124}\}$ -Kern von **2** wird von 96 *t*Bu-Einheiten eingeschlossen. Wir gehen davon aus, dass noch erheblich metallreichere Cluster mit größeren Partikel-durchmessern synthetisiert werden können, die als Folge des geringeren Laplace-Drucks einen geordneten $\{(\text{Ag}_2\text{S})_n\}$ -Kern enthalten könnten.

Die Synthesen von **1** und **2** sind reproduzierbar, leichte Änderungen des Lösungsmittels oder des Verhältnisses der Ausgangsverbindungen führen jedoch zur Bildung kubischer oder nadelförmiger Kristalle. Die Strukturen dieser Kristalle kennen wir noch nicht, ihre Zellvolumina sind aber beträchtlich größer als diejenigen von **1** und **2**. Offenbar stoßen die zurzeit verfügbaren Analysetechniken bei der Charakterisierung dieser Verbindungen an ihre Grenzen, und eine genaue Angabe der Summenformeln und der Strukturen ist nicht mehr möglich.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff in einer gereinigten N₂-Atmosphäre durchgeführt.

1: 0.167 g (1 mmol) AgCH₃CO₂ und 0.119 g (0.25 mmol) dppxy wurden in 20 mL Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur zunächst mit 0.16 mL (0.9 mmol) S(*t*Bu)SiMe₃ versetzt. Die Lösung verfärbte sich über gelb nach orange. Nach 5 min Röhren gab man bei Raumtemperatur 0.08 mL (0.5 mmol) S(SiMe₃)₂ zu. Die Lösung erhielt nach einigen Stunden eine tiefrote Farbe. Man rührte noch 2 h und ließ die Lösung danach ruhen. Innerhalb von 4–6 Wochen bildeten sich dunkelbraune rautenförmige Kristalle von **1**. Ausbeute 40%.

2: 0.23 g (1 mmol) AgPhCO₂ und 0.119 g (0.25 mmol) dppxy wurden in 25 mL Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0.18 mL (1 mmol) S(*t*Bu)SiMe₃ versetzt. Die Suspension färbte sich zunächst orange-rot. Nach 5 min Röhren gab man 0.08 mL (0.5 mmol) S(SiMe₃)₂ zu, und nach 30 min erhitzte man zum Sieden. Die Lösung wurde klar und färbte sich tiefrot. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich in der Lösung zunächst rote Kristalle und nach 3–5 Wochen schwarze Kristalle von **2**. Ausbeute 60%.

Alternative Synthese von **2:** Man versetzte eine Suspension von 0.1 g (0.5 mmol) AgS/tBu und 0.06 g (0.125 mmol) dppxy in 25 mL Toluol mit 0.04 mL (0.25 mmol) S(SiMe₃)₂. Die Suspension färbte sich zunächst rot, und durch kurzzeitiges Erhitzen zum Sieden erhielt man eine klare tiefrote Lösung, die sich schnell dunkelbraun färbte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich innerhalb mehrerer Wochen schwarze Kristalle von **2**. Ausbeute 30–50%.

Eingegangen am 25. April 2005

Online veröffentlicht am 29. Juli 2005

Stichwörter: Clusterverbindungen · Massenspektrometrie · Schwefel · Silber · Strukturaufklärung

- [1] a) 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; b) D. Fenske, C. Persau, S. Dehnen, C. E. Anson, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 309–313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 305–309.
- [2] a) G. A. Wiggers, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1882–1888; b) Z. G. Pinsker, C. Chiang Ling, R. M. Imamov, E. L. Lapidus, *Sov. Phys. Cristallogr. (Engl. Transl.)* **1965**, *7*, 225–233.
- [3] a) F. C. Kracek, *Trans. Am. Geophys. Union* **1946**, *27*, 364; b) S. Djurle, *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1427; c) P. Rahlf, *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.

[4] A. J. Früh, *Z. Kristallogr.* **1958**, *110*, 136–144.

