

- [10] A. Hengstenberg, C. Kranz, W. Schuhmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1547–1554.
- [11] a) J. E. Griffith, D. A. Grigg, M. J. Vasile, P. E. Russell, E. A. Fitzgerald, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 3586–3589; b) L. Montelius, J. O. Tegenfeldt, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2628–2630.
- [12] a) K. Potje-Kamloth, J. Janata, M. Josowicz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1480–1485; b) T. G. Strein, A. G. Ewing, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1368–1373.
- [13] A. Schulte, R. H. Chow, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3054–3058.
- [14] G. Shi, L. F. Garfias-Mesias, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2011–2016.
- [15] M. V. Mirkin, F. R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *328*, 47–62.
- [16] I. D. Dietzel, P. Drapeau, J. G. Nicholls, *J. Physiol.* **1986**, *372*, 191–205.
- [17] L. A. Greene, A. S. Tischler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1976**, *73*, 2424–2428.

# „Supramolekulare“ Festkörperchemie: einander durchdringende diamantartige Gerüststrukturen mit $U^{4+}$ -Ionen und zweizähligen molekularen $P_2S_6^{2-}$ -S $_2$ S'-„Stäben“ in $UP_4S_{12}$ \*\*

Christine Gieck, Frank Rocker, Vadim Ksenofontov, Philipp Gütlisch und Wolfgang Tremel\*

Organische Verbindungen können sich bei tiefen Temperaturen zu organisierten Aggregaten anordnen, die zu molekularer Erkennung fähig sind und als biomimetische Systeme dienen können.<sup>[1]</sup> Dies führte in der supramolekularen organischen Chemie zu erstaunlichen Ergebnissen,<sup>[2]</sup> unter anderem zur Bildung dreidimensionaler (3D-) Netzstrukturen vom Super-Diamant<sup>[3]</sup> und Super-Wurtzit-Typ,<sup>[4]</sup> die durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Im Bereich der anorganischen Koordinationschemie schlugen Hoskins und Robson<sup>[5]</sup> eine Strategie zur Synthese neuer 3D-Verbindungen vor, die Gerüststrukturen aufweisen und aus geeigneten Metallzentren (z. B. mit tetraedrischer, quadratisch-planarer oder oktaedrischer Konnektivität) sowie stab- oder plattenförmigen molekularen Baueinheiten unterschiedlicher Natur und Länge aufgebaut werden. Dieses Grundprinzip wurde in den vergangenen Jahren erfolgreich zur Synthese neuer Verbindungen angewendet, deren Strukturen aus miteinander verflochtenen Netzen bestehen.<sup>[6–8]</sup> Jeder Grundtyp der anorganischen Strukturchemie (z. B. Diamant, PtS,  $\alpha$ -Polonium) kann als Prototyp für eine ganze Familie neuer Netze betrachtet werden, in denen Bindungen der Stamm-

struktur durch eine Reihe molekularer Stäbe ersetzt sind. Einfache zweizählige lineare Liganden unterschiedlichen Durchmessers dienen als stabartige Verbindungselemente.<sup>[9]</sup> In manchen Fällen entstehen diese polymeren Strukturen als polymere Netze mit großen Hohlräumen und/oder Kanälen, in anderen, wie  $Zn(CN)_2$ ,<sup>[10]</sup> werden die Hohlräume mit einem oder mehreren identischen unabhängigen Netzen gefüllt. Ähnliche präparative Erfolge sind bisher bei Festkörperreaktionen auf sehr wenige Beispiele wie  $[Ph_4P]_2[M(Se_6)_2]$ ,<sup>[11]</sup>  $K_2PdSe_{10}$ <sup>[12]</sup> oder  $Ta_4P_4S_{29}$ <sup>[13]</sup> beschränkt.

