

CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 7.41$  (s, 2H; CH<sub>2</sub>), 8.41 (m, 2H), 8.97 (m, 4H), 9.35 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 77.65$  (CH<sub>2</sub>), 120.72 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = 320 Hz; CF<sub>3</sub>), 125.28, 131.35, 142.95, 144.21, 150.34.

5: Eine Suspension von 0.097 g (0.39 mmol) **4**-Br in 3 mL THF wurde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit 0.065 g (0.58 mmol) KOtBu versetzt. Nach 30 min filtrierte man bei  $-60^{\circ}\text{C}$  die anorganischen Bestandteile (KBr, überschüssiges KOtBu) über Celite ab. Das orangefarbene Filtrat ließ sich NMR-spektroskopisch vermessen. <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, THF,  $-30^{\circ}\text{C}$ , [D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 114.12$ , 117.44, 117.64, 121.83, 128.72, 196.41.

Eingegangen am 4. August 1997 [Z10771]

**Stichwörter:** Carbene • Diazoverbindungen • Hybridisierung • Imidazolylidene

- [1] a) W. A. E. McBryde, *A Critical Review of Equilibrium Data for Proton and Metal Complexes of 1,10-Phenanthroline, 2,2'-Bipyridin and Related Compounds*, IUPAC Chem. Data Ser., No. 17, Pergamon, Oxford, 1978; b) E. D. McKenzie, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, 187.
- [2] D. Kummer, K.-E. Gaißer, T. Seshadri, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1950.
- [3] R. Weiss, J. Seubert, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2038; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1952.
- [4] Über eine analoge Fragmentierung eines Triphenylphosphonio-substituierten Diazoesigesters berichteten bereits M. Regitz, A. E. M. Tawfik, H. Heydt, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1865.
- [5] a) R. Weiss, M. Handke, S. Reichel, F. Hampel, noch unveröffentlicht; b) siehe auch: R. Weiss, R. Roth, *Synthesis* **1987**, 870.
- [6] Dieses Salz war in geringer Ausbeute (25%) bereits auf einem alternativen Weg synthetisiert worden: I. C. Calder, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **1965**, 18, 1819.
- [7] Kristallstrukturdaten von **4**-Br·H<sub>2</sub>O: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O,  $M_r = 267.13$ , triklin, Raumgruppe P1, Zellparameter:  $a = 7.288(2)$ ,  $b = 9.721(2)$ ,  $c = 9.758(2)$  Å,  $\alpha = 119.80(3)$ ,  $\beta = 90.97(3)$ ,  $\gamma = 110.52(3)$ °,  $Z = 2$ ,  $V = 546.1$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.625$  g cm<sup>-3</sup>; rote Nadeln der Größe 0.30 × 0.30 × 0.20 mm<sup>3</sup>. Datensammlung auf einem Nonius-Mach3-Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter (Graphit) Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) bei einer Temperatur von 293(2) K und einem Scan-Bereich von  $2.47^{\circ} < \theta < 26.28^{\circ}$ . Absorptionskorrektur durch  $\psi$ -Scans. Von 2390 gesammelten Reflexen waren 2205 unabhängig sowie 1605 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86) gelöst. 136 Parameter wurden mit allen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL93 (G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993) gegen  $F^2$  verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen mit Hilfe eines Reitermodells fixiert.  $R$ -Werte der Verfeinerung:  $R1 = 0.0363$  für  $I > 2\sigma(I)$  und  $wR2 = 0.1026$  für alle Daten, min./max. Restelektronendichte 0.377/ -0.536 e Å<sup>-3</sup>.<sup>[15]</sup>
- [8] N. Müller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 768.
- [9] J. P. Forster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211.
- [10] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
- [11] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.
- [12]  $\delta^{(13)\text{C}}$  in Arduengo-Carbenen: 210–220, in entsprechenden Dimeren (Tetraazafulvalenen): 127; T. A. Taton, P. Chen; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1011.
- [13] S. Reichel, geplante Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, voraussichtlich 1998.
- [14] Kristallstrukturdaten von **6**: C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Se,  $M_r = 247.15$ , triklin, Raumgruppe P1,  $a = 7.163(2)$ ,  $b = 9.054(2)$ ,  $c = 9.070(2)$  Å,  $\alpha = 93.46(3)$ ,  $\beta = 112.74(3)$ ,  $\gamma = 112.69(3)$ °,  $Z = 2$ ,  $V = 485.1$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.692$  g cm<sup>-3</sup>; gelbe Platten der Größe 0.25 × 0.10 × 0.10 mm<sup>3</sup>. Die Datensammlung erfolgte auf einem Nonius-Mach3-Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter (Graphit) Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) bei einer Temperatur von 293(2) K und einem Scan-Bereich von  $3.09^{\circ} < \theta < 26.29^{\circ}$ . Absorptionskorrektur durch  $\psi$ -Scans. Von 2105 gesammelten Reflexen waren 1975 unabhängig sowie 1198 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86) gelöst. 127 Parameter wurden mit allen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL93 (G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993) gegen  $F^2$  verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten

Positionen mit Hilfe eines Reitermodells fixiert.  $R$ -Werte der Verfeinerung:  $R1 = 0.0376$  für  $I > 2\sigma(I)$  und  $wR2 = 0.1110$  für alle Daten, max./min. Restelektronendichte: 0.318/ -0.392 e Å<sup>-3</sup>.<sup>[15]</sup>

[15] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100542“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[16] N,N'-Dimethylselenoharnstoff: C-Se 1.866, C(Se)-N 1.32 Å: H. M. K. K. Pathirana, T. J. Weiss, J. H. Reibeneis, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 697.

[17] Mit ab-initio-Methoden berechnete Länge der [0]-Brücke zwischen den Sechsringen als Indikator: **3**: 1.461, **4**: 1.379, **5**: 1.353 Å.

[18] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 907.

[19] Über Verbindungen dieses Typs werden wir gesondert berichten.

## Synthese und Struktur von RbCuSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, einer Verbindung mit dreidimensionalem Gerüst und nanometergroßen Poren\*\*

Jason A. Hanko und Mercouri G. Kanatzidis\*

Verbindungen mit offenen Gerüststrukturen, die auf anderen Chalkogenen als Sauerstoff basieren, werden synthetisiert, um Zeolithanaloga mit Halbleitereigenschaften zu erzeugen.<sup>[1]</sup> Über die gezielte Herstellung derartiger Verbindungen auf Germanium- und Zinnsulfidbasis wurde bereits 1989 berichtet.<sup>[2]</sup> Danach verstärkten sich die Forschungsaktivitäten schnell, und Verbindungen wie [Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>,<sup>[3]</sup> [Me<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>MGe<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (M=Mn,<sup>[4, 5]</sup> Fe,<sup>[5, 6]</sup> Co,<sup>[5]</sup> Zn<sup>[5]</sup>) sowie [Me<sub>4</sub>N]<sub>6</sub>(Cu<sub>0.44</sub>Ge<sub>0.56</sub>S<sub>0.73</sub>)Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> wurden synthetisiert.<sup>[7]</sup> Üblicherweise werden derartige Verbindungen hydrothermal hergestellt, wobei die gewünschten Strukturen häufig durch Selbstorganisation geeigneter Molekülbausteine in Gegenwart von organischen Templationen erhalten werden. Unter Verwendung dieser Methode konnten wir zeigen, daß [EQ<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-Einheiten (E=As, Sb; Q=S, Se) vielseitige Bausteine sind, aus denen sich interessante Verbindungen wie KBi<sub>3</sub>S<sub>5</sub>,<sup>[8]</sup> (Ph<sub>4</sub>P)InSe<sub>12</sub>,<sup>[9]</sup> (Me<sub>4</sub>N)HgAs<sub>3</sub>S<sub>6</sub>,<sup>[10]</sup> (Me<sub>4</sub>N)-RbBiAs<sub>6</sub>S<sub>12</sub>,<sup>[11]</sup> und [Co(en)<sub>3</sub>]CoSb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> herstellen lassen.<sup>[12]</sup> Übergangsmetallzentren sind zur Bildung ausgedehnter vernetzter Strukturen nicht in allen Fällen nötig. Einige dieser Germanium-,<sup>[13]</sup> Zinn-<sup>[14–22]</sup> und Antimonsulfidgerüste<sup>[23, 24]</sup> lassen sich auch durch Kondensieren molekularer Baueinheiten erhalten. Hier berichten wir über die neuartige, dreidimensional vernetzte Verbindung RbCuSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O **1**, die durch Erhitzen von CuCl mit Rb<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub><sup>[25]</sup> und Ph<sub>4</sub>PBr in

[\*] Prof. M. G. Kanatzidis, J. A. Hanko  
Department of Chemistry and  
Center of Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)  
E-mail: kanatzidis@argus.cem.msu.edu

[\*\*] Wir danken dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, und der National Science Foundation für die Unterstützung. M. G. K. ist Camille and Henry Dreyfus Teacher Scholar (1993–98). Für diese Arbeit wurden die SEM-Geräte am Center for Electron Optics der Michigan State University genutzt.