[5] Röntgenstrukturanalyse: Datensammlung: Stoe IPDS2, Mo_{Kα}-Strahlung, Absorptionskorrektur (Habitus), Verfeinerung (SHELX97, SHELXD).^[14] CCDC-269220 und -269221 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. **1:** C₂₀₀H₄₅₀Ag₁₂₃S₈₅·15C₇H₈, *T*=123 K, trigonal, Raumgruppe *R*³*c* (Nr. 167), *Z*=6, *a*=*b*=3757.2(5), *c*=5947.3(11) pm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, *V*=72708.9 $\times 10^6$ pm³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=5.24$ mm⁻¹; $2\theta_{\max}=50.2^\circ$, 117415 Reflexe, davon 14158 unabhängig und 12430 mit *I*>2σ(*I*), *R*_{int}=0.082, *R*_o=0.11, 717 Parameter (Ag, S: anisotrop, C: isotrop), max. Restelektronendichte 1.8 e Å⁻³, *R*₁=0.078, *wR*₂=0.23. Die Ag-Atome wurden mit voller Besetzung verfeinert. In der Nähe von Ag1 und Ag2 wurden die Restelektronendichten von maximal 10 e Å⁻³ als teilbesetzte Ag-Atome (X1-X7) verfeinert. Die *t*Bu-Gruppen wurden zum Teil als fehlgeordnete Lagen verfeinert. **2:** C₃₈₄H₈₆₄S₂₂₀Ag₃₄₄·12C₇H₈, *T*=100 K, monoklin, Raumgruppe *C*2/*c* (Nr. 15), *Z*=4, *a*=6464.8(4), *b*=3626.9(2), *c*=5432.0(4) pm, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=118.14(1)^\circ$, *V*=111 444 $\times 10^6$ pm³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=6.31$ mm⁻¹; $2\theta_{\max}=42^\circ$; 182 746 Reflexe, davon 80 376 unabhängig und 39 632 mit *I*>2σ(*I*), *R*_{int}=0.053, *R*_o=0.086, 3171 Parameter (Ag, S: anisotrop; C: isotrop), max. Restelektronendichte 6.3 e Å⁻³, *R*₁=0.137; *wR*₂=0.34. Die Ag-Atome innerhalb des Clusters wurden zum Teil nicht mit vollem Besetzungsfaktor verfeinert. In der Nähe dieser Atome findet man bis zu einem Abstand von 10 pm hohe Abbrucheffekte. Diese wurden als fehlgeordnete Lagen in der Verfeinerung berücksichtigt (X1-X77). A1–A175 sind die Lagen der Ag-Atome. S1–S48 sind die Positionen der restlichen S-Atome, die zum Teil ebenfalls fehlgeordnet sind. Die C-Atome der 96 *t*Bu-Gruppen konnten in der Differenz-Fourier-Synthese zugeordnet werden. Für die abschließende Verfeinerung wurden jedoch starre Gruppen eingesetzt (S-C: 184 pm; C-C: 154 pm; C-C (nichtbindend): 251 pm). Ohne Berücksichtigung der Fehlordnung beträgt *R*₁ nur 0.19.

[6] Zum Entfernen des mitkristallisierenden Toluols wurden die Kristalle zunächst im Vakuum auf 40°C erhitzt. Elementaranalyse (%) für [Ag₃₄₄S₁₂₄(*t*Bu)₉₆]: ber.: C 9.29, H 1.75, Ag 74.75, S 14.21; gef.: C 9.62, H 1.66, Ag 74.40, S 13.88.

[7] a) Dr. V. Sauerland (Bruker Daltonik GmbH, Fahrenheitstraße 4, 28359 Bremen) danken wir für die Hilfe bei der Messung der MALDI-TOF-Spektren. Zur Aufnahme der Massenspektren wurde das Ultraflex-MALDI-TOF eingesetzt. b) Vergleichbare Resultate erhält man auch mit dem MALDI-TOF-Spektrometer Applied Biosystems Voyager System 6059. Mit 9-Nitroanthracen als Matrix erkennt man als Masse höchster Intensität eine Verteilung zwischen *m/z* 48467 und 49901. Je nach Einstellung der Geräteparameter kann die Bildung von Ionen höherer Masse völlig unterdrückt werden.

[8] G. A. Khitrov, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10465–10469.

[9] Dazu werden sehr verdünnte Toluollösungen von **2** in ein C-Grid eingetaucht. Die TEM-Aufnahmen wurden im Labor für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe durchgeführt. Herrn Dr. M. Wanner danken wir für die hilfreiche Unterstützung.

[10] J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, *154–155*, 291–301; J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 367–374; J. Maier, W. Münch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 264–269.

[11] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–317, zit. Lit.

- [12] L. H. Adams, B. L. Davis, *Am. J. Sci.* **1965**, 263, 359–383.
- [13] Als Laplace-Druck bezeichnet man den zusätzlichen Druck, der unter einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche herrscht. Dieser Druck entsteht, da die Oberflächenspannung versucht, den Tropfen zu verkleinern.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.