

DOI: 10.1002/ange.200602709

Silberchalkogenidcluster mit Dimethylanilino-mercato-Liganden: Synthesen und Kristallstrukturen von $[Ag_{65}S_{13}(SC_6H_4NMe_2)_{39}(dppm)_5]$, $[Ag_{76}Se_{13}(SC_6H_4NMe_2)_{50}(PPh_3)_{6,5}]$ und $[Ag_{88}Se_{12}(SC_6H_4NMe_2)_{63}(PPh_3)_6]^{**}$

Soheila Chitsaz, Dieter Fenske und Olaf Fuhr*

Professor Michael Binnewies zum 60. Geburtstag gewidmet

Obwohl inzwischen viele Beispiele für die Synthese von großen anorganischen Molekülstrukturen bekannt sind, ist der gezielte Aufbau derartiger Verbindungen immer noch eine Herausforderung. Besonders beeindruckend sind Clusterkomplexe wie $Na_{48}[H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}] \cdot nH_2O$ ($x \approx 16$; $n \approx 1000$),^[1] $[Pd_{145}(CO)_x(PEt_3)_{30}]$ ($x \approx 60$)^[2] und $[Ga_{84}\{N(SiMe_3)_2\}_{20}Li_6Br_2(thf)_{20}]$.^[3]

Die Bedingungen für das Wachstum von derartig komplexen Verbindungen, die zum Teil Abmessungen von mehreren Nanometern erreichen, sind weitgehend unbekannt. Seit geraumer Zeit versuchen wir, diese Verhältnisse bei der Bildung von molekularen Metallchalkogenidclustern zu verstehen.^[4] Obwohl bereits viele solcher Verbindungen bekannt sind, können immer noch keine Aussagen über den Einfluss der Reaktionsbedingungen und der Liganden auf das Clusterwachstum gemacht werden.

Metallreiche Silberchalkogenidcluster erhält man durch die Umsetzung von Silbersalzen mit silylierten S-, Se- und Te-Derivaten in Gegenwart von stabilisierenden tertiären Phosphanen. Beispielsweise entsteht $[Ag_{188}S_{94}(PnPr_3)_{20}]$ bei der Reaktion von $AgCF_3CO_2$ mit $PnPr_3$ und $S(SiMe_3)_2$; $[Ag_{262}S_{100}(StBu)_6(dppb)]$ erhält man durch die Umsetzung von $AgPhCO_2$ mit 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan (dppb) und einer Mischung von $S(SiMe_3)_2$ und $S(tBu)SiMe_3$.^[5] Erst kürzlich haben wir über die Synthese von $[Ag_{344}S_{124}(StBu)_{96}]$ durch die Reaktion von $AgPhCO_2$ mit $S(tBu)SiMe_3$ und $S(SiMe_3)_2$ in Gegenwart von 1,4-Bis(diphenylphosphanyl-methyl)benzol berichtet.^[6] In diesen Verbindungen kann man einen graduellen Übergang von „molekularen“ Clustern, die keine Beziehung zur Struktur von binären Silberchalkogeni-

[*] Dr. S. Chitsaz, Prof. Dr. D. Fenske, Dr. O. Fuhr

Institut für Nanotechnologie

Forschungszentrum Karlsruhe

Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

Fax: (+49) 7247-826368

E-Mail: olaf.fuhr@int.fzk.de

und

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG; Centrum für Funktionelle Nanostrukturen – CFN), der Deutsch-Israelischen Projektkooperation (DIP) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan.

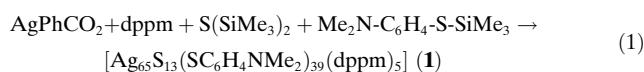
den haben, zu ligandengeschützten Silberchalkogenidpartikeln (mit ungewöhnlichen Silber-Chalkogen-Teilstrukturen) beobachten.

Bemerkenswert sind aber auch die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften. Kleine Ag-Cluster (bis zu etwa 100 Ag-Atomen) haben eine gelbe bis rote Farbe, metallreichere Verbindungen sind dagegen schwarz. Dies zeigt, dass der HOMO-LUMO-Abstand großenabhängig ist.

