

Metallreiche Kupferchalkogenidcluster am Übergang zwischen Molekül und Festkörper – die Strukturen von $[\text{Cu}_{93}\text{Se}_{42}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{SMe})_9(\text{PPh}_3)_{18}]$, $[\text{Cu}_{96}\text{Se}_{45}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{SMe})_6(\text{PPh}_3)_{18}]$ und $[\text{Cu}_{136}\text{S}_{56}(\text{SCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_{24}(\text{dpppt})_{10}]^{**}$

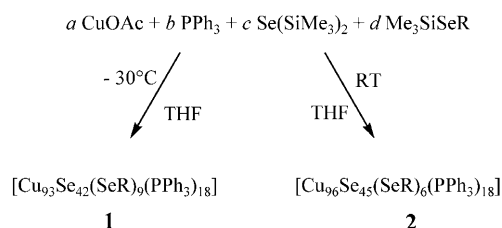
Ming-Lai Fu, Ibrahim Issac, Dieter Fenske* und Olaf Fuhr*

In memoriam Herbert Schumann

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit der Synthese und Charakterisierung von ligandengeschützten Metallchalkogenid-Clustern.^[1] Beispiele dafür sind Kupferchalkogenid-Cluster, die von tertiären Phosphanen stabilisiert werden. Diese Verbindungen sind gegenüber den binären Cu_2E -Phasen (E: S, Se, Te) thermodynamisch instabil. Bereits bei milden Temperaturen können die Phosphanliganden abgespalten werden, und es entstehen Cu_2E -Nanopartikel.^[2]

Im Fall der phosphangeschützten Cu_2Se -Cluster konnten wir zwei Klassen von Verbindungen nachweisen.^[3] Bis zu einer Zahl von 50 Kupferatomen liegen sphärische Moleküle vor, die keinen deutlichen strukturellen Bezug zur binären Festkörperphase haben. Dies ändert sich aber bei größeren Clustern; so findet man bei den Verbindungen $[\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}(\text{PR}_3)_m]$ ($m = 21$, $\text{PR}_3 = \text{PrBu}_2\text{Me}$;^[4] $m = 22$, $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$;^[5] $m = 23, 24$; $\text{PR}_3 = \text{PEt}_2\text{Ph}$ ^[6]) die Selenatome in einer Anordnung aus drei dreieckigen Schichten mit 10, 15 und 10 Selenatomen. Dies entspricht einem schwach verzerrten Ausschnitt aus einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Kupferatome sind in diesen Verbindungen entweder verzerrt trigonal planar oder tetraedrisch von Selen- und Phosphoratomen koordiniert. Der nächstgrößere bekannte Cluster mit diesem Strukturmotiv hat die Zusammensetzung $[\text{Cu}_{140}\text{Se}_{70}(\text{PR}_3)_m]$ mit dreieckigen Schichten aus 21, 28 und 21 Selenatomen. Auch hiervon sind verschiedene Varianten bekannt: $m = 34$ oder 36 für $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$ ^[7] und $m = 34$ für $\text{PR}_3 = \text{PEt}_2\text{Ph}$.^[3] Die Strukturanalogien weisen auf ein topotaktisches Cluster-

wachstum hin. Daraus lässt sich schließen, dass als Bindeglied zwischen diesen beiden Verbindungen auch ein Kupfersele-nid-Cluster mit insgesamt 51 Selenatomen mit der Schicht-folge 15-21-15 existiert. Ein entsprechender reiner Cu_2Se -Clusters sollte die Zusammensetzung $[\text{Cu}_{102}\text{Se}_{51}(\text{PR}_3)_m]$ aufweisen. Die Synthese dieser Verbindung ist bisher nicht gelungen, allerdings erhält man bei der Reaktion von Kupfer(I)-acetat mit PPh_3 und einer Mischung aus $\text{Me}_3\text{SiSe-C}_6\text{H}_4\text{-SMe}$ und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ je nach dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanten die Verbindungen $[\text{Cu}_{93}\text{Se}_{42}(\text{Se-C}_6\text{H}_4\text{-SMe})_9(\text{PPh}_3)_{18}]$ (**1**) oder $[\text{Cu}_{96}\text{Se}_{45}(\text{Se-C}_6\text{H}_4\text{-SMe})_6(\text{PPh}_3)_{18}]$ (**2**), die beide die „magische“ Zahl von 51 Selenatomen enthalten (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1** ($a/b/c/d = 5:10:2:1$) und **2** ($a/b/c/d = 95:95:42:9$); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-SMe}$.

