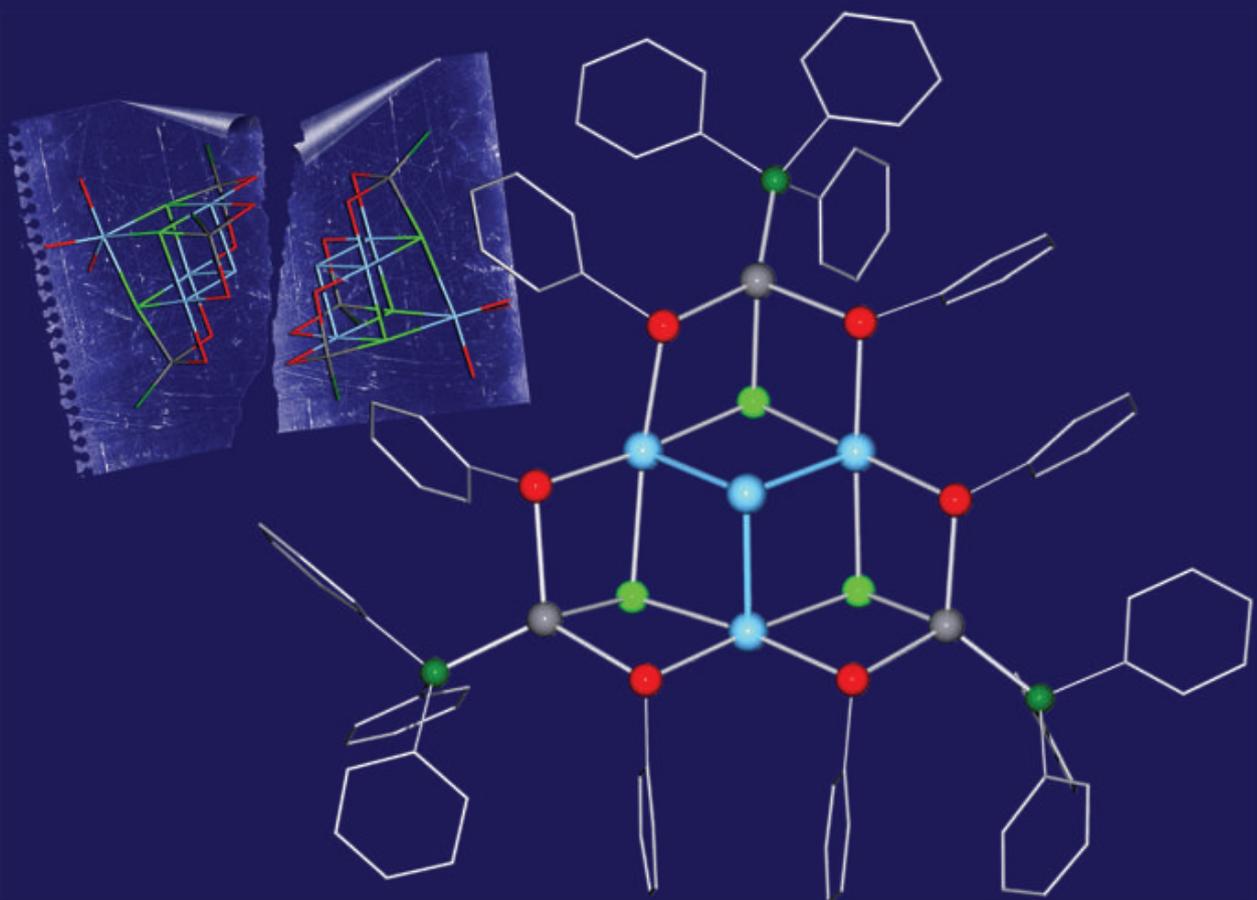


Heino-Harald Sommer

**Synthese und Strukturen chalkogenverbrückter
heterometallischer Bismutverbindungen**



Synthese und Strukturen chalkogenverbrückter heterometallischer Bismutverbindungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Heino-Harald Sommer

aus Karlsburg/Rumänien

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. D. Fenske

Korreferent: Prof. Dr. A. Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 09.07.2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-808-9

Meinen Eltern und meiner Oma gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2005 bis Juli 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe und am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe unter Anleitung von Prof. Dr. D. Fenske angefertigt.

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-808-9

„Gib jedem Tag die Chance, der schönste deines Lebens zu werden.“

Mark Twain (1835–1910)

„Weisheit ist nicht mittelbar.

Weisheit, welche ein Weiser mitzuteilen versucht, klingt immer wie Narrheit.“

Siddhartha – *Hermann Hesse (1877–1962)*

1	EINLEITUNG	1
1.1	Bismutalkoxide und polynukleare Bismutoxocluster	1
1.2	Neutrale Thiolate der 5. Hauptgruppe.....	6
1.3	Anionische Thiolate der 5. Hauptgruppe	7
1.4	Thiolate der Hauptgruppenmetalle	8
1.5	Chalkogenverbrückte heterobimetallische Bismut/Nebengruppenelement-Komplexe	10
1.6	Wirkung des einsamen Elektronenpaares am Bismut.....	14
2	AUFGABENSTELLUNG	17
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	18
3.1	Allgemeines	18
3.2	Vorbemerkungen	18
3.2.1	Deutung der Bindungssituation in Verbindungen des Bismuts.....	18
3.3	Synthese und Strukturaufklärung der Bismuttrichalkogenolate.....	20
3.3.1	Molekülstruktur von Bi(SePh) ₃ (1).....	20
3.4	Synthese und Strukturaufklärung anionischer Halogenchalkogenobismutate	25
3.4.1	Molekülstruktur von Bi(SPh) ₃ · ¹ / ₄ NET ₄ Cl (2).....	26
3.4.2	Molekülstruktur von (PPh ₄) ₂ [Bi(SPh)Cl ₄] (3), (P(SPh) ⁿ Pr ₃) ₂ [Bi(SPh)Cl ₄] (4) und (PPh ₄) ₂ [Bi(SePh)Br ₄] (5)	29
3.4.3	Molekülstruktur von (PPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SPh) ₂ Cl ₆] (6) und (QPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SePh) ₂ Cl ₆] (Q=P (7), As (8))	31
3.4.4	Molekülstruktur von (PPh ₄) ₂ [Bi(SPh) ₂ Br ₂] ₂ (9).....	35
3.4.5	Vergleichende Betrachtung der [Bi(EPh)X ₄] ²⁻ - und [Bi ₂ (EPh) _{2+x} X _{6-x}] ²⁻ -Anionen	36
3.4.6	Molekülstruktur von (PPh ₄) ₄ [Bi ₈ Br ₂₈] (10).....	37
3.5	Synthese und Strukturaufklärung anionischer Bismutchalkogenolate.....	40
3.5.1	Molekülstruktur von (Na {Dibenzo-[18]Krone-6} (thf) ₂) ₂ [Bi ₂ (S-4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₈] (11)	40
3.5.2	Molekülstruktur von (Na {[15]Krone-5} (thf))[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (12).....	43
3.5.3	Molekülstruktur von (PPh ₄)[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (13)	44
3.5.4	Molekülstruktur von (NET ₄) ₂ [Bi ₃ (SPh) ₈ Ph ₃] (14).....	46
3.5.5	Vergleichende Betrachtung der [Bi(SR) ₅] ²⁻ - und [Bi ₂ (SR) ₈] ²⁻ - und [Bi ₄ (SePh) ₁₃] ⁻ -Anionen.....	49
3.6	Synthese und Strukturaufklärung chalkogenolatoverbrückter Bismut/Münzmetallverbindungen	50
3.6.1	Molekülstruktur von [Ag ₁₄ (SPh) ₁₂ (μ ₆ -Cl)(PPh ₃) ₈][Bi ₂ (SPh) ₆ Cl] (15).....	50
3.6.2	Molekülstruktur von [Ag ₁₄ (SPh) ₁₂ (μ ₆ -Cl)(PPh ₃) ₈][Bi(SPh) ₂ Cl ₂] (16) und [Bi ₂ Ag ₂ Cl ₈ (PPh ₃) ₄ (thf) ₂] (17)	54
3.6.3	Molekülstruktur von [BiAg ₃ Br ₆ (PPh ₃) ₆] (18)	58
3.6.4	Molekülstruktur von [Bi ₂ Ag ₂ (SPh) ₃ Cl ₅ (PPh ₃) ₄] (20)	61
3.6.5	Molekülstruktur von [Bi ₂ Cu ₂ (SPh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (21) und [Bi ₂ Ag ₂ (SPh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (22).....	63
3.6.6	Molekülstruktur von [Bi ₂ M ₂ (SePh) ₆ X ₂ (PPh ₃) ₄] (23 – 26); M = Cu, Ag; X = Cl, Br.....	66
3.6.7	Vergleichende Betrachtung der Verbindungen des „BiM ⁺ “-Typs.....	68
3.6.8	Zusammenfassung der dargestellten Bismut- / Silberchalkogenolat-Verbindungen mit Triphenylphosphan	69
3.6.9	Molekülstruktur von [BiCu ₂ (SPh) ₃ Br ₂ (PPh ₃) ₃] (27)	70
3.6.10	Molekülstruktur von (Na {Dibenzo-[18]Krone-6} (thf) ₂)[BiCu ₂ (SPh) ₆ (PPh ₃) ₂] (28).....	72
3.6.11	Molekülstruktur von [Bi ₃ Ag ₆ (EPh) ₁₂ Cl ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] (E=S (29), Se (30)).....	74
3.6.12	Vergleichende Betrachtung der erhaltenen Struktur motive des „BiM ₂ “-Typs	77
3.7	Neuartige Bismutpolyfragmente stabilisiert durch Münzmetallchalkogenolate	78
3.7.1	Synthese und Molekülstruktur von [Bi ₂ Cu ₄ (SPh) ₈ (PPh ₃) ₄] (31).....	78

3.7.2	Molekülstruktur von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$ (32) und $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{X}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (X=Cl (34), Br (35))	82
3.7.3	Synthese und Molekülstruktur von $(\text{QPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ (Q=P (36), As (37))	88
3.7.4	Zusammenfassung und vergleichende Betrachtung der Bismutpolyfragmente	93
4	EXPERIMENTELLER TEIL	94
4.1	Allgemeines	94
4.1.1	Lösungsmittel	94
4.1.2	Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse	94
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	95
4.2.1	Reinigung und Trocknung von $\text{NEt}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{QPh}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Q=P, As)	95
4.2.2	Reinigung von CuCl	95
4.2.3	Darstellung von CuOAc	95
4.2.4	Darstellung von $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	95
4.2.5	Darstellung von $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	96
4.2.6	Darstellung von NaSPh und $\text{Na}(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$	96
4.2.7	Darstellung von NaSePh	97
4.2.8	Darstellung von CuSPh	97
4.2.9	Darstellung von AgS^iBu	97
4.2.10	Darstellung von BiPhCl_2	98
4.3	Darstellung der Bismuttrichalkogenolate	98
4.3.1	Darstellung von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$	98
4.3.2	Darstellung von $\text{Bi}(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	98
4.3.3	Darstellung von $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ (1)	99
4.4	Darstellung der anionischen Halogenchalkogenobismutate	100
4.4.1	Darstellung von $\text{Bi}(\text{SPh})_3\cdot\frac{1}{4}\text{NEt}_4\text{Cl}$ (2)	100
4.4.2	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (3)	100
4.4.3	Darstellung von $(\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (4)	101
4.4.4	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SePh})\text{Br}_4]$ (5)	101
4.4.5	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SPh})_2\text{Cl}_6]$ (6)	101
4.4.6	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$ (7)	102
4.4.7	Darstellung von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$ (8)	102
4.4.8	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]_2$ (9)	102
4.4.9	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_4[\text{Bi}_8\text{Br}_{28}]$ (10)	102
4.5	Darstellung anionischer Bismutchalkogenolate	103
4.5.1	Darstellung von $(\text{Na}\{\text{Dibenzo}-[18]\text{Krone-6}\}(\text{thf})_2)_2[\text{Bi}_2(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]$ (11)	103
4.5.2	Darstellung von $(\text{Na}\{[15]\text{Krone-5}\}(\text{thf}))[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$ (12)	103
4.5.3	Darstellung von $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$ (13)	104
4.5.4	Darstellung von $(\text{NEt}_4)_3[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]$ (14)	104
4.6	Darstellung chalkogenverbrückter Bismut/ Münzmetallverbindungen	105
4.6.1	Darstellung von $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}]$ (15) $\cdot 2$ DME	105
4.6.2	Darstellung von $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]$ (16) und $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2]$ (17) \cdot THF	105
4.6.3	Darstellung von $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (18) und $[\text{BiAg}_2(\text{SPh})_2\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (19)	105
4.6.4	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_3\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_4]$ (20)	106
4.6.5	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (21)	106
4.6.6	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (22) \cdot DME	107
4.6.7	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (23) \cdot DME	108

4.6.8	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (24)·DME	108
4.6.9	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (25)·DME	109
4.6.10	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (26)	109
4.6.11	Darstellung von $[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_3\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (27)·4 THF	110
4.6.12	Darstellung von $(\text{Na}\{\text{Dibenzo-[18]Krone-6}\}(\text{thf})_2)[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (28)·THF	111
4.6.13	Darstellung von $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ (29)	111
4.6.14	Darstellung von $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ (30)	112
4.7	Darstellung neuartiger Bismutpolyfragmente	112
4.7.1	Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_4(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$ (31)·2 THF	112
4.7.2	Darstellung von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$ (32)·4 DME	113
4.7.3	Darstellung von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (34)·2 Bi(SePh) ₃ ·DME	113
4.7.4	Darstellung von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Br}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (35)·2 Bi(SePh) ₃ ·DME	113
4.7.5	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ (36)·½ DME	113
4.7.6	Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ (36)·2 DME	114
4.7.7	Darstellung von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ (37)·Bi(SPh) ₃ ·3 THF	114
5	KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	115
5.1	Datensammlung und Verfeinerung	115
5.1.1	Bi(SePh) ₃ (1)	117
5.1.2	Bi(SPh) ₃ ·¼NEt ₄ Cl (2)	118
5.1.3	(PPh ₄) ₂ [Bi(SPh)Cl ₄] (3)	119
5.1.4	(P(SPh) ⁿ Pr ₃) ₂ [Bi(SPh)Cl ₄] (4)	120
5.1.5	(PPh ₄) ₂ [Bi(SePh)Br ₄] (5)	121
5.1.6	(PPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SPh) ₂ Cl ₆] (6)	122
5.1.7	(PPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SePh) ₂ Cl ₆] (7)	123
5.1.8	(AsPh ₄) ₂ [Bi ₂ (SePh) ₂ Cl ₆] (8)	124
5.1.9	(Ph ₄ P) ₂ [Bi(SPh) ₂ Br ₂] (9)	125
5.1.10	(Ph ₄ P) ₄ [Bi ₈ Br ₂₈] (10)	126
5.1.11	(Na{Dibenzo-[18]Krone-6}(thf) ₂) ₂ [Bi ₂ (S-4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₈] (11)	127
5.1.12	(Na{[15]Krone-5}(thf))[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (12)	128
5.1.13	(Ph ₄ P)[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (13)·0,5 THF (Reaktion A)	129
5.1.14	(Ph ₄ P)[Bi ₄ (SePh) ₁₃] (13)·0,5 DME (Reaktion B)	130
5.1.15	(NEt ₄) ₂ [Bi ₃ (SPh) ₈ Ph ₃] (14)·0,25 THF (Reaktion A)	131
5.1.16	(NEt ₄) ₂ [Bi ₃ (SPh) ₈ Ph ₃] (14)·DME (Reaktion B)	132
5.1.17	(Ag ₁₄ (SPh) ₁₂ Cl(PPh ₃) ₈)[Bi ₂ (SPh) ₆ Cl] (15)·2 DME	133
5.1.18	(Ag ₁₄ (SPh) ₁₂ Cl(PPh ₃) ₈)[Bi(SPh) ₂ Cl ₂] (16)	134
5.1.19	[Bi ₂ Ag ₂ Cl ₈ (PPh ₃) ₄ (thf) ₂] (17)·THF	135
5.1.20	[BiAg ₃ Br ₆ (PPh ₃) ₆] (18)	136
5.1.21	[Bi ₂ Ag ₂ (SPh) ₃ Cl ₅ (PPh ₃) ₄] (20)	137
5.1.22	[Bi ₂ Cu ₂ (SPh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (21)	138
5.1.23	[Bi ₂ Ag ₂ (SPh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (22)·DME	139
5.1.24	[Bi ₂ Cu ₂ (SePh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (23)·DME	140
5.1.25	[Bi ₂ Cu ₂ (SePh) ₆ Br ₂ (PPh ₃) ₄] (24)	141
5.1.26	[Bi ₂ Ag ₂ (SePh) ₆ Cl ₂ (PPh ₃) ₄] (25)·DME	142
5.1.27	[Bi ₂ Ag ₂ (SePh) ₆ Br ₂ (PPh ₃) ₄] (26)·THF	143
5.1.28	[BiCu ₂ (SPh) ₃ Br ₂ (PPh ₃) ₃] (27)·4 THF	144
5.1.29	(Na{Dibenzo-[18]Krone-6}(thf) ₂)[BiCu ₂ (SPh) ₆ (PPh ₃) ₂] (28)	145

5.1.30	[Bi ₃ Ag ₆ (SPh) ₁₂ Cl ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] (29)	146
5.1.31	[Bi ₃ Ag ₆ (SePh) ₁₂ Cl ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] (30)	147
5.1.32	[Bi ₂ Cu ₄ (SPh) ₈ (PPh ₃) ₄] (31)·2 THF	148
5.1.33	[Bi ₄ Ag ₃ (SePh) ₆ Cl ₃ (PPh ₃) ₂] (32)·2 DME	149
5.1.34	[Bi ₂ Ag ₂ (SePh) ₃ Cl ₅ (PPh ₃) ₄] (33)	150
5.1.35	[Bi ₄ Ag ₃ (SePh) ₆ Cl ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] (34)·2 Bi(SePh) ₃ ·2 DME	151
5.1.36	[Bi ₄ Ag ₃ (SePh) ₆ Br ₃ (PPh ⁱ Pr ₂) ₃] (35)·2 Bi(SePh) ₃ ·2 DME	152
5.1.37	(PPh ₄) ₂ [Bi ₁₀ Cu ₁₀ (SPh) ₂₄] (36)·½ DME	153
5.1.38	(PPh ₄) ₂ [Bi ₁₀ Cu ₁₀ (SPh) ₂₄] (36)·2 DME	154
5.1.39	(AsPh ₄) ₂ [Bi ₁₀ Cu ₁₀ (SPh) ₂₄] (37)·Bi(SPh) ₃ ·4 THF	155
6	ZUSAMMENFASSUNG	156
7	ANHANG	158
7.1	Verwendete Abkürzungen	158
7.2	Bindungswertparameter r_0	159
7.3	Nummerierung der Verbindungen	160
8	LITERATUR	161
9	DANKSAGUNG	169
10	LEBENS LAUF	171
11	PUBLIKATIONEN	172

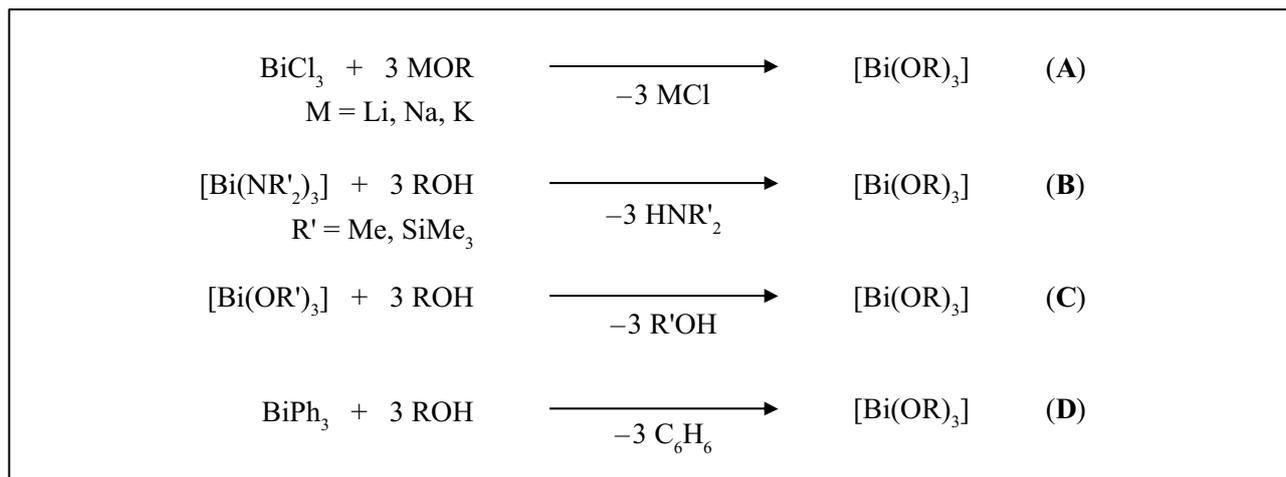
1 Einleitung

Bismut ist ein Element, das im Vergleich zu den anderen Hauptgruppenmetallen erst in jüngster Zeit eine zunehmende Aufmerksamkeit erfahren hat. Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten reichen von der Herstellung leichtschmelzender Legierungen und metallurgischen Zusätzen (z. B. Lagermetalle) bis hin zu Verbindungen in pharmazeutischen Präparaten wie z. B. Pepto-Bimol[®] (Wirkstoff: BBS=Bismutsubsalicylat) mit adstringierender, antiseptischer und diuretischer Wirkung [1]. Darüber hinaus wird Bismut als Katalysator in der Kunstfaserproduktion [2], als nicht toxisches gelbes Pigment (BiVO_4 [3]) und in Bereichen der Photo- und Thermoelektrizität eingesetzt [4]. Im Zuge der zunehmenden Miniaturisierung der Bauteile elektronischer Geräte, ist auch der Anspruch an die darin eingesetzten Materialien gewachsen. Die Erzeugung und Optimierung solcher Materialien ist aktuell von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhang spielen bismuthaltige Metalloxide mit *Perowskit* ähnlichen Kristallstrukturen eine immer wichtigere Rolle, weil einige dieser Verbindungen interessante elektrische und optische Eigenschaften haben. Ein weiteres Hauptaugenmerk ist die Entwicklung heterometallischer Bismutoxide wie $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [5] (*Aurivilius* Phase [6]), dessen ferroelektrische Eigenschaften in Speichermedien (FRAM, NVRAM) ausgenutzt werden könnten. Das Bismut(III)-Verbindungen in den Fokus anwendungsorientierter Forschung geraten sind, liegt zum einen an der Vielseitigkeit der anorganischen Verbindungen des Bismut, das Koordinationszahlen von 2 bis 9 einnehmen kann und zum anderem an den interessanten physikalischen Eigenschaften als Folge des einsamen Elektronenpaares [7]. Aufgrund der zunehmenden Bedeutung umweltpolitischer Aspekte, kommt der für ein Schwermetall geringen Toxizität des Bismuts, im Vergleich mit anderen Schwermetallen wie Quecksilber, Cadmium, Zinn oder Blei, eine immer größere Bedeutung zu.

1.1 Bismutalkoxide und polynukleare Bismutoxocluster

Für moderne Methoden wie CVD oder das Sol-Gel-Verfahren gelten Bismutalkoxide als molekulare Vorstufen zur Darstellung von hochreinem Bismutoxid. Die relativ geringe Löslichkeit und Flüchtigkeit von $\text{Bi}(\text{OR})_3$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}$) beschränken jedoch deren Einsatz als Precursoren. Bewährt haben sich z. B. $\text{Bi}(\text{OCMe}_2\text{Et})_2$ und $\text{Bi}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ für die Synthese von Bi-Ta-O und Bi-Sr-Ta-O-Filmen [5].

Die Darstellungsmöglichkeiten der Bismutalkoxide sind im folgenden Schema 1.1 angegeben. Die konventionelle Methode und meist praktizierte Synthese ist die Salzeliminierung bei der Reaktion eines Bismuthalogenides mit einem Alkalimetallalkoholat (Reaktion A). Jedoch werden auch homo- und heterometallische Bismutoxocluster aus der Metathese-Reaktion A als Reaktionsprodukt beobachtet. Beispielsweise reagiert BiCl_3 und NaOC_6F_5 in THF zu $[\text{NaBi}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{OC}_6\text{F}_5)_9(\text{thf})_2]$ [8]. Außerdem zeigte es sich, dass zur Synthese eines bestimmten Bismutalkoxides die Wahl des Lösungsmittels unerlässlich ist.



Schema 1.1: Methoden zur Darstellung der Bismutalkoxide (R=organische Gruppe)

Obwohl die Strukturen der Bismutalkoxide $\text{Bi}(\text{OR})_3$ (R=Me, Et, ^iPr) nicht geklärt sind, wird wegen der schweren Löslichkeit dieser Substanzen eine polymerartige Struktur vermutet. Aus der Metathese-Reaktion **A** werden in EtOH Kristalle erhalten, die als $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]_8 \cdot 7 \text{EtOH}$ charakterisiert werden konnten [9]. In dem achtgliedrigen $\text{Bi}(\text{OEt})_3$ -Ring werden sieben Bismutatome verzerrt oktaedrisch und eines verzerrt pyramidal durch Sauerstoffatome koordiniert (Abbildung 1.1). Jedes Bismutatome ist über zwei μ_2 -(OEt)-Liganden mit dem Nächsten verbrückt, und zwar so, dass die Bismutatome eine Kronenform bilden.

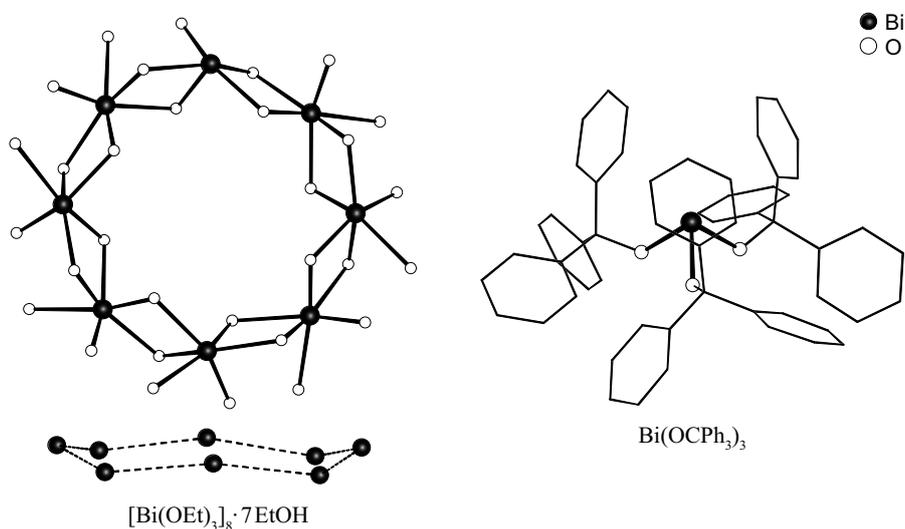


Abbildung 1.1: Molekülstruktur von $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]_8 \cdot 7 \text{EtOH}$ und $\text{Bi}(\text{OCPh}_3)_3$

Es scheint als ob die einfachen Bismutalkoxide $\text{Bi}(\text{OR})_3$ oligomer vorliegen, obgleich polymere Komplexe nicht ausgeschlossen werden können. $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ kann hingegen problemlos kristallisiert werden, jedoch treten bei der Strukturverfeinerung Probleme auf, die deren Strukturbestimmung nicht ermöglichen. Strukturell charakterisierte Bismutalkoxide wie z. B. $\text{Bi}(\text{OCPh}_3)_3$ [10] (Abbildung 1.1) und $\text{Bi}(\text{O}-2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ [11] bilden eine trigonale Pyramide aus, in der das Bismutatome und die Sauerstoffatome die Eckpositionen besetzen.

Die Darstellung von Bismutchalkogenid-Chalkogenolatverbindungen des $[\text{BiE}(\text{ER})_n]$ -Typs ($\text{R}=\text{org. Gruppe}$) sind schon seit geraumer Zeit Gegenstand wissenschaftlichen Interesses. Insbesondere reine Bismutchalkogenid-Chalkogenolatverbindungen mit verbrückenden Sauerstoffatomen sind in einer großen Vielfalt synthetisiert und strukturell charakterisiert worden. Als gängige Methode zur Darstellung solcher Verbindungen hat sich die Hydrolyse von $\text{Bi}(\text{OR})_3$ -Verbindungen erwiesen. Es entstehen kleinere Aggregate von Bismutoxocluster, dessen $\text{Bi}-\text{O}$ -Kern durch die organische Hülle geschützt wird. Die Chemie der Hydrolyse ist durch die Bildung eines $[\text{Bi}_6\text{O}_{4+x}(\text{OH})_{4-x}]^{(6+x)+}$ -Kations bestimmt, welches in einem pH-Bereich von 0 bis 3 beständig ist [12]. Bei einem pH-Wert von 3 bis 13 ist das nonanukleare Bismutoxohydroxokation $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OH})_6]^{5+}$ stabil und beinhaltet als Untereinheit das $[\text{Bi}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Fragment [13]. Weitere Beispiele hierfür sind $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{OC}_6\text{F}_5)_{13}]$ [14], $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{O}-2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_{13}]$ [15] und $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{OSiMe}_3)_{13}]$ [16].

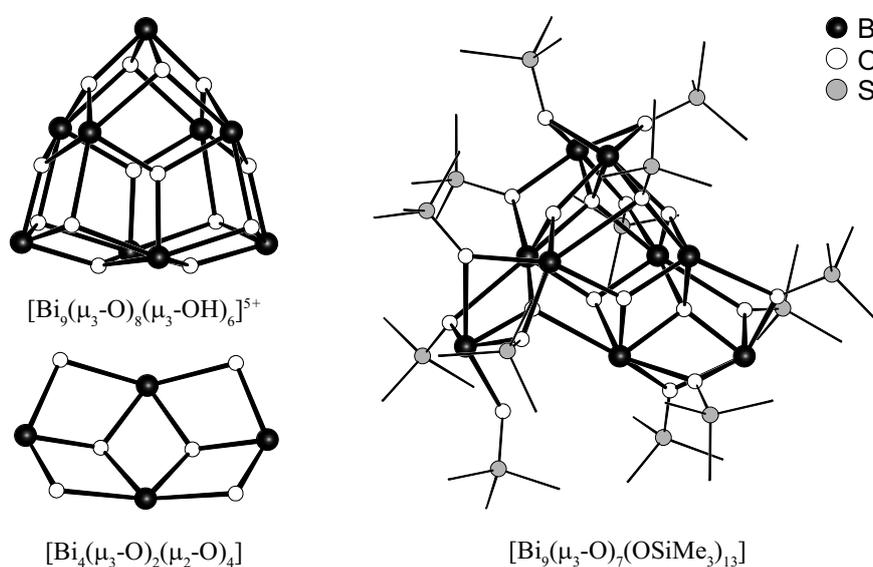


Abbildung 1.2: Molekülstruktur von $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OH})_6]^{5+}$, des $[\text{Bi}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Fragments in $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OH})_6]^{5+}$ und $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{OSiMe}_3)_{13}]$

Die ähnlichen Radien der Na^+ und Bi^{3+} -Ionen ($r(\text{Na}^+)=116 \text{ pm}$, $r(\text{Bi}^{3+})=117 \text{ pm}$) ermöglichen eine leichte Bildung heterometallischer Bismutoxocluster. In Abbildung 1.3 ist die Struktur von $[\text{Bi}_2\text{Na}_4(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_8(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{thf})_4]$ gezeigt, in welchen die Metallatome in Form eines Oktaeders angeordnet sind und dessen Flächen von μ_3 -Oxoliganden verbrückt werden. Im Gegensatz zum Kation $[\text{Bi}_6\text{O}_{4+x}(\text{OH})_{4-x}]^{(6+x)+}$ befindet sich in der Mitte des Moleküls ein verbrückendes $\mu_6\text{-O}$ -Atom.

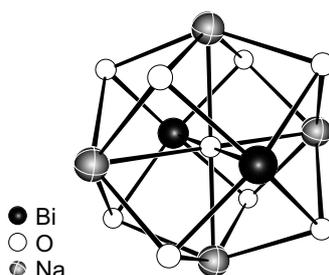


Abbildung 1.3: Struktur des $[\text{Bi}_2\text{Na}_4(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-O})_8]$ -Fragments in $[\text{Bi}_2\text{Na}_4(\mu_6\text{-O})(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{thf})_4]$

Erst kürzlich berichtete *Mehring*, dass aus einem Bismutalkoholat wie z. B. $\text{Bi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ bei der Reaktion mit $^t\text{BuMe}_2\text{SiOH}$ monomeres Bismutsilanolat $\text{Bi}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})_3$ hergestellt werden kann. Das Bismutsilanolat setzt sich anschließend langsam durch partielle Hydrolyse in Benzol zu einem Bismutoxocluster $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})_{14}]$ um (Abbildung 1.4) [17]. Weitere Bismutoxocluster $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{OSiMe}_3)_{13}]$, $[\text{Bi}_{18}\text{O}_{18}(\text{OSiMe}_3)_{18}]$ und $[\text{Bi}_{20}\text{O}_{18}(\text{OSiMe}_3)_{24}]$ konnten durch Hydrolyse von $\text{Bi}(\text{OSiMe}_3)_3$ dargestellt werden [16]. Die Reaktion von BiCl_3 mit NaOSiMe_3 in THF liefert als Hauptprodukt $[\text{Bi}_2\text{Na}_4\text{O}(\text{OSiMe}_3)_8]$ und die zwei größeren heterometallischen Bismutoxocluster $[\text{Bi}_{18}\text{Na}_4\text{O}_{20}(\text{OSiMe}_3)_{18}]$ und $[\text{Bi}_{33}\text{NaO}_{38}(\text{OSiMe}_3)_{24}]$. Durch Luftfeuchtigkeit entsteht aus dieser Umsetzung der bislang größten heterometallische Bismutoxocluster $[\text{Bi}_{50}\text{Na}_2\text{O}_{64}(\text{OH})_2(\text{OSiMe}_3)_{22}]$.

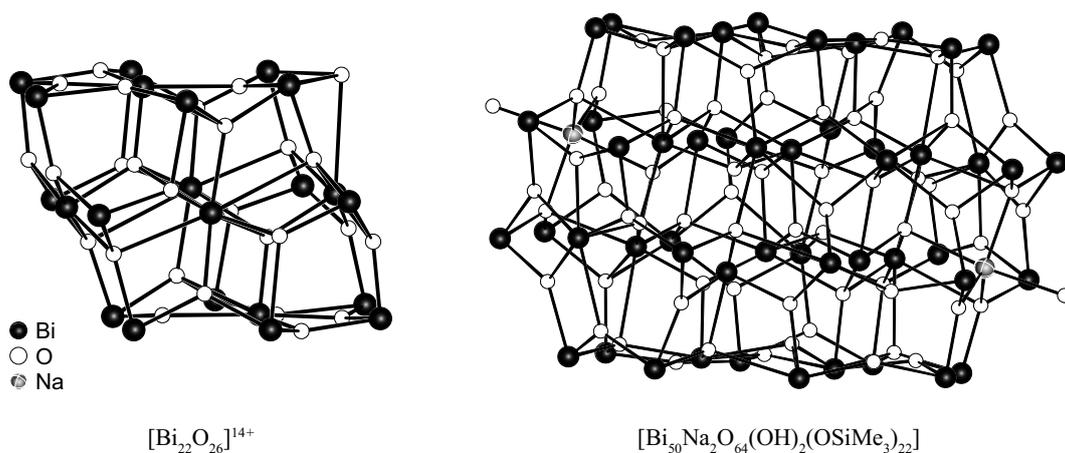


Abbildung 1.4: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}]^{14+}$ -Fragments in $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})_{14}]$ und von $[\text{Bi}_{50}\text{Na}_2\text{O}_{64}(\text{OH})_2(\text{OSiMe}_3)_{22}]$

Das dominante Strukturmotiv dieser homo- und heterometallischer Bismutoxocluster ist das hexanukleare $[\text{Bi}_6\text{O}_8]^{2+}$ -Fragment (Abbildung 1.5).

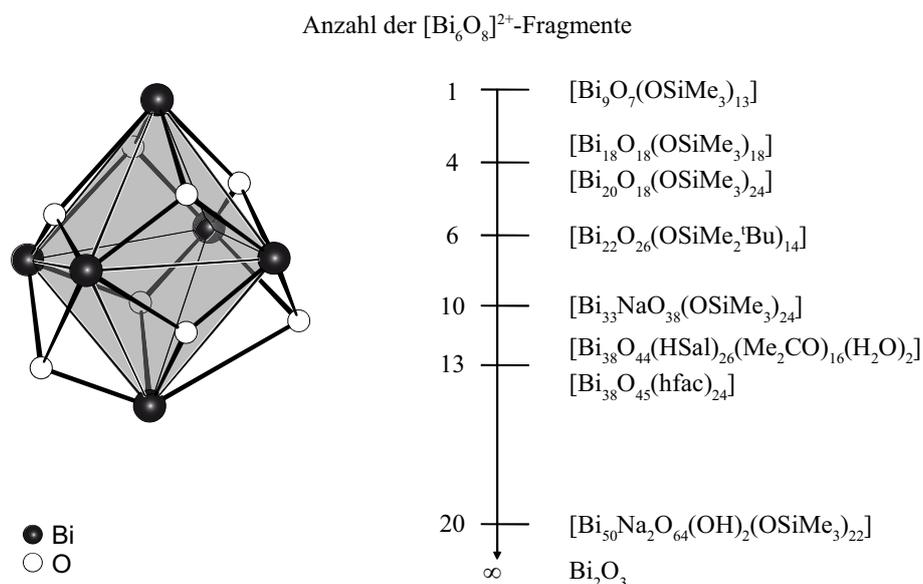


Abbildung 1.5: $[\text{Bi}_6\text{O}_8]^{2+}$ -Fragment (links), Anzahl dieser Fragmente in den Bismutoxoclustern

Die Bismutatome bilden eine annähernd kubisch dichteste Packung aus. In den Tetraederlücken befinden sich die Sauerstoffatome. Außerdem findet sich in Teilen dieser Strukturen das Strukturmotiv von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ wieder, so dass diese als „Ausschnitte“ aus dem Festkörper angesehen werden können. Die Thermolyse von $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})_{14}]$ liefert bis $350\text{ }^\circ\text{C}$ kristallines $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ neben amorphem SiO_2 . Bei höheren Temperaturen *ca.* $700\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht die sehr stabile Verbindung des *Sillenit*-Typs $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [18]. Weitere beeindruckende Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die bis jetzt größten homometallischen Bismutoxocluster $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{44}(\text{Hsal})_{26}(\text{Me}_2\text{CO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [19] (Hsal=Salicylat) und $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ [20] (hfac=Hexafluoroacetylacetonat). In beiden Fällen werden die Bismutoxocluster durch Aggregation aus dem kleineren Verbindungen $[\text{Bi}_9(\mu_3\text{-O})_7(\text{R})_{13}]$ (R=Hsal, hfac) gebildet. Wie in Abbildung 1.6 zu erkennen ist, haben beiden Clusterkerne einen ähnlichen Bi–O–Aufbau, der augenscheinlichste Unterschied ist das $\mu_6\text{-O}$ -Atom in der Mitte des $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$ -Clusters.

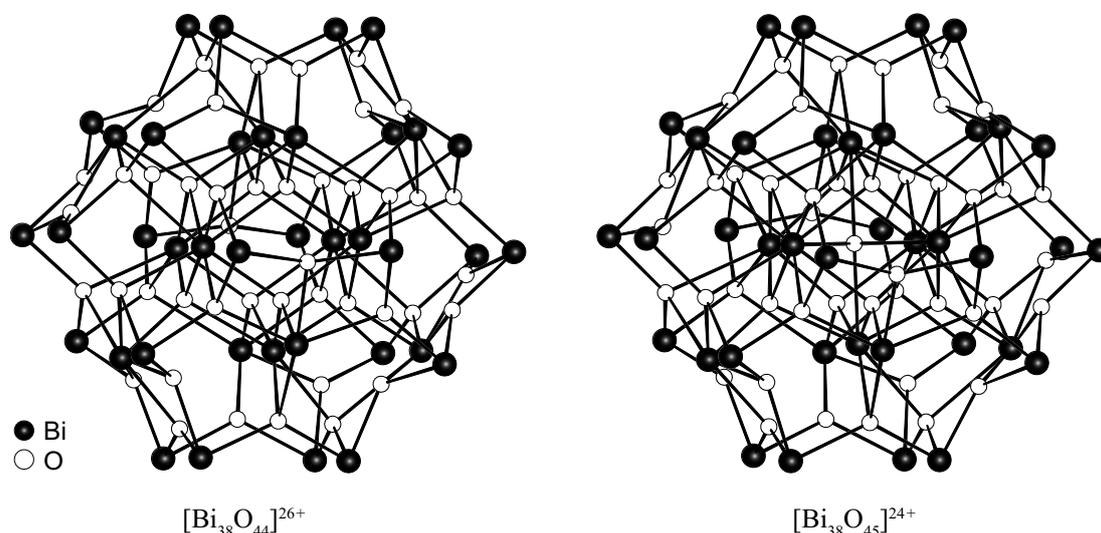


Abbildung 1.6: $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{44}]^{26+}$ - und $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}]^{24+}$ -Clusterkern in $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{44}(\text{Hsal})_{26}(\text{Me}_2\text{CO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_2]$ bzw. $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{hfac})_{24}]$

Hingegen ist über die Verbrückung der Bismutatome durch Schwefel- bzw. Selenatome in molekularen Clusterverbindungen nur wenig berichtet worden. Lediglich aus Chloroaluminatschmelzen konnten kubanartige Polykationen $[\text{Bi}_4\text{E}_4]^{4+}$ (E=S, Se [21], Te [22]) dargestellt werden.

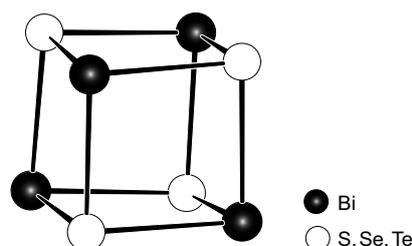


Abbildung 1.7: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_4\text{E}_4]^{4+}$ -Kations (E=S, Se, Te)

1.2 Neutrale Thiolate der 5. Hauptgruppe

In der Diplomarbeit von *Sommer* konnten die Strukturen von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ und $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ aufgeklärt werden [23]. Die analoge Verbindung des Arsen $\text{As}(\text{SPh})_3$ [24] und Antimon $\text{Sb}(\text{SPh})_3$ [25] sind ebenfalls strukturell bekannt. Jedoch haben die Strukturen der Thiolate von Hauptgruppenelementen, im Vergleich mit analogen Übergangsmetallkomplexen, bisher nur ein geringes Interesse gefunden, obwohl sie teilweise seit über 70 Jahren bekannt sind. Von den neutralen Bismutthiolatverbindungen der Formel $\text{Bi}(\text{SR})_3$ mit $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ [26], C_6Cl_5 [27], C_6F_5 [28,29], 4-Me C_6H_4 , 2,6-Me $_2\text{C}_6\text{H}_3$, 3,5-Me $_2\text{C}_6\text{H}_3$ [30], 2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ [31], Et, Benzyl [32] und ^tBu [33] liegen strukturelle Erkenntnisse für $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ [30] und $\text{Bi}(\text{S-2,4,6-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ [31] vor. *Bochmann* hat Untersuchungen an dreifach substituierten Arylchalkogenolatverbindungen des Antimon und Bismut $\text{Q}(\text{ER})_3$ ($\text{Q}=\text{Sb, Bi}$; $\text{E}=\text{S, Se, Te}$; $\text{R}=\text{2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,4,6- $^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) durchgeführt und die Kristallstrukturen von $\text{Q}(\text{E-2,4,6-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ ($\text{Q}=\text{Sb, Bi}$; $\text{E}=\text{S, Se}$) bestimmt [34]. Die Thiolate des Arsen, Antimon und Bismut nehmen Strukturen ein, in denen das Pnikogenatom trigonal pyramidal von Schwefelatomen koordiniert wird, d. h. die Struktur lässt sich von einem Tetraeder ableiten, in dem das einsamen Elektronenpaar die ψ -tetraedrische (ψ =pseudo) Position einnimmt. Neben den intramolekularen Q–S-Bindungen bilden sich in manchen Verbindungen intermolekulare Wechselwirkungen aus. Die Ausbildung der schwachen intermolekularen Q–S-Wechselwirkungen führen im Kristall zu Dimeren ($\text{Sb}(\text{SPh})_3$, $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$) oder zu Ketten ($\text{Sb}(\text{S-3,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{SPh})_3$, $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$) (Abbildung 1.17). Mit wachsendem sterischem Anspruch der Substituenten an den Phenylringen nimmt die Tendenz zur Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen ab. Die Thiolate $\text{Sb}(\text{S-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$, $\text{Q}(\text{E-2,4,6-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ ($\text{Q}=\text{Sb, Bi}$; $\text{E}=\text{S, Se}$) und $\text{Bi}(\text{S-2,4,6-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ liegen monomer vor.

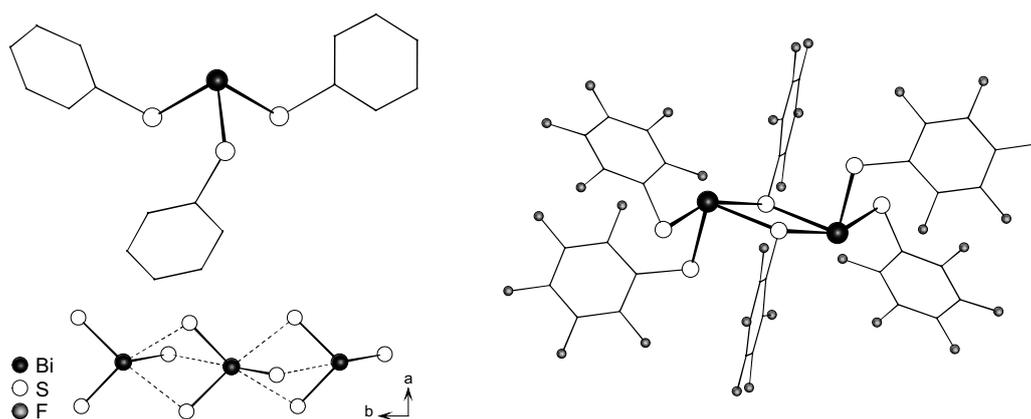


Abbildung 1.8: Molekülstruktur von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ und Verknüpfung zu einem eindimensionalen Strang (links), dimeres $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ -Molekül (rechts)

Lewis-Base Addukte des Typs $[\text{Bi}(\text{SR})_3\text{L}_2]$ (L =Lewis-Base) konnten von *Norman* ausgehend von $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{Cl}_5)_3$ dargestellt und strukturell charakterisiert werden. In $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{Cl}_5)_3(\text{bipy})]$,

$[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{Cl}_5)_3(\text{dmf})_2]$ und $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{Cl}_5)_3(2\text{-pic})_3]$ nimmt die Lewis-Base eine *cis*-Position in der Basisfläche der tetragonalen Pyramide oder eine *fac*-Stellung in oktaedrischen Komplexen ein [27].

1.3 Anionische Thiolate der 5. Hauptgruppe

Mehr strukturelle Erkenntnisse liegen für anionischen Bismutthiolate vor. Die Metathese-Reaktion A (Schema 1.1) von BiCl_3 mit NaSC_6F_5 liefert nicht wie gewünscht $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ sondern es bildet sich die ionische Verbindung $(\text{Na}_2(\text{thf})_4)[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_5]$ [29]. Weitere Beispiele sind die Anionen von $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_7]^-$, $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_8]^{2-}$, $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6\text{Br}]^-$, $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{Bi}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_9\text{Br}_2]^{2-}$ [35] und $[\text{Bi}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_{11}]^{2-}$ [27], die aus der Reaktion von $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ mit einem Salz der 5. Hauptgruppe (NEt_4Br , PPh_4Br) hergestellt werden konnten. Auffällig ist, dass die trigonale BiS_3 -Pyramide in den Anionen in eine ψ -trigonal-bipyramidale oder ψ -oktaedrische Struktur übergeht.

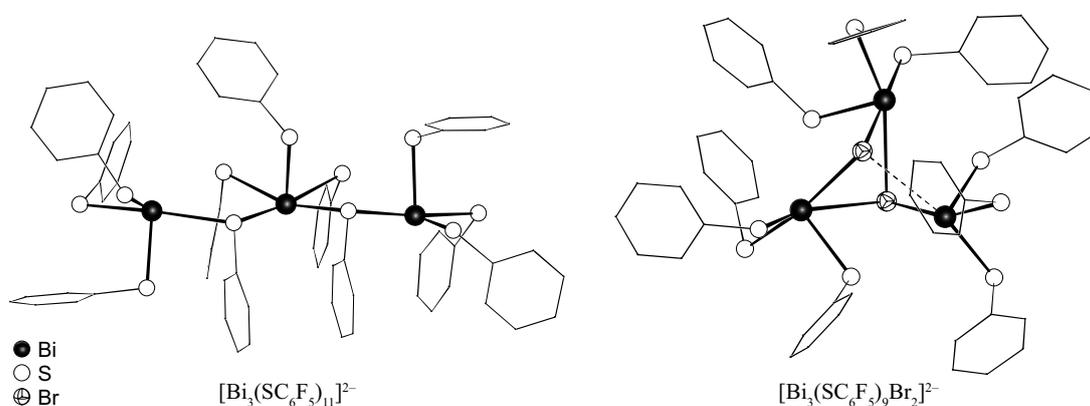


Abbildung 1.9: Struktur des $[\text{Bi}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_{11}]^{2-}$ - und $[\text{Bi}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_9\text{Br}_2]^{2-}$ -Anions (ohne F-Atome)

Bei der Reaktion von BiBr_3 mit $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ in Gegenwart von P^nPr_3 können rote Kristalle der Zusammensetzung $(\text{HP}^n\text{Pr}_3)[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$ isoliert werden. In einer analogen Reaktion mit PPh_3 als Phosphanreagenz ist die neutrale Verbindung $[\text{Bi}_6(\text{SePh})_{16}\text{Br}_2]$ herstellbar [36].

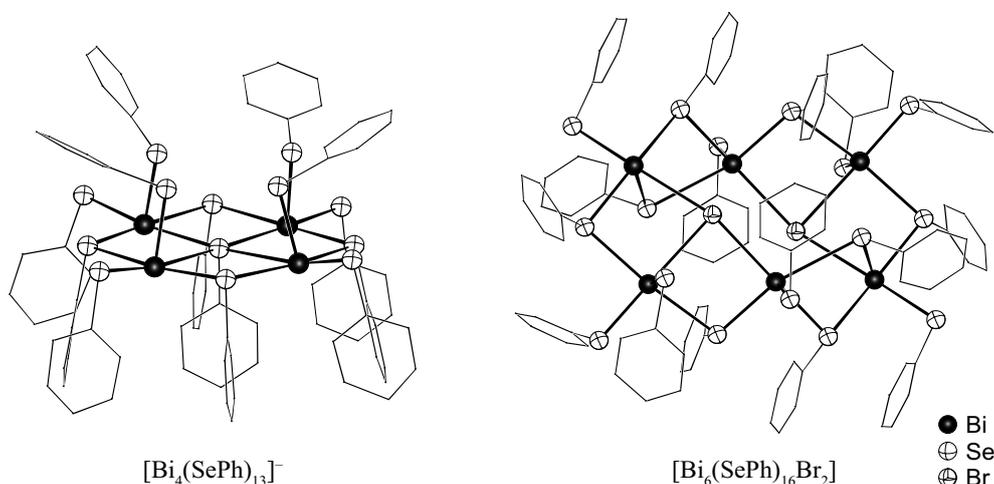


Abbildung 1.10: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anions und $[\text{Bi}_6(\text{SePh})_{16}\text{Br}_2]$ im Kristall

Die reichhaltige Chemie der Bismutoxocluster konnte bis jetzt nicht auf die schwereren Homologen, dem Schwefel und Selen, ausgeweitet werden. Wie beschrieben sind zwar einige polynukleare Bismutthiolat- und Bismutselenolatanionen dargestellt worden, jedoch keine Bismutchalkogenid-Chalkogenolato-Cluster des Schwefel oder Selen.

1.4 Thiolate der Hauptgruppenmetalle

Molekulare Verbindungen der niedervalenten schweren Hauptgruppenelementen Tl(I), Sn(II) und Pb(II) mit Schwefel oder Selen als Donorligand sind ebenfalls nur wenige Beispiele bekannt, jedoch unterscheiden sich die Strukturen der Thiolate erheblich von denen der 5. Hauptgruppe. In der Chemie der Thiolate der 3. Hauptgruppe zeigt sich, dass neben Monomeren ($\text{Tl}(\text{S}_2\text{PET}_2)$ [37]) und Dimeren ($[\text{Tl}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]_2$ $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, {}^n\text{Pr}, {}^i\text{Pr}, {}^n\text{Bu}$ [38]) häufig käfigartige Strukturen entstehen. Zu diesen gehören die von *Krebs* dargestellten Thalliumthiolate $\text{Tl}_8(\text{S}^t\text{Bu})_8$, TlSPh , $\text{Tl}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ [39] und $\text{Tl}[\text{Tl}(\text{S}^t\text{Bu})_4]$ [40]. Die Struktur von TlSPh ist aus den käfigartigen Strukturelementen $[\text{Tl}_5(\text{SPh})_6]^-$ und $[\text{Tl}_7(\text{SPh})_6]^+$ aufgebaut. Das $\text{Tl}_8(\text{S}^t\text{Bu})_8$ besteht hingegen aus zwei kubanartigen $[\text{Tl}_3(\text{S}^t\text{Bu}_3)_4]$ -Untereinheiten, mit einer abwechselnden Anordnung der Schwefel- und Thalliumatomen, wobei eine Thalliumecke fehlt. Die beiden Untereinheiten sind über einen Tl_2S_2 -Ring miteinander verbunden. Interessant an diesen Verbindungen sind die sehr kleinen S–Tl–S-Winkel von $76,3^\circ$ bis $91,8^\circ$ (Mittelwert: 82°), die auf den Raumbedarf der inerten Elektronenpaare an den Thalliumatomen zurückgeführt werden könnten. Eine kettenartige Struktur wird in $\text{Tl}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ [39] und der Schwefelverbindung von $[\text{TlSR}]$ ($\text{R}=2,4,6-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) beobachtet (faltblattartigen polymeren Aufbau) [41]. Die analoge sauerstoffhaltige Verbindung liegt als Dimer vor. Das Anion in $[\text{Tl}_7(\text{Sthff})_6][\text{PF}_6]$ ($\text{Sthff}=\text{Tetrahydrofurfurylthiolat}$) vereinigt beide Merkmale, indem Tl_6S_6 -Käfige über Thalliumatome zu einer eindimensionalen polymeren Kette verknüpft sind [42]. Die außerordentliche Vielfalt der Strukturen zeigt, dass die Tendenz zur Bildung polycyclischer und käfigartiger Struktureinheiten in den Thallium(I)-thiolaten sehr ausgeprägt ist.

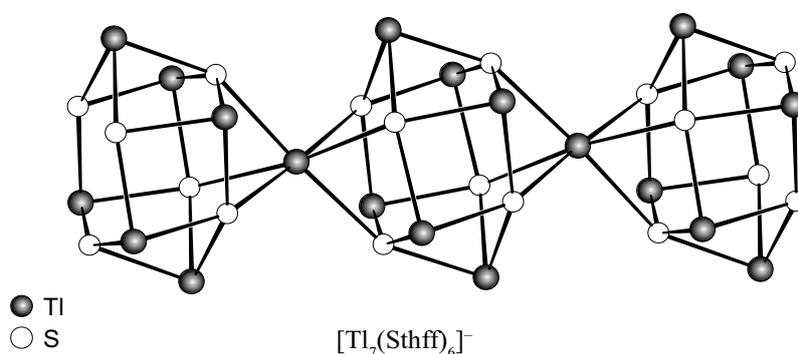


Abbildung 1.11: Molekülstruktur des $[\text{Tl}_7(\text{Sthff})_6]^-$ -Anions im Kristall

Vom schwersten Element der 4. Hauptgruppe sind ebenfalls interessante Strukturen bekannt. Die Blei(II)-thiolate bilden neben polymerartige auch käfigartige Struktur motive aus. $\text{Pb}(\text{SPh})_2$ oder $\text{Pb}(\text{S}-4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$ sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch konnten in thiolhaltigen

Lösungsmittel Kristalle erhalten werden. Diese zeigen einen polymerartigen Aufbau unter Ausbildung sekundärer Pb-S-Wechselwirkungen. Ein zweidimensionaler Polymer liegt in $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ vor, mit einer trigonal-pyramidalen (ψ -Tetraeder) und verzerrt oktaedrischen Koordination um Blei [43]. Eine dimere Spezies findet sich in $[\text{Pb}_2(\text{Se}_2\text{PPhOMe})_2]$ mit einer verzerrt trigonal-pyramidalen Koordination um Blei [44]. Mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Arylring konnte das Trimere von $\text{Pb}(\text{S-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ isoliert werden [45].

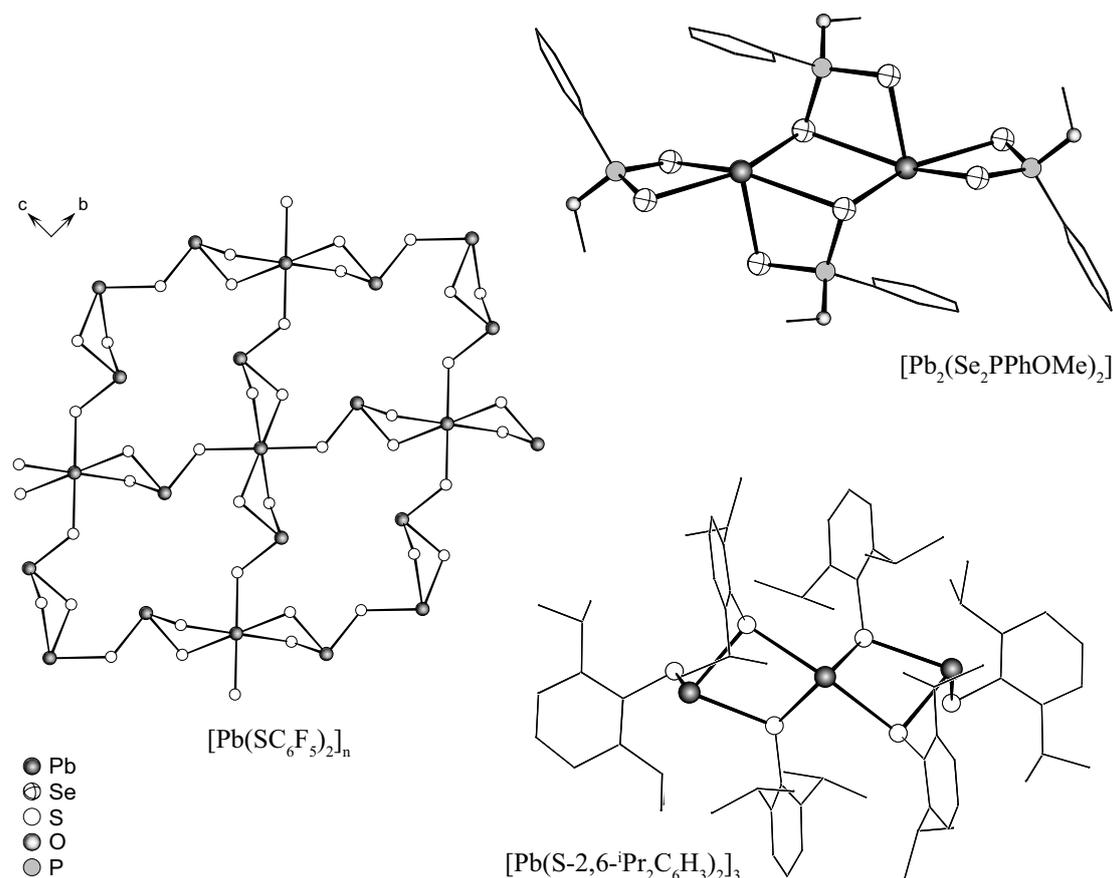


Abbildung 1.12: Molekülstruktur von $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ und $[\text{Pb}_2(\text{Se}_2\text{PPhOMe})_2]$

Die anionischen Bleichalkogenolate $(\text{AsPh}_4)[\text{Pb}(\text{EPh})_3]$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) bilden trigonale Pyramiden aus, ähnlich wie die neutralen Thiolate der 5. Hauptgruppe [46]. Bei der Hydrolyse von $\text{Pb}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) [47]; $2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) [48]) konnten zunächst von *Edelmann* und später von *Eichhöfer* Bleithiolato-Oxocluster erhalten werden. In Abbildung 1.13 sind die Molekülstrukturen der erhaltenen Verbindungen $[\text{Pb}_5\text{O}(\text{S-2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)_8]$ [47], $[\text{Pb}_{10}(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{20}]$, $[\text{Pb}_6\text{S}(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{10}(\text{thf})_4]$, $[\text{Pb}_8\text{O}_2(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{12}]$ und $[\text{Pb}_{14}\text{O}_6(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{16}]$ [48] gezeigt. Auffällig an $[\text{Pb}_6\text{S}(\text{S-2,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_{10}(\text{thf})_4]$ ist die strukturelle Verwandtschaft zu dem $[\text{Bi}_6\text{O}_8]$ -Fragment, welches in der Chemie der Bismutoxocluster weit verbreitet ist.

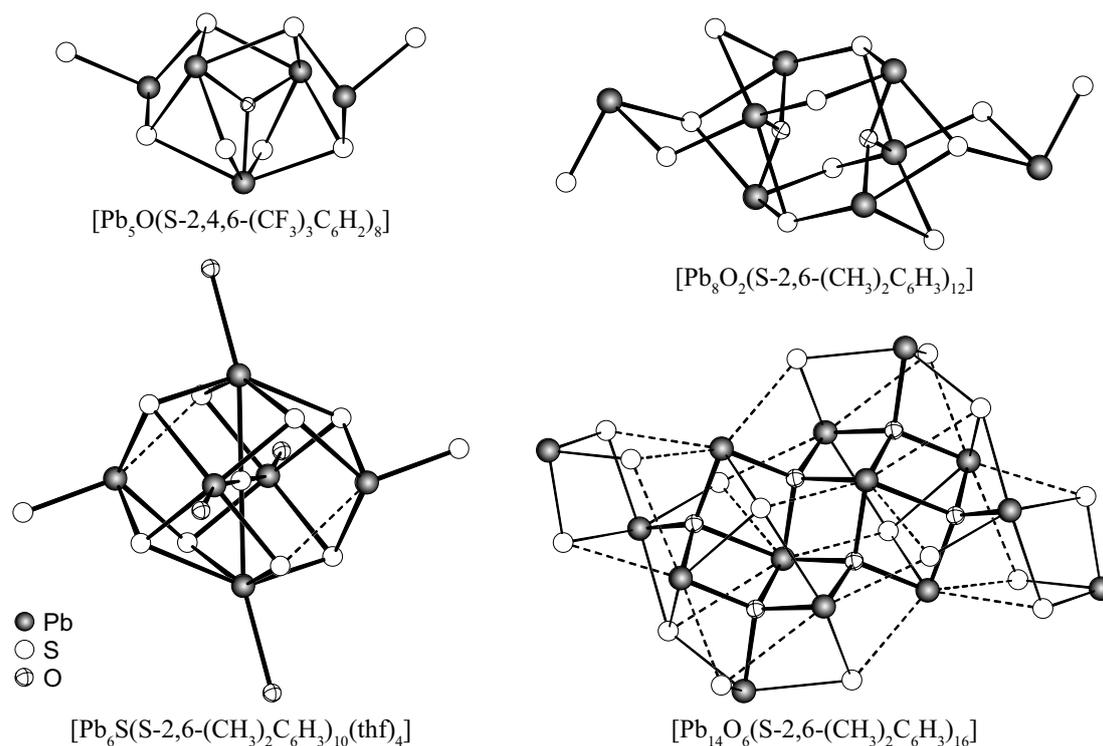


Abbildung 1.13: Strukturen der Bleithiolato-Oxocluster

1.5 Chalkogenverbrückte heterobimetallische Bismut/Nebengruppenelement-Komplexe

Im Gegensatz zu der Vielzahl an heterometallischen Phasen Bi/E/M (E=O, S, Se; M=Nebengruppenelement) waren bis vor kurzem nur wenige ternäre molekulare Bismutverbindungen bekannt, die über Chalkogenatome mit einem Nebengruppenelement verbrückt sind. Eine notwendige Voraussetzung für die Herstellung dünner Schichten mit modernen Methoden (Sol-Gel-Prozess, MOCVD) ist, dass molekulare Vorstufen vorhanden sind, mit denen die Materialsynthese erfolgreich vollzogen werden kann. Als Beispiel seien die homoleptischen Bismutalkoxide wie z. B. $\text{Bi}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ angeführt, die sich zur Synthese dünner Schichten von Bi-Ta- und Bi-Sr-Ta-Oxiden bewährt haben [5]. Der Trend geht in die Richtung, dass zur Herstellung bi- und multi-metallischer Oxide, die Anzahl der Komponenten klein gehalten wird und möglichst nur aus einer Verbindung besteht (*Single Source Precursor*). Deswegen benötigt man molekularer Verbindungen, die im Idealfall alle Elemente beinhalten (maßgeschneiderte Vorstufen) die für die Herstellung der Materialeien notwendig sind. Bei den zahlreichen Vorteilen eines Single Source Precursors, wie z. B. die bessere Homogenisierung der Materialien, das Optimierungsprozesse wegfallen und die Materialien bei milderen Bedingungen kristallisiert werden können, ist es nicht verwunderlich, dass die wachsende Bedeutung bismuthaltiger Materialien ein Interesse zur Darstellung heterometallischer Bismutverbindungen hervorgebracht hat. Trotz der Schwierigkeiten bei der Synthese hetero-

metallischer Bismutverbindungen, die auf die Lewis-Acidität des Bismut zurückzuführen sind, konnten in den letzten Jahren mehrere Verbindungen zur Klasse von heterometallischen Bismut/Nebengruppenelement-Komplexen hinzugefügt werden. Diese zeichnen sich durch ein Bismut:Nebengruppenelement-Verhältnis von 1:1 und 1:2 aus. Zu den strukturell charakterisierten heterometallischen Bismut/Nebengruppenelement-Komplexen gehören $[\text{BiVOCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ [49] und $[\text{BiTi}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_9]$ [50]. Seither konnte *Whitmire* durch die Reaktion von Bismutsalicylat mit Metallalkoxiden $\text{M}(\text{OR})$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$; sal=Salicylat), Metall- β -Diketonaten $\text{M}(\text{acac})_3$, ($\text{M}=\text{Al}, \text{Co}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}$; acac=Acetylacetonat) oder Metall-Salen-Komplexen (Metall=Ni, Cu; salen=Bis(salicyliden)ethylendiaminat) viele heterometallische Bismut/Nebengruppenelement-Komplexe verschiedenster Zusammensetzungen herstellen. Die Formeln einiger dieser Verbindungen lauten $[\text{BiM}(\text{Hsal})_3(\text{sal})]$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$) [51], $[\text{BiM}_4(\mu_2\text{O})_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{sal})_4(\text{Hsal})_3]$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) [52], $[\text{Bi}_2(\text{Hsal})_6\text{M}(\text{acac})_3]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}$) [53] und die Bismut/Titan/Oxide $[\text{Bi}_2\text{Ti}_4(\text{O}^i\text{Pr})(\text{sal})_{10}(\text{Hsal})]$ [54], $[\text{BiTi}_4(\text{O}^i\text{Pr})_7(\text{sal})_6]$, $[\text{Bi}_4\text{Ti}_4(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{sal})_{10}]$ und $[\text{Bi}_8\text{Ti}_8(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_8(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{sal})_{20}]$ [55] (Abbildung 1.14). Die Thermolyse dieser Verbindungen lieferte in der Regel gemischte Bi/M/O-Verbindungen.