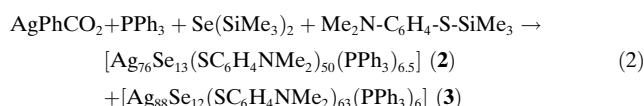
Ein weiteres Merkmal dieser Verbindungen ist eine zunehmende Fehlordnung von Silber- und Chalkogenidionen mit steigender Clustergröße; in dieser Beziehung verhalten sich die Moleküle bereits wie binäre Ag_2E -Phasen ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).^[7-10]

Wir haben nun versucht, weitere ligandengeschützte Cluster zu erhalten, und insbesondere auf eine Variation der Ligandenhülle geachtet. Als Schwefelreagens setzten wir erstmals 4-(*N,N*-Dimethylanilino)mercaptopotrimethylsilan ($\text{Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-S-SiMe}_3$) ein. Von den zusätzlichen Dimethylanilinogruppen erhofften wir uns zum einen eine bessere Löslichkeit der Cluster in organischen Lösungsmitteln, was eine weitergehende Untersuchung ermöglicht. Zum anderen führt der bisher nicht verwendete Ligand zu Clustern mit neuer molekularer Struktur.

Versetzt man eine Lösung von Silberbenzoat und Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) in THF bei tiefer Temperatur mit einem Gemisch aus $\text{Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-S-SiMe}_3$ und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$, so erhielt man eine gelbe Lösung, die sich beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur dunkel färbte. Durch Überschichten mit Diethylether konnte daraus der Cluster **1** als gelber Feststoff kristallisiert werden [Gl. (1)].



Bei der analogen Umsetzung mit Triphenylphosphan und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ anstelle von dppm und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ ließen sich aus der Reaktionslösung je nach Aufarbeitungsmethode zwei verschiedene Cluster kristallisieren. Durch Überschichten mit Diethylether erhielt man innerhalb kurzer Zeit Verbindung **2**; ohne Etherzugabe bildete sich nach einiger Zeit der Cluster **3** [Gl. (2)].



Die Kristallstrukturanalyse der Produkte war mit erheblichen Problemen verbunden; einerseits neigen Silberchalkogenidcluster dieser Größe zu einer Fehlordnung der Silber- und Chalkogenidionen, andererseits enthalten die Kristalle große Mengen an nicht koordiniertem Lösungsmittel, was zu einer sehr diffusen Elektronendichtevertteilung im Bereich zwischen den Clustermolekülen führt.^[11-13] In einem einfachen Bild ausgedrückt „schwimmen“ die geordneten Clustermoleküle in einem See von ungeordnetem Lösungsmittel. Bisher haben wir keine Hinweise dafür gefunden, dass Kristalle von **1** und **2** ein Gemisch aus THF und Diethylether enthalten; bei der thermischen Zersetzung wird ausschließlich THF freigesetzt. Die angegebenen Zusammensetzungen

beruhen auf den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse und stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Elementaranalysen überein, wenn man davon ausgeht, dass die im Hochvakuum bei 100 °C getrockneten Kristalle ihr eingeschlossenes Lösungsmittel vollständig abgegeben haben. Bei allen Clustern handelt es sich um ungeladene Verbindungen; weder bei der Röntgenstrukturanalyse noch durch massenspektroskopische Untersuchungen wurden Hinweise auf das Vorhandensein von Gegenionen gefunden.

Die Verbindungen **1-3** sind schalenartig aufgebaut. Im Innern findet sich jeweils ein Silberchalkogenidkern, wobei man für die Silberionen lineare, trigonal-planare oder tetraedrische Koordination beobachtet. Der Kern ist umgeben von einer organischen Hülle aus Phosphanliganden – koordiniert an Silberatome – und Dimethylanilinogruppen, die an Schwefelatome gebunden sind. Die Verbindungen **2** und **3** lassen sich als Kern-Schale-Partikel aus einem Silberselenidkern und einer umgebenden Silbersulfidschale beschreiben. Über vergleichbare Kupferchalkogenidcluster wie $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_8(\text{SPh})_{20}(\text{PPh}_3)_8]$ und $[\text{Cu}_{72}\text{Se}_{14}(\text{SPh})_{36}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_8(\text{PPh}_3)_6]$ haben wir kürzlich berichtet.^[14]