Ausgehend von der Beobachtung, dass  $PS_4^-$ - und  $P_2S_6^-$ -Gruppen in Thiophosphaten der elektronenarmen Übergangsmetalle<sup>[14]</sup> als ein-, zwei- oder dreizählige Liganden fungieren können, und der Tatsache, dass selbst hohe Koordinationszahlen von Metallen wie Niob oder Uran mit Chelatliganden zu niedrigen Verknüpfungsgraden führen können, suchten wir im quasibinären System  $US_2/P_2S_5$  nach neuen Verbindungen, in denen das Uranzentrum von  $PS_4^-$ ,  $P_2S_6^-$ - oder  $S_3P(S)_2PS_3$ -Gruppen koordiniert ist. Wir berichten hier über die Synthese und die strukturelle Charakterisierung von  $U(P_2S_6)_2$  **1**, einer Verbindung mit dreidimensionalem Aufbau, die aus drei einander durchdringenden  $SiO_2$ -analogen Netzen besteht. Die erweiterte Struktur kann ausgehend von der Länge der verbindenden  $P_2S_6$ -Stäbe erklärt werden.

$U(P_2S_6)_2$  **1** wurde durch Festkörperreaktion von U,  $P_2S_5$  und S im Verhältnis 1:2:2 bei 700 °C synthetisiert.<sup>[15]</sup> Einkristalle wurden durch Tempern und anschließendes langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. **1** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/a$  mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Die Struktur<sup>[16]</sup> von **1** enthält drei einander durchdringende diamantartige Gitter, die auf gestauchte adamantanartige Käfige zurückgehen (Abbildung 1). Die Länge des kürzesten, die drei Netze verbindenden Vektors beträgt 9.75 Å. Die U-Atome sind quadratisch-antiprismatisch von den acht S-Atomen der vier zweizähligen  $P_2S_6$ -Liganden koordiniert, sodass sich eine pseudotetraedrische Anordnung

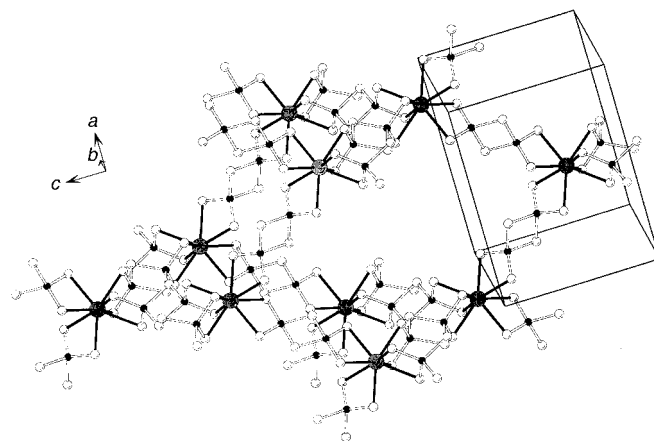


Abbildung 1. Ansicht eines einzelnen adamantananalogen Käfigs in der Struktur von **1** (U: graue Kugeln; P: schwarze Kugeln; S: weiße Kugeln). Atompositionen ( $x, y, z$ ,  $U_{eq} \times 10^3$ ): P(1): 0.0062(1), 0.0662(1), 0.3808(1), 113(1); S(1): 0.1681(1), 0.1840(1), 0.6774(1), 117(1); S(2): 0.1195(1), 0.1681(1), 0.3480(1), 119(1); S(3): -0.1812(1), -0.1557(1), -0.0238(1), 16(1); U: 0, 1/4, 1/8, 11(1). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: U-S(2) 2.879(1) ( $4 \times$ ), U-S(3) 2.812(1) ( $4 \times$ ), P-S(1) 2.107(2) und 2.113(2), P-S(2) 1.989(2), P-S(3) 1.997(2).