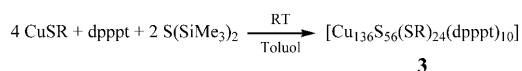
Im Fall der Kupfersulfidcluster waren bisher nur Verbindungen mit maximal 50 Kupferatomen bekannt, beispielsweise $[\text{Cu}_{50}\text{S}_{25}(\text{PrBu}_2\text{Me})_{16}]$.^[4] Wie auch bei den Selenidanaloga ähnlicher Größe findet man für diese Kupfersulfidcluster sphärische oder ellipsoidartige Molekülstrukturen, die noch keine Analogien zu typischen binären Festkörperphasen aufweisen. In Anlehnung an unsere Arbeiten auf dem Gebiet der Silbersulfidcluster^[8,9] haben wir das Reaktionsverhalten von Kupferthiolaten mit $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ untersucht. Bei der Verwendung von Kupfer-2-furanmethanthiolat lässt sich in Gegenwart von 1,5-Bis(diphenylphosphanyl)pentan (dpppt) die Verbindung $[\text{Cu}_{136}\text{S}_{56}(\text{S-CH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})_{24}(\text{dpppt})_{10}]$ (**3**) isolieren (Schema 2). Details zu den Synthesen von **1–3** finden sich in den Hintergrundinformationen.

Die Strukturen von **1–3** konnten mithilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden.^[10] Die organischen Gruppen in der Clusterhülle sind zum Teil fehlgeordnet. In allen drei Verbindungen liegen die Bindungslängen in Bereichen, wie sie auch in bisher bekannten ligandenge-

[*] Dr. M.-L. Fu, Dr. I. Issac, Prof. Dr. D. Fenske, Dr. O. Fuhr
KIT – Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Nanotechnologie
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Geb. 640
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
und
Institut für Anorganische Chemie
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
und
DFG-Centrum für Funktionelle Nanostrukturen
Wolfgang-Gaede-Straße 1a, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: dieter.fenske@kit.edu
olaf.fuhr@kit.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG (Centrum für Funktionelle Nanostrukturen) gefördert. Wir danken Sven Leuthner für die Unterstützung bei den Synthesen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001301> zu finden.



Schema 2. Synthese von **3**; R = CH₂-C₄H₉O.

geschützten Kupfer(I)-Chalkogenidclustern gefunden wurden.^[3] Wie bei Molekülen dieser Größe üblich, weisen die Packungen große Hohlräume auf, die mit fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind.^[11,12]

Verbindung **1** (Abbildung 1, links) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, in der sich zudem eine große Zahl an THF- und Diethylether-Molekülen befindet.^[13] Die 51 Selenatome in **1** ordnen sich nach dem bereits beschriebenen Bauprinzip in drei parallelen dreieckigen Schichten aus 15, 21 und wiederum 15 Selenatomen an, die in Analogie zur hexagonal dichtesten Packung die Stapelfolge A-B-A repräsentieren. Diejenigen Selenatome, die noch organische Gruppen (-C₆H₄-SMe) tragen, besetzen dabei die Eckpunkte der einzelnen Dreiecksschichten (Abbildung 2, oben). Die Se-Se-