Verbindung **1** (Abbildung 1, oben) kristallisiert in der orthorhombschen Raumgruppe *Iba*2 mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Inneren des Clusters befinden sich 13 Schwefelatome (S40–S52), die keine organischen Reste tragen, und somit die Ladung 2– aufweisen. Die Struktur dieses S_{13} -Kerns (S^{2-} -Ionen sind in Abbildung 1 orangefarben dargestellt) lässt sich als kleiner Ausschnitt aus einer doppelt hexagonal dichtesten Kugelpackung (ABAC) beschreiben. Dabei besetzen die drei Schwefelatome S40–S42 die Schicht A, die nächsten sechs (S43–S48) die Schicht B, S49–S51 wiederum A, und S52 nimmt die Lage C ein. Umgeben wird dieser Teil des Clusters von einer Schale aus 39 Schwefelatomen (in Abbildung 1 gelb), die jeweils an eine Dimethylanilinogruppe binden. Einer solchen $\text{SC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ -Einheit ist die Ladung 1– zuzuordnen. Allerdings orientieren sich diese Schwefelatome nicht mehr am Bauprinzip einer schichtartigen dichtesten Packung. Zum Ladungsausgleich sind in die Schwefelsubstruktur 65 Silberionen eingelagert. Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse wurden die Positionen von 60 dieser Ionen eindeutig bestimmt; die verbleibenden fünf Silberionen sind über zehn Positionen fehlgeordnet (Ag61–Ag70). Auch die β-Modifikation von Ag_2S zeigt ein hohes Maß an Fehlordnung der Metallionen und hat als Folge davon eine bemerkenswerte Ionenleitfähigkeit.^[10] Der aus Silber und Schwefel aufgebaute anorganische Teil des Clusters **1** hat einen Durchmesser von ca. 1.7 nm; rechnet man noch die organische Hülle aus Dimethylanilinogruppen und dppm-Liganden hinzu, ergibt sich eine Teilchengröße um 2.8 nm. Im Kristall sind die näherungsweise kugelförmigen Cluster in einer verzerrt kubisch flächenzentrierten Packung angeordnet. In der Elementarzelle berechnet man ein freies Volumen von ca. 25 000 Å³, das mit etwa 250 fehlgeordneten THF-Molekülen gefüllt ist.^[11]

Verbindung **2** (Abbildung 1, unten) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Genauer betrachtet handelt es sich bei **2** um eine Mischung aus zwei Clusterverbindungen, einem Cluster der Zusammensetzung $[\text{Ag}_{76}\text{Se}_{13}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_{50}(\text{PPh}_3)_7]$ und

