$\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$
- Ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit
negativer Überschußladung und kanalartigen
Hohlräumen

Roberto Köferstein, Christian Robl

► **To cite this version:**

Roberto Köferstein, Christian Robl. $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ - Ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit negativer Überschußladung und kanalartigen Hohlräumen. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2003, 629, pp.1374-1378. 10.1002/zaac.200300077 . hal-02004586

HAL Id: hal-02004586

<https://hal.science/hal-02004586>

Submitted on 1 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Cu₂[Cu(H₂O)₄][(CH₂)₄(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄]₂·4H₂O — A Three-Dimensional Coordination Polymer with Negative Excess Charge and Channel-like Voids

R. Köferstein, C. Robl

Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 1374–1378.

DOI: 10.1002/zaac.200300077

Abstract

Triclinic single crystals of Cu₂[Cu(H₂O)₄][(CH₂)₄(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄]₂·4H₂O have been prepared in aqueous solution at 55 °C. Space group P1[−] (no. 2), *a* = 799.73(7), *b* = 977.43(8), *c* = 1086.27(9) pm, *α* = 87.194(7), *β* = 84.679(7), *γ* = 74.744(6)°, *V* = 0.81540(12) nm³, *Z* = 1. There are two unique Cu²⁺ with CN 4+1 (Cu(1)) and CN 4+2 (Cu(2)), respectively. The Cu-O distances range from 197.4(2) to 214.9(2) pm (Cu(1)) and 191.6(2) to 240.1(4) pm (Cu(2)). There is a short Cu(1)-Cu(1) contact of 267.02(6) pm. A three-dimensional coordination polymer with negative excess charge and channel-like voids extending parallel to [−110] is made up by Cu²⁺ and [C₆H₂(COO)₄]^{4−}. These voids accommodate [(CH₂)₄(NH₃)₂]²⁺ and water molecules, which are not coordinated to Cu²⁺. Thermoanalytical measurements in air indicated a step-wise loss of water of crystallization commencing at 63 °C, which is finished at approx. 250 °C followed by an exothermic decomposition yielding CuO. The Cu(1) pairs show anti-ferromagnetic coupling.

$\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit negativer Überschußladung und kanalartigen Hohlräumen

Roberto Köferstein und Christian Robl*

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Professor Heinrich Nöth zum 75. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Triklone Einkristalle von $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in wässriger Lösung bei 55 °C erhalten. Raumgruppe $\bar{P}-1$ $a=799.73(7)$, $b=977.43(8)$, $c=1086.27(9)$ pm, $\alpha=87.194(7)^\circ$, $\beta=84.679(7)^\circ$, $\gamma=74.744(6)^\circ$, $V=0.81540(12)$ nm³, $Z=1$. Es liegen zwei kristallographisch unabhängige Cu^{2+} -Ionen mit Koordinationszahl 411 (Cu(1)) bzw. 412 (Cu(2)) vor. Die Cu-O Bindungslängen betragen 197.4(2) bis 214.9(2) pm (Cu(1)) und 191.6(2) bis 240.1(4) pm (Cu(2)). Zwischen je zwei Cu(1) kommt es zu einem kurzen Ab-

stand von 267.02(6) pm. Cu^{2+} und $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ bauen ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit negativer Überschußladung und kanalartigen Hohlräumen auf, die sich parallel $[-110]$ erstrecken. Diese Hohlräume enthalten $[(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Ionen und Wassermoleküle, die nicht an Cu^{2+} gebunden sind. Die thermoanalytische Untersuchung an Luft ergab, daß die Kristallwasserabgabe zwischen 63 und etwa 250 °C schrittweise erfolgte, worauf sich eine exotherme Zersetzung zu CuO anschloß. Die Cu(1)-Paare zeigen antiferromagnetische Kopplung.