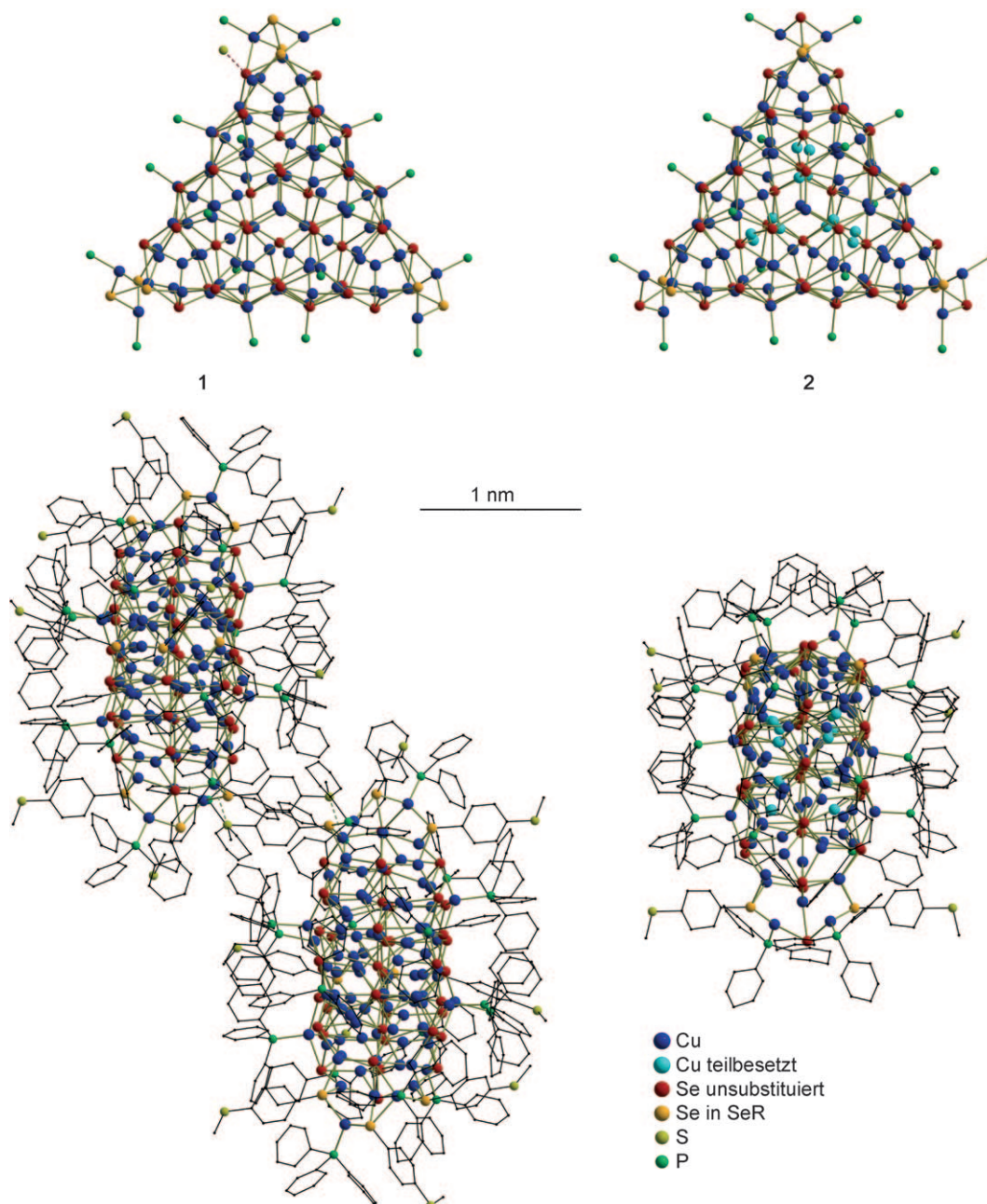


Abbildung 1. [Cu₉₃Se₄₂(Se-C₆H₄-SMe)₉(PPh₃)₁₈] (**1**, links) und [Cu₉₆Se₄₅(Se-C₆H₄-SMe)₆(PPh₃)₁₈] (**2**, rechts). Oben: Strukturen der Clusterkerne. Bei **1** ist auch die Position des Schwefelatoms des Nachbarmoleküls abgebildet, durch dessen Koordination es zur Dimerisierung kommt. Unten: Molekülstrukturen mit Ligandenhülle (ohne Wasserstoffatome) in einer um 90° gedrehten Projektion.