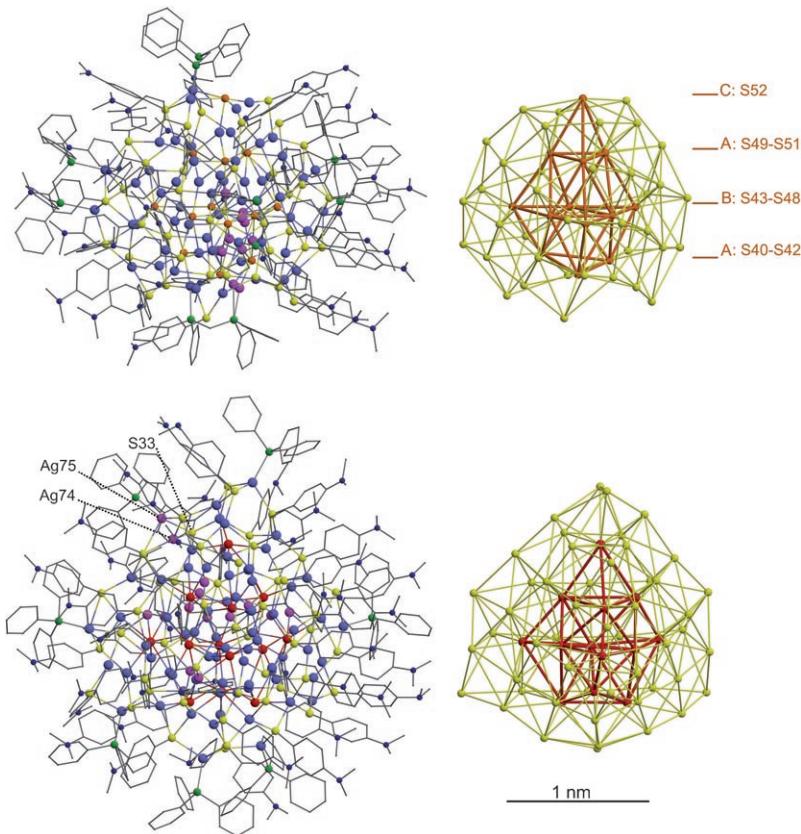


Abbildung 1. Strukturen von **1** (oben) und **2** (unten) im Festkörper: Links ist jeweils die Molekülstruktur dargestellt, rechts die Chalkogensubstruktur der Cluster. Ag: hellblau, fehlgeordnetes Ag: violett, Se: rot, S²⁻: orange, S in SC₆H₄NMe₂: gelb, P: grün, N: dunkelblau, C: grau. Die Verbindungslinien in den Chalkogensubstrukturen dienen der Veranschaulichung und sind nicht als Bindungen zu verstehen.

einem strukturell vollkommen analogen Cluster, in dem die an S33 gebundene Dimethylanilinogruppe eine andere Orientierung einnimmt, sodass Ag75 keinen PPh₃-Liganden mehr trägt und die weiter im Clusterinneren liegende Position Ag74 besetzt. Daher ergibt sich für **2** die mittlere Zusammensetzung mit 6.5 Phosphanliganden. Offensichtlich hat dieser geringe Unterschied keinen Einfluss auf die Anordnung der beiden Cluster im Kristall. Es wurden keine Hinweise auf eine geordnete Überstruktur gefunden; offenbar liegt ein Cokristallisat zweier sehr ähnlicher Cluster vor, bei dem der Einbau der beiden Spezies ins Gitter statistisch erfolgt. Im Clusterkern finden sich 13 Selenatome (in Abbildung 1 rot), die wie die Sulfidionen in **1** angeordnet sind. In diesem Fall wird der Kern von 50 Schwefelatomen der SC₆H₄NMe₂-Gruppen vollständig umgeben. Der Selenidkern von **2** hat in etwa einen Durchmesser von 1.1 nm; nimmt man noch die sulfidische Schale hinzu, ergibt sich für den anorganischen Teil des Clusters eine Größe von

1.9 nm. Zusammen mit der organischen Hülle beträgt die Teilchengröße von **2** ungefähr 3.1 nm. Im Kristall sind die Cluster in einer verzerrt kubisch innenzentrierten Packung angeordnet. In dem freien Volumen von 11 500 Å³ pro Elementarzelle finden zusätzlich ca. 115 THF-Moleküle Platz. Wie bei **1** war eine exakte Lokalisierung der THF-Moleküle nicht möglich.

Die Verbindung **3** (Abbildung 2) kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P4₂/n* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Unterschied zu den nahezu kugelförmigen Clustern **1** und **2** ist der 88 Silberatome enthaltende Cluster **3** schichtartig aufgebaut. Die zwölf Selenatome des Selenidkerns ordnen sich zu einem 3×4-Ausschnitt einer hexagonalen Schicht an, die allerdings nicht planar, sondern leicht gebogen ist. Der Kern wird vollständig von einer Schale aus 63 Schwefelatomen umgeben, wobei die Atome ober- und unterhalb der Selenschicht wiederum ein hexagonales Muster bilden. Als Ladung des Chalkogen-Teilgitters ergibt sich demnach -87. Der Röntgenstrukturanalyse zufolge sind in **3** 88 Silberatome vorhanden – ein Atom mehr als zur Ladungskompensation erforderlich wäre. 82 Silberatome mit linearer, trigonal-planarer oder tetraedrischer Koordinationsgeometrie besetzen Lücken innerhalb des Chalkogenidkerns. Lediglich die sechs Silberatome, die zusätzliche Phosphanliganden tragen, befinden sich außerhalb der Schwefelschale. Eines dieser Atome wird trigonal-planar von zwei Schwefelatomen und einem Phosphoratom koordiniert, die übrigen fünf binden an drei Schwefelatome und ein Phospho-