$\text{H}_2\text{O}$  bei 130 °C hergestellt wurde. Die nadelförmigen schwarzen Kristalle sind in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Das dreidimensionale Gerüst von **1**<sup>[26]</sup> besteht aus tetraedrisch koordinierten Cu-Zentren, die sowohl mit pyramidalen  $\text{SbSe}_3^-$  als auch mit quadratisch-pyramidalen  $\text{SbSe}_5^-$  Einheiten verknüpft sind. Neuartig sind die großen Kanäle, die entlang der [010]-Richtung verlaufen (Abb. 1). Sie weisen

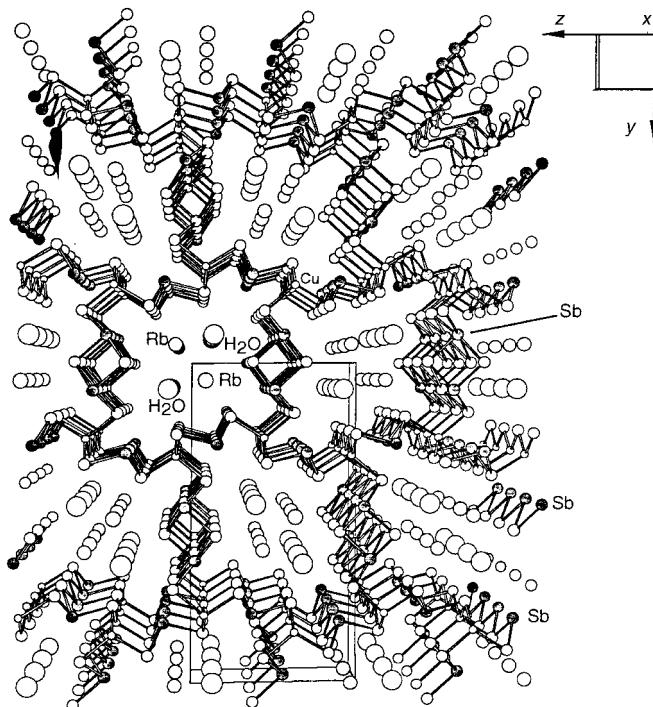


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Struktur von **1** im Kristall entlang der *b*-Achse, die die von den Rubidiumzentren und den Wassermolekülen besetzten Kanäle zeigt.

einen unregelmäßigen Querschnitt mit Abmessungen von 11.29 Å × 10.52 Å × 8.16 Å auf (Abb. 2). Weiterhin sind die beiden unterschiedlichen Arten von  $[\text{SbSe}_2]_n^{n-}$ -Ketten einzigartig, die parallel zu den Kanälen verlaufen. Die eine ist eine  $[\text{SbSe}_2]_n^{n-}$ -Einfachkette aus eckenverknüpften Pyramiden, deren terminale Se-Zentren sich alle auf derselben Seite befinden. Die Sb-Se-Bindungslängen liegen zwischen 2.556(4) Å und 2.726(3) Å (Mittelwert: 2.66(5) Å), und die Se-Sb-Se-Winkel weisen Werte von 95.5(1)° bis 99.1(1)° auf. Die andere Kette enthält miteinander verbundene Doppelketten des Typs  $\{[\text{SbSe}_2]_n^{n-}\}_2^{2n-}$ , die Sb-Se-Bindungslängen zwischen 2.585(4) Å und 2.972(3) Å (Mittelwert: 2.83(8) Å) sowie Se-Sb-Se-Winkel von 84.8(1)° bis 173.9(1)° aufweisen. Solche Doppelketten sind auch in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  vorhanden.<sup>[27]</sup> In Abbildung 2 sind die beiden unterschiedlichen  $[\text{SbSe}_2]_n^{n-}$ -Ketten einzeln gezeigt. Die  $[\text{SbSe}_2]_n^{n-}$ -Einfachketten sind mit den Cu-Zentren verknüpft, so daß sich gewellte  $\text{CuSbSe}_2$ -Schichten bilden, die aus abwechselnden Reihen von tetraedrisch koordinierten Cu- und pyramidal koordinierten Sb-Einheiten bestehen. Diese Schichten werden durch die  $\{[\text{SbSe}_2]_n^{n-}\}_2^{2n-}$ -Doppelketten verknüpft, welche so die tetraedrische Koordinationssphäre der Cu-Zentren vervollständigen und das dreidimensionale Gerüst aufbauen. Die Cu-Zentren sind leicht verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Cu-Se-Bindungen sind zwischen 2.480(5) Å und 2.499(6) Å lang, und die Se-Cu-Se-Winkel betragen zwischen 108.4(1) und 110.6(1)°.