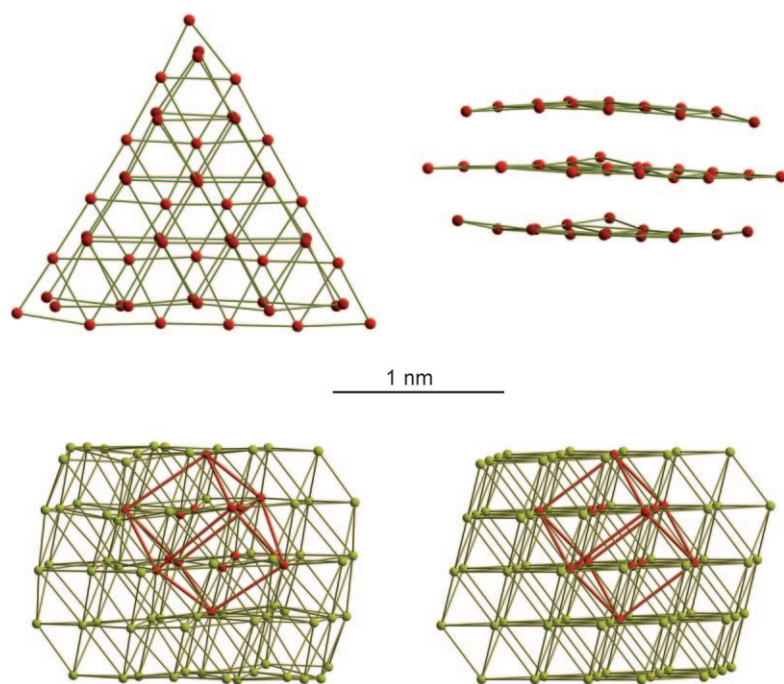


Abbildung 2. Oben: Selenteilstruktur von **1** in zwei zueinander um 90° gedrehten Projektionen. Die Se-Se-Verbindungsstellen stellen keine chemischen Bindungen dar, sie dienen der Verdeutlichung der Analogie zur A-B-A-Stapelung. Unten links: Schwefelteilstruktur in **3**; zur Verdeutlichung der Analogie zur fcc-Packung ist ein der fcc-Elementarzelle entsprechender Bereich rot hervorgehoben. Die S-S-Verbindungsstellen stellen keine chemischen Bindungen dar, sie dienen der Verdeutlichung der Analogie zum fcc-Gitter. Unten rechts: 80-atomiger Vergleichsausschnitt aus einer fcc-Packung. Die Elementarzelle ist rot hervorgehoben.

Abstände innerhalb der Schichten betragen 355.1 bis 456.8 pm (Mittelwert 421 pm); Se-Se-Abstände zwischen den Schichten sind mit 359.9 bis 477.6 pm im Schnitt um 10 pm größer.

18 der 93 Kupferatome in **1** sind von Phosphanliganden koordiniert und binden zusätzlich an zwei oder drei Selenatome. Ein weiteres peripheres Kupferatom bindet außer an drei Selenatome an ein Schwefelatom von einer C_6H_4-SMe -Gruppe eines Nachbarclusters (S-Cu: 279.3(7) pm), sodass **1** im Kristall als Dimer vorliegt (Abbildung 1, links unten). Die restlichen 74 Kupferatome von **1** besetzen unterschiedliche Lücken innerhalb des Selenetzwerks. Dabei werden zehn linear, 61 trigonal planar sowie drei tetraedrisch koordinierte Kupferatome gefunden. Allerdings ist die Angabe einer Koordinationszahl nicht immer eindeutig möglich, da die meisten dieser Atome nicht die Idealposition des entsprechenden Koordinationspolyeders besetzen. Die linear koordinierten Atome zeigen in der Regel eine Verschiebung hin zu einem dritten Kupferatom; die trigonal planar koordinierten Atome haben entweder eine Tendenz zu linearer Koordination mit zwei kleinen und einem großen Cu-Se-Abstand, oder sie sind aus der trigonalen Ebene herausgerückt hin zu einem vierten Selenatom; für die tetraedrische Koordination erkennt man eine Tendenz hin zur trigonalen Umgebung. Die Cu-Se-Bindungslängen betragen zwischen 227 und ca. 288 pm; die zu den Verzerrungen der Koordination der Kupferatome füh-

renden Wechselwirkungen zu weiteren Selenatomen haben eine Reichweite bis ca. 310 pm.