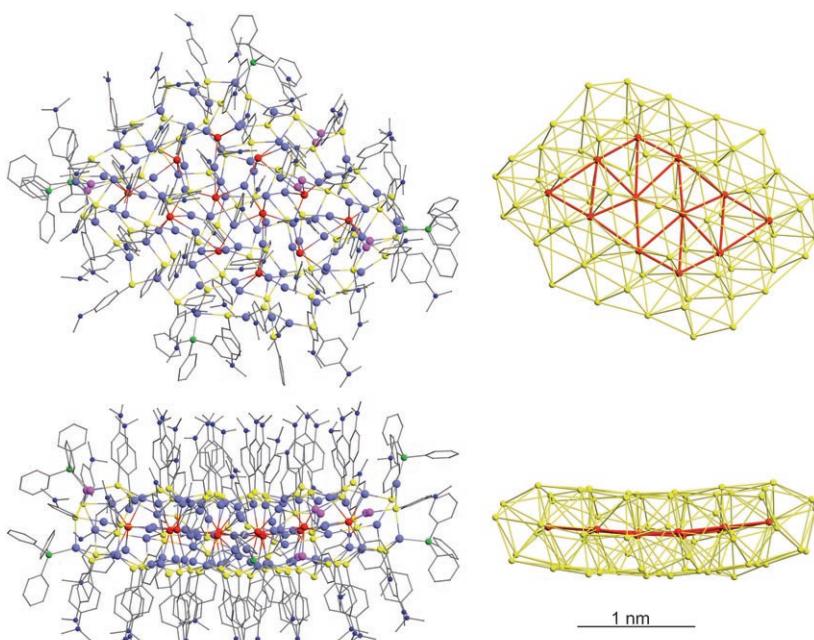


Abbildung 2. Struktur von **3** im Festkörper: Links ist die Molekülstruktur dargestellt, rechts die Chalkogensubstrukturen; die unteren Projektionen sind gegenüber den oberen um 90° gedreht. Ag: hellblau, fehlgeordnetes Ag: violett, Se: rot, S: gelb, P: grün, N: dunkelblau, C: grau. Die Verbindungslinien in den Chalkogensubstrukturen dienen der Veranschaulichung und sind nicht als Bindungen zu verstehen.

ratom. Auch in **3** sind einige Silberatome fehlgeordnet. Da keine Gegenionen nachweisbar waren, ist einem der 88 Silberatome formal die Ladung null zuzuordnen. Indes zeichnet sich kein Atom durch eine besondere Lage aus; vielmehr muss man davon ausgehen, dass die 87 positiven Ladungen gleichmäßig auf die 88 Silberatome verteilt sind. Dieses Phänomen einer gewissen Phasenbreite ist typisch für die verschiedenen Silbersulfidmodifikationen.^[10] Der plättchenförmige Silberchalkogenidkern misst etwa $0.5 \times 1.8 \times 2.2 \text{ nm}^3$. Zusammen mit der organischen Hülle ergibt sich für den gesamten Cluster **3** eine Größe von $2.0 \times 3.0 \times 3.3 \text{ nm}^3$. In der Kristallpackung sind $53\,500 \text{ \AA}^3$ je Elementarzelle unbesetzt, sodass etwa 535 THF-Moleküle Platz finden.

Die Silber-Chalkogen-Bindungslängen liegen in allen drei beschriebenen Verbindungen im erwarteten Bereich (**1**: Ag-S²⁻: 2.06(1)–2.96(1) Å, Ag-SR: 2.32(1)–2.914(8) Å; **2**: Ag-Se: 2.489(3)–3.088(3) Å, Ag-S: 2.285(7)–2.924(6) Å; **3**: Ag-Se: 2.480(3)–2.984(3) Å, Ag-S: 2.26(1)–2.964(6) Å). In Abbildung 3 ist eine Statistik der Abstände in drei Histogrammen wiedergegeben. Es ist demnach nur bedingt möglich, eine scharfe Obergrenze für das Vorliegen einer Bindung anzugeben. Alle drei Cluster enthalten linear koordinierte Silberatome, die durch Wechselwirkung mit einem dritten, weiter entfernten Chalkogenatom von der Idealposition abweichen; entsprechendes gilt für einige dreifach koordinierte Metallatome, die aus der Ebene ihrer drei Bindungspartner hin zu einem weiter entfernten vierten Partner verschoben sind. Generell hängen die Silber-Chalkogen-Abstände erwartungsgemäß von der Koordinationszahl ab, wobei für lineare Koordination relativ kurze, für tetraedrische entsprechend längere Bindungen gefunden werden. Für Verbindung **1** gilt zudem, dass die Silber-Schwefel-Bindungen zu den S²⁻-Ionen im Clusterinneren kürzer sind als Bindungen zu den Schwefelatomen der SC₆H₄NMe₂-Gruppen. Für **2** und **3** findet man