$\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ A Three-Dimensional Coordination Polymer with Negativ Excess Charge and Channel-like Voids

Abstract. Triclinic single crystals of $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ have been prepared in aqueous solution at 55°C. Space group $\bar{P}-1$ (no. 2), $a=799.73(7)$, $b=977.43(8)$, $c=1086.27(9)$ pm, $\alpha=87.194(7)^\circ$, $\beta=84.679(7)^\circ$, $\gamma=74.744(6)^\circ$, $V=0.81540(12)$ nm³, $Z=1$. There are two unique Cu^{2+} with CN 411 (Cu(1)) and CN 412 (Cu(2)), respectively. The Cu-O distances range from 197.4(2) to 214.9(2) pm (Cu(1)) and 191.6(2) to 240.1(4) pm (Cu(2)). There is a short Cu(1)2Cu(1) contact of 267.02(6) pm. A three-dimensional coordination polymer with negative excess charge and channel-like voids extending parallel to

$[-110]$ is made up by Cu^{2+} and $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$. These voids accommodate $[(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ and water molecules, which are not coordinated to Cu^{2+} . Thermoanalytical measurements in air indicated a step-wise loss of water of crystallization commencing at 63 °C, which is finished at approx. 250 °C followed by an exothermic decomposition yielding CuO. The Cu(1) pairs show antiferromagnetic coupling.

Keywords: Coordination Polymer, Copper, Pyromellitate antiferromagnetic coupling

Einleitung

Polymere Koordinationsverbindungen erwecken gegenwärtig großes Interesse [1-6]. Als Bausteine zum Aufbau derartiger Verbindungen eignen sich besonders Anionen mit mehreren Koordinationsstellen, die an ein starres Gerüst gebunden sind. In Verbindung mit geeigneten Kationen ist mit der Ausbildung ein-, zwei- und dreidimensional unendlicher Verbände zu rechnen. Bereits seit längerer Zeit [7-16] benutzen wir in diesem Zusammenhang u.a. Anionen von Benzolcarbonsäuren zur Herstellung von Koordinationspolymeren. Beispielsweise ist Tricobalt(II)-mellitat-Octadeca-hydrat durch kettenförmige Verbände charakterisiert [10],

Zinkpyromellitat-Heptahydrat hat Schichtstruktur [7]. Als besonders reizvoll erscheinen Koordinationspolymere, die ähnlich wie die bekannten Zeolithe und Molekularsiebe durch Hohlräume zur Aufnahme von Gastkomponenten ausgezeichnet sind. In $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ liegt ein dreidimensionales Gerüst aus Zn^{2+} und Pyromellittatetraanionen vor, das von kanalartigen Hohlräumen durchzogen ist, in denen Wassercluster beherbergt sind, deren wesentliches Bauelement ein zentrosymmetrischer Ring aus acht Wassermolekülen ist [12].

Die Ausbildung sich selbst durchdringender Strukturen wie z.B. im Falle der reinen Trimesinsäure [17] ist zu vermeiden. Zu diesem Zweck und zur Steuerung der Struktureigenschaften ist die Verwendung von Templatmolekülen wie niedermolekulare Amine geeignet.

Ergebnisse und Diskussion

In der Struktur der aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und Natriumpyromellitat in Anwesenheit von 1,4-Diaminobutan zugängli-

* Prof. Dr. Christian Robl Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
August-Bebel-Str. 6-8
D-07743 Jena
Fax 1149 (0)3641 948152
e-mail crr@uni-jena.de

Tabelle 1 Interatomare Abstände (in pm)

Cu(1)-O(1)	198.2(2)	Cu(2)-O(3)	191.6(2) (2x)
Cu(1)-O(2)	197.6(2)	Cu(2)-O(w1)	199.0(2) (2x)
Cu(1)-O(5)	197.4(2)	Cu(2)-O(w2)	240.1(4) (2x)
Cu(1)-O(6)	197.5(2)	Cu(1)-O(8)	214.9(2)
Anion I			
C(3)-C(4)	140.1(4)	C(3)-C(5)	138.5(4)
C(4)-C(5)	139.7(4)	C(4)-C(7)	150.7(4)
C(6)-O(2)	126.5(3)	C(7)-O(3)	126.2(4)
Anion II			
C(8)-C(9)	140.3(4)	C(8)-C(10)	139.3(4)
C(9)-C(10)	139.1(4)	C(9)-C(12)	151.4(3)
C(11)-O(6)	126.6(3)	C(12)-O(7)	124.0(3)
		C(8)-C(11)	150.8(3)
		C(11)-O(5)	125.3(3)
		C(12)-O(8)	126.5(3)