Die Flexibilität der Kupferatome in Bezug auf ihre Positionen im Selengitter ist typisch für binäre Kupfer(I)-selenid- und -sulfid-Phasen.^[14] Daraus folgt, dass diese Verbindungen in der Regel bei höheren Temperaturen eine sehr ausgeprägte Ionenleitfähigkeit zeigen.^[15] Für Kupfer(I)-selenid $Cu_{2.6}Se$ ($\delta = 0-0.25$) werden in der Literatur zwei Phasen diskutiert (die Tieftemperaturphase α und die Hochtemperaturphase β), deren exakte Strukturen immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung sind.^[16,17] Näherungsweise lassen sich diese Phasen mit dem Antifluorit-Typ ($Fm\bar{3}m$) beschreiben, bestehend aus einem immobil kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitter der Selenatome und den Kupferatomen in den Tetraederlücken mit einer Tendenz hin zu einer trigonalen Koordination. Im Unterschied zu diesen binären Phasen folgt die Selenstruktur von **1** dem Prinzip der hexagonal dichtesten Packung und kann somit als ein Ausschnitt aus einer hypothetischen, (bisher) nicht beobachteten hexagonalen Modifikation des Kupfer(I)-selenids betrachtet werden. Dieser prismatische Clusterkern in **1** hat eine Dicke von ca. 0.7 nm und eine Kantenlänge der dreieckigen Deckflächen von ca. 2.0 nm. Für die Selenatome in **1** finden sich verschiedene Verbrückungsmodi. Die Selenatome der $Se-C_6H_4-SMe$ -Gruppen sind μ_3 -verbrückend gebunden; die unsubstituierten Selenatome zeigen Verbrückungsmodi von μ_4 bis μ_7 .

Verbindung **2** (Abbildung 1, rechts) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei auch hier die Hohlräume zwischen den Clustermolekülen durch eine Vielzahl an Lösungsmittelmolekülen (THF) aufgefüllt werden.^[18] Die Struktur der einzelnen Moleküle von **2** ähnelt sehr stark der von **1**. Auch hier bilden die 51 Selenatome drei Schichten mit der Stapelfolge A-B-A (mit einer geringeren Verzerrung der einzelnen Schichten). Allerdings findet sich bei **2** keine zusätzliche Koordination zwischen den Clustermolekülen. Bei **2** ist die trigonale Symmetrie der einzelnen Moleküle streng erfüllt: Durch jeden Cluster verlaufen eine dreizählige und drei dazu senkrechte zweizählige Symmetrieachsen. Im Unterschied zu **1** findet man bei **2** nur sechs Selenatome, die organische Gruppen ($-C_6H_4-SMe$) tragen. Die Eckatome der mittleren Selenschicht sind nicht substituiert. Daraus ergibt sich für das Selenteilgitter formal eine Gesamtladung von -96 . Insgesamt lassen sich für Verbindung **2** 98 Kupferatome verfeinern. Beim Vergleich der Strukturen von **1** und **2** (Abbildung 1, oben) erkennt man, dass die Kupferatome nahezu identische Positionen innerhalb der Selengitter einnehmen. Die Ausnahme bilden die in Abbildung 1 farblich hervorgehobenen Kupferatome. Diese zwölf Atome wurden in der Verfeinerung aufgrund deutlich größerer Auslenkungsparameter im Vergleich zu den übrigen Kupferatomen nur mit Besetzungsfaktoren von 0.6 bzw. 0.4 verfeinert. Diese Unterbeset-