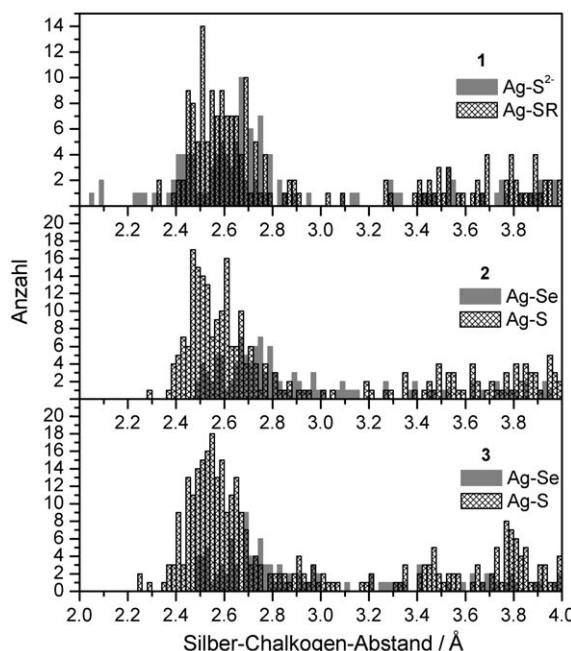


Abbildung 3. Histogramme der Silber-Chalkogen-Abstände in **1** (oben), **2** (Mitte) und **3** (unten).

erwartungsgemäß, dass Ag-Se- im Schnitt etwa 0.15 pm länger als Ag-S-Bindungen sind.

Zurzeit untersuchen wir systematisch die oben beschriebenen Reaktionen. Je nach den gewählten Bedingungen konnten bereits weitere mittlere (beispielsweise [Ag₃₃Se₇(SC₆H₄NMe₂)₁₈(dppm)₆]) und sehr große Cluster synthetisiert werden. Besonders interessant erscheinen die photophysikalischen Eigenschaften, über die wir demnächst berichten werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff in einer gereinigten N₂-Atmosphäre ausgeführt. THF und Diethylether wurden über Natrium/Benzophenon, *n*-Hexan über LiAlH₄ getrocknet. E(SiMe₃)₂ (E = S, Se) wurden nach Standardmethoden hergestellt.^[15]

Me₂N-C₆H₄-S-SiMe₃: 4-Brom-N,N-dimethylanilin (50 g, 0.25 mol) wurde mit Magnesium (6.1 g, 0.25 mol) in THF (120 mL) zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Die Lösung wurde bei -60°C tropfenweise zu einer Suspension von Schwefel (8 g, 0.25 mol) in THF (40 mL) zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und vollständigem Auflösen des Schwefels wurde Me₃SiCl (35 mL, 0.275 mol) tropfenweise zugefügt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und nach Abkühlen zur vollständigen Fällung der Magnesiumhalogenide mit Toluol (50 mL) versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde fast bis zur Trockene eingeengt. Nach Zugabe von Hexan (50 mL) fiel das Rohprodukt als gelber Niederschlag aus. Durch Sublimation wurde daraus das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 35.4 g (63%). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25°C, TMS): δ = 7.58 (d, 2H), 6.54 (d, 2H), 2.53 (s, 6H), 0.37 ppm (s, 9H).

1: Silberbenzoat (0.28 g, 1.24 mmol) und dppm (0.24 g, 0.64 mmol) wurden in THF (40 mL) gelöst und bei -60°C mit Me₂N-C₆H₄-S-SiMe₃ (0.28 g, 1.24 mmol) und S(SiMe₃)₂ (0.035 mL, 0.25 mmol) versetzt. Beim langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich die Lösung dunkel. Nach Einengen auf ungefähr die Hälfte des Volumens und Überschichten mit Diethylether kristallisierte **1** innerhalb von einer Woche in Form gelber Blöcke. Ausbeute: 115 mg (40%). Analyse (%) für C₄₃H₅₀₀Ag₆₅N₃₉P₁₀S₅₂ (15287.1): ber.: C 34.33, H 3.30, N 3.57, S 10.91; gef.: C 35.04, H 3.21, N 3.52, S 10.58.