Abb. 1 Die Koordinationsphäre der Cu^{2+} -Kationen. Cu(2) besetzt ein kristallographisches Symmetriezentrum.

chen Verbindung $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liegen zwei kristallographisch unabhängige Cu^{2+} -Ionen vor. Cu(1) besetzt die allgemeine Lage der Raumgruppe P-1, Cu(2) liegt auf einem Inversionszentrum (Wyckoff-Position 1h). Cu(1) ist quadratisch pyramidal von fünf Carboxylatsauerstoffatomen (O(1), O(2), O(5), O(6) und O(8)) koordiniert. Die Cu2O-Bindungslängen der äquatorialen Positionen erstrecken sich auf das enge Intervall zwischen 197.4(2) und 198.2(2) pm (Tab. 1, Abb. 1), die axiale Cu-O-Bindung ist deutlich länger (Cu(1)-O(8) 214.9(2) pm). Cu(2) hat die Koordinationszahl 412. Die kürzeren Cu(2)-O-Bindungslängen treten mit O(3) (191.6(2) pm) aus dem Pyromellitanion und einem Wassermolekül (O(w1), 199.0(2) pm) auf. Der längere Cu(2)-H₂O-Abstand mißt 240.1(4) pm (Tab. 1, Abb. 1). Mit der Methode von Trömel [18, 19] errechnet sich die Bindungsordnung für Cu(1) zu 1.996, für Cu(2) zu 2.151.

Durch Carboxylatgruppen (Abb. 2) werden zwei durch ein kristallographisches Symmetriezentrum miteinander in Beziehung stehende Cu(1)-Ionen zu Paaren mit einem Cu(1)-Cu(1)-Abstand von 267.02(6) pm verbunden. Ähnliche Verhältnisse wurden in Kupfersuccinat [20] mit einem Cu-Cu-Abstand von 261.0(1) pm festgestellt. In metallischem Kupfer beträgt der kürzeste Abstand zwischen Kupferatomen 255.64 pm.

Abb. 2 Cu(1)-Kationen sind durch Carboxylatgruppen miteinander zu Paaren mit kurzem Cu-Cu-Abstand verbunden.

Es liegen ebenfalls zwei kristallographisch unabhängige Pyromellitanionen vor, die Symmetriezentren besetzen. Die Kohlenstoffgerüste der Pyromellitanionen weichen nur wenig von den berechneten Ausgleichsebenen ab (max. 7 pm). Die Carboxylatgruppen sind bei beiden Anionen in unterschiedlichem Maße gegen diese Ebenen verdreht (Anion I: 87.9 und 13.3°, Anion II: 75.7 und 22.6°). Die nicht an Cu^{2+} gebundenen Carboxylatsauerstoffatome sind in beiden Anionen an den kürzesten C-O-Bindungslängen beteiligt (C(7)-O(4) 124.0(4) pm, C(12)-O(7) 124.0(3) pm, Tab. 1).