[\*] Prof. Dr. W. Tremel, C. Gieck, F. Rocker  
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie  
Universität Mainz  
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-39-23922  
E-mail: tremel@mail.uni-mainz.de  
Dr. V. Ksenofontov, Prof. Dr. P. Gütlisch  
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie  
Universität Mainz  
Staudingerweg 9, 55099 Mainz (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

der Dithiophosphat-Gruppen ergibt. Die Metallatome befinden sich auf den  $S_4$ -Achsen der Zelle und weisen daher kristallographisch bedingte  $D_{2d}$ -Koordinationsymmetrie auf. Mit  $S(2)$ -U- $S(3)$ -Winkeln von  $69.96(3)^\circ$  für die S-Atome jedes  $P_2S_6$ -Liganden ist die quadratisch-antiprismatische Koordinationsumgebung leicht verzerrt, wobei die Verzerrung durch eine  $S \cdots S$ -Abstoßung zwischen den  $P_2S_6$ -Einheiten hervorgerufen wird. Die U-S und P-S-Bindungslängen entsprechen den Erwartungen; ausgewählte Werte sind in der Legende zu Abbildung 2 zusammengestellt. Der  $S(2)$ -P-S(3)-Winkel von  $109.90(8)^\circ$  und die verbrückenden U-S-P-Winkel von  $88.47(5)^\circ$  und  $90.23(5)^\circ$  belegen die Planarität der  $US_2P$ -Ringe. Die P-U-P-Winkel von  $86.54(1)^\circ$  ( $2 \times$ ) und  $122.02(1)^\circ$  ( $4 \times$ ) weisen auf eine Stauchung des  $U(S_2PS_2)_4$ -„Pseudotetraeders“ in Übereinstimmung mit einem  $c/a$ -Verhältnis von 0.76 hin.

Die Titelverbindung **1** ist ein neues Mitglied aus der Familie der diamantanalogenen Netze in der Chemie der Koordinationspolymere. Aus der Chemie der Metallchalcogenide sind bisher nur wenige Beispiele bekannt. Die Struktur von **1** ist eng mit der von Methantetraessigsäure verwandt.<sup>[18]</sup> Die Durchdringung der Strukturen entsteht durch die Notwendigkeit, die großen Hohlräume der Gerüste zu füllen. Die Bildung von Durchdringungsstrukturen ist jedoch bei Festkörperverbindungen eher die Regel als die Ausnahme. Die strukturelle Variabilität ist groß, da neben verschiedenen, einander durchdringenden Netzen unterschiedliche Arten tetraedrischer Zentren, zweizählige Liganden mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, unterschiedliche „Stäbe“, chirale metallische Zentren und Polymetallzentren vorhanden sein können.

In einem nicht verzerrten (kubischen) Diamantgitter weist jede adamantanartige Einheit drei zueinander schräg stehende Inversionsachsen auf, die parallel zu den kubischen Achsen der Elementarzelle verlaufen. Die drei miteinander verwobenen diamantartigen Netze sind so orientiert, dass die Knoten der unabhängigen Gitter entlang dieser Inversionsachsen mit identischen Abständen zwischen den Gittern orientiert sind. Dies ist in Abbildung 2 schematisch für **1** dargestellt. Hier befinden sich die Gitter zweier weiterer unabhängiger Netze zwischen dem oberen und dem unteren Gitter. Die Gitter sind derart verzerrt, dass die adamantanartigen Einheiten entlang einer der  $S_4$ -Achsen verlängert sind; dadurch wird die Symmetrie der Struktur von kubisch nach tetragonal erniedrigt. Der Abstand zwischen den Uranatomen in der 3D-Netzstruktur bestimmt die Größe des adamantanartigen Käfigs. Um die Raumerfüllung durch Auffüllen leerer Bereiche in der Struktur zu optimieren, ordnen sich unabhängige Netze so an, dass sie gegenseitig die leeren Käfige und Tunnel füllen. So sind beispielsweise  $Si \cdots Si$ -Abstände von  $6.8 \text{ \AA}$  zwischen den tetraedrischen Zentren in  $Si(NCN)_2$ <sup>[19]</sup> mit zwei einander durchdringenden diamantartigen Netzen kompatibel, während bei  $U \cdots U$ -Abständen von  $9.75 \text{ \AA}$  in **1** zur optimalen Raumerfüllung drei einander durchdringende Netze benötigt werden. Stabförmige Liganden mit außergewöhnlichen Längen, wie 4,4'-Biphenyldicarbonitril (PCN) in  $[Ag(BPCN)_2]PF_6$ ,<sup>[20]</sup> können zur Bildung eines neunfach ineinander verwobenen diamantartigen Netzes mit Abständen von  $16.42 \text{ \AA}$  zwischen den Metallzentren führen.