2: Silberbenzoat (0.23 g, 1.02 mmol) und Triphenylphosphan (0.26 g, 1.02 mmol) wurden in THF (40 mL) gelöst und bei -60°C mit Me₂N-C₆H₄-S-SiMe₃ (0.23 g, 1.02 mmol) und Se(SiMe₃)₂ (0.035 mL, 0.156 mmol) versetzt. Die Farbe der auf Raumtemperatur erwärmten Lösung änderte sich innerhalb von zwei Stunden über rot nach schwarz, und es fiel ein Feststoff aus, der abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde auf ungefähr die Hälfte des Volumens eingeengt und mit Diethylether überschichtet. Innerhalb von einer Woche kristallisierte **2** in Form schwarzer Nadeln. Ausbeute: 75 mg (35%). Analyse (%) für C₅₁H_{597.5}Ag₇₆N₅₀P_{6.5}S₅₀Se₁₃ (18540.8): ber.: C 33.49, H 3.25, N 3.78, S 8.65; gef.: C 32.30, H 3.25, N 3.75, S 9.02.

3: Silberbenzoat (0.51 g, 2.22 mmol) und Triphenylphosphan (0.58 g, 2.22 mmol) wurden in THF (30 mL) gelöst und bei -60°C mit Me₂N-C₆H₄-S-SiMe₃ (0.58 g, 2.22 mmol) und Se(SiMe₃)₂ (0.08 mL, 0.37 mmol) versetzt. Die Farbe der auf Raumtemperatur erwärmten Lösung änderte sich innerhalb von zwei Stunden über rot nach schwarz. Ausfallender Feststoff wurde abgetrennt, und das Filtrat wurde auf ungefähr die Hälfte des Volumens eingeengt. Innerhalb von drei bis vier Wochen kristallisierte **3** in Form schwarzer Plättchen. Ausbeute: 195 mg (30%). Analyse (%) für C₆₁₂H₇₂₀Ag₈₈N₆₃P₆S₆₃Se₁₂ (21604.1): ber.: C 34.02, H 3.36, N 4.08, S 9.35; gef.: C 34.36, H 3.38, N 4.12, S 9.59.

Eingegangen am 7. Juli 2006,
veränderte Fassung am 2. August 2006
Online veröffentlicht am 6. November 2006

Stichwörter: Clusterverbindungen · Schwefel · Selen · Silber · Strukturaufklärung