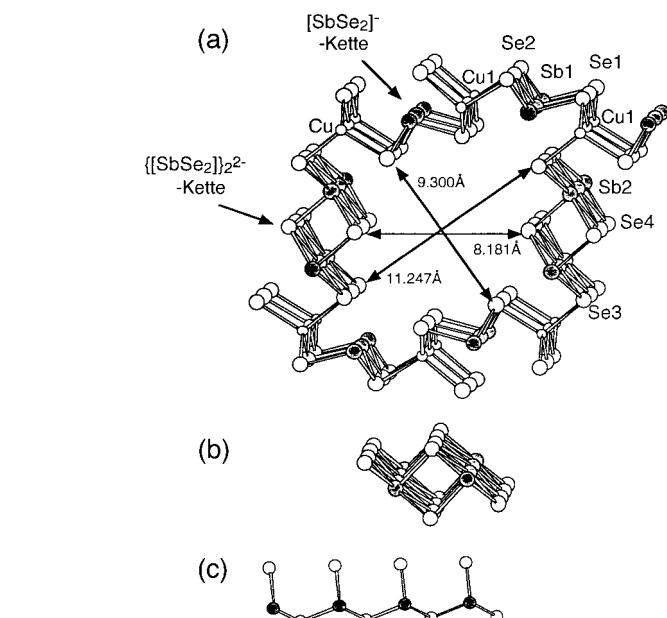


Abb. 2. Ausschnitte der Kristallstruktur von **1**. a) Kanalabmessungen sowie Ketten- und Atombezeichnungen mit ausgewählten Abständen [Å] und -winkeln [°]: Cu(1)-Se(1) 2.489(3), Cu(1)-Se(1') 2.489(3), Cu(1)-Se(2) 2.499(6), Cu(1)-Se(4) 2.480(5), Sb(1)-Se(1) 2.556(4), Sb(1)-Se(2) 2.726(3), Sb(1)-Se(2') 2.726(3), Sb(2)-Se(3) 2.585(4), Sb(2)-Se(3') 2.972(3), Sb(2)-Se(3'') 2.972(3), Sb(2)-Se(4) 2.823(3), Sb(2)-Se(4') 2.823(3), Se(2)-Sb(1)-Se(1) 99.1(1), Se(2')-Sb(1)-Se(1') 99.1(1), Se(2)-Sb(1)-Se(2') 95.5(1), Se(3)-Sb(2)-Se(4) 89.7(1), Se(3)-Sb(2)-Se(3') 84.8(1), Se(4)-Sb(2)-Se(4') 91.2(1), Se(4)-Sb(2)-Se(4') 88.5(1), Se(3)-Sb(2)-Se(4) 91.3(1), Se(3)-Sb(2)-Se(4) 173.9(1), Se(4)-Cu(1)-Se(1) 110.6(1), Se(1)-Cu(1)-Se(1') 108.4(1), Se(2)-Cu(1)-Se(4) 108.4(1), Se(2)-Cu(1)-Se(1) 109.4(1) [das Rubidiumzentrum und das Wassermolekül wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen]. b) Ansicht der  $[\text{SbSe}_2]_2^{2n-}$ -Doppelkette. c) Ansicht der  $[\text{SbSe}_2]_n^{n-}$ -Einfachkette.