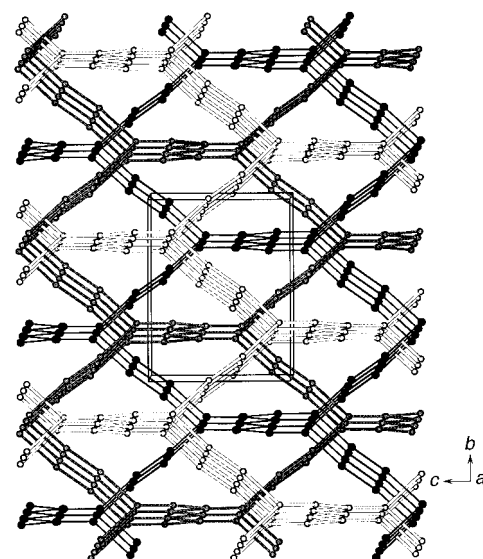


Abbildung 2. Schematische Ansicht der drei äquivalenten, einander durchdringenden diamantartigen Netze in **1**. Die  $P_2S_6$ -Gruppen sind zur Vereinfachung als Stäbe dargestellt, welche die P-Atome der  $P_2S_6$ -Liganden verbinden.

Die elektronische Struktur von **1** ist auf der Grundlage der formalen Zuordnung von Oxidationszahlen gemäß  $(U^{4+})(P^{5+})_4(S^{2-})_{12}$  verständlich. Nach dieser Formel wird ein  $f^2$ -System mit zwei ungepaarten Elektronen erwartet. Die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  von **1** wurde als Funktion der Temperatur im Bereich von 4 bis 300 K gemessen. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von  $3.84 \mu_B$  bei 300 K stimmt mit einer  $f^2$ -Konfiguration<sup>[21]</sup> überein. Die magnetische Suszeptibilität von **1** folgt einem Curie-Weiss-Verhalten mit  $C = 3.14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und  $\theta = -270.6 \text{ K}$ , wie aus dem Verlauf der Kurven  $1/\chi_{\text{mol}}$  gegen  $T$  und  $\mu_{\text{eff}}$  gegen  $T$  (Abbildung 3) ersichtlich ist. Der große negative Wert für  $\theta$

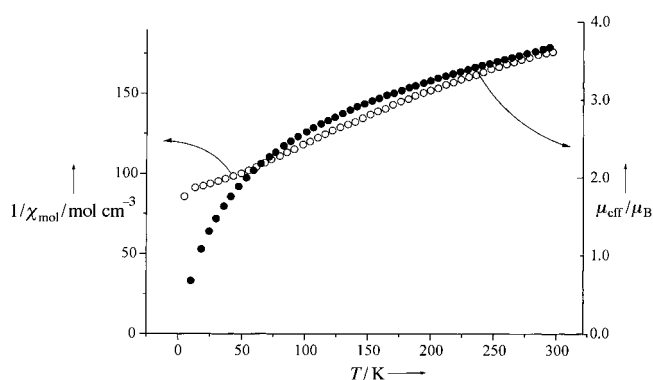


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit von  $1/\chi_{\text{mol}}$  (○) und  $\mu_{\text{eff}}$  (●) von **1**.