- [1] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtmann, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1210–1215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1161–1167.
- [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*, 733–737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711–715.
- [4] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 269–275.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1965**, *7*, 225–233.
- [8] a) F. C. Kracek, *Trans. Am. Geophys. Union* **1946**, *27*, 364–374; b) S. Djurle, *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1427–1436; c) P. Rahlfs, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1936**, *31*, 157–194; d) E. Rickert, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **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.
- [9] A. J. Früh, *Z. Kristallogr.* **1958**, *110*, 136–144.
- [10] H. Schmatzried, *Prog. Solid State Chem.* **1980**, *13*, 119–157, zit. Lit.
- [11] Röntgenstrukturanalyse: Datensammlung: Stoe IPDS II, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (für **1** und **2**) bzw. 0.9-Å-Synchrotronstrahlung (**3**), numerische Absorptionskorrektur, Verfeinerung (SHELX-97, SHELXD).^[12] CCDC-613233, -613234 und -613235 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. In der Differenz-Fourier-Synthese konnten alle C- und N-Atome der $\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2$ -Gruppen und der Phosphanliganden lokalisiert werden. In der abschließenden Verfeinerung wurden die Phenylringe größtenteils als starre Gruppen eingesetzt. Einige der Ag-Atome wurden mit Besetzungsfaktoren < 1 über verschiedenen Lagen fehlgeordnet berechnet, auch in der Ligandenhülle zeigte sich an manchen Stellen eine Tendenz zur Fehlordnung. Eine Lokalisierung des mitkristallisierenden Lösungsmittels (THF) war nur unzureichend möglich. Daher wurde nach der Verfeinerung aller C-Atome der Ligandenhülle mit dem Programm PLATON das freie Volumen innerhalb der jeweiligen Elementarzelle berechnet und mit der Funktion SQUEEZE die hkl-Dateien dahingehend modifiziert, dass Elektronendichte außerhalb der Clustermoleküle unterdrückt wird.^[13] Die abschließenden Verfeinerungszyklen erfolgten mit den modifizierten hkl-Daten. Unter der Annahme eines Volumens von 100 Å³ pro THF-Molekül lässt sich aus den bestimmten freien Volumina die Zahl der im Gitter eingelagerten Lösungsmittelmoleküle abschätzen. Diese stimmt bis auf wenige Prozent mit der experimentell ermittelten Gewichtsabnahme der Kristalle im Vakuum überein.
- 1:** $\text{C}_{437}\text{H}_{500}\text{Ag}_{65}\text{N}_{39}\text{P}_{10}\text{S}_{52} \cdot n \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ($n \sim 30$), $T = 100$ K, orthorhombisch, Raumgruppe *Iba2* (Nr. 45), $Z = 8$, $a = 46.00(1)$, $b = 69.30(1)$, $c = 35.121(7)$ Å, $V = 111957$ Å³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 2.48$ mm⁻¹; $2\theta_{\max} = 46^\circ$, 235943 Reflexe, davon 74585 unabhängig und 39508 mit $I > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.166$, $R_o = 0.166$, 2386 Parameter (Ag, S, P anisotrop, C, N isotrop verfeinert), $R_1 = 0.082$, $R_1(\text{ohne SQUEEZE}) = 0.108$, $wR_2 = 0.166$, $\text{GOF} = 0.962$, Flack-Parameter -0.01 , $R_1 = 0.147$ für alle 74585 Reflexe, Restelektronendichte 1.159 e Å⁻³.
- 2:** $\text{C}_{517}\text{H}_{597.5}\text{Ag}_{76}\text{N}_{50}\text{P}_{6.5}\text{S}_{50}\text{Se}_{13} \cdot n \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ($n \sim 55$), $T = 100$ K, triklin, Raumgruppe *P\bar{1}* (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 32.046(6)$, $b = 34.165(7)$, $c = 34.248(7)$ Å, $\alpha = 91.52(3)$, $\beta = 90.70(3)$, $\gamma = 100.79(3)^\circ$, $V = 36815$ Å³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 2.81$ mm⁻¹; $2\theta_{\max} = 48^\circ$, 206416 Reflexe, davon 104800 unabhängig und 38765 mit $I > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.071$, $R_o = 0.116$, 3584 Parameter (Ag, Se, S, P anisotrop, C, N isotrop verfeinert), $R_1 = 0.080$, $R_1(\text{ohne SQUEEZE}) = 0.110$, $wR_2 = 0.189$, $\text{GOF} = 0.834$, $R_1 = 0.154$ für alle 104800 Reflexe, Restelektronendichte 1.022 e Å⁻³.
- 3:** $\text{C}_{612}\text{H}_{720}\text{Ag}_{88}\text{N}_{63}\text{P}_6\text{S}_{63}\text{Se}_{12} \cdot n \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ($n \sim 65$), $T = 100$ K, tetragonal, Raumgruppe *P4₂/n* (Nr. 86), $Z = 8$, $a = 55.340(8)$, $c = 56.79(1)$ Å, $V = 173917$ Å³, $\mu = 2.63$ mm⁻¹; $2\theta_{\max} = 54^\circ$, 326261 Reflexe, davon 88404 unabhängig und 57609 mit $I > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.098$, $R_o = 0.075$, 3186 Parameter (Ag, Se, S, P anisotrop, C, N isotrop verfeinert), $R_1 = 0.097$, $R_1(\text{ohne SQUEEZE}) = 0.122$, $wR_2 = 0.217$, $\text{GOF} = 0.992$, $R_1 = 0.139$ für alle 88404 Reflexe, Restelektronendichte 1.022 e Å⁻³.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [13] 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.
- [14] O. Fuhr, L. Fernandez-Recio, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2306–2314.
- [15] H. Schmidt, H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *321*, 270–273.