Aus der Verknüpfung der Anionen II mit Cu(1) resultiert der in Abbildung 3 wiedergegebene parallel zu (001) orientierte zwei-dimensional unendliche Verband. Diese Schichten stehen in [001]-Richtung durch Anionen I, die ebenfalls mit Cu(1) verbunden sind, in Kontakt. Das somit aus Cu(1) und Pyromellitanionen aufgebaute dreidimensionale Koordinationspolymer beinhaltet Cu(2)-Kationen, die zum Ausgleich der negativen Überschuladung des Gerüsts beitragen (Abb. 4). Zum vollständigen Ausgleich der negativen Überschuladung des dreidimensionalen Gerüsts dienen 1,4-Butyldiammoniumkationen, die in kanalartigen Hohlräumen des Gerüsts untergebracht sind. Als weitere Gäste in den Hohlräumen treten Wassermoleküle, die nicht an Cu^{2+} gebunden sind auf (O(w3) und O(w4)). Die 1,4-Butyldiammoniumkationen besetzen kristallographische Symmetriezentren. Die Nichtwasserstoffatome dieser Kationen weichen nur wenig von einer berechneten gemeinsamen Ebene ab (max. 7 pm).

Ohne die 1,4-Butylammoniumkationen und die Wassermoleküle O(w3) und O(w4) lassen sich in verschiedenen Richtungen kanalartige Hohlräume im $\{\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2\}_n^{2n-}$ -Gerüst erkennen. In [001]-Richtung (Abb. 5) verlaufen zwei Kanäle, die mit 1,4-Butyldiammoniumkationen (Kanal A) bzw. mit den nicht an Cu^{2+} gebundenen Wassermolekülen (Kanal B) besetzt sind. Unter Berücksichtigung des Raumbedarfs des Gerüsts lassen sich die lichten Weiten zu 440 pm x 500 pm (A) und 400 pm x 670 pm (B)

Abb. 3 Zweidimensional unendlicher Verband parallel zu (001) aus Cu(1) und Pyromellitanionen(II).

Abb. 4 Weitere Pyromellitanationen (Anion I) verbrücken die zweidimensionalen Verbände (vgl. Abb. 3) zu einem dreidimensionalen Koordinationspolymer mit Hohlräumen und negativer Überschubladung, die zum Teil durch Cu²¹-Kationen (Cu(2)) kompensiert wird. (Blick aus [010]).

abschätzen. Abbildung 6 zeigt einen Blick aus [-110] mit näherungsweise rechteckigen Kanälen mit 370 pm x 810 pm Querschnitt.

Abb. 7 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften. Die Molsuszeptibilität ist bezogen auf die Formel $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

serstoffbrückenbindungen als Protonendonatoren ausschließlich zu Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen auf, die in drei Fällen mit Cu(1) verbunden sind (Tab. 2). H(1) bildet eine gegabelte H-Brücke aus. Der kürzeste N $\cdots$ O-Abstand tritt mit O(7) auf (280,5 pm), das nicht an Cu $^{2+}$ koordiniert ist. Bei den H-Brücken, in denen Wasser-moleküle als Protonendonatoren wirken, sind als Protonen-akzeptoren mit Ausnahme von O(8) nur Wassermoleküle oder Carboxylatsauerstoffatome vertreten, die nicht an Cu $^{2+}$ gebunden sind.

Experimentelles

Grüne, quaderförmige Einkristalle von $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Kristallisation in wässriger Lösung bei 55 °C erhalten. Dazu wurden zu 5 ml einer 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung 5 ml einer 0,2 M 1,4-Diaminobutanlösung und 5 ml einer 0,05 M Natriumpyromellitatlösung gegeben. Ein auftretender Niederschlag wurde durch eine geringe Zugabe von 2 M HNO_3 gelöst, anschließend wurde 0,2 g Harnstoff zugesetzt. Nach etwa zwei Tagen schieden sich Einkristalle von $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ab. Im IR-Spektrum treten als auffällige Banden die durch die Streckschwingungen der Carboxylatgruppe verursachten Absorptionen bei 1568 und 1374 cm^{-1} sowie bei 1139 und 930 cm^{-1} die Absorptionsbanden der C-H-Deformationsschwingung des Pyromellitanions auf.