zeigt, dass antiferromagnetische Wechselwirkungen vorherrschen, obwohl bis 4 K keine antiferromagnetische Ordnung auftritt. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit Uranzentren, die durch die  $P_2S_6$ -Liganden miteinander gekoppelt sind. Eine magnetische Kopplung durch Bindungen über fünf und mehr Atome scheint zunächst ungewöhnlich, wurde aber für eine Reihe von Koordinationsverbindungen<sup>[22]</sup> oder auch in Elektrosodaliten<sup>[23]</sup> nachgewiesen. Weiterhin wurde in

Fulleriden eine Through-space-Kopplung über Entfernungen bis 8 Å festgestellt.<sup>[24]</sup> Hingegen sind unseres Wissens nach nichtmagnetische f<sup>2</sup>-Grundzustände in U<sup>4+</sup>-Verbindungen nicht bekannt, während antiferromagnetische Übergänge für viele andere Uranverbindungen bekannt sind.<sup>[25]</sup> In einigen Fällen wird die Auswertung der Daten jedoch durch weitere magnetische 3d-Metalle erschwert.<sup>[26]</sup>

Die Bildung von **1** zeigt, dass einander durchdringende Netzstrukturen auch in Hochtemperatur-Festkörperreaktionen gebildet werden können, die deutlich außerhalb des Bereichs konventioneller Koordinationschemie oder der bei niedrigen Temperaturen etablierten „weichen Chemie“ liegen. Da die gezielte Verwendung von „Festkörper-Liganden“ in Hochtemperaturreaktionen schwierig ist, wurde bisher nur über wenige Beispiele, wie Ta<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>29</sub>,<sup>[13]</sup> ATi<sub>2</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A = Li, Na),<sup>[27]</sup> Cr<sub>3</sub>P<sub>3</sub>S<sub>9+x</sub><sup>[28]</sup> oder Li<sub>9</sub>B<sub>19</sub>S<sub>33</sub><sup>[29]</sup> berichtet. Dennoch sollten sich durch geeignete Wahl von Zusammensetzung der Reaktionsmischung und Reaktionstemperatur, d. h. durch Variation der Thiophosphatliganden, auch andere Netzstrukturen synthetisieren lassen.

Dass sich Thiophosphatgruppen für die Synthese „supramolekularer“ Festkörperaggregate besonders eignen, beruht auf der bemerkenswerten Kombination von Steifheit, Koordinationsverhalten, Größe und thermischer Stabilität dieser Liganden.

Eingegangen am 27. März,  
veränderte Fassung am 14. Dezember 2000 [Z14896]