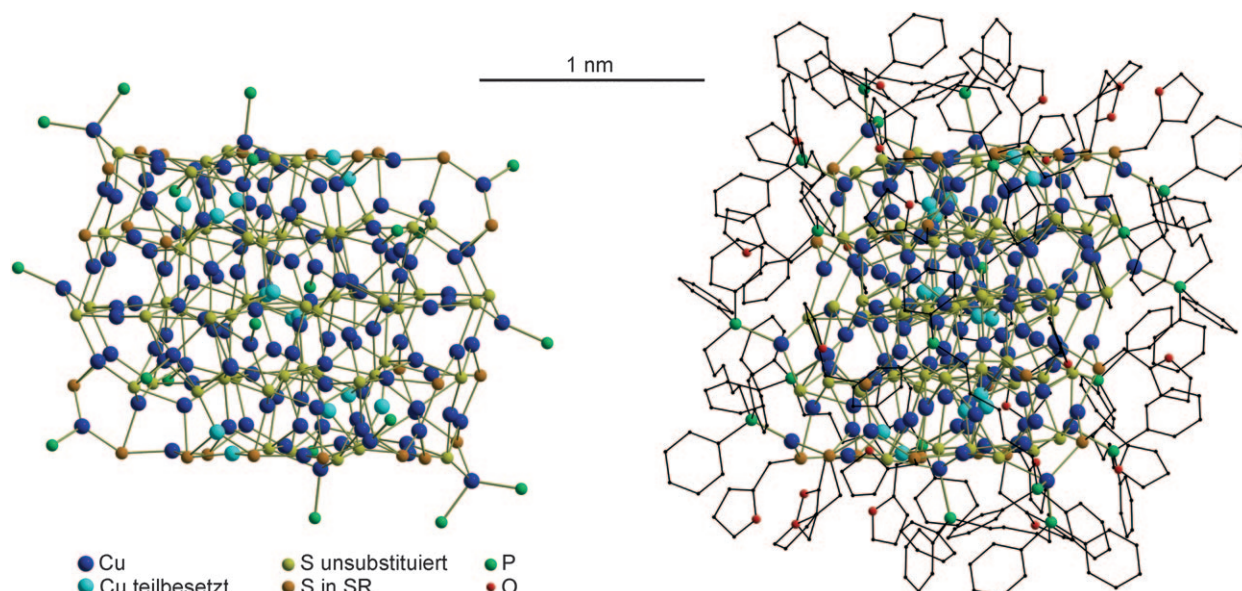


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{136}\text{S}_{56}(\text{SCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_{24}(\text{dpppt})_{10}]$ (**3**). Links: Struktur des Clusterkerns aus Kupfer-, Schwefel- und Phosphor- und Sauerstoffatomen. Rechts: Struktur des Clustermoleküls mit Ligandenhülle (ohne Wasserstoffatome) in einer um 90° gedrehten Projektion.

zung führt zu einer Zahl von nur 92 Kupferatomen pro Cluster. Bei der Zusammensetzung $[\text{Cu}_{96}\text{Se}_{45}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{SMe})_6(\text{PPh}_3)_{18}]$ handelt es sich daher um eine idealisierte Formulierung unter der Annahme, dass alle Kupferatome in der Oxidationsstufe $+I$ vorliegen. Auch für binäre Kupfer(I)-selenid-Phasen findet sich eine Phasenbreite mit einer Unterbesetzung der Kupferpositionen.^[16–20]

Verbindung **3** (Abbildung 3) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier inversionssymmetrischen Clustermolekülen pro Elementarzelle. Der Hohlraum zwischen den Clustern wird von einer Vielzahl von Toluolmolekülen ausgefüllt. Die Schwefelsubstruktur von **3** kann als ein verzerrter Ausschnitt aus einer kubisch dichtesten Packung (fcc; Stapelfolge A-B-C) beschrieben werden. Im unteren Teil von Abbildung 2 ist links die Anordnung der Schwefelatome in **2** dargestellt; der verzerrte rote Würfel entspricht einer Elementarzelle einer kubisch dichtesten Packung. Rechts sind zur Verdeutlichung der Analogie ein entsprechender, 80 Atome umfassender Ausschnitt einer fcc-Packung (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) sowie deren Elementarzelle dargestellt. Auch in diesem Cluster findet man für die Kupferatome verschiedene Koordinationsmodi. Von den 18 peripheren Kupferatomen binden zwei an je zwei Phosphor- und zwei Schwefelatome, acht an ein Phosphor- und zwei Schwefelatome und weitere acht an ein Phosphor- und drei Schwefelatome. Im Inneren des Schwefelgitters wurden insgesamt 124 Positionen für Kupferatome verfeinert; wie in **1** und **2** sind diese auch von zwei, drei oder vier Schwefelatomen in unterschiedlich verzerrten Koordinationspolyedern koordiniert. Die Schwefelatome der $\text{S-CH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}$ -Gruppen sind entweder μ_3 - oder μ_4 -verbrückend; für die unsubst. Schwefelatome findet man Verbrückungsmodi von μ_5 bis μ_7 . Die Cu-S-Abstände liegen zwischen 216 und 287 pm. Auch in **3** sind einige der Kupferpositionen nur teilweise besetzt (in Abbildung 3 farblich hervorgehoben). Zur Kompensation der negativen

Ladungen des Schwefelteilgitters ergibt sich unter Berücksichtigung dieser Teilbesetzung ein Gehalt von 136 Kupferatomen im Cluster.