Thermogravimetrie (TG)-Untersuchungen zufolge nimmt die Masse der Verbindung signifikant in zwei Stufen ab (Abb. 3). Ein einstufiger Masseverlust von 2.65 % bei 200 °C

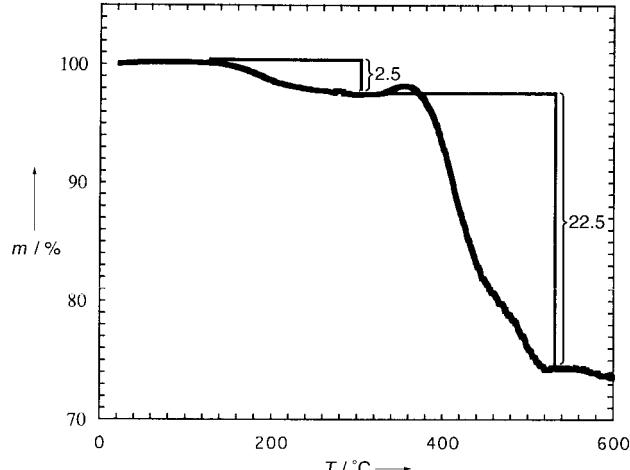


Abb. 3. TG-Analyse von **1** im Temperaturintervall 25–600 °C.

entspricht dem Austritt eines Wassermoleküls (berechnet: 2.47%). Diesem folgt ein weiterer einstufiger Masseverlust mit einer Schulter von 22.48 % bei 380 °C; dies entspricht dem Verlust von 2 Se-Zentren (berechnet: 22.33%). Das bei Raumtemperatur aufgenommene Röntgenpulverdiagramm des auf 600 °C erhitzen Pulvers wies auf das Vorliegen einer kristallinen Verbindung, nicht aber auf Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> oder eine andere bekannte Cu-Se- oder Cu-Sb-Se-Phase hin. Die thermische Stabilität des nach Abgabe des Wassermoleküls erhaltenen Materials wurde untersucht, indem die TG-Analyse bei 300 °C unterbrochen und die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das Röntgenpulverdiagramm dieses Rückstands stimmte nicht mit dem von **1** überein. Demnach führt die Abgabe des Wassermoleküls zur Destabilisierung des Gerüsts. Die Verbindung **1** weist topotaktische Ionenaustauscheigenschaften auf. Dies ist ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Qualität des Gerüsts als Wirt. Der einfachen Ersetzbarkeit der Rb<sup>+</sup>-Ionen zufolge sind die Alkalimetallionen und die Wassermoleküle in den Kanälen des Gerüsts gut beweglich. Unter Nutzung einer von uns entwickelten milden, mit dem Feststoff durchführbaren Austauschmethode,<sup>[28]</sup> konnten die Rb<sup>+</sup>-Ionen leicht gegen andere kleine Kationen wie Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ausgetauscht werden, die in Form ihrer Iodide verwendet wurden. Der Austauschgrad wurde mit energiedispersiver Spektroskopie (EDS) bestimmt. Die erhaltenen Materialien wiesen nach Reaktionen mit Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen folgende Zusammensetzungen auf: Rb<sub>0.2</sub>Li<sub>0.8</sub>CuSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, Rb<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>CuSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> bzw. Rb<sub>0.4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>CuSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Eine vollständige Untersuchung der Eigenschaften des Gerüsts von **1** ist im Gang.

Das optische Spektrum von **1** zeigt eine scharf definierte Bandlücke von 1.32 eV, ein typischer Wert für einen Halbleiter. Im fernen Infrarot enthält das Spektrum von **1** eine breite Bande bei 211 cm<sup>-1</sup>, die den Cu-Se-Streckschwingungen in den  $\infty$ [SbSe<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>+</sup>-Ketten zugeordnet werden kann. Das Raman-Spektrum von **1** weist eine starke Bande bei 233 cm<sup>-1</sup> auf, die Sb-Se-Schwingungsmoden zugeordnet wird, mit zwei Schultern bei ca. 209 und ca. 186 cm<sup>-1</sup>, die auf Cu-Se-Streckschwingungen hinweisen.

Die Verbindung **1** weist eine einzigartige Struktur auf und ist das erste Beispiel eines quaternären Selenoantimonats mit einem offenen dreidimensionalen Gerüst und Ionenaustauscheigenschaften.

