

Abstoßung zwischen den geladenen Carboxylatgruppen können die Kristallschichten dieser Seife äußerst leicht gegeneinander verschoben werden.^[20] Eine ähnliche Situation zeigen die AFM-Aufnahmen der Bolaamphiphil-Schichten in den supramolekularen Röhrenmembranen. Tatsächlich scheinen die monomolekularen Schichten von **1** leicht gestört in einer gewellten Anordnung vorzuliegen. Diese zeigt große Ähnlichkeit mit der P_β -Phase von Lecithin-Wasser-Gemischen.^[21]

Durch Kontakt-AFM konnte somit erstmals ein hierarchischer Aufbau von Strukturen (geknicktes Molekül – gestörte Schicht – Säulendomänen) als vertikales Profil der Mikrotubusmembranen direkt abgebildet werden.

Experimentelles

Supramolekulare Mikrotuben mit Vesikeleinschlüssen wurden aus dem Glycylglycin-Bolaamphiphil **1** (10 mM) in einer leicht alkalischen, wäßrigen Lösung ($\text{pH} \approx 8$) hergestellt.^[10] Die Bildung der Mikrotuben mit einheitlichem Röhrendurchmesser (1.5–2.2 μm) wurde über Phasenkontrast- und Dunkelfeld-Lichtmikroskopie bestätigt (Abb. 1 b). Tröpfchen (20–30 μL) der die Mikrotuben enthaltenden Lösung wurden auf einen gereinigten Glasträger (Matsunami-Mikro-Deckgläschchen, vorgewaschen, S-1111) pipettiert und in einem Toyo-Living-Autotrockner (Typ FHO, Feuchtigkeit $15 \pm 5\%$) langsam in 14 h mit Luft getrocknet. Alle AFM-Messungen wurden mit einem Atomic-Force-Mikroskop von Digital Instruments Inc. (Santa Barbara, CA, Nanoscope IIIa) bei Raumtemperatur an der Luft durchgeführt. Wir arbeiten mit dem AF-Mikroskop im Kontaktmodus mit einem Mikro-Siliciumnitrid-Hebelarm (Federkonstante 0.12 N m^{-1}). Die Bilder wurden im Höhen- oder im Frictionsmodus aufgenommen.

Eingegangen am 5. Mai 1998 [Z11821]

Stichwörter: Amphiphile • Kraft-Mikroskopie • Nanostrukturen • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

- [1] H. G. Hansma, S. A. C. Gould, P. K. Hansma, *Langmuir* **1991**, *7*, 1051–1054.
- [2] J. Y. Josefovics, N. C. Maliszewskyi, S. H. J. Idziak, P. A. Heiney, J. J. P. McCauley, A. B. Smith III, *Science* **1993**, *260*, 323–326.
- [3] S. Chiang in *Scanning Tunneling Microscopy I* (Hrsg.: R. Wiesendanger, H. J. Guntherodt), Springer, Berlin, **1991