Auch für die Kupfersulfide sind Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung bekannt, die wiederum deutliche elektrische Leitfähigkeiten aufweisen.^[15,21–23] Für Cu_2S (Chalkosin) existieren eine monokline (pseudo-hexagonale) Tieftemperaturphase sowie eine hexagonale Hochtemperaturphase. Als weitere monokline (ebenfalls pseudo-hexagonale) Phase ist das Mineral Djurleit ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16} \approx \text{Cu}_{1.94}\text{S}$) beschrieben. Diese drei Phasen lassen sich näherungsweise als hexagonal dichteste Packungen aus Schwefelatomen mit Kupferatomen in unterschiedlichen Koordinationsmodi (linear bis tetraedrisch) beschreiben. Bei hohen Temperaturen gehen diese Verbindungen in eine kubische Phase über, die wiederum vom Antifluorit-Typ abgeleitet werden kann. Darüber hinaus existiert eine weitere unterstöchiometrische Phase der Zusammensetzung $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ($= \text{Cu}_9\text{S}_5$, Digenit), die bereits bei Raumtemperatur im kubischen Kristallsystem vorliegt. Verbindung **3** lässt sich demnach als ein verzerrt oktaedrischer Ausschnitt (Kantenlängen ca. 1,2, 1,4, 1,9 nm) aus den kubischen Phasen des Kupfer(I)-sulfids ansehen.

Aus dem Absorptionsspektrum von **3** lässt sich ein HOMO-LUMO-Abstand von ca. 1,87 eV (664 nm) ermitteln (siehe Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen). Diese Energiedifferenz ist, wie der Größenquantisierungseffekt erwarten lässt, deutlich größer als die Bandlücken der verschiedenen Kupfer(I)-sulfid-Phasen (Chalkosin: 1,2 eV,^[24] Djurleit: 1,3 eV,^[25] Digenit: 1,75 eV^[26]).

Das MALDI-TOF-Massenspektrum von **3** (siehe Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen) zeigt sehr breite Signale bei m/z 14400, 26200, 38100, 49900, 61500 und 73200. Das erste Signal lässt sich dem Cluster selbst zuordnen, der in der Gasphase schrittweise seine organische Hülle verliert. Die Signale für höhere Massen deuten darauf hin,

dass sich in der Gasphase Agglomerate aus Clustern bilden. Der durchschnittliche Signalabstand von 11 760 Da kann einem Cluster zugeordnet werden, der seine organische Hülle praktisch vollständig verloren hat ($[\text{Cu}_{136}\text{S}_{80}]$: 11 208 Da). Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon bei massenspektrometrischen Untersuchungen der Silbersulfidcluster $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{S}t\text{Bu})_{96}]^{[8]}$ und $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{S}t\text{C}_5\text{H}_{11})_{114}]^{[9]}$ gemacht.

Eingegangen am 4. März 2010,

veränderte Fassung am 3. Mai 2010

Online veröffentlicht am 2. August 2010

Stichwörter: Chalkogenide · Clusterverbindungen · Kristallstrukturanalyse · Kupfer