- [1] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113–158.
- [2] a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; b) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 432.
- [3] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747–3754.
- [4] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *ACS Symp. Ser.* **1992**, *499*, 256–273.
- [5] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1548; b) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729.
- [6] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1559–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494.
- [7] R. Robson in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 733–755.
- [8] a) H. Li, M. Eddaoudi, A. Laine, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6096–6097; b) H. Li, A. Laine, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, *283*, 1145–1147.
- [9] H. S. Zhdanov, *C.R. Acad. Sci. URSS* **1941**, *31*, 352–354; B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- [10] a) T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843–4844; b) M. Eddaoudi, H. Li, O. M. H. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391–1397; c) T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 682–685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2590–2594.
- [11] S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Science* **1992**, *258*, 1769–1772.
- [12] K. W. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4878–4883.
- [13] M. Evain, M. Queignec, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1985**, *56*, 148–157.
- [14] „Supramolecular Architecture“: J. Rouxel, *ACS Symp. Ser.* **1992**, *499*, 88–113.
- [15] UP<sub>4</sub>S<sub>12</sub> wurde aus einem 500-mg-Gemisch aus Uranpulver, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und Schwefel im molaren Verhältnis 1:2:2 in einer evakuierten Quarzampulle synthetisiert. Die Probe wurde in einem Ofen mit 1 Gradmin<sup>-1</sup> auf 700 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 7 Tage belassen; anschließend wurde sie durch Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildeten sich schwarze, metallisch glänzende Kristalle. Eine EDX-Analyse (EDX = energiedispersive Röntgenbeugung) der Kristalle bestätigte das Vorliegen von Uran, Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1:4:12.
- [16] Die Datensammlung erfolgte auf einer Siemens(Bruker)-SMART-Plattform mit einem CCD-Detektor unter Verwendung monochromatisierter Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (λ = 0.71073 Å) über mehr als eine Hemisphäre des reziproken Raumes (2θ < 55°). Kristalldaten: UP<sub>4</sub>S<sub>12</sub>, M<sub>r</sub> = 746.63, tetragonal, Raumgruppe I<sub>4</sub>/a (Nr. 88), a = 12.8776(9), c = 9.8367(10) Å, V = 1631.25 Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 3.040 g cm<sup>-3</sup>, μ = 11.85 mm<sup>-1</sup>. Kristallgröße: 0.08 × 0.08 × 0.2 mm<sup>3</sup>. Das Programm SMART wurde zur Datensammlung und das Programm SAINT zur Datenreduktion verwendet.<sup>[17a]</sup> Die Zellparameter basieren auf 25 Reflexen (12° < 2θ < 30°). Absorptionskorrektur mit SADABS,<sup>[17a]</sup> Strukturlösung und -verfeinerung mit den Programmsystemen SHELXS-86<sup>[17b]</sup> und SHELXTL<sup>[17c]</sup> 1003 unabhängige Reflexe, 913 mit F > 4σ(F<sub>o</sub>), R = 0.032 (alle Daten), wR2 = 0.061 (alle Daten); max./min. Restelektronendichte 2.2/–1.3 e Å<sup>-3</sup> in der Umgebung der U-Atome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411 668 angefordert werden.
- [17] a) SMART, SAINT V-4, SADABS Programs, Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI, **1996**; b) G. M. Sheldrick, SHELXS-86: Program for crystal structure solution, Universität Göttingen, **1986**; c) G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [18] O. Ermer, A. Eling, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 856–859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 829–833.
- [19] R. Riedel, A. Greiner, G. Mische, W. Dressler, H. Fuess, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 657–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 603–606.
- [20] a) K. A. Hirsch, D. Venkataraman, S. R. Wilson, J. S. Moore, S. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2199–2200; b) K. A. Hirsch, S. C. Wilson, J. S. Moore, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 765–771.
- [21] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [22] a) R. L. Carlin, A. J. van Duynveldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, Springer, New York, **1977**; b) „Magnetic Molecular Materials“: NATO ASI Ser. Ser. E **1991**, 198.
- [23] a) V. I. Srdanov, G. D. Stucky, E. Lippmaa, G. Engelhardt, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *80*, 2449; b) G. K. H. Madsen, C. Gatti, B. B. Iversen, Lj. Damjanovic, G. D. Stucky, V. I. Srdanov, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12359–12369.
- [24] P. Allemand, *Science* **1991**, *253*, 301–304.
- [25] a) H. Noel, J. Padiou, J. Prigent, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1975**, *280*, 123–126; b) H. Noel, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1973**, *277*, 463–464; c) H. Noel, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1979**, *279*, 513–515; d) T. Vovan, N. Rodier, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1979**, *289*, 17–20; e) R. Brochu, J. Padiou, J. Prigent, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1972**, *274*, 959–961; f) H. Noel, J. Daoudi, *J. Solid State Chem.* **1985**, *60*, 131–134; g) H. Noel, M. Potel, *J. Less-Common Met.* **1985**, *113*, 11–15; h) H. Noel, *J. Less-Common Met.* **1980**, *72*, 45–49.
- [26] H. Noel, R. Troc, *J. Solid State Chem.* **1979**, *27*, 123–135.
- [27] a) X. Cieren, J. Angenault, J.-C. Courtier, S. Jaulmes, M. Quarton, F. Robert, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 230–235; b) V. Derstroff, G. Regelsky, H. Eckert, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **2001**, eingereicht.
- [28] P. Fragnaud, M. Evain, E. Prouzet, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 390–399.
- [29] F. Hiltmann, P. zum Hebel, A. Hammerschmidt, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 293–302.