## Experimentelles

**1** wurde durch dreitägiges Erhitzen einer Mischung aus CuCl (0.01 g, 0.10 mmol), Rb<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub> (0.186 g, 0.30 mmol), Tetraphenylphosphoniumbromid (0.168 g, 0.40 mmol) und 0.2–0.5 mL H<sub>2</sub>O auf 130 °C in einer Pyrexglasampulle hergestellt. Das Produkt wurde nach Waschen mit Methanol und Trocknen mit Ether isoliert. Es handelte sich um eine 50/50-Mischung aus schwarzen Nadeln von **1** und aus roten Plättchen. Die SEM/EDS-Analyse der roten Plättchen ergab eine durchschnittliche Zusammensetzung von PCu<sub>2.0</sub>Sb<sub>3.3</sub>Se<sub>3.2</sub>, was darauf hindeutet, daß es Tetraphenylphosphoniumionen enthält.

Eingegangen am 24. Juli 1997 [Z10727]

**Stichwörter:** Antimon • Chalkogene • Halbleiter • Ionenaustausch • Selen

- [1] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13–28.
- [2] R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigen in *Zeolites: Facts, Figures, Future. Proceedings of the 8th International Zeolite Conference*; (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 375–387.
- [3] K. Tan, A. Darovsky, J. B. Parise, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7039–7040.
- [4] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807–808.
- [5] O. M. Yaghi, D. A. Richardson, G. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1994**, *371*, 15–19.
- [6] C. L. Bowes, A. J. Lough, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, D. Young, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 283–287.
- [7] K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 448–453.
- [8] T. J. McCarthy, T. A. Tanzer, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1294–1301.
- [9] S. P. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Science*, **1992**, *258*, 1769–1772.
- [10] J.-H. Chou, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 5–8.
- [11] J.-H. Chou, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1001–1002.
- [12] H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12226–12227.
- [13] D. M. Nellis, Y. Ko, S. Koch, J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 541–542.
- [14] Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 506–511.
- [15] J. B. Parise, Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 219–228.
- [16] Y. Ko, C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 69–70.
- [17] T. Jiang, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 860–865.
- [18] H. Ahari, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov, D. Young, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 370–374.
- [19] H. Ahari, C. L. Bowes, T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov, D. Young, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 375–378.
- [20] J. B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 718–720.
- [21] T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, D. Young, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 245–248.
- [22] G. A. Marking, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Compd.* **1997**, im Druck.
- [23] J. B. Parise, *Science* **1991**, *251*, 293–294.
- [24] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 385–389.
- [25] H. Sommer, R. Hoppe, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 199–210.
- [26] a) Kristallstrukturanalyse von **1**:  $T = -148^\circ\text{C}$ , orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62),  $a = 11.0765(1)$ ,  $b = 4.0369(2)$ ,  $c = 21.4629(8)$  Å,  $V = 956.73(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 5.027$  g cm<sup>-3</sup>, Kristallabmessungen  $0.24 \times 0.01 \times 0.01$  mm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 27.92$  cm<sup>-1</sup>,  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å), Siemens-SMART-Platform-CCD-Diffraktometer, Datensammlung mit 10 s/Rahmen, Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur<sup>[26b]</sup> (min./max. Transmission = 0.719), Indexbereiche  $-12 \leq h \leq 13$ ,  $-22 \leq l \leq 26$ ,  $-3 \leq k \leq 5$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.1^\circ$ , 5058 gemessene Reflexe, davon 1150 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.179$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXTL-5<sup>[26c]</sup> gegen  $F^2$  verfeinert, 59 Parameter, GOF = 1.150,  $R = 0.0767$ ,  $wR^2 = 0.1518$ , min./max. Restelektronendichte: +4.443/–2.691 e Å<sup>-3</sup> für die Daten mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407337 angefordert werden. b) H. R. Blessing, *Acta. Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 175–189. c) G. M. Sheldrick, SHELXTL: Version 5, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc. Madison, WI 53719, **1994**.
- [27] T. W. Tideswell, F. H. Kruse, J. D. McCullough, *Acta. Crystallogr. Sect. A* **1957**, *10*, 99–102.
- [28] a) K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2574–2575; b) K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, noch unveröffentlicht.