- [1] J. F. Corrigan, O. Fuhr, D. Fenske, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1867–1871.
- [2] D. Cave, J. F. Corrigan, A. Eichhöfer, D. Fenske, C. M. Kowalchuk, H. Rösner, P. Scheer, *J. Cluster Sci.* **2007**, *18*, 157–172.
- [3] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–317, zit. Lit.
- [4] S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1407–1416.
- [5] D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1452–1454.
- [6] H. Krautscheid, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1991**.
- [7] N. Zhu, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1067–1075.
- [8] D. Fenske, C. E. Anson, A. Eichhöfer, O. Fuhr, A. Ingendoh, C. Persau, C. Richert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5376–5381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5242–5246.
- [9] C. E. Anson, A. Eichhöfer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, C. Persau, P. Sevilano, D. Stalke, J. Zhang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1346–1351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1326–1331.
- [10] CCDC-766207, -766208 und -766209 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. Struktur- und Verfeinerungsdaten finden sich in den Hintergrundinformationen. Pulverdiffraktogramme von in ihrer Mutterlösung suspendierten Kristallen von **1–3** sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden aus den Einkristalldaten berechneten Beugungsmustern (siehe Abbildung S1–S3 in den Hintergrundinformationen).
- [11] Bei allen drei Verbindungen war es nicht möglich, alle in die Hohlräume eingelagerten Lösungsmittelmoleküle zu lokalisieren. Mithilfe des Programms PLATON^[12] lassen sich die noch verbleibenden Hohlräume berechnen. Unter der Annahme, dass ein THF- oder ein Diethylethermolekül einen Platzbedarf von ca. $100 \times 10^6 \text{ pm}^3$ und ein Toluolmolekül einen Platzbedarf von ca. $120 \times 10^6 \text{ pm}^3$ aufweist, lassen sich die zusätzlich zu den in der Verfeinerung gefundenen Lösungsmittelmoleküle pro Cluster wie folgt abschätzen: **1**: ber. Hohlraum $1228 \times 10^6 \text{ pm}^3$, ca. 6 zusätzliche Lösungsmittelmoleküle (THF oder Et_2O); **2**: ber. Hohlraum $11087 \times 10^6 \text{ pm}^3$, ca. 18 zusätzliche THF-Moleküle; **3**: ber. Hohlraum $8214 \times 10^6 \text{ pm}^3$, ca. 17 zusätzliche Toluolmoleküle.
- [12] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13; P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201.
- [13] Von **1** wurden Kristalle aus verschiedenen Reaktionsansätzen gemessen. Die dabei gefundenen Gitterkonstanten schwanken deutlich. Für die längste Achse werden Abweichungen bis 4.4 %, für die Winkel bis 3.4 % gemessen. Ein Grund für diese Schwankungsbreite kann in unterschiedlichen Mengen an eingelagerten Lösungsmittelmolekülen liegen, die die Packung der Clustermoleküle mehr oder weniger stark aufweiten. Dieses Phänomen führt auch im Pulverdiffraktogramm zu einer deutlichen Verbreiterung der Signale (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). In sehr seltenen Fällen kristallisiert der Cluster **1** in geringen Mengen in einer zweiten Modifikation in Form dünner schwarzer Nadeln. Eine Verfeinerung war bisher nicht bis zu befriedigenden Gütefaktoren möglich. Ein wesentlicher Unterschied dieser Modifikation ist die Packung der Moleküle; in der zweiten Modifikation kommt es nicht zu einer Dimerisierung über die Thioetherfunktion der Ligandenhülle. (Gitterparameter der zweiten Modifikation von **1**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 2548.8$, $b = 3355.0$, $c = 3534.1 \text{ pm}$, $\alpha = 88.40$, $\beta = 70.00$, $\gamma = 80.61^\circ$, $V = 28005 \times 10^6 \text{ pm}^3$.)
- [14] K. Yamamoto, S. Kashida, *Solid State Ionics* **1991**, *48*, 241–248.
- [15] *Physics of Superionic Conductors* (Hrsg.: M. B. Salamon), Zinate, Riga, **1982**.
- [16] N. N. Bikkulova, S. A. Danilkin, H. Fuess, E. L. Yadrovskii, A. I. Beskrovnyi, A. N. Skomorokhov, Z. A. Yagafarova, G. N. Asylguzhina, *Crystallogr. Rep.* **2003**, *48*, 370–373.
- [17] A. N. Skomorokhov, D. M. Trots, M. Knapp, N. N. Bikkulova, H. Fuess, *J. Alloys Compd.* **2006**, *421*, 64–71.
- [18] Auch **2** kristallisiert gelegentlich in geringen Mengen in einer anderen Packungsvariante in Form sehr kleiner schwarzer Kuboktaeder. Eine exakte Strukturbestimmung war aufgrund der geringen Zahl und Güte der Kristalle nicht möglich. Lediglich die Atome des Clusterkerns konnten verfeinert werden; ihre Anordnung entspricht der in Abbildung 2 oben rechts wiedergegebenen Struktur. (Gitterparameter der zweiten Modifikation von **2**: trigonal primitiv, Raumgruppe nicht eindeutig bestimmbar, $a = b = 3802.2$, $c = 2325.7 \text{ pm}$; $V = 29118 \times 10^6 \text{ pm}^3$.)
- [19] W. Borchert, *Z. Kristallogr.* **1945**, *106*, 5–24.
- [20] A. Tonejc, Z. Ogorelec, B. Mestnik, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 375–379.
- [21] P. Rahlfs, *Z. Phys. Chem.* **1979**, *150*, 299–320.
- [22] H. T. Evans, Jr., *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 299–320.
- [23] P. Lukashev, W. R. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 195202.
- [24] L. D. Partain, P. S. McLeod, J. A. Duisman, T. M. Peterson, D. E. Sawyer, C. S. Dean, *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 6708–6720.
- [25] *Semiconductors: Data Handbook*, 3. Aufl. (Hrsg. O. Madelung), Springer, Berlin, **2004**.
- [26] L. Reijnen, B. Meester, A. Goossens, J. Schoonman, *Mater. Sci. Eng. C* **2002**, *19*, 311–314.