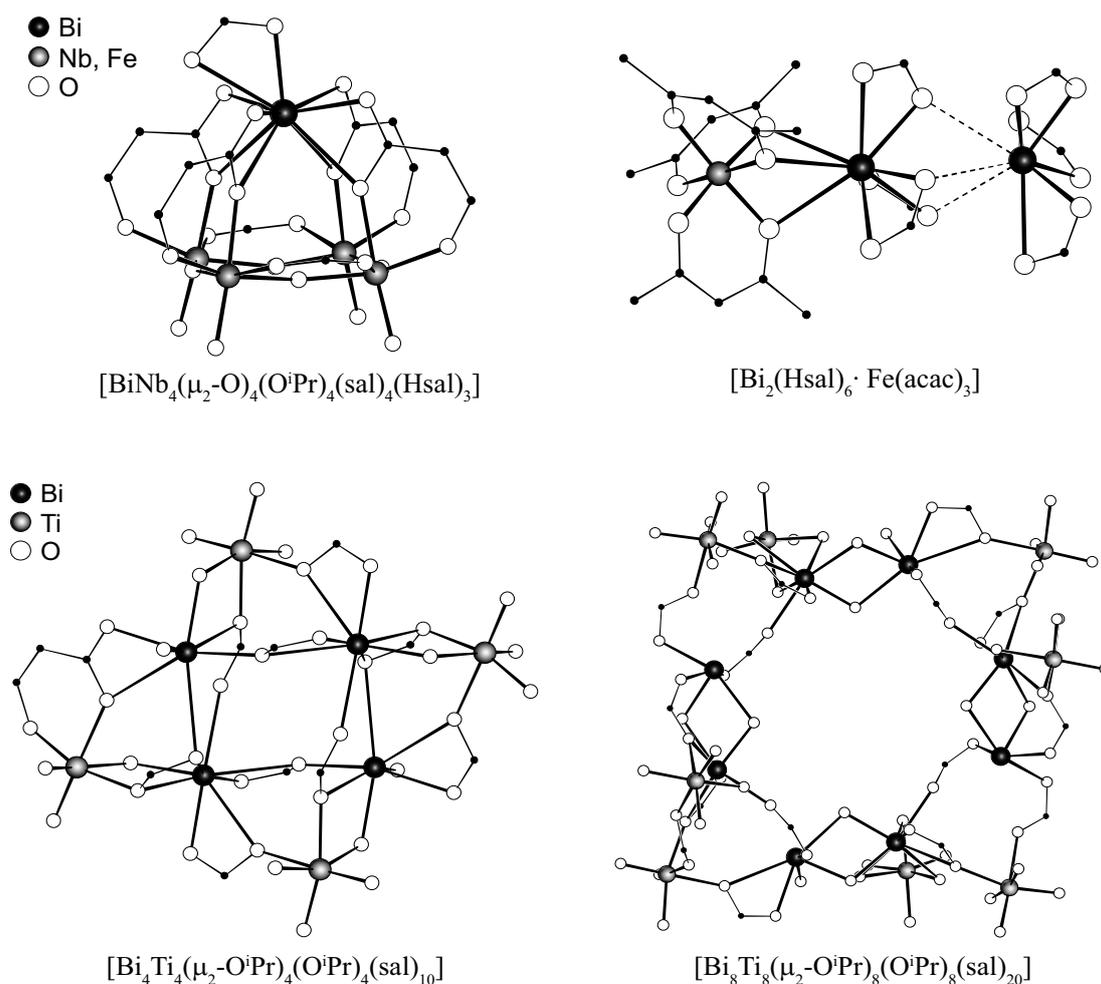


Abbildung 1.14: Strukturen einiger heterometallischer Bismut/Nebengruppenelement-Komplexe

In jüngster Zeit sind neuartige heterometallische Bismutcarboxylate $[\text{BiRh}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ und $[\text{BiRu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ von *Dikarev* et al. beschrieben worden, in denen die Metallatome nicht nur über verbrückende Sauerstoffliganden miteinander verbunden sind, sondern zusätzlich Metall–Metall-Bindungen ausgebildet werden [56,57]. Von *Frank* sind bereits 1998 die analogen „propellenartigen“ homometallischen Verbindungen $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4] \cdot \text{C}_6\text{Me}_6$ (Abbildung 1.15) vorgestellt worden. Hier richten sich die Moleküle zu einem eindimensionalen Strang durch Wechselwirkungen zwischen Bismutatomen und dem π -System des C_6Me_6 -Lösungsmittelmoleküls aus [58]. Desweiteren wurde von fluorinierten Carboxylat-Komplexen des Typs $[\text{BiM}(\text{hfac})_8]$ (M=Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn; hfac=Hexafluoroacetylacetonat) berichtet worden [59].

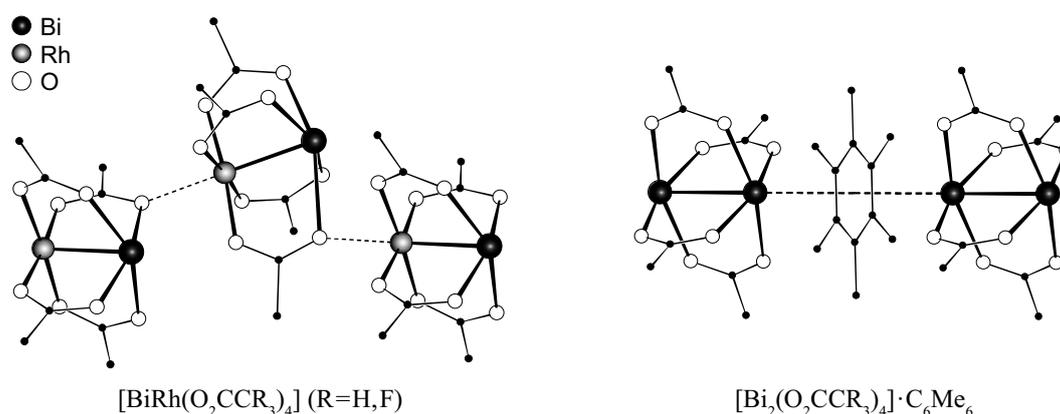


Abbildung 1.15: Molekülstrukturen von $[\text{BiRh}(\text{O}_2\text{CCR}_3)_4]$ (R=H, F) und $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$

Für die Oxidation von Propen zu Acrolein bzw. Acrylnitril nach dem SOHIO-Verfahren wird die Bismutmolybdatphase $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ als Katalysator eingesetzt. Dessen katalytische Aktivität ist seit geraumer Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen [60]. Auf der Oberfläche des Katalysators befinden sich Bi–O–Mo-Strukturelemente, die H-Atome abstrahieren oder Radikale einfangen können. Die ersten gemischten Bi–Mo-Alkoxide konnten von *Limberg* durch die Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{MoCl}_2]$ mit $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]_n$ und $[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$ dargestellt werden. Eines der Produkte ist das in Abbildung 1.16 gezeigte heterometallische $[\text{BiMo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{OEt})_4\text{Cl}]$ [61]. Vier zickzack angeordnete Metallatome sind in $[\text{Bi}_2\text{Mo}_2(\mu_2\text{-OEt})_8(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})_2]$ vorhanden [62]. In $[\text{BiMo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})_2\text{Ph}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ wird das Bismutatome verzerrt trigonal-bipyramidal durch Ph^- -Liganden und zwei $\mu_2\text{-O}$ -verbrückende Sauerstoffatomen koordiniert [63]. Die Sauerstoffatome besetzen die axialen Koordinationsstellen in einer für Ph_3BiX_2 -Strukturen üblichen Weise [64]. Zu den wenigen Bi(III)–O–Mo(VI)-Verbindungen zählt das polymer verknüpfte $[\text{BiMoO}_2(\mu_2\text{-O})(\text{o-C}_7\text{H}_7)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_n$ [63].

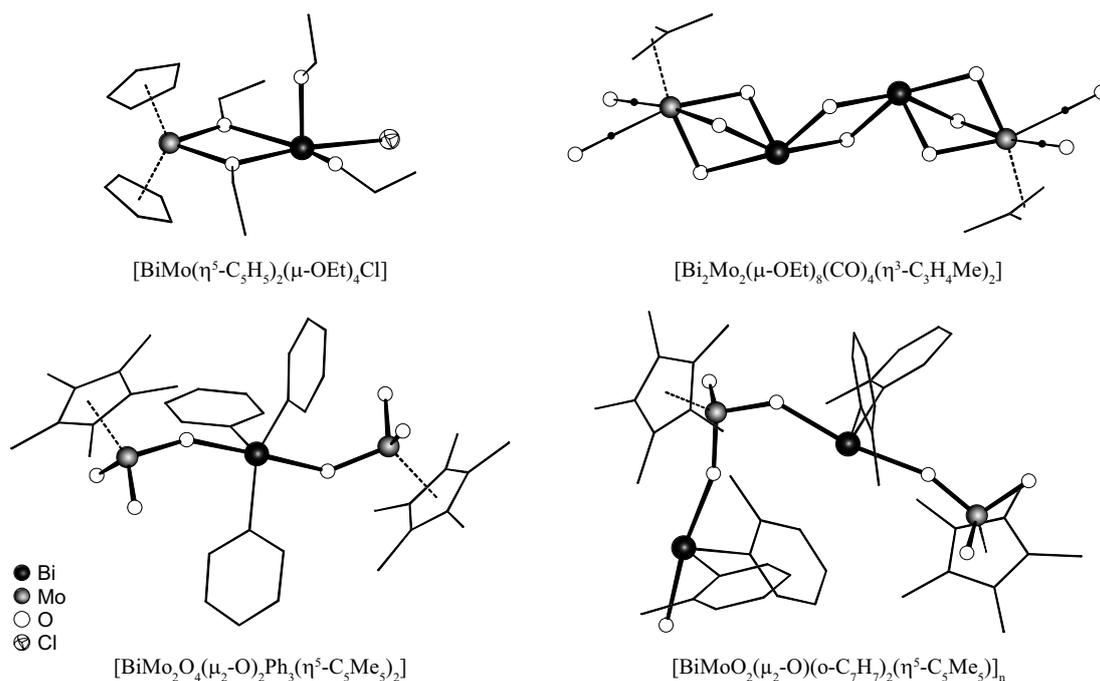


Abbildung 1.16: Molekülstrukturen heterometallischer Bi/Mo-Alkoxide

Analoge molekulare Verbindungen mit Schwefelatomen in der Brücke zwischen Bismut und Übergangsmetallen sind nur wenige bekannt. Kubanartige Verbindungen des Typs $\text{M}_2\text{Q}_2\text{E}_2\text{Cl}_2$ konnten durch die Reaktion von $[\text{M}_2\text{E}_2\text{Cl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}; \text{E}=\text{S}, \text{Se}$) mit Q(III)-Chlorid ($\text{Q}=\text{Sb}, \text{Bi}$) hergestellt werden [65]. In $[\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{Se}_2\text{Cl}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ werden schwache Bi-Cl-Wechselwirkungen beobachtet, die zur Bildung der dimeren Spezies führt. Die Reaktion von $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-SH})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3]\text{Cl}$ mit BiCl_3 liefert $[\text{BiIr}_6\text{S}_8(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_6]\text{Cl}$, in der zwei kubanartigen $[\text{Ir}_3\text{S}_4]$ -Einheiten über das Bismutatatom eckenverknüpft werden [66]. Im Kation von $[\text{BiPt}_2(\mu_3\text{-S})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{PPh}_3)_4][\text{PF}_6]$ [67] und im Anion von $(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}(\text{WS}_4)_3]$ [68] ist die Koordination um Bismut verzerrt oktaedrisch. Dementsprechend lässt sich ein geringer sterischer Effekt des einsamen Elektronenpaares ableiten.

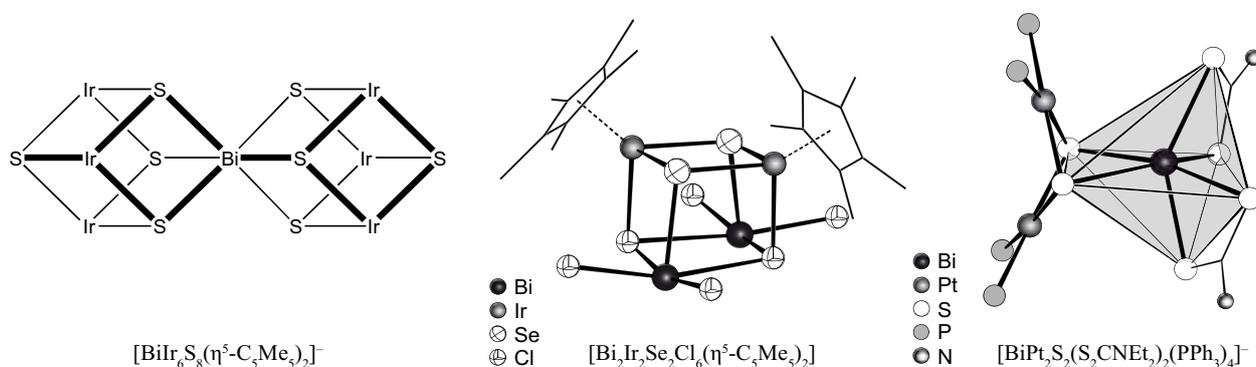


Abbildung 1.17: Schematische Darstellung des $[\text{BiIr}_6\text{S}_8(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_6]^-$ -Anions (links). Strukturen von $[\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{Se}_2\text{Cl}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ und des $[\text{BiPt}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{PPh}_3)_4]^+$ -Kations (rechts)

1.6 Wirkung des einsamen Elektronenpaares am Bismut

Ob das einsame Elektronenpaar am Bismut stereochemisch aktiv ist oder sich als inertes Elektronenpaar in einem s-Orbital aufhält wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Aufgrund der im Allgemeinen niedrigeren Energie der s-Orbitale wird es häufig diesem s-Orbital zugewiesen. Es kann aber auch zu Bindungssituationen kommen, in denen einzelne p-Orbitale energetisch abgesenkt werden und diese mit Elektronenpaaren besetzt werden.

Aus den interatomaren Abständen in den Koordinationssphären der Festkörperverbindungen $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ und $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ von *Ruck* kann ein geringer sterischer Effekt des einsamen Elektronenpaares am Bi^{3+} im Vergleich zu dem am Sb^{3+} abgeleitet werden [69]. Die Antimon- bzw. Bismutatome sind aus den geometrischen Zentren der trigonalen Prismen herausgerückt, so dass die Abstände zu drei der umliegenden Selenatome auffallend verkürzt sind. Damit im Einklang steht, dass der Effekt im Falle der Antimonverbindung deutlicher als bei der Bismutverbindung zu erkennen ist. Das einsame Elektronenpaar am Bismut sollte einen stärkeren s-Charakter besitzen.

In $[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ ist ein Bismutatome fünffach, das andere sechsfach koordiniert. Die Autoren berichten, dass beim sechsfach koordinierten Bismutatome der Bi–O-Abstand (217–257 pm) und der O–Bi–O-Winkel ($152,4\text{--}159,5^\circ$) auf eine starke Verzerrung des BiO_6 -Oktaeders hindeuten, welcher der stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares zugeschrieben wird [70].

Eine Reihe von Verbindungen des Typs $[\text{Q}(\text{S}_2\text{PR}_2)_3]$ (Q=Sb; R=Et [71]; Q=Sb, Bi; R=Ph [72]; OEt [73,74]; OⁱPr [75,76]) wurden hergestellt und miteinander verglichen [74].

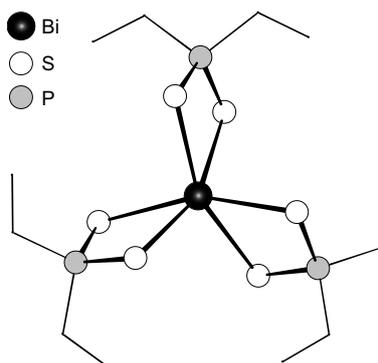


Abbildung 1.18: Molekülstruktur von $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{PEt}_3)_3]$ als Vertreter des $\text{M}(\text{S}_2\text{PR}_2)_3$ -Typs

$[\text{Sb}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3]$ bildet eine verzerrte pentagonale Pyramide aus, während für $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3]$ eine dimer Spezies beobachtet wird, in der die Bismutatome verzerrt pentagonalen-bipyramidal koordiniert sind. Eine stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares ist bei dem Bismutanalogon nicht auszumachen. Anders ist die Situation bei $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{PO}^i\text{Pr}_2)_3]$ und $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{PO}^i\text{Pr}_2)_3]$. Hier werden die Metallatome verzerrt oktaedrisch durch Schwefelatome koordiniert. Antimon und Bismut haben

jeweils sieben Elektronenpaare, sechs die für die Bindungen zu den Schwefelatomen genützt werden und ein nichtbindendes Elektronenpaar, welches in eine S_3 -Dreiecksfläche stoßen sollte. Dies hat eine Verlängerung des Q–S-Bindungsabstandes zur Folge (Sb–S: 301; Bi–S: 287,4 pm) im Vergleich zur gegenüberliegenden Seite (Sb–S: 252; Bi–S: 270 pm). Der Effekt ist in Falle des Antimons stärker ausgeprägt.

Als Modellvorstellung für sieben Elektronenpaare um ein Zentralatom, mit sechs bindenden und einem nichtbindenden, haben *Gavin* und *Bartell* für das XeF_6 -Molekül ein verzerrtes Oktaeder vorgeschlagen, in dem das einsame Elektronenpaar entweder durch eine Fläche (C_{3v} -Symmetrie) oder durch eine Kante (C_{2v} -Symmetrie) des Oktaeders herausragt [77]. Die C_{3v} -Symmetrie scheint die niedrigere Energie zu besitzen, die experimentelle Untersuchung erwies sich jedoch als schwierig, da das Molekül beweglich ist und verschiedene Konformationen durchläuft und andererseits kristallines XeF_6 nicht monomer vorkommt. In jedem der beiden gezeigten Modelle sollten die Xe–F-Bindungen in der Nähe des einsamen Elektronenpaares etwas länger und von diesem weggedrückt sein (Aufweitung der Bindungswinkel). Dies wird durch die analoge Verbindung $Xe(OTeF_5)_6$ bestätigt, dass eine C_{3v} -Symmetrie besitzt [78].

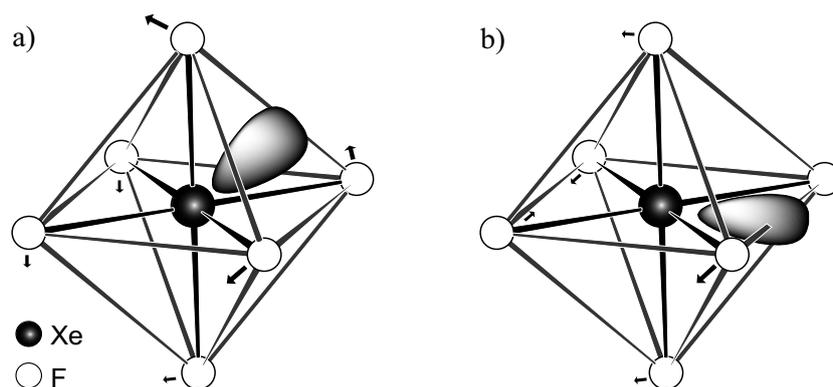


Abbildung 1.19: Schematische Darstellung der möglichen Kristallstruktur von XeF_6 : a) das einsame Elektronenpaar stößt durch eine Fläche des Oktaeders (C_3 -Symmetrie) b) oder durch eine Kante (C_2 -Symmetrie)

Eine einfache Erklärung für die Stereochemie von Molekülen mit 14 Valenzelektronen gibt es nicht. Man stellt jedoch fest, dass mehrere Strukturen vergleichbarer Stabilität existieren und kleine zusätzliche Effekte können die eine oder die andere Struktur begünstigen. Als weiteres Beispiel kann die Verbindung $TeCl_4(SC\{NMe_2\}_2)_2$ aufgeführt werden, die zunächst in Form orthorhombischer Kristalle erhalten wurde. Nach einigen Jahren wandeln sich die Kristalle in die monokline Form um [79]. Offenbar enthalten die orthorhombischen Kristalle Moleküle, in denen das einsame Elektronenpaar in ein stereochemisch inertes s-Orbital gezwungen wird, während die monokline Form ein stereochemisch aktives Elektronenpaar aufweist, das in eine Kante des $TeCl_4S_2$ -Oktaeders ragt und damit eine Bindungsverlängerung und eine Winkelaufweitung von *ca.* 90° auf 106° hervorruft.

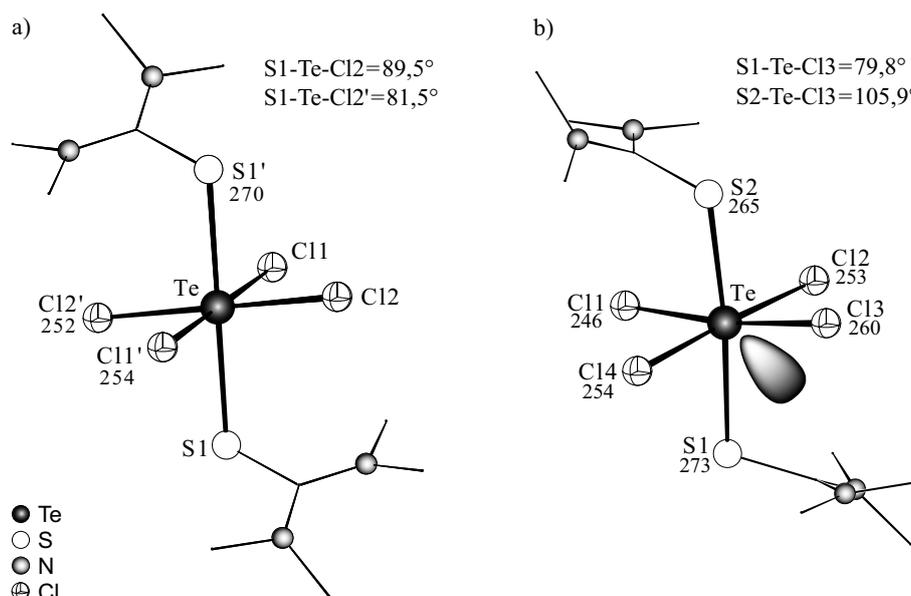


Abbildung 1.20: Molekülstruktur von $\text{TeCl}_4(\text{SC}(\text{NMe}_2)_2)_2$ in Form a) monokliner Kristalle und b) orthorhombischer Kristalle (Abstände sind in pm angegeben)

Es lässt sich festhalten, dass in Bismutverbindungen die stereochemisch schwach wirksamen Elektronenpaare nur zu geringen L–Bi–L-Winkelverzerrungen (L=Ligand) führen, die stereochemisch unwirksamen Elektronenpaare dagegen zu geringeren Bi–L-Bindungsverlängerungen [80]. Wenn Bi^{3+} auf Gitterplätzen höherer Symmetrie gezwungen wird, nimmt es eine Koordination von kugelsymmetrischer Symmetrie an, in Kristallen geringerer Symmetrie wird dagegen das einsame Elektronenpaar stereochemisch aktiv.

2 Aufgabenstellung

Der in der Einleitung dargelegte Stand der Literatur zeigt, dass erst in den letzten Jahren umfangreiche Untersuchungen zur Darstellung und Strukturbestimmung molekularer Bi/E-Verbindungen (E=Chalkogen) erfolgten (Kapitel 1.1 bis 1.3). Neben der Strukturaufklärung einiger Bismutchalkogenolate des $[\text{Bi}(\text{ER})_3]$ -Typs (E=O, S, Se; R=org. Rest), konnten zum Beispiel durch partielle Hydrolyse von Bi/O-Derivaten eine Vielzahl an Bismutoxocluster dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Der Bi–O-Kern der Bismutoxocluster kann dabei aus bis zu 50 Bismut-Atomen aufgebaut sein. Interessanterweise sind analoge molekulare Verbindungen der höheren Homologen S und Se allerdings bislang nicht bekannt.

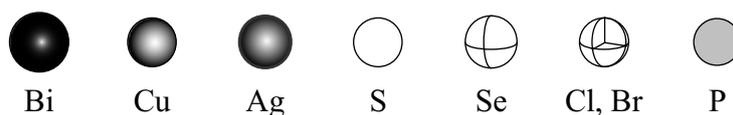
Die vorliegende Arbeit hat daher die Darstellung und strukturelle Charakterisierung neuartiger Bismut-Clusterverbindungen des Schwefels und Selens zur Aufgabe. Zunächst soll dazu die Synthese von anionischen Bismutchalkogenolat-Mehrkernkomplexen in Gegenwart geeigneter Gegenionen untersucht werden.

Desweiteren sollen durch den Einbau von Kupfer- und Silberionen in Bismutchalkogenolatverbindungen neuartige ternäre Verbindungen synthetisiert werden. Von diesen Münzmetallen ist bekannt, dass sie eine große Vielzahl an Schwefel- und Selen-verbrückten Clusterverbindungen bilden. Von Interesse sind dabei neben den Strukturen und Eigenschaften besonders auch die Ladungs- und Bindungsverhältnisse, die in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Ahlrichs* untersucht werden sollen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeines

Die in dieser Arbeit vorgestellten Abbildungen der Molekülstrukturen sowie die Packungsbilder und Polyederdarstellungen wurden mit dem Programm DIAMOND 3.1e erstellt [81]. Die Raumerfüllungsmodelle (Kalottendarstellung) wurden mit dem Programm PLATON angefertigt [82]. Zur Darstellung wurde entweder das Kugel-Stab-Modell mit relativen Größen oder das Ellipsoid-Stab-Modell verwendet. Beim Ellipsoid-Stab-Modell sind die Ellipsoide der Schweratome mit thermischen Auslenkungsellipsoiden mit 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt, während die Kohlenstoffatome des organischen Restes nur als Verbindungslinien angedeutet sind. Die Atome eines Elementes werden mit den in der hier gezeigten Legende aufgeführten Graustufen und Mustern abgebildet.



Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoff- und teilweise auch der Kohlenstoffatome verzichtet.

In Abbildungen von Metall- oder Chalkogen-Teilstrukturen sind Verbindungslinien eingezeichnet, die zur Verdeutlichung der geometrischen Verhältnisse zwischen den Atomen dienen und sind nicht als bindende Wechselwirkungen anzusehen.

Die in der Arbeit angegebenen Reaktionsgleichungen sind nicht im Sinne von stöchiometrischen Gleichungen zu verstehen, sondern als Formalismus, in dem das stöchiometrische Verhältnis der eingesetzten Edukte und die bei der Reaktion entstandenen, charakterisierten Produkte wiedergegeben sind.

3.2 Vorbemerkungen

3.2.1 Deutung der Bindungssituation in Verbindungen des Bismuts

In den Thiolaten und Halogeniden der 5. Hauptgruppe und in vielen Komplexen findet sich meist eine verzerrte oktaedrische Koordination der Metallatome. Für Bismut ist aber auch eine verzerrte pyramidale Koordination mit einem einsamen Elektronenpaar nicht ungewöhnlich. Die Verzerrung der Koordinationspolyeder reicht dabei von regulär pyramidal (bzw. oktaedrisch) bis hin zu deutlich

unterschiedliche Bi–L-Atomabstände (L=Ligandatom). In vielen Fällen findet man in *trans*-Stellung zu den primären Bindungen sehr lange, sekundäre Wechselwirkungen [83]. Zudem wird dabei angenommen, dass die Summen der Bindungsordnungen von zueinander *trans*-ständigen Bindungen in erster Näherung konstant sind. Diese Beobachtung wurde bereits in verschiedenen Modellvorstellungen gedeutet [84,85,86]. Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse kann mit einem Bindungsmodell verstanden werden, nach dem die Lewis-Acidität durch antibindende σ^* -Orbitale der primären Bindungen zustande kommt, die als Akzeptorniveaus für sekundäre Wechselwirkungen fungieren. Solche Wechselwirkungen wurden schon bei anderen Bismutverbindungen angenommen [87]. In Abbildung 3.1 ist die Wechselwirkung der drei Bi–X- σ^* -Orbitale mit den σ -Donororbitalen der Liganden gezeigt.

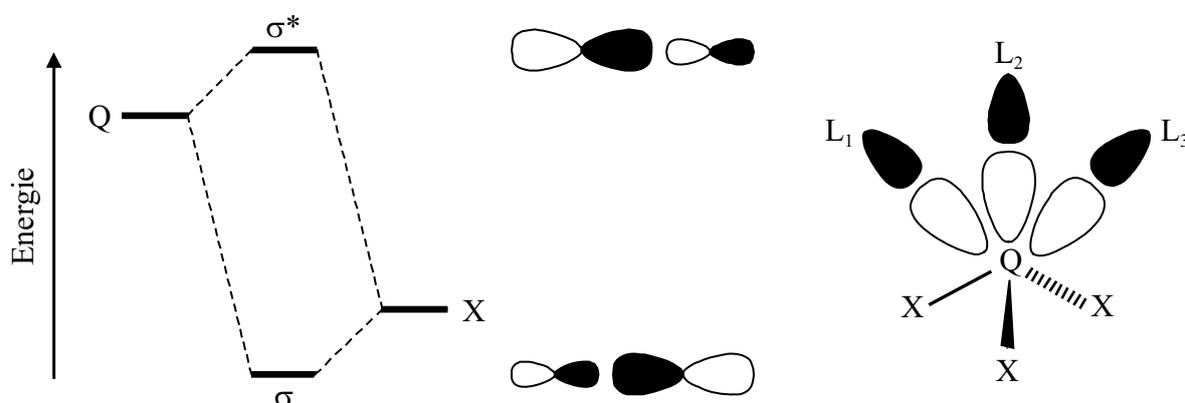


Abbildung 3.1: Bindendes und antibindendes Orbital einer Q–X- σ -Bindung (Q=As, Sb, Bi; X=Cl, Br, I). Das bindende Orbital ist am elektronegativerem Ligand lokalisiert, während das antibindende σ^* -Orbital näher am elektropositiveren Bindungspartner ist und kann bei geeigneter Energie als Akzeptorniveau für eine Bindung zu einer Lewis-Base in *trans*-Stellung zur Q–X-Bindung fungieren (links). BiX_3 mit σ^* -Orbitalen und Bindungen zu den drei Lewis-Base-Liganden (L_1 – L_3) (rechts)

Dieses Bindungsmodell liefert die Anhaltspunkte für die erhaltenen Struktur motive (trigonale Bipyramide, quadratische Pyramide oder Oktaeder) der Koordinationszahlen vier, fünf und sechs.

Desweiteren weichen die Bi–E- und Bi–X-Abstände (E=S, Se; X=Cl, Br) zum Teil erheblich von den primären Bi–E- und Bi–X-Bindungen in Bi_2E_3 und BiX_3 ab. Die Abweichungen sind vor allem auf die unterschiedliche Verbrückungsgrade der Liganden und auf die Ausbildung sekundärer Wechselwirkungen, die für die Chemie des Bismuts typisch sind, zurückzuführen. Erwartungsgemäß sind die Bindungen zu terminalen Liganden am kürzesten und nehmen mit steigendem Verbrückungsgrad zu.

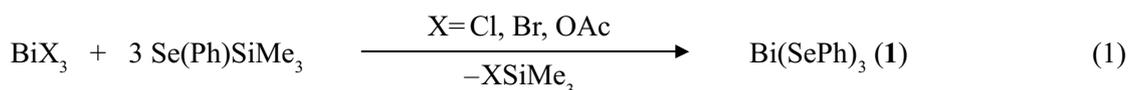
3.3 Synthese und Strukturaufklärung der Bismuttrichalkogenolate

Trotz der Vielzahl an synthetisierten Trichalkogenolatverbindungen von den Elementen der 5. Hauptgruppe sind nur wenige Kristallstrukturen dazu bekannt. Zu den wenigen strukturell charakterisierten Verbindungen gehören unter anderem $\text{Sb}(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [88], $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ [29] und $\text{Bi}(\text{S}-2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ [31]. In diesen Verbindungen sind die $\text{Q}(\text{ER})_3$ -Moleküle pyramidal gebaut. Im festen Zustand zeigen die Chalkogenverbindungen von Sb^{3+} und Bi^{3+} in ihren Strukturen pyramidale $\text{Q}(\text{ER})_3$ -Einheiten, die so gepackt sind, dass Wechselwirkungen mit den Nachbarmolekülen einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität liefern. Eine Ausnahme bilden $\text{Sb}(\text{S}-2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ [34] und $\text{Bi}(\text{S}-2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$, welche vermutlich aufgrund der sperrigen Substituenten am Phenylthiolatoliganden, als Monomer im Festkörper vorliegen. Die in der Diplomarbeit dargestellten Trithiolatverbindungen des Bismut $\text{Bi}(\text{SR})_3$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) zeigen ebenfalls einen pyramidalen Aufbau, wobei neben den intramolekularen Wechselwirkungen auch intermolekulare Wechselwirkungen zu den Nachbarmolekülen beobachtet werden können [89].

Diskussion von Verbindung 1

3.3.1 Molekülstruktur von $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ (1)

Die zu $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ analoge Selenolatverbindung $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ (**1**) konnte durch die Umsetzung von BiX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , OAc) mit drei Äquivalenten $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ in Diethylether gemäß Gleichung (1) erhalten werden.



Dabei entstehen rote Kristalle der Zusammensetzung $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ (**1**), die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit und insgesamt acht Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Die Koordinationsgeometrie von **1** entspricht der einer trigonalen Pyramide, in der die Selenatome der Phenylselenolatoliganden und das Bismutatom die Eckpositionen besetzen (Abbildung 3.2). Die Bi–Se-Abstände in den trigonalen Pyramiden (266,5(1)–271,6(6) pm) sind vergleichbar mit den Bi–Se-Abständen der einzigen bis jetzt mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Bismutselenolat-Verbindung ($[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anion [36]) und sind außerdem annähernd gleich der Summe der Kovalenzradien (Bi–Se=267 pm) [90]. Die Se–Bi–Se-Bindungswinkel zeigen Werte zwischen $82,76(3)^\circ$ und $101,27(3)^\circ$. In Abbildung 3.2 ist exemplarisch die Molekülstruktur in einem Molekül der asymmetrischen Einheit von **1** gezeigt. In Tabelle 3.1 sind die intramolekularen Abstände und Bindungswinkel von **1** aufgeführt.

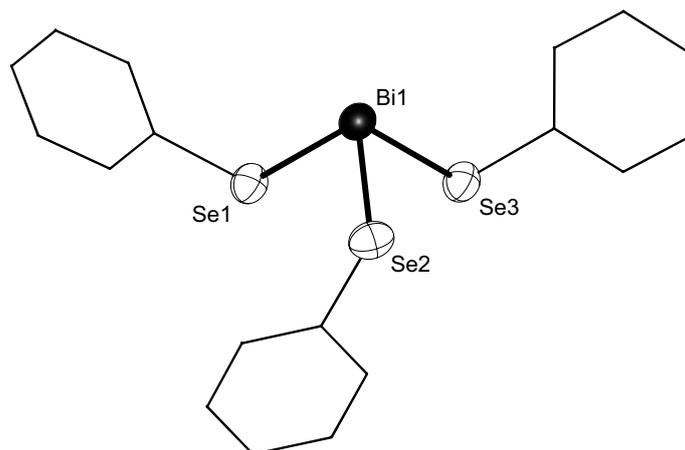


Abbildung 3.2: Molekülstruktur eines Moleküls der asymmetrischen Einheit von **1** im Kristall (50%-Ellipsoide)

Tabelle 3.1: Intramolekulare Abstände /pm und Winkel /° in **1** im Kristall

Intramolekulare Abstände /pm					
Bi1– Se1	270,4(1)	Bi2– Se4	271,6(6)		
Se2	270,9(5)	Se5	270,3(1)		
Se3	268,5(1)	Se6	266,5(1)		
Winkel /°					
Se3–Bi1–Se1	100,66(3)	Se6–Bi2–Se5	101,27(3)		
Se3–Bi1–Se2	82,76(3)	Se6–Bi2–Se4	83,74(3)		
Se1–Bi1–Se2	96,16(3)	Se5–Bi2–Se4	97,56(3)		

Neben den drei intramolekularen Bi–Se-Bindungen sind längere Bi–Se-Abstände (346,6(1) bis 357,2(1) pm) vorhanden, die deutlich kürzer sind als die *van-der-Waals*-Radien der beteiligten Atome (Bi–Se=440 pm). In der Literatur sind für solche sekundären Bi–S-Wechselwirkungen Werte in einem Bereich von *ca.* 300 bis 360 pm angegeben [91,92]. Unter Berücksichtigung dieser schwachen Bi–Se-Wechselwirkungen, ergibt sich für die Bismutatome eine stark verzerrte, oktaedrische (3+3)-Koordinationsumgebung, wobei die Oktaeder im Kristall über Flächen zu einem eindimensionalen Strang verknüpft sind (Abbildung 3.3). Intermolekulare Bi–Se-Wechselwirkungen zwischen $\text{Bi}(\text{SeR})_3$ Molekülen wurden mit vergleichbaren Abständen auch bei dem leichteren Homologen des Selen, dem Schwefel, z. B. in den Verbindungen $\text{Bi}(\text{SPh})_3$, $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [89] und $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ [29] beobachtet. Bei der von *Norman* et al. synthetisierten Verbindung $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$, handelt es sich um ein Dimer, bei dem das Bismutatom drei kovalente Bi–S-Bindungen (253,2(2)–258,4(2) pm) und eine längere intermolekulare Bi–S-Wechselwirkung von 332,3(2) pm ausbildet. In **1** geht das Selenatom Se2 des Bismutatoms Bi1 hingegen eine intramolekulare Wechselwirkung mit einem Abstand von 350,3(0) pm zum Bismutatoms Bi1' ein. Die beiden anderen intramolekularen Wechselwirkungen erfolgen durch die Selenatome Se1' und Se3' des Bi1', welche einen Abstand von 357,1(1) pm und 347,8(1) pm zu Bi1 aufweisen. Wie aus Abbildung 3.3 hervorgeht, ist dieser eindimensionale polymere Strang entlang der kristallographischen *b*-Achse ausgerichtet. In Tabelle 3.2 sind die entsprechenden intermolekularen Abstände angegeben.

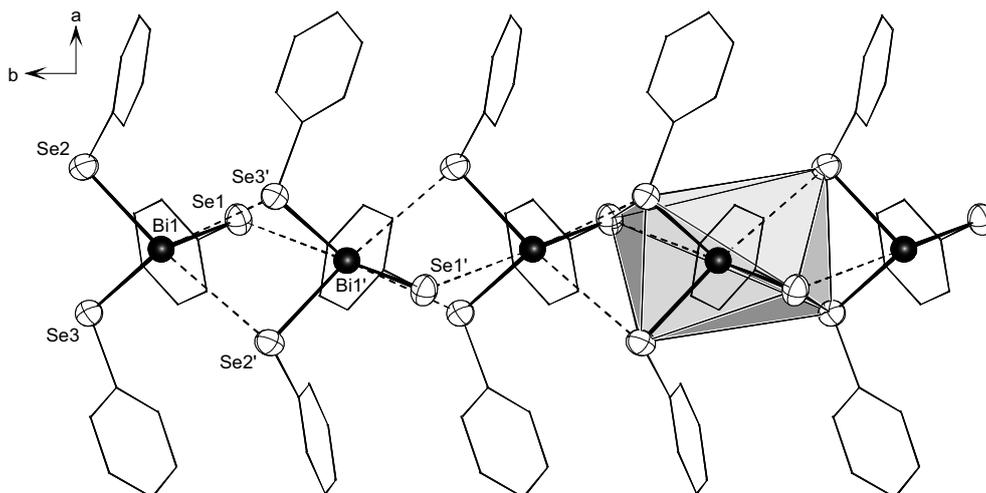


Abbildung 3.3: Ausschnitt eines eindimensionalen Stranges von $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ -Molekülen im Kristall entlang der kristallographischen b -Achse (50%-Ellipsoide). Die intramolekularen Bi–Se-Bindungen sind mit durchgezogenen, und die schwachen intermolekularen Bi–Se-Wechselwirkungen mit gestrichelten Linien gezeichnet

Tabelle 3.2: Intermolekulare Abstände /pm von **1** im Kristall

Intermolekulare Abstände /pm					
Bi1–	Se1'	357,1(1)	Bi2–	Se4'	345,8(0)
	Se2'	350,3(0)		Se5'	358,7(1)
	Se3'	347,8(1)		Se6'	358,8(1)

Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass der Mittelwert über alle Bi–Se–Abstände (312 pm) nur geringfügig größer ist als die Summe der Ionenradien (294 pm) [93].

Das einsame Elektronenpaar am Bismutatatom hat aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen 6s- und 6p-Orbitalen einen ausgeprägten s-Charakter. Die Einbeziehung der intermolekularen Wechselwirkungen führt in **1** zu einer Erhöhung der Koordinationszahl am Bismut von drei auf sechs. Die Verzerrung der entstehenden Koordinationspolyeder kann dann als Einfluss des freien Elektronenpaares betrachtet werden. In diesem Zusammenhang haben *Liebau* und *Wang* kürzlich beobachtet, dass die Verzerrung der Koordinationspolyeder von schweren Hauptgruppenelementen mit Abweichungen in den berechneten Valenzbindungssummen (*bond valence sum*, BVS) korreliert [94]. Die empirische Bestimmung der Valenzbindungssummen geht davon aus, dass sich die Bindungsordnungen s an einem Atom zu dessen Oxidationszahl aufsummieren:

$$(\text{BVS})_i = \sum_j s_i$$

Als Beziehung zwischen Bindungsordnung s und Bindungslänge D_{ij} hat sich die Berechnung der Bindungsordnung s aus der experimentell beobachteten Bindungslänge D_{ij} und der Länge einer entsprechenden Einfachbindung bewährt (*Pauling* 1947) [95]. Die von *Brown* und *Altermatt* modifi-

ziert Form (Gleichung (2)) beinhaltet den empirischen Parameter b [96]. Sie schlugen vor, an der empirischen Konstante festzuhalten ($b=37$ pm) und nur den Bindungswalenzparameter r_0 zu verfeinern (r_0 entspricht der Länge einer Bindung, wenn die Bindungsordnung 1 ist).

$$s_{ij} = \exp \left[\frac{(r_0 - D_{ij})}{b} \right] \quad (2)$$

Mit dieser Bindungslängen-Bindungsordnungen-Funktion (Gleichung (2)) lässt sich die Abnahme der Bindungsordnung s_{ij} mit zunehmender Bindungslänge beschreiben. *Brese* und *O'Keefee* folgten dem Vorschlag von *Brown* ($b=37$ pm) und ermittelten aus ca. 1000 Kristallstrukturen den Bindungswalenzparameter r_0 [97]. Im Anhang sind in Tabelle 7.1 die Werte von r_0 für die Berechnung der Bindungsordnung s angegeben.

Nach Gleichung (2) lässt sich für die sechsfach koordinierten Bismutatome in $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ eine Valenzbindungssumme von 3,32 abschätzen, die deutlich von dem erwarteten Wert von 3 abweicht (D_{ij} : experimentell bestimmte Bindungslängen zwischen Zentralatom i und Liganden j ; $r_0(\text{Bi}-\text{Se})=270$ pm, $b=37$ pm). In Abbildung 3.4 sind die Bi–Se-Abstände einer oktaedrischen (3+3)-Koordination einer herausgegriffenen $\text{Bi}(\text{SePh})_6$ -Einheit von **1** zusammen mit der nach Gleichung (2) abgeschätzten Bindungsordnung angegeben.

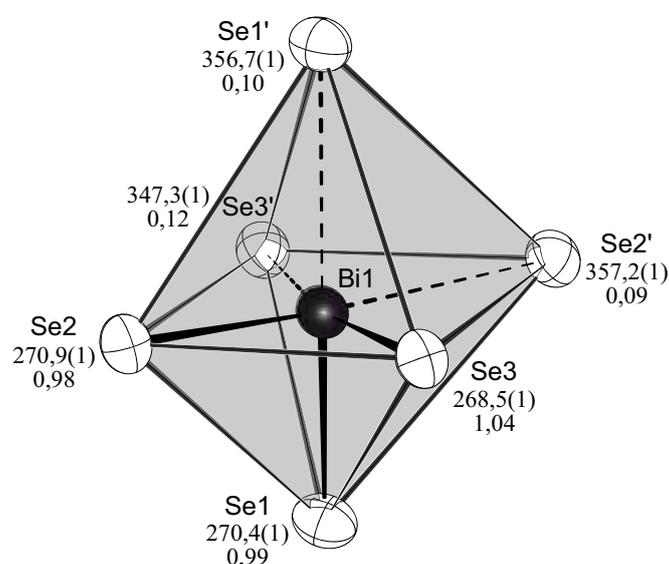


Abbildung 3.4: Koordinationspolyeder eines $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ -Moleküls von **1** (50%-Ellipsoide). Mit den Bi–Se-Abständen sind die nach Gleichung (2) abgeschätzten Bindungsordnungen angegeben

Im Gegensatz zu **1** kristallisiert $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Der Vergleich beider Verbindungen zeigt, dass die Moleküle in den asymmetrischen Einheiten sich dabei für $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ und **1** hauptsächlich in der Anordnung der Phenylringe unterscheiden, während die Bi–E-Bindungsabstände und E–Bi–E-Bindungswinkel (E=S, Se) nur geringfügig voneinander abweichen. Aufgrund der unterschiedli-

chen Symmetrie in den Kristallen kommt es dabei in $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ zur Ausbildung von drei und in **1** zur Bildung von zwei kristallographisch unterschiedlichen eindimensionalen Strängen.

Im homöotypen Bismutthiolat $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, das in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ kristallisiert, sind neben den intramolekularen Abständen auch intermolekulare Bi-S-Wechselwirkungen vorhanden, die ebenfalls zu einer 1-dimensionalen Anordnung der Moleküle im Kristall führen. Diese unterscheiden sich allerdings von denen in $\text{Bi}(\text{EPh})_3$ ($\text{E}=\text{S, Se}$) gefundenen. Die Schwefelatome bilden einen Strang über verknüpfte parallele Dreiecksflächen aus trigonalen Prismen, in denen die Bismutatome entlang a um 66 pm aus den zentralen Positionen verschoben sind (Abbildung 3.5a). Auffällig dabei ist die ekliptische und parallele Anordnung der aromatischen Reste entlang der a -Achse (Abbildung 3.5b). In **1** und $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ verlaufen die Stränge der pyramidalen $\text{Bi}(\text{EPh})_3$ -Moleküle ($\text{E}=\text{S, Se}$) dagegen entlang der 2_1 -Schraubenachse (Abbildung 3.5c). Die E_3 -Flächen ($\text{E}=\text{S, Se}$) zeigen dabei jeweils in jedem nächsten Molekül um 180° gedreht vom Zentrum des Stranges, welches durch die Bismutatome gebildet wird, schräg nach außen.

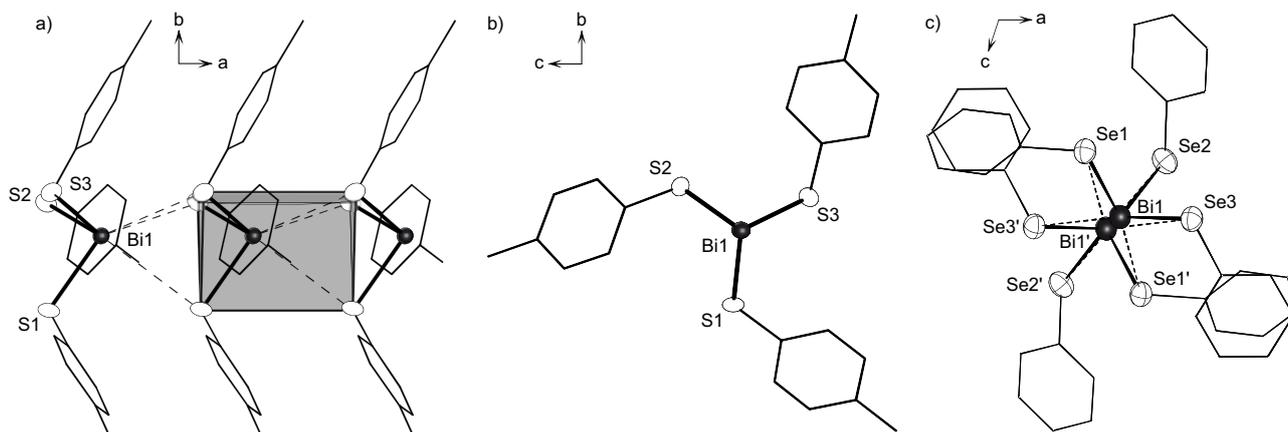


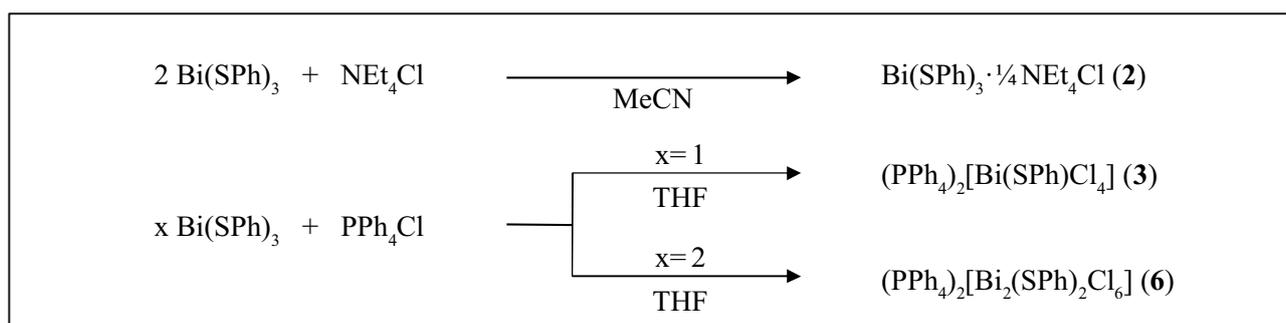
Abbildung 3.5: a) Ausschnitt von $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ -Molekülen im Kristall. b) Projektion von $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ -Molekülen entlang der kristallographischen a -Achse und c) $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ -Moleküle entlang der kristallographischen b -Achse (50%-Ellipsoide)

Die Darstellung der analogen Bismuttelluratverbindung $\text{Bi}(\text{TePh})_3$ ausgehend von BiX_3 und einem monosilylierten Tellurderivate gelang nicht. Im Einklang mit anderen Untersuchungen durch *Bochmann et al.* bildet sich Bi_2Te_3 , das als dunkelroter Niederschlag anfällt [34].

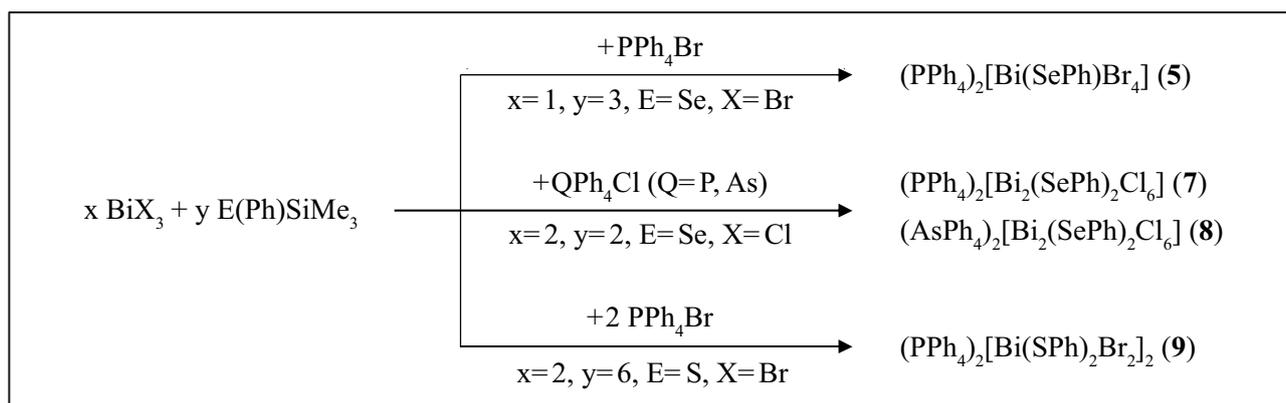
3.4 Synthese und Strukturaufklärung anionischer Halogenchalkogenobismutate

Diskussion der Verbindungen 2 bis 9

Lösungen von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder THF reagieren mit Salzen der 5. Hauptgruppe (NEt_4Cl , PPh_4X ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br) unter Farbänderung von gelb nach rot und damit zur Bildung anionischer Halogenchalkogenobismutate. Wie in Schema 3.1 ersichtlich wird, liefert die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ mit dem Ammoniumsalz NEt_4Cl in einem Verhältnis von 2:1 die tetramere Bismutverbindung $\text{Bi}(\text{SPh})_3 \cdot \frac{1}{4}\text{NEt}_4$ (**2**). Im Gegensatz dazu erhält man bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ mit dem Phosphoniumsalz PPh_4Cl die dinukleare Bismutverbindung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SPh})_2\text{Cl}_6]$ (**6**). Die Umsetzung derselben Reaktanden in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 ergibt die ionische Verbindung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (**3**). Das gleiche $[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]^{2-}$ -Anion ist auch durch die Reaktion von BiCl_3 und P^nPr_3 mit $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ als $(\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (**4**) darstellbar. Hier kristallisiert als Gegenion in der Kristallstruktur das bei der Reaktion gebildete $\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3^+$ -Kation (**4a**) aus. Die zu **3** isostrukturelle Verbindung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SePh})\text{Br}_4]$ (**5**) kann bei der Reaktion von BiBr_3 mit PPh_4Br und $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ erhalten werden. Diese weitere Möglichkeit zur Darstellung anionischer Halogenchalkogenobismutate, die aus der Umsetzung eines Bismut(III)-Salzes BiX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br) mit einem monosilylierten Phenylchalkogenan $\text{E}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ ($\text{E}=\text{S}$, Se) und einem geeigneten Liganden hervorgehen, ist in Schema 3.2 aufgezeigt. Die zusätzlichen Gegenionen spielen eine entscheidende Rolle für die Kristallisation der synthetisierten Komplexe. In dem nächsten Abschnitt wird auf die detaillierte Beschreibung solcher Halogenchalkogenobismutate eingegangen.



Schema 3.1: Übersicht über die Umsetzungen von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ mit einem Ammonium- bzw. Phosphoniumsalz



Schema 3.2: Übersicht über die Umsetzungen eines Bismut(III)-Salzes mit monosilylierten Chalkogenanen in Anwesenheit von Phosphonium- bzw. Arsoniums Salzen

3.4.1 Molekülstruktur von $\text{Bi}(\text{SPh})_3 \cdot \frac{1}{4} \text{NEt}_4\text{Cl}$ (**2**)

Bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ mit NEt_4Cl im Verhältnis 2:1 entstehen gelbe Kristalle der Zusammensetzung $\text{Bi}(\text{SPh})_3 \cdot \frac{1}{4} \text{NEt}_4\text{Cl}$ (**2**) (Gleichung (3)). Alternativ kann Verbindung **2** ausgehend von $\text{Bi}(\text{OAc})_3$, NEt_4Cl und $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ in MeCN hergestellt werden (Gleichung (4)).



2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die zweizählige Drehachse verläuft durch das Cl1-Atom und das N-Atom des Tetraethylammoniumkations. In Abbildung 3.6 ist die Molekülstruktur des Anions gezeigt. Dabei wird das Chloridatom Cl1 von vier $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ Molekülen umgeben und bildet das tetramere Anion in **2**. Neben den bindenden Bi–S-Abständen von 255,8(1) bis 258,8(3) pm sind längere Bi–Cl-Abstände (Bi1–Cl1: 317,4(1) pm, Bi2–Cl1: 316,6(1) pm) vorhanden. Diese sind wesentlich länger, als man für kovalente Bindungen erwartet (Summe der kovalenten Radien=253 pm), andererseits aber auch deutlich kürzer als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (409 pm). Die in der Literatur angegebenen Bi–Cl-Bindungslängen reichen von 245 pm in BiCl_3 [98] bis 312 pm im $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Anion für eine Bi– μ_3 -Cl-Bindung [99]. Letztere scheint jedoch für eine kovalente Bindung zu lang zu sein und sollte daher eher als rein ionische Bi–Cl-Wechselwirkung angesehen werden. Die Werte für die Ionenradien betragen nach *Shannon* für Bi^{3+} 103 und Cl^- 181 pm [93]. Der Abstand zwischen dem N1- und Cl1-Atom beträgt 483,4(1) pm und ist damit länger als der N-Cl-Abstand in der ionischen Verbindung NEt_4Cl . In Abbildung 3.6 ist die Struktur (a) und die Kristallpackung der Kationen und Anionen (b) von **2** gezeigt. Die Bi–Cl-Abstände sind gestrichelt eingezeichnet.

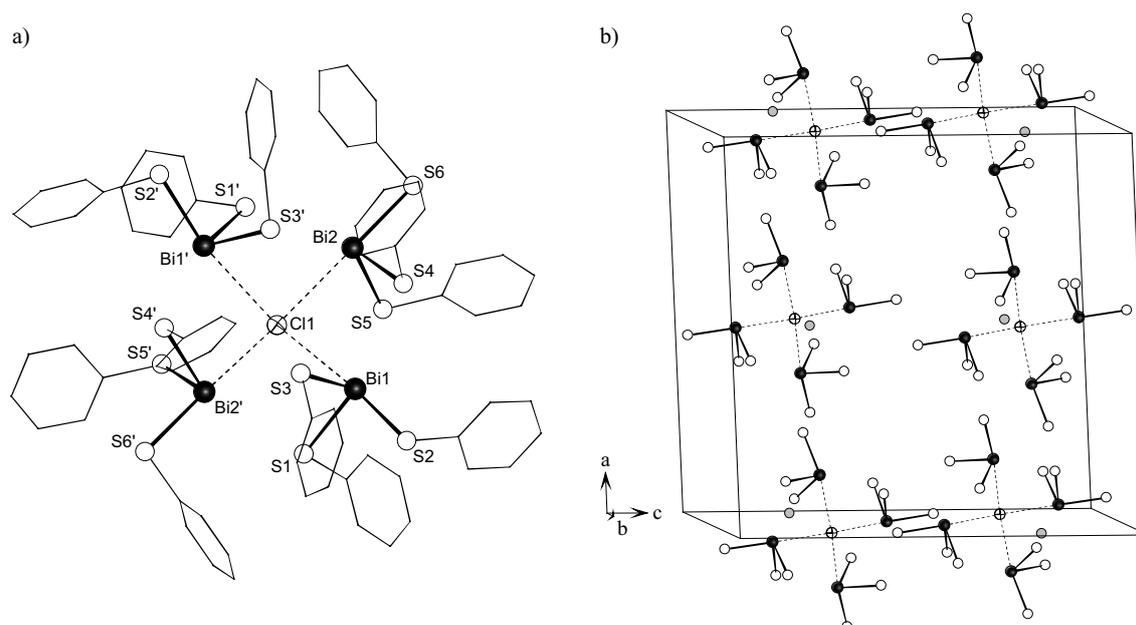


Abbildung 3.6: a) Molekülstruktur der tetrameren Spezies im Kristall. b) Kristallstruktur von **2** (ohne C- und H-Atome). Die Bi–Cl-Abstände sind gestrichelt eingezeichnet
Symmetrieoperation: $1-x, y, 0,5-z$

Tabelle 3.3: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° von **2** im Kristall

Intermolekulare Abstände /pm			
Bi1– S1	257,8(3)	Bi2– S4	256,6(1)
S2	256,3(3)	S5	258,8(3)
S3	255,8(1)	S6	257,4(2)
Cl1	317,4(1)	Cl1	316,6(1)
Längere intermolekulare Abstände /pm			
Bi1– S4	341,9(1)	Bi2– S1'	357,4(1)
		S3'	337,3(1)
Winkel /°			
S–Bi1–S	88,29(4)–98,00(7)	Bi–Cl–Bi _{cis}	86,79(8)–87,47(8)
S–Bi1–Cl _{cis}	77,27(1)–93,62(7)	Bi–Cl–Bi _{trans}	148,46(1)–158,75(6)
S–Bi1–Cl _{trans}	166,81(5)–172,53(1)		

Wie aus Abbildung 3.6a ersichtlich, wird ein Bismutatatom von drei Schwefelatomen der Phenylthiolatliganden gebunden, so dass die Atome jeweils die Ecke einer trigonalen Pyramide besetzen, ähnlich wie in $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ [89]. Vier dieser $[\text{BiS}_3]$ -Pyramiden ordnen sich annähernd rechtwinklig ($\text{Bi–Cl–Bi}_{\text{cis}}$: $86,79(8)–87,47(8)^\circ$) um das in der Mitte befindliche Chloratom Cl1 an. Das Chloridatom liegt um *ca.* 72 pm unterhalb der Ebene. Der Vergleich einer $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ -Einheit in **2** mit der Struktur in $\text{Bi}(\text{SPh})_3$, zeigt, dass die Bi–S-Abstände und S–Bi–S-Winkel ($\text{Bi}(\text{SPh})_3$: Bi–S: 253,0(4)–261,0(4) pm; S–Bi–S: 83,20(1)–100,42(1)°; **2**: Bi–S: 255,8(1)–258,8(3) pm; S–Bi–S: 88,29(4)–98,00(7)°) nur geringfügig voneinander abweichen. Lediglich die Anordnung der Phenylringe ist unterschiedlich, dafür sind vermutlich Packungseffekte im Kristall verantwortlich.

Ein ähnliches Strukturmotiv wird in $\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}_2 \cdot 1/4\text{HCl}$ beobachtet. In der von *Briand* et al. publizierten Verbindung $(\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}_2)$, lagern sich vier $\text{Bi}(\text{SR})\text{Cl}_2$ Moleküle ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$) um ein Chloridion der Salzsäure an und bilden somit im Kristall das tetramere Anion [100]. Der Bi–Cl-Abstand zum μ_4 -verbrückenden Chloridion beträgt 310,9(1) pm und ist damit um *ca.* 6 pm kürzer als im Anion von **2**.

Unter Berücksichtigung, dass die Bi–Cl-Abstände als schwache kovalente Bindung angesehen werden und neben den primären Bi–S-Abständen (kovalente Bi–S-Bindungen) auch längere Bi–S-Abstände diskutiert werden, ergibt sich folgende alternative Strukturbeschreibung von **2** als $(\text{NEt}_4)[\text{Bi}_4(\text{SPh})_{12}\text{Cl}]$. Die Bindungen zwischen Bi1 und S4 bzw. Bi2 und S1', S3' können nach *Alcock* als „sekundäre“ Bindungen bezeichnet werden [83]. Solche Bindungen sind nur im Festkörper existent und bewirken zum einen den Zusammenhalt des Adduktes im Kristall. Diese längeren Bi–S-Abstände mit Werten von 337,3(1) bis 357,4(1) pm sind im Bereich solcher sekundären Bindungen, die bereits bei $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ und $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ beobachtet worden sind. Damit sind Bi1 und Bi1' verzerrt trigonal-bipyramidal von vier Phenylthiolato- (255,8(1)–341,9(1) pm) und einem Chloroliganden gebunden, während Bi2 und Bi2' von fünf Phenylthiolato- (256,6(1)–357,4(1) pm) und einem Chloroligand oktaedrisch verzerrte umgeben sind. In Abbildung 3.7 sind neben den sekundären Bindungen (gestrichelte Linien) die verzerrte Pyramide um Bi1' und das verzerrte Oktaeder um Bi2' hervorgehoben. Die vier Bismutatome nehmen, mit einem Bi–Bi-Abstand von 435,6(1) bis 438,3(1) pm, eine annähernd quadratische Anordnung an.

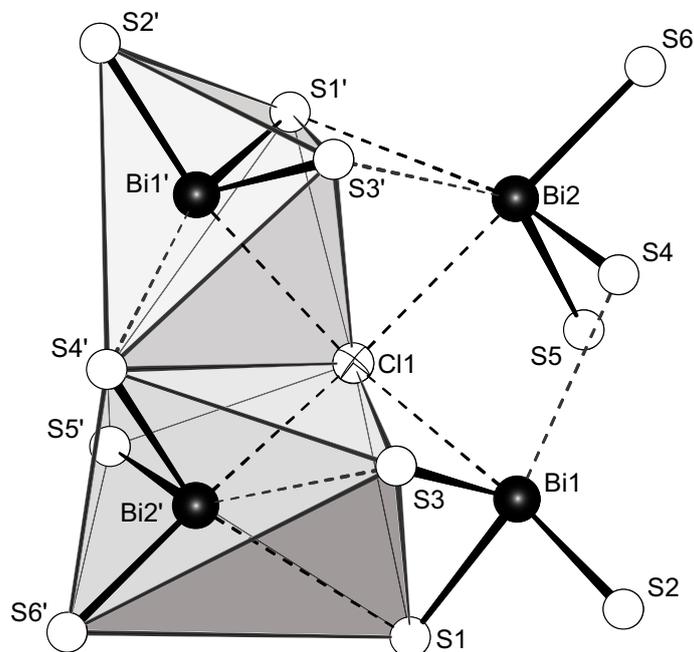


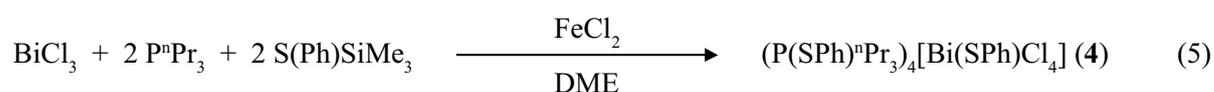
Abbildung 3.7: Polyederdarstellung der verzerrten trigonalen-bipyramidalen und oktaedrischen Anordnung

3.4.2 Molekülstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (**3**), $(\text{P}^n\text{SPh})_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (**4**) und $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SePh})\text{Br}_4]$ (**5**)

Das Reaktionsverhalten von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ mit einem sterisch anspruchsvolleren Salz der 5. Hauptgruppe wie z. B. PPh_4Cl zeigt, dass $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ sich teilweise zersetzt und daraus ein $[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]^{2-}$ -Anion entsteht.

Die ionische Verbindung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (**3**), die durch die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ mit PPh_4Cl im Verhältnis 1:1 erhalten werden kann, kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 3.6). In **3** wird das Bismutatatom leicht verzerrt tetragonal-pyramidal von vier Chloratomen in der Basis und einem Schwefelatom des Phenylthiolatoliganden in der apikalen Position der Pyramide umgeben. Mit 250,4(2) pm für die Bi–S-Bindungslänge und mit Werten zwischen 263,7(2) bis 278,5(2) pm für die Bi–Cl-Bindungslängen liegen die Bi–S- (250–310 pm) und Bi–Cl-Abstände (245–312 pm) im üblichen Bereich, wie er bei $[\text{Bi}(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Me})_3]$ [101], $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$ [29], $[\text{BiCl}_3]$ [98], $[\text{BiCl}_4]^-$ [102], $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ [103], $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ [104] und $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ [99] gefunden wurde. Der Ladungsausgleich in **3** erfolgt durch zwei PPh_4^+ -Kationen.

Die Verbindung $(\text{P}^n\text{SPh})_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (**4**), dessen $[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]^{2-}$ -Anion zu dem Anion in **3** isostrukturell ist, kann durch die Umsetzung von BiCl_3 mit P^nPr_3 und $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ in Gegenwart von FeCl_2 dargestellt werden (Gleichung (5)).



Die Verbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. In Abbildung 3.8 ist das $[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]^{2-}$ -Dianion von **3** repräsentativ für die Verbindungen **3** und **4** abgebildet.

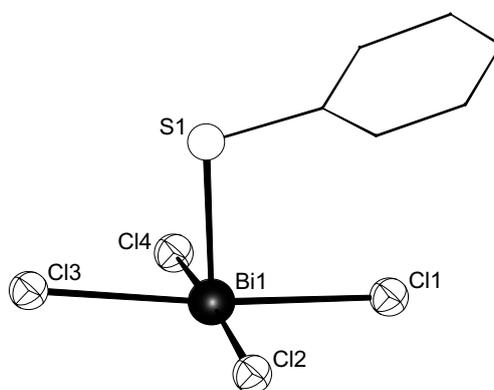


Abbildung 3.8: Molekülstruktur des $[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]^{2-}$ -Anions von **3** im Kristall

Als Gegenion zum $[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]^{2-}$ -Dianion in **4** kristallisieren zwei $\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3^+$ -Kationen, die bei der Reaktion entstehen. Das eingesetzte Phosphan P^nPr_3 wird zum fünfwertigen Phosphonium-Kation oxidiert, wobei die vierte Valenz durch einen SPh^- -Liganden abgesättigt wird. Als Oxidationsmittel dient vermutlich BiCl_3 , welches teilweise zum elementaren Bismut reduziert wird und als grauer Niederschlag bei der Reaktion anfällt. Im Dianion **4b** ist jedoch die Basisfläche der tetragonal-pyramidalen Anordnung der Chloroliganden um das Bismutatatom stärker verzerrt als in **3b**. Die *cis* zueinander angeordneten Chloroliganden in der Basis der Pyramide sind mit $163,72(8)^\circ$ ($\text{Cl1}-\text{Bi1}-\text{Cl3}$) und $172,91(6)^\circ$ ($\text{Cl4}-\text{Bi1}-\text{Cl2}$) gegenüber **3b** ($\text{Cl1}-\text{Bi1}-\text{Cl3}$: $173,60(5)^\circ$ und $\text{Cl4}-\text{Bi1}-\text{Cl2}$: $174,43(5)^\circ$) und dem Idealwert einer quadratischen Pyramide von 180° stärker gestaucht. Die $\text{Bi}-\text{S}$ - und $\text{Bi}-\text{Cl}$ -Bindungslängen sind mit $253,9(2)$ pm und $263,3(2)$ bis $272,6(2)$ pm annähernd gleich denen im Anion von **3**. In Tabelle 3.4 sind die Bindungsabstände und -winkel von **3** und **4** vergleichend nebeneinander angegeben.

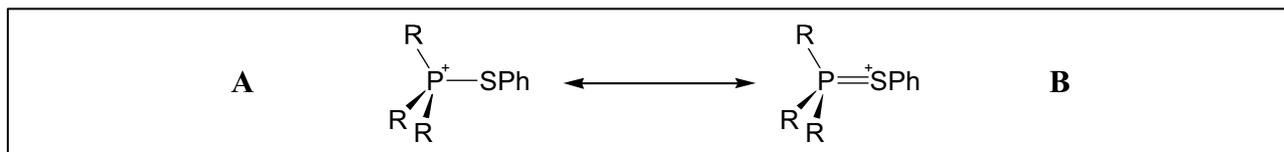
Tabelle 3.4: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° von **3** und **4** im Kristall

Abstände /pm		
	3	4
Bi1– S1	251,4(2)	253,9(2)
Cl1	270,9(5)	263,3(2)
Cl2	278,5(2)	272,6(2)
Cl3	271,3(2)	272,3(2)
Cl4	263,7(2)	268,0(2)
P– S		207,1(2)/207,9(3)
Winkel /pm		
S–Bi1–Cl	80,71(7)–94,97(6)	79,36(7)–97,44(8)
Cl–Bi1–Cl _{cis}	88,29(7)–92,69(6)	87,26(7)–92,99(8)
Cl–Bi1–Cl _{trans}	173,60(5)–174,43(5)	163,72(8)–172,91(6)

Im $\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3^+$ -Kation wird das Phosphoratom verzerrt tetraedrisch von drei ^nPr -Liganden ($\text{C}-\text{P}-\text{C}$: $108,7(3)$ – $111,1(4)^\circ$) und einem Phenylthiolatoliganden ($\text{C}-\text{P}-\text{S}$: $98,8(3)$ – $113,2(3)^\circ$) gebunden. Im Einklang mit der beobachteten $\text{P}=\text{S}$ -Doppelbindung in Ph_3PS [105] und der $\text{P}-\text{S}$ -Einfachbindung des $\text{P}(\text{SPh})\text{Ph}_3^+$ -Kations in $(\text{P}(\text{SPh})\text{Ph}_3)\text{ClO}_4$ [106] liegt der $\text{P}-\text{S}$ -Abstand des $\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3^+$ -Kations im Resonanzfall bei Typ A. Die entsprechenden Bindungslängen sind in Tabelle 3.5 aufgeführt, Schema 3.3 zeigt die vorgeschlagene Resonanzstruktur eines $\text{P}(\text{SPh})\text{R}_3^+$ -Kations [106].

Tabelle 3.5: Bindungslängen /pm einiger $\text{P}(\text{SPh})\text{R}_3$ Moleküle

Verbindung	P–S	P=S	Literatur
Ph_3PS		195,0(3)	[105]
$\text{P}(\text{SPh})\text{Ph}_3\text{ClO}_4$	207,4(2)		[106]
$(\text{P}(\text{SPh})^i\text{Pr}_3)_2[\text{Bi}_2(\text{SPh})_2\text{Br}_6(\text{thf})_2]$	208,3(4)		[23]
$(\text{P}(\text{SPh})\text{Ph}_3)_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8(\text{thf})_2]$	208,6(3)		[23]
$\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3^+$ -Kation in 4	207,1(2)/207,9(3)		



Schema 3.3: Resonanzstruktur des $P(SPh)R_3^+$ -Kations ($R = {}^iPr, {}^nPr, Ph$)

Das zu **3b** und **4b** isostrukturelle Selenolat-Anion $[Bi(SPh)Br_4]^{2-}$ (**5b**) konnte durch die Umsetzung von $BiBr_3$ und PPh_4Br mit $Se(Ph)SiMe_3$ in THF hergestellt werden. Die Verbindung **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Bismutatatom Bi1 wird leicht verzerrt tetragonal-pyramidal von vier Bromatomen in der Basis und einem Selenatom des Phenylselenolatoliganden in der Spitze der Pyramide koordiniert. Die Bi–Se-Bindungslänge ist mit 264,5(1) pm geringfügig kürzer als die primären Bi–Se-Bindungen in $Bi(SPh)_3$ (266,5(1)–271,6(6)), während die in *cis*-Stellung zueinander stehenden Bromoliganden Br1 und Br2 mit 279,2(2) und 280,1(1) pm annähernd gleich lange Abstände zu Bi1 haben, beobachtet man bei den anderen beiden Bromoliganden Br3 (Bi1–Br2: 287,9(2) pm) und Br4 (Bi1–Br4: 296,3(1) pm) eine größere Länge der Bi–Br-Bindung. Mit 174,02(2)–175,04(2)° zwischen Br–Bi–Br ist die Basisfläche der Pyramide nur leicht gegenüber dem Idealwert von 180° verzerrt.

Tabelle 3.6: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° des $[Bi(SPh)Br_4]^{2-}$ -Anions von **5** im Kristall

Abstände /pm			
Bi1– Se1	264,5(1)	Bi1– Br3	287,9(2)
Br1/Br2	279,2(2)/280,1(1)	Br4	296,3(1)
Winkel /°			
S–Bi1–Cl	80,38(4)–95,80(4)	Br–Bi1–Br _{trans}	174,02(2)–175,04(2)
Cl–Bi1–Cl _{cis}	88,43(4)–92,87(4)		

Von dem Anion der Verbindungen **3** und **4** konnte durch die Reaktion von $Bi(SPh)_3$ und PPh_4Cl im Verhältnis 2:1 auch die analoge dinukleare Verbindung $(PPh_4)_2[Bi_2(SPh)_2Cl_6]$ (**6**) hergestellt werden (Schema 3.2, Seite 26). Die dazu isostrukturelle dimere Bismutchloro-Selenolat-Verbindung $(QPh_4)_2[Bi_2(SePh)_2Cl_6]$ ($Q=P$ (**7**), As (**8**)) konnten ebenfalls synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

3.4.3 Molekülstruktur von $(PPh_4)_2[Bi_2(SPh)_2Cl_6]$ (**6**) und $(QPh_4)_2[Bi_2(SePh)_2Cl_6]$ ($Q=P$ (**7**), As (**8**))

Setzt man $Bi(SPh)_3$ mit Tetraphenylphosphoniumchlorid im Verhältnis 2:1 in THF um, so werden schwach gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(PPh_4)_2[Bi_2(SPh)_2Cl_6]$ (**6**) erhalten. Die Verbindung **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte des $[Bi_2(SPh)_2Cl_6]^{2-}$ -Anions. In Abbildung 3.9 ist die Molekülstruktur von **6** repräsentativ für die $[Bi_2(EPh)_2Cl_6]^{2-}$ -Anionen ($E=S, Se$) von **6**, **7** und **8** abgebildet.

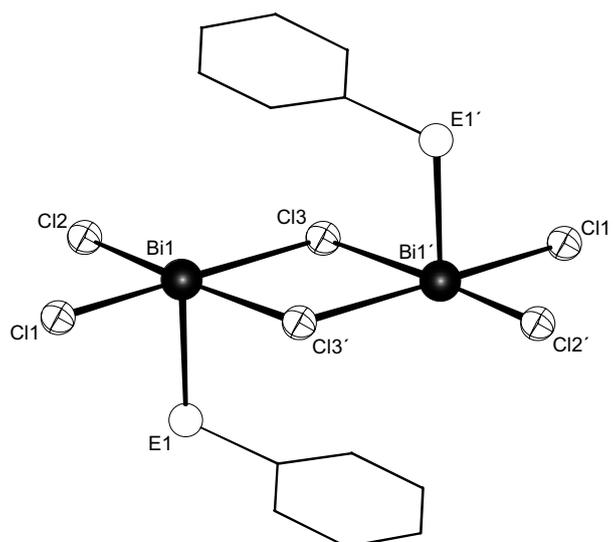


Abbildung 3.9: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) im Kristall

Das Bismutatombi Bi1 wird, ebenfalls wie in **3**, verzerrt tetragonal-pyramidal von vier Chloratomen in der Basisfläche und einem Schwefelatom des Phenylthiolatoliganden in der Spitze der Pyramide koordiniert. Zwei Chloroliganden (Cl3 und $\text{Cl3}'$) in der Basisfläche wirken μ_2 -verbrückend zwischen Bi1 und $\text{Bi1}'$. Bei dieser Kantenverknüpfung der verzerrten Pyramiden stehen die Pyramidenspitzen in *anti*-Position zueinander. Die Bi-S - ($255,1(2)$ pm) und Bi-Cl -Bindungslängen der terminalen Chloroliganden ($256,0(2)$ pm und $259,9(2)$ pm) befinden sich im üblichen Bereich, während die μ_2 -verbrückenden Chloroliganden (Cl3 und $\text{Cl3}'$) erwartungsgemäß eine um *ca.* 18 pm längere Bi-Cl -Bindungslänge ($287,5(2)$ pm und $288,9(2)$ pm) aufweisen. $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SPh})_2\text{Cl}_6]$ kann auch als symmetrisch kantenverknüpftes $[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_3]^-$ -Dimer beschrieben werden.

Tabelle 3.7: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° des $[\text{Bi}_2(\text{SPh})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ -Anions von **6** im Kristall

Abstände /pm					
Bi1-S1	$255,1(2)$	$\text{Bi1-}\mu_2\text{-Cl3}$	$288,9(2)$		
Cl1/Cl2	$256,0(2)/259,9(2)$	$\mu_2\text{-Cl3}'$	$287,5(2)$		
Winkel /°					
S-Bi1-Cl	$88,07(6)\text{--}92,80(6)$	$\text{Cl-Bi1-Cl}_{\text{trans}}$	$176,09(5)\text{--}177,70(5)$		
$\text{Cl-Bi1-Cl}_{\text{cis}}$	$91,06(8)\text{--}92,71(7)$				

7 zeigt den identischen strukturellen Aufbau wie **6**, jedoch befinden sich in den Spitzen der tetragonal verzerrten Pyramiden Phenylselenolatoliganden. Die Bi-Cl -Bindungslänge der terminalen und μ_2 -verbrückenden Chloratome zeigen die gleiche Tendenz wie in **6** und die Bi-Se -Bindungslänge liegt im Bereich des Bi-Se -Abstandes, der in $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ gefunden wurde.

Die Umsetzung von BiCl_3 mit AsPh_4Cl und $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ im Verhältnis 1:1:2 in THF liefert schwach gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$ (**8**), die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisieren. Das Anion in **8** zeigt

den identischen strukturellen Aufbau wie das Anion in **7**, jedoch kristallisieren als Gegenionen zur anionischen Spezies, zwei AsPh_4^+ -Kationen im Festkörper. In Tabelle 3.8 sind ausgewählte Abstände und Winkel von **7** und **8** vergleichend nebeneinander aufgestellt.

Tabelle 3.8: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° der $[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anionen von **7** und **8** im Kristall

		Abstände /pm	
		7	8
Bi1–	Se1	268,4(1)	269,5(1)
	Cl1	260,1(2)	260,9(2)
	Cl2	260,6(2)	260,5(2)
	μ_2 -Cl3	287,8(2)	283,8(2)
	μ_2 -Cl3'	282,9(2)	288,0(2)
		Winkel /°	
Se–Bi1–Cl		87,13(4)–94,66(5)	86,92(6)–95,40(6)
Cl–Bi1–Cl _{cis}		87,61(5)–93,99(5)	85,87(7)–94,13(7)
Cl–Bi1–Cl _{trans}		174,30(5)–177,59(5)	174,09(7)–177,29(7)

Auffällig bei diesen Verbindungen ist die Anordnung der Phenylringe der Phenylchalkogenolatoliganden, die im Kristallgitter so angeordnet sind, dass schwache Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Phenylgruppen und den Bi^{3+} -Ionen unter Ausbildung oktaedrisch verzerrter Koordination (*pseudo*-Oktaeder) denkbar sind. Die kürzesten Bi-C-Abstände betragen zu den Kohlenstoffatomen des Phenylringes in **6** 354,0 pm für Bi1-C2 und 357,3 pm für Bi1-C3, während in **7** ein Bi-C-Abstand von 367,5 pm (Bi1-C5) und 369,7 pm (Bi1-C6) ermittelt wird. Dies ist jedoch wesentlich mehr, als man für kovalente Bi–C-Bindungen erwartet (Summe der kovalenten Radien = 230 pm), andererseits aber auch weniger als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (404 pm). Betrachtet man die beiden $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anionen senkrecht zur Basisfläche der Pyramide von oben, so wird deutlich, dass die beiden Phenylringe der Phenylselenolatoliganden sowohl von **7** und als auch von **8** näher zu den Bi^{3+} -Ionen gerichtet sind, als die in **6**. Diese sind eher so angeordnet, dass sie sich über den in der μ_2 -Brücke befindlichen Chloroliganden Cl3 und Cl3' befinden (Abbildung 3.10b). Eine Ursache dafür könnten die unterschiedlichen Chalkogenolatoliganden sein, die zum Bismutatatom unterschiedliche Bindungslängen aufweisen.

Die tetragonal-pyramidale bzw. ψ -oktaedrische ($\psi = \textit{pseudo}$) Koordination durch fünf Liganden entspricht der Voraussage des *VSEPR*-Konzeptes für Moleküle mit fünf Substituenten und einem nichtbindenden Elektronenpaar. Trotzdem ist aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen 6s- und 6p-Orbitalen nicht anzunehmen, dass das nichtbindende Elektronenpaar an Bi^{3+} ausgeprägte stereochemische Aktivität besitzt und die sechste Oktaederecke im Koordinationspolyeder einnimmt (Abbildung 3.11). Die resultierende Geometrie und Abstände können mit einem Bindungsmodell gedeutet werden, nachdem in *trans*-Position zu primären Bindungen mehr oder weniger starke sekundäre Wechselwirkungen ausgebildet werden. Dabei fungieren die antibindenden σ^* -Orbitale der primären Bindungen als Akzeptorniveaus für sekundäre Wechselwirkungen mit weiteren Donorliganden [87] (vgl. Vorbemerkungen, Seite 19).

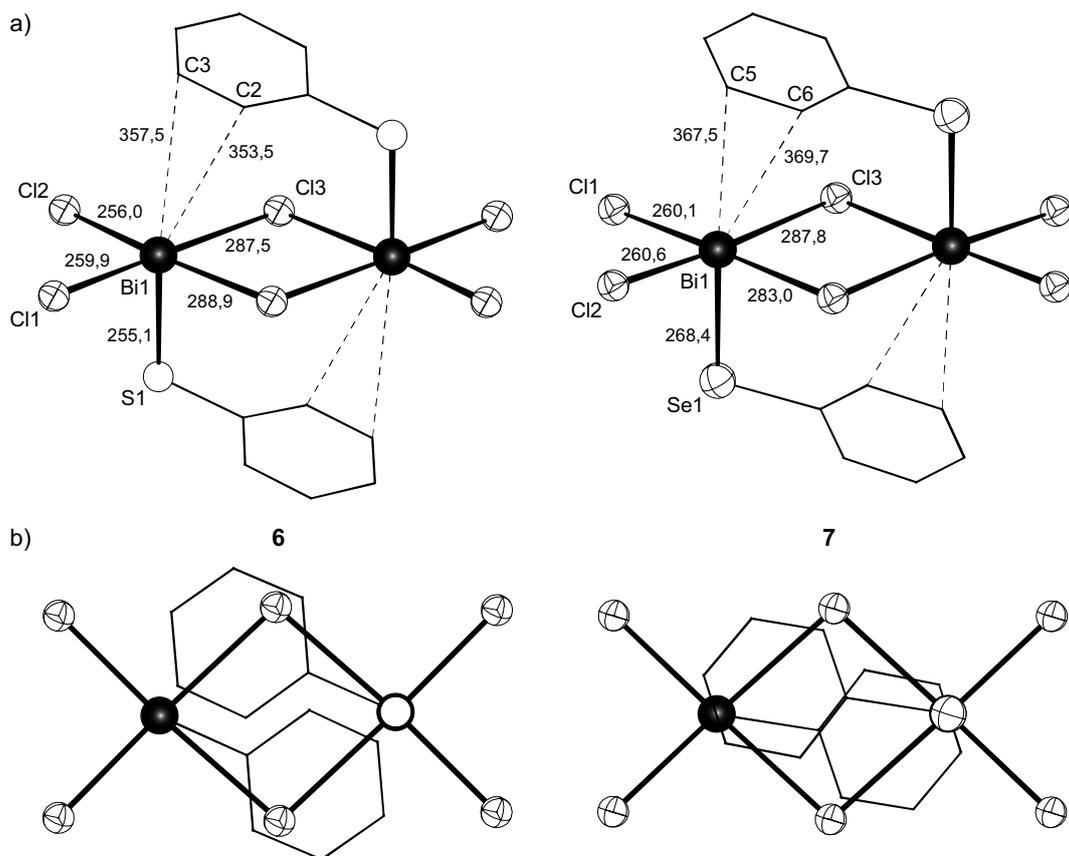


Abbildung 3.10: a) Molekülstruktur der $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anionen von **6** und **7** im Kristall. Die gestrichelten Linien deuten die schwachen Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Phenylgruppen und den Bi^{3+} -Ionen an (Abstände /pm). b) Die Phenylringe sind in **7** näher an das Bismutatatom gerichtet, in **6** hingegen eher zum μ_2 -Chloroliganden

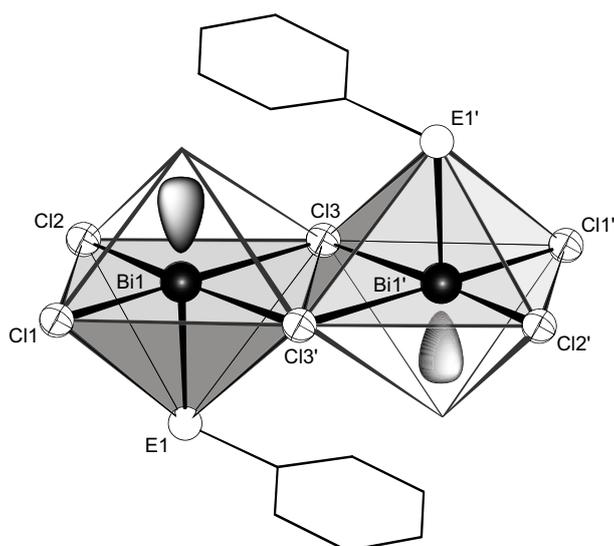


Abbildung 3.11: Polyederdarstellung des $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions (E=S, Se) in **6**, **7** und **8**, zudem ist die ψ -oktaedrische Koordination und das nichtbindenden Elektronenpaar angedeutet

3.4.4 Molekülstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]_2$ (**9**)

Die dimere Bismuthalogenidchalkogenolat-Verbindung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]_2$ (**9**) kann bei der Umsetzung von BiBr_3 mit PPh_4Br und $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ im Verhältnis 1:2:3 erhalten werden. **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die $[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]^-$ -Anionen ordnen sich dabei im Festkörper so an, dass es zu Bi–Br-Wechselwirkungen kommt, die mit einem Abstand von 331,8(1) pm zwar sehr lang sind aber dennoch den Zusammenhalt des Adukktes im Kristall bewirken. Die Anordnung entspricht einer trigonalen Bipyramide, in der die Schwefelatome die äquatorialen und die Bromatome die axialen Positionen besetzen. Durch die zusätzliche sekundäre Bi1–Br2'-Wechselwirkung wird das Bismutatatom in die verzerrte tetragonalpyramidale Umgebung gerückt. In diesem Fall sollte das freie Elektronenpaar den ψ -Oktaederplatz (*pseudo*-Oktaeder) besetzen. Somit wird jedes Bismutatatom von drei Bromoliganden und zwei Schwefelatomen der Phenylthioatoliganden koordiniert. Die Bismutatome Bi1 und Bi1' werden durch zwei Bromoliganden μ_2 -verbrückt, so dass die Spitzen der an einer gemeinsamen Kante verknüpften tetragonal verzerrten Pyramiden, in *anti*-Position zueinander stehen. Mit 254,9(3) pm und 256,9(2) pm für die Bi–S-Bindungslängen und 277,2(1) pm für den terminal gebundenen Bromoliganden liegen diese Bindungsabstände im Bereich von $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ [89] bzw. BiBr_3 [110]. Die Bi–Br-Abstände der μ_2 -verbrückenden Bromoliganden sind mit 295,59(1) pm für Bi1–Br2 und mit 331,8(1) pm für Bi1–Br2' ungleichmäßig lang, sie zeigen also im Vergleich zu **6**, **7** und **8** eine unsymmetrische Verbrückung. Diese unsymmetrische Verbrückung kann auch durch das zuvor besprochene Bindungsmodell erklärt werden. Der zur Bi1–S1-indung (256,9(2) pm) in *trans*-Position befindliche Bromoligand Br2' zeigt eine Bindungsschwächung und damit eine längere Bi–Br-Bindung (331,8(1) pm) im Vergleich zu Br2 (Bi1–Br2: 295,6(1) pm) der die *trans*-Position zu Br1 (Bi1–Br1: 277,2(1) pm) einnimmt. In Tabelle 3.9 sind ausgewählte Abstände und Winkel von **9** angegeben.

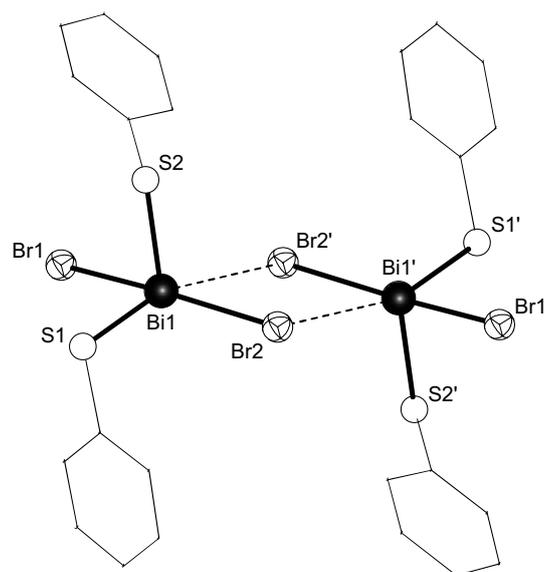


Abbildung 3.12: Molekülstruktur der dimeren anionischen $[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]^-$ Spezies im Kristall

Tabelle 3.9: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° des $[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]^-$ -Anions von **9** im Kristall

Abstände /pm			
Bi1– S1/S2	254,9(3)/256,9(2)	Bi1– μ_2 -Br2	295,6(1)
Br1	277,2(1)	μ_2 -Br2'	331,8(1)
Winkel /°			
S1–Bi1–S2	88,05(9)	Br–Bi1–Br _{cis}	92,21(2)
S–Bi1–Br _{cis}	88,42(6)–95,70(7)	Br–Bi1–Br _{trans}	173,27(3)
S–Bi1–Br _{trans}	163,57(1)		

3.4.5 Vergleichende Betrachtung der $[\text{Bi}(\text{EPh})\text{X}_4]^{2-}$ - und $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_{2+x}\text{X}_{6-x}]^{2-}$ -Anionen

Die einkernigen Komplexionen $[\text{Bi}(\text{EPh})\text{X}_4]^{2-}$ in **3** bis **5** zeigen einen sehr ähnlichen strukturellen Aufbau. In diesen Verbindungen ist die Koordinationssphäre um das Bismut verzerrt tetragonalpyramidal bzw. pseudo-oktaedrisch. Die zweikernigen Komplexionen $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_{2+x}\text{X}_{6-x}]^{2-}$ **6** bis **9** gehen aus den einkernigen Komplexionen durch Verknüpfung über eine gemeinsame Halogenkante hervor. Die apikalen Positionen der beiden tetragonalen Pyramiden, die in diesen Verbindungen von einem Chalkogenatom der Phenylchalkogenolatoliganden besetzt werden, stehen dabei in *anti*-Position zueinander. Die freien – stereochemisch unwirksamen – Elektronenpaare, die zu einer ψ -oktaedrischen Koordination um das Bismutatome führt, weisen in entgegengesetzte Richtungen. Im Gegensatz zu den einkernigen ($[\text{BiX}_5]^{2-}$) und zweikernigen Halogenobismutate ($[\text{Bi}_2\text{X}_8]^{2-}$) mit dem Zentralatom unterhalb der Basisfläche, ist das Bismutatome in den $[\text{Bi}(\text{EPh})\text{X}_4]^{2-}$ -Komplexionen geringfügig oberhalb der Basisfläche (*ca.* 2,5 pm) und bei den zweikernigen Halogenchalkogenobismutate entweder direkt in der Basisfläche (**6**) oder geringfügig oberhalb (*ca.* 1,6 pm) (Abbildung 3.13). In den $[\text{BiX}_5]^{2-}$ und $[\text{Bi}_2\text{X}_8]^{2-}$ -Anionen bewirkt die Abstoßung des einsamen Elektronenpaares, dass die benachbarten Halogenatome etwas nach oben gedrückt werden. Daraus resultiert, dass das Bismutatome unterhalb der Ebene der vier Halogenatome liegt.

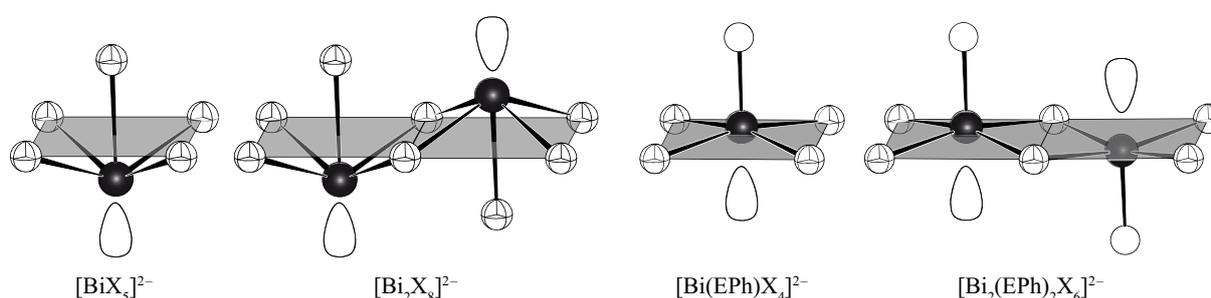


Abbildung 3.13: Strukturen der ein- und zweikernigen Halogenobismutate $[\text{BiX}_5]^{2-}$, $[\text{Bi}_2\text{X}_8]^{2-}$ und Halogenchalkogenobismutate $[\text{Bi}(\text{EPh})\text{X}_4]^{2-}$ und $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_2\text{X}_6]^{2-}$ (●=Bi; ⊕=Cl, Br; ○=S, Se)

Diskussion von Verbindung 10

Ohne Zugabe von E(Ph)SiMe₃ (E=S, Se) werden bei der Reaktion von PPh₄Br mit n BiBr₃ in MeCN verschiedene Bromobismutite des Typs [Bi _{n} Br _{$3n+4$}]⁴⁻ ($n \neq 1$) erhalten. Solche Verbindungen sind bereits Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Unter anderen ist über die Darstellung von (PPh₄)₃[Bi₂Br₉], zwei Modifikationen von (PPh₄)₄[Bi₆Br₂₂] und (PPh₄)₂[Bi₈Br₂₈] berichtet worden [107]. Diese Verbindungen konnten durch Festkörperreaktionen von PPh₄Br und BiBr₃ in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen bei 310 °C dargestellt werden. Nach Auflösung des Schmelzkuchens in MeCN, kristallisieren unter anderem (PPh₄)₃[Bi₂Br₉] und zwei Modifikationen von (PPh₄)₄[Bi₆Br₂₂] aus. (PPh₄)₄[Bi₈Br₂₈] hingegen konnte bis jetzt nur anhand von Pulveraufnahmen nachgewiesen werden.

3.4.6 Molekülstruktur von (PPh₄)₄[Bi₈Br₂₈] (10)

Durch die Reaktion von BiBr₃ mit PPh₄Br in einem Verhältnis von 2:1, kann in MeCN bei 80 °C das bisher größte diskrete Bromobismutitanion [Bi₈Br₂₈]⁴⁻ dargestellt und strukturell als (PPh₄)₄[Bi₈Br₂₈] (10) charakterisiert werden (Gleichung (6)).



10 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Das [Bi₈Br₂₈]⁴⁻-Anion besteht aus acht kantenverknüpften BiBr₆-Oktaedern, wie sie bereits auch in diskreten polymeren Anionen in den Verbindungen [cp₂Fe₂]₄[Bi₄Br₁₆] [108] und (PPh₄)₄[Bi₆Br₂₂] [107] nachgewiesen wurden. Die Verbindung gehört zum Typ [Bi _{n} Br _{$3n+4$}]⁴⁻ ($n \neq 1$) und leitet sich von [Bi₆Br₂₂]⁴⁻ dadurch ab, dass man BiBr₃-Moleküle zum Bindungsrand hinzufügt. Die Bismutatome werden oktaedrisch von sechs Bromatomen koordiniert. Als Folge davon werden zwei der Bismutatome (Bi4 und Bi4') von einem μ_3 -, zwei μ_2 - und drei terminalen Bromoliganden koordiniert. Bi3 und Bi3' sind durch zwei μ_3 -, zwei μ_2 - und zwei terminale Bromoliganden koordiniert, während die anderen vier Bismutatome (Bi1, Bi2, Bi1' und Bi2') an drei μ_3 -, zwei μ_2 und einem terminalen Bromoliganden gebunden sind. Die Bi–Br-Abstände nehmen erwartungsgemäß mit steigendem Verbrückungsgrad der Bromatome zu (Br_{term}–Bi: 261,3(1)–262,9(2) pm; μ_2 -Br–Bi: 266,9(1)–333,5(1) pm; μ_3 -B–Bi: 277,9(2)–339,7(1) pm). Wie Abbildung 3.14 verdeutlicht, befinden sich die Bromatome in zwei parallelen Strängen mit 298,8 pm Strangabstand. Auffällig dabei ist, dass es in *trans*-Stellung zu den vergleichsweise kurzen terminalen Bi–Br-Bindungen (*ca.* 262 pm) zu einer Bindungsschwächung kommt und einer damit verbundenen längeren Bi–Br-Bindungslänge (*ca.* 320 pm).

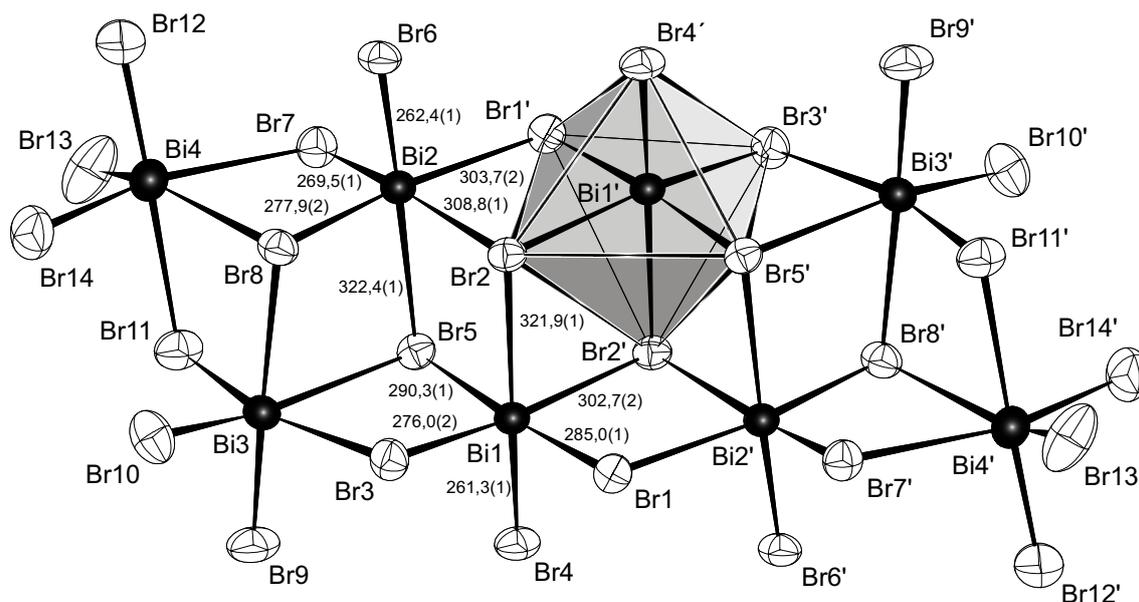


Abbildung 3.14: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_8\text{Br}_{28}]^{4-}$ -Anions von **10** im Kristall (50%-Ellipsoide). Ein BiBr_6 -Oktaeder ist in der Polyederdarstellung eingezeichnet, außerdem sind für Bi1 und Bi2 die Bi–Br-Bindungslängen angegeben

Tabelle 3.10: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° des Anions von **10** im Kristall

Abstände /pm					
Bi1–	Br_{term}	261,3(1)	Bi3–	Br_{term}	262,3(2)–262,9(2)
	$\mu_2\text{-Br}$	276,0(2)–285,0(1)		$\mu_2\text{-Br}$	266,9(1)–322,8(1)
	$\mu_3\text{-Br}$	290,3(1)–321,9(2)		$\mu_3\text{-Br}$	324,4(2)–326,6(1)
Bi2–	Br_{term}	262,3(1)	Bi4–	Br_{term}	258,4(2)–262,3(2)
	$\mu_2\text{-Br}$	269,5(1)–303,7(2)		$\mu_2\text{-Br}$	324,3(2)–333,5(1)
	$\mu_3\text{-Br}$	277,9(2)–322,4(1)		$\mu_3\text{-Br}$	339,7(1)
Winkel /°					
Br–Bi1–	Br_{cis}	81,23(5)–95,08(5)	Br–Bi1–	Br_{trans}	169,36(3)–175,63(3)
Br–Bi2–	Br_{cis}	80,81(3)–96,61(4)	Br–Bi2–	Br_{trans}	168,58(3)–176,43(3)
Br–Bi3–	Br_{cis}	78,43(5)–97,51(5)	Br–Bi3–	Br_{trans}	163,17(1)–177,51(2)
Br–Bi4–	Br_{cis}	83,56(1)–99,49(4)	Br–Bi4–	Br_{trans}	152,95(1)–177,48(2)

Die räumliche Anordnung der Bromatome im $[\text{Bi}_8\text{Br}_{28}]^{4-}$ -Anion entspricht einem Ausschnitt aus einer *hexagonal-dichtesten* Kugelpackung. Die vorhandenen Oktaederlücken sind von Bismutatomen besetzt. Im Unterschied dazu sind in der BiBr_3 -Struktur die Bismutatome geordnet in zwei Drittel aller Oktaederlücken jeder zweiten Schicht [109]. Außerdem sind die Bi–Br-Abstände in BiBr_3 einheitlich lang (256,7 pm) [110], während im $[\text{Bi}_8\text{Br}_{28}]^{4-}$ -Anion die Bi–Br-Abstände zwischen 261,3(1) bis 339,7(1) pm liegen. Für die größten Abweichungen vom Idealwinkel (78,43(5)–99,49(4)° bzw. 152,95(1)–177,51(2)°) einer oktaedrischen Koordination sorgen die μ_3 -verbrückenden Br-Liganden.

Ungewöhnlich kurz sind einige intermolekulare Br-Br-Abstände. In **10** nähern sich die $[\text{Bi}_8\text{Br}_{28}]^{4-}$ -Anionen auf 349,9 pm ($\text{Br}4 \cdots \text{Br}4'$ im benachbarten Anion). Dieser Wert ist vergleichbar mit den

intermolekularen Abständen im festen Br_2 von 331 pm und 399 pm und damit kleiner als der doppelte *van-der-Waals*-Radius (370 pm) [111]. Die kurzen Br-Br-Abstände verbrücken die Anionen zu Ketten entlang der *a*-Achse. Vergleichbare kurze Abstände sind auch in $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_6\text{Br}_{22}]$ (358,6 pm) vorhanden [107]. Diese sind in Abbildung 3.15 durch gestrichelte Linien angedeutet.

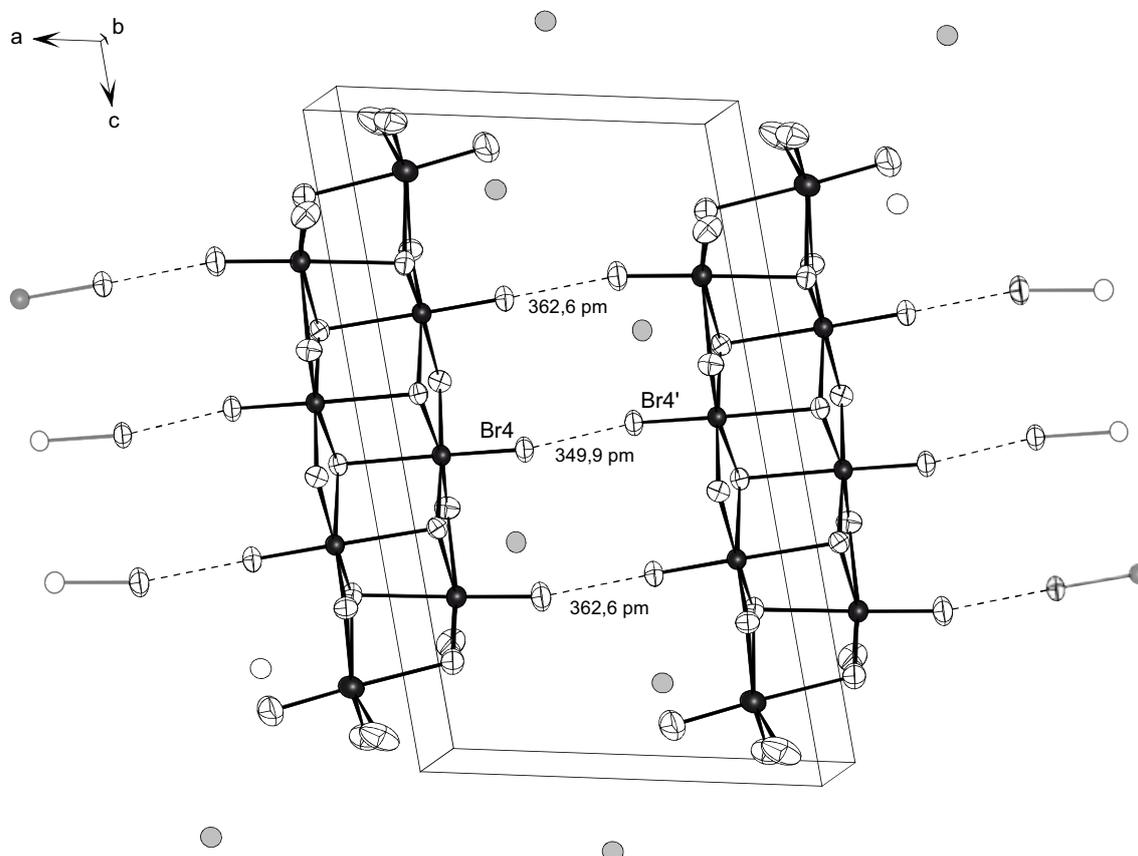


Abbildung 3.15: Kristallstruktur von **10**. Die kurzen intermolekularen Br-Br-Abstände sind durch gestrichelte Linien angedeutet (●=Bi; ⊕=Br; ○=P)

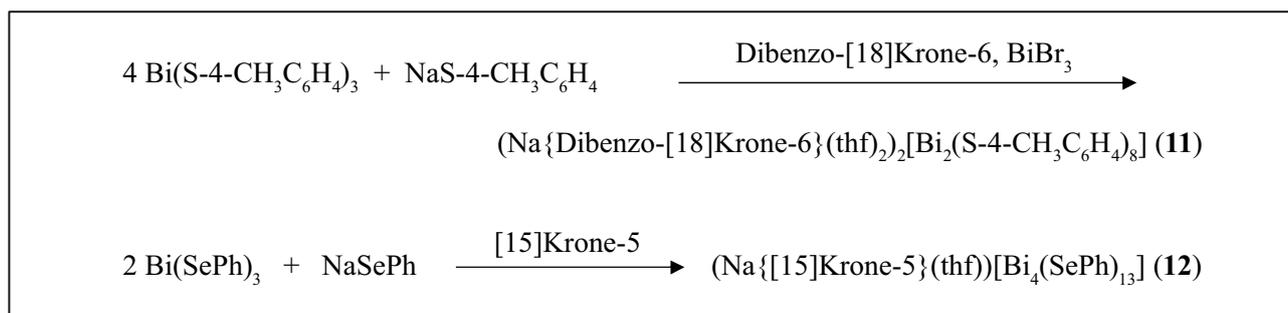
Anionen der Formel $[\text{Q}_8\text{X}_{28}]^{4-}$ kennt man bisher für (Q=As, Sb, Bi; X=Br, I). Diese Halogenoarsenate, -antimonate und -bismutate zeigen das gleiche Strukturmotiv, wie es auch in **10** gefunden wurde. In den Verbindungen der Bromide und Iodide der 5. Hauptgruppe findet man meist verzerrt oktaedrische (3+3)-Koordination der Metallatome.

3.5 Synthese und Strukturaufklärung anionischer Bismutchalkogenolate

Bei Umsetzungen von BiX_3 mit $\text{E}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) ist die Beobachtung gemacht worden, dass auf diese Weise polynukleare Bismutchalkogenid-Chalkogenolat-Verbindungen nicht dargestellt werden können, da stets die Reaktion zum Bismutsulfid bzw. -selenid erfolgt. Eine Zwischenstufe der Bildung der binären Chalkogenide konnte nicht isoliert werden. Die Umsetzung von BiX_3 -Verbindungen mit einem monosilylierten Alkalimetallchalkogenan $\text{ME}(\text{SiR}_3)$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$; $\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) führte ebenfalls zur Bildung von Bi_2S_3 bzw. Bi_2Se_3 . Auf diesem Weg scheint es nicht möglich zu sein polynukleare Bismutchalkogenid-Chalkogenolat-Verbindungen darzustellen. Aus diesem Grund ist eine andere Strategie eingeschlagen worden. Durch den Einsatz von NaER ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{R}=\text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$) und einem Kronenether (z. B. [15]Krone-5) sollte die Komplexierung des Na^+ -Kations erfolgen um somit weitere ER^- -Liganden an das $\text{Bi}(\text{ER})_3$ -Molekül anzulagern. Die zusätzlichen ER^- -Einheiten um das Bismutatomben sollen für die bevorzugte tetragonal-pyramidale Anordnung der Liganden in anionischen Bismutverbindungen sorgen. Die Reaktionsgleichung (7) zeigt die Möglichkeit zur Darstellung anionischer Bismutchalkogenolat-Verbindungen.



Anhand der gezeigten Methode konnten die in Schema 3.4 gezeigten Verbindungen **11** und **12** erhalten werden. Bei der Umsetzung von vier Äquivalenten $\text{Bi}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ mit $\text{NaS-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ in Gegenwart geringer Mengen an BiBr_3 (ca. 0,2 Äquivalente) bildet sich nach einigen Tagen das dinukleare $[\text{Bi}_2(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]^{2-}$ -Anion (**11a**). Mit $\text{Bi}(\text{SePh})_3$, NaSePh und [15]Krone-5 ist Verbindung **12** darstellbar.



Schema 3.4: Übersicht zur Umsetzung von $\text{Bi}(\text{ER})_3$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{R}=\text{Ph}, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) mit NaER in Anwesenheit von Kronenethern

3.5.1 Molekülstruktur von $(\text{Na}\{\text{Dibenzo-[18]Krone-6}\}(\text{thf})_2)_2 [\text{Bi}_2(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]$ (**11**)

Die Alkalimetallionen (M^+) der Alkalimetallthiolate (MSR) werden in Kronenethermoleküle wie zum Beispiel Dibenzo-[18]Krone-6 eingelagert und setzen die Thiolationen (SR^-) frei, welche sich anschließend an $\text{Bi}(\text{SR})_3$ -Moleküle anlagern können. Das Na^+ -Ion der eingesetzten Natriumthiolat-

Verbindung $\text{NaS-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ wird mit Dibenzo-[18]Krone-6 komplexiert woraufhin zwei freigesetzte $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-S}^-$ -Ionen und zwei $\text{Bi(S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ -Moleküle das $[\text{Bi}_2(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]^{2-}$ -Anion bilden (Abbildung 3.16). Erst die Zugabe einer geringen Menge an BiBr_3 nach einigen Tagen ermöglicht die Kristallisation von **11** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Unter Abspaltung von NaBr sind die Br^- -Ionen von BiBr_3 als neutrales $(\text{NaBr}\{\text{Dibenzo-[18]Krone-6}\}(\text{thf}))$ in der Elementarzelle zu finden. Außerdem finden sich zur Ladungsneutralität von **11** zwei $(\text{Na}\{\text{Dibenzo-[18]Krone-6}\}(\text{thf})_2)^+$ -Kationen in der Elementarzelle.

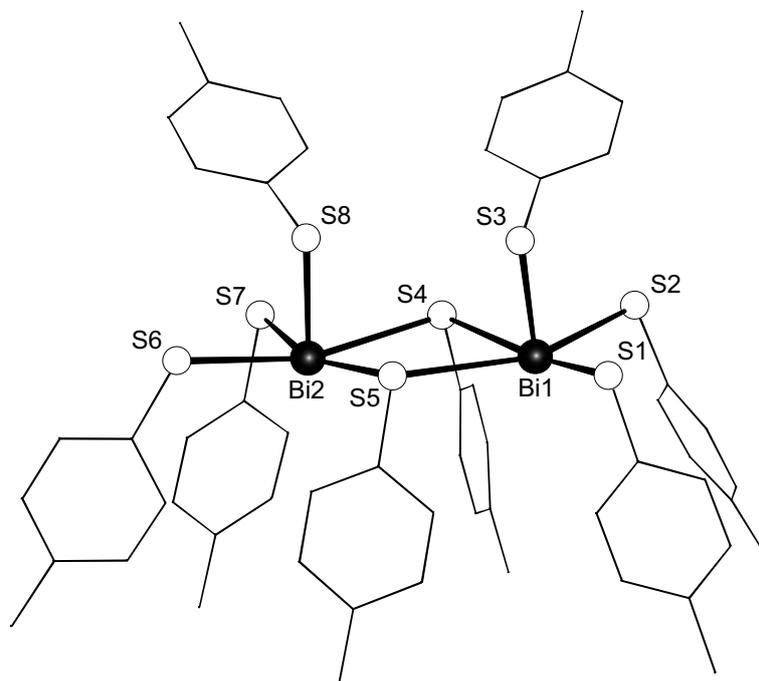


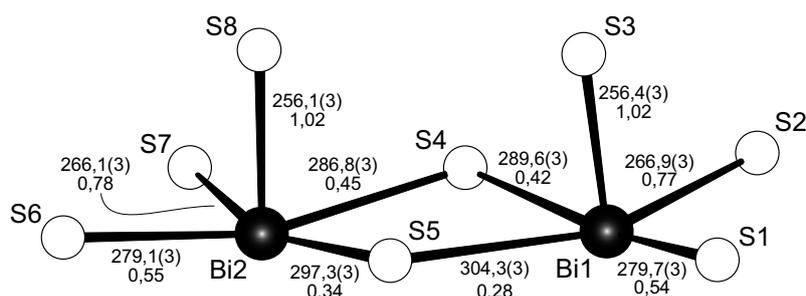
Abbildung 3.16: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_2(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]^{2-}$ -Anions in **11** im Kristall

Im $[\text{Bi}_2(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]^{2-}$ -Anion in **11** werden die Bismutatome tetragonal-pyramidal verzerrt von fünf 4-Toluolthiolatoliganden koordiniert (Abbildung 3.16). Diese beiden tetragonal verzerrten Pyramiden sind über eine gemeinsame Kante verbrückt. Die apikalen Positionen der Pyramiden sind im Gegensatz zu den Halogeno- und Halogenchalkogenobismutaten in *syn*-Position zueinander angeordnet. Folglich sind auch die einsamen Elektronenpaare an den beiden Bismutatomen in die gleiche Richtung ausgerichtet. Die einsamen Elektronenpaare bewirken außerdem bei den zu ihnen *trans*-ständigen Liganden eine Bindungsverkürzung. Verdeutlicht wird dies durch die beiden Schwefelatome in der apikalen Position, die mit 256,3(3) pm (Bi1-S3) und 256,1(3) pm (Bi2-S8) um *ca.* 10 pm kürzer sind als die terminalen Bi-S -Abstände in der Grundfläche. Dabei zeigen die μ_2 -verbrückenden Schwefelatome (S4, S5) der Thiolatoliganden erwartungsgemäß eine längere Bi-S -Bindung (286,8(3)–304,3(3) pm). Das Bismutatom Bi1 befindet sich um *ca.* 27,7 pm unterhalb der Grundfläche, die durch die vier Schwefelatome S1, S2, S4 und S5 eingeschlossen wird (Bi2: 32,4 pm). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind aus Tabelle 3.11 zu entnehmen.

Tabelle 3.11: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° des Anions von **11** im Kristall

Abstände /pm				
Bi1– S1	279,7(3)	Bi2– μ_2 -S4	286,8(3)	
S2	267,0(3)	μ_2 -S5	297,3(3)	
S3	256,3(3)	S6	279,1(3)	
μ_2 -S4	289,6(3)	S7	266,1(3)	
μ_2 -S5	304,4(3)	S8	256,1(3)	
Winkel /°				
S–Bi1–S _{cis}	76,94(9)–101,20(11)	S–Bi2–S _{cis}	76,78(8)–97,67(8)	
S–Bi1–S _{trans}	159,38(9)–167,11(8)	S–Bi2–S _{trans}	163,05(7)–163,22(8)	

Die Berechnung der Valenzbindungssummen in **11** nach *Altermatt* und *Brown* ergeben einen Wert von 3,02 für Bi1 und 3,14 für Bi2 ($r_0(\text{Bi}-\text{S})=257$ pm, $b=37$ pm) [96]. In Abbildung 3.17 sind die nach Gleichung (2) (Seite 23) abgeschätzten Bindungsordnungen s angegeben. Die Bi–S-Bindung zur apikalen Position der tetragonal verzerrten Pyramide ergibt eine Bindungsordnung von 1,02. Der Vergleich der Valenzbindungssummen der Bi–S-Abstände im Anion von **11** macht deutlich, dass die Summe der Valenzbindungssummen *trans*-ständiger Bindungen in der Basis der Pyramide näherungsweise konstant ist und einen Wert von *ca.* 1 annimmt.

**Abbildung 3.17:** Schweratomgerüst des $[\text{Bi}_2(\text{S}-4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]^{2-}$ -Anions. Mit den Abständen /pm sind die nach Gleichung (2) abgeschätzten Bindungsordnungen s angegeben

Das identische Schweratomgerüst der Bismut- und Schwefelatomen ist in $(\text{NEt}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_8]$ vorhanden [91]. Die gleichen Tendenzen in den Bi–S-Abständen sind erkennbar, lediglich die Anordnung der Phenylringe unterscheidet sich. Die Phenylringe der apikalen SPh^- -Liganden in **11** zeigen aufgrund von Packungseffekten im Kristall in eine Richtung, während sie in $(\text{NEt}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_8]$ sich entgegengesetzt anordnen.

Diskussion von Verbindung 12 und 13

Bei der Umsetzung von $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ mit NaSePh und [15]Krone-5 im Verhältnis 2:1:1 entsteht das polynukleare Bismutselenolat $(\text{Na}\{[15]\text{Krone-5}\}(\text{thf}))[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$ (**12**) (Schema 3.4). Das $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anion ist erstmals von *Corrigan* et al. mit einem PPh_3H^+ -Kation als Gegenion strukturell charakterisiert und beschrieben worden [36].

3.5.2 Molekülstruktur von $(\text{Na}\{[15]\text{Krone-5}\})(\text{thf})[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$ (**12**)

Verbindung **12** kristallisiert triklin ($P\bar{1}$) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Als Gegenion zum $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anion lässt sich ein $(\text{Na}\{[15]\text{Krone-5}\})^+$ -Kation verfeinern. Das $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anion besteht aus einem $\text{Bi}_4(\text{SePh})_4$ -Ring, worin die Bismut- und Selenatome der Phenylselenolatoliganden abwechselnd angeordnet sind. In der Mitte des $\text{Bi}_4(\text{SePh})_4$ -Ringes befindet sich ein Phenylselenolatoligand (Se13), der nahezu symmetrisch an die vier Bismutatome koordiniert ($\text{Bi1}-\mu_4\text{-Se13}$: 327,2(1) pm; $\text{Bi2}-\mu_4\text{-Se13}$: 329,9(1) pm; $\text{Bi3}-\mu_4\text{-Se13}$: 328,4(1) pm; $\text{Bi3}-\mu_4\text{-Se13}$: 327,7(1) pm). Die Bismutatome werden jeweils von zwei weiteren terminalen SePh^- -Liganden gebunden, so dass mit den zwei μ_2 -Se-Atomen der Phenylselenolatoliganden die Bismutatome tetragonal-pyramidal verzerrt von fünf SePh^- -Liganden koordiniert werden.

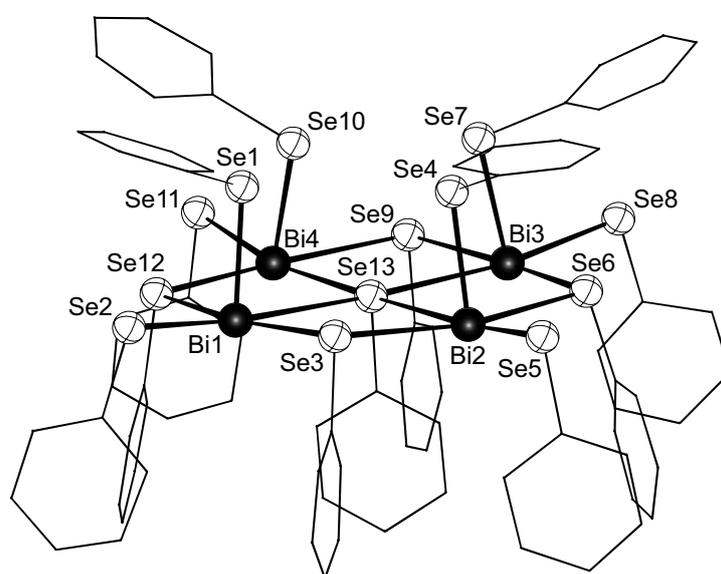


Abbildung 3.18: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anions im Kristall

Aus Abbildung 3.18 wird ersichtlich, dass die vier Phenylringe des Phenylselenolatoliganden (Se1, Se4, Se7, Se10) oberhalb dieses $\text{Bi}_4(\text{SePh})_4$ -Ringes sich zu einem Kelch anordnen, in dem das $(\text{Na}\{[15]\text{Krone-5}\})^+$ -Kation einbettet ist. Die einsamen Elektronenpaare der vier Bismutatome befinden sich entgegengesetzt zu diesen Phenylselenolatoliganden. Die Phenylringe der Phenylselenolatoliganden unterhalb des $\text{Bi}_4(\text{SePh})_4$ -Ringes weichen der sterischen Hinderung aus, indem alle senkrecht nach unten zeigen und sich um 90° gegeneinander verdreht anordnen. Die Bi–Se-Abstände nehmen erwartungsgemäß mit steigendem Verbrückungsgrad der Selenatome zu. Von den terminal gebundenen SePh^- -Liganden sind die Bi–Se-Abstände zur Pyramidenspitze die Kürzesten (264,0(3) und 265,6(2) pm), die in der Basisfläche sind etwas länger (271,0(2) bis 272,5(2) pm). Auch hier wird die Verkürzung der Bindung durch das einsame Elektronenpaar zum *trans*-ständigen Liganden beobachtet. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass der Mittelwert über alle Bi– μ_2 -Se-Abstände ziemlich genau den Wert von 300,9 pm ergibt (Tabelle 3.12) und damit nur geringfügig größer ist als die Summe der Ionenradien (294 pm) [93].

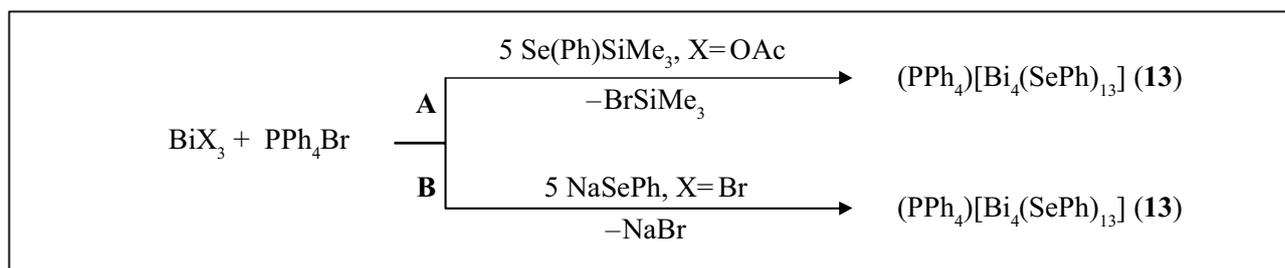
Tabelle 3.12: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° in **12** im Kristall

		Mittelwert der Bi– μ_2 -Se-Abstände /pm		
		Bi1: 300,6	Bi2: 300,4	
		Bi3: 302,1		
		Bi4: 300,5		
Abstände /pm				
Bi1–	Se1/Se2	264,8(2)/272,5(2)	Bi3– Se7/Se8	264,0(3)/271,0(2)
	μ_2 -Se3/Se12	296,9(2)/304,2(2)	μ_2 -Se6/Se9	310,6(3)/293,5(2)
	μ_4 -Se13	327,2(1)	μ_4 -Se13	328,4(1)
Bi2–	Se4/Se5	264,2(2)/271,2(2)	Bi4– Se10/Se11	265,6(2)/271,9(2)
	μ_2 -Se3/Se6	300,6(3)/300,2(3)	μ_2 -Se9/Se12	299,7(2)/301,2(2)
	μ_4 -Se13	329,9(1)	μ_4 -Se13	327,7(1)
Winkel /°				
μ_1 -Se–Bi– μ_1 -Se		92,07(7)–94,04(8)	μ_1 -Se–Bi– μ_2 -Se	84,07(7)–100,01(8)
μ_2 -Se–Bi– μ_2 -Se		167,57(6)–169,25(6)		

Die Bismutatome befinden sich unterhalb der Grundfläche, die von den neun Selenatomen aufgespannt wird (Bi1: 17,6 pm; Bi2: 20,9 pm; Bi3: 13,3 pm; Bi4: 20,9 pm) und bilden ein Bi₄-Quadrat mit einem nichtbindenden Bi-Bi-Abstand von 459,2(2) bis 470,7(1) pm. Im [Bi₄(SPh)₁₂Cl][–]-Anion in **2** bilden die vier Bismutatome ebenfalls eine annähernd quadratische Gestalt mit einem Bi-Bi-Abstand von 435,6(1) bis 438,3(1) pm. Eine Abschätzung der Valenzbindungssumme für das Anion in **12** nach *Brown* und *Altermatt* anhand Gleichung (2) (Seite 23, $r_0(\text{Bi–Se})=270$ pm, $b=37$ pm) ergibt für Bi1 eine Valenzbindungssumme von 3,18 (Bi2: 3,22; Bi3: 3,22; Bi4: 3,16).

3.5.3 Molekülstruktur von (PPh₄)[Bi₄(SePh)₁₃] (**13**)

Das soeben diskutierte Strukturmotiv des [Bi₄(SePh)₁₃]^{2–}-Anions konnte auch bei der Umsetzung von Bi(OAc)₃ mit Ph₄PBr und Se(Ph)SiMe₃ (1:1:5) (**13** aus Reaktion **A**) und BiBr₃ mit Ph₄PBr und NaSePh in einem Verhältnis von 1:1:5 (**13** aus Reaktion **B**) beobachtet werden (Schema 3.5).

**Schema 3.5:** Übersicht zur Darstellung von (PPh₄)[Bi₄(SePh)₁₃]

Verbindung **13** aus Reaktion **A** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem THF-Molekül pro Formeleinheit, während **13** (**B**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem DME-Molekül pro Formeleinheit kristallisiert. Die Strukturverfeinerung von **13** (**A**) ergibt, dass das PPh₄⁺-Kation fehlgeordnet in der Elementarzelle verfeinert werden muss. Der Platz im Kristall, der

über den Phenylringen der oberen vier Phenylselenolatoliganden vorhanden ist, ist zu groß für das PPh_4^+ -Kation, so dass es sich auf zwei Positionen einlagern kann. In Tabelle 3.13 sind ausgewählten Bindungslängen und -winkel beider Anionen, die aus Reaktion **A** und **B** hervorgehen, nebeneinander aufgestellt.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° in **13** im Kristall

		Abstände /pm	
		13 (A)	13 (B)
Bi1–	Se1/Se2	264,4(2)/272,1(2)	265,7(4)/271,7(4)
	μ_2 -Se3/Se12	298,7(2)/306,1(2)	302,8(4)/299,7(5)
	μ_4 -Se13	328,0(1)	329,3(4)
Bi2–	Se4/Se5	264,0(2)/271,6(2)	265,0(3)/272,7(4)
	μ_2 -Se6/Se6	313,4(2)/291,1(2)	292,4(4)/311,5(4)
	μ_4 -Se13	330,3(1)	325,9(4)
Bi3–	Se7/Se8	264,5(2)/271,3(1)	264,8(4)/271,1(4)
	μ_2 -Se6/Se9	305,4(2)/297,1(2)	298,8(4)/304,7(4)
	μ_4 -Se13	330,0(1)	329,7(4)
Bi4–	Se10/Se11	264,8(2)/273,3(2)	264,9(4)/270,5(4)
	μ_2 -Se9/Se12	312,5(2)/291,9(2)	293,7(4)/309,0(4)
	μ_4 -Se13	328,0(1)	327,9(4)
		Winkel /°	
μ_1 -Se–Bi– μ_1 -Se		91,86(5)–95,06(6)	91,24(1)–93,66(1)
μ_2 -Se–Bi– μ_2 -Se		166,69(4)–170,06(5)	166,10(1)–169,47(1)
μ_1 -Se–Bi– μ_2 -Se		83,05(6)–99,30(5)	84,20(1)–98,19(1)

In Vergleich zum $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anion in **12** sind die Unterschiede in den Bi– μ_2 -Se-Abständen der Anionen in **13** im Mittel geringfügig größer. Der Mittelwert über alle Bi– μ_2 -Se-Bindungen ergibt 302,1 pm für **13 (A)** und 301,6 pm für **13 (B)** (vgl. **12**: 300,9 pm). Das Bi₄-Quadrat weist einen nichtbindenden Bi-Bi-Abstand von 460,7(1)–467,3(1) pm auf, mit einer annähernden symmetrischen Verbrückung zum μ_4 -Se13-Atom (**13 (A)**: 328,0(1)–330,3(1) pm; **13 (B)**: 325,9(4)–329,3(4) pm). Die Bismutatome befinden sich ebenfalls unterhalb der Ebene, die von den neun Selenatomen aufgespannt wird (**13 (A)**: Bi1: 23,2 pm; Bi2: 13,8 pm; Bi3: 23,5 pm; Bi4: 13,2 pm; **13 (B)**: Bi1: 22,8 pm; Bi2: 18,5 pm; Bi3: 22,1 pm; Bi4: 15,7 pm).

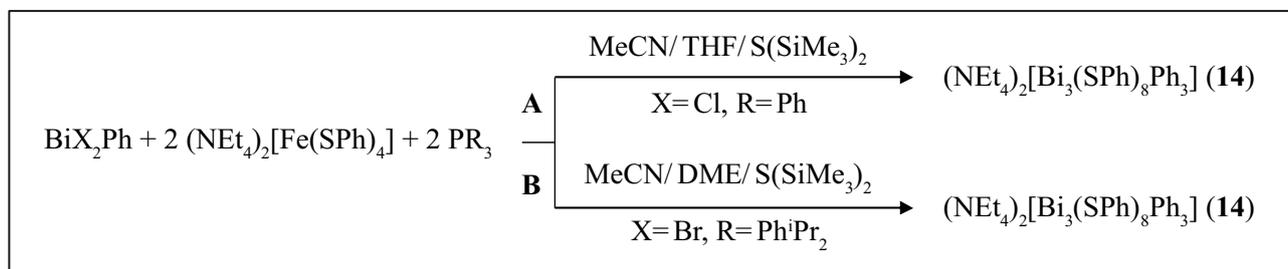
Weitere Bismutselenolat-Anionen konnten nicht dargestellt werden. Die Umsetzung gemäß Schema 3.6 mit einer Variation in der Stöchiometrie liefert meistens das $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anion oder direkt $\text{Bi}(\text{SePh})_3$. Lediglich die Ausbeute kann durch die Stöchiometrie beeinflusst werden, die maximal für die Umsetzung von BiBr_3 , PPh_4Br und $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ in einem Verhältnis von 2:1:5 ist. Bei der Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis, die der Zusammensetzung des $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anions entsprechen würden (BiBr_3 , PPh_4Br $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ im Verhältnis 4:1:13), kristallisiert hauptsächlich $\text{Bi}(\text{SePh})_3$.

Umsetzungen mit Übergangsmetallen

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass reine Bismutchalkogenolatverbindungen nur eine geringe Tendenz zur Oligomerisierung besitzen und die Verwendung von substituierten Chalkogenidliganden ($E(\text{SiMe}_3)_2$, $E=\text{S, Se, Te}$) zur Bildung der binären Bismutchalkogenide und nicht zur Isolierung stabiler Clusterverbindungen führt. Durch den Einbau von Übergangsmetallionen sollte es jedoch möglich sein gemischte, chalkogenolatverbrückte Bismut/Übergangsmetall-Komplexe zu stabilisieren. Zunächst ist der Einbau von Eisen zur Darstellung gemischter Bismut/Eisenthioalatverbindungen versucht worden. Hierfür sind Umsetzungen zwischen Bismut(III)-Verbindung und Eisen(II)-thioalatverbindungen durchgeführt worden.

Diskussion von Verbindung 14

Setzt man ein Dihalogenidbismutan z. B. BiX_2Ph ($X=\text{Cl, Br}$) mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ in Gegenwart von Phosphan und $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ um, so kann ein dreikerniges Bismutchalkogenolatanion hergestellt werden. Die Reaktionen zwischen einem Eisen(II)-thioalat und einem Bismut(III)-thioalat oder Bismut(III)-halogenid ergaben bis jetzt noch keine gemischten Bismut-/Eisenthioalatverbindungen. Lediglich die Reaktion eines Dihalogenidbismutans z. B. BiX_2Ph ($X=\text{Cl, Br}$) mit $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ führte zu einer ionischen Verbindung, die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse als ein linear gebautes Bismutthioalatanion $[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]^{2-}$ charakterisiert werden konnte (Schema 3.6).



Schema 3.6: Übersicht zur Darstellung von **14**

3.5.4 Molekülstruktur von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]$ (**14**)

Nach Reaktion **A** gemäß Schema 3.6 kristallisiert **14** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, während nach Reaktion **B** Verbindung **14** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Die Bi–S-Abstände in den Anionen weichen teilweise deutlich voneinander ab. Die in Abbildung 3.19 dargestellte Molekülstruktur des $[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]^{2-}$ -Anions aus **14** (**A**) setzt sich aus drei Bismutatomen zusammen, die über die Schwefelatome der Phenylthioalatoiliganden zu einem trinuklearen „Bismutstrang“ verbunden sind. Dabei sind die Bismutatome in einer Linie aufgereiht, die maximal um 22,4 pm voneinander abweichen.

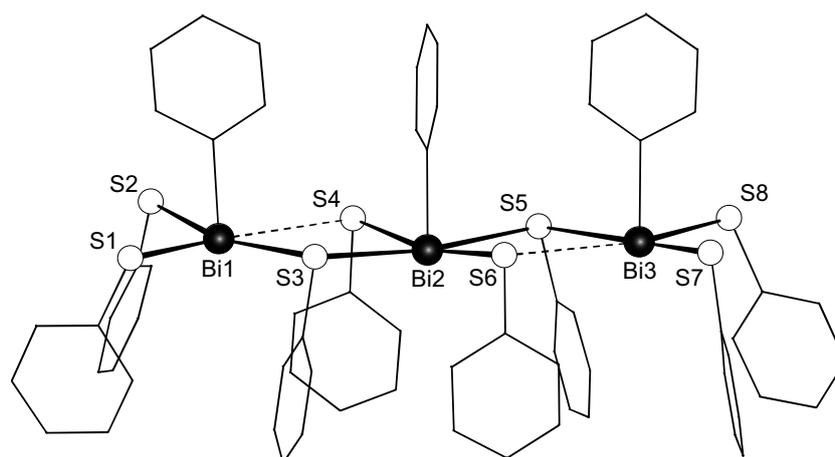


Abbildung 3.19: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]^{2-}$ -Anions in **14 (A)** im Kristall

Wie aus Tabelle 3.14 ersichtlich, weisen die terminal gebundenen SPh^- -Liganden die kürzesten Bi–S-Bindungen auf. Sie liegen mit 262,06(19)–267,07(19) pm im Bereich terminaler Bi–S-Bindungen.

Tabelle 3.14: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° in **14** im Kristall. Die Abstände des zweiten unabhängigen Moleküls von **14 (A)** sind in den eckigen Klammern angegeben

		Abstände /pm		
		14 (A)		14 (B)
Bi1–	S1/S2	257,9(5)/261,4(6)	[259,1(5)/260,8(5)]	262,0(2)/267,1(2)
	μ_2 -S3	306,1(6)	[318,9(5)]	304,3(2)
	μ_2 -S4	330,4(5)	[318,4(5)]	330,4(1)
Bi2–	μ_2 -S3	277,8(4)	[277,3(6)]	285,7(2)
	μ_2 -S4	280,2(5)	[279,2(5)]	281,9(2)
	μ_2 -S5	281,1(5)	[279,5(4)]	281,6(2)
	μ_2 -S6	281,7(5)	[280,3(5)]	283,8(2)
Bi3–	S7/S8	263,9(5)/259,5(4)	[263,2(4)/259,6(6)]	263,7(2)/261,4(2)
	μ_2 -S5	322,3(4)	[331,5(4)]	325,1(1)
	μ_2 -S6	302,3(5)	[300,4(4)]	316,6(1)
		Winkel /°		
S–Bi–S _{cis}		85,00(2)–97,69(2)		84,50(5)–99,42(8)
S–Bi–S _{trans}		169,93(2)–173,55(2)		166,97(6)–172,41(5)
C–Bi–S		84,1(4)–89,9(3)		82,41(2)–88,13(2)

Auffällig sind die annähernd gleich langen Bi–S-Abstände (**14 (A)**: 277,3(6)–281,7(5) pm; **14 (B)**: 281,6(2)–285,7(2) pm) des in der Mitte befindlichen Bismutatomes die im Durchschnitt *ca.* 20 pm länger sind als die terminalen Bi–S-Abstände. Bei genauer Betrachtung der Bi–S-Abstände stellt man fest, dass bei Reaktionsführung **A** bei einem Molekül in **14** beide äußeren Bismutatome nur über einen SPh^- -Liganden miteinander verbunden sind. Der auftretende Abstand unterscheidet sich um *ca.* 20 bzw. 24 pm, während beim zweiten Molekül entweder gleich lange Bi– μ_2 -S-Abstände vorliegen (**14 (A)**: Bi1– μ_2 -S3/S4: 318,9(5)/318,4(5) pm), oder sich um *ca.* 31 pm (**14 (A)**: Bi3– μ_2 -S5/S6: 331,5(4)/300,4(4) pm) unterscheiden. Deshalb kann man sich **14** als drei aneinander

kondensierte $\text{Bi}(\text{SPh})_3\text{Ph}$ -Einheiten vorstellen, die jeweils über eine $\text{Bi}-\mu_2\text{-S}-\text{Bi}$ -Brücke miteinander verbunden werden.

Der $\text{Bi}-\text{C}$ -Abstand liegen mit $224,5(7)-225,1(7)$ pm im Bereich der $\text{Bi}-\text{C}$ -Bindungen wie sie in BiPh_3 (224 pm) [112] oder in $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}_2$ (227 pm) [113] bestimmt wurden. Die Phenylringe des Anions sind, ähnlich wie in dem $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anion, abwechselnd um *ca.* 90° gegeneinander verdreht oberhalb und unterhalb der Ebene der Bismut- und Schwefelatome angeordnet.

Die Struktur von $\frac{1}{\infty}[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Ph}]$ ist bis jetzt noch nicht bekannt. Lediglich über eine zum $[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]^{2-}$ -Anion ähnliche Struktur ist von *Norman* et al. berichtet worden. Das $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_4\text{Ph}_2(4\text{-pic})_2]$ (4-pic=4-Picolin) kann als ein über SC_6F_5^- -Liganden unsymmetrisch μ_2 -verbrückte $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{Ph}]$ -Dimer beschrieben werden. Die Phenylsubstituenten an den Bismutatomen stehen auf Deckung zueinander mit einem $\text{Bi}-\text{C}$ -Abstand von $223,8(1)$ und $224,0(1)$ pm [27].

Das Reaktionsverhalten von Eisen(II)-thiolaten gegenüber Bismut(III)-thiolaten zeigt, dass gemischte Bismut-/Eisenchalkogenolat-Verbindung vorläufig nicht erhalten werden konnten. Setzt man beispielsweise $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ mit BiCl_3 und $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ um, so scheiden sich nach einigen Tagen gelbe Kristalle von **2** ab. Bei der Reaktion mit einem Bismut(III)-thiolat wie z. B. $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ konnten bis jetzt keine Kristalle erhalten werden. Bei zusätzlicher Zugabe von PPh_4Cl und $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ zur vorherigen Reaktion, scheiden sich braune Kristalle der Zusammensetzung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ [114] ab. Die Reaktion mit BiCl_3 , PPh_3 und $\text{S}(\text{SiMe})_3$ liefert schwarze Kristalle von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_4(\text{SPh})_4\text{S}_4]$ [114].

3.5.5 Vergleichende Betrachtung der $[\text{Bi}(\text{SR})_5]^{2-}$ - und $[\text{Bi}_2(\text{SR})_8]^{2-}$ - und $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ -Anionen

Von den einkernigen Komplexionen $[\text{Bi}(\text{SR})_5]^{2-}$ konnte bis jetzt nur das $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_5]^{2-}$ -Anion strukturell charakterisiert werden [29]. Bei den zweikernigen Komplexionen $[\text{Bi}_2(\text{SR})_8]^{2-}$ ($\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**11**), C_6F_5 [91]) stehen die apikalen Positionen der beiden tetragonal verzerrt Pyramiden in *syn*-Position zueinander. Die freien Elektronenpaare weisen in die gleiche Richtung und führen zu einer ψ -oktaedrischen Anordnung um Bismut. Des Weiteren befinden sich die Bismutatome genauso wie bei den Halogenobismutaten $[\text{Bi}_2\text{X}_8]^{2-}$ unterhalb der Basisfläche. Bei den $[\text{Bi}_2(\text{SR})_6\text{X}_2]^{2-}$ -Anionen wie z. B. $[\text{Bi}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_6\text{Cl}_2]^{2-}$ [91], deren Verknüpfung über eine gemeinsame Halogenkante erfolgt, zeigen die apikalen Positionen und dadurch auch die freien Elektronenpaare in entgegengesetzte Richtung. Das vierkernige Bismutchalkogenolat $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ geht aus der zweikernigen Spezies durch Verknüpfung über eine gemeinsame Kante bei gleichzeitiger Verminderung der Ladung um eine Einheit hervor. Die Bismutatome liegen auch hier unterhalb der Basisfläche, die von den Selenatomen der Phenylselenolatoliganden gebildet wird.

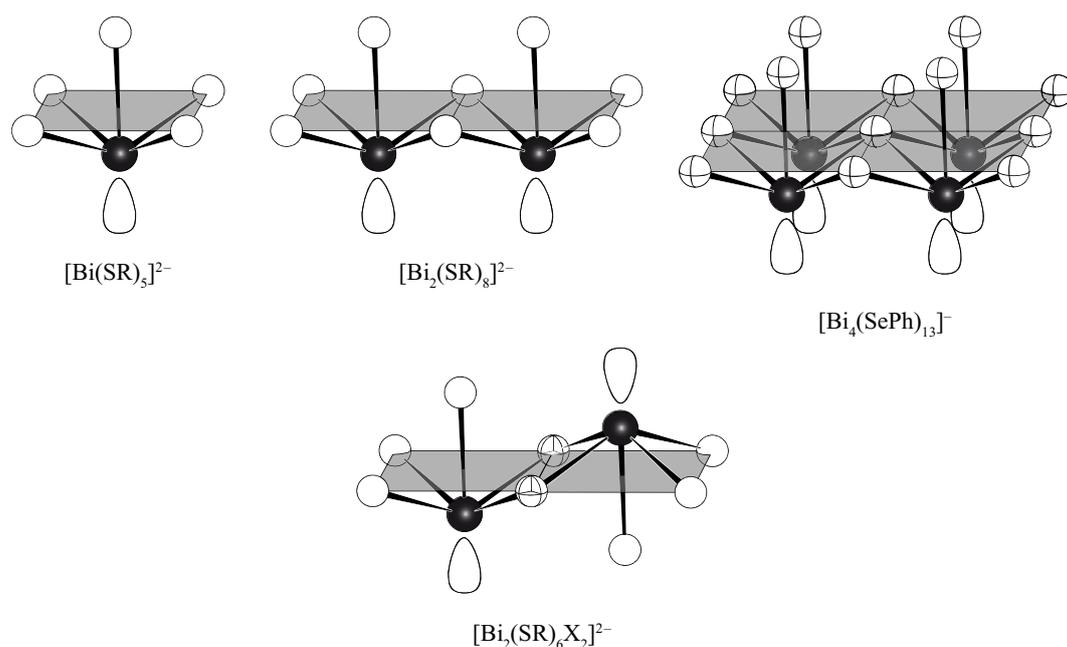


Abbildung 3.20: Strukturen der $[\text{Bi}(\text{SR})_5]^{2-}$ -, $[\text{Bi}_2(\text{SR})_8]^{2-}$ -, $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ - und $[\text{Bi}_2(\text{SR})_6\text{X}_2]^{2-}$ -Anionen (●=Bi; ⊕=Cl; ○=S; ⊕=Se)

3.6 Synthese und Strukturaufklärung chalkogenolatoverbrückter Bismut/Münzmetallverbindungen

Zur Darstellung von ternären Haupt-/Nebengruppenmetallchalkogenolat-Clustern wurden Metallsalze der Haupt- und Nebengruppe zusammen mit tertiären Phosphanen und einem mono- oder disilylierten Chalkogenan umgesetzt. Zuerst lösen sich mit Hilfe des Phosphans die Metallsalze als ein- bzw. zweikerniger Phosphankomplex in organischen Lösungsmitteln. Anschließend werden die gebildeten Komplexe mit einem mono- bzw. disilylierten Derivat eines Chalkogenans unter Abspaltung einer Silan bzw. Silylethereinheit zur Reaktion gebracht. Die eingesetzten Phosphane sind dabei notwendig, um zu verhindern, dass es zur Bildung von binären bzw. ternären Metallchalkogeniden kommt. Diese gängige Methode ist schon erfolgreich zur Darstellung einiger Haupt-/Nebengruppenmetallchalkogenid-Clustern eingesetzt worden. Unter anderem konnten Verbindungen wie z. B. $[\text{Cu}_6\text{In}_8\text{Se}_{13}\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_6(\text{thf})]$, $[\text{Cu}_6\text{In}_8\text{Se}_{13}\text{Cl}_4(\text{P}^n\text{Pr}_2\text{Ph})_{12}]$, $[\text{Cu}_{11}\text{In}_{15}\text{Se}_{16}(\text{SePh})_{24}(\text{PPh}_3)_4]$ [115], $[\text{Cu}_{20}\text{Ga}_{10}\text{Se}_{23}\text{Cl}_4(\text{PPhEt}_2)_{12}]$, $[\text{Cu}_{14}\text{In}_6\text{Se}_7(\text{Se}^i\text{Pr})_{18}]$ [116], $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Cu}_6\text{In}_4(\text{SePh})_{16}\text{Cl}_4]$, $(\text{AsPh}_4)[\text{Cu}_7\text{In}_4(\text{SePh})_{20}]$ [117] und $[\text{Ag}_{26}\text{In}_{18}\text{S}_{36}\text{Cl}_6(\text{dppm})_{10}(\text{thf})_4][\text{InCl}_4(\text{thf})_2]$ [118] hergestellt werden. In Anlehnung an die Vielzahl binärer und ternärer Metallchalkogenolat-Cluster ist die Darstellung von chalkogenolatoverbrückter Bismut/Übergangsmetallverbindungen mit Phosphankomplexen der Münzmetallsalze (Cu und Ag), von denen die Bildung einer Vielzahl von stabilen Clusterverbindungen bekannt sind, mit monosilylierten Chalkogenanen ($\text{E}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$; E=S, Se) und Bismut(III)-Verbindungen durchgeführt worden.

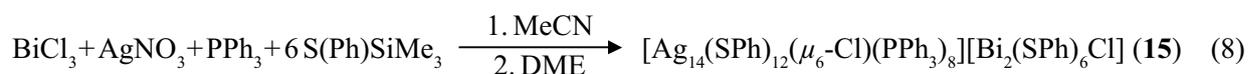
Diskussion der Verbindungen 15 bis 17

Aus diesem Grunde sind Silbersalze (AgNO_3 , AgPhCO_2) und Bismut(III)-halogenide (BiCl_3 , BiBr_3) mit $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ in Gegenwart von PPh_3 zur Reaktion gebracht worden. Diese Umsetzungen führten allerdings zunächst zur Bildung ionischer Verbindungen in denen ein $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8]^+$ -Kation und ein Bismutchalkogenolathalogenid als Gegenion vorkommen. Die Bildung des stabilen $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8]^+$ -Clusterkations scheint bei den gewählten Reaktionsbedingungen gegenüber einer Bildung eines gemischten Bismut-/Silberthiolat-Cluster bevorzugt zu sein. Mit dem $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8]^+$ -Kation konnten die anionischen Bismutchalkogenolate in Verbindung **15** und **16** erhalten werden. Durch eine andere Reaktionsführung konnten in ähnlichen Umsetzungen jedoch auch gemischte Bismut-/Silberthiolatverbindungen erhalten werden. Die eingesetzten Stöchiometrie und das Lösungsmittel sind für die jeweiligen erhaltenen Produkte von entscheidender Bedeutung. In der nun folgenden Diskussion werden die erhaltenen Verbindungen beschrieben.

3.6.1 Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8][\text{Bi}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}]$ (**15**)

Setzt man AgNO_3 mit BiCl_3 , PPh_3 und $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ in einem Verhältnis von 1:1:1:6 um, so kann die Verbindung $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8][\text{Bi}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}]$ (**15**) hergestellt werden (Gleichung (8)). Die

Feststoffe werden zunächst in MeCN gelöst und zusammen mit S(Ph)SiMe₃ über Nacht gerührt. Anschließend wird das MeCN unter vermindertem Druck abkondensiert und durch DME ersetzt. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle von **15**.



15 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zum Ladungsausgleich des [Ag₁₄(SPh)₁₂(μ₆-Cl)(PPh₃)₈]⁺-Kations kristallisiert in **15** ein [Bi₂(SPh)₆Cl]⁻-Anion (**15a**), in dem die Bismutatome von jeweils drei Schwefelatomen der Phenylthiolatoliganden und einem μ₂-Chloroliganden koordiniert sind (Abbildung 3.21). Die Bi–S-Bindungslängen (253,5(5)–264,0(6) pm) und S–Bi–S-Bindungswinkel sind mit 81,3(2)–98,5(2)° annähernd gleich denen in Bi(SPh)₃ [89]. Damit kann **15a** alternativ als zwei Bi(SPh)₃-Moleküle, die über einen unsymmetrisch verbrückenden μ₂-Cl-Liganden miteinander verbunden sind, beschrieben werden. Die um ca. 11 pm längere Bi–Cl-Bindung bewirkt in *trans*-Stellung zu dieser einen kürzeren Bi2–S5-Abstand und einen längeren Bi1–S1-Abstand. Die Schwefelatome S2, S3, S4 und S6 die keinen Liganden in *trans*-Stellung haben, zeigen ebenfalls einen kürzeren Bi–S-Abstand. Aus Tabelle 3.15 können die entsprechenden Bindungsabstände und -winkel entnommen werden.

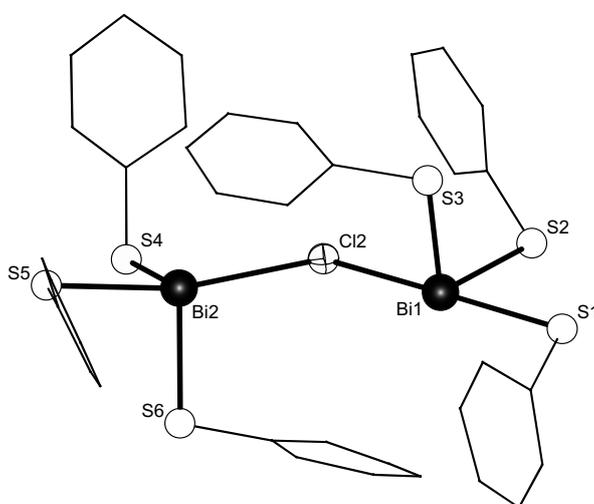


Abbildung 3.21: Molekülstruktur des [Bi₂(SPh)₆Cl]⁻-Anions im Kristall

Tabelle 3.15: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° des [Bi₂(SPh)₆Cl]⁻-Anions im Kristall

Abstände /pm			
Bi1– S1	264,0(6)	Bi2– S4	253,9(6)
S2	255,4(5)	S5	261,3(6)
S3	253,5(5)	S6	256,3(7)
μ ₂ -Cl1	286,1(5)	μ ₂ -Cl1	297,1(5)
Winkel /°			
S–Bi1–S	81,3(2)–98,5(2)	S–Bi2–S	87,6(2)–95,5(3)
S2/3–Bi1–Cl1	90,1(2)/96,0(2)	S4/6–Bi2–Cl1	85,8(2)/95,4(2)
S1–Bi1–Cl1	169,6(2)	S5–Bi2–Cl1	167,4(2)

Auffällig beim Anion in **15** ist die Anordnung der Phenylringe der Phenylthiolatoliganden, die im Kristallgitter so ausgerichtet sind, dass schwache Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Phenylgruppen und den Bi^{3+} -Ionen unter Ausbildung einer verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordination denkbar sind (Abbildung 3.22a).

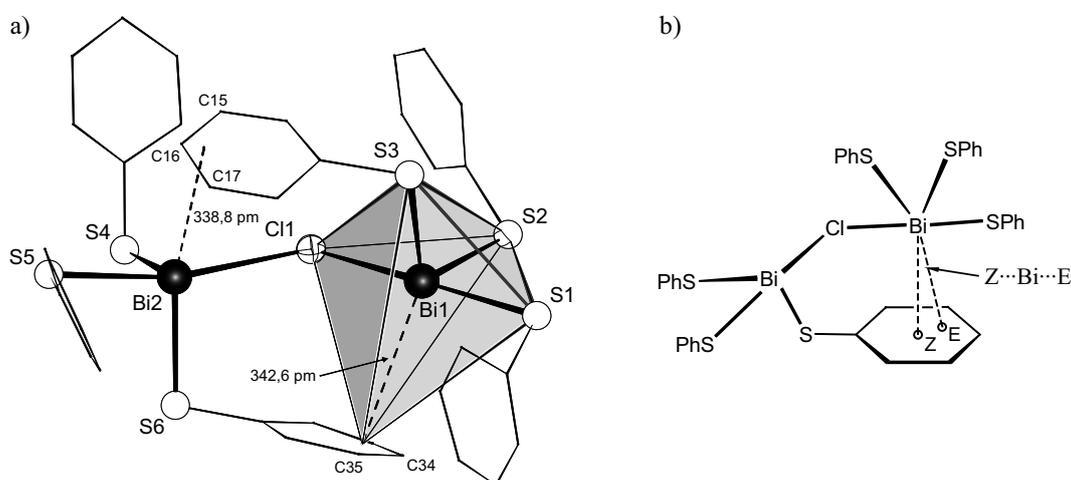


Abbildung 3.22: a) Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der Phenylgruppen und den Bi^{3+} -Ionen unter Ausbildung eines verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders. b) Die schematische Darstellung zeigt, dass die Koordination des Bismutatoms mit dem Phenylring vom Zentrum (Z) zu einer erkennbaren η^2 -Koordination (E) hin verschoben ist

Die kürzesten Bi-C-Abstände betragen zu den Kohlenstoffatomen des Phenylringes 342,7(6) pm für Bi1-C34 und 343,7(6) pm für Bi2-C16 (Summe der kovalenten Radien=230 pm; Summe der *van-der-Waals*-Radien=404 pm). Die beiden Bismutatome stehen nicht direkt über dem Zentrum des Phenylringes sondern lassen für Bi1 eine Tendenz zur η^2 -Koordination erkennen, während für Bi2 eine η^3 -Koordination denkbar wäre. Das wird auch durch die Bi1-C(30–36)-Abstände von 342,7(6) bis 418,8(6) pm und Bi2-C(12–18)-Abständen von 343,7(6) bis 413,6(5) pm deutlich. Dadurch sind die Bi-C-Abstände zu den ermittelten Position für eine η^2 -Koordination bzw. η^3 -Koordination für Bi1 (342,6 pm) und Bi2 (338,3 pm) geringfügig kürzer. Bei ähnlichen Verbindungen führte *Schmidbaur* et al. als Maß für diese Exzentrizität (E) den von der Flächennormalen $\text{E}\cdots\text{Bi}$ des Arenringes sowie der Verbindungslinie $\text{Bi}\cdots\text{Z}$ eingeschlossenen $\text{E}\cdots\text{Bi}\cdots\text{Z}$ -Winkel ein (Abbildung 3.22b) [119]. Der $\text{E}\cdots\text{Bi}\cdots\text{Z}$ -Winkel von **15** beträgt für das Bi1 9,84° und für Bi2 14,59°. Beide liegen im Bereich der in der Literatur zitierten Verbindungen [119]. Solche Wechselwirkungen zwischen Phenylringen und Bi^{3+} - oder Sb^{3+} -Ionen sind bereits bei anderen Bismut- oder Antimonverbindungen beobachtet worden. Dazu gehören die THF-Addukte der Dihalogenidbismutane $\text{BiX}_2\text{Ph}(\text{thf})$ (X=Cl, Br, I) [120], $\text{Sb}(\text{S}-3,5-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ [121] und SbX_2Ph (X=Cl, Br, I) [119]. Desweiteren sind in den Bismuttrichlorid-Aren-Komplexen $\text{BiCl}_3(\eta^6\text{-}2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)$ und $\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$ Wechselwirkungen zwischen dem Bismutatomen und den π -Systemen der Arenringe beschrieben worden [122]. In jüngster Zeit wurde über schwache Bi- π -Aren-Wechselwirkungen (334,0(7) pm) im Festkörper der dimeren Spezies $\text{Bi}(\text{OSi}^t\text{BuPh}_2)_3$ berichtet [123].

Das Kation in **15** besteht aus 14 Silberatomen von denen acht die Würfecken besetzten und die weiteren sechs in den Flächenmitten des Würfels sitzen. Die acht Silberatome auf den Würfecken werden von drei Schwefelatomen der SPh^- -Liganden und einem Phosphoratom des PPh_3 -Liganden tetraedrisch umgeben ($\text{P}-\text{Ag}-\text{Cl}$: $91,16(1)-125,40(1)^\circ$), während die in den Flächenmitten trigonal von zwei Schwefelatomen der SPh^- -Liganden und einem Chloratom koordiniert sind. Das μ_6 -Chloratom sitzt in der Würfelmitte, also in der Oktaederlücke des Ag_6 -Oktaeders, der durch die sechs Silberatome in den Flächenmitten gebildet wird. In den weiteren zwölf Kantenmitten des Ag_8 -Würfels befinden sich die Schwefelatome der Phenylthiolatoliganden, die ihrerseits einen S_{12} -Ikosaeder ausbilden (Abbildung 3.23b). Acht der insgesamt 20 Ikosaederdreiecksflächen werden durch Silberatome μ_3 -überkappt (Abbildung 3.23c).

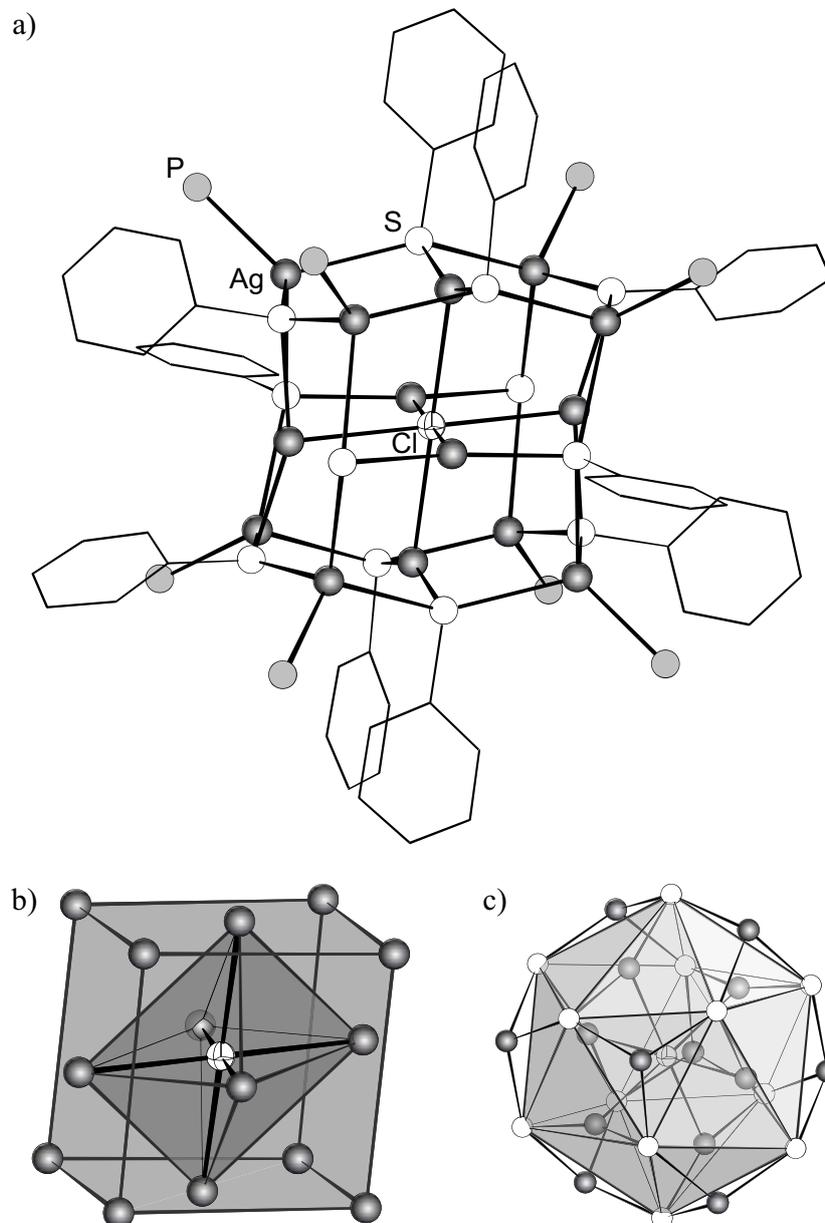


Abbildung 3.23: a) Molekülstruktur des $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8]^+$ -Kations im Kristall
 b) Koordinationspolyeder des Ag_{14}^+ -Würfels, mit eingezeichnetem Ag_6 -Oktaeder
 c) S_{12} -Ikosaeder mit μ_3 -überkappenden Ag^+ -Atomen

Die $\text{Ag}_e\text{-S}$ -Abstände für die acht Silberatome in den Ecken (Ag_e ; e=Silberatome in den Ecken des Würfels) sind mit 259,0(4)–274,9(4) pm erwartungsgemäß um *ca.* 20 pm länger als die $\text{Ag}_i\text{-S}$ -Abstände der Silberatome in den Flächenmitten (239,3(7)–247,1(4) pm; i=Silberatome in der Flächenmitte). Dies ist als Folge der zusätzlichen Bindung einer tetraedrischen im Vergleich zur trigonalen Koordination. Aus Tabelle 3.16 können ausgewählte Abstände und Winkel des $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8]^+$ -Kations entnommen werden.

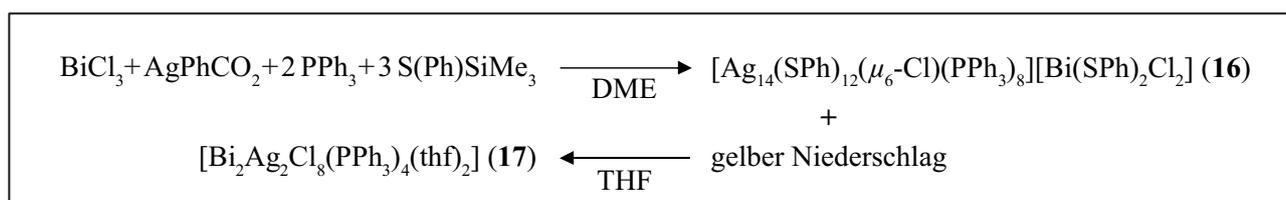
Tabelle 3.16: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° des $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8]^+$ -Kations im Kristall (e=Silberatome in der Ecke, i=Silberatome in der Flächenmitte)

Abstände /pm			
$\text{Ag}_e\text{-S}$	259,0(4)–274,9(4)	$\text{Ag}_i\text{-S}$	239,3(7)–247,1(4)
P	245,3(4)–247,9(4)	$\mu_6\text{-Cl}_2$	275,7(4)–290,2(4)
Ag- Ag	308,1(2)–327,3(2)		
Winkel /°			
S-Ag-S	86,83(1)–117,73(1)	P-Ag-S	91,16(1)–125,40(1)
$\text{Cl-Ag-Cl}_{\text{cis}}$	75,69(1)–102,65(1)	$\text{Ag}_e\text{-S-Ag}_e$	142,07(1)–148,58(1)

Das Strukturmotiv des Kations kann unter anderem im $[\text{Ag}_{14}(\text{S-4-NMe}_3\text{C}_6\text{H}_4)_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8]^+$ -Kation [124] und in dem gemischtvalenten Cluster $[\text{Cu}_8^{\text{I}}\text{Cu}_6^{\text{II}}\text{L}_{12}\text{Cl}]$ (L=Penicilamin [125]; α -Mercaptoisobutylsäure [126]; β,β -Demethylcysteamin [127]) gefunden werden. Auch in denen von Tang et al. dargestellten neutralen Verbindungen $[\text{Cu}_{14}(\mu_2\text{-S})(\text{SPh})_{12}(\text{PPh}_3)_8]$ [128] und $[\text{Ag}_{14}(\mu_6\text{-S})(\text{SPh})_{12}(\text{PPh}_3)_8]$ [129] ist dieses Strukturmotiv vorhanden.

3.6.2 Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8][\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]$ (16) und $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2]$ (17)

Durch den Einsatz von AgPhCO_2 anstatt AgNO_3 entsteht bei der Reaktion mit BiCl_3 , PPh_3 und S(Ph)SiMe_3 im Verhältnis 1:1:2:3 in DME eine braune Lösung und ein gelber Niederschlag, der über ein G4-Glasfilter abfiltriert wird. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einigen Tagen schwach gelbe Kristalle von $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8][\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]$ (16) ab. Der gelbe Niederschlag wird in THF aufgenommen, so gut wie möglich gelöst und erneut filtriert. Aus dem gelben Filtrat bilden sich nach einem Tagen gelbe Blöcke der Zusammensetzung $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2]$ (17) (Schema 3.7).



Schema 3.7: Übersicht zur Darstellung von 16 und 17

Vermutlich bildet sich zunächst aus zwei BiCl_3 -Molekülen und zwei $\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragmenten die dimere Spezies $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4\text{L}_2]$ (L =Lösungsmittelmoleküle). Durch die anschließende Zugabe von $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ und der damit verbundenen Abspaltung von ClSiMe_3 entsteht langsam die Verbindung **16**. Das übriggebliebene $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4\text{L}_2]$ fällt als gelber Niederschlag aus, der sich in THF löst und wieder in Form gelber Blöcke (**17**) an der Schlenkwand abscheidet.

Die ionische Verbindung **16** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheiten in der Elementarzelle und zwei DME-Molekülen pro Formeleinheit. Die kationische Spezies $[\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}(\mu_6\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_8]^+$ ist isotyp zum Kation in **15**, jedoch befindet sich der Inversionspunkt in der Mitte des Kations, also dem μ_6 -verbrückenden Chloratom. Das $[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]^-$ -Anion weist eine ψ -trigonal-bipyramidale Koordination auf, in dem das Bismutatatom von zwei Chloratomen in den apikalen Positionen und zwei Schwefelatomen in den äquatorialen Positionen koordiniert wird (Abbildung 3.24). Das elektronegativere Element (*Pauling*-EN: Cl 3,16; S 2,58) besetzt in **16** die axialen Positionen, da diese die bindenden Elektronenpaare an sich ziehen und somit den Raumbedarf vermindern. Das freie Elektronenpaar am Bismut besetzt die dritte Stelle in der äquatorialen Position (Abbildung 3.24b), ähnlich wie in der ψ -trigonal-bipyridalen Struktur SF_4 [130].

Der Vergleich der Bindungsabstände im $[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]^-$ -Anion verdeutlicht, dass die beiden Schwefelatome mit 248,9(2) und 250,5(2) pm kürzer sind, als die Bi–S-Abstände anderer Bismutthio- latverbindungen. Das freie Elektronenpaar in der äquatorialen Position bewirkt zum einen das der Cl–Bi–Cl-Winkel 170,2(6)° beträgt anstatt den idealen Wert von 180° und zum anderen das der S–Bi–S-Winkel von 120° auf 95,6(5)° gestaucht wird.

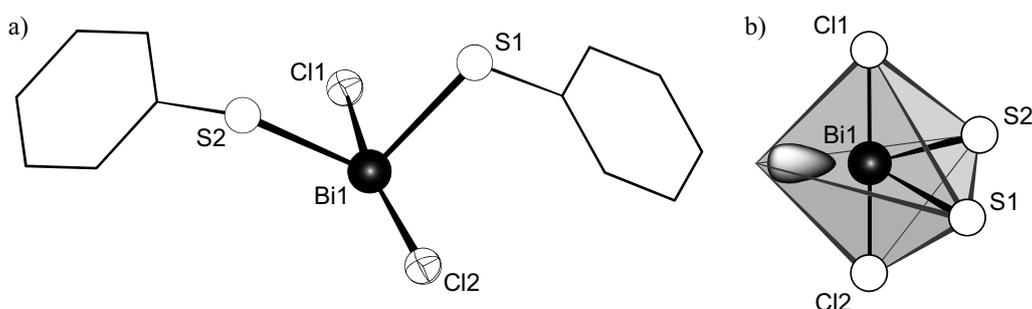


Abbildung 3.24: a) Molekülstruktur des $[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]^-$ -Anions im Kristall

b) Koordinationspolyeder mit angedeuteten freien Elektronenpaar am Bismutatatom. Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /°: Bi1–S1: 248,9(2), Bi1–S2: 250,5(2), Bi1–Cl1: 278,0(3), Bi1–Cl2: 258,5(1); S–Bi–S: 95,6(5), Cl–Bi–Cl: 170,2(6)

Das $[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]^-$ -Anion zeigt den gleichen Aufbau im Grundgerüst wie die asymmetrische Einheit in der dimeren anionischen Spezies $[\text{Bi}_2(\text{SPh})_4\text{Br}_4]^{2-}$ in **9**. Jedoch sind im Vergleich zum $[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]^-$ -Anion in **16** die Bindungsverkürzungen nicht so ausgeprägt (Bi–S: 254,9(3) und 256,9(2) pm), der Br–Bi–Br-Winkel 173,27(3)° nicht so stark aufgeweitet und der S–Bi–S-Winkel 88,05(9)° ist stärker gestaucht. Der Grund hierfür, wird die zusätzliche Bi1–Br2'-Wechselwirkung sein, die das Molekül zu einer tetragonal verzerrten Pyramide umwandelt.

17 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.25). Das Bismutatatom der asymmetrischen Einheit wird von vier Chloratomen und einem Sauerstoffatom des THF-Moleküls koordiniert. Die zwei Bismutatome Bi1 und Bi1' sind unsymmetrisch durch die Chloratome (Bi1–Cl2: 266,4(2) pm, Bi1–Cl2': 310,3(1) pm) μ_2 -verbrückt, so dass ein dimeres $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8(\text{thf})_2]^{2-}$ -Anion entsteht. Im Dimer $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8(\text{thf})_2]^{2-}$ ist die Koordinationssphäre um Bismut verzerrt oktaedrisch. Die zwei Oktaeder sind über die Cl2-Cl2'-Kante miteinander verbunden, so dass die beiden THF-Moleküle in *anti*-Position zueinander stehen. Über die Cl3-Cl4- bzw. Cl3'-Cl4'-Kante des BiCl_5O -Oktaeders werden in *anti*-Position zwei Silberphosphan-Komplexfragmente gebunden, so dass das Molekül neutral ist. Die Silberatome zeigen eine verzerrte tetraedrisch Umgebung (95,41(7)–116,72(7)°) durch zwei Chloratome (Cl3 und Cl4) der dimeren $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8(\text{thf})_2]^{2-}$ -Einheit und zwei Phosphoratome der Phosphanliganden.

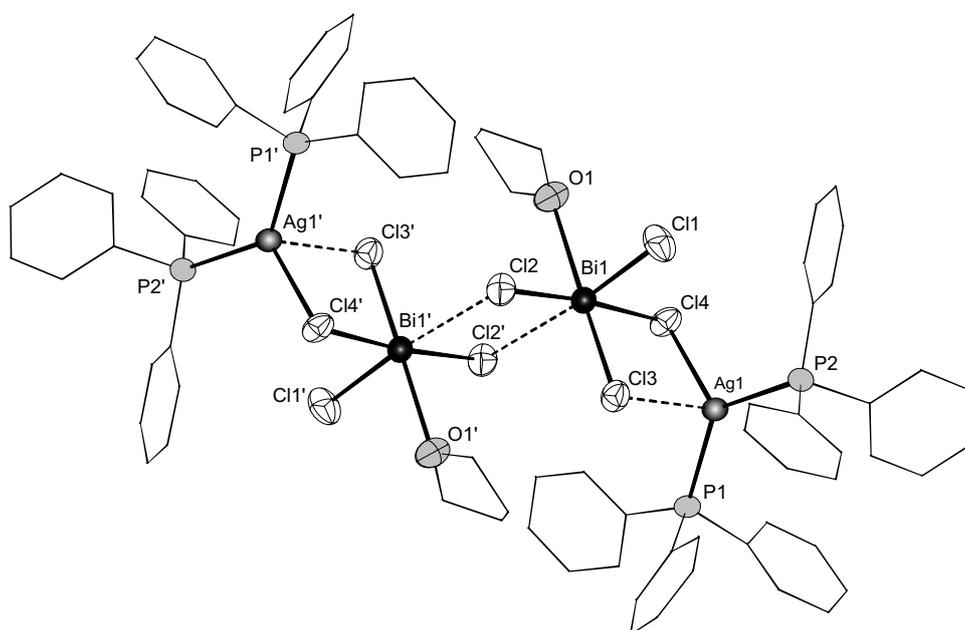


Abbildung 3.25: Molekülstruktur von **17** im Kristall (50%-Ellipsoide)

Tabelle 3.17: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° von **17** im Kristall

Abstände /pm			
Bi1– Cl1	250,0(2)	Bi1– O1	262,2(7)
μ_2 -Cl2	266,4(2)	Ag1– μ_2 -Cl4	258,4(2)
μ_2 -Cl2'	310,3(1)	μ_2 -Cl3	292,3(2)
μ_2 -Cl3	254,7(2)	P1	245,0(2)
μ_2 -Cl4	273,5(2)	P2	244,9(2)
Winkel /°			
Cl–Bi–Cl _{cis}	86,69(7)–94,84(7)	Cl–Ag–P	95,41(7)–116,72(7)
Cl–Bi–Cl _{trans}	159,38(9)–174,67(6)	Cl3–Ag1–Cl4	82,15(7)
Cl–Bi–O _{cis}	83,21(2)–97,63(1)	P1–Ag1–P2	129,13(6)
Cl–Bi–O _{trans}	173,98(1)		

In Analogie zu anderen Verbindungen kann die unsymmetrische μ_2 -Cl-Verbrückung zwischen den Bi-Atomen als auch die zwischen den Bi- und Ag-Atomen durch den *trans*-Effekt erklärt werden.

In dem Ausmaß wie stark (bzw. kurz) eine Bi–Cl-Bindung ist, wird die in *trans*-Stellung dazu schwächer (bzw. länger). Zum Beispiel bewirkt die kurze Bi1–Cl1-Bindung (250,0(2) pm; Bindungsordnung s : 0,95) in *trans*-Stellung dazu eine längere Bi1–Cl2'-Bindung (310,3(1) pm; s : 0,19). In Abbildung 3.26 sind die Bi–Cl-Abstände und die abgeschätzten Bindungsordnungen von **17** nach Gleichung (2) (Seite 23) angegeben ($r_0(\text{Bi–Cl})=248$ pm, $r_0(\text{Bi–O})=209$ pm). Die Valenzbindungssumme von Bi1 errechnet sich zu 3,32.

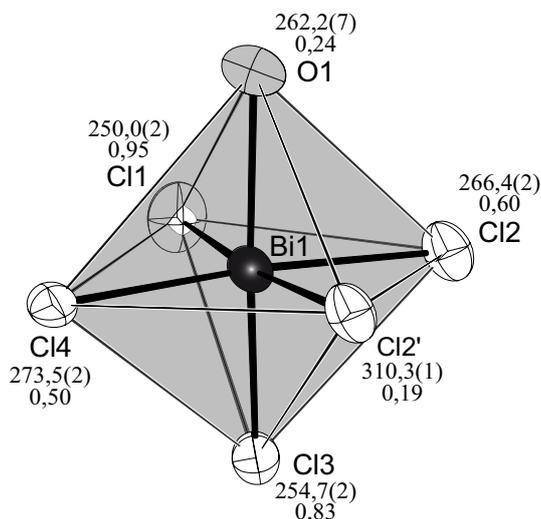


Abbildung 3.26: Polyederdarstellung des BiL_6 -Oktaeders um Bi1 in **17** im Kristall. Neben den Bindungsabständen der Liganden zum Bismutatome sind die Bindungsordnungen s angegeben

Komplexe von Bismutchloriden mit Sauerstoff-Donorliganden sind nicht ungewöhnlich. Bekannte Beispiele sind die Neutralverbindungen $[\text{BiCl}_3(\text{thf})_x]_n$ ($x=2$, $n=\infty$ [131]; $x=3$, $n=1$ [132]), in denen ebenfalls eine oktaedrische Koordination der Bi-Atome gefunden wird und die Bi–O-Abstände ähnliche Werte haben (255–267 pm). Koordinierendes THF tritt auch in $[\text{BiCl}_2\text{Ph}(\text{thf})]_n$ auf (Bi–O: 260,8 pm) [87].

Die THF-Liganden scheinen zur Stabilität der Struktur nicht unbedingt erforderlich zu sein, wie die solvatreien Anionen $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ in dem Salz $\text{Li}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_8$ [133] und $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$ in $(\text{BzI}_4)_2[\text{Bi}_2\text{I}_8]$ ($\text{Bz}=\text{CH}_2\text{–C}_6\text{H}_5$) zeigen. Das $[\text{Bi}_2\text{I}_8]^{2-}$ -Anion konnte sowohl mit, als auch ohne THF-Liganden hergestellt werden [134]. In den solvatreien Anionen wird die niedrigere Koordinationszahl durch eine stärkere Bi–I-Bindung in *trans*-Stellung zum THF-Liganden ausgeglichen.

Im neutralen Molekül von **17** kommen die Bismut- und Übergangsmetallatome in einem 1:1-Verhältnis vor, sie gehören zu der Verbindungsklasse des „ BiM “-Typs. In den nun folgenden Abschnitten werden nun die erhaltenen gemischten Bismut-/Übergangsmetall-Verbindungen des „ BiM “- , „ BiM_2 “- und „ BiM_3 “-Typ vorgestellt.

Diskussion von Verbindung 18 und 19

Bei einer Reaktionsführung im gleichen stöchiometrischen Verhältnis wie bei der Darstellung von **16** jedoch unter Einsatz von BiBr_3 anstatt BiCl_3 , können die Verbindungen $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**18**) und $[\text{BiAg}_2(\text{SPh})_2\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_4]$ (**19**) erhalten werden.



Zunächst bilden sich nur gelbe Kristalle von **18**, die in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Nach einiger Zeit scheiden sich neben den gelben Kristallen rote rautenförmige Blöcke ab. Mit dem aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Datensatz konnte die Struktur aufgrund der Fehlordnung der Schweratome nicht gelöst werden. Die daraus bestimmten Zellkonstanten lauten: $a=1274,8(2)$ pm, $b=1287,9(2)$ pm, $c=2669,2(5)$ pm; $\alpha=84,06(1)$ $\beta=81,50(1)$, $\gamma=61,93(1)$; $V=3821,6(1)$. Deshalb kann die Verbindung nur mit einer idealisierten Formel $[\text{BiAg}_2(\text{SPh})_2\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_4]$ (**19**) angegeben werden.

3.6.3 Molekülstruktur von $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**18**)

Das Molekül in **18** ist eines der wenigen Beispiele für eine molekulare Bismutverbindung, die in einem Bi:M-Verhältnis von 1:3 vorkommt. Im Vergleich zu **16** bildet sich eine neutrale Verbindung, in der das Bismutatatom und die drei Silberatome über verbrückende μ_2 -Bromatome miteinander verbunden werden. Somit wird, im Gegensatz zu den vorher diskutierten Verbindungen mit Ausnahme von **10** und **17**, dass Bismutatatom stark verzerrt oktaedrisch von sechs Liganden koordiniert. In Abbildung 3.27 ist die Molekülstruktur von **18** abgebildet.

Der Vergleich des BiBr_6 -Oktaeders mit denen im Anion von **10** zeigt zum einen, dass die Bi–Br-Abstände mit Werten zwischen 280,5(1) bis 293,9(1) pm (**10**: 258,4(2)–339,7(1) pm) keine so große Abweichung aufweisen und zum anderen, dass die Br–Bi–Br-Winkel im Gegensatz zu den BiBr_6 -Oktaedern in **10** stärker von einem idealen Oktaeder abweichen (Br–Bi–Br_{cis}: 82,31(4)–111,18(4)°, Br–Bi–Br_{trans}: 162,72(3)–165,79(3)°). Die stärkere Verzerrung kann durch die kürzeren Bi–Br-Bindungen und dem Raumbedarf des einsamen Elektronenpaares am Bismutatatom hervorgerufen werden. Die Bi–Br-Abstände können in drei kürzere (281,1(1)–284,6(1) pm) und drei längere (286,2(1)–293,9(1) pm) unterteilt werden. Wie die Koordinationspolyederdarstellung in Abbildung 3.28 verdeutlicht, sollte das einsame Elektronenpaar in die Br2–Br6-Kante des BiBr_6 -Oktaeders gerichtet sein, da dort die größten Abweichungen in den Bindungslängen und -winkel gefunden werden (Br2–Br6-Abstand: 474,4 pm, Mittelwert der anderen Br–Br-Abstände im BiBr_6 -Oktaeder beträgt ca. 400 pm). Der geringe Br–Bi–Br-Winkel (ca. 83,2°) in den drei BiBrAgBr -Vierringen kann ein weiterer Grund für die Verzerrung am BiBr_6 -Oktaeder sein. Die μ_2 -Br-

Liganden und ihre freien Elektronen benötigen mehr Platz und drücken somit die Br–Bi–Br-Winkel unter 90° .

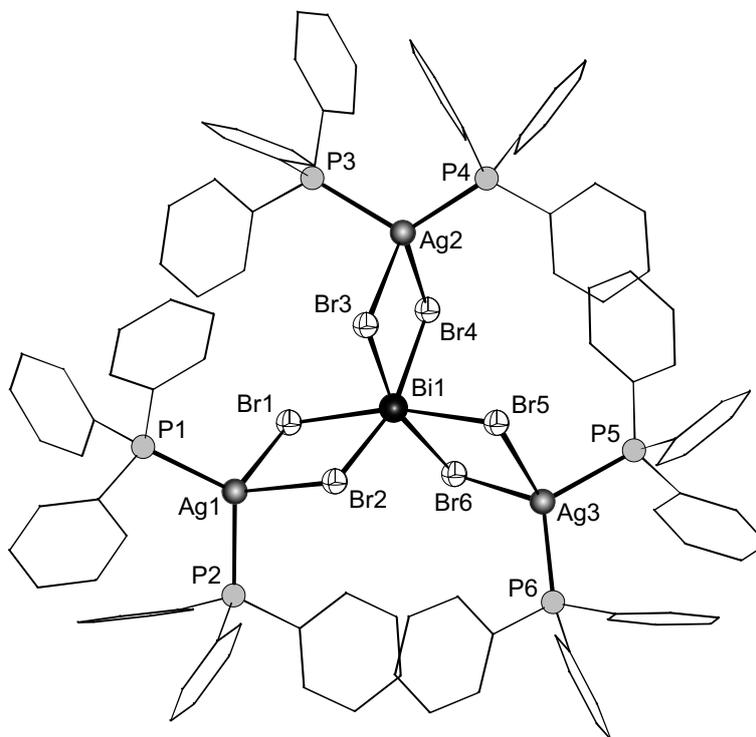


Abbildung 3.27: Molekülstruktur von **18** im Kristall

Die Silberatome ihrerseits sind von zwei Bromatomen und zwei Triphenylphosphanliganden tetraedrisch umgeben ($P-Ag-P$: $114,93(9)$ – $117,52(9)^\circ$). Die drei AgL_4 -Tetraeder koordinieren über drei Br-Br-Kanten des $BiBr_6$ -Oktaeders und zwar so, dass die Metallatome annähernd in einer Ebene liegen. Das Bismutatome ist um $7,6$ pm unterhalb der Ebene, die durch die drei Silberatome eingeschlossen wird. Der nichtbindende Abstand zwischen Bi1 und den Silberatomen beträgt $411,0(1)$ bis $417,0(1)$ pm.

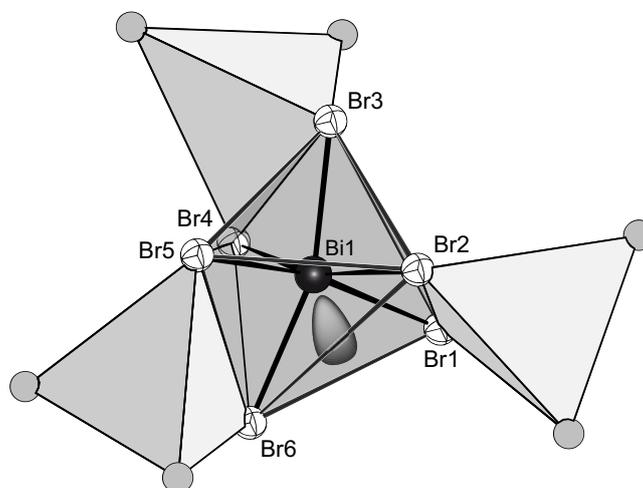


Abbildung 3.28: Koordinationspolyeder der kantenverknüpften Tetraeder an das $BiBr_6$ -Oktaeder

Tabelle 3.18: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° in **18** im Kristall

Abstände /pm					
Bi1–	Br2/Br3/Br5	284,6(1)/281,1(1)/280,5(1)	Ag2–	Br3	276,8(1)
	Br1/Br4/Br6	291,5(1)/286,2(1)/293,9(1)		Br4	272,6(1)
Ag1–	Br1	272,9(1)	Ag3–	Br5	282,0(1)
	Br2	281,9(1)		Br6	269,4(1)
Winkel /°					
Br3–Bi1–Br5	85,95(3)		Br1–Bi1–Br3	105,57(4)	
Br3–Bi1–Br4	83,26(3)		Br2–Bi1–Br6	111,18(4)	
Br3–Bi1–Br2	82,31(4)		Br1–Bi1–Br4	91,90(3)	
Br4–Bi1–Br5	97,79(3)		Br–Ag–Br	86,59(4)–87,59(4)	
Br–Bi–Br _{trans}	162,72(3)–165,79(3)		P–Ag–P	114,93(9)–117,52(9)	

Im Abbildung 3.29 ist das Kalottenmodell von **18** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Metallatome vollständig durch den Bromoliganden und die organische Hülle der PPh₃-Liganden gegen einen weiteren Angriff abgeschirmt sind. Die Bromatome hingegen sind kaum durch die organische Hülle geschützt. Trotzdem konnten die Bromatome nicht durch NaSPh mit einem SPh[−]-Liganden unter Abspaltung von NaBr ausgetauscht werden.

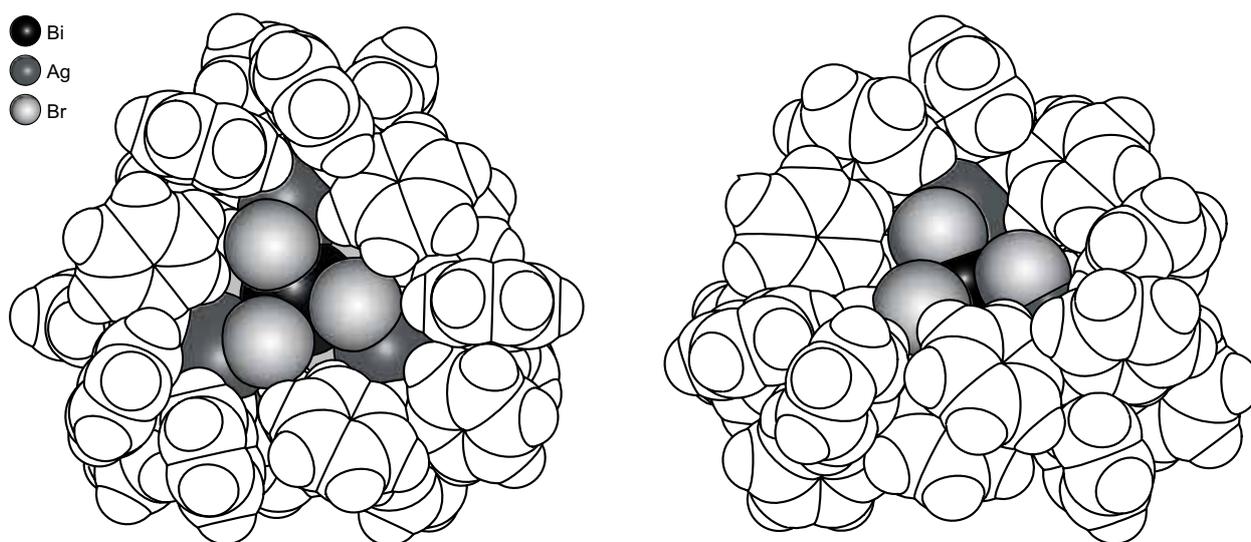
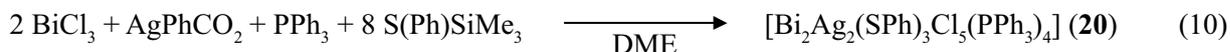


Abbildung 3.29: Kalottenmodell von **18** im Kristall, links Projektion entlang der *c*-Achse, rechts Seitenansicht

Die von Lang et al. dargestellte Verbindung (PPh₄)₃[BiW₃S₁₂] weist ein identisches Grundgerüst um Bismut auf [68]. Im [BiW₃S₁₂]^{3−}-Anion wird das Bismutatome von sechs Schwefelatomen oktaedrisch und die Wolframatom tetraedrisch von vier Schwefelatomen koordiniert, von denen zwei zur Kante des BiS₆-Oktaeders gehören. Die Autoren berichten, dass das einsame Elektronenpaar für die Verzerrung des BiS₆-Oktaeders verantwortlich sein sollte.

3.6.4 Molekülstruktur von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_3\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_4]$ (**20**)

Durch die Reaktion von BiCl_3 mit AgPhCO_2 , PPh_3 und $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ in einem Verhältnis von 2:1:1:8 in DME bilden sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_3\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_4]$ (**20**).



20 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **20** besteht aus zwei BiAgCl_2 -Ringen und einem zentralen Bi_2Cl_2 -Ring, die sich leiterartig hintereinander anschließen. Die beiden äußeren Vierringe sind leicht gegeneinander verkippt angeordnet ($\text{Bi1}-\mu_3\text{-Cl2}'-\text{Ag1}'$: $177,09(1)^\circ$; $\mu_3\text{-Cl2}'-\text{Bi1}-\mu_2\text{-Cl1}$: $171,12(1)^\circ$).

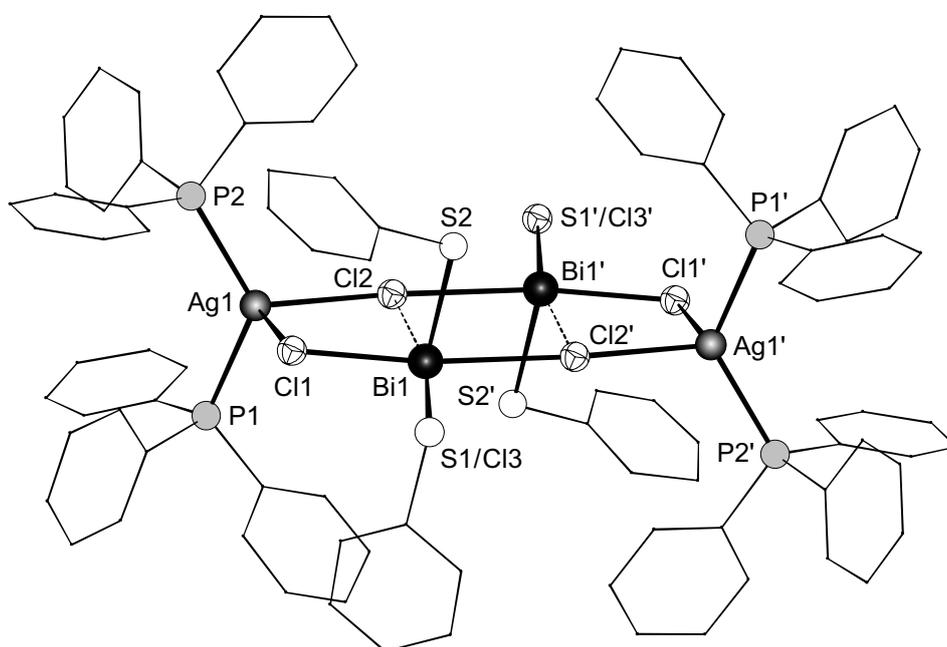


Abbildung 3.30: Molekülstruktur von **20** im Kristall

Die Koordinationssphäre um Bi1 ist verzerrt tetragonal-pyramidal mit einem Phenylthiolatoliganden in der apikalen Position der Pyramide. Die drei Chloratome (Cl1 , Cl2 , $\text{Cl2}'$) in der Basis fungieren als μ_2 -Liganden zwischen den Metallatomen, während das vierte Atom entweder durch ein Schwefelatom (S1) eines Phenylthiolatoliganden oder einem Chloratom (Cl3) besetzt wird. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte nicht eindeutig geklärt werden welche Atomsorte (Cl oder S) vorliegt, sondern es erfolgt eine statistische Besetzung dieser Position durch ein Schwefel- oder Chloratom im Kristall. Über die $\text{Cl2}-\text{Cl2}'$ -Kante sind die beiden Pyramiden verknüpft, und zwar so, dass die apikalen Positionen in *anti*-Stellung zueinander stehen. Die $\text{Cl1}-\text{Cl2}$ -Kante wird durch ein Silberatom gebunden, welches seinerseits verzerrt tetraedrisch koordiniert wird ($\text{P}-\text{Ag}-\text{Cl}$: $97,78(11)-113,93(12)^\circ$)

Tabelle 3.19: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° von **20** im Kristall

Abstände /pm			
Bi1– S1	252,4(5)	Ag1– μ_2 -Cl1	285,5(3)
S2/Cl3	253,0(4)	μ_3 -Cl2	264,4(4)
μ_2 -Cl1	257,8(3)	P1/P2	245,5(3)/244,9(3)
μ_3 -Cl2/Cl2'	288,2(4)/318,7(1)		
Winkel /°			
S–Bi–Cl	79,90(13)–96,83(13)	Cl–Ag–Cl	84,31(10)
Cl–Bi–Cl _{cis}	91,74(13)–96,64(12)	P–Ag–Cl	97,78(11)–113,93(12)
Cl–Bi–Cl _{trans}	171,25(10)	P–Ag–P	88,48(8)–126,08(11)

In Abbildung 3.31 ist ein Ausschnitt einer Schicht von Molekülen der Kristallstruktur gezeigt. In einer Schicht müssen die Moleküle einer bestimmten Anordnung folgen, sonst kommen sich zwei Phenylringe der Thiolatoliganden zu nahe, wie in der Abbildung ganz rechts ersichtlich wird. Deswegen müssen die SPh^- -Liganden in der Basis der BiL_5 -Pyramide entweder alle in eine Richtung zeigen (die Chloroliganden entsprechend in die andere) oder es kommt zu einem Bruch der Ordnung durch ein Molekül das nur Chloroliganden in der Basis trägt. Dies kann zur Folge haben, dass die Ordnung in die andere Richtung fortgesetzt wird, oder diese unverändert weiter geht. Eine andere Möglichkeit ist, dass abwechselnd ein Molekül mit nur Chloroliganden, einem mit nur Phenylthiolatoliganden in der Basis der Pyramide folgt.

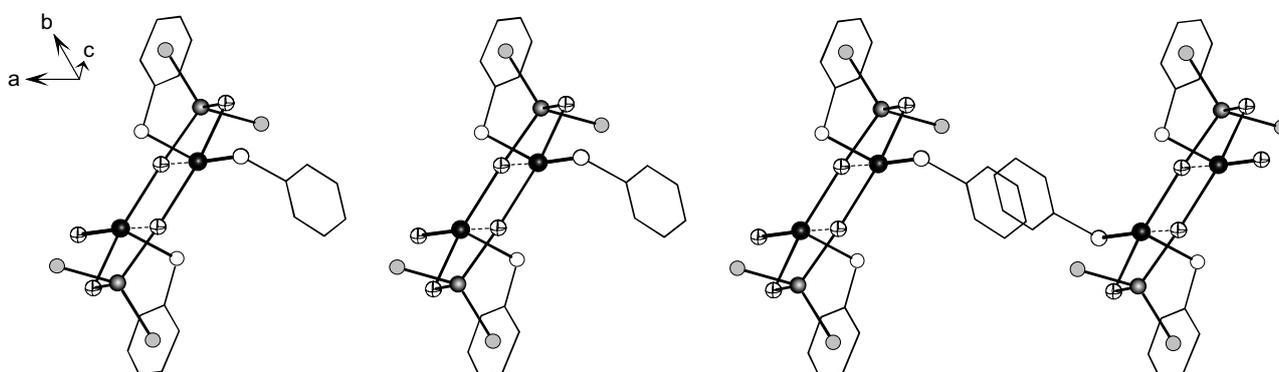
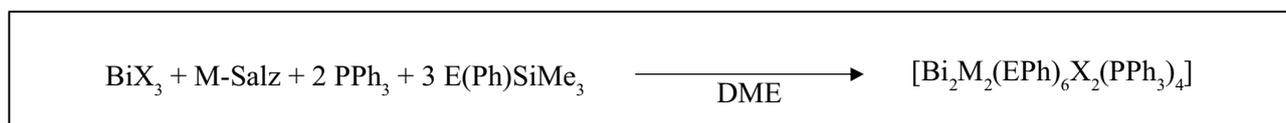


Abbildung 3.31: Ausschnitt einer Schicht von $[Bi_2Ag_2(SPh)_3Cl_5(PPh_3)_4]$ -Molekülen im Kristall
 (●=Bi; ●=Ag; ⊕=Cl; ○=S; ●=P)

Weitere analoge Untersuchungen zu Umsetzungen von Bismut(III)-halogeniden mit Münzmetallsalzen des Kupfer und Silber in Gegenwart von Phosphanen und einem monosilylierten Chalkogenan des Typs $E(Ph)SiMe_3$ ($E=S, Se$) zeigten, dass in der Regel Verbindungen des „ BiM^+ “- und „ BiM_2^+ “-Typs ($M=Cu, Ag$) entstehen, in denen die Bismut- und Metallatome des Kupfer und Silber durch mindestens einen Chalkogenolatoliganden verbrückt werden. Zunächst wird auf Verbindungen des „ BiM^+ “-Typs mit einem Bi:M-Verhältnis von 1:1 eingegangen. Dabei zeigt sich das hauptsächlich Clusterverbindungen entstehen, die von zwei Bismutatomen und zwei Münzmetallatomen aufgebaut werden.

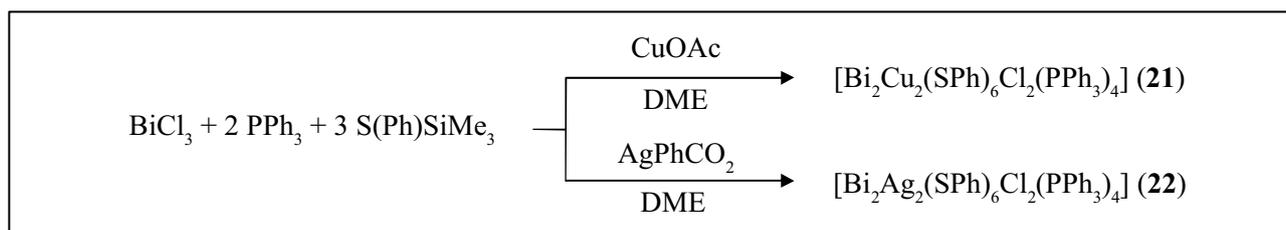
Diskussion von Verbindung 21 und 26

Analog zu der bis jetzt angewandten Methode ist in Schema 3.8 das Synthesekonzept zur Darstellung des $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{EPh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ -Clustertyps ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{E}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) gezeigt. Durch Umsetzung eines Münzmetallsalzes mit BiX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), zwei Äquivalenten Triphenylphosphan und drei Äquivalenten $\text{E}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) entsteht $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{EPh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$.



Schema 3.8: Synthesekonzept zur Darstellung der $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{EPh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ -Verbindungen ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{E}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

So liefert die Umsetzung von BiCl_3 mit CuOAc , $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ und PPh_3 in einem Verhältnis von 1:1:2:3 gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**21**). Die analoge Verbindung des Silber ($[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**22**)) kann durch dem gleichen Syntheseverlauf erhalten werden.



Schema 3.9: Übersicht zur Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ($\text{M}=\text{Cu}$ (**21**), Ag (**22**))

3.6.5 Molekülstruktur von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**21**) und $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**22**)

Beide Verbindungen kristallisieren triklin ($P\bar{1}$), **21** mit zwei unabhängigen Molekülen, während **22** mit nur einem Molekül in der Elementarzelle kristallisiert. Für beide Verbindungen des $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ -Typs ($\text{M}=\text{Cu}$ (**21**), Ag (**22**)) befindet sich das Inversionszentrum in der Mitte der Moleküle. Für **21** lassen sich zwei Moleküle mit dem identischen Aufbau der Schweratome verfeinern, diese weisen jedoch Unterschiede in Bindungslänge und -winkel auf. Während die $\text{Bi}-\text{Cl}$ -Bindungen eine gewisse Flexibilität zu den verbrückenden $\mu_2\text{-Cl}$ -Atomen besitzen und damit eine unsymmetrische Verbrückung zur Folge haben ($\text{Bi1}-\text{Cl1}$: 315,7(1) pm; $\text{Bi1}-\text{Cl1}'$: 304,1(2) pm; $\text{Bi2}-\text{Cl2}$: 307,0(2) pm; $\text{Bi2}-\text{Cl2}'$: 301,3(2) pm), sind die $\text{Bi}-\text{S}$ -Abstände annähernd gleich lang (Tabelle 3.20). Für **22** ergibt die Strukturlösung ein Molekül in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 3.32a ist die Molekülstruktur eines Moleküls von **21** abgebildet, während rechts davon die unsymmetrische $\mu_2\text{-Cl}$ -Verbrückung der zwei unabhängigen Bi_2Cl_2 -Vieringe von **21** dargestellt ist.

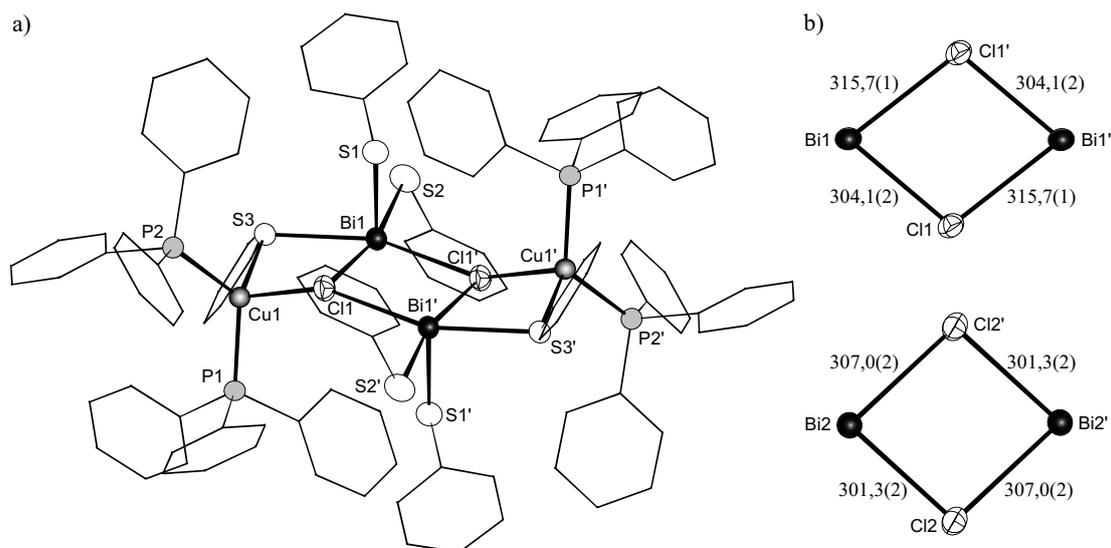


Abbildung 3.32: a) Molekülstruktur eines Moleküls von [Bi₂Cu₂(SPh)₆Cl₂(PPh₃)₄] (**21**) im Kristall (50%-Ellipsoide). b) Flexibilität in den Bindungsabständen des Bi₂Cl₂-Vierringes

Die Molekülstruktur von **21** und **22** besteht aus einem zentralen inversionssymmetrischen Bi₂Cl₂-Ring, an den sich an zwei gegenüberliegenden Seiten BiM(SPh)Cl-Ringe (M=Cu, Ag) anschließen. Die Ringe sind leicht gegeneinander gekippt, und zwar so, dass die beiden äußeren Vierringe in *anti*-Anordnung zueinander stehen. Diese drei Ringe haben eine sesselförmige Struktur und bilden zusammen einen leiterartigen Aufbau. So ein leiterartiger Aufbau ist bereits beschrieben worden. Zum einen sind dies reine Hauptgruppenverbindungen, wie [(AlCl)₄(PSiⁱPr₃)₄(Et₂O)₂] [135], [(AlCl)₄(AsSiRMe₂)₄(Et₂O)₂] (R=CMe₂ⁱPr) [136], [(GaCl)₄(SbSiⁱPr₃)₄(PⁿPr₂Ph)₂] [137] und einige Derivate der Verbindung [(SnMe₂)₄O₄(L)₂] (L=H₂O, CH₃OH) [138] und zum anderen gemischte Lanthanoid-Hauptgruppenmetallverbindungen des Typs [(Ln₂Li₂(N(SiMe₃)₂)₄Cl₄(thf)₂] (Ln=Eu, Ho) [139]. Ein organisches Analoga, das *anti*-Tricyclo[4,2,0,0^{2,5}]octa-3,7-dien, wurde bereits in den 60er Jahren von *Neitzescu* et al. synthetisiert [140].

Die Bismutatome in **21** und **22** weisen eine von zwei μ_2 -Chloroliganden und drei Schwefelatomen der Phenylthiolatoliganden gebildete verzerrt tetragonal-pyramidale Koordinationssphäre auf. Die beiden Chloratome stehen in *cis*-Stellung zueinander und verbinden die beiden Bismutatome über die Cl₂-Kante der tetragonal verzerrten Pyramide miteinander so, dass die Spitzen der Pyramiden in *anti*-Stellung zueinander stehen, ähnlich wie in den Verbindungen **6** bis **9**. Die beiden Münzmetallatome werden tetraedrisch verzerrt von einem Schwefelatom, einem Chloratom und zwei Phosphoratomen des Triphenylphosphanliganden umgeben.

Anhand der Bi–S-Abstände können auch hier Bindungseffekte, wie z. B. der *trans*-Effekt beobachtet werden. Die kürzeste Bi–S-Bindung ist die zum apikalen Schwefelatom (**21**: 252,8(2) pm; **22**: 252,8(1) pm), während die Bi–S-Bindung des terminal gebundenen Schwefelatoms S2 in *trans*-Stellung zum μ_3 -Chloroliganden Cl11 mit 257,4(2) pm (**21**) und 258,5(1) pm (**22**) um *ca.* 5 bzw. 6 pm länger ist. Erwartungsgemäß zeigt der μ_2 -SPh⁻-Ligand die längste Bi–S-Bindung

(**21**: 269,4(1) pm; **22**: 271,3(2) pm). Für beide Verbindungen haben die Bi–S- und Bi–Cl-Bindungen nahezu identische Werte, lediglich die Bindungen zu dem jeweiligen Übergangsmetall unterscheiden sich, wie aus Tabelle 3.20 zu entnehmen ist.

Tabelle 3.20: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° in **21** und **22** im Kristall. Die Abstände des zweiten unabhängigen Moleküls von **21** sind in den eckigen Klammern angegeben

		Abstände /pm		
		21		22
Bi1–	S1	252,8(2)	[252,2(2)]	252,8(1)
	S2	257,4(2)	[257,0(2)]	258,5(1)
	μ_2 -S3	269,4(1)	[272,2(1)]	271,3(2)
	μ_3 -Cl1/ μ_3 -Cl1'	315,7(1)/304,1(2)	[307,0(2)/301,3(2)]	297,1(1)/305,5(1)
M–	μ_2 -S3	238,3(2)	[237,8(2)]	259,9(2)
	μ_3 -Cl1	241,8(2)	[243,5(1)]	267,7(1)
	P	227,80(2)–228,88(2)		244,4(2)–245,9(2)
		Winkel /°		
S–Bi1–S	88,75(6)–100,20(5)			87,33(5)–99,46(5)
S–Bi1–Cl _{cis}	77,17(4)–109,59(5)			78,96(4)–95,99(5)
Cl–Bi1–Cl	78,29(2)/84,21(4)			80,77(1)
P–M–S/Cl	100,86(6)–121,82(6)			101,10(5)–121,76(4)

In Abbildung 3.33 ist das Kalottenmodell eines Moleküls von **21** für diesen Verbindungstyp gezeigt. Zu erkennen ist, dass die Phenylringe des Phosphan- und des Thiolatoliganden das Innere des Clusters vollständig gegenüber dem Angriff eines mono- bzw. disilylierten Chalkogenans schützen. Bei der Umsetzung mit NaSPh ist keine merkliche Reaktion beobachtet worden. Ein weiterer SPh[–]-Ligand hat unter der gegebenen Voraussetzung der Molekülstruktur nicht genügend Platz um die Chloroliganden auszutauschen und sich selbst einzulagern. Mit diesem Strukturtyp scheint es also nicht möglich zu sein eine reine Bismut-/Übergangsmetallchalkogenolat-Verbindung darzustellen. Die organische Schutzhülle bewirkt, dass sich die erhaltenen Kristalle, selbst in stark oxidierender Säure wie Salpetersäure, nur sehr langsam auflösen.

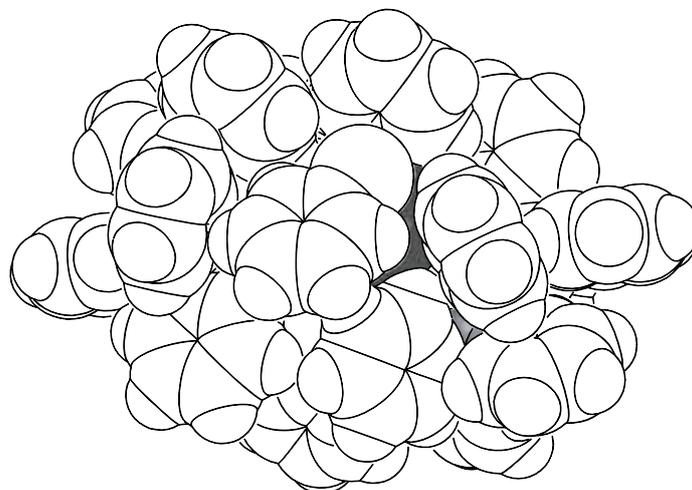
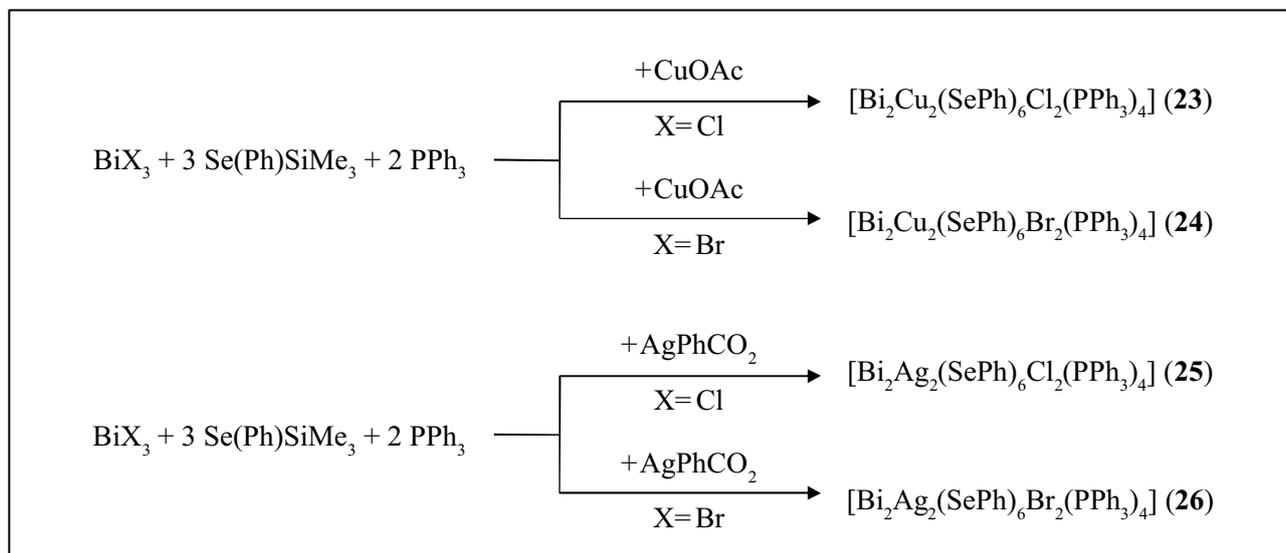


Abbildung 3.33: Kalottenmodell eines Moleküls von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_4]$ im Kristall (Bismutatome dunkelgrau und Kupferatome hellgrau dargestellt)

Die zu **21** und **22** isostrukturellen Verbindungen mit Selen als Phenylchalkogenolatoliganden konnten ebenfalls dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte anhand des Synthesekonzeptes aus Schema 3.8. Dabei konnten die vier Verbindungen $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{SePh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ($\text{M}=\text{Cu}$, $\text{X}=\text{Cl}$ (**23**); $\text{M}=\text{Cu}$, $\text{X}=\text{Br}$ (**24**); $\text{M}=\text{Ag}$, $\text{X}=\text{Cl}$ (**25**); $\text{M}=\text{Ag}$, $\text{X}=\text{Br}$ (**26**)) synthetisiert werden, wie die Übersicht in Schema 3.10 zeigt.



Schema 3.10: Übersicht zur Darstellung der Verbindungen des $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{SePh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ -Typs ($\text{M}=\text{Cu}$, Ag ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br)

3.6.6 Molekülstruktur von $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{SePh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**23** – **26**); $\text{M} = \text{Cu}$, Ag ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br

Die zu **21** und **22** homöotypen Verbindungen **23**–**26** kristallisieren alle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Davon sind **23**, **25** und **26** isostrukturell und lassen sich analog zu **22** verfeinern, während **24** analog zu **21** mit zwei asymmetrischen Einheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Alle Verbindungen haben ein Inversionszentrum in der Mitte des Moleküls. In Tabelle 3.21 sind ausgewählte Abstände und Winkel von **23** bis **26** vergleichend nebeneinander gezeigt. Ähnlich wie bei den leichteren Chalkogenverbindungen **21** und **22** sind die gleichen Tendenzen in Bindungslängen und -winkel erkennbar.

Im Gegensatz zu den Phenylthiolatverbindungen des $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{EPh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ -Clustertyps, konnten mit dem Phenylselenolatoliganden auch die beiden homöotypen Verbindungen mit Bromid als Halogenidoliganden (**25**, **26**) dargestellt werden. Das SePh^- -Anion ist im Vergleich zum SPh^- -Anion das bessere Nukleophil und zum anderen ist die $\text{Se}-\text{Si}$ -Bindung schwächer. Vermutlich kann deswegen bei der Reaktion eines monosilylierten Chalkogenans des Typs E(Ph)SiMe_3 ($\text{E}=\text{S}$, Se) mit BiBr_3 , das Br^- -Anion durch das SePh^- -Anion substituiert werden. Bei der Umsetzung mit BiBr_3 und den anderen Edukten, die für die Bildung dieses $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{SPh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ -Clustertyps benötigt werden (Schema 3.9), konnten nur farblose Kristalle erhalten werden.

Tabelle 3.21: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° in **23** bis **26** im Kristall

		Abstände /pm			
		23	24	25	26
Bi1–	Se1	264,7(1)	263,6(2) [264,7(2)]	265,0(1)	264,9(1)
	Se2	269,0(1)	268,6(2) [268,2(2)]	269,9(1)	270,4(1)
	μ_2 -Se3	279,6(1)	282,7(1) [280,3(1)]	282,0(1)	281,7(1)
	μ_3 -X1	306,6(1)	314,1(1) [322,7(2)]	301,9(2)	312,9(1)
	μ_3 -X1'	313,1(1)	322,4(2) [316,0(2)]	307,6(2)	319,8(1)
M–	μ_2 -Se3	251,5(1)	250,3(2) [249,4(2)]	269,5(1)	269,1(1)
	μ_3 -X1	242,2(1)	254,9(2) [254,5(2)]	268,6(2)	277,5(1)
		Winkel /°			
Se–Bi1–Se		88,12(2)–98,24(2)	88,23(5)–100,43(4)	87,06(3)–99,15(3)	86,70(2)–97,75(2)
Se–Bi1–X _c		77,37(3)–80,36(3)	77,44(5)–108,12(4)	76,81(3)–96,80(3)	77,84(3)–97,19(3)
Se–Bi1–X _t		173,13(2)	155,13(4)–170,76(4)	164,43(2)–169,83(3)	164,84(3)–171,47(3)
P–M–Se/X		96,0(4)–124,82(4)	98,23(6)–124,80(1)	97,15(3)–121,65(6)	95,50(3)–120,74(4)

3.6.7 Vergleichende Betrachtung der Verbindungen des „BiM“-Typs

Die bisher strukturell charakterisierten gemischten Bismut-/Übergangsmetallchalkogenolat-Verbindungen weisen als Strukturmerkmal kantenverknüpfte BiL_5 -Pyramiden auf. Bei der Kantenverknüpfung entsteht das dinukleare $[\text{Bi}_2\text{L}_8]^{2-}$ -Anion (L =Ligandenatome), bei denen die Pyramidenspitzen und die freien Elektronenpaare am Bismutatome in *anti*-Position zueinander stehen. Die zwei Übergangsmetallkationen sind μ_2 -verbrückt an einer Grundfläche des dinuklearen $[\text{Bi}_2\text{L}_8]^{2-}$ -Anions, so dass mit zwei Phosphanliganden ein ML_4 -Tetraeder ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$) entsteht, der für die Neutralität der Verbindung sorgt. Die Koordination von acht Liganden um zwei Bismutatome ($[\text{Bi}_2\text{L}_8]^{2-}$ -Anionen), ist für das Strukturmotiv der binären Halogenobismutiten und Chalkogenderivatverbindungen nicht ungewöhnlich. Dieses Strukturmerkmal aufweisen unter anderem **17** und **20** bis **26**, sowie die $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_{2-y}\text{X}_{6-y}]^{2-}$ -Anionen (Verbindung **6** bis **9**). Im Gegensatz zu $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2]$ (**17**), bei der die Verknüpfung der ML_4 -Tetraeder an das $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Fragment über einer Kante zwischen der Grundfläche und der Pyramidenspitze erfolgt, sind in **20** bis **26** die ML_4 -Tetraeder nur an zwei gegenüberliegenden Grundflächen der Pyramide des $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_6\text{X}_2]^{2-}$ -Fragmentes verknüpft, so dass dort ein leiterartiges Strukturmotiv zugrunde liegt. In **20** bis **26** sind die Bismutatome somit über die μ_3 -Chloroliganden miteinander verbunden (Abbildung 3.34). Das Prinzip der Kantenverknüpfung zweier verzerrten BiL_5 -Pyramiden an denen sich zwei ML_4 -Tetraeder anschließen wird in $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_3\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_4]$ (**20**) weiter fortgesetzt.

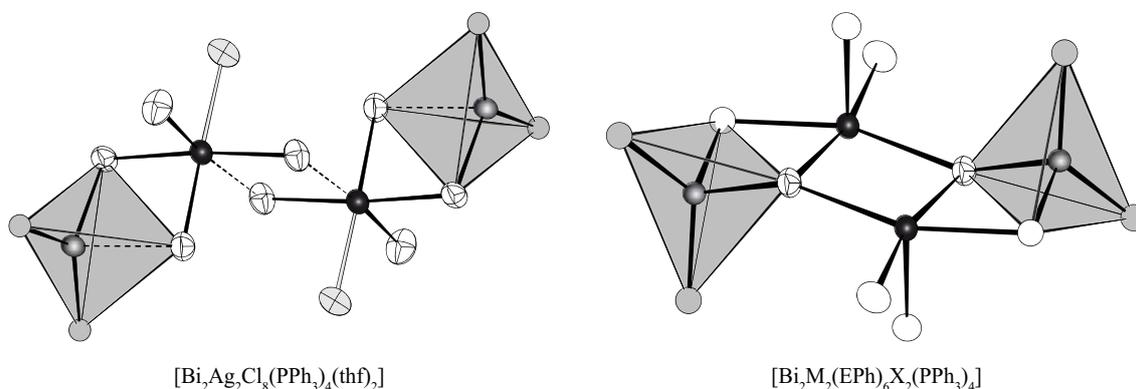
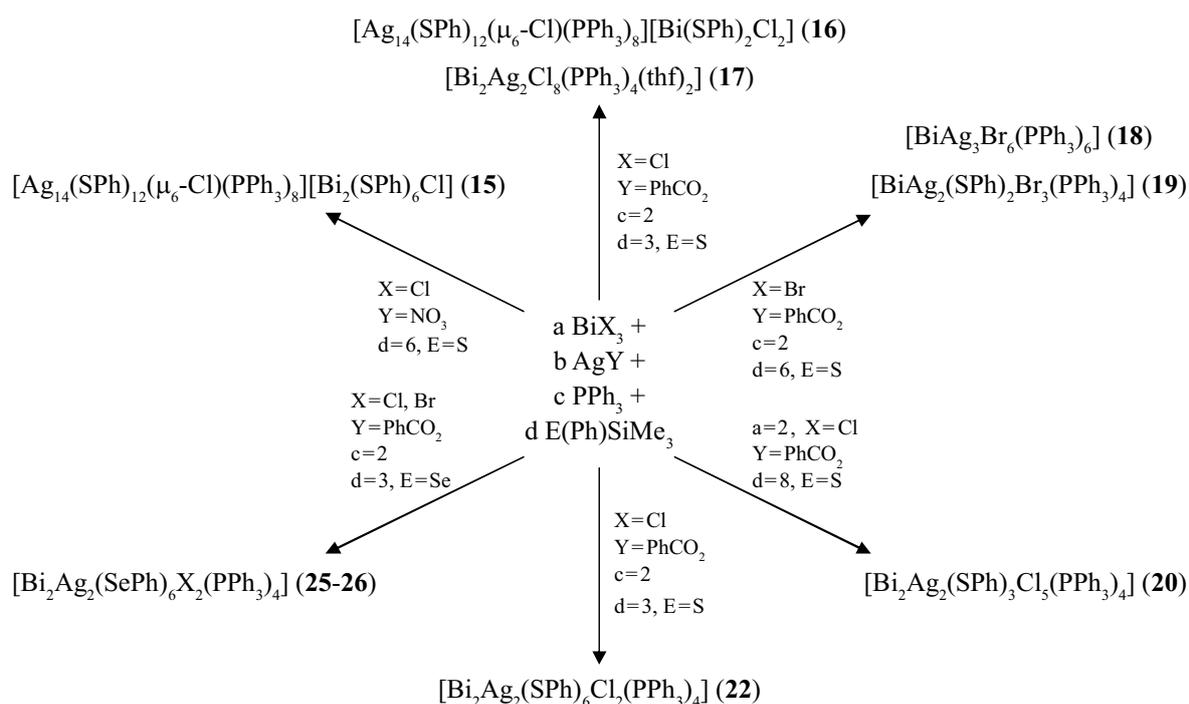


Abbildung 3.34: Koordinationspolyeder der unterschiedlichen Verknüpfung der ML_4 -Tetraeder an die $[\text{Bi}_2\text{L}_8]^{2-}$ -Fragmente (L =Ligandenatome) in den $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2]$ und $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{EPh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{E}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; ●=Bi; ●=Cu, Ag; ⊕=Cl, Br; ○=S, Se; ○=P; ⊖=O; 50%-Ellipsoide)

3.6.8 Zusammenfassung der dargestellten Bismut- / Silberchalkogenolat-Verbindungen mit Triphenylphosphan

Die Bismut-/Silberchalkogenolat-Verbindungen konnten durch die Umsetzung eines einwertigen Silbersalzes und eines monosilylierten Chalkogenans des Typs $E(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ ($E=\text{S}, \text{Se}$) in Gegenwart von Triphenylphosphan erhalten werden. Anhand dieser Umsetzungen konnten erstmals gemischte chalkogenoverbrückte Bi/Ag-Verbindungen, die durch Triphenylphosphan stabilisiert sind, dargestellt, isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Im Schema 3.11 ist die Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **15** bis **20**, **22**, **25** und **26** gezeigt (a, b, c, d geben das stöchiometrische Verhältnis der Edukte des Reaktionsansatzes an und sind nur angegeben wenn sie sich von eins unterscheiden). Ersichtlich ist, dass bei den erhaltenen Verbindungen das eingesetzte Übergangsmetallsalz, die Stöchiometrie und das Lösungsmittel für die jeweiligen erhaltenen Produkte von entscheidender Bedeutung sind. Zudem konnten mit Kupfer als Münzmetall die Verbindungen von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{EPh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ($E=\text{S}; \text{X}=\text{Cl}$ (**21**); $E=\text{Se}; \text{X}=\text{Cl}$ (**23**); $E=\text{S}; \text{X}=\text{Cl}$ (**24**)) dargestellt und isoliert werden.



Schema 3.11: Übersicht zur Darstellung der Verbindungen **15** bis **20**, **22**, **25** und **26**. a, b, c, d geben das stöchiometrische Verhältnis der Edukte des Reaktionsansatzes an und sind nur angegeben wenn sie sich von eins unterscheiden

Diskussion der Verbindungen 27 und 28 – Verbindungen des „BiM₂“-Typs

Die nächsten Verbindungen haben im Gegensatz zu **20** bis **26**, die als Strukturmerkmal das gleiche Verhältnis von Bismut und Übergangsmetall aufweisen, ein stöchiometrisches Verhältnis der Bismutatomen zu Münzmetallatomen von 1:2. Die Synthese erfolgte nach dem bereits an anderer Stelle diskutierten Synthesekonzept (Schema 3.8, Seite 63).

Setzt man BiBr₃ mit CuCl, PPh₃ und S(Ph)SiMe₃ in einem Verhältnis von 1:3:6:6 in THF um, so können bei –20 °C rote Kristalle der Zusammensetzung [BiCu₂(SPh)₃Br₂(PPh₃)₃] (**27**) erhalten werden. Bei der Reaktion werden nicht alle Br[–]-Anionen vom Bismutatatom abgespalten sondern nur eines wird durch ein SPh[–]-Anion substituiert (vgl. Diskussion von **9**).



3.6.9 Molekülstruktur von [BiCu₂(SPh)₃Br₂(PPh₃)₃] (**27**)

27 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit und vier THF-Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.35). Das Bismutatatom wird verzerrt tertagonal-pyramidal von zwei Brom- und drei Schwefelatomen der Phenylthiolatoliganden gebunden, mit Bindungslängen für Bi– μ_2 -Br von 304,4(2) bis 313,1(2) pm und Bi– μ_2 -S von 260,5(3) bis 267,0(3) pm.

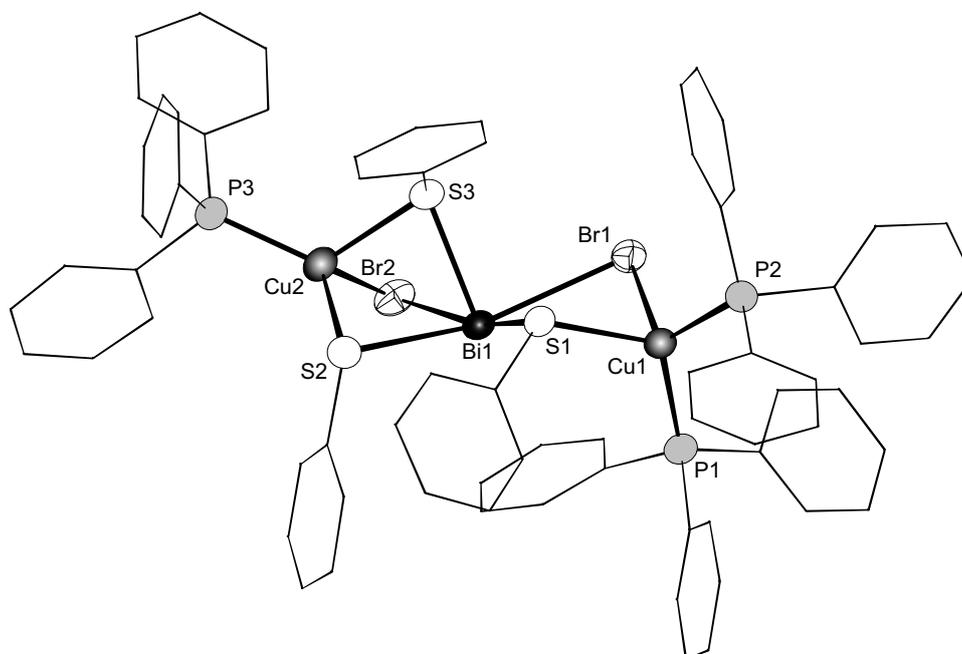


Abbildung 3.35: Molekülstruktur von **27** im Kristall (50%-Ellipsoide)

Das einsame Elektronenpaar am Bismutatatom führt zu einer verzerrten ψ -oktaedrischen Koordination um das Bismutatatom, welches sich um 34,9 pm unterhalb der Basisebene der Pyramide befindet.

Aus der nachfolgenden Tabelle 3.22 können die ausgewählte Bindungslängen und -winkel entnommen werden. Die abgeschätzten Bindungsordnungen s sind in den eckigen Klammern angegeben. Für die Valenzbindungssumme erhält man für Bi1 ein Wert von 2,96.

Tabelle 3.22: Ausgewählte Abstände /pm, Bindungsordnungen s und Winkel /° in **27** im Kristall

		Abstände /pm			
Bi1–	S1 [s]	267,0(3)	[0,76]	Bi1– Cu1	371,2(1)
	S2	269,4(3)	[0,72]	Bi1– Cu2	318,5(2)
	S3	260,5(3)	[0,91]		
	Br1	304,4(2)	[0,31]		
	Br2	313,1(2)	[0,25]		
Cu1–	S1	238,3(4)	[0,24]	Cu2– S2	238,0(4) [0,25]
	Br1	255,4(3)	[0,41]	S3	245,4(3) [0,20]
	P1	227,9(4)	[0,43]	Br2	248,6(3) [0,49]
	P2	228,0(3)	[0,43]	P3	221,0(1) [0,49]
		Winkel /°			
S–Bi–S	80,58(10)–96,40(10)	S–Cu–P	108,54(14)–120,70(13)		
S–Bi–Br _{cis}	71,68(8)–86,52(7)	S–Cu–Br	86,51(11)–106,81(12)		
S–Bi–Br _{trans}	159,32(8)–168,02(7)	P–Cu–Br	103,06(12)–123,25(14)		
Br–Bi–Br	107,35(5)	P–Cu–P	88,48(8)–122,27(14)		

Die zwei Kupferatome sind tetraedrisch koordiniert mit einer unterschiedlichen Anzahl an Phosphanliganden. Cu1 wird von zwei Phosphanatomen gebunden, während Cu2 nur einen Phosphanatom trägt. Dadurch verknüpfen die Kupferatome unterschiedlich an die verzerrte [Bi(SPh)₃Br₂]-Pyramide, um die übriggebliebenen freien Valenzen zur tetraedrischen Umgebung der Kupferatome abzusättigen. Somit ist Cu1 an die S1-Br1-Kante koordiniert, während Cu2 die S2-S3-Br2-Dreiecksfläche der [Bi(SPh)₃Br₂]-Pyramide überkappt.

Aufgrund der Flächenverknüpfung von Cu2 an die [Bi(SPh)₃Br₂]-Pyramide ist der Bi1-Cu2-Abstand mit 318,5(2) pm im Vergleich zur Kantenverknüpfung (Bi1-Cu1-Abstand: 371,2(1) pm) deutlich verkürzt, jedoch ist hierbei nicht von einer Bi–Cu-Bindung auszugehen. Der Bi–Cu-Abstand einer solchen Bindung ist in [(Me₃Si)₂BiCu(PMe₃)₃] mit 274,9(1) pm ermittelt worden [141]. Der kurze Abstand liegt in **27** der Flächenverknüpfung der BiL₅-Pyramide und des CuL₄-Tetraeders zugrunde. Außerdem liegen die Kupferatome in der formalen Oxidationsstufe +1 vor, also in einer d¹⁰-Konfiguration, so dass sich keine Metall-Metall-Bindung zu Bismut ausgebildet kann. Mit den formalen Oxidationsstufen Cu⁺, Bi³⁺ und den negativ geladenen drei SPh[−]-Liganden und zwei Bromoliganden (−1) ist das Molekül neutral.

Das Kalottenmodell von **27** zeigt, dass die beiden Bromatome kaum durch die Phenylringe geschützt sind und somit einer Reaktion mit NaSPh nichts im Wege steht. Die Umsetzung von [BiCu₂(SPh)₃Br₂(PPh₃)₃] (**27**) mit zwei Äquivalenten NaSPh liefert schwarze Kristalle der Zusammensetzung [Bi₂Cu₄(SPh)₈(PPh₃)₄] (**31**). Auf die detaillierte Beschreibung dieser Verbindungen wird im nächsten Kapitel eingegangen.

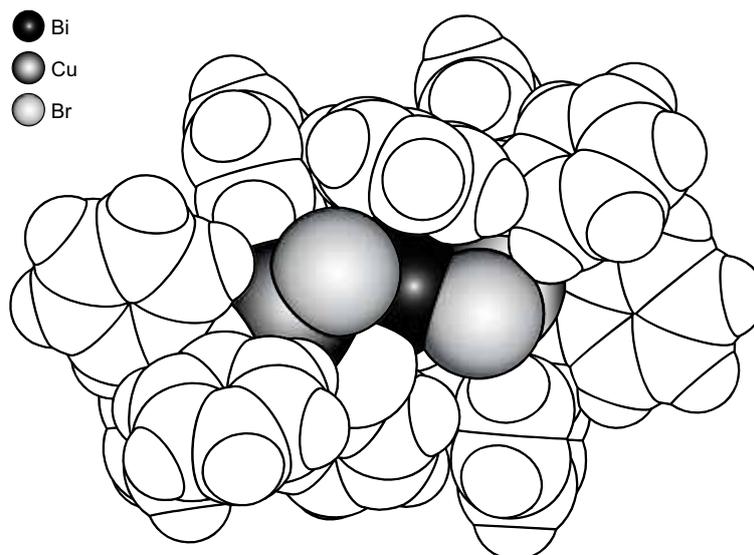
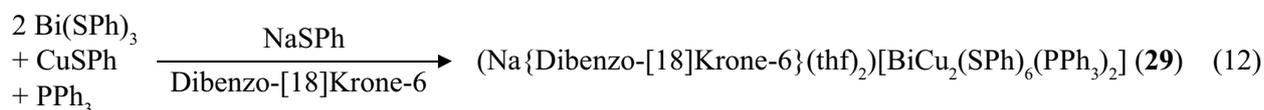


Abbildung 3.36: Kalottenmodell von **27** im Kristall

Darstellung halogenfreier chalkogenverbrückter Bismut-/Münzmetall-Verbindungen

Zur Darstellung halogenfreier chalkogenverbrückter Bismut-/Münzmetall-Verbindungen sollte die Umsetzung eines Bismut- ($\text{Bi}(\text{ER})_3$) und Münzmetallthiolates (MER) mit einem Natriumchalkogenolat (NaER) ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{R}=\text{org Rest}$) und einem Kronenether zum gewünschten Ergebnis führen. Setzt man beispielsweise $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ mit CuSPh und NaSPh in Gegenwart von PPh_3 und Dibenzo-[18]Krone-6 in THF um, so bildet sich eine rote Lösung. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der dunkelrote Rückstand in THF und n-Hexan aufgenommen. Dabei entstehen ein dunkelrotes Öl und eine rote Lösung. Aus dem Öl scheiden sich bei -40°C schwarze Kristalle ab. Es wurden mehrere Versuche unternommen Kristalle mit der Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Diese zeigen jedoch alle ein sehr ähnliches Streuverhalten. Es werden Reflexe nur bis 37° beobachtet, danach nimmt die Intensität ab. Die vorläufige Strukturverfeinerung liefert eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{Na}\{\text{Dibenzo-[18]Krone-6}\}(\text{thf})_2)[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**28**). Die Kristalle lösen sich innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur wieder auf, im trockenen Zustand und inerten Bedingungen sind sie längere Zeit haltbar.



3.6.10 Molekülstruktur von $(\text{Na}\{\text{Dibenzo-[18]Krone-6}\}(\text{thf})_2)[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**28**)

Der Verbindung **28** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_1/c$ mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Anion wird das Bismutatatom von sechs Schwefelatomen der Phenylthiolatoliganden gebunden und bildet ein leicht verzerrtes $\text{Bi}(\text{SPh})_6$ -Oktaeder. Die Bi-S -Bindungen sind um *ca.* 20 pm länger als die primären Bi-S -Bindungen in $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ [89]. Die Abschätzung der

Bindungsordnung s für die Bi–S-Bindungen nach Gleichung (2) liefert im Schnitt ein Wert von *ca.* 0,5 (Tabelle 3.23). Die Halbierung der Bindungsordnung im Vergleich zu Bi(SPh)₃ ($s=ca.$ 0,95) steht im Einklang mit der Ausbildung drei weiterer primärer Bi–S-Bindungen. Die Valenzbindungssumme errechnet sich zu 2,89. Der Bi(SPh)₆-Oktaeder wird auf zwei gegenüberliegenden Dreiecksflächen durch die zwei μ_3 -Cu-Atome überkappt, dessen vierte Valenz durch ein Phosphoratom des Phosphanliganden besetzt.

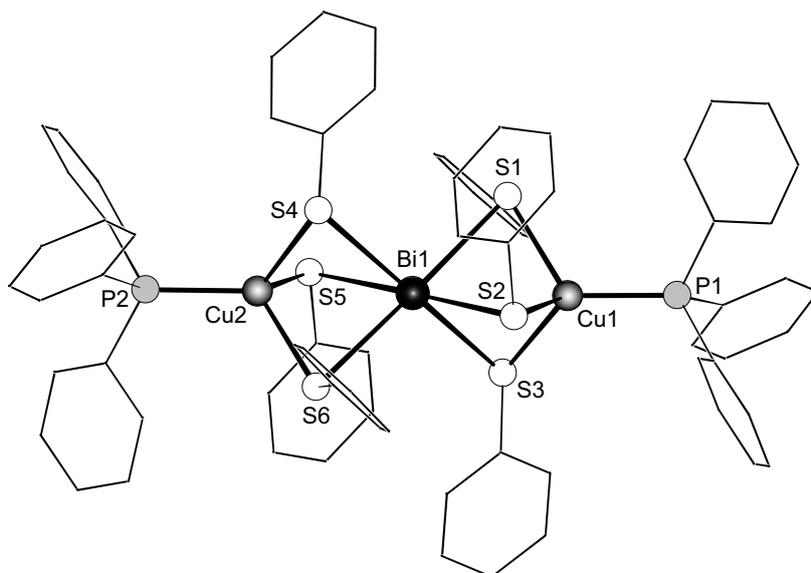


Abbildung 3.37: Molekülstruktur des [BiCu₂(SPh)₆(PPh₃)₂][–]-Anions im Kristall

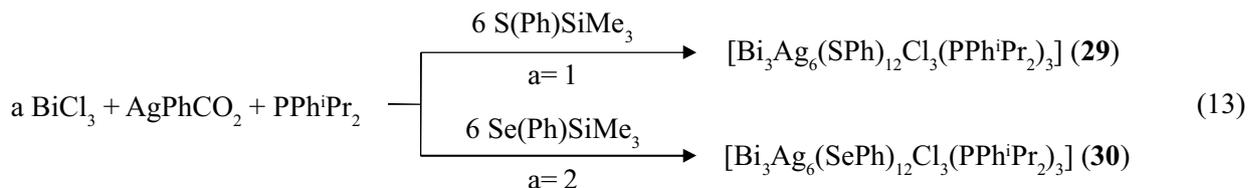
Tabelle 3.23: Ausgewählte Abstände /pm, Bindungsordnungen s und Winkel /° des Anions in **28** im Kristall

Abstände /pm						
Bi1– S1 [s]	285,6(8)	[0,46]	Bi1– S4	289,2(1)	[0,42]	
	S2	282,4(7)	[0,50]	S5	282,9(7)	[0,50]
	S3	280,2(1)	[0,53]	S6	284,3(8)	[0,48]
Bi1– Cu1	310,2(4)		Bi1– Cu2	312,4(4)		
Cu1– S	236,6(1)–240,8(8)		Cu2– S	235,5(8)–237,1(1)		
Winkel /°						
S–Bi–S _{cis}	76,6(2)–103,4(2)		S–Cu–S	95,8(3)–99,8(3)		
S–Bi–S _{trans}	178,0(3)–179,0(3)		S–Cu–P	115,6(3)–123,3(4)		

Aufgrund der Flächenverknüpfung der beiden CuL₄-Tetraeder mit dem BiS₆-Oktaeder kommt es zu einem kurzen nichtbindenden Bi-Cu-Abstand (Bi1-Cu1: 310,2 pm; Bi1-Cu2: 312,4 pm). Die geringe Verzerrung des Oktaeders lässt darauf schließen, dass sich das einsame Elektronenpaar am Bismut in einem s-Orbital in Kernnähe aufhält und nicht stereochemisch aktiv ist.

Reaktionsverhalten mit weniger sperrigen Phosphanen

Eine Möglichkeit das Reaktionsverhalten eines Phosphans zu beeinflussen und andere Strukturmo- tive zu erhalten, kann durch die Reste am Phosphoratom erfolgen. Bei der Reaktion eines Phos- phanliganden mit einem geringeren Kegelwinkel nach *Tolman* [142], bildet sich ein anderes Struk- turmotiv aus. Der erhalten Cluster $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{EPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) ist durch die Reaktion von BiCl_3 mit einem Silber(I)-benzoat (AgPhCO_2) und einem monosilylierten Chalkogenan ($\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$, $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$) in Gegenwart von Diisopropylphenylphosphan herstellbar.



Die isostrukturellen Verbindungen kristallisieren in Form gelber ($\text{E}=\text{S}$) bzw. orangefarbener ($\text{E}=\text{Se}$) Quader bei -20°C . Bei Raumtemperatur lösen sich die Kristalle rasch wieder auf. Im trockenen Zustand sind die Kristalle unter inerten Bedingungen längere Zeit haltbar.

3.6.11 Molekülstruktur von $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{EPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ ($\text{E}=\text{S}$ (29), Se (30))

29 und **30** kristallisieren kubisch ($P\bar{4}_3/n$) mit acht Molekülen in der Elementarzelle. In Abbil- dung 3.38 ist die Molekülstruktur der Schweratome von **29** repräsentativ für die $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{EPh})_{12}-$ ($\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ -Moleküle ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) gezeigt.

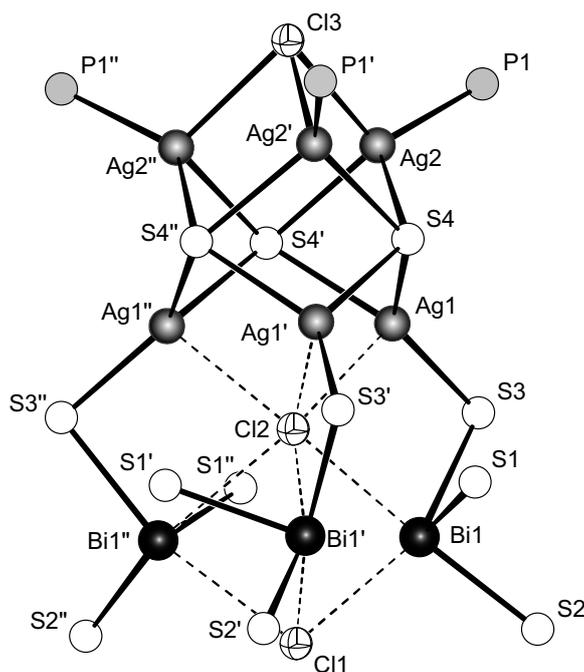


Abbildung 3.38: Molekülstruktur der Schweratome von **29** im Kristall

Tabelle 3.24: Ausgewählte Abstände /pm, Bindungsordnungen und Winkel /° in **29** und **30** im Kristall

Abstände /pm und Bindungsordnungen <i>s</i>					
	29	<i>s</i>	30	<i>s</i>	
Bi1– E1	254,9(3)	1,06	267,1(2)	0,76	
	E2	256,6(3)	1,01	265,3(2)	0,80
	μ_2 -E3	268,2(3)	0,74	279,2(2)	0,55
	μ_3 -Cl1/Cl2	313,7(1)/317,6(1)	0,17/0,15	313,1(3)/326,6(3)	0,17/0,15
Ag1– μ_2 -E3	245,5(3)	0,44	253,0(2)	0,48	
	μ_4 -E4/E4'	261,3(3)/258,4(3)	0,29/0,31	269,1(2)/266,5(2)	0,31/0,33
	Cl2	287,9(3)	0,15	287,5(3)	0,15
Ag2– μ_4 -E4/E4'	261,6(3)/266,7(3)	0,28/0,25	272,0(2)/269,8(2)	0,29/0,31	
	Cl3	270,4(3)	0,24	270,8(5)	0,23
	P1	239,2(1)	0,63	239,6(1)	0,62
Winkel /°					
E–Bi1–E	88,95(10)–98,05(11)		88,90(6)–97,15(6)		
E–Bi1–Cl _{cis}	69,71(4)–93,56(4)		69,12(4)–102,05(4)		
E–Ag–E	87,87(12)–134,21(11)		89,86(7)–133,98(8)		
E–Ag–P	120,22(11)–133,04(11)		120,25(13)		

Die Beschreibung der Struktur erfolgt anhand **29**, die entsprechenden Abstände von **30** sind in eckigen Klammern angegeben. Desweiteren sind in Tabelle 3.24 die nach Gleichung (2) abgeschätzten Bindungsordnungen *s* angegeben. Diese sind für den Ag1–Cl2-Abstand und die Bi–Cl-Abstände mit 0,15 bis 0,17 sehr niedrig. Die Valenzbindungssumme für **29** ergibt einen Wert für Bi1 von 2,98 (**30**: 2,96). Für die Silberatome erhält man einen Wert für Ag1 von 1,18 (**30**: 1,27) und Ag2 1,40 (**30**: 1,45).

Das Molekül liegt auf einer dreizähligen Achse, so dass die beiden Silberatome einen verzerrten trigonal-prismatischen Ag₆-Cluster bilden, in dem jedes Silberatome verzerrt tetraedrisch koordiniert ist (Abbildung 3.39a). Der Ag–Ag-Abstand von Ag2 und dessen symmetrieäquivalente Atome (Ag2', Ag2'') beträgt 305,1(3) pm [**30**: 346,4(3) pm]. Den gleichen Abstand findet man zwischen Ag1 und Ag2 (305,3(3) pm), für **30** ist ein längerer Ag1–Ag2-Abstand [316,6(2) pm] auszumachen. Desweiteren ist der längere Ag1–Ag2-Abstand in **30** durch den größeren μ_4 -Se[–]-Liganden bedingt. Die in der Abbildung 3.38 untere Ag₃-Dreiecksfläche ist stärker aufgeweitet (**29**: 389,9(3) pm; **30**: 403,5(3) pm). Der Grund hierfür ist die Verknüpfung über die Chalkogenolatoliganden und μ_6 -Chloroligand zum wesentlich größeren Bi₃-Ring (Bi1–Bi1': 445,3(4) pm; **30**: 446,1(4) pm). Die Rechtecksflächen des Ag₆-Prismas werden durch drei μ_4 -Schwefelatome überkappt, die Dreiecksflächen hingegen von zwei μ_3 -Chloroliganden. Die vierte Valenz am Silberatom Ag2 und die symmetrieäquivalenten Silberatome (Ag2', Ag2'') der oberen Prismenhälfte wird durch ein Phosphoratom des PPh⁺Pr₂-Liganden eingenommen, während die untere von drei μ_2 -verbrückenden Schwefelatomen des [Bi₃(SPh)₉Cl][–]-Fragmentes besetzt werden. Unter Berücksichtigung der ionischen Wechselwirkungen von Bi1 zu Cl1 und Cl2 (Bi–Cl-Abstand: 313,7(1) und 317,6(1) pm) weitet sich die Koordinationssphäre zu einer verzerrten tetragonalen Pyramide auf. Die drei Bismut- und drei Silberatomen bilden ein trigonales Ag₃Bi₃-Prisma, in das sich das Cl[–]-Ion einlagert wie in Abbildung 3.39b dargestellt. Dieses μ_6 -Cl2-Atom ist nur geringfügig um 3,4 pm (**30**: 16,4 pm) aus dem

Zentrum des trigonalen Prismas verschoben. Bi1 und Ag1 und deren symmetrieäquivalente sind durch ein μ_2 -S-Atom (S3, S3', S3'') des Phenylthiolatoliganden verbrückt. Der Ag- μ_2 -S-Abstand (245,5(3) pm) ist um *ca.* 20 pm kürzer als der Ag- μ_4 -S-Abstand (261,3(3) und 258,4(3) pm).

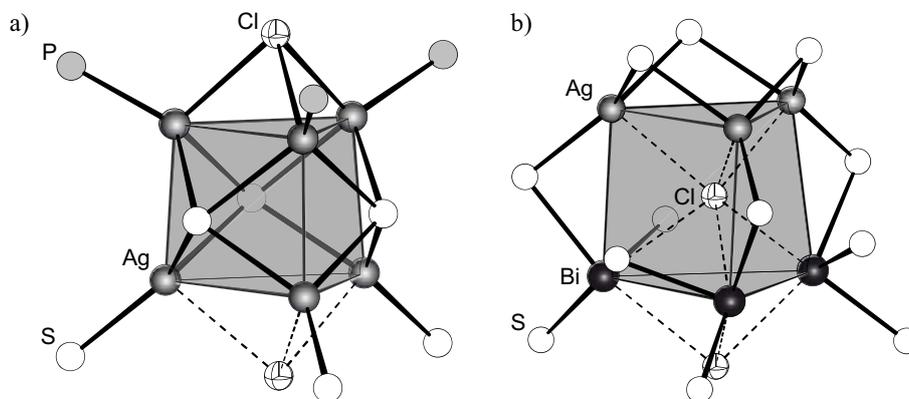
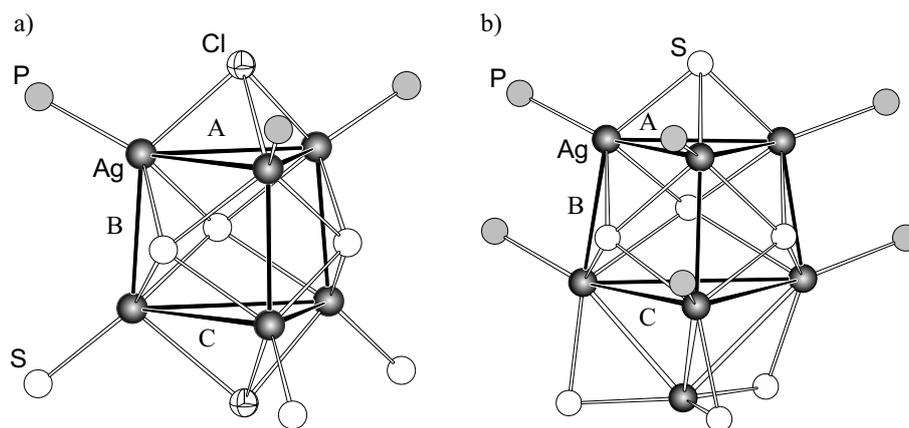


Abbildung 3.39: a) Trigonales Ag_6 -Prisma b) Trigonales Bi_3Ag_3 -Prisma mit eingelagertem μ_6 -Cl⁻-Ion

Ein ähnliches Strukturmotiv mit einem Ag_6 -Prisma kommt in $[\text{Ag}_7\text{S}_7(\text{dppm})_3]$ vor [143]. Hier bilden die Silberatome ein Gerüst, das analog zum P_7^{3-} -Käfig aufgebaut ist. Unter Vernachlässigung des siebten Silberatoms in der Spitze des Ag_7 -Käfigs verbleibt ein verzerrtes prismatisches Ag_6 -Gerüst übrig. In Abbildung 3.40 ist das Grundgerüst von **29**, **30** und $[\text{Ag}_7\text{S}_7(\text{dppm})_3]$ einander gegenübergestellt, darunter sind in der Tabelle die entsprechenden nichtbindenden Ag-Ag-Abstände in pm angegeben. Die schwarz dargestellten Verbindungslinien dienen zur Verdeutlichung der Struktur. Das verzerrte Prisma ist in drei Bereiche eingeteilt (A, B, C). Die Abfolge der Längen lässt die Reihenfolge $B > A > C$ erkennen. Der längere Abstand C in $[\text{Ag}_7\text{S}_7(\text{dppm})_3]$ ist durch das zusätzliche Silberatom erklärbar, in **29** und **30** durch die Verbrückung zum größeren Bi_3 -Ring.



	29	30	$[\text{Ag}_7\text{S}_7(\text{dppm})_3]$
A	305,1(3)	346,4(3)	322,7(2)/344,3(2)/367,5(2)
B	305,3(3)	316,6(2)	299,1(1)/316,8(1)
C	389,9(3)	403,5(3)	443,0(4)/457,1(5)/460,0(2)

Abbildung 3.40: Vergleich der Ag_6 -Strukturen von **29**, **30** und $[\text{Ag}_7\text{S}_7(\text{dppm})_3]$ im Kristall. Die schwarz dargestellten Linien dienen zur Verdeutlichung der Struktur (Ag-Ag-Abstand in pm)

Das beschriebene Strukturmotiv ist eher typisch für die 8. Nebengruppe z. B. für Verbindungen wie die *Nickelarsenidstruktur* (Nickel bildet trigonale Prismen, in denen sich die Arsenatome befinden; die ihrerseits durchgehende Stränge von flächenverknüpften Oktaedern bilden). Die homöotype Struktur findet sich z. B. in $[\text{Ni}_6\text{Se}_5(\text{PPh}_3)_6]$ [144].

3.6.12 Vergleichende Betrachtung der erhaltenen Struktur motive des „BiM₂“-Typs

Die bisher dargestellten Verbindungen des „BiM₂“-Typs zeigen eine größere Strukturvielfalt als die des „BiM“-Typs. In diesen Verbindungen sind neben den Verknüpfungen der BiL₅-Pyramide über Kanten zu dem ML₄-Tetraeder auch Flächenverknüpfungen vorhanden. Bei der Flächenverknüpfung der BiL₅-Pyramiden und ML₄-Tetraeder kommen sich die Bismut- und Übergangsmetallatome näher als bei einer Kantenverknüpfung (Abbildung 3.41), jedoch ist der Abstand immer noch zu lang um Bi–M-Bindungen auszubilden. Der nichtbindende Bi–Cu-Abstand in $[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_3\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (27) für die Verknüpfung über Flächen beträgt 318,5(2) pm, während für die Kantenverknüpfung ein um *ca.* 50 pm längerer Abstand (371,2(1) pm) beobachtet wird. Für das $[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_6(\text{PPh}_3)_2]^-$ -Anion ist ein Bi–Cu-Abstand von 312,2 pm ermittelt worden. Desweiteren liegen die Übergangsmetalle in einer d¹⁰-Konfiguration vor, so dass sich keine Münzmetall-Bismut-Bindung ausbilden kann.

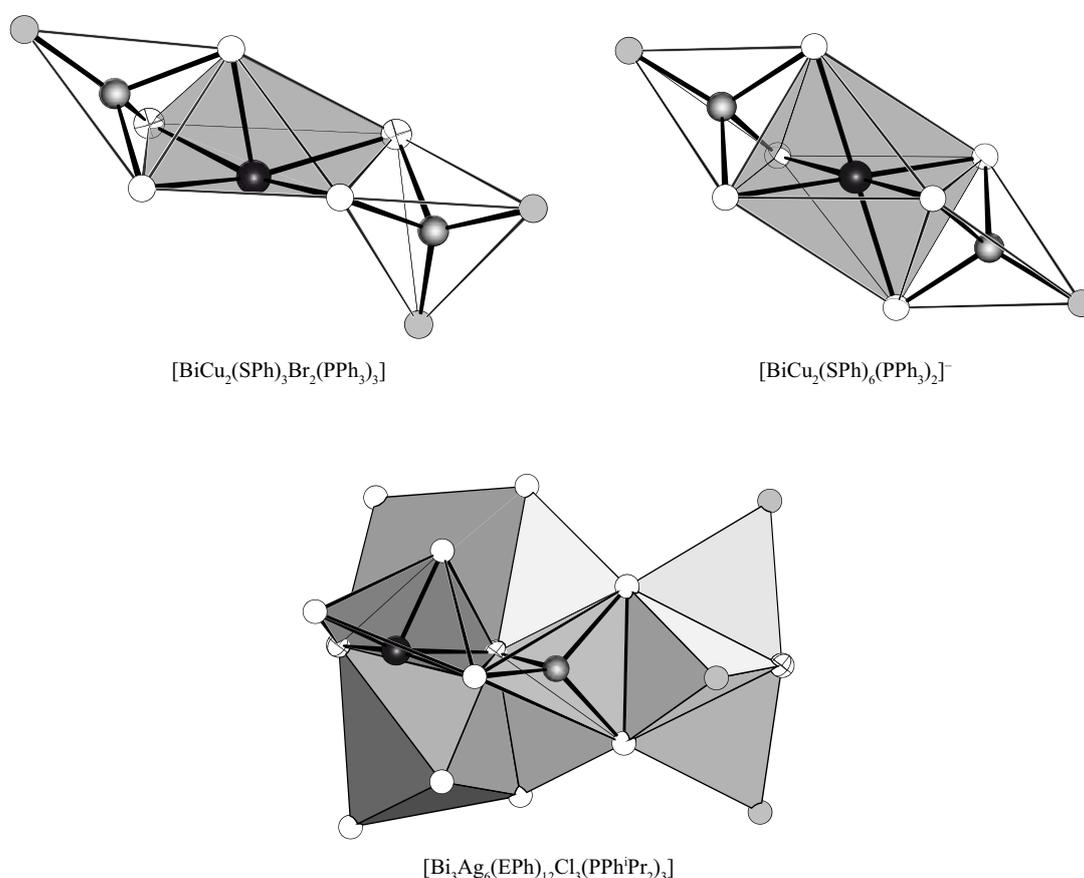


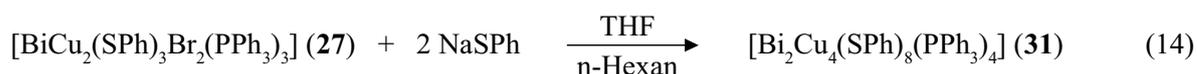
Abbildung 3.41: Koordinationspolyeder der Verknüpfung der ML₄-Tetraeder an die BiL₅-Pyramide bzw. BiL₆-Oktaeder (●=Bi; ●=Ag, Cu; ⊕=Cl, Br; ○=S, Se; ●=P)

3.7 Neuartige Bismutpolyfragmente stabilisiert durch Münzmetallchalkogenolate

Es zeigte sich, dass bei der Reaktion eines Bismutderivates ($\text{Bi}(\text{SPh})_3$, BiX_3 $X=\text{Cl}$, Br) mit einem Münzmetallsalz (AgPhCO_2 , CuOAc) und einen monosilylierten Chalkogenan in Gegenwart von Phosphanen gemischte Bismut-/Übergangsmetallchalkogenolate dargestellt werden können. Setzt man hingegen als Münzmetallsalz ein Münzmetallthiolate (CuSPh , AgS^iPr , AgS^tBu) mit den anderen Komponenten um, so konnten in manchen Fällen unter bestimmten Reaktionsbedingungen bis jetzt unbekannte Bismutpolyfragmente stabilisiert werden. Die neuartigen Bismutpolyfragmente sind über Chalkogenatome an die Münzmetallatome gebunden. Dabei scheinen die Münzmetallchalkogenolate einen entscheidenden Beitrag zu Stabilisierung solcher Verbindungen beizutragen. Die organische Hülle der Chalkogenolato- und Phosphanliganden schützen die Bismut- und Münzmetallatome vor einen weiteren Angriff und führt zur Bildung neuartiger chalkogenverbrückter Clusterkomplexe der Elemente Bismut, Kupfer und Silber.

3.7.1 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_4(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$ (**31**)

Die Umsetzung von $[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_3\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**27**) mit zwei Äquivalenten NaSPh in einer Mischung aus THF und n-Hexan liefert sehr dünne schwarze Nadeln. Die schwach streuenden Kristalle lassen nach der Röntgenstrukturanalyse auf die Zusammensetzung $[\text{Bi}_2\text{Cu}_4(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$ (**31**) schließen. **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten und zwei THF-Moleküle pro Formeleinheit in der Elementarzelle.



Das zentrale Strukturmotiv (Abbildung 3.42) ist eine Bi_2 -Hantel mit einer $\text{Bi}-\text{Bi}$ -Bindung von 306,4(1) pm. Für $\text{Bi}-\text{Bi}$ -Bindungen ist ein Abstand von 299,0(2) pm im Dibismutan Ph_4Bi_2 ermittelt worden [145]. Die Bismutatome werden tetragonal-planar von vier Schwefelatomen mit drei kürzeren $\text{Bi}-\text{S}$ -Abständen (270,1(6) bis 286,2(1) pm) und einem längeren $\text{Bi}-\text{S}$ -Abstand ($\text{Bi1}-\text{S1}$: 307,1(6); $\text{Bi2}-\text{S7}$: 299,1(8) pm) gebunden. Die kürzeren $\text{Bi}-\text{S}$ -Abstände sind wesentlich größer als die Kovalenzradien (250 pm), aber auch etwas kleiner als die Summe der Ionenradien (301 pm). Der längere $\text{Bi}-\text{S}$ -Abstand liegt im Bereich der Summe der Ionenradien. Die zwei benachbarten S_4 -Flächen bilden ein quadratisches Antiprisma (Abbildung 3.42b) mit den zentrierten Bismutatomen (Bi1 und Bi2), die um *ca.* 8,9 bzw. 7,5 pm aus der S_4 -Ebene herausgerückt sind. Cu1 , Cu2 und Cu3 werden tetraedrisch von drei Schwefelatomen und einem Phosphoratom des Phosphanliganden koordiniert, während Cu4 annähernd trigonal planar von zwei Schwefelatomen des PhS^- -Liganden und einem Phosphanliganden gebunden wird ($\text{Cu}-\text{S}$: 226,7(1) und 226,4(7) pm; $\angle(\text{S}-\text{Cu}-\text{S}/\text{P})$: 117,4(1)–122,9(3)°).

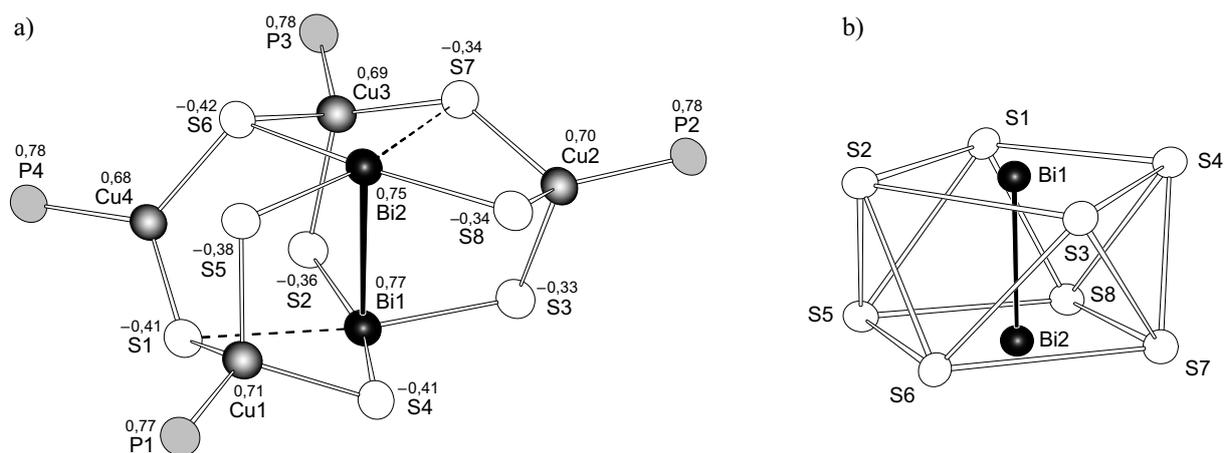


Abbildung 3.42: a) Molekülstruktur der Schweratome von **31** im Kristall (50%-Ellipsoide)
 b) Polyederdarstellung des quadratischen Antiprismas aus S-Atomen, mit der Bi₂-Hantel.
 Die berechneten Partialladungen sind über den Atomnummern angegeben

Eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse unter Einbeziehung der Elektronegativitäten nach *Allred* und *Rochow* (Bi 1,76; Cu 1,75; S 2,44) [146] führt mit Cu⁺ und SPh⁻ auf ein Bi₂⁴⁺-Kation. Dabei ist die Konformation der Bismutatome genauso, wie für ein Bi²⁺ mit s²p¹-Konfiguration zu erwarten ist, wenn eines der p-Elektronen für die Bi–Bi-Bindung verwendet wird. Das einsame Elektronenpaar führt zu einer ψ-oktaedrischen Koordination um Bismut (Abbildung 3.43b). Dabei sind die Phenylringe der PhS⁻-Liganden so angeordnet, dass sie den einsamen Elektronenpaar genügend Platz bieten.

Die Molekülstruktur von [Bi₂Cu₄(SPh)₈(PPh₃)₄] zeigt den ähnlichen Aufbau wie die ternären Bismut(II)-chalkogenometallate Bi₂[M₄E₈] (M=Al, Ga; E=S, Se) [147]. In Abbildung 3.43 ist die Struktur von Bi₂[M₄E₈] gezeigt, gleich daneben das [Bi₂S₈]-Fragment von **31**. Der Bi–Bi-Abstand der Bi₂⁴⁺-Hantel in Bi₂[M₄E₈] beträgt *ca.* 314 pm und ist damit um 8 pm länger als in **31**. Für die tetragonal kristallisierenden Bi₂[M₄E₈]-Verbindungen finden sich Bi–S-Abstände von 284,2 bis 284,4 pm. In Bi₂[M₄E₈] sind alternierend [Bi₂S₈]-Antiprismen mit Bi₂-Hanteln und leeren Antiprismen angeordnet (Abbildung 3.43).

Die Festkörperverbindungen wurden außerdem mit Hilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) untersucht, welche die kovalente Bindung der Bi₂-Paare zeigt, die einsamen Elektronenpaare der ψ-oktaedrisch koordinierten Bi²⁺-Kationen und den polaren Charakter der Bi–E-Bindungen. Außerdem bieten die leeren Zwischenräume gerade genügend Platz für die einsamen Elektronenpaare am Bismut. Die Autoren berichten weiterhin, dass das bei der Reaktion eingesetzte Bi³⁺ durch Chalkogenid E²⁻ zu Bi²⁺ reduziert wird.

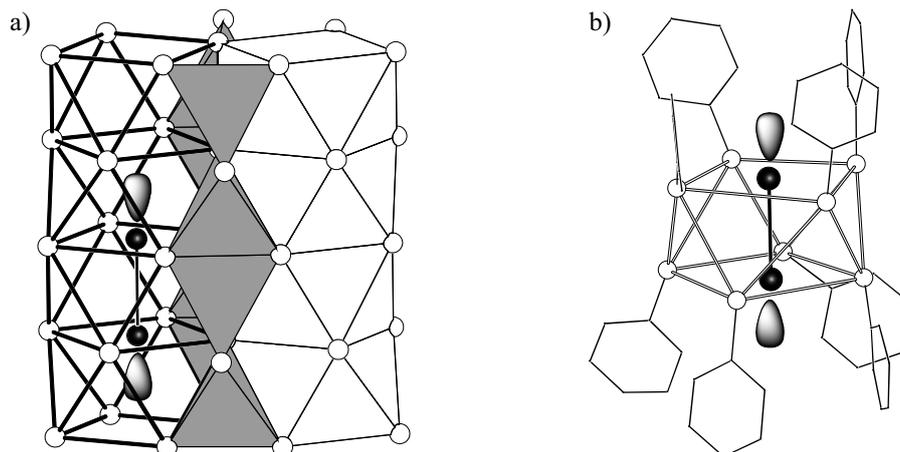


Abbildung 3.43: Struktur von a) $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{S}_8$ und b) $[\text{Bi}_2\text{S}_8]$ -Ausschnitt aus **31** (Polyederdarstellung)

Der Mechanismus der überraschenden Bildung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_4(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$ könnte so erklärt werden, dass die zwei Bromoliganden des $[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_3\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -Moleküls durch die Reaktion mit NaSPh gegen SPh^- -Liganden unter Abspaltung von NaBr ausgetauscht werden. Im Verlauf der Reaktion können zwei SPh^- -Anionen zum Diphenyldisulfid (Ph_2S_2) oxidiert werden und die Elektronen für die Reduzierung der Bismutatome von Bi^{3+} zu Bi^{2+} verwenden.

DFT-Rechnungen

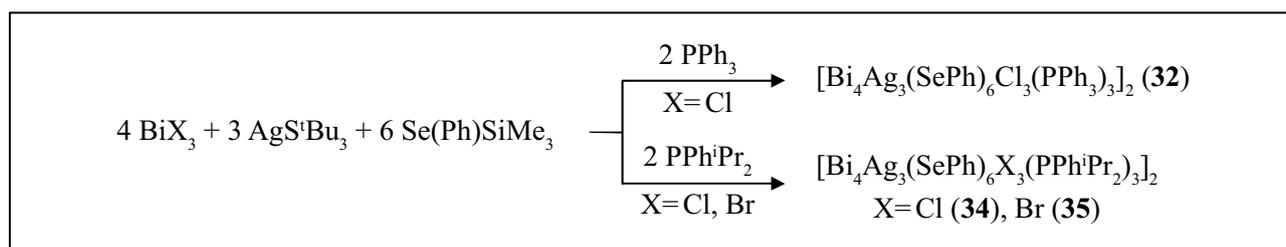
Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse und partieller Oxidationsstufen wurden von *Ahlrichs* et al. DFT-Rechnungen mit Hilfe des Programmpaketes TURBOMOLE durchgeführt [148]. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung des BP86-Funktional mit dem def2-TZVP-Basissatz [149], während Atomladungen nach der NPA-Methode („natural population analysis“) von *Weinhold* erhalten wurden [150]. Nach der Geometrieoptimierung der Strukturparameter ergaben sich zwischen experimenteller und berechneter Struktur Abweichungen von *ca.* 8 pm (Tabelle 3.25). Für den Bi–Bi-Abstand wurde ein Abstand von 310,4 pm berechnet, der um *ca.* 4 pm vom experimentellen Wert abweicht. Die berechneten Partiaalladungen am Bismut betragen $Q_{\text{Bi1}}=0,78$ und $Q_{\text{Bi2}}=0,75$. Lediglich die Cu-Atome können als Cu^{1+} charakterisiert werden allerdings stets mit partieller Besetzung der 4s- und 4p-Atomorbitale ($Q_{\text{Cu}}=0,68$ bis 0,71; $Q_{\text{S}}=-0,33$ bis $-0,42$). Bei einer Beschreibung der Bindungsverhältnisse im ionischen Grenzfall (Bi^{2+} , Cu^+ und SPh^-), resultieren für Bismut zwei leere 6p-Atomorbitale (AO), die orthogonal zur Bi_2 -Hantel liegen und in Richtung der vier Thiophenolatliganden zeigen. Die Ladungen von $Q_{\text{Bi}}\approx 0,8$ und $Q_{\text{S}}\approx -0,4$ deuten auf einen Elektronentransfer vom S^{2-} des SPh^- -Liganden in die leeren 6p-AO des Bismut und in die 4s-AO des Kupfer. Die Bindungssituation zwischen Bismut und Schwefel entspricht somit zwei Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen, ähnlich wie in XeF_4 . Für die Verteilung der Bindungselektronen am Bismut und Schwefel ist eine lineare Anordnung am günstigsten weil so die AO am besten überlappen. Aus Tabelle 3.25 können die experimentell bestimmten Bindungsabstände, die nach Gleichung (2) abgeschätzten Bindungsordnungen s und die nach def2-TZVP-Basissätzen berechneten Bindungsabstände entnommen werden.

Tabelle 3.25: Ausgewählte Abstände (Experiment und Rechnung TZVP) /pm, und Winkel /° von **31**

Abstände /pm und Bindungsordnungen <i>s</i>											
			<i>s</i>	TZVP (Δ)					<i>s</i>	TZVP (Δ)	
Bi1–	Bi2	306,4(10)		311,0	(4,6)	Cu2–	S3	233,3(5)	0,28	233,3	(0,2)
	S1	307,0(4)	0,26	308,6	(1,6)		S7	249,8(6)	0,17	256,4	(6,6)
	S2	285,9(7)	0,45	288,2	(2,3)		S8	237,1(7)	0,25	237,1	(0)
	S3	269,9(4)	0,70	274,8	(4,9)		P2	224,5(5)	0,48	227,9	(3,7)
	S4	276,7(7)	0,59	281,8	(5,1)						
Bi2–	S5	278,1(5)	0,57	282,3	(4,2)	Cu3–	S2	233,5(5)	0,27	233,5	(0,8)
	S6	285,7(6)	0,46	293,3	(7,6)		S6	243,5(5)	0,21	251,5	(8)
	S7	298,8(6)	0,32	298,5	(–0,3)		S7	243,9(5)	0,21	242,7	(–1,2)
	S8	282,8(5)	0,50	281,0	(–1,8)		P3	224,7(8)	0,48	227,8	(3,4)
Cu1–	S1	249,0(7)	0,18	249,1	(0,1)	Cu4–	S1	225,9(7)	0,33	229,7	(3,3)
	S4	236,1(5)	0,26	235,6	(–0,5)		S6	226,8(5)	0,33	230,1	(3,3)
	S5	232,6(5)	0,27	233,8	(1,2)		P4	224,0(5)	0,48	226,4	(2,1)
	P1	225,3(7)	0,47	228,1	(2,8)						
Winkel /°											
S–Bi–S _{cis}		80,0(2)–109,1(3)				S–Cu–S		85,5(3)–117,3(3)			
S–Bi1–Bi2		86,5(1)–90,0(1)				S–Cu–P		112,5(2)–122,9(3)			

Diskussion von Verbindung **32** bis **34**

Ein weiteres unbekanntes Bismutpolyfragment (Bi₄) kann durch die Umsetzung von BiX₃ (X=Cl, Br) mit AgS^tBu und Se(Ph)SiMe₃ in Anwesenheit eines tertiären Phosphans in einem Verhältnis von 4:3:6:3 hergestellt werden. Bei der Reaktion mit Triphenylphosphan entsteht zunächst eine gelbbraune Lösung und ein dunkelbrauner Niederschlag, aus der sich nach einem Tag kleine dunkelrote Nadeln abscheiden. Diese konnten mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse als dimere Spezies [Bi₄Ag₃(SePh)₆Cl₃(PPh₃)₃]₂ (**32**) charakterisiert werden. Auf die gleiche Weise kann [Bi₄Ag₃(SePh)₆X₃(PPhⁱPr₂)₃]₂ (X=Cl (**34**), Br (**35**)) mit PPhⁱPr₂ hergestellt werden (Schema 3.12).


Schema 3.12: Übersicht zur Darstellung der Verbindung **32**, **34** und **35**

Bei Hydrolyse lösen sich die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen dunkelroten Kristalle von **32** und der braune Niederschlag auf und führt zur Bildung gelber Kristalle von **33**. Die Kristallstrukturanalyse ergibt für **33** die Zusammensetzung [Bi₂Ag₂(SePh)₃Cl₅(PPh₃)₄]. Auf eine detaillierte Beschreibung der Struktur wird verzichtet, da dies bereits bei der Diskussion der isostrukturellen Verbindung [Bi₂Ag₂(SPh)₃Cl₅(PPh₃)₄] (**20**) erfolgt ist.

3.7.2 Molekülstruktur von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$ (**32**) und $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{X}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$ (**34**), Br (**35**))

Die Verbindungen **32**, **34** und **35** zeigen einen identischen Aufbau der Schweratome in ihren monomeren Einheiten. **32** und **35** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Röntgenstrukturanalyse liefert jeweils eine monomere $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{X}_3(\text{PR}_3)_3]$ -Einheit, für **35** lassen sich zusätzlichen zwei $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ -Molekül pro Elementarzelle verfeinern. Die analoge Verbindung **34** kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/n$) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Außerdem lässt sich **34** als Dimer mit zwei $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ -Molekülen pro Formeleinheit verfeinern. Die Strukturen unterscheiden sich zudem in der Anordnung zweier parallele Monomere zueinander. In Abbildung 3.44 sind die zwei unterschiedlichen parallelen Verknüpfungen gezeigt. Die Verknüpfung in **34** und **35** ist ähnlich, weswegen nur die von **34** diskutiert wird – in eckigen Klammern sind die Werte von **35** angegeben.

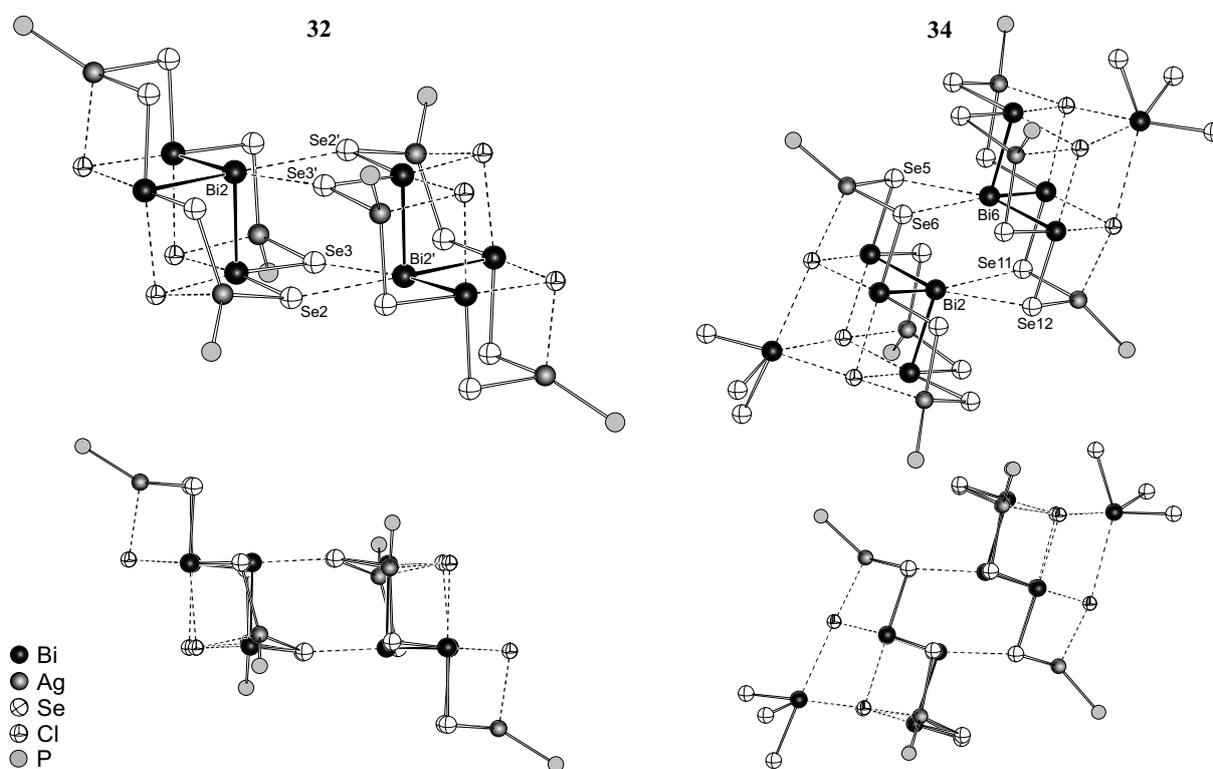


Abbildung 3.44: Parallele Verknüpfung der Dimere von **32** und **34** im Kristall. Dispersionsartige Wechselwirkungen sind mit gestrichelten Linien eingezeichnet (oben), Seitenansicht (unten)

Die Attraktion zur Ausbildung der Dimere können durch dispersionsartige Wechselwirkungen oder geringe elektrostatische Beiträge (Bi 1,67, Se 2,5; $\Delta EN \approx 0,8$) erklärt werden. Die Dispersionswechselwirkungen bzw. die sekundären Bi-Se-Wechselwirkungen erfolgen in **32** von $\text{Bi}2$ zu $\text{Se}2$ und $\text{Se}3$ – und den symmetrieäquivalenten Atomen – mit einem Bi-Se-Abstand von 355,6 pm ($\text{Bi}2$ - $\text{Se}1$) und 360 pm ($\text{Bi}2$ - $\text{Se}6$). Wie in Abbildung 3.44 dargestellt, sind in **34** an der Ausbildung der sekundären Bi-S-Wechselwirkung andere Selenatome beteiligt. Zudem ist der Abstand geringfügig größer (**34**: $\text{Bi}2$ - $\text{Se}11/\text{Se}12$: 371,4/363,9 pm; $\text{Bi}6$ - $\text{Se}4/\text{Se}5$: 361,6/368,3 pm; [**35**: $\text{Bi}2$ - $\text{Se}1$: 382,9 pm; $\text{Bi}2$ - $\text{Se}2$:

370,3 pm]). Die Abstände der sekundären Bi-Se-Wechselwirkungen liegen im gleichen Bereich, wie diejenigen in $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ [89].

Das zentrale Strukturelement der monomeren Einheiten in **32**, **34** und **35** ist ein Bi_4 -Fragment, das über μ_2 -verbrückende Selenatome der Phenylselenolatoliganden mit den Silberatomen verbunden ist (Abbildung 3.45). Die Bismutatome bilden eine verzerrte trigonale Pyramide mit Bi–Bi-Bindungen zwischen dem apikalen Bi2 und Bi1, Bi3, Bi4 mit einem Abstand von 299,9(9) bis 303,0(2) pm. Die drei homonuklearen Bindungen des Bi2-Atoms sind bezüglich Bindungsabständen, Bindungswinkeln und Konfiguration denen im elementaren Bismut äquivalent (α -Bi: Bi–Bi=307,2 pm; $\angle=95,4^\circ$). Bi1, Bi3 und Bi4 werden ferner verzerrt tetragonal-planar von zwei μ_2 -Selenatomen der Phenylselenolatoliganden und zwei Halogenidatomen koordiniert.

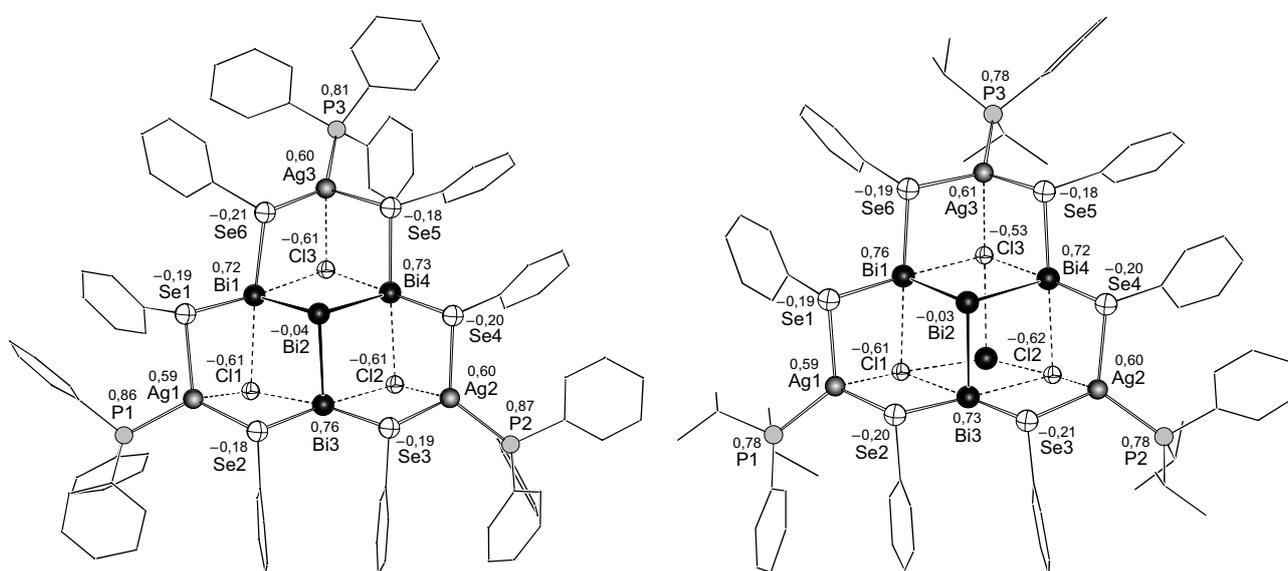


Abbildung 3.45: Molekülstruktur der Monomere von **32** und **34**. Die berechneten Partialladungen sind über den Atomnummern angegeben

Jedes der drei Halogenidatome überkappt ein Silberatom und zwei Bismutatome. Die $\text{Ag}-\mu_3\text{-Cl}$ -Abstände betragen 275,5(4) bis 286,5(4) pm [$\text{Ag}-\mu_3\text{-Br}$: 283,2(1)–293,1(1) pm], während die entsprechenden $\text{Bi}-\mu_3\text{-Cl}$ -Abstände geringfügig größer sind (299,2(3) bis 305,8(4) pm; [$\text{Bi}-\mu_3\text{-Br}$: 316,1(8)–327,3(1) pm]). Die berechneten $\text{Ag}-\text{X}$ - bzw. $\text{Bi}-\text{X}$ -Bindungslängen ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), die sich bei Annahme einer rein kovalenten Bindung aus der Summe der Kovalenzradien ergeben, betragen nur 246 pm ($\text{Bi}-\text{Cl}$), 260 pm ($\text{Bi}-\text{Br}$), 253 pm ($\text{Ag}-\text{Cl}$) und 267 pm ($\text{Ag}-\text{Br}$) [151]. Bei Annahme einer rein ionischen $\text{Ag}-\text{X}$ - bzw. $\text{Bi}-\text{X}$ -Bindung ergeben sich aus der Summe der Ionenradien nach *Shannon* Werte von 284 pm ($\text{Bi}-\text{Cl}$), 299 pm ($\text{Bi}-\text{Br}$), 295 pm (mit Bi^{3+} 103 pm) ($\text{Ag}-\text{Cl}$) und 310 pm ($\text{Ag}-\text{Br}$) [93]. Diese stimmen besser mit den gefundenen Abständen in **32**, **34** und **35** übereinstimmen. Damit sollte der Bindungscharakter der μ_3 -Verbrückung rein ionischer Natur sein. Im Einklang damit stehen auch die abgeschätzten Bindungsordnungen s nach Gleichung (2), die für die $\text{Bi}-\text{X}$ - und $\text{Ag}-\text{X}$ -Abstände Wert von 0,15 bis 0,23 ergeben. In Tabelle 3.26 sind einige $\text{Bi}/\text{Ag}-\mu_3\text{-X}$ -Abstände vergleichend nebeneinander aufgeführt.

Tabelle 3.26: Bi/Ag- μ_3 -X-Abstände einiger ausgewählter Verbindungen

Verbindung	Bi- μ_3 -Cl	Bi- μ_3 -Br	Ag- μ_3 -Cl	Ag- μ_3 -Br	Lit.
32 und 34	299,2(3)–305,8(4)		275,5(4)–286,5(4)		
35		316,1(8)–327,3(1)		283,2(1)–293,1(1)	
$[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$	2,960(3)–3,120(4)				[99]
$[\text{Bi}_6\text{Br}_{22}]^{4-}$					[107]
$[\text{Bi}_6(\text{SePh})_{16}\text{Br}_2]$		326,9(2)–333,6(2)			[36]
$[\text{Ag}_3\text{X}_2(\text{dppm})_3]\text{X}$			268,4(5)–276,9(6)	274,2(1)–291,5(2)	[152]

Die entsprechenden kovalente Ag–X-Bindungen sind mit 255,2(1) pm in $[\text{AgCl}(\text{PPh}_3)_3]$ [153] und 269 pm in $[\text{AgBr}(\text{PPh}_3)_3]$ [154] wesentlich kürzer.

Unter der Voraussetzung, dass die Silberatome in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegen und die elektronegativeren SePh^- - und Cl^- -Liganden einfach negativ geladen sind, erhält man für das Bi_4 -Fragment eine formale Ladung von +6. Dieser Beschreibung liegen die Elektronegativitäten zugrunde, die nach *Allred* und *Rochow* für Bi 1,76, Ag 1,42 und Se 2,5 betragen [146]. Die Bi_4^{6+} -Einheit enthält somit zwei Sorten chemisch unterschiedlich gebundener Bismutatome mit einer eindeutigen strukturellen Separierung der Bismutatome in solche der formalen Oxidationsstufen Null (Bi^0) und +II (Bi^{II} , Bi1, Bi3, Bi4). Auf der anderen Seite ist die Konformation – der zuletzt genannten Bismutatome – genauso wie für ein Bi^{2+} mit s^2p^1 -Konfiguration zu erwarten, wenn diese das p-Elektron für die Bi–Bi-Bindung verwenden. In der Summe lassen sich für Bi1, Bi3 und Bi4 in Übereinstimmung mit der Wertigkeit (+II) Valenzbindungssummen (BVS) von $\Sigma s(\text{Bi})$ 2,08–2,22 abschätzen. In Abbildung 3.46 sind die zwei Sorten unterschiedlich gebundener Bismutatome mit den entsprechenden Koordination und Lage des einsamen Elektronenpaares (LP) gezeigt. Für die ψ -tetraedrischen Koordination liegt ein Bi^0 mit einer s^2p^3 -Konfiguration vor, während sich für Bi^{2+} die s^2p^1 -Konfiguration mit einer ψ -oktaedrische Koordination interpretieren lässt.

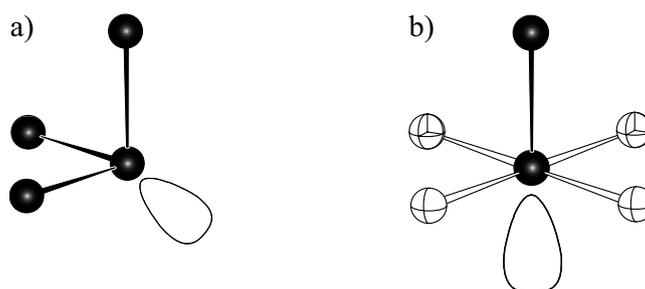


Abbildung 3.46: a) Lage des LP für die ψ -tetraedrische und b) ψ -oktaedrische Koordination (●=Bi; ⊕=Cl; ⊕=Se)

DFT-Rechnungen

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse von **32**, **34** und **35** wurden DFT-Rechnungen von *Ahlrichs* et al. mit Hilfe des Programmpaketes TURBOMOLE durchgeführt [148]. Die DFT-Rechnungen erfolgten auf BP86-Niveau in der MARLJ-Näherung [155]. Für die Schweratome wurde der def2-TZVP-Basissatz [149] und für die C- und H-Atome wurde der def2-SV(P)-Basissatz [156] verwendet. Die Geometrieoptimierung der Strukturparameter in C_i -Symmetrie erfolgte auf Basis analytischer Gradienten mit redundanten, internen Koordinaten [157]. Die daraus errechneten Strukturparametern zeigen eine gute Übereinstimmung in den Bi–Bi- und Ag–Se-Abständen mit dem Experiment (maximale Abweichung von 6 pm), während für die Bi–Se-Abstände größere Abweichungen (maximal 12 pm) berechnet werden. Bei der Berechnung konnten die Halogenidatome nicht eindeutig lokalisiert werden, was sich besonders in den Ag–Cl-Abständen von **32** bemerkbar macht. Die Abweichungen belaufen sich hier auf 53 pm für Ag1–Cl1 und 31 pm für Ag2–Cl2. Der immense Unterschied kommt dadurch zustande, weil das Chloridatom an ein Ag1, Bi1 und Bi3 μ_3 -überkappt und bei der Optimierung das Cl1 auf Bi1 und Bi2 zurückt (*ca.* 12 pm) und damit weiter weg von Ag1. Zum Vergleich stimmen die berechneten Ag–Cl-Abstände für das Monomer von **32** besser überein (vgl. Fußnote der Tabelle 3.27).

Die berechneten Bindungsenergien der Dimere von **32**, **34** und **35** betragen im Vergleich zu den Monomeren 0,8, 0,75 und 9,0 kJ/mol. Somit bilden sich keine chemischen Bindungen zwischen den Monomeren aus, der Zusammenhalt wird durch elektrostatische und dispersive Wechselwirkungen bewirkt. Der errechnete Abstand zwischen beiden Monomeren ist bedeutend länger als im Experiment (Tabelle 3.27; intermolekulare Abstände). Der Grund hierfür liegt zum einen in der sterischen Hinderung zwischen den Phenylgruppen und zum anderen können mit der DFT-Rechnung keine Dispersionswechselwirkungen erfasst werden. Diese Tatsache macht sich auch in den ermittelten Bindungsabständen bemerkbar, weil der Vergleich der experimentell ermittelten und berechneten Bindungsabständen stimmt am Besten überein, wenn es sich um starke und kurze Bindungen handelt (Abweichung bis 5 pm) und verliert an Genauigkeit für schwächere Bindungen (Abweichung *ca.* 10 pm).

Die Bindungsverhältnisse der Bismutatome sind folgendermaßen zu charakterisieren. Das Bi2, welches kovalente Bindungen zu den terminalen Bismutatome ausbildet, hat eine verschwindend geringe Partiaalladung ($-0,05$), während für Bi1, Bi3 und Bi4 eine ähnliche Ladungs- ($Q_{\text{Bi}} \approx 0,7$) und Bindungssituation wie für Bi1 und Bi2 in $[\text{Bi}_2\text{Cu}_4(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$ (**31**) vorliegt. Für eine rein ionische Betrachtung (Bi^{2+} , Ag^+ und PhSe^-) werden die leeren 6p-AO des Bismut mit Elektronen der annähernd quadratisch-planar angeordneten Ionen gefüllt. Diese Bindungssituation lässt sich als Dreizentren-vier-Elektronen-Bindungen beschreiben. In Tabelle 3.27 sind die experimentell ermittelten Abstände, die Abschätzung der Bindungsordnungen s anhand Gleichung (2) und die mit dem TZVP-Basissatz berechneten Abstände für **32**, **34** und **35** angegeben.

Tabelle 3.27: Ausgewählte Abstände /pm, Bindungsordnungen, nach TZVP berechnete Abstände und Winkel in **32**, **34** und **35** im Kristall

Intramolekulare Abstände /pm, Bindungsordnungen <i>s</i>									
	32	<i>s</i>	TZVP (Δ)	34	<i>s</i>	TZVP (Δ)	35	<i>S</i>	TZVP (Δ)
Bi1– Bi2	302,4(9)		307,3 (4,9)	302,9(1)		305,6 (2,7)	302,5(4)		305,3 (2,8)
Se1	277,7(2)	0,86	286,6 (8,9)	276,9(2)	0,87	285,2 (8,3)	276,6(8)	0,88	285,2 (8,6)
Se6	278,8(1)	0,79	289,8 (11)	279,5(2)	0,82	283,9 (4,4)	276,0(8)	0,90	282,5 (6,5)
X1	305,0(3)	0,21	293,1 (–11,9)	304,4(4)	0,22	303,1 (–1,3)	316,6(8)	0,23	321,8 (5,2)
X3	306,3(3)	0,21	296,0 (–10,3)	303,6(5)	0,22	296,9 (–6,7)	327,3(1)	0,17	315,7 (–13,4)
Bi3– Bi2	299,9(8)		304,9 (5)	301,3(1)		304,5 (3,2)	302,6(4)		303,7 (1,1)
Se2	278,2(2)	0,80	286,6 (8,4)	274,7(2)	0,93	286,4 (11,7)	278,9(8)	0,83	286,5 (7,6)
Se3	279,9(1)	0,77	286,3 (6,4)	276,6(2)	0,89	286,6 (10)	276,6(9)	0,88	286,1 (9,5)
X1	299,4(3)	0,25	297,0 (–2,4)	307,4(4)	0,20	296,0 (–11,4)	320,6(1)	0,21	313,1 (–7,4)
X3	305,9(3)	0,21	296,9 (–9)	303,2(1)	0,19	295,7 (–7,5)	319,5(8)	0,21	311,2 (–8,3)
Bi4– Bi2	302,9(2)		307,1 (4,2)	301,8(1)		305,8 (4)	301,3(4)		305,9 (4,6)
Se4	277,6(1)	0,81	285,5 (7,9)	274,9(2)	0,92	285,1 (10,2)	276,2(9)	0,89	285,1 (8,9)
Se5	277,9(2)	0,81	287,4 (9,5)	278,5(2)	0,84	284,7 (6,2)	274,7(8)	0,93	283,5 (8,8)
X2	301,7(4)	0,23	295,6 (–6,1)	307,3(4)	0,22	303,2 (–4,1)	322,7(9)	0,19	320,2 (–2,5)
X3	303,4(3)	0,22	297,8 (–5,6)	304,9(5)	0,20	297,7 (–7,2)	320,3(1)	0,21	315,1 (–5,2)
Ag1– Se1	266,7(1)	0,33	269,1 (–0,4)	267,2(2)	0,33	270,2 (3)	267,2(9)	0,33	273,8 (6,6)
Se2	263,1(1)	0,37	263,0 (0,1)	268,9(2)	0,31	268,6 (–0,3)	270,2(1)	0,30	270,0 (–0,2)
X1	286,6(3)	0,15	339,1 (52,5)*	279,4(5)	0,19	293,4 (14)	288,8(1)	0,16	299,1 (7,9)
Ag2– Se3	267,4(2)	0,33	269,2 (1,8)	266,7(2)	0,33	272,7 (6)	268,0(1)	0,32	273,6 (5,6)
Se4	266,9(1)	0,33	267,0 (0,1)	265,4(2)	0,34	268,4 (3)	267,9(1)	0,32	269,4 (1,5)
X2	275,5(3)	0,21	306,5 (31)*	277,3(5)	0,20	291,2 (13,9)	293,1(1)	0,15	299,4 (6,3)
Ag3– Se5	272,4(2)	0,29	270,8 (–1,6)	267,0(2)	0,33	267,7 (0,7)	270,1(1)	0,30	268,6 (–1,5)
Se6	265,1(2)	0,35	269,0 (3,9)	267,4(2)	0,26	272,4 (5)	267,5(1)	0,33	273,1 (5,6)
X3	281,3(3)	0,18	290,9 (9,6)	281,7(4)	0,17	297,6 (15,9)	283,2(1)	0,19	303,6 (20,4)
Intermolekulare Abstände /pm									
Bi2	Se2'	355,6	416,3 (61)	Se11	371,4	442,1 (70,7)	Se2'	382,9	509,3 (120,4)
	Se3'	360	424,4 (64,4)	Se12	363,9	456 (92,1)	Se3'	370,3	555,7 (185,4)
Winkel /°									
Bi–Bi–Bi	87,5(1)–88,9(1) [86,5–87,6]			89,39(3)–99,91(3) [87,11–89,39]			88,81(3)–92,53(1) [88,84–90,72]		
Se–Bi–Se	93,1(5)–94,1(1) [90,7–93,3]			87,36(4)–94,49(5) [92,14–92,62]			92,78(2)–95,74(2) [92,03–92,98]		
Se–Bi–X _{tr}	171,19(7)–176,38(7) [175,2–177,4]			175,7(1)–179,7(1) [172,52–176,79]			175,66(2)–178,86(3) [173,98–178,11]		
Se–Bi–X _{cis}	83,76(7)–88,64(7) [87,41–89,74]			83,82(9)–91,45(5) [85,67–88,67]			87,36(2)–90,78(2) [85,75–88,91]		
X–Bi–X	91,53(9)–98,34(9) [89,74–94,04]			88,55(12)–94,71(12) [90,10–95,07]			90,53(2)–94,20(2) [89,71–94,41]		
Se–Ag–P	113,29(9)–136,83(1) [105,24–116,40]			92,73(11)–126,79(13) [121,27–132,14]			97,16(3)–127,94(6) [120,35–130,41]		

*Berechnung der Abstände in den Monomeren: Ag1–Cl1: 288,4 pm ($\Delta = 1,8$), Ag3–Cl2: 288,9 pm ($\Delta = 13,9$ pm)

Beschreibung der Bindungsverhältnisse durch die Wade-Regeln

Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse polykationischer Bismutcluster lehnt sich an die Beschreibung der Bindungsverhältnisse von Boranen durch die *Wade-Regeln* [158]. Die zunächst für die Borane hergeleiteten Regeln durch *Wade*, lassen den Zusammenhang der Zahl der Valenzelektronen und Struktur in Clustern erkennen: *Ein stabiler closo-Cluster benötigt $2(n+1)$ Gerüstelektronen*. Demnach ist ein *closo*-Cluster, der aus n Atomen aufgebaut ist, durch $2 \cdot n + 2$ Gerüstelektronen gebunden. *Wade* hat noch einige weitere Regeln formuliert, mit denen auch offene Cluster beschrieben werden können. Diese können als Deltaeder mit fehlenden Ecken interpretiert werden wie z. B. *nido*-Cluster (eine fehlende Polyederecke ($n+2$)), *arachno*-Cluster (zwei fehlende Polyederecken ($n+3$)) oder *hypho*-Cluster (drei fehlende Polyederecken ($n+4$)). Die *Wade-Regeln* lassen sich auch auf ligandenfreie Cluster-Verbindungen von Hauptgruppenelementen anwenden. Postuliert man an jedem der n Atome ein nach außen weisendes einsames Elektronenpaar, so bleiben für das Polyedergerüst $g - 2 \cdot n$ Elektronen (g =Gesamtzahl an Valenzelektronen). Anstelle von einsamen Elektronenpaaren können teilweise auch Liganden vorhanden sein.

Die *Wade-Regeln* lassen sich für die drei in den Lehrbüchern eingegangenen Polykationen Bi_5^{3+} in $\text{Bi}_5[\text{MCl}_4]_3$ ($\text{M}=\text{Al}$, [159]; Ga [160]) und $\text{Bi}_5[\text{AlX}_4]_3$ ($\text{X}=\text{Br}$, I) [161], Bi_8^{2+} in $\text{Bi}_8[\text{AlCl}_4]_2$ [162] und Bi_9^{5+} in den Bismutsubhalogeniden wie Bi_6Cl_7 [163] und Bi_6Br_7 [164] ($\text{BiCl}_{1.167}$ und $\text{BiBr}_{1.167}$) anwenden. In neuester Zeit sind durch *Ruck et al.* zwei weitere mit Bi_5^+ und Bi_6^{2+} hinzugekommen [165].

Wendet man nun die *Wade-Regeln* auf das Bi_4^{6+} -Kation an, könnte dieses als ein *arachno*-Cluster beschrieben werden. Dieses würde sich von einem *closo*- Bi_6 -Oktaeder ableiten, dem zwei Polyederecken entfernt wurden (Abbildung 3.47). Die vier Bismutatome liefern insgesamt 20 Elektronen ($4 \cdot 5 = 20$). Diese Berechnung erfolgt unter Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares am Bismut. Mit der Ladung von $6+$ bleiben noch 14 Elektronen für die Bi_4^{6+} -Einheit. Nach den *Wade-Regeln* entspricht dies den *arachno*-Cluster ($2 \cdot n + 6$) mit zwei fehlenden Polyederecken, also dem Bi_4 -Fragment das in 32, 34 und 35 gefunden wird.

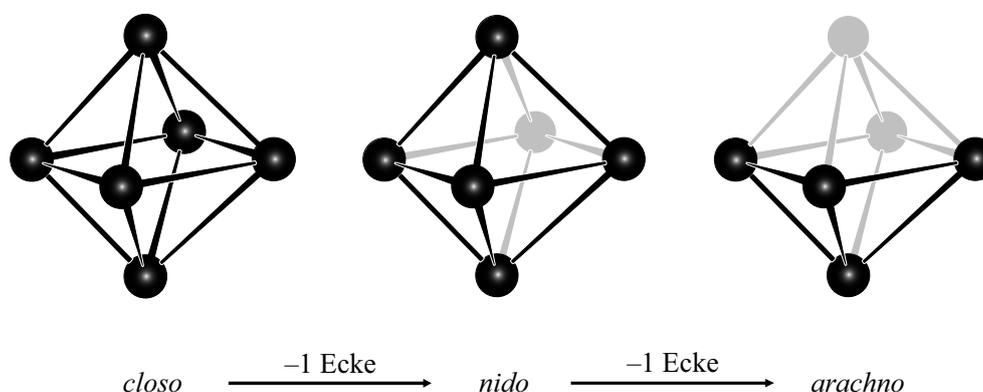
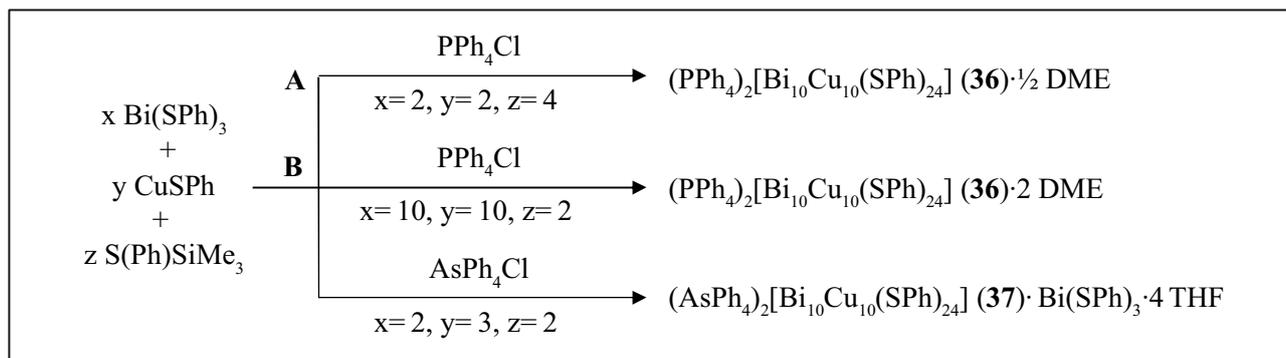


Abbildung 3.47: Ableitung eines *closo*- Bi_6 -Oktaeders zum *arachno*- Bi_4 -Tetraeder

3.7.3 Synthese und Molekülstruktur von $(QPh_4)_2[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}]$ ($Q=P$ (**36**), As (**37**))

Mit der Umsetzung eines Phosphonium- bzw. Arsoniumchlorid mit $Bi(SPh)_3$, $CuSPh$ und $S(Ph)SiMe_3$ konnte ein neuartiges chalcogenverbrücktes Bismut-/Übergangsmetall-Clusteranion hergestellt werden (Schema 3.13). Das erhaltene $[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}]^{2-}$ -Anion enthält neben den Bi–S- und Cu–S-Bindungen, Bi–Bi-Bindungen, die eine Bi_{10} -Kette entlang des Moleküls bilden.

Zur Synthese von $(PPh_4)_2[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}] \cdot \frac{1}{2} DME$ (Reaktion **A**) wurde eine Suspension von $Bi(SPh)_3$, $CuSPh$ und PPh_4Cl in DME mit $S(Ph)SiMe_3$ in einem Verhältnis von 2:2:1:4 versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine orangefarbene Lösung, aus der sich nach einigen Wochen schwarze Kristalle von **36** abscheiden. Die zu **36** analoge Verbindung aus Reaktion **B** konnte in einem anderen stöchiometrischen Verhältnis (10:10:1:2) und bei Raumtemperatur dargestellt werden. Mit $AsPh_4^+$ -Kationen konnte das $[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}]^{2-}$ -Anion ebenfalls synthetisiert und als $(AsPh_4)_2[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}] \cdot Bi(SPh)_3 \cdot 4 THF$ kristallisiert werden.



Schema 3.13: Übersicht zur Darstellung des $[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}]^{2-}$ -Anions

36 (aus Reaktion **A**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei unabhängigen $[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}]^{2-}$ -Anionen in der asymmetrischen Einheit und **36** (aus Reaktion **B**) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. **37** kristallisiert ebenso triklin ($P\bar{1}$) mit zwei Molekülen und einem gittergebundenen $Bi(SPh)_3$ -Molekülen in der Elementarzelle. Das Schweratomgerüst von **36** und **37** zeigt nur leicht unterschiedliche Bindungslängen und -winkel, weswegen in der folgenden Diskussion nur auf das $[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}]^{2-}$ -Anion von **36** (aus Reaktion **B**) eingegangen wird. Des Weiteren wird für die Beschreibung der Struktur zugrunde gelegt, dass die Bi–S-Abstände bis 315 pm und die Cu–S-Abstände bis 280 pm als bindende Wechselwirkungen zu deuten sind. Unter Berücksichtigung der zuvor angegebenen Abstände ergibt sich für die Bismut- und Kupferatome folgende Strukturbeschreibung. In Abbildung 3.48 ist die Molekülstruktur des Anions gezeigt.

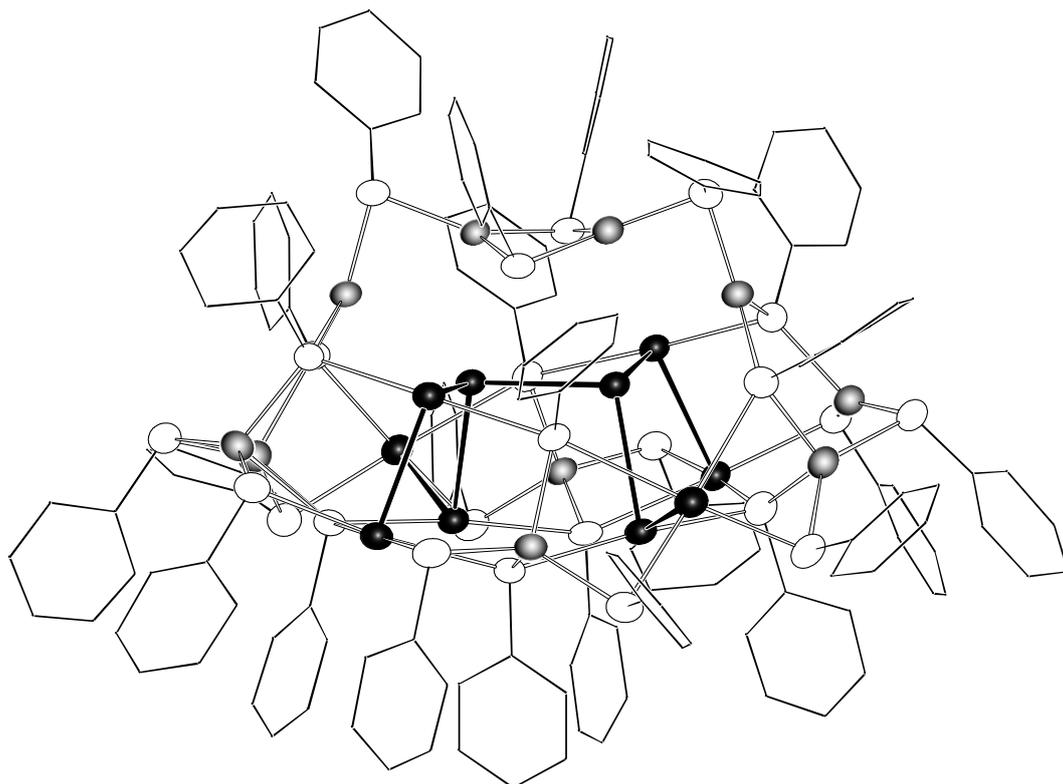


Abbildung 3.48: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Anions (●=Bi; ●=Cu; ○=S)

Das auffälligste Strukturmotiv des $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Anions ist eine Bi_{10} -Einheit, die aus zwei in der Mitte über Bi–Bi-Bindungen verknüpfte Bi_5 -Ketten mit Bi–Bi-Abständen von 302,1(1) bis 307,9(2) pm besteht (Abbildung 3.49). Diese Abstände liegen im Bereich der Bi–Bi-Bindungen, wie sie in Bi_2Ph_4 [166], $\text{Bi}_2(\text{Me}_3\text{Si})_4$ [167], $\text{Bi}_2(2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_4$ [168] und $\text{Bi}_2(2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_4$ [169] gefunden wurden. Bi_3 und Bi_6 , welche die zwei Bi_5 -Ketten verbinden, sind trigonal pyramidal von drei Bismutatomen gebunden, während die restlichen acht Bismutatome der Bi_{10} -Einheit wie in Abbildung 3.49 und in Schema 3.14 skizziert koordiniert werden.

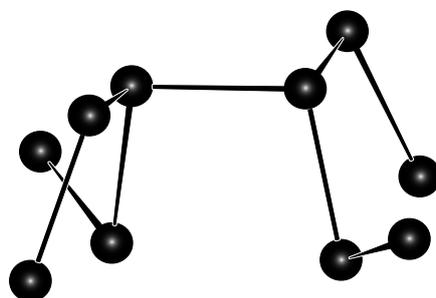


Abbildung 3.49: Bi_{10} -Kette des $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Anions

Die zehn Bismut- und zehn Kupferatome werden durch 24 Schwefelatome der SPh^- -Liganden als μ_2 -, μ_3 - oder μ_4 -Ligand verbrückt (Bi–S: 266,9(7)–310,8(1) pm; Cu–S: 220,0(8)–258,1(8) pm). S1, S10, S20 und S23 wirken als μ_2 -Brücken, die jeweils zwei Kupferatome miteinander verbinden, während S2, S5, S7, S8, S12, S14, S16 und S18 ein Bismutatom mit einem Kupferatom verbrücken.

Bi1, Bi4, Cu1 und Cu2 werden von μ_4 -S4 überkappt. Als μ_3 -Brücken zwischen zwei Bismutatomen und einem Kupferatom wirken S6, S11, S15, S17 und S24, wohingegen S3, S9, S13 und S19 zwei Kupferatomen und einem Bismutatom verbrücken. Für die Kupferatome ergibt sich folgende Koordinationsumgebung. Cu1, Cu2, Cu3, Cu5, Cu6 werden verzerrt tetraedrisch von den Schwefelatomen der Phenylthiolatoliganden koordiniert. Dagegen sind Cu4, Cu7, Cu8, Cu9 und Cu10 leicht verzerrt trigonal planar von der an sie gebundene Schwefelatomen der SPh-Gruppen umgeben. Die Summe der S–Cu–S-Bindungswinkel beträgt an diesen Kupferatomen $356\text{--}360^\circ$. Dies bedeutet, dass zu den in nächster Nachbarschaft befindlichen Bismutatom Bi3, Bi6 (Bi3–Cu10: $310,9(2)$ pm, Bi6–Cu7: $319,9(2)$ pm) und Bi10 (Bi10–Cu4: $365,3(1)$ pm) keine bindenden Wechselwirkungen auftreten können. Für kovalente Bi–Cu-Bindungen ist in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BiCu}(\text{PMe}_3)_3]$ ein Abstand ermittelt worden, der mit $274,4(1)$ pm bedeutend kürzer ist [141].

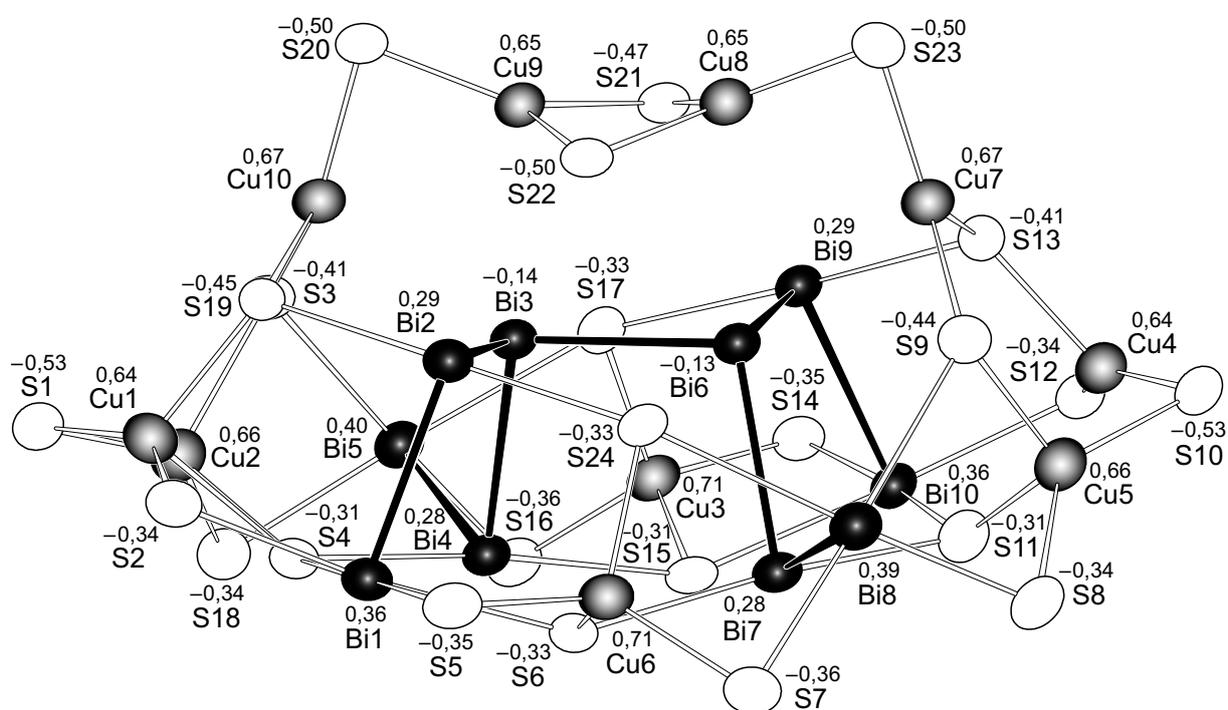


Abbildung 3.50: Molekülstruktur des $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Anions im Kristall (50%-Ellipsoide). Die berechneten Partialladungen sind über den Atomnummern angegeben

Eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse ausgehend von Cu^{1+} und SPh^- führt auf ein Bi_{10}^{12+} -Fragment. Dabei würde den endständigen Atomen der Bi_{10} -Einheit (Bi1, Bi2, Bi8, Bi10) jeweils die formale Oxidationsstufe +II zugeordnet (s^2p^1 -Konfiguration), den an jeweils zwei Bismutatomen gebundenen Bi2, Bi4, Bi7 und Bi9 die Ladung +I (s^2p^2 -Konfiguration). Bi3 und Bi6 erhielten keine Ladung. Oxidationsstufen des Bismut zwischen 0 und +III sind nicht ungewöhnlich und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, jedoch werden nur in wenigen Verbindungen drei unterschiedliche Oxidationsstufen des Bismut beobachtet. Die Zuordnung der Bindungselektronen auf das Bi_{10}^{12+} -Kation kann formal nicht eindeutig vorgenommen werden, da es sich bei diesen Bi_{10}^{12+} -Kation nicht um ein isoliertes Ion handelt, sondern um in ein Molekül eingeschlossenes Fragment. Für Bi_{10}^{12+} -Kation würde man $18=2 \cdot n - 2$ Gerüstelektronen erhalten, wofür die *Wade*-Regeln nicht

anwendbar sind. Die relativ geringe Zahl von Gerüstelektronen ließe einen Käfig erwarten, z. B. ein zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma, das aber wegen der hohen Ladung instabil wäre.

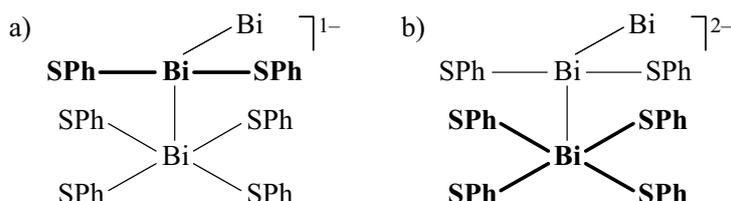
Ohne die Einbeziehung der 12 positiven Ladungen würden es 30 Gerüstelektronen sein und somit den Fall $2 \cdot n + 10$ entsprechen, welche ein *klado*-Cluster (offene verzweigte Polyederstruktur) beschreibt.

DFT-Rechnung

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse im $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Anion wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Zur Verringerung des Rechenaufwandes wurden Phenylgruppen in **36** durch Methylgruppen ersetzt. Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [148] auf BP86/SV(P)-Niveau [156] in der RIJ Näherung [170] durchgeführt. Die Geometrieoptimierung, die auf Basis analytischer Gradienten mit redundanten, internen Koordinaten erfolgte [157], ergab eine Struktur deren Bindungsabstände (Bi–Bi und Bi–S) um max. 8 pm von denen des Experiments abweichen. Atomladungen wurden aus der NPA-Methode („natural population analysis“) von *Weinhold* erhalten [150]. Die resultierenden Nettoladungen sind in Abbildung 3.50 dargestellt. Es ergibt sich ein überraschend einfaches Bild (Q_x =Partialladung von Atom X):

$$Q_{\text{S}} \approx -0,50; Q_{\text{Cu}} \approx +0,65; Q_{\text{Bi}} = -0,14 \text{ bis } +0,39. \quad (17)$$

Die Resultate schließen eine rein ionogene Betrachtungsweise aus, was wegen der geringen EN Differenz ($\Delta EN < 0,7$) auch zu erwarten war. Lediglich die Cu-Atome können als Cu^{1+} charakterisiert werden, allerdings stets mit partieller Besetzung der 4s (und 4p) Atomorbitale. Die Bindungsverhältnisse der Bismutatome sind folgendermaßen zu charakterisieren. Bi3 und Bi6 sind je an drei Bismutatome gebunden und haben eine geringe insignifikante negative Ladung ($Q_{\text{Bi}} \approx -0,1$). Bi2, Bi4, Bi7 und Bi9 haben Bindungen zu zwei Bismutatomen, die Partialladung beträgt *ca.* +0,3; Bismut ist ferner linear von zwei Phenylthiolatoliganden koordiniert. Das entspricht einer Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen (Schema 3.14a). Die endständigen Bismutatome der Bi_{10} -Einheit (Bi1, Bi5, Bi8, Bi10, $Q_{\text{Bi}} \approx +0,4$) sind von vier Thiophenolatoliganden quadratisch-planar umgeben, entsprechend zwei Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen, wie in XeF_4 oder SF_4 (Schema 3.14b).



Schema 3.14: a) Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen (fett hervorgehoben) der $[(\text{Bi})_2\text{Bi}(\text{SPh})_2]^-$ - und b) $[(\text{Bi})\text{Bi}(\text{SPh})_4]^{2-}$ -Fragmente

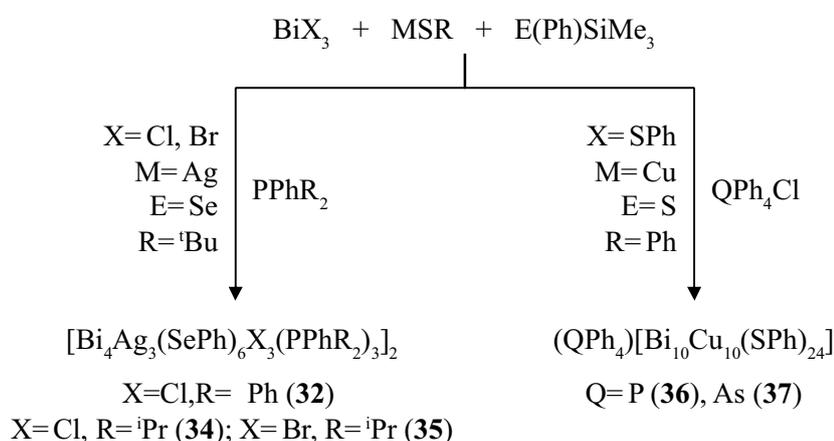
Damit erhält man ein Bi_{10} -Fragment, in dem freie Valenzen der Bismutatome mit nur einem bzw. zwei Bi-Nachbarn durch Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen abgesättigt sind. Für den Modellfall einer solchen Bindung resultiert eine Verteilung der Elektronen wie 1,5:1:1,5 [171]. Für die in Schema 3.14 skizzierten Verhältnisse resultieren Nettoladungen von $-0,5$ für SPh-Liganden und 0 für Bi, die genügend Nahe den berechneten NPA-Ladungen sind. Idealisiert man Bi als Bi^0 , so ergeben sich $30=2\cdot n+10$ Gerüstelektronen für die Bi_{10} -Einheit. Nach den *Wadeschen* Regeln wäre das ein *klado*-Fall, wofür eine verzweigte Kette erwartet wird, wie sie in **36** und **37** vorliegt und sich auch in BiBr und BiI findet [164]. Dies würde allerdings nur richtig sein, wenn ein isolierter Bi_{10} -Cluster vorliegen würde. Die Bi–S-Abstände von 265,9(4)–310,6(3) pm zeigen aber, dass dies nicht der Fall ist.

Tabelle 3.28: Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° des $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Anions im Kristall

		Abstände /pm		
		36 (A)	36 (B)	37
Bi1–	Bi2	305,3(2)	305,2(1)	306,3(2)
Bi2–	Bi3	303,4(2)	302,7(1)	302,7(2)
Bi3–	Bi4	305,5(2)	304,3(1)	304,5(2)
Bi4–	Bi5	305,8(2)	306,2(1)	305,8(2)
Bi3–	Bi6	302,4(1)	302,1(9)	302,4(2)
Bi6–	Bi7	304,3(2)	304,7(1)	304,9(2)
Bi7–	Bi8	307,8(1)	306,7(1)	305,5(2)
Bi9–	Bi10	309,7(1)	307,9(1)	307,4(2)
Bi6–	Bi9	304,1(2)	303,6(1)	304,3(2)
Bi–	μ_2 -S	266,9(7)–276,9(7)	265,9(4)–276,0(5)	269,4(8)–277,3(1)
Bi–	μ_3 -S	273,5(8)–310,8(1)	272,4(4)–310,6(3)	273,3(7)–313,4(8)
Cu–	μ_2 -S	222,0(8)–234,5(8)	212,2(5)–234,8(4)	221,4(1)–233,7(8)
Cu–	μ_3 -S	224,3(9)–258,1(8)	225,8(4)–245,5(5)	234,2(1)–253,9(9)
		Winkel /°		
Bi–Bi–Bi		83,27(4)–104,07(4)	84,31(3)–103,34(3)	84,73(5)–103,15(6)
S–Bi–S _{cis}		82,6(2)–104,1(2)	78,75(1)–102,9(1)	77,1(2)–104,8(3)
S–Bi–S _{trans}		167,7(2)–177,5(2)	168,0(1)–178,8(1)	168,3(2)–177,4(3)
S–Cu–S		89,5(2)–154,6(3)	91,21(1)–144,6(2)	92,4(4)–147,3(4)

3.7.4 Zusammenfassung und vergleichende Betrachtung der Bismutpolyfragmente

Einwertige Münzmetallthiolate (AgS^tBu , CuSPh) reagieren mit Bismut(III)-derivaten ($\text{Bi}(\text{SPh})_3$, BiCl_3) und monosilylierten Chalkogenanen des Typs $\text{E}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ ($\text{E}=\text{S}$, Se) zu neuartigen Bismutpolyfragmenten. Die zusätzlichen Gegenionen wie z. B. Salze der 5. Hauptgruppe (PPh_4Cl , AsPh_4Cl) oder die tertiären Phosphanderivate spielen eine entscheidende Rolle für die Kristallisation der synthetisierten Verbindungen. Dabei konnten unter anderem zwei neuartige Bismutpolyfragmente Bi_4 und Bi_{10} dargestellt werden, die über Schwefel-, Selen- oder Halogenatome mit den Übergangsmetallatomen verbunden sind. Ein bereits bekanntes Polybismutfragment Bi_2 konnte durch die Umsetzung von $[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_3\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**27**) mit NaSPh erhalten werden (Schema 3.15).



Schema 3.15: Darstellung neuartigen Bismutpolyfragmente

Das Bi_2 -Fragment besteht aus einer Bi_2 -Hantel mit einer $\text{Bi}-\text{Bi}$ -Bindungslänge von 306,4(1) pm. Die Bi_4 -Einheit bildet eine trigonale Bi_4 -Pyramide während die Bi_{10} -Einheit eine verzweigte Kette ausbildet. In der ionischen Grenz Betrachtung erhält man ein Bi_2^{4+} -Kation, ein Bi_4^{6+} -Kation mit formalen Oxidationsstufen des Bismut von 0 und +II. Der Bi_{10} -Einheit können formale Oxidationsstufen des Bismut von 0, +I und +II zugeordnet werden. Die Bismutatome, die eine formale Oxidationsstufe von Null aufweisen, haben annähernd gleiche Bindungslängen und -winkel wie im elementaren Bismutmetall. Oxidationsstufen des Bismut von +I und +II zeigen eine ψ -oktaedrische Koordination und benutzen eines bzw. zweier ihrer Elektronen aus den p-Orbitalen für die $\text{Bi}-\text{Bi}$ -Bindungen. Für die Bismutpolyfragmente lassen sich die *Wade*-Regeln anwenden. Das Bi_4^{6+} -Kation kann als *arachno*-Cluster beschrieben werden. Der leitet sich von einem *closo*- Bi_6 -Oktaeder ab, indem zwei Ecken weggenommen werden. Das Bi_{10} -Fragment ergibt in einer idealisierten Form ohne Ladung (Bi_{10}^0) einen *klado*-Cluster, also eine verzweigte Polyederkette, die im $[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]^{2-}$ -Anion auch gefunden wird.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Ein Großteil der Syntheseschritte wurde aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten und dargestellten Verbindungen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (unter Stickstoff an einer Hochvakuum-/Stickstoff-Apparatur). Im Inertgas enthaltene Feuchtigkeitsspuren wurden durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließendem Überleiten über Phosphorpentoxid auf Bimsstein entfernt. Die Einwaagen erfolgten entweder in einer Glove-Box der Firma BRAUN oder mit Hilfe der Schlenktechnik an der Hochvakuum-/Stickstoffapparatur.

4.1.1 Lösungsmittel

Alle verwendeten organischen Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren befreit. THF, DME, Diethylether und Toluol wurden über Natriumdraht und Benzophenon (Ketyltrocknung) bis zur Violettfärbung unter Rückfluß erhitzt und anschließend destilliert. Acetonitril wurde mehrere Stunden über Calciumhydrid erhitzt, destilliert und über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt. Die Kohlenwasserstoffe n-Pentan und n-Hexan wurden über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet, anschließend destilliert und entgast.

4.1.2 Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse

Die **Infrarotspektren (IR-Spektren)** wurden mit dem Gitterspektrometer IFS 28 der Firma BRUKER als KBr-Pressling aufgenommen. Bei den Angaben werden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

Die Aufnahmen der **Kernspinresonanzspektren (NMR-Spektren)** erfolgte mit den Geräten AMX 300 und AV400 der Firma BRUKER. Alle im Folgenden aufgeführten ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -Breitband entkoppelt. Die Angaben der chemischen Verschiebung beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si).

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s=Singulett, d=Dublett, t=Triplet, m=Multiplet.

Zur Zuordnung der NMR-Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

hochgestelltes *i*: Kohlenstoffatom in *ipso*-Stellung; hochgestellte Zahlen: Protonen oder Kohlenstoffatome in *ortho*-(2,6), *meta*-(3,5) oder *para*-Stellung(4).

Die **Absorptionsspektren (UV-Vis-Spektren)** wurden mit einem PERKIN ELMER VARIO 900 in Lösung oder als KBr-Verreibung aufgenommen.

Die **Elementaranalysen** wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR VARIO EL bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.2.1 Reinigung und Trocknung von $\text{NEt}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{QPh}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Q=P, As)

Zum Entfernen des Kristallwassers in $\text{NEt}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{QPh}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Q=P, As) wird das Hydrat in Acetonitril gelöst und mehrere Tage über 4 Å-Molekularsieb gelagert. Das 4 Å-Molekularsieb wird abfiltriert, das Lösungsmittel abkondensiert und das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet.

4.2.2 Reinigung von CuCl

Das durch $\text{CuCl}(\text{OH})$ verunreinigte CuCl wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit deionisiertem Wasser verdünnt, bis das CuCl vollständig ausgefallen ist. Der weiße Feststoff wird über ein G3-Glasfilter abfiltriert, dreimal mit Methanol und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

4.2.3 Darstellung von CuOAc [172]

8 g (0,040 mol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4 g (0,063 mol) Kupferspäne, 8 mL Essigsäureanhydrid, 32 mL Eisessig und 50 mL Acetonitril werden in einem 250-mL-Rundkolben drei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die zunächst dunkelblaue Lösung entfärbt sich. Anschließend wird die Lösung über ein G3-Glasfilter filtriert und in 300 mL Diethylether gegeben. Dabei fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der über ein G3-Glasfilter abfiltriert wird. Mehrmaliges Waschen mit 50 mL Diethylether und anschließendes Trocknen im Hochvakuum liefert feinkristallines hellgelbes CuOAc .

Ausbeute: 8,04 g (0,066 mol; 82%)

4.2.4 Darstellung von $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$

30 mL (32,2 g, 0,292 mol) Thiophenol werden in einen 250-mL-Zweihalskolben auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren tropft man 200 mL einer 1,6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan innerhalb von 120 Minuten hinzu. Unter Gasentwicklung bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach beendeter Reaktion tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde 35,52 mL (30,4 g, 0,292 mol) ClSiMe_3 , gelöst in 80 mL Diethylether, hinzu. Anschließend erhitzt man noch 3 Stunden

unter Rückfluss. Der Niederschlag wird über einen G3-Glasfilter abgetrennt und dreimal mit je 20 mL gewaschen. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt (Sdp. 80–83 °C, 10 Torr).

Ausbeute: 42,6 g (42,6 mL; 0,228 mol; 78%)

$^1\text{H-NMR}$ (400,3 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 0,18$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6,95–7,03 (m, 3 H, $\text{H}^{2,6}$ und H^4 von C_6H_5), 7,44–7,44 (d, 2 H, $\text{H}^{3,5}$ von C_6H_5) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (49,7 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 17,02$ (m, Si) ppm.

4.2.5 Darstellung von $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ [173]

Diphenyldiselenid (25 g, 80 mmol) wird bei -78°C langsam zu einer Lösung von Natrium (3,68 g, 160 mmol) in *ca.* 300 mL flüssigem Ammoniak gegeben. Über Nacht lässt man den Ammoniak abdampfen. Der gelbe Rückstand (NaSePh) wird in 300 mL THF suspendiert und unter Rühren langsam mit 37,76 mL Trimethylchlorsilan (32,1 g, 300 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und das ausgefallene NaCl über ein G3-Glasfilter abfiltriert und mehrere Male mit je 30 mL THF gewaschen. Das Produkt lässt sich aus dem Filtrat durch fraktionierte Destillation mit Hilfe einer Kopfkolonne gewinnen (Sdp. 52 °C, 8 Torr).

Ausbeute: 29,4 g (128 mmol; 80%)

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 0,22$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6,94–7,53 (m, 5 H, aryl- H) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,5 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 14,61$ (m, SeSi) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (76,31 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = -82,22$ (m, SiSe) ppm.

4.2.6 Darstellung von NaSPh und $\text{Na}(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$

In einen 250-mL-Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wird das Thiol in 50 mL Diethylether vorgelegt. Dazu wird klein geschnittenes Natrium hinzugegeben und unter Rückfluss mehrere Stunden erhitzt bis das Natrium vollständig abreagiert ist. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und je zweimal mit 25 mL Diethylether gewaschen. Anschließend wird das weiße Produkt noch einige Stunden bei 80 °C zur Entfernung des Diethylethers im Vakuum getrocknet.

NaSPh: 25,0 mL (0,22 mol) Thiophenol; 4,6 g (0,20 mol) Natrium

Ausbeute: 27,6 g (0,209 mol; 95%)

Na(S-4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$): 25,0 g (0,20 mol) p-Toluolthiol; 4,37 g (0,19 mol) Natrium

Ausbeute: 25,56 g (0,175 mol; 92%)

4.2.7 Darstellung von NaSePh

In einem 1-L-Dreihalskolben werden 3,68 g (0,160 mol) Natrium vorgelegt und bei -50°C ca. 300 mL Ammoniak einkondensiert. Zu der blauen Lösung werden langsam 25 g (0,08 mol) Ph_2Se_2 in 300 mL DME getropft. Nach vollständiger Zugabe von Ph_2Se_2 ist die Lösung gelb. Man lässt den Ammoniak langsam verdampfen und zieht das DME im Vakuum ab. Anschließend wird noch einige Stunden bei 80°C zu Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25,92 g (0,145 mol; 91%)

4.2.8 Darstellung von CuSPh [174]

Zu einer Lösung von 25 mL konz. NH_3 in 100 mL Wasser werden bei 0°C 6,26 g (25,1 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Portionsweise wird $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (3,89 g, 56,0 mmol) hinzugegeben und über Nacht gerührt. Zur hellblauen Lösung werden 2,63 mL HSPh (2,84 g, 25,8 mmol) in 125 mL EtOH hinzugegeben, dabei fällt ein gelber Niederschlag aus, der über ein G3-Glasfilter abfiltriert wird und zweimal mit 25 mL H_2O , 25 mL EtOH und 25 mL Diethylether gewaschen wird. Das gelbe CuSPh wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,89 g (22,5 mmol; 90%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CuS}$ (172,71 g/mol):

C 41,73 (41,50) H 2,92 (2,92).

4.2.9 Darstellung von AgS^tBu [175]

Zu einer Lösung von 1,58 mL (2,25 g, 25 mmol) HS^tBu in 30 mL Acetonitril werden 4,25 g (25 mmol) AgNO_3 , gelöst in 50 mL Acetonitril, hinzugegeben. Die Lösung wird mit einem Äquivalent Triethylamin (3,47 mL, 2,53 g, 25 mmol) versetzt. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der mit einem G3-Glasfilter abfiltriert und einige Male mit Acetonitril gewaschen wird. Das weiße AgS^tBu wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,23 g (21,5 mmol; 86%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_4\text{H}_9\text{AgS}$ (197,04 g/mol):

C 24,38 (24,72) H 4,90 (5,31).

4.2.10 Darstellung von BiPhCl₂ [176]

1,52 g (4,82 mmol) BiCl₃ und 1,06 g (2,41 mmol) BiPh₃ werden bei 0 °C in 50 mL Diethylether einen Tag gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Dieser wird über ein G3-Glasfilter abfiltriert, mit 25 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,14 g (6,0 mmol; 83%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für C₆H₅BiCl₂ (356,99 g/mol): C 20,09 (20,58) H 1,41 (1,61).

4.3 Darstellung der Bismuttrichalkogenolate

4.3.1 Darstellung von Bi(SPh)₃ [89]

Zu 1,32 g (3,42 mmol) Bi(OAc)₃ in 135 mL EtOH werden 1,08 mL (10,2 mmol) HSPH gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird auf 70 °C erhitzt, eine halbe Stunde gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bilden sich gelbe Kristalle von Bi(SPh)₃.

Ausbeute: 1,60 g (2,97 mmol; 87%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für C₁₈H₁₅BiS₃ (536,48 g/mol):

C 40,30 (40,17) H 2,82 (2,82).

¹H-NMR (400,1 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 7,38 (d, 6 H, H^{2,6} von C₆H₅), 7,02 (m, 6 H, H^{3,5} von C₆H₅), 6,82 (m, 3 H, H⁴ von C₆H₅) ppm.

¹³C-NMR (100,6 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 137,3 (s, Cⁱ von C₆H₅), 134,52 (s, C^{3,5} von C₆H₅) ppm.

UV-Vis (THF): λ_{max} = 390 nm, 280 nm (Schulter), 240 nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 475,75 (s), 683,29 (s), 734,37 (s), 998,71 (m), 1022,53 (m), 1077,47 (m), 1433,91 (s), 1472,49 (s), 1575,69 (m), 1652,80 (w), 1700,05 (w), 1868,80 (w), 1942,09 (w), 2339,38 (m), 2361,13 (m), 3065,81 (w) cm⁻¹.

4.3.2 Darstellung von Bi(S-4-CH₃C₆H₄)₃ [89]

0,77 g (1,99 mmol) Bi(OAc)₃ werden in 80 mL EtOH gelöst. In einem zweiten Schlenkgefäß werden 0,75 g (6,04 mmol) HS-4-(CH₃)C₆H₄ in 5 ml MeCN gelöst, langsam unter Rühren zu der Bi(OAc)-Lösung hinzugegeben und auf 70 °C erhitzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bilden sich rote Nadeln der Zusammensetzung Bi(S-4-CH₃C₆H₄)₃.

Ausbeute: 0,87 g (1,49 mol; 75%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $C_{21}H_{21}BiS_3$ (578,56 g/mol):

C 43,59 (43,45) H 3,66 (3,50).

1H -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 7,35$ (d, 6 H, $H^{2,6}$ von C_6H_4Me), 6,86 (d, 6 H, $H^{3,5}$ von C_6H_4Me) und 2,18 (s, 9 H, 4-Me C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 139,02$ (s, iC von C_6H_4Me), 137,38 (s, $C^{2,6}$ von C_6H_4Me), 130,95 (s, $C^{3,5}$ von C_6H_4Me), 130,10 (s, C^4 von C_6H_4Me) und 21,42 (s, 4-Me C_6H_4) ppm.

UV-VIS (THF): $\lambda_{max} = 390$ nm, 280 nm (Schulter), 238 nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 418,95$ (w), 488,12 (s), 668,14 (m), 801,95 (s), 1018,25 (m), 1084,02 (m), 1179,22 (w), 1395,42 (w), 1457,03 (s), 1485,47 (w), 1506,42 (w), 1539,84 (m), 1559,03 (w), 1635,44 (w), 1652,95 (m), 1684,32 (w), 1700,05 (w), 1733,95 (w), 1917,99 (w), 2340,37 (w), 2360,30 (w), 2912,17 (w), 3014,39 (w) 3066,45 (w) cm^{-1} .

4.3.3 Darstellung von $Bi(SePh)_3$ (**1**) [89]

In einem Schlenkgefäß werden 0,45 g (1,0 mmol) $BiBr_3$ in 25 mL Et_2O gelöst. Unter Rühren gibt man 0,7 mL (0,3 mmol) $Se(Ph)SiMe_3$ hinzu, worauf sich die Lösung rot färbt und rote Nadeln der Zusammensetzung $Bi(SeC_6H_5)_3$ (**1**) ausfallen.

Ausbeute: 0,58 g (0,86 mmol; 86%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $C_{18}H_{15}BiSe_3$ (677,16 g/mol):

C 31,93 (31,91) H 2,23 (2,12).

1H -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 7,52$ (d, 6 H, $H^{2,6}$ von C_6H_5), 6,95 (m, 6 H, $H^{3,5}$ von C_6H_5), 6,83 (m, 3 H, H^4 von C_6H_5) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 138,6$ (s, C^i von C_6H_5), 134,52 (s, C^o von C_6H_5) ppm.

^{77}Se -NMR (76,3 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 291,34$ ppm.

UV-Vis (THF): $\lambda_{max}(\epsilon) = 398$ nm ($3,46 \cdot 10^3$ $mol^{-1}cm^{-1}$), 300 nm (Schulter; $1,27 \cdot 10^4$ $mol^{-1}cm^{-1}$), 237 nm ($3,36 \cdot 10^4$ $mol^{-1}cm^{-1}$).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 459,01$ (w), 663,44(w), 686,58 (m), 731,9 (s), 1019,26 (m), 1067,47 (w), 1433,91 (s), 1472,48 (s), 1570,84 (m), 1636,41 (w), 1734,77 (w), 1796,48 (w), 1863,02 (w), 1946,91 (w), 3050,06 (w), 3065,49 (w) cm^{-1} .

4.4 Darstellung der anionischen Halogenchalkogenobismutate

4.4.1 Darstellung von $\text{Bi}(\text{SPh})_3 \cdot \frac{1}{4}\text{NEt}_4\text{Cl}$ (**2**)

Methode A: 0,51 g (0,96 mmol) $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ werden in 20 mL MeCN gelöst. Die gelbe Lösung wird zu 0,08 g (0,48 mmol) NEt_4Cl gegeben und gerührt, worauf sich die Lösung orangefarben färbt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der über ein G4-Glasfilter abfiltriert wird. Nach einigen Tagen scheiden sich gelbe Kristalle von **2** ab.

Ausbeute: 0,38 g (0,17 mmol; 70%)

Methode B: 0,70 g (1,8 mmol) $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ werden zusammen mit 0,08 g (0,45 mmol) NEt_4Cl eingewogen und in 20 mL MeCN gelöst. Zur farblosen Lösung werden 0,98 mL (5,4 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ pipettiert, worauf diese sich orangefarben färbt. Nach wenigen Tagen bilden sich bei 0 °C gelbe Kristalle von **2**.

Ausbeute: 0,60 g (0,26 mmol; 57%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{Bi}_4\text{ClNS}_{12}$ (2311,62 g/mol):

C 41,57 (41,50) H 3,49 (3,28) N 0,61 (0,83).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 7,42$ (d, 36 H, aryl-H), 7,01 (s, 24 H, aryl-H), 2,50 (q, 8 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,65 (t, 12 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

UV-VIS (THF) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 398$ nm ($13,9 \cdot 10^3$ mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 289 nm (Schulter; $60,9 \cdot 10^3$ mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 236 nm ($106,6 \cdot 10^3$ mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 477,55$ (m), 692,35 (s), 743,84 (s), 802,78 (w), 908,62 (w), 997,10 (w), 1021,39 (m), 1078,52 (m), 1108,90 (m), 1166,55 (w), 1262,17 (w), 1298,44 (w), 1387,99 (w), 1432,86 (m), 1470,94 (m), 1572,41 (m), 1651,54 (w), 1798,0 (w), 1867,0 (w), 1973,0 (w), 3005,01 (w), 3062,02 (w) cm $^{-1}$.

4.4.2 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (**3**)

0,33 g (0,62 mmol) $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ werden in einem Schlenkgefäß in 10 mL THF gelöst und mit 0,23 g (0,62 mmol) PPh_4Cl versetzt. Die gelbe Lösung wird eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach einigen Tagen bilden sich schwach gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (**3**).

Ausbeute: 0,18 g (0,155 mmol; 25%)

4.4.3 Darstellung von $(\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (4)

In einem Schlenkgefäß werden 0,12 g (0,4 mmol) BiCl_3 und 0,05 g FeCl_2 eingewogen. Hierzu werden 10 mL DME gegeben. Die farblose Lösung wird mit 0,23 mL (1,2 mmol) P^nPr_3 versetzt, worauf sich eine grüne Lösung bildet. Nach anschließender Zugabe von 0,37 mL (2 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ und Erhitzen auf 70 °C färbt sich die Lösung gelb. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle von $(\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$ (4).

Ausbeute: 0,08 g (0,08 mmol; 20%)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 474,31$ (m), 691,81 (m), 744,44 (m), 844,63 (m), 905,46 (w), 1090,59 (s), 1244,35 (m), 1304,95 (w), 1345,39 (w), 1400,69 (m), 1458,93 (m), 1576,98 (w), 1624,42 (w), 2873,91 (m), 2931,01 (m), 2964,35 (s), 3055,74 (w) cm^{-1} .

4.4.4 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SePh})\text{Br}_4]$ (5)

0,32 g (0,71 mmol) BiBr_3 und 0,6 g (1,42 mmol) PPh_4Br werden in einem Schlenkgefäß in 35 mL Et_2O gelöst. Die gelbliche Lösung wird auf -60 °C gekühlt und mit 0,52 mL (2,14 mmol) $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ versetzt. Man lässt anschließend das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert den Niederschlag mit einem G4-Glasfilter ab. Die rote Lösung wird auf 5 mL eingengt und mit 5 mL n-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SePh})\text{Br}_4]$ (5).

Ausbeute: 0,38 g (0,28 mmol; 40%)

4.4.5 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SPh})_2\text{Cl}_6]$ (6)

0,27 g (0,5 mmol) $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ und 0,09 g (0,25 mmol) PPh_4Cl werden in ein Schlenkgefäß eingewogen. Zu diesem Gemisch werden 10 mL THF gegeben und gerührt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich rasch dunkelrot. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SPh})_2\text{Cl}_6]$ (6).

Ausbeute: 0,08 g (0,05 mmol; 20%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Bi}_2\text{Cl}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (1527,80 g/mol):
C 47,17 (47,75) H 3,30 (3,58).

^{31}P -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 23,15$ ppm.

4.4.6 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$ (7)

0,34 g (1,08 mmol) BiCl_3 und 0,14 g (0,37 mmol) PPh_4Cl werden 10 mL DME gegeben. Die weiße Suspension wird mit 0,97 mL (4,01 mmol) $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ versetzt, worauf sich der Niederschlag löst und eine gelbe Lösung entsteht. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$ (7).

Ausbeute: 0,26 g (0,16 mmol; 30%)

4.4.7 Darstellung von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$ (8)

In einem Schlenkgefäß werden 0,17 g (0,54 mmol) BiCl_3 und 0,12 g (0,26 mmol) AsPh_4Cl eingewogen und mit 10 mL DME versetzt. Unter Rühren werden zur weißen Suspension 0,64 mL (2,60 mmol) $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ hinzupipettiert, worauf sich eine gelbe Lösung bildet. Aus dieser scheiden sich nach einigen Tagen gelbe Kristalle von **8** ab.

Ausbeute: 0,14 g (0,08 mmol; 30%)

4.4.8 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]_2$ (9)

0,21 g (0,47 mmol) BiBr_3 werden zusammen mit 0,1 g (0,23 mmol) PPh_4Br in ein Schlenkgefäß eingewogen und in 12 mL MeCN gelöst. Unter Rühren werden 0,62 mL (3,40 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ hinzugegeben und einige Stunden bei 70 °C erhitzt. Nach einigen Wochen bilden sich schwach gelbe Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]_2$ (9).

Ausbeute: 0,10 g (0,10 mmol; 22%).

4.4.9 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_4[\text{Bi}_8\text{Br}_{28}]$ (10)

0,43 g (0,96 mmol) BiBr_3 werden in 11 mL MeCN suspendiert und zu 0,10 g (0,48 mmol) PPh_4Br gegeben. Die gelbe Lösung wird acht Stunden bei 70 °C gerührt. Nach einigen Tagen bilden sich schwach gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{PPh}_4)_4[\text{Bi}_8\text{Br}_{28}]$ (10).

Ausbeute: 0,32 g (0,06 mmol; 50%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{96}\text{H}_{80}\text{Bi}_8\text{Br}_{28}\text{P}_4$ (5266,80 g/mol):
C 6,67 (6,52) H 0,46 (0,62).

^{31}P -NMR (400,1 MHz, 25 °C, CD_3CN): $\delta = 23,03$ ppm.

4.5 Darstellung anionischer Bismutchalkogenolate

4.5.1 Darstellung von (Na{Dibenzo-[18]Krone-6}(thf)₂)₂[Bi₂(S-4-CH₃C₆H₄)₈] (11)

0,68 g (1,17 mmol) Bi(S-4-CH₃C₆H₄)₃, 0,69 g (4,69 mmol) NaS-4-CH₃C₆H₄ und 1,70 g (4,68 mmol) Dibenzo-[18]Krone-6 werden mit 20 mL Et₂O versetzt. Nach einigen Tagen gibt man zur orangefarbenen Lösung 0,11 g (0,23 mmol) BiBr₃ hinzu. Das Lösungsmittel wird abkondensiert mit 25 mL THF und 25 mL EtOH ersetzt. Aus der orangefarbenen Lösung kristallisieren bei -40 °C orangefarbene Kristalle von (Na{Dibenzo-[18]Krone-6}(thf)₂)₂[Bi₂(S-4-CH₃C₆H₄)₈]·(NaBr{Dibenzo-[18]Krone-6}(thf))·C₄H₈O aus.

Ausbeute: 1,21 g (0,39 mmol; 56%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für C₁₁₈H₁₄₆Bi₂BrNa₃O₂₁S₈ (2723,76 g/mol):
C 52,03 (51,63) H 5,40 (5,53).

4.5.2 Darstellung von (Na{[15]Krone-5}(thf))[Bi₄(SePh)₁₃] (12)

0,20 g (0,30 mmol) Bi(SePh)₃ in 6 mL THF werden zu 0,05 g (0,30 mmol) NaSePh pipettiert. Unter Rühren werden 0,05 mL [15]Krone-5 hinzugegeben worauf sich die Lösung intensiv rot färbt. Anschließend wird mit 10 mL EtOH überschichtet. Nach einigen Tagen bilden sich bei -20 °C rote Nadeln von (Na{[15]Krone-5}(thf))[Bi₄(SePh)₁₃].

Ausbeute: 0,14 g (0,05 mmol; 60%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für C₉₂H₉₃Bi₄NaO₆Se₁₃ (3180,14 g/mol):
C 34,75 (34,39) H 2,95 (2,94).

UV-VIS (MeCN): λ_{max}(ε) = 544 nm (3,95·10³ mol⁻¹ cm⁻¹), 410 nm (17,04·10³ mol⁻¹ cm⁻¹), 318 nm (53,23·10³ mol⁻¹ cm⁻¹), 243 nm (136,06·10³ mol⁻¹ cm⁻¹).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 463,35 (w), 664,18 (w), 688,85 (m), 733,87 (s), 942,27 (w), 1017,66 (w) 1065,26 (w), 1092,75 (m), 1175,74 (w), 1245,02 (w), 1295,65 (w), 1352,19 (w), 1432,40 (s), 1468,96 (s), 1570,43 (m), 1638,02 (w), 1730,00 (w), 1867,01 (w), 1943,0 (w), 2869,0 (w) 2912,10 (w), 3046,58 (w) cm⁻¹.

4.5.3 Darstellung von $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$ (13)

Reaktion A: 0,1 g (0,26 mmol) $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ und 0,05 g (0,13 mmol) Ph_4PBr werden in einem Schlenkgefäß eingewogen und mit 10 mL THF versetzt. Unter Rühren gibt man 0,32 mL (1,29 mmol) $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ hinzu worauf sich eine dunkelrote Lösung bildet. Nach Überschichten mit 3 mL n-Pentan bilden sich nach einigen Tagen bei -20°C rote Nadeln von $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}] \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Ausbeute: 0,1 g (0,03 mmol; 45%).

Reaktion B: In einem Schlenkgefäß werden 0,20 g (0,45 mmol) BiBr_3 und 0,09 g (0,22 mmol) Ph_4PBr eingewogen und in 8 mL DME versetzt. Unter Rühren werden langsam 0,60 mL (2,50 mmol) $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ hinzupipettiert worauf sich die zunächst gelbe Lösung sofort rot färbt. Nach Überschichten mit 5 mL n-Pentan bilden sich nach einigen Tagen bei -20°C rote Nadeln von $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}] \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Ausbeute: 0,21 g (0,07 mmol; 60%)

4.5.4 Darstellung von $(\text{NEt}_4)_3[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]$ (14)

Reaktion A: 0,20 g (0,48 mmol) BiCl_2Ph , 0,70 g (0,96 mmol) $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ und 0,26 g (0,96 mmol) PPh_3 werden in ein Schlenkgefäß eingewogen. Zu dieser Einwaage werden 10 mL MeCN gegeben. Anschließend pipettiert man 0,04 mL (0,24 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ hinzu, worauf sich die Lösung dunkelbraun färbt. Nach einiger Zeit fällt ein brauner Niederschlag aus. Das MeCN wird im Vakuum abgezogen, der braune Rückstand wird in 10 mL THF aufgenommen. Nach einigen Wochen bilden sich neben einem braunen Niederschlag gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{NEt}_4)_2[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3] \cdot 2\text{THF}$.

Ausbeute: 0,13 g (0,06 mmol; 40%)

Reaktion B: 0,16 g (0,35 mmol) BiBr_2Ph und 0,56 g (0,70 mmol) $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{SPh})_4]$ werden in ein Schlenkgefäß eingewogen. Zu diesem Gemisch gibt man 15 mL MeCN und 0,14 mL (0,70 mmol) PPh^iPr_2 hinzu, worauf sich eine grüne Lösung bildet. Nach Zugabe von 0,04 mL (0,18 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ fällt rasch ein brauner Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abkondensiert, der braune Rückstand wird in 8 mL DME aufgenommen. Nach einigen Tagen bilden sich leicht gelbliche Kristalle von $(\text{NEt}_4)_2[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3] \cdot 2\text{DME}$.

Ausbeute: 0,07 g (0,035 mmol; 30%).

4.6 Darstellung chalcogenverbrückter Bismut/ Münzmetallverbindungen

4.6.1 Darstellung von $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}]$ (**15**)·2 DME

In einem Schlenkgefäß werden 0,21 g (1,24 mmol) AgNO_3 , 0,33 g (1,24 mmol) PPh_3 und 0,39 g (1,24 mmol) BiCl_3 eingewogen und in 25 mL MeCN suspendiert. Zur gelben Suspension gibt man 1,38 mL (7,44 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ hinzu und rührt über Nacht, worauf sich die Lösung braun verfärbt und ein gelber Niederschlag ausfällt. Das MeCN wird im Vakuum abgezogen und der braune Rückstand in 10 mL DME aufgenommen. Nach einem Tag bilden sich gelbe Kristalle von $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Ausbeute: 0,21 g (0,04 mmol; 40%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{252}\text{H}_{210}\text{Ag}_{14}\text{Bi}_2\text{Cl}_2\text{P}_8\text{S}_{18}$ (6062,33 g/mol):
C 49,93 (48,14) H 3,49 (H 3,08).

4.6.2 Darstellung von $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]$ (**16**) und $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2]$ (**17**)·THF

0,36 g (1,14 mmol) AgPhCO_2 und 0,59 g (2,27 mmol) PPh_3 werden in ein Schlenkgefäß eingewogen und mit 15 mL DME versetzt. Die Lösung wird zu 0,26 g (1,14 mmol) BiCl_3 in 5 mL DME gegeben. Die gelbe Suspension wird mit 0,62 mL (3,42 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ versetzt und über Nacht gerührt, worauf sich die Lösung braun färbt und ein gelber Niederschlag ausfällt. Der gelbe Niederschlag wird über ein G4-Glasfilter abfiltriert und in 5 mL THF gelöst, woraus sich nach einigen Tagen gelbe Kristalle von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ bilden. Aus dem braunen Filtrat entstehen gelbe Kristalle von $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]$ (**16**).

$(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]$ (**16**): Ausbeute: 1,24 g (0,23 mmol; 20% auf Bi)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{228}\text{H}_{190}\text{Ag}_{14}\text{BiCl}_3\text{P}_8\text{S}_{14}$ (5452,14 g/mol):
C 50,23 (48,45) H 3,51 (3,66).

$[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2]$ (**17**): Ausbeute: 0,4 g (0,23 mmol; 20%)

4.6.3 Darstellung von $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**18**) und $[\text{BiAg}_2(\text{SPh})_2\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (**19**)

0,15 g (0,66 mmol) AgPhCO_2 , 0,34 g PPh_3 (1,30 mmol) und 0,29 g BiBr_3 (0,66 mmol) werden in ein Schlenkgefäß eingewogen und mit 20 mL DME versetzt. Die gelbe Suspension wird auf 80 °C erwärmt und mit 0,36 mL (1,97 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ versetzt. Beim langsamen Abkühlen der Reak-

tionslösung bilden sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**18**). Zusätzlich scheiden sich nach einigen Wochen auch orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung $[\text{BiAg}_2(\text{SPh})_2\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (**19**) ab.

$[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**18**): Ausbeute: 0,69 g (0,26 mmol; 40%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Ag}_3\text{BiBr}_6\text{P}_6$ (2585,75 g/mol):
C 50,17 (49,65) H 3,51 (3,56).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 425,14$ (w), 506,94 (s), 693,53 (s), 744,01(s), 847,06 (w), 917,65 (w), 996,2 (m), 1025,72 (m), 1070,18 (m) 1093,9 (s), 1157,37 (w), 1181,53 (m), 1308,79 (br), 1432,33 (s), 1478,04 (s), 1584,42 (w), 1669,02 (w), 1812,90 (w), 1887,65 (w), 1969,87 (w), 3049,47 (m) cm^{-1} .

$[\text{BiAg}_2(\text{SPh})_2\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (**19**): Ausbeute: 0,27 g (0,13 mmol; 20%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{Ag}_2\text{BiBr}_4\text{P}_4\text{S}_2$ (2013,84 g/mol):
C 50,10 (49,55) H 3,60 (3,67).

UV-VIS (MeCN) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 375$ nm ($4,47 \cdot 10^3$ mol^{-1} cm^{-1}), 255 nm ($55,38 \cdot 10^3$ mol^{-1} cm^{-1}).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 432,43$ (w, 514,69 (m), 692,65 (s), 744,84 (s), 849,45 (m), 919,09 (br), 974,19 (m), 996,51 (m), 1024,39 (m), 1071,34 (m), 1094,65 (s), 1156,93 (w), 1183,44 (w), 1308,49 (br), 1432,26 (s), 1477,20 (s), 1583,28 (br), 1669,00 (w), 1760,00 (w), 1815,52 (w), 1888,69 (w), 1961,46 (w), 2876,02 (w), 2923,39 (w), 3051,52 (m) cm^{-1} .

4.6.4 Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_3\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_4]$ (**20**)

0,4 g (1,27 mmol) BiCl_3 , 0,15 g (0,65 mmol) AgPhCO_2 und 0,17 g (0,65 mmol) PPh_3 werden zusammen in ein Schlenkgefäß eingewogen. Anschließend werden 10 mL MeCN hinzugegeben. Die weiße Suspension wird nach *ca.* einer halben Stunde mit 0,95 mL (5,20 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ versetzt, worauf eine orangefarbene Lösung entsteht. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat bei -20 °C aufbewahrt. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle von **20**.

Ausbeute: 0,42 g (0,20 mmol; 30%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{90}\text{H}_{75}\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_5\text{P}_4\text{S}_3$ (2187,62 g/mol):
C 49,41 (50,12) H 3,46 (3,89).

4.6.5 Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**21**)

Methode A: 0,11 g (1,11 mmol) CuCl und 0,58 g PPh_3 (2,22 mmol) werden in 10 mL DME gelöst und zu einer Lösung von 0,60 g (1,11 mmol) $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ in 10 mL DME gegeben. Die orangefarbene

Lösung wird für eine Stunde gerührt. Nach einigen Tagen bilden sich orangefarbene Kristalle von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**21**).

Ausbeute: 0,39 g (0,17 mmol; 30%)

Methode **B**: 0,28 g (0,9 mmol) BiCl_3 , 0,11 g (0,9 mmol) CuOAc und 0,47 g (1,8 mmol) PPh_3 werden in ein Schlenkgefäß eingewogen und mit 20 mL DME versetzt. Nach *ca.* 30 Minuten werden unter Rühren 0,49 mL (2,7 mmol) S(Ph)SiMe_3 hinzugegeben. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**21**).

Ausbeute: 0,42 g (0,18 mmol; 40%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Bi}_2\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{P}_4\text{S}_6$ (2320,12 g/mol):
C 55,91 (55,55) H 3,91 (4,11).

UV-VIS (MeCN) $\lambda_{\text{max}} = 406$ nm, 266 nm (Schulter), 234 nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 501,43$ (s), 695,26 (s), 705,86 (s), 740,58 (s), 801,33 (m), 852,44 (w), 940,19 (m), 997,08 (m), 1024,81 (s), 1092,55 (s), 1119,54 (s), 1261,30 (m), 1308,55 (m), 1432,92 (s), 1477,30 (s), 1573,73 (s), 1653,77 (w), 1826,37 (w), 1895,8 (w), 1965,23 (w), 2346,13 (w), 2811,88 (w), 2899,63 (w), 2984,49 (w), 3053,92 (m) cm^{-1} .

4.6.6 Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**22**)·DME

0,28 g (1,22 mmol) AgPhCO_2 , 0,38 g (1,22 mmol) BiCl_3 und 0,32 g (1,22 mmol) PPh_3 werden zusammen in ein Schlenkgefäß eingewogen und mit 25 mL MeCN versetzt. Zur weißen Suspension werden 1,38 mL (7,56 mmol) S(Ph)SiMe_3 pipettiert und über Nacht gerührt. Die zunächst gelbe Lösung verfärbt sich über Nacht dunkelbraun. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und mit 20 mL DME ersetzt. Nach einigen Tagen bilden sich orangefarbene Kristalle von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**22**)·DME.

Ausbeute: 0,89 g (0,37 mmol; 60%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_2\text{P}_4\text{S}_6$ (2408,76 g/mol):
C 53,85 (53,01) H 3,77 (3,88).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 7,50$ (d, 6 H, $\text{H}^{2,6}$ von C_6H_5), 6,97 (m, 6 H, $\text{H}^{3,5}$ von C_6H_5), 6,74 (m, 3 H, H^4 von C_6H_5) ppm, 3,13 (s, 4 H CH_3OCH_2-), 3,34 (s, 6 H CH_3OCH_2-) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 3,64$ ppm.

4.6.7 Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (23**)·DME**

0,11 g (0,89 mmol) CuOAc und 0,47 g (1,88 mmol) PPh₃ werden mit 20 mL DME suspendiert und zu 0,28 g (0,89 mmol) BiCl₃ gegeben. Zur Mischung werden 0,69 mL (2,70 mmol) Se(Ph)SiMe₃ hinzu pipettiert. Aus der entstehenden orangefarbenen Lösung kristallisiert $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**23**)·DME.

Ausbeute: 0,86 g (0,33 mmol; 74%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für C₁₀₈H₉₀Bi₂Cl₂Cu₂P₄Se₆ (2601,52 g/mol):
C 49,98 (50,20) H 3,74 (3,53).

¹H-NMR (400,1 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 7,46 (d, 6 H, H^{2,6} von C₆H₅), 6,97 (m, 6 H, H^{3,5} von C₆H₅), 6,81 (m, 3 H, H⁴ von C₆H₅) ppm, 3,13 (s, 4 H CH₃OCH₂-), 3,34 (s, 6 H CH₃OCH₂-) ppm.

³¹P-NMR (400,1 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = -3,89 ppm.

⁷⁷Se-NMR (76,31 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 286,3, 458,7 ppm.

UV-VIS (MeCN) λ_{max} = 411 nm, 260 (Schulter), 236 nm.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 523,61 (s), 687,54 (s), 801,33 (w), 733,83 (s), 939,22 (m), 997,09 (s), 1020,22 (s), 1065,55 (m), 1091,58 (s), 1117,62 (s), 1181,89 (m), 1262,26 (m), 1308,55 (m), 1432,98 (s), 1478,23 (s), 1570,83 (s), 1830,82 (w), 1898,70 (w), 1955,59 (w), 2329,74 (w), 2814,78 (w), 2850,46 (w), 2899,63 (w), 2987,39 (w), 3053,92 (m) cm⁻¹.

4.6.8 Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (24**)·DME**

Zu einer gelben Suspension von 0,14 g (1,14 mmol) CuOAc, 0,59 g (2,27 mmol) PPh₃ und 0,51 g (1,14 mmol) BiBr₃ in 25 mL DME werden 0,82 mL (3,41 mmol) Se(Ph)SiMe₃ gegeben, worauf sich der Niederschlag löst und eine tief orangefarbene Lösung entsteht. Nach einigen Tagen bei 0 °C bilden sich orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**24**)·DME.

Ausbeute: 0,93 g (0,35 mmol; 62%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) C₁₀₈H₉₀Cu₂Bi₂Br₂P₄Se₆ (2690,42 g/mol):
C 48,21 (48,53) H 3,37 (3,48).

¹H-NMR (400,1 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 7,16 (d, 6 H, H^{2,6} von C₆H₅), 6,97 (m, 6 H, H^{3,5} von C₆H₅), 6,81 (m, 3 H, H⁴ von C₆H₅), 3,13 (s, 4 H CH₃OCH₂-), 3,35 (s, 6 H CH₃OCH₂-) ppm.

³¹P-NMR (400,1 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = -4,74 ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (76,31 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 285,3, 460,0$ ppm.

UV-VIS (MeCN) $\lambda_{\text{max}} = 408$ nm, 270 nm (Schulter), 235 nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 504,33$ (s), 513,97 (s), 617,15 (w), 667,29 (m), 692,36 (s), 733,83 (s), 940,19 (m), 998,04 (m), 1020,20 (s), 1065,55 (m), 1091,58 (s), 1118,58 (m), 1188,95 (m), 1266,12 (w), 1308,55 (w), 1388,56 (w), 1432,94 (s), 1478,26 (s), 1570,84 (m), 2813,81 (w), 2850,46 (w), 2898,67 (w), 3015,15 (m), 3053,92 (m) cm^{-1} .

4.6.9 Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**25**)·DME

0,49 g (2,12 mmol) AgPhCO_2 , 0,56 g (4,28 mmol) PPh_3 und 0,67 g (2,12 mmol) BiCl_3 werden in ein Schlenkgefäß eingewogen und in 20 mL DME gelöst. Die Lösung wird anschließend im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren werden 1,54 mL (6,42 mmol) Se(Ph)SiMe_3 hinzupipettiert. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die zunächst gelbe Lösung verfärbt sich über Nacht dunkelbraun. Nach einigen Tagen bilden sich orangefarbene Kristalle von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**25**)·DME.

Ausbeute: 2,36 g (0,88 mmol; 83%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) $\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Se}_6$ (2690,19 g/mol):

C 48,22 (48,22) H 3,35 (3,28).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 7,37$ (d, 6 H, $\text{H}^{2,6}$ von C_6H_5), 6,97 (m, 6 H, $\text{H}^{3,5}$ von C_6H_5), 6,80 (m, 3 H, H^4 von C_6H_5), 3,34 (s, 6 H, CH_3OCH_2-), 3,11 (s, 4 H, CH_3OCH_2-) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 2,42$ ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (76,31 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 280,4, 458,59$ ppm.

UV-VIS (MeCN) $\lambda_{\text{max}} = 409$ nm, 236 nm.

4.6.10 Darstellung von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**26**)

0,51 g (1,14 mmol) BiBr_3 , 0,59 g PPh_3 (2,28 mmol) und 0,26 g (1,14 mmol) AgPhCO_2 werden in ein Schlenkgefäß eingewogen und in 20 mL DME gelöst. Unter Rühren werden zu der gelben Lösung 0,83 mL (3,42 mmol) Se(Ph)SiMe_3 pipettiert. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**26**).

Ausbeute: 1,10 g (0,48 mmol; 85%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) $C_{108}H_{90}Ag_2Bi_2Br_2P_4Se_6$ (2779,06 g/mol):

C 46,68 (46,83) H 3,26 (3,26).

1H -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 7,52$ (d, 6 H, $H^{2,6}$ von C_6H_5), 6,98 (m, 6 H, $H^{3,5}$ von C_6H_5), 6,78 (m, 3 H, H^4 von C_6H_5), 3,13 (s, 4 H CH_3OCH_2-), 3,34 (s, 6 H CH_3OCH_2-) ppm.

^{31}P -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 2,13$ ppm.

^{77}Se -NMR (76,31 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 267,2, 458,7$ ppm.

UV-VIS (MeCN) $\lambda_{max} = 418$ nm, 234 nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 502,39$ (s), 617,15 (w), 666,33 (m), 687,54 (s), 732,86 (s), 938,25 (m), 997,09 (w), 1020,22 (s), 1067,47 (m), 1093,51 (s), 1117,62 (m), 1156,19 (w), 1188,98 (w), 1308,55 (w), 1432,95 (s), 1471,51 (m), 1477,31 (m), 1570,84 (m), 2849,49 (w), 2898,67 (w), 2984,49 (w), 3051,99 (m) cm^{-1} .

4.6.11 Darstellung von $[BiCu_2(SPh)_3Br_2(PPh_3)_3]$ (27)·4 THF

0,1 g (1,01 mmol) CuCl, 0,16 g (0,34 mmol) BiBr₃ und 0,53 g (2,02 mmol) PPh₃ werden in ein Schlenkgefäß eingewogen mit 15 mL THF versetzt und gerührt. Nach ca. 30 Minuten werden 0,37 mL (2,02 mmol) S(Ph)SiMe₃ hinzupipettiert, worauf sich eine rote Lösung bildet. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einigen Wochen bei -40 °C rote Kristalle von $[BiCu_2(SPh)_3Br_2(PPh_3)_3]$ (27)·4 THF ab.

Ausbeute: 0,33 g (0,204 mmol; 60%)

Die Umsetzung der Metallsalze mit unterschiedlichen Halogenidatomen (BiBr₃ und CuCl) ist nicht ideal und kann zu einer unerwünschten statistischen Besetzung der Halogenidposition in 27 durch Br⁻- oder Cl⁻-Anionen führen. Der Versuch zur Darstellung dieser Verbindung mit einheitlichen Halogenidatomen (BiBr₃ und CuBr) oder mit CuOAc ist merkwürdiger Weise nicht gelungen.

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) $C_{72}H_{60}BiBr_2Cu_2P_3S_3$ (1610,25 g/mol):

C 53,71 (53,73) H 3,76 (3,78).

1H -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = 7,16$ (d, 18 H, aryl-H), 7,40 (m, 6 H, aryl-H), 7,16 (m, 9 H, aryl-H), 6,91 (m, 27 H, aryl-H) ppm, 3,13 (s, 4 H CH_3OCH_2-), 3,34 (s, 6 H CH_3OCH_2-) ppm.

^{31}P -NMR (400,1 MHz, 25 °C, C_6D_6): $\delta = -4,30, 24,99$ ppm.

UV-VIS (MeCN) $\lambda_{max}(\epsilon) = 399$ nm, 264 nm (Schulter), 235 nm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 520,86$ (s), 693,15 (s), 742,58 (s), 847,35 (w), 910,94 (w), 998,05 (w), 1024,10 (m), 1069,24 (m), 1094,46 (m), 1157,68 (w), 1182,93 (w), 1307,12 (w), 1433,51 (s), 1477,20 (s), 1573,13 (m), 1821,0 (w), 1897,01 (w), 1964,99 (w), 2861,0 (w), 3050,88 (m) cm^{-1} .

4.6.12 Darstellung von $(\text{Na}\{\text{Dibenzo-[18]Krone-6}\}(\text{thf})_2)[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_6(\text{PPh}_3)_2]$ (**28**)·THF

0,74 g (1,30 mmol) $\text{Bi}(\text{SPh})_3$, 0,12 g (0,69 mmol) CuSPh , 0,09 g (0,69 mmol) NaSPh , 0,36 g (1,30 mmol) und 0,25 g (0,69 mmol) Dibenzo-[18]Krone-6 werden zusammen eingewogen und mit 10 mL THF versetzt. Aus der dunkelroten Suspension entsteht eine dunkelrote Lösung. Nach *ca.* 12 Stunden werden 10 mL Et_2O hinzugefügt und für weitere 12 Stunden gerührt. Dabei bildet sich ein rotes Öl. Die überstehende rote Lösung wird abpipettiert und bei -40°C gelagert. Nach einigen Tagen bilden sich schwarze Kristalle von **28**, die sich bei Raumtemperatur wieder auflösen.

Ausbeute: 0,71 g (0,41 mmol; 60%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) $\text{C}_{100}\text{H}_{80}\text{BiCu}_2\text{NaO}_8\text{P}_2\text{S}_6$ (1734,84 g/mol):

C 52,62 (53,70) H 4,65 (4,97).

UV-VIS (MeCN) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 400$ nm ($6,98 \cdot 10^4$ mol^{-1} cm^{-1}), 275 nm ($66,1 \cdot 10^4$ mol^{-1} cm^{-1}).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 480,27$ (w), 520,08 (m), 693,47 (s), 740,81 (s), 782,02 (w), 851,05 (w), 909,12 (w), 951,10 (m), 997,63 (m), 1022,86 (m), 1062,38 (m, br), 1127,47 (s), 1217,01 (m), 1252,68 (s), 1328,29 (w), 1357,43 (w), 1433,16 (m), 1453,88 (m), 1471,90 (m), 1505,10 (m), 1573,0 (m), 1594,18 (m), 1631,21 (w,br), 1814,0 (w), 1874,0 (w), 1965,0 (w), 2875,07 (w), 2928,94 (w), 3048,26 (m) cm^{-1} .

4.6.13 Darstellung von $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ (**29**)

0,23 g (0,73 mmol) BiCl_3 , 0,32 g (1,47 mmol) AgPhCO_2 werden in ein Schlenkgefäß eingewogen. Dieses Gemisch wird mit 15 mL DME versetzt. Unter Rühren werden 0,14 mL (1,47 mmol) PPh^iPr_2 pipettiert, worauf sich die Suspension langsam löst. Anschließend gibt man noch 0,54 mL (2,94 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ hinzu. Über Nacht verfärbt sich die Lösung dunkelbraun. Bei -20°C bilden sich nach einigen Tagen gelbe Blöcke von $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ (**29**). Bei Raumtemperatur lösen sich die gelben Blöcke wieder auf. Unter inerten Bedingungen sind sie im trockenen Zustand haltbar.

Ausbeute: 0,49 g (0,15 mmol; 60%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) $\text{C}_{108}\text{H}_{117}\text{Ag}_6\text{Bi}_3\text{Cl}_3\text{P}_3\text{S}_{12}$ (3273,27 g/mol):

C 39,63 (40,78) H 3,60 (3,64).

¹H-NMR (400,1 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 7,43 (d, H^{2,6} von C₆H₅), 7,17 (d, H^{3,5} von C₆H₅), 6,83 (m, H⁴ von C₆H₅), 3,13 (s, 4 H CH₃OCH₂-), 3,34 (s, 6 H CH₃OCH₂-), 2,1 (sept, 3 H, ⁱPr-*H*), 1,16 (d, 9 H, ⁱPr-*CH*₃), 0,85 (d, 9 H, ⁱPr-*CH*₃) ppm.

³¹P-NMR (400,1 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ = 33,97 ppm.

UV-VIS (MeCN) λ_{max}(ε) = 393 nm (10,4·10³ mol⁻¹ cm⁻¹), 266 nm (77,14·10³ mol⁻¹ cm⁻¹) (Schulter), 232 nm (112,38·10³ mol⁻¹ cm⁻¹).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 476,38 (w), 519,55 (w), 690,91 (s), 738,80 (s), 802,42 (w), 879,67 (w), 1021,21 (m), 1079,12 (m), 1100,92 (m), 1260,92 (w), 1383,64 (w), 1433,65 (m), 1470,08 (m), 1572,86 (m), 1641,23 (m), 2955,22 (w), 3052,21 (w) cm⁻¹.

4.6.14 Darstellung von [Bi₃Ag₆(SePh)₁₂Cl₃(PPhⁱPr₂)₃] (30)

BiCl₃ (0,32 g, 1,0 mmol), AgS^tBu (0,10 g, 0,5 mmol) werden zusammen eingewogen und anschließend mit 20 mL DME versetzt. Unter Rühren werden 0,10 mL (0,5 mmol) PPhⁱPr₂ pipettiert, worauf sich eine gelbe Lösung bildet. Anschließend gibt man noch 0,72 mL (3,0 mmol) Se(Ph)SiMe₃ hinzu, worauf eine dunkelrote Lösung entsteht. Bei -20 °C bilden sich nach einigen Tagen orange-farbene Blöcke von [Bi₃Ag₆(SePh)₁₂Cl₃(PPhⁱPr₂)₃] (30). Bei Raumtemperatur lösen sich die orange-farbenen Blöcke wieder auf.

Ausbeute: 0,51 g (0,13 mmol; 40%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) C₁₀₈H₁₁₇Ag₆Bi₃Cl₃P₃Se₁₂ (3836,07 g/mol):
C 33,82 (33,04) H 3,07 (3,31).

4.7 Darstellung neuartiger Bismutpolyfragmente

4.7.1 Darstellung von [Bi₂Cu₄(SPh)₈(PPh₃)₄] (31)·2 THF

Setzt man 0,24 g (0,15 mmol) [BiCu₂Br₂(SPh)₃(PPh₃)₃] (27) mit 0,39 g (0,29 mmol) NaSPh in einer Mischung aus 5 mL THF und 10 mL Hexan um, so entstehen kleine schwarze nadelförmige Kristalle von [Bi₂Cu₄(SPh)₈(PPh₃)₄] (31)·2 THF.

Ausbeute: 0,09 g (0,03 mmol; 40%)

4.7.2 Darstellung von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$ (32)·4 DME

In ein Schlenkgefäß werden 0,16 g (0,51 mmol) BiCl_3 mit 0,07 g (0,38 mmol) AgS^tBu und 0,10 g (0,38 mmol) PPh_3 eingewogen und im Vakuum getrocknet. Dieses Gemisch wird mit 15 mL DME versetzt, worauf sich eine weiße Suspension bildet, die eine Stunde gerührt wird. Anschließend werden 0,19 mL (0,77 mmol) Se(Ph)SiMe_3 hinzugegeben, wobei sich eine dunkelbraune Lösung und ein dunkelbrauner Niederschlag bilden. Aus der Lösung scheiden sich nach einem Tag dunkelrote Prismen von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$ (32)·4 DME ab. Partielle Hydrolyse löst die schwarzen Kristalle auf und es bilden sich gelbe Kristalle von $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_3\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_4]$ (33).

Ausbeute: 0,38 g (0,07 mmol; 50%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) für $\text{C}_{90}\text{H}_{75}\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_5\text{P}_4\text{Se}_3$ (2328,32 g/mol):

C 46,43 (48,01) H 3,25 (3,78).

4.7.3 Darstellung von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (34)·2 Bi(SePh)_3 ·DME

In ein Schlenkgefäß werden 0,18 g (0,57 mmol) BiCl_3 und 0,11 g (0,57 mmol) AgS^tBu eingewogen und im Vakuum getrocknet. Dieses Gemisch wird mit 15 mL DME versetzt und 0,11 mL (0,57 mmol) PPh^iPr_2 worauf sich eine weiße Suspension bildet, die eine Stunde gerührt wird. Anschließend werden 0,40 mL (1,71 mmol) Se(Ph)SiMe_3 hinzugegeben und über Nacht rühren gelassen. Aus der Lösung scheiden sich nach einigen Tagen dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (34)·2 Bi(SePh)_3 ·DME ab.

Ausbeute: 0,20 g (0,06 mmol; 40%)

4.7.4 Darstellung von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Br}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (35)·2 Bi(SePh)_3 ·DME

In ein Schlenkgefäß werden 0,36 g (0,80 mmol) BiBr_3 und 0,12 g (0,60 mmol) AgS^tBu eingewogen und mit 15 mL DME versetzt. Anschließend werden 0,12 mL (0,60 mmol) PPh^iPr_2 hinzugegeben, worauf sich eine weiße Suspension bildet. Unter Rühren werden 0,28 mL (1,2 mmol) Se(Ph)SiMe_3 hinzupipettiert und *ca.* 12 h gerührt. Aus der Lösung scheiden sich nach einigen Tagen sehr kleine dunkelrote Kristalle von $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Br}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ (35)·2 Bi(SePh)_3 ·DME ab.

Ausbeute: 0,14 g (0,04 mmol; 20%)

4.7.5 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ (36)·½ DME

Reaktion A: 0,16 g (0,29 mmol) Bi(SPh)_3 , 0,05 g (0,29 mmol) CuSPh und 0,07 g (0,14 mmol) PPh_4Cl werden in 15 mL DME suspendiert. Die gelbe Suspension wird langsam mit 0,11 mL (0,59 mmol) S(Ph)SiMe_3 versetzt, worauf sich die Lösung orangefarben färbt. Die Lösung wird eine

halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt. Der gelbe Niederschlag wird über ein G4-Glasfilter abfiltriert. Nach drei bis vier Wochen bilden sich schwarze Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ **(36)**·½ DME.

Ausbeute: 0,06 g (30%)

4.7.6 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ **(36)**·2 DME

Reaktion **B**: 0,36 g (0,67 mmol) $\text{Bi}(\text{SPh})_3$, 0,12 g (0,67 mmol) CuSPh und 0,03 g (0,07 mmol) PPh_4Cl werden in 20 mL DME suspendiert und durch Zugabe von 0,02 mL (0,13 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ gelöst und zwei Stunden gerührt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wird über ein G4-Glasfilter filtriert und die orangefarbene Lösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Nach einigen Tagen bilden sich schwarze Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ **(36)**·2 DME.

Ausbeute: 0,15 g (37%)

Elementaranalyse (%) ber. (gef.) $\text{C}_{192}\text{H}_{160}\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}\text{P}_2\text{S}_{24}$ (6013,6 g/mol):
C 38,31 (37,84) H 2,68 (2,69)

4.7.7 Darstellung von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ **(37)**· $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ ·3 THF

0,36 g (0,67 mmol) $\text{Bi}(\text{SPh})_3$, 0,17 g (1,01 mmol) CuSPh und 0,14 g (0,34 mmol) AsPh_4Cl werden in 25 mL CH_2Cl_2 suspendiert und durch Zugabe von 0,13 mL (0,67 mmol) $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ gelöst. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und durch 20 mL THF und 5 mL EtOH ersetzt. Der restliche gelbe Niederschlag wird über ein G4-Glasfilter filtriert und die orangefarbene Lösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Nach einigen Wochen bilden sich schwarze Kristalle von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ **(37)**· $\text{Bi}(\text{SPh})_3$ ·3 THF.

Ausbeute: 0,20 g (0,03 mmol; 45%)

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Datensammlung und Verfeinerung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturanalysen wurden auf Flächendetektordiffraktometern (IPDS) der Firma STOE und einem Diffraktometer des Typs STOE CCD durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K_α-Strahlung: λ=71,073 pm). Die Kristalle wurden mit wenig Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die sich anschließende Kristallstrukturanalyse umfasst folgende Schritte:

- Bestimmung der Orientierungsmatrix sowie der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 500 – 1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln φ .
- Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingung an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
- Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur.
- Die Strukturbestimmung und -verfeinerung mit Hilfe der Programmsysteme SHELXS-97 [177] und SHELXL-97 [178] sowie SHELXP 5.05 [179].

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe von direkten Methoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen sowie einer Optimierung der Atomparameter durch die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix. Dabei wurden folgende Gewichtungsfunktionen verwendet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$$

$$P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_o^2, 0) + \frac{3}{2} F_c^2$$

Die Werte für die Parameter a und b werden durch die Anwendung des Programms SHELXL-97 automatisch ermittelt und angepasst.

Die angegebenen Güterwerte R_1 (für die beobachteten Daten) und wR_2 (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Debye und Waller führten zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors f_0 einen temperaturabhängigen Faktor B ein, der zu folgender Gleichung führt:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$$B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$$

\bar{u} ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene.

Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungselipsoides beschrieben. Dessen räumliche Lage wird durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} bzw. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit: a_{ij} = Gitterkonstanten; a_{ij}^* = reziproke Gitterkonstanten

Die in den Strukturen vorkommenden Atome wurden, wenn es der Datensatz zuließ, anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

5.1.1 Bi(SePh)₃ (1)**Tabelle 5.1:** Daten zur Strukturanalyse von **1**. Die Lagen der Bi-, Se- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	C ₁₈ H ₁₅ BiSe ₃
Molare Masse /g·mol ⁻¹	677,16
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 2104,0(4) b = 864,3(2) c = 2105,4(4)
∠ /°	β = 108,30(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	3635,2(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	2,475
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	15,701
F(000)	2464
Messtemperatur /K	120(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,38 – 49,18
Zahl der gemessenen Reflexe	21598
Zahl der unabhängigen Reflexe	6078
Anzahl der verfeinerten Parameter	397
<i>R</i> _{int}	0,0673
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ pm ⁻³	1,571 / -2,602
Gütwerte [I > 2σ(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0470, <i>wR</i> ₂ = 0,1175
Gütwerte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0541, <i>wR</i> ₂ = 0,1233
CCDC-Nummer	656634

5.1.2 $\text{Bi}(\text{SPh})_3 \cdot \frac{1}{4}\text{NEt}_4\text{Cl}$ (**2**)**Tabelle 5.2:** Daten zur Strukturanalyse von **2**. Die Lagen der Bi-, Cl-, N-, S- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{80}\text{Bi}_4\text{ClNS}_{12}$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2311,54
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten /pm	$a = 2154,3(4)$ $b = 1801,8(4)$ $c = 2196,7(4)$
$\angle /^\circ$	$\beta = 92,62(3)$
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	8517,7(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,803
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	8,606
F(000)	4432
Messtemperatur /K	203(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	2,98 – 54,16
Zahl der gemessenen Reflexe	38992
Zahl der unabhängigen Reflexe	7799
Anzahl der verfeinerten Parameter	443
R_{int}	0,0434
Restelektronendichte / $10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	1,078 / –0,788
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0253$, $wR_2 = 0,0567$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,0308$, $wR_2 = 0,0590$

5.1.3 (PPh₄)₂[Bi(SPh)Cl₄] (3)**Tabelle 5.3:** Daten zur Strukturanalyse von **3**. Die Lagen der Bi-, Cl-, P-, S- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	C ₅₄ H ₄₅ BiCl ₄ P ₂ S
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1138,68
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 996,0(2) b = 1134,0(2) c = 2325,0(5)
$\angle /^\circ$	$\alpha = 93,52(3)$ $\beta = 96,27(3)$ $\gamma = 113,31(3)$
V /10 ⁶ ·pm ³	2381,4(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,588
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	4,074
F(000)	1132
Messtemperatur /K	203(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2 $\theta /^\circ$	3,94 – 51,98
Zahl der gemessenen Reflexe	18915
Zahl der unabhängigen Reflexe	8633
Anzahl der verfeinerten Parameter	559
<i>R</i> _{int}	0,0489
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	2,074 / -4,385
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0485, <i>wR</i> ₂ = 0,1199
Gütwerte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0562, <i>wR</i> ₂ = 0,1263

5.1.4 (P(SPh)ⁿPr₃)₂[Bi(SPh)Cl₄] (4)**Tabelle 5.4:** Daten zur Strukturanalyse von 4. Die Lagen der Bi-, Cl-, P-, S- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	C ₃₆ H ₅₇ BiCl ₄ P ₂ S ₃
Molare Masse /g·mol ⁻¹	998,72
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1232,1(3) b = 1235,0(3) c = 1691,9(3)
∠ /°	α = 74,53(3) β = 75,56(3) γ = 66,07(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	2238,6(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,482
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	4,411
F(000)	1004
Messtemperatur /K	180(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,54 – 49,14
Zahl der gemessenen Reflexe	13954
Zahl der unabhängigen Reflexe	7106
Anzahl der verfeinerten Parameter	415
<i>R</i> _{int}	0,0796
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	2,385 / -3,045
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0574, <i>wR</i> ₂ = 0,1408
Gütwerte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0593, <i>wR</i> ₂ = 0,1427

5.1.5 (PPh₄)₂[Bi(SePh)Br₄] (5)**Tabelle 5.5:** Daten zur Strukturanalyse von 5. Die Lagen der Bi-, Br-, P-, Se- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	C ₅₄ H ₄₅ BiBr ₄ P ₂ Se
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1363,42
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1005,0(2) b = 1141,6(2) c = 2384,5(5)
$\angle /^\circ$	α = 94,07(3) β = 96,58(3) γ = 112,45(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	2492,2(9)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,817
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	7,574
F(000)	1312
Messtemperatur /K	180(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2 θ /°	3,46 – 50,30
Zahl der gemessenen Reflexe	15173
Zahl der unabhängigen Reflexe	7803
Anzahl der verfeinerten Parameter	561
<i>R</i> _{int}	0,0635
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	0,514 / -0,722
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0657, <i>wR</i> ₂ = 0,1663
Gütwerte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0684, <i>wR</i> ₂ = 0,1700

5.1.6 (PPh₄)₂[Bi₂(SPh)₂Cl₆] (6)**Tabelle 5.6:** Daten zur Strukturanalyse von **6**. Die Lagen der Bi-, Cl-, P-, S- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	C ₆₀ H ₅₀ Bi ₂ Cl ₆ P ₂ S ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1527,72
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1054,5(3) b = 1239,8(3) c = 1282,7(3)
∠ /°	α = 94,33(3) β = 111,95(3) γ = 105,60(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	1468,7
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,727
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	6,419
F(000)	740
Messtemperatur /K	200(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	7,46 – 63,70
Zahl der gemessenen Reflexe	11605
Zahl der unabhängigen Reflexe	5291
Anzahl der verfeinerten Parameter	325
R _{int}	0,0653
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	1,878 / -3,346
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0415, wR ₂ = 0,1065
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,0449, wR ₂ = 0,1134

5.1.7 (PPh₄)₂[Bi₂(SePh)₂Cl₆] (7)**Tabelle 5.7:** Daten zur Strukturanalyse von 7. Die Lagen der Bi-, Cl-, P-, Se- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	C ₆₀ H ₅₀ Bi ₂ Cl ₆ P ₂ Se ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1621,52
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 1343,3(3) b = 1453,6(3) c = 1541,8(3)
∠ /°	β = 104,25(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	2918,0(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,845
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	7,637
F(000)	1552
Messtemperatur /K	203(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	4,46 – 51,80
Zahl der gemessenen Reflexe	26576
Zahl der unabhängigen Reflexe	5218
Anzahl der verfeinerten Parameter	325
<i>R</i> _{int}	0,0615
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	4,050 / -1,314
Gütwerte [I > 2σ(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0379, <i>wR</i> ₂ = 0,1023
Gütwerte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0431, <i>wR</i> ₂ = 0,1120

5.1.8 (AsPh₄)₂[Bi₂(SePh)₂Cl₆] (8)**Tabelle 5.8:** Daten zur Strukturanalyse von **8**. Die Lagen der As-, Bi-, Cl-, Se- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	C ₆₀ H ₅₀ As ₂ Bi ₂ Cl ₆ Se ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1709,42
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 1347,7(3) b = 1464,0(3) c = 1550,9(3)
∠ /°	β = 104,74(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	2959,2(10)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,918
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	8,587
F(000)	1624
Messtemperatur /K	180(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	3,58 – 49,14
Zahl der gemessenen Reflexe	17969
Zahl der unabhängigen Reflexe	4956
Anzahl der verfeinerten Parameter	313
<i>R</i> _{int}	0,0990
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	4,059 / -4,119
Gütwerte [I > 2σ(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0534, <i>wR</i> ₂ = 0,1375
Gütwerte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0597, <i>wR</i> ₂ = 0,1415

5.1.9 (Ph₄P)₂[Bi(SPh)₂Br₂]₂ (9)**Tabelle 5.9:** Daten zur Strukturanalyse von **9**. Die Lagen der Bi-, Br-, P-, S- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet. Die hohe Restelektronendichte findet sich in einem Abstand von 80 pm um Bi1

Summenformel	C ₇₂ H ₆₀ Bi ₂ Br ₄ P ₂ S ₄
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1852,98
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1070,8(2) b = 1236,6(3) c = 1322,1(3)
∠ /°	α = 74,45(3) β = 88,74(3) γ = 81,39(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	1667,3(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,845
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	7,882
F(000)	892
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	7,54 – 62,41
Zahl der gemessenen Reflexe	10652
Zahl der unabhängigen Reflexe	7166
Anzahl der verfeinerten Parameter	379
R _{int}	0,0882
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	6,318 / -7,563
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0748, wR ₂ = 0,1916
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,0834, wR ₂ = 0,2150

5.1.10 (Ph₄P)₄[Bi₈Br₂₈] (10)**Tabelle 5.10:** Daten zur Strukturanalyse von **10**. Die Lagen der Bi-, Br-, P- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	C ₉₆ H ₈₀ Bi ₈ Br ₂₈ P ₄
Molare Masse /g·mol ⁻¹	5266,80
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1256,0(3) b = 1302,9(3) c = 2129,9(4)
∠ /°	α = 102,64(3) β = 100,66(3) γ = 100,60(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	3249,4(11)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	2,691
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	19,486
F(000)	2360
Messtemperatur /K	190(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	3,38 – 49,26
Zahl der gemessenen Reflexe	31169
Zahl der unabhängigen Reflexe	10371
Anzahl der verfeinerten Parameter	613
R _{int}	0,0536
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	1,000 / -2,971
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0506, wR ₂ = 0,1343
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,0618, wR ₂ = 0,1419

5.1.11 (Na{Dibenzo-[18]Krone-6}(thf)₂)₂[Bi₂(S-4-CH₃C₆H₄)₈] (11)**Tabelle 5.11:** Daten zur Strukturanalyse von **11**. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden berechnet. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 84 pm um Bi2

Summenformel	C ₁₁₂ H ₁₃₆ Bi ₂ Na ₂ O ₁₆ S ₈ ·C ₂₄ H ₃₂ BrNaO ₇ ·C ₄ H ₈ O
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2458,72 (3082,13)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1567,3(3) b = 1835,2(4) c = 2562,3(5)
∠ /°	α = 98,88(3) β = 105,36(3) γ = 90,63(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	7011,3(1)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,460
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	2,988
F(000)	3156
Messtemperatur /K	100(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	3,02 – 56,72
Zahl der gemessenen Reflexe	63413
Zahl der unabhängigen Reflexe	32127
Anzahl der verfeinerten Parameter	1616
R _{int}	0,0862
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	2,510 / –1,018
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0791, wR ₂ = 0,2076
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1211, wR ₂ = 0,2332

5.1.12 (Na{[15]Krone-5}(thf))[Bi₄(SePh)₁₃] (12)

Tabelle 5.12: Daten zur Strukturanalyse von **12**. Die Lagen der Bi- und Se-Atome wurden anisotrop verfeinert. Beim Na-[15]Krone-5⁺-Kation konnten nicht alle C-Atome zugeordnet werden und ist deswegen nicht vollständig verfeinert worden. Desweiteren mussten die C-Atome des Phenylrings C37–C42 mit AFIX 66 in ihrer Geometrie festgehalten werden. Die H-Atome wurden berechnet

Summenformel	C ₈₇ H ₈₃ Bi ₄ NaO ₆ Se ₁₃
Molare Masse /g·mol ⁻¹	3110,00
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1396,4(3) b = 1962,2(4) c = 2366,5(5)
∠ /°	α = 94,80(3) β = 107,06(3) γ = 109,66(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	5716,3(1)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,785
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	10,319
F(000)	2842
Messtemperatur /K	180(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,26 – 49,38
Zahl der gemessenen Reflexe	34263
Zahl der unabhängigen Reflexe	18127
Anzahl der verfeinerten Parameter	871
R _{int}	0,0741
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	0,468 / -0,344
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0717, wR ₂ = 0,2016
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1147, wR ₂ = 0,2279

5.1.13 (Ph₄P)[Bi₄(SePh)₁₃] (13)·0,5 THF (Reaktion A)

Tabelle 5.13: Daten zur Strukturanalyse von **13**. Die Lagen der Bi-, Se- -Atome wurden anisotrop verfeinert. Das PPh₄⁺-Kation musste mit halbem Besetzungsfaktoren und fehlgeordnet berechnet werden. Das THF-Molekül ist mit halbem Besetzungsfaktor berechnet worden

Summenformel	C ₁₀₂ H ₈₅ Bi ₄ PSe ₁₃ ·0,5 C ₄ H ₈ O
Molare Masse /g·mol ⁻¹	3173,20
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1418,4(3) b = 1958,7(4) c = 2363,9(5)
∠ /°	α = 74,77(6) β = 73,23(5) γ = 70,51(6)
V /10 ⁶ ·pm ³	5826,0(1)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,805
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	10,135
F(000)	2938
Messtemperatur /K	180(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,24 – 49,22
Zahl der gemessenen Reflexe	36333
Zahl der unabhängigen Reflexe	18425
Anzahl der verfeinerten Parameter	568
R _{int}	0,0681
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	1,908 / –1,597
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0661, wR ₂ = 0,1693
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1012, wR ₂ = 0,1906

5.1.14 (Ph₄P)[Bi₄(SePh)₁₃] (13)·0,5 DME (Reaktion B)**Tabelle 5.14:** Daten zur Strukturanalyse von **13** aus **B**. Die Lagen der Bi-, P-, Se- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 123 pm um Bi3

Summenformel	C ₁₀₂ H ₈₅ Bi ₄ PSe ₁₃ ·0,5 C ₄ H ₁₀ O ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	3173,20
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 1413,7(3) b = 2645,8(5) c = 3104,3(6)
∠ /°	β = 92,02(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	11604,1(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,868
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	10,181
F(000)	6080
Messtemperatur /K	180(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,02 – 46,30
Zahl der gemessenen Reflexe	34572
Zahl der unabhängigen Reflexe	17029
Anzahl der verfeinerten Parameter	391
<i>R</i> _{int}	0,1374
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	8,230 / -3,052
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,1102, <i>wR</i> ₂ = 0,2541
Gütwerte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,2220, <i>wR</i> ₂ = 0,3098

5.1.15 (NEt₄)₂[Bi₃(SPh)₈Ph₃] (14)·0,25 THF (Reaktion A)

Tabelle 5.15: Daten zur Strukturanalyse von **14**. Die Lagen der Bi-, und S-Atomen wurden anisotrop verfeinert. Die C-Atome der Phenylliganden sind mit AFIX 66 in ihrer Geometrie festgehalten worden. Die Lagen der THF-Moleküle (O- und C-Atome) wurden mit halbem Besetzungsfaktor verfeinert

Summenformel	C ₈₂ H ₉₅ Bi ₃ N ₂ S ₈ ·0,25 C ₄ H ₈ O
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1992,09
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1905,3(1) b = 2130,2(3) c = 2429,8(2)
∠ /°	α = 84,72(1) β = 84,43(5) γ = 81,66(1)
V /10 ⁶ ·pm ³	9620,8(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,374
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	5,649
F(000)	3936
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,16 – 48,54
Zahl der gemessenen Reflexe	50966
Zahl der unabhängigen Reflexe	27568
Anzahl der verfeinerten Parameter	624
R _{int}	0,0715
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	2,436 / -2,492
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0880, wR ₂ = 0,2348
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1484, wR ₂ = 0,2712

5.1.16 (NEt₄)₂[Bi₃(SPh)₈Ph₃] (14)·DME (Reaktion B)**Tabelle 5.16:** Daten zur Strukturanalyse von **14**. Die Lagen der Bi-, S-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der Lösungsmittelmoleküle (O- und C-Atome) wurden mit halbem Besetzungsfaktor verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	C ₈₂ H ₉₅ Bi ₃ N ₂ S ₈ ·C ₄ H ₁₀ O ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1992,09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 1644,4(7) b = 1877,6(6) c = 3139,8(1)
∠ /°	β = 97,04(4)
V /10 ⁶ ·pm ³	9620,8(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,432
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	5,688
F(000)	4082
Messtemperatur /K	100(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,50 – 49,30
Zahl der gemessenen Reflexe	58923
Zahl der unabhängigen Reflexe	16116
Anzahl der verfeinerten Parameter	924
<i>R</i> _{int}	0,0460
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	1,829 / -1,946
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0426, <i>wR</i> ₂ = 0,1264
Gütwerte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0558, <i>wR</i> ₂ = 0,1356

5.1.17 (Ag₁₄(SPh)₁₂Cl(PPh₃)₈)[Bi₂(SPh)₆Cl] (15)·2 DME

Tabelle 5.17: Daten zur Strukturanalyse von **15**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Cl-, P-, S-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die DME-Moleküle (O- und C-Atome) wurden isotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 138,7 pm um Bi1

Summenformel	C ₂₅₂ H ₂₁₂ Ag ₁₄ Bi ₂ Cl ₂ P ₈ S ₁₈ ·2C ₄ H ₁₀ O ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	6064,35
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Gitterkonstanten /pm	a = 3011,9(6) b = 2746,9(6) c = 3160,1(6)
V /10 ⁶ ·pm ³	26144,0(9)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,585
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	2,627
F(000)	180(2)
Messtemperatur /K	12360
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,38 – 49,38
Zahl der gemessenen Reflexe	159465
Zahl der unabhängigen Reflexe	41086
Anzahl der verfeinerten Parameter	2774
R _{int}	0,1207
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	4,687 / -1,750
Flack-Parameter	0,021(5)
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0726, wR ₂ = 0,1757
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,0984, wR ₂ = 0,1921

5.1.18 (Ag₁₄(SPh)₁₂Cl(PPh₃)₈)[Bi(SPh)₂Cl₂] (16)

Tabelle 5.18: Daten zur Strukturanalyse von **16**. Die Ag-, Bi-, Cl-, P-, S- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert mit Ausnahme der C-Atome der Lösungsmittelmoleküle. Die C-Atome C1–C6 und C7–C12 sind mit AFIX 66 in ihrer Geometrie festgehalten worden. Aufgrund einer statistischen Verteilung wurden die Lagen des [Bi(SPh)₂Cl₂]²⁻-Anions wurden mit halbem Besetzungsfaktor verfeinert (Ausgleich der Lagungsbilanz). Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 99,7 pm um Bi1

Summenformel	C ₂₄₈ H ₂₂₀ Ag ₁₄ BiCl ₅ O ₂ P ₄ S ₈
Molare Masse /g·mol ⁻¹	3024,78
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1913,4(4) b = 1981,9(4) c = 1999,4(4)
∠ /°	α = 111,46(3) β = 99,14(3) γ = 115,96(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	5865,0(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,596
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	2,152
F(000)	2784
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,36 – 50,36
Zahl der gemessenen Reflexe	22372
Zahl der unabhängigen Reflexe	15871
Anzahl der verfeinerten Parameter	1229
R _{int}	0,0468
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	6,059 / -3,130
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0897, wR ₂ = 0,2339
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1438, wR ₂ = 0,2670

5.1.19 $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2] (\mathbf{17}) \cdot \text{THF}$ **Tabelle 5.19:** Daten zur Strukturanalyse von **17**. Die Ag-, Bi-, Cl-, O-, P- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Lagen des THF-Lösungsmittelmoleküls wurden mit halbem Besetzungsfaktor verfeinert

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{76}\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_8\text{O}_2\text{P}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2110,70
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	$a = 1013,9(1)$ $b = 1327,2(1)$ $c = 1787,9(1)$
$\angle /^\circ$	$\alpha = 70,63(8)$ $\beta = 86,46(7)$ $\gamma = 77,50(8)$
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	2215,9(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,636
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	4,752
F(000)	1068
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	2,42 – 49,14
Zahl der gemessenen Reflexe	13734
Zahl der unabhängigen Reflexe	6971
Anzahl der verfeinerten Parameter	487
R_{int}	0,0656
Restelektronendichte / $10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	3,133 / –4,559
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0560$, $wR_2 = 0,1516$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,0571$, $wR_2 = 0,1533$

5.1.20 [BiAg₃Br₆(PPh₃)₆] (18)**Tabelle 5.20:** Daten zur Strukturanalyse von **18**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Br-, P-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	C ₁₀₈ H ₉₀ Ag ₃ BiBr ₆ P ₆
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2585,67
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Gitterkonstanten /pm	a = 3174,5(6) b = 1781,3(4) c = 1732,1(4)
V /10 ⁶ ·pm ³	9795,0(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,753
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	4,976
F(000)	5048
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	6,56 – 64,98
Zahl der gemessenen Reflexe	78808
Zahl der unabhängigen Reflexe	21217
Anzahl der verfeinerten Parameter	901
R _{int}	0,0860
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	1,471 / -2,160
Flackparameter	-0,026(4)
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0459, wR ₂ = 0,1049
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,0676, wR ₂ = 0,1469

5.1.21 [Bi₂Ag₂(SPh)₃Cl₅(PPh₃)₄] (20)

Tabelle 5.21: Daten zur Strukturanalyse von **20**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Cl-, P-, S- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. S2- und Cl3- wurden auf eine gemeinsame Lagenbesetzung gesetzt (EXYZ) und mit EADP verfeinert. Der Verteilungsfaktor beträgt für S 2,72 und Cl 5,28

Summenformel	C ₉₀ H ₇₅ Ag ₂ Bi ₂ Cl ₅ P ₄ S ₃
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2187,62
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1221,6(2) b = 1352,7(3) c = 1425,2(3)
∠ /°	α = 89,02(3) β = 85,96(3) γ = 64,38(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	2117,9(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,712
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	4,951
F(000)	1063
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,86 – 47,22
Zahl der gemessenen Reflexe	7552
Zahl der unabhängigen Reflexe	5231
Anzahl der verfeinerten Parameter	250
R _{int}	0,0469
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	2,491 / -1,1987
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0645, wR ₂ = 0,1711
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,747, wR ₂ = 0,1785

5.1.22 $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (21)**Tabelle 5.22:** Daten zur Strukturanalyse von **21**. Die Lagen der Bi-, Cl-, Cu-, P-, S- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Bi}_2\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{P}_4\text{S}_6$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2319,98
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1307,7(3) b = 1902,2(4) c = 2049,8(4)
$\angle /^\circ$	$\alpha = 80,81(3)$ $\beta = 85,07(3)$ $\gamma = 74,09(3)$
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	4836,2(17)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,593
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	4,361
F(000)	2304
Messtemperatur /K	200(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	2,24 – 49,24
Zahl der gemessenen Reflexe	30121
Zahl der unabhängigen Reflexe	15289
Anzahl der verfeinerten Parameter	1117
R_{int}	0,0455
Restelektronendichte / $10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	1,049 / -1,474
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0338$, $wR_2 = 0,0692$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,0514$, $wR_2 = 0,0748$

5.1.23 [Bi₂Ag₂(SPh)₆Cl₂(PPh₃)₄] (22)·DME**Tabelle 5.23:** Daten zur Strukturanalyse von **22**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Cl-, P-, S- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	C ₁₀₈ H ₉₀ Ag ₂ Bi ₂ Cl ₂ P ₄ S ₆ ·C ₄ H ₁₀ O ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2408,76
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1348,6(3) b = 1452,2(3) c = 1517,6(3)
∠ /°	α = 105,73(3) β = 100,42(3) γ = 110,69(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	2546,8(9)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,629
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	4,112
F(000)	1238
Messtemperatur /K	120(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	3,22 – 54,36
Zahl der gemessenen Reflexe	12553
Zahl der unabhängigen Reflexe	9060
Anzahl der verfeinerten Parameter	571
R _{int}	0,0391
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	2,003 / -1,957
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0310, wR ₂ = 0,0822
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,0333, wR ₂ = 0,0914

5.1.24 $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4] (\mathbf{23}) \cdot \text{DME}$ **Tabelle 5.24:** Daten zur Strukturanalyse von **23**. Die Lagen der Bi-, Cl-, Cu-, O-, P-, Se- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 83,4 pm um Bi1

Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Bi}_2\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{P}_4\text{Se}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2601,52
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	$a = 1332,5(2)$ $b = 1479,5(2)$ $c = 1516,9(2)$
$\angle /^\circ$	$\alpha = 107,29(1)$ $\beta = 99,00(1)$ $\gamma = 111,04(1)$
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	2546,2(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,755
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	6,167
F(000)	1310
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	2,94 – 56,04
Zahl der gemessenen Reflexe	18475
Zahl der unabhängigen Reflexe	11701
Anzahl der verfeinerten Parameter	586
R_{int}	0,0588
Restelektronendichte / $10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	3,105 / –2,709
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0396$, $wR_2 = 0,1062$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,0439$, $wR_2 = 0,1108$

5.1.25 $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (24)

Tabelle 5.25: Daten zur Strukturanalyse von 24. Die Lagen der Bi-, Br-, Cu-, P-, Se-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. Die hohe Restelektronendicht befindet sich in einem Abstand von 95,3 pm zum Bi2

Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Bi}_2\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{P}_4\text{Se}_6$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2690,30
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	$a = 1312,9(3)$ $b = 1932,1(4)$ $c = 2058,3(4)$
$\angle /^\circ$	$\alpha = 81,15(5)$ $\beta = 85,06(5)$ $\gamma = 73,76(5)$
$V / 10^6\cdot\text{pm}^3$	4948,1(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,806
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	7,096
F(000)	2592
Messtemperatur /K	200(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	2,22 – 49,26
Zahl der gemessenen Reflexe	30967
Zahl der unabhängigen Reflexe	15675
Anzahl der verfeinerten Parameter	1117
R_{int}	0,0958
Restelektronendichte / $10^{-6}\cdot\text{pm}^{-3}$	3,058 / –4,808
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0673$, $wR_2 = 0,1650$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,0887$, $wR_2 = 0,1769$

5.1.26 $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4] (\mathbf{25}) \cdot \text{DME}$ **Tabelle 5.26:** Daten zur Strukturanalyse von **25**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Cl-, O-, P-, Se-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{90}\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Se}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2690,16
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1342,6(3) b = 1473,3(1) c = 1550,9(1)
$\angle /^\circ$	$\alpha = 106,15(1)$ $\beta = 100,39(1)$ $\gamma = 110,39(1)$
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	2627,7(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,757
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	5,944
F(000)	1346
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	2,88 – 49,26
Zahl der gemessenen Reflexe	25291
Zahl der unabhängigen Reflexe	8793
Anzahl der verfeinerten Parameter	587
R_{int}	0,0511
Restelektronendichte / $10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	1,378 / –1,542
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0391$, $wR_2 = 0,1055$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,0418$, $wR_2 = 0,1073$

5.1.27 [Bi₂Ag₂(SePh)₆Br₂(PPh₃)₄] (26)·THF

Tabelle 5.27: Daten zur Strukturanalyse von **26**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Br-, O-, P-, Se-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 87 pm um Bi1

Summenformel	C ₁₀₈ H ₉₀ Ag ₂ Bi ₂ Br ₂ P ₄ Se ₆ ·C ₄ H ₁₀ O ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2779,06
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1336,1(1) b = 1480,6(1) c = 1541,2(1)
∠ /°	α = 105,78(4) β = 99,86(4) γ = 111,05(5)
V /10 ⁶ ·pm ³	2612,4(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,824
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	6,692
F(000)	1382
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	7,54 – 63,72
Zahl der gemessenen Reflexe	11822
Zahl der unabhängigen Reflexe	9891
Anzahl der verfeinerten Parameter	586
R _{int}	0,0659
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	3,191 / -7,755
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0606, wR ₂ = 0,1527
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,0697, wR ₂ = 0,1788

5.1.28 [BiCu₂(SPh)₃Br₂(PPh₃)₃] (27)·4 THF

Tabelle 5.28: Daten zur Strukturanalyse von 27. Die Lagen der Bi-, Br-, Cu-, P-, S-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die THF-Moleküle (O- und C-Atome) wurden isotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	C ₇₂ H ₆₀ BiBr ₂ Cu ₂ P ₃ S ₃ ·4 C ₄ H ₈ O
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1610,25 (1898,59)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1392,2(4) b = 1724,7(6) c = 1972,1(7)
∠ /°	α = 69,16(3) β = 69,97(3) γ = 82,89(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	4157,8(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,517
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	3,761
F(000)	1912
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,52 – 54,26
Zahl der gemessenen Reflexe	20432
Zahl der unabhängigen Reflexe	14845
Anzahl der verfeinerten Parameter	828
R _{int}	0,0967
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	1,336 / -1,964
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0684, wR ₂ = 0,1361
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1676, wR ₂ = 0,1722
CCDC-Nummer	689594

5.1.29 (Na{Dibenzo-[18]Krone-6}(thf)₂)[BiCu₂(SPh)₆(PPh₃)₂] (28)

Tabelle 5.29: Vorläufige Daten zur Strukturanalyse von **28**. Die Struktur wurde als Zwillings (TWIN 0 1 0 1 0 0 0 -1 -3) verfeinert. Die Lagen der Bi-, Cu-, P-, S-, und Na-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die C-Atome des SPh⁻-Liganden sind mit AFIX 66 in ihrer Geometrie festgehalten worden

Summenformel	C ₁₀₀ H ₁₀₀ BiCu ₂ P ₂ S ₆ NaO ₈
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2043,26
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 3 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten /pm	a = 2885,3(4) b = 2885,3(4) c = 2862,9(6)
∠ /°	α = 90 β = 90 γ = 120
V /10 ⁶ ·pm ³	20641,0(1)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	6
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,138
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	1,749
F(000)	7286
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,82 – 41,72
Zahl der gemessenen Reflexe	80139
Zahl der unabhängigen Reflexe	14281
Anzahl der verfeinerten Parameter	481
R _{int}	0,1195
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	1,260 / -1,471
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,1080, wR ₂ = 0,2813
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1278, wR ₂ = 0,3197

5.1.30 [Bi₃Ag₆(SPh)₁₂Cl₃(PPhⁱPr₂)₃] (29)**Tabelle 5.30:** Daten zur Strukturanalyse von **29**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Cl-, P-, S-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	C ₁₀₈ H ₁₁₇ Ag ₆ Bi ₃ Cl ₃ P ₃ S ₁₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	3273,16
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P\bar{4}_3/n$
Gitterkonstanten /pm	a = 3161,9(4)
V /10 ⁶ ·pm ³	31611,8(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,375
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	4,326
F(000)	12672
Messtemperatur /K	100(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,88 – 54,82
Zahl der gemessenen Reflexe	120990
Zahl der unabhängigen Reflexe	11881
Anzahl der verfeinerten Parameter	227
R _{int}	0,0973
Flackparameter	-0,000(6)
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	1,282 / -0,758
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0629, wR ₂ = 0,1701
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,0747, wR ₂ = 0,1836

5.1.31 [Bi₃Ag₆(SePh)₁₂Cl₃(PPhⁱPr₂)₃] (30)

Tabelle 5.31: Daten zur Strukturanalyse von **30**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Cl-, P-, Se-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die C-Atome C1–C6 sind mit AFIX 66 in ihrer Geometrie festgehalten worden, währen C13–C18 fehlgeordnet verfeinert werden mussten. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	C ₁₀₈ H ₁₁₇ Ag ₆ Bi ₃ Cl ₃ P ₃ Se ₁₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	3836,07
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P\bar{4}_3/n$
Gitterkonstanten /pm	a = 3194,3(4)
V /10 ⁶ ·pm ³	32594,1(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,551
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	6,721
F(000)	14164
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,86 – 49,30
Zahl der gemessenen Reflexe	79162
Zahl der unabhängigen Reflexe	8915
Anzahl der verfeinerten Parameter	353
R _{int}	0,1300
Flackparameter	0,002(8)
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	0,958 / –1,240
Gütewerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0636, wR ₂ = 0,1709
Gütewerte (alle Daten)	R ₁ = 0,0727, wR ₂ = 0,1764
CCDC	

5.1.32 $[\text{Bi}_2\text{Cu}_4(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4] (\mathbf{31}) \cdot 2 \text{THF}$

Tabelle 5.32: Vorläufige Daten zur Strukturanalyse von **31**. Die Lagen der Bi-, Cu- P-, S-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die THF-Moleküle (O- und C-Atome) wurden isotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	$\text{C}_{120}\text{H}_{100}\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{P}_4\text{S}_8 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	3012,59
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten /pm	$a = 2500,7(5)$ $b = 1370,1(3)$ $c = 3973,2(8)$
$\angle /^\circ$	$\beta = 107,59(3)$
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	12977,1(1)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,363
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	3,568
F(000)	5668
Messtemperatur /K	120(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	3,02 – 52,40
Zahl der gemessenen Reflexe	34392
Zahl der unabhängigen Reflexe	21581
Anzahl der verfeinerten Parameter	683
R_{int}	0,1379
Restelektronendichte / $10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	1,511 / –2,059
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1010$, $wR_2 = 0,2339$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,1981$, $wR_2 = 0,2886$
CCDC-Nummer	689595

5.1.33 $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2 \cdot 2 \text{DME}$

Tabelle 5.33: Daten zur Strukturanalyse von **32**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Cl-, P-, Se-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die DME-Moleküle (O- und C-Atome) wurden isotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	$\text{C}_{90}\text{H}_{75}\text{Ag}_3\text{Bi}_4\text{Cl}_3\text{P}_3\text{Se}_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2989,15
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	$a = 1472,2(3)$ $b = 1913,5(4)$ $c = 1964,8(4)$
$\angle /^\circ$	$\alpha = 108,85(3)$ $\beta = 109,41(3)$ $\gamma = 97,47(3)$
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	4762,4(16)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,179
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	10,443
F(000)	2915
Messtemperatur /K	123(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	2,60 – 52,02
Zahl der gemessenen Reflexe	24870
Zahl der unabhängigen Reflexe	16649
Anzahl der verfeinerten Parameter	1022
R_{int}	0,0434
Restelektronendichte / $10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	2,379 / –1,567
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0483$, $wR_2 = 0,1045$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,0737$, $wR_2 = 0,1172$
CCDC-Nummer	689596

5.1.34 [Bi₂Ag₂(SePh)₃Cl₅(PPh₃)₄] (33)

Tabelle 5.34: Daten zur Strukturanalyse von **33**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Cl-, P-, Se-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert mit Ausnahme der C-Atome C37–C45. Für Se₂ und Cl₃ erfolgte eine gemeinsame Lagenbesetzung (EXYZ). Die Verfeinerung mit EADP liefert einen Verteilungsfaktor für Se 2,9 und Cl 5,1. Die Phenylgruppen C37–C42 sind fehlgeordnet verfeinert worden, während C43–C48 mit AFIX 66 in der Geometrie festgehalten wurden. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 95 pm um Bi1

Summenformel	C ₈₈ H ₆₀ Ag ₂ Bi ₂ Cl ₄ P ₄ Se ₄
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1866,33
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1215,9(2) b = 1356,2(3) c = 1435,0(3)
∠ /°	α = 89,16(3) β = 86,08(3) γ = 64,71(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	2134,0(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,800
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	5,690
F(000)	1046
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,32 – 50,80
Zahl der gemessenen Reflexe	14428
Zahl der unabhängigen Reflexe	7347
Anzahl der verfeinerten Parameter	424
R _{int}	0,0813
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	4,283 / –2,350
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0757, wR ₂ = 0,1869
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1040, wR ₂ = 0,2045

5.1.35 $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2 \cdot 2 \text{Bi}(\text{SePh})_3 \cdot 2 \text{DME}$

Tabelle 5.35: Daten zur Strukturanalyse von **34**. Die Lagen der Ag-, Bi-, Cl-, P- und Se-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. Eines der $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ -Moleküle konnte aufgrund einer Fehlordnung nicht vollständig verfeinert werden; die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 114 pm um Se5a

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{Ag}_3\text{Bi}_4\text{Cl}_3\text{P}_3\text{Se}_6 \cdot \text{Bi}(\text{SePh})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2989,15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten /pm	$a = 2145,6(4)$ $b = 4749,3(10)$ $c = 2155,0(4)$
$\angle /^\circ$	$\beta = 100,79(3)$
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	21572,1(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,410
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	13,806
F(000)	14228
Messtemperatur /K	120(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	2,60 – 54,34
Zahl der gemessenen Reflexe	74885
Zahl der unabhängigen Reflexe	36495
Anzahl der verfeinerten Parameter	1151
R_{int}	0,0847
Restelektronendichte / $10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	4,858 / –3,371
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0731$, $wR_2 = 0,1918$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,1157$, $wR_2 = 0,2208$
CCDC-Nummer	689597

5.1.36 $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Br}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2 \text{ (35)} \cdot 2 \text{ Bi}(\text{SePh})_3 \cdot 2 \text{ DME}$ **Tabelle 5.36:** Daten zur Strukturanalyse von 35. Die Lagen der Ag-, Bi-, Br-, O-, P-, Se-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{Ag}_3\text{Bi}_4\text{Br}_3\text{P}_3\text{Se}_6 \cdot \text{Bi}(\text{SePh})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	3685,63
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	$a = 1824,27(5)$ $b = 1864,92(5)$ $c = 2007,83(6)$
$\angle /^\circ$	$\alpha = 115,37(2)$ $\beta = 110,85(2)$ $\gamma = 98,51(2)$
$V / 10^6 \cdot \text{pm}^3$	5391,1(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,270
Absorptionskoeffizient / cm^{-1}	12,900
F(000)	3408
Messtemperatur /K	180(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich $2\theta /^\circ$	3,78 – 54,64
Zahl der gemessenen Reflexe	38371
Zahl der unabhängigen Reflexe	19793
Anzahl der verfeinerten Parameter	1042
R_{int}	0,0605
Restelektronendichte / $10^{-6} \cdot \text{pm}^{-3}$	1,460 / –2,917
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0407$, $wR_2 = 0,0954$
Gütwerte (alle Daten)	$R_1 = 0,0556$, $wR_2 = 0,1010$
CCDC-Nummer	689598

5.1.37 (PPh₄)₂[Bi₁₀Cu₁₀(SPh)₂₄] (36)·½DME

Tabelle 5.37: Daten zur Strukturanalyse von **36**. Die Lagen der Bi-, Cu-, P-, S-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in einem Abstand von 88,4 pm um Bi9. Die Phenylgruppen C55–C60, C79–C84 und C145–C150 musste mit AFIX 66 in ihrer Geometrie festgehalten werden, während die Phenylgruppe C151–C156 fehlgeordnet verfeinert wurde

Summenformel	C ₁₉₂ H ₁₆₀ Bi ₁₀ Cu ₁₀ P ₂ S ₂₄ ·½C ₄ H ₁₀ O ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	6024,03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1965,6(4) b = 2039,7(4) c = 3524,3(7)
∠ /°	α = 74,89(3) β = 74,58(3) γ = 79,91(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	13064,8(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,577
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	7,745
F(000)	5892
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,82 – 52,16
Zahl der gemessenen Reflexe	93659
Zahl der unabhängigen Reflexe	47862
Anzahl der verfeinerten Parameter	1236
R _{int}	0,0909
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	5,090/ –6,196
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0903, wR ₂ = 0,2380
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1028, wR ₂ = 0,2625
CCDC-Nummer	655311

5.1.38 (PPh₄)₂[Bi₁₀Cu₁₀(SPh)₂₄] (36)·2 DME

Tabelle 5.38: Daten zur Strukturanalyse von **36**. Die Lagen der Bi-, Cu-, P-, S-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Struktur wurde als racemischer Zwilling (BASF 0,48) verfeinert. Die Phenylgruppen C169–C186, C367–C372 und C373–C378 mussten mit AFIX 66 festgehalten werden. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	C ₁₉₂ H ₁₆₀ Bi ₁₀ Cu ₁₀ P ₂ S ₂₄ ·2C ₄ H ₁₀ O ₂
Molare Masse /g·mol ⁻¹	6024,03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
Gitterkonstanten /pm	a = 2294,5(5) b = 2919,9(6) c = 3295,3(7)
∠ /°	β = 101,18(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	21658,5(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,875
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	9,342
F(000)	11584
Messtemperatur /K	150(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2θ /°	2,22 – 49,26
Zahl der gemessenen Reflexe	110050
Zahl der unabhängigen Reflexe	63307
Anzahl der verfeinerten Parameter	2377
R _{int}	0,0925
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	2,610 / -2,571
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0,0715, wR ₂ = 0,1463
Gütwerte (alle Daten)	R ₁ = 0,1100, wR ₂ = 0,1641
CCDC-Nummer	655312

5.1.39 (AsPh₄)₂[Bi₁₀Cu₁₀(SPh)₂₄] (37)·Bi(SPh)₃·4 THF**Tabelle 5.39:** Daten zur Strukturanalyse von 37. Die Lagen der As-, Bi-, Cu-, S-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet

Summenformel	C ₁₉₂ H ₁₆₀ As ₂ Bi ₁₀ Cu ₁₀ S ₂₄ ·C ₁₈ H ₁₅ BiS ₃ ·4C ₄ H ₈ O
Molare Masse /g·mol ⁻¹	6111,93
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten /pm	a = 1914,4(4) b = 2331,9(5) c = 2859,5(6)
$\angle /^\circ$	α = 92,54(3) β = 103,40(3) γ = 95,44(3)
V /10 ⁶ ·pm ³	12332,5(2)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte /g·cm ⁻³	1,868
Absorptionskoeffizient /cm ⁻¹	9,199
F(000)	6571
Messtemperatur /K	140(2)
Wellenlänge /pm	71,073
Messbereich 2 θ /°	2,36 – 52,22
Zahl der gemessenen Reflexe	85565
Zahl der unabhängigen Reflexe	45383
Anzahl der verfeinerten Parameter	1428
<i>R</i> _{int}	0,1552
Restelektronendichte /10 ⁻⁶ ·pm ⁻³	5,519 / -3,376
Gütwerte [I > 2sigma(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,1212, <i>wR</i> ₂ = 0,2851
Gütwerte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,2183, <i>wR</i> ₂ = 0,3419

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Darstellung und Charakterisierung neuartiger Verbindungen des Bismuts, insbesondere von bis jetzt unbekannten molekulare Bismut-/Münzmetallthiolaten und Bismut-/Münzmetallselenolaten. Darüber hinaus wurde erstmals beobachtet, dass es unter bestimmten Reaktionsbedingungen zur Bildung von unbekanntem Bismutpolyfragmenten kommt, die zur Stabilisierung über Chalkogenatome in Übergangsmetall-Phosphan-Einheiten eingebunden sind.

Die Kapitel 3.3 und Kapitel 3.4 befassen sich mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung teils neuer Bismutchalkogenolatverbindungen, anionischer Halogenochalkogenolatobismutate sowie reiner Chalkogenolatobismutate. Neben der Aufklärung der Struktur von $\text{Bi}(\text{SePh})_3$ (**1**) konnten einige Bismutchalkogenolatanionen ausgehend aus $\text{Bi}(\text{EPh})_3$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) und einem Salz der 5. Hauptgruppe dargestellt werden. In Schema 3.1 und Schema 3.2 (vgl. Seite 25 und Seite 26) sind die Reaktionen aufgeführt, die zu den erhaltenen Verbindungen wie z. B. $\text{Bi}(\text{SPh})_3 \cdot \frac{1}{4}\text{NEt}_4\text{Cl}$ (**2**) und den $[\text{BiX}_4(\text{EPh})]^{2-}$ -Anionen in **3** bis **5** ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) führen. Die zweikernigen Anionen des Typs $[\text{Bi}_2(\text{EPh})_{2+x}\text{X}_{6-x}]^{2-}$ in **6** bis **9**, weisen als Strukturmerkmal kantenverknüpfte verzerrte BiL_5 -Pyramiden ($\text{L}=\text{Ligandatom}$) auf, deren Pyramidenspitzen in *anti*-Stellung zueinander stehen (vgl. Seite 36). Das Prinzip der Kantenverknüpfung von BiL_5 -Pyramiden findet man auch in den halogenfreien Bismutchalkogenolatanionen $[\text{Bi}_2(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]^{2-}$ in **11** und $[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]^-$ in **12** und **13**. In diesen Anionen sind zwei bzw. vier BiL_5 -Pyramiden so miteinander verknüpft, dass die Spitzen der Pyramiden im Unterschied zu den halogenhaltigen Bismutchalkogenolatanionen in eine Richtung zeigen (vgl. Seite 49). Ein lineares dreikerniges Bismutanion ($[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]^{2-}$) ist in **14** vorhanden.

Bei der Umsetzung eines Bismuthalogenides mit einem Münzmetallsalz und einem monosilylierten Chalkogenan des Typs $\text{E}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) in Gegenwart eines tertiären Phosphans konnten erstmals molekulare gemischte Bismut-/Münzmetallthiolat- und Bismut-/Münzmetallselenolatverbindungen hergestellt werden. In der Mehrzahl der dargestellten Verbindungen ist die Koordination am Bismut verzerrt tetragonal-pyramidal in einigen Fällen auch verzerrt oktaedrisch. Die tetraedrisch koordinierten Übergangsmetallfragmente sind dabei über gemeinsame Kanten oder Flächen miteinander verknüpft, wobei sich die Bismut- und Münzmetallatome bei der Verknüpfung über den Flächen nahe kommen, jedoch ohne Bi-M -Bindungen auszubilden. So entstehen mehrkernige Komplexe, die sich in drei Typen einteilen lassen. Dies sind zum einen die Verbindungen des „ BiM “-Typs wie z. B. $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ($\text{M}=\text{Cu}$ (**21**), Ag (**22**)) und $[\text{Bi}_2\text{M}_2(\text{SePh})_6\text{X}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ (**23–26**)), sowie solche des „ BiM_2 “-Typs. Als Beispiele für diesen Typ werden $[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_3\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**27**) und $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{EPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$ ($\text{E}=\text{S}$ (**29**), Se (**30**)) aufgeführt. Als Vertreter des „ BiM_3 “-Typs konnte $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**18**) isoliert und strukturell charakterisiert werden.

Im letzten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe von Münzmetallchalkogenolaten bis jetzt unbekannte Bismutpolyfragmente in einer ungewöhnlichen Umgebung (Münzmetallchalkogenolate) stabilisiert werden können. Zu den synthetisierten Verbindungen der neuen Verbindungsklasse gehören $[\text{Bi}_2\text{Cu}_4(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$ (**31**), $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$ (**32**), $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{X}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$, ($\text{X}=\text{Cl}$ (**34**), Br (**35**)) und $(\text{QPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$ ($\text{Q}=\text{P}$ (**36**), As (**37**)). Die Bismutatome bilden Bi–Bi-Bindungen aus, so dass in **31** eine Bi_2 -Hantel, in **32**, **34** und **35** eine trigonale Bi_4 -Pyramide und in **36** und **37** eine Bi_{10} -Kette entsteht. In einer rein ionischen Grenzbetrachtung mit M^+ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$), PhE^- ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) und X^- ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), können den Bismutfragmenten formale Oxidationstufen zugeordnet werden, so dass in **31** ein Bi_2^{4+} -Kation, in **32**, **34** und **35** ein Bi_4^{6+} -Kation und in **36** und **37** ein Bi_{10}^{12+} -Kation vorliegt. Mit den Bismutpolykationen Bi_4^{6+} und Bi_{10}^{12+} konnten zwei weitere zu den bereits bekannten Bismutpolykationen (Bi^+ , Bi_2^{4+} , Bi_3^+ , Bi_5^+ , Bi_5^{3+} , Bi_6^{2+} , Bi_8^{2+} und Bi_9^{5+}) hinzugefügt werden. Zur Aufklärung der Ladungs- und Bindungsverhältnisse in **31**, **32** und **34** bis **36** wurden DFT-Rechnungen von *Ahlrichs* et al. durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Für terminal gebundene Bismutatome erhält man berechnete Partiaalladungen von $Q_{\text{Bi}}=0,72$ bis $0,77$; für das apikal gebundene im Bi_4 -Fragment von **32**, **34** und **35** ist die Ladung annähernd Null. Dagegen errechnen sich geringere Partiaalladungen für die Bi_{10} -Kette in **36** ($Q_{\text{Bi}}=-0,1$ bis $+0,3$). Lediglich die Münzmetallatome können als Cu^+ bzw. Ag^+ charakterisiert werden, allerdings stets mit partieller Besetzung der 4s- und 4p- bzw. 5s- und 5p-Atomorbitale. Diese Resultate schließen eine rein ionogene Betrachtungsweise aus. Die Ladungen von $Q_{\text{Bi}}\approx 0,7$, $Q_{\text{E}}\approx -0,4$ und $Q_{\text{X}}\approx -0,5$ deuten vielmehr darauf hin, dass Elektronen von E^{2-} des EPh^- -Liganden bzw. X^- in die leeren 6p-AO des Bismut delokalisiert werden. Solch eine Bindungssituation lässt sich am einfachsten mit dem Vorliegen von Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen beschreiben. Folglich werden die freien Valenzen der Bismutatome mit nur einem bzw. zwei Bi-Nachbarn durch eine bzw. zwei Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen zu elektronegativeren Chalkogen- und Halogenidatomen abgesättigt.

Für die in den Strukturen befindlichen Bismutpolyfragmente lassen sich die *Wade*-Regeln anwenden. Das Bi_4^{6+} -Kation in den dimeren Verbindungen $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$ (**32**) und $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{X}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$ (**34**), Br (**35**)) kann mit 14 Elektronen als *arachno*-Cluster ($2\cdot n+6$) beschrieben werden. Idealisiert man Bismut als Bi^0 so entspricht das Bi_{10} -Fragment dem *klado*-Fall, wofür eine verzweigte Kette erwartet wird, welche auch in **36** und **37** vorliegt.

Die erhaltenen neuartigen Bismutpolyfragmente lassen die Vermutung zu, dass noch weitere unbekannte Bismutpolyfragmente mit anderen stabilisierenden Übergangsmetallchalkogenolaten synthetisiert werden können und damit die Grundlage für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet gelegt wurden.

7 Anhang

7.1 Verwendete Abkürzungen

acac	Acetylacetonat	$C_5H_7O_2^-$
AO	Atomorbital	
b	empirisch bestimmter Bindungsparameter, $b=37$ pm	
BBS	Bismutsubsalylat	
BVS	Valenzbindungssumme (<i>bond valence sum</i>)	
bypy	Bipyridin	$C_{10}H_8N_2$
Bz	Benzyl	$-CH_2C_6H_5$
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>	
CVD	<i>chemical vapour deposition</i>	
DFT	Dichtefunktionaltheorie	
D_{ij}	experimentell bestimmte Bindungslängen zwischen Zentralatom i und Liganden j	
DME	1,2-Dimethoxyethan	$C_4H_{10}O_2$
DMF	Dimethylformamid	C_3H_7NO
dppm	1,1-Bis(diphenylphosphino)methan	$C_{25}H_{22}P_2$
E	Chalkogen	
EN	Elektronegativität	
Et	Ethyl	$-C_2H_5$
Et ₂ O	Diethylether	$C_4H_{10}O$
EtOH	Ethanol	C_2H_5OH
FRAM	<i>ferroelectric random access memory</i>	
g	Anzahl der Valenzelektronen	
hfac ⁻	Hexafluoroacetylacetonat	$C_5HF_6O_2^-$
hsal ⁻	Salicylat	$C_7H_5O_3^-$
ⁱ Pr	iso-Propyl	$-C_3H_7$
IR	Infrarotspektroskopie	
L	Ligand	
LP	Einsames Elektronenpaar (<i>lone pair</i>)	
M	Münzmetall bzw. Übergangsmetall	
MARJ	<i>multipole accelerated resolution of identity approximation</i> for the inter-electronic Coulomb term J	
Me	Methyl	
MeCN	Acetonitril	CH_3CN

MOCVD	<i>metal-organic chemical vapor deposition</i>	
n	Anzahl der Atome	
NMR	Kernspinresonanz	
n Pr	n-Propyl	$-C_3H_7$
NVRAM	<i>non volatile random access memory</i>	
OAc	Acetat	CH_3COO^-
2-pic	2-Picolin	C_6H_7N
4-pic	4-Picolin	C_6H_7N
Ph	Phenyl	$-C_6H_5$
py	Pyridin	C_5H_5N
Q	Pnikogen	
r_0	Bindungswalenzparameter r_0 nach <i>Brese</i> und <i>O'Keeffe</i>	
R	organischer Rest	
salen	Bis(salicyliden)ethylendiamin	$C_{16}H_{14}N_2O_2^{2-}$
s	Bindungsordnung	
SOHIO	<i>Standard Oil of Ohio Company</i>	
Sthff	Tetrahydrofurfurylthiolat	$C_5H_9OS^-$
SV(P)	<i>split valnce plus polarization</i>	
t Bu	tert-Butyl	$-C_4H_9$
THF, thf*	Tetrahydrofuran	C_4H_8O
TZVP	<i>triple zeta valence plus polarisation</i>	
UV-Vis	Absorptionsspektroskopie	
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (<i>valence shell electron pair repulsion</i>)	
X	Halogen	

*Im Komplexen sind Lösungsmittel innerhalb chemischer Formeln klein geschrieben.

7.2 Bindungswalenzparameter r_0

Tabelle 7.1: Bindungswalenzparameter r_0 nach *Brese* und *O'Keeffe* [97]

Bindungswalenzparameter r_0						
Kation	Cl	Br	O	S	Se	P
Bi^{3+}	248	262	209	255	272	263
Ag^+	209	222	180,5	215	226	224
Cu^+	185	199	159,3	186	202	197

7.3 Nummerierung der Verbindungen

- 1 $\text{Bi}(\text{SePh})_3$
- 2 $\text{Bi}(\text{SPh})_3 \cdot \frac{1}{4} (\text{NEt}_4)$
- 3 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$
- 4 $(\text{P}(\text{SPh})^n\text{Pr}_3)[\text{Bi}(\text{SPh})\text{Cl}_4]$
- 5 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SePh})\text{Br}_4]$
- 6 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SPh})_2\text{Cl}_6]$
- 7 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$
- 8 $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_6]$
- 9 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Br}_2]_2$
- 10 $(\text{PPh}_4)_4[\text{Bi}_8\text{Br}_{28}]$
- 11 $(\text{Na}\{\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6}\}(\text{thf})_2)_2[\text{Bi}_2(\text{S-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_8]$
- 12 $(\text{Na}\{[15]\text{Krone-5}\}(\text{thf}))[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$
- 13 $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}_4(\text{SePh})_{13}]$
- 14 $(\text{NEt}_4)_2[\text{Bi}_3(\text{SPh})_8\text{Ph}_3]$
- 15 $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}]$
- 16 $(\text{Ag}_{14}(\text{SPh})_{12}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_8)[\text{Bi}(\text{SPh})_2\text{Cl}_2]$
- 17 $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_8(\text{PPh}_3)_4(\text{thf})_2]$
- 18 $[\text{BiAg}_3\text{Br}_6(\text{PPh}_3)_6]$
- 19 $[\text{BiAg}_2(\text{SPh})_2\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_4]$
- 20 $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_4]$
- 21 $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$
- 22 $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SPh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$
- 23 $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$
- 24 $[\text{Bi}_2\text{Cu}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$
- 25 $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$
- 26 $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_6\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]$
- 27 $[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_3\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2]$
- 28 $(\text{Na}\{\text{Dibenzo-}[18]\text{Krone-6}\}(\text{thf})_2)[\text{BiCu}_2(\text{SPh})_6(\text{PPh}_3)_2]$
- 29 $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SPh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$
- 30 $[\text{Bi}_3\text{Ag}_6(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]$
- 31 $[\text{Bi}_2\text{Cu}_4(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$
- 32 $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_3]_2$
- 33 $[\text{Bi}_2\text{Ag}_2(\text{SePh})_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_4]$
- 34 $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Cl}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$
- 35 $[\text{Bi}_4\text{Ag}_3(\text{SePh})_6\text{Br}_3(\text{PPh}^i\text{Pr}_2)_3]_2$
- 36 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$
- 37 $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}]$

8 Literatur

- [1] G. G. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2601–2657.
- [2] W. Ueda, T. Isozaki, F. Sakyu, S. Nishiyama, Y. Morikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 485–491; S. Lin, W. Ueda, *Chem. Lett.* **1997**, 901–902.
- [3] S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4624–4628.
- [4] H. Suzuki, Y. Matano, *Organobismuth Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [5] C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott, *Nature* **1995**, *374*, 627–629.
- [6] B. Aurivillius, L.G. Sillen, *Nature* **1945**, *155*, 305–306.
- [7] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo, *Nature*, **1999**, *401*, 682–684.
- [8] J. L. Jolas, S. Hoppe, O. Sydora, C. M. Jones, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 85–97.
- [9] V. G. Kessler, N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 549–551.
- [10] T. A. Hanna, G. Keitany, C. Ibarra, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **2000**, *20*, 2451–2455.
- [11] W. J. Evans, J. H. Hain, J. W. Ziller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1628–1629.
- [12] K.-H. Tytko, *Chem. Unserer Zeit* **1979**, *13*, 184–194.
- [13] John H. Thurston, D. C. Swenson, L. Messerle, *Chem. Commun.* **2005**, 4228–4230.
- [14] C. M. Jones, M. D. Burkart, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1638–1639.
- [15] S. C. James, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, U. Weckenmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4159–4161.
- [16] M. Mehring, D. Mansfeld, S. Paalasmaa, M. Schürmann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1767–1781.
- [17] M. Mehring, D. Mansfeld, M. Schürmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 250–254, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 245–249.
- [18] L.G. Sillen, *Ark. Kemi. Min. Geol.* **1937**, 12A.
- [19] P. C. Andrews, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, I. Kumar, M. Maguire, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5766–5770; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5638–5642.
- [20] E. V. Dikarev, Haitao Zhang, Bo Li, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5574–5577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5448–5451.
- [21] J. Beck, S. Schlüter, N. Zotov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2512–2519.

- [22] J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2347–2350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2287–2290.
- [23] H. Sommer, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, **2005**.
- [24] G. C. Pappalardo, R. Chakravorty, K. J. Irgolic, E. A. Meyers, *Acta Cryst.* **1983**, *39*, 1618–1620.
- [25] M. Peters, W. Saak, S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2119–2123.
- [26] a) M. E. Peach, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 1390–1391; b) H. Gilman, H. L. Yale, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2880–2881.
- [27] K. M. Anderson, C. J. Baylies, A. H. M. M. Jahan, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3270–3277.
- [28] a) M. Muller, R. J. H. Clark, R. S. Nyholm, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 369–377; b) M. E. Peach, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2699–2706.
- [29] L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman, *Polyhedron* **1995**, *14*, 311–314.
- [30] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman and A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2129–2135.
- [31] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. D. Hernandez, R. A. Jones, L. L. Rand, S. G. Bott J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2972–2974.
- [32] M. Wieber, U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 47–52.
- [33] P. Boudjouk, M. P. Remington, D. G. Grier, B. R. Jarabek, G. J. McCarthy, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3538–3541.
- [34] M. Bochmann, X. Song, M. B. Hursthouse, A. Karaulov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1649–1652.
- [35] J. P. H. Charmant, A. H. M. M. Jahan, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1358–1364.
- [36] J. F. Corrigan, M. W. DeGroot, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1235–1236.
- [37] S. Esperas, S. Husebye, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1974**, *28*, 1015.
- [38] a) L. Nilson, R. Hesse, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 1951; b) P. Jennische, A. Olin, R. Hesse, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2799; c) P. Jennische, R. Hesse, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3531; d) H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische, R. Hesse, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1975**, *29*, 51; e) H. Pritzkow, P. Jennische, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1975**, *29*, 60; f) E. Efwing, H. Anacker-Eickhoff, P. Jennische, R. Hesse, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1976**, *30*, 335; g) D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *26*, 301.
- [39] B. Krebs, A. Brömmelhaus, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1727–1729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1682–1684.
- [40] B. Krebs, A. Hammerschmidt, A. Brömmelhaus, M. Läge, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4247–4252.

- [41] D. Labahn, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1227–1129.
- [42] J. E. Barclay, D. J. Evans, S. C. Davies, D. L. Hughes, P. Sobota, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1533–1534.
- [43] H. Fleischer, C. Heller, D. Schollmeyer, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m1365–m1367.
- [44] I. P. Gray, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 2188–2194.
- [45] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1492–1494.
- [46] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4232–4236.
- [47] F. T. Edelmann, J.-K. F. Buijink, S. A. Brooker, R. Herbst-Irmer, U. Kilimann, F. M. Bohnen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6134–6135.
- [48] A. Eichhöfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1683–1688.
- [49] J. W. Pell, W. C. Davies, H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5754–5755.
- [50] S. Parola, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Jagner, M. Håkansson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4631–4635.
- [51] J. H. Thurston, T. Ould-Ely, D. Trahan. K. H. Whitmire, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4407–4416.
- [52] J. H. Thurston, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2014–2023.
- [53] J. H. Thurston, T. Ould-Ely, D. Trahan. K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3299–3305.
- [54] J. H. Thurston, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4194–4205.
- [55] J. H. Thurston, A. Kumar, C. Hofmann, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8427–8436.
- [56] E. V. Dikarev, T. G. Gray, B. Li, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1749–1751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1721–1724.
- [57] E. V. Dikarev, H. Zhang, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2814–2815.
- [58] W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3153–3155; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2983–2985.
- [59] E. V. Dikarev, H. L. Zhang, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6156–6157.
- [60] a) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112–6136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932–5956; b) T. A. Hanna, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 429–440.
- [61] M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1171–1174, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1105–1108.
- [62] M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Organometallics* **2000**, *19*, 1044–1050.
- [63] S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5393–5397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5259–5263.

- [64] C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3277–3290.
- [65] W.-Y. Yeh, H. Seino, T. Amitsuka, S. Ohba, M. Hidai, Y. Mizobe, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2338–2345.
- [66] A. Shinozaki, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe, *Organometallics* **2003**, *22*, 4636–4638.
- [67] W. Henderson, B. K. Nicholson, H. Zhang, T. S. Andy Hor, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 221–227.
- [68] Hong-Xi Li, Qing-Feng Xu, Qi Shen, Jian-Ping Lang, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 642–643.
- [69] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1344–1350.
- [70] B. A. Cloutt, D. S. Sagatys, G. Smith, R. C. Bott, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 947–950.
- [71] I. Haiduc, J. Zuckerman-Schpector, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 3087–3094.
- [72] I. Haiduc, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 145–150.
- [73] R. O. Doy, M. M. Chauvin, W. E. McEwen, *Phosphorus and Sulfur* **1980**, 8121.
- [74] M. Iglesias, C. D. Pino, S. Martinez-Carrera, *Polyhedron* **1989**, *8*, 483–489.
- [75] D. B. Sowerby, J. Haiduc, A. Barbul-Rusu, M. Salajari, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 87–96.
- [76] S. L. Lawton, C. J. Fuhrmeister, R. G. Hass, C. S. Jarman, F. G. Lohmeyer, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 135–143.
- [77] R. M. Gavin, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 2460–2466.
- [78] K. Seppelt, D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 167–202.
- [79] S. Esperås, J. W. George, S. Husebye, Ø. Mikalsen, *Acta Chem. Scand.* **1975**, *29A*, 141.
- [80] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, **2007**, de Gruyter Verlag, Berlin, S. 232.
- [81] K. Brandenburg, DIAMOND Version 3.1d, *Visual Crystal Structure Information System*, Bonn, **2005**.
- [82] A. L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, **1999**.
- [83] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1–58.
- [84] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **2003**.
- [85] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 112–113.
- [86] W. S. Sheldrick, C. Horn, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 405.
- [87] N. C. Norman, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1994**, *87*, 167.
- [88] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, L. J. Farrugia, F. J. Fawlor, N. C. Norman, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2129–2135.
- [89] H. Sommer, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 436–440.

- [90] Für die Berechnung der Kovalenzradien wurden für S und Se die thermochemischen Radien von HS⁻ und HSe⁻ verwendet. H. D. B. Jenkins, K. P. Thakur, *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 76; J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **2003**, S.138.
- [91] J. P. H. Charmant, A. H. M. M. Jahan, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1358–1364.
- [92] G. G. Briand, N. Burford, T. S. Cameron, *Chem. Commun.* **2000**, 13–14.
- [93] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [94] F. Liebau, X. Wang, *Acta Crystallogr. B* **2007**, *63*, 216–228.
- [95] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, **1960**, S. 255.
- [96] L. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [97] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. B* **1991**, *47*, 192–197.
- [98] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr. B* **1971**, *27*, 2298–2304.
- [99] a) K. A. Al-Farhan, A. I. Al-Wassil, *J. Chem. Crystallogr.* **1995**, *25*, 841–844; b) J. H. Breunig, M. Denker, R. E. Schulz, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 81–84.
- [100] G. G. Briand, N. Burford, T. S. Cameron, W. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11374–11379.
- [101] G. G. Briand, N. Burford, T. S. Cameron, *Chem. Commun.* **2000**, 13–14.
- [102] N. J. Mammano, A. Zalkin, A. Landers, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 297–300.
- [103] a) L. B. Battaglia, A. B. Corradi, M. Nardelle, M. E. V. Tani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 583–587. b) L. R. Morss, W. R. Robinson, *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 653–654.
- [104] K. Kihara, T. Sudo, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 1088–1093.
- [105] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 3785–3787.
- [106] C. Imrie, T. A. Modro, P. H. Van Rooyen, C. C. P. Wagener, K. Wallace, *J. Phy. Org. Chem.* **1995**, *8*, 41–46.
- [107] I. A. Ahmed, R. Blachnik, G. Kastner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2261–2268.
- [108] A. L. Rheingold, A. D. Uhler, A. G. Landers, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3255–3258.
- [109] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart **1996**, S. 210.
- [110] G. Schultz, M. Kolonits, M. Hargittai, *Struct. Chem.* **1999**, *10*, 321–325.
- [111] N. Wiberg, Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Aufl., W. de Gruyter, **1995**, 447.
- [112] D. M. Hawley, G. Ferguson, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2059.
- [113] E. V. Avtomonov, Xiao-Wang Li, J. Lorberth, *J. Organom. Chem.* **1997**, *530*, 71–74.
- [114] K.S. Hagen, J. G. Reynolds, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4054–4063.

- [115] A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 941–944.
- [116] A. Eichhöfer, J. Olkowska-Oetzel, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 247–251.
- [117] A. Eichhöfer, J. Olkowska-Oetzel, D. Fenske, O. Hampe, N. R. M. Crawford, D. Fenske, M. Kappes, R. Ahlrichs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 345–351.
- [118] A. Eichhöfer, J. Olkowska-Oetzel, O. Hampe, P. Nava, D. Fenske, M. Kappes, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3911–3915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 42, 3823–3827.
- [119] H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1837–1843.
- [120] W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fischer, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1967–1974.
- [121] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, L. J. Farrugia, F. J. Fawlor, N. C. Norman, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2129–2135.
- [122] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 742–744; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 757–759.
- [123] M. Mehring, D. Mansfeld, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1795–1797.
- [124] J.-X. Chen, Q.-F. Xu, Y. Zhang, Z.-N. Chen, J.-P. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1071–1077.
- [125] P. J. M. W. L. Birker, H. C. Freemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6890–6899.
- [126] P. J. M. W. L. Birker, H. C. Freemann, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3502–3506.
- [127] H. J. Schugar, C.-C. Ou, J. A. Thich, J. A. Potenza, T. R. Felthouse, M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, W. Furey, Jr. R. A. Lalancette, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 543–552.
- [128] K. Tang, T. Xia, X. Jin, Y. Tang, *Polyhedron* **1993**, 12, 2895–2898.
- [129] K. Tang, X. Jin, Y. Tang, W. Liu; H. Zeng, H. Zhao, Y. Ouyang, *Polyhedron* **1996**, 15, 1207–1211.
- [130] R. J. Gillespie, *Molekülgeometrie*, Verlag Chemie, Weinheim **1975**, 159.
- [131] C. J. Carmalt, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, R. J. Errington, J. Havelock, P. Lightfoot, N. C. Norman, A. J. Scott, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3709–3712.
- [132] J. R. Eveland, K. H. Whitmire, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 249, 41–46.
- [133] a) A. Herschaft, J. D. Corbert, *Inorg. Chem.* **1963**, 5, 979–985; b) N. W. Alcock, M. Ravindran, G. R. Willey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1063–1064.
- [134] H. Krautscheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 192–195.
- [135] C. von Hänisch, F. Weigend, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 389–393.
- [136] C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1496–1500.
- [137] C. von Hänisch, P. Scheer, B. Rolli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3268–3271.
- [138] C. Ma, J. Sun, R. Zhang, D. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4029–4042.

- [139] H.-X. Li, Q.-F. Xu, Q. Shen, J.-P. Lang, J.-X. Chen, M.-L. Cheng, Y. Zhang, W.-H. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3438–3448.
- [140] M. Avram, E. Marica, C. D. Nenitzescu, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 300–301.
- [141] S. Wieber, A. Rothenberger, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 929–930.
- [142] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [143] X.-J. Wang, B.-S. Kang, T. Langetepe, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1158–1167.
- [144] J. Ohmer, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 155–158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 148–150.
- [145] a) F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *Chem. Commun.* **1983**, 507; b) F. Calderazzo, R. Poli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369.
- [146] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264–268.
- [147] H. Kalpen, W. Höhle, M. Somer, U. Schwarz, K. Peters, H. G. von Schnering, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1998**, *624*, 1137–1147.
- [148] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [149] a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; b) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *37*, 785.
- [150] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [151] www.webelements.com
- [152] C. D. Nicola, Effendy, F. Fazaroh, C. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 720–734.
- [153] A. Casell, *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 229–231.
- [154] L. M. Engelhardt, P. C. Healy, V. A. Patrick, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1873–1880.
- [155] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; b) M. Sierka, A. Hoge Kamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136.
- [156] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *PCCP* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, *PCCP* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [157] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 1746.
- [158] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [159] a) J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 198–208. b) B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 159–168.
- [160] S. Ulvenlund, K. Staahl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 223–230.
- [161] M. Ruck, F. Steden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1556–1562.

- [162] B. Krebs, M. Hucke, C. Brendel, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 453–454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 445–446.
- [163] a) A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 979–985; b) R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 525–527; c) J. Beck, C. J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1219–1226.
- [164] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 53–67.
- [165] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 521–528.
- [166] a) F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 507–508; b) F. Calderazzo, R. Poli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369.
- [167] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *506*, 42–58.
- [168] L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Organometallics* **2002**, *21*, 2584–2586.
- [169] L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 180–182.
- [170] M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [171] W. Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie*, Band 2: Die chemische Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, New York **1978**, 361.
- [172] D. A. Edwards, R. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2463–2468.
- [173] N. Miyoshi, H. Ishii, K. Kondo, S. Murai, N. Sonoda, *Synthesis* **1979**, 300–301.
- [174] L. M. Nguyen, M. E. Dellinger, J. T. Lee, R. A. Quinlan, A. L. Rheingold, R. D. Pike, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1331–1336.
- [175] I. G. Dance, K. J. Fisher, R. M. H. Banda, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 183–187.
- [176] H. Gilman, H. L. Yale, *Chem. Rev.* **1942**, *30*, 281–320.
- [177] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen **1997**.
- [178] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen **1997**.
- [179] G. M. Sheldrick, SHELXP 5.05, *Program for Molecular Graphics*, Göttingen **1994**.

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank an all diejenigen richten, die mich bei dieser Arbeit in fachlicher aber auch in privater Hinsicht unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Dieter Fenske danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die großzügige Unterstützung, die außerordentliche Freiheit bei der Bearbeitung des Themas und die sehr guten Arbeitsmöglichkeiten am Institut.

Dr. Andreas Eichhöfer möchte ich in vielerlei Hinsicht für die fachliche und unverzügliche Hilfe bei der Anfertigung der Doktorarbeit danken.

Bei Dr. Andreas Eichhöfer, Robert Langer und Ben Reiser bedanke ich mich ganz herzlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dem „Stift“ Matthias Fühl danke ich für die Durchführung der Arbeiten in meiner unfreiwilligen Abwesenheit.

Bei Prof. Dr. Reinhart Ahrlichs, Dr. Klaus May und Dr. Nedko Drebov für die Durchführung der quantenmechanischen Rechnungen.

Dank geht an Chefarzt Dr. Jörg Richter und seinem Team der Sportorthopädie in der Orthopädischen Klinik Markgröningen für die gelungenen Eingriffe am linken Knie, dem Trimedica Team in Karlsruhe (Alex, Eva, Irina, Nadine, Regina, Silke, Simon, Raphael) für die Unterstützung bei der erneuten Mobilisierung und Dr. Marcus Schweizer für die ärztliche Betreuung.

Bei Frau A. Baust, Herrn K. Maisch, Christine Batsch und Frau E. Schütze möchte ich mich für die stets freundliche und rasche Erledigung aller Verwaltungsangelegenheiten bedanken.

Weiterer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls der Anorganischen Chemie und Institut für Nanotechnologie INT, besonders Mark Bakes, Anette Baust, Dr. Bettina Bechlars, Dr. Walter Bensmann, Prof. Dr. Stefanie Dehnen, Christian Döring, Dr. Simon Dürr, Dr. Andreas Eichhöfer, Dr. Robert Feuerhake, Dr. Olaf Fuhr, Matthias Fühl, Dr. Ibrahim Isaak, Dr. Carsten von Hänisch, Dr. Daniel Himmel, Peter Fischer, Dr. Sven Koenig, Robert Langer, Dr. Thomas Linder, Klaus Maisch, Dr. Anthony Meredith, Dr. Christian Nitschke, Dr. Claudia Persau, Dr. Lukasz Ponikiewski, Dr. Udo Radius, Benjamin Reiser, Dr. Thomas Schaub, Dr. Paloma Sevillano, Manola Stay, Jens Treptow, Dr. Stephan Wieber, Linda Wünsche, Max Würtemberger, Thomas Zell, Dr. Jürgen Zeller und den Mitarbeiter der anderen Arbeitskreise Ivo, Felix, Ina, Istemi, Jens, Matze, „Frisur“, Frederik, Julia, Anja, Dominique, Denise, Jelena, Sebastian, Dr. M. Tier Gamer, Dr. Jens Hartig, Dr. Michael Huber und Dr. Daniel Buchold.

Weiterer Dank gebührt:

- Manola Stay und Sabine Lude für die Durchführung der Elementaranalysen
- Herrn Dr. E. Mattern und Frau H. Berberich für das Aufnehmen der NMR-Spektren
- Frau G. Kuhne und Herrn Dr. W. Bensmann für die Versorgung mit Chemikalien
- Herrn B. Schucker, F. Rieß und Team der Werkstatt
- Herrn K. Munschi für die Anfertigung der Reparatur der Glasgeräte

Dank geht an Matthäus und seiner Frau Daniela, Marius, Ellena und Kurt, Schocki, der Samstagschicht Ellena, Olga, Stenzel und Sven, sowie meinen Schulfreunden.

Für die schöne Studienzeit bedanke ich mich herzlich bei meinen alten Kommilitonen Carsten, Frank, Schaub und Stephan.

Bei Christian für die freundliche „Aufnahme“ und anschließende „Übernahme“ seines Labors, die zahlreichen Kaffeepausen, die stets lustige Gespräche und natürlich auch die Unterstützung in fachlicher und privater Hinsicht, sowie die kontroversen Diskussionen über die wichtigste Nebensache der Welt – die schönsten drei Buchstaben im deutschen Fußball lauten „SCF“. Als weiteren „Ur-Frontliner“ danke ich Betti ganz herzlich für den Rückhalt in schwierigen Zeiten, Ihrer ehrliche Seele und das Ertragen der „Männersprüche“. Danke an Ali, Badi, Ben, Betti, Christian, Döring, Elvis, Jürgen, Linda, Matthias, Max, Lindi, Robert, Robbie und Schaub für das tolle Arbeitsklima am Institut.

Für die schöne aber leider zu kurze Zeit in Karlsruhe bedanke ich mich ganz herzlich bei Carsten Reichle und Frank Schäfer. Vielen Dank für die anregenden Gespräche und Erlebnisse während unserer Studienzeit, dem „Pizza und Rotwein“ Abend, dem „Freischwimmer“ und den feuchtfröhlichen Nachtwanderungen – das Vertrauen und stetige Rückhalt. *Heimat* ist kein Gefühl, er ist ein Ort um den wir uns drehen. *Fanatisch* vor *Selbstmitleid* blicken wir nach vorn und betanken uns mit leben. *Haltet mich*, bringt mich durch die Nacht, rettet mich vor dem *Land unter* und meinem Hunger *im Bauch*.

Danke an Iris und Victor Mackiw für die leibliche Unterstützung mit Dinkel-Baguette und Salat.

Ganz besonderes möchte ich meinen Eltern Irene und Michael Sommer, meinem Bruder Karsten Sommer, seiner Frau Daniela Sommer und meiner Oma für ihre uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen bedanken.

Bei Tanja bedanke ich mich für Ihr Verständnis und Ihre Ausdauer die Sie mit mir an den Tag legt und dass Sie immer für mich da ist, ohne Vorbehalt und in allen Lebenslagen. Bei Dir fühle ich mich geborgen.

PERSÖNLICHE DATEN

Name Heino-Harald Sommer
Geburtstag 13.09.1979
Geburtsort Karlsburg (Rumänien)

HOCHSCHULAUSSCHULUNG

06/2005 bis 07/2008 **Forschungszentrum Karlsruhe**
Promotion zum Dr. rer. nat. am Institut für Nanotechnologie des Forschungs-
zentrums Karlsruhe (Prof. Dr. Dieter Fenske)
Thema: *Synthese und Strukturen chalkogenverbrückter heterometallischer*
Bismutverbindungen

08/2004 bis 02/2005 **Universität Karlsruhe**
Diplomarbeit (Prof. Dr. Dieter Fenske)
Thema: *Synthese und Strukturaufklärung neuer Thiolat- und Bromid-*
Verbindungen des Bismut

10/1999 bis 02/2005 **Universität Karlsruhe**
Studium der Chemie (Diplom)

SCHULAUSSCHULUNG

09/1996 bis 06/1999 **Integriertes Berufliches Gymnasium (Technische Gymnasium) Lahr**
Allgemeine Hochschulreife

09/1990 bis 06/1996 **Otto Hahn Realschule**
Mittlere Reife

BERUFLICHE TÄTIGKEIT

04/2005 bis 06/2008 **Universität Karlsruhe**
Betreuung und Ausbildung von Studenten im Grundpraktikum
(Quantitative Teil)

04/2005 bis 06/2008 **Universität Karlsruhe**
Ausbildung von Studenten im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums

09/2005 bis 02/2008 **Universität Karlsruhe**
Ausbildung von Laboranten

03/2005 bis 05/2005 **Universität Karlsruhe**
Wissenschaftliche Hilfskraft

AUSSERUNIVERSITÄRES ENGAGEMENT

07/06 bis 07/07 Vorstandsarbeit im Jung Chemiker Forum der GDCh Ortsverband Karlsruhe
(Mitglied seit 2005)

- 1) R. Feuerhake, B. K. H. Reiser, H. Sommer, D. Fenske
Solvothermal synthesis: Synthesis and structural elucidation of Nb-Cu-S complexes
 $[NbCu_5S_4Cl_2(dppm)_4] \cdot 5 CH_3CN$ und $(NEt_4)_2[Nb_{10}Cu_{12}Cl_4S_{30}(dpppr)_6] \cdot 6 CH_3CN$
Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 1207–1212.
- 2) R. Ahlrichs, A. Eichhöfer, D. Fenske, K. May, H. Sommer
Molecular structure and theoretical investigations of $(PPh_4)_2[Bi_{10}Cu_{10}(SPh)_{24}]$
Angew. Chem. **2007**, 119, 8402–8405.
Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 46, 8254–8257.
- 3) H. Sommer, A. Eichhöfer, D. Fenske
Synthesis and crystal structures of bismuth chalcogenolates $Bi(SC_6H_5)_3$, $Bi(SeC_6H_5)_3$ and $Bi(4-S-CH_3C_6H_4)_3$
Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, 634, 436–440.
- 4) H. Sommer, N. Drebov, A. Eichhöfer, D. Fenske, R. Ahlrichs
Preparation, geometric and electronic structures of $[Bi_2Cu_4(SPh)_8(PPh_3)_4]$ with a Bi_2 dumbbell, $[Bi_4Ag_3(SePh)_6Cl_3(PPh_3)_3]_2$ and $[Bi_4Ag_3(SePh)_6X_3(PPh^iPr_2)_3]_2$ ($X = Cl, Br$) with a Bi_4 unit
Eur. J. Inorg. Chem. **2008**, 32, 5138–5145.
- 5) H. Sommer, A. Eichhöfer, D. Fenske
Molecular structure of $[BiAg_3Br_6(PPh_3)_6]$ and $[Bi_3Ag_6(SPh)_{12}Cl_3(PPh^iPr_2)_3]$ (eingereicht)
- 6) H. Sommer, A. Eichhöfer, D. Fenske
Synthesis and molecular structures of $[Bi_2M_2(EPh)_6X_2(PPh_3)_4]$ ($M = Cu, Ag$; $E = S, Se$; $X = Cl, Br$) (in Vorbereitung)