Tabelle 3 Kristallographische Daten für

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Cu}_3\text{O}_{24}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten	a = 799,73(7) pm b = 977,43(8) pm c = 1086,27(9) pm $\alpha = 87,194(7)^\circ$ $\beta = 84,679(7)^\circ$ $\gamma = 74,744(6)^\circ$
Elementarzellvolumen	0,81540(12) nm^3
Formeleinheiten in der EZ	Z = 1
Molmasse	925,16 g/mol
berechnete Dichte	1,884 Mg/m^3
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	MoK α
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient	2,043 mm^{-1}
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0,667/0,838
Meßtemperatur	293 K
Meßmodus	ω -scan
Kristallabmessungen	0,16 mm x 0,10 mm x 0,26 mm
Θ -Bereich	2,16 2 26,00°
F(000)	471
Oktanten	Halbkugel
gemessene Reflexe	3929
davon symmetrieunabhängig	3202
R_{int}	0,0208
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-LS mit $ F ^2$
verfeinerte Parameter	298
Residualwerte (alle Daten)	R_1 0,0359 wR_2 0,0686
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese	1434/2742 e/ nm^3
Programm	SHELXTL [21]

Die simultanthermoanalytische Untersuchung an Luft in einer Netzsch STA 429-Apparatur zeigte, daß die Abgabe von Wasser bei 63 °C beginnt und bis etwa 250 °C zu einem Gewichtsverlust von 14,1 % (theor. 15,6 %) führt, worauf sich unmittelbar eine weitere Zersetzung unter exothermer Bildung von CuO bei 412 °C anschloß.

Die *magnetischen Eigenschaften* der Verbindung wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, MPMS2) im Bereich zwischen 5 und 295 K untersucht. Unterhalb 65 K kann der Verlauf der Suszeptibilität durch ein Curie-Weiss-Gesetz ($\Theta = 20,73$ K) beschrieben werden, was durch eine anti-ferromagnetische Kopplung der Cu(1)-Kationen, die paarweise über ein kristallographisches Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen und eng benachbart sind (267,02(6) pm) sowie dem erwarteten paramagnetischen Verhalten der Cu(2)-Kationen erklärt werden kann (Abb. 7). Bis 295 K konnte keine vollständige Aufhebung der anti-ferromagnetischen Kopplung innerhalb der Cu(1)-Paare beobachtet werden.

Röntgenbeugungsintensitäten wurden bei Zimmertemperatur mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung bis zu einem maximalen Beugungswinkel von 26° in ω -Abtastung gemessen. Absorptionseffekte wurden numerisch korrigiert. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden. H-Atompositionen wurden Differenz-Fourierkarten entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern in die abschließenden Verfeinerungszyklen aufgenommen.

Kristallographische Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, weitere Daten zur Röntgenstrukturbestimmung wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 206172 hinterlegt und können von dort unter der folgenden Adresse abgerufen werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK, Fax 1(1223)336-033, e-mail fileserv@ccdc.cam.ac.uk.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und Herrn *Dipl.-Chem. Guido Leibel* für die Ausführung der magnetischen Messungen.

Literatur

- [1] P. J. Hargman, D. Hargman, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2638.
- [2] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460.
- [3] Q. Gao, N. Guillou, M. Nogues, A. K. Cheetham, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2937.
- [4] T. J. Barton, L.M. Bull. W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633.
- [5] C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1546.
- [6] D. Poletti, L. Karanovic, *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 1716.
- [7] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 79.
- [8] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 57.
- [9] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 144.
- [10] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1188.
- [11] C. Robl, S. Hentschel, *Mat. Res. Bull.* **1991**, *26*, 1355.
- [12] C. Robl, *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 99.
- [13] S. Hentschel, *Dissertation*, Univ. München **1993**.
- [14] M. Arnold, *Dissertation*, Univ. Jena **1998**.
- [15] R. Köferstein, *Dissertation*, Univ. Jena **2003**.
- [16] C. Robl, in: *Chemistry at the Beginning of the Third Millennium*, L. Fabrizzi, A. Poggi (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 2000, S. 279.
- [17] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 5.
- [18] M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1983**, *B39*, 664.
- [19] M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1984**, *B40*, 338.
- [20] B. H. O'Connor, E. N. Malsen, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 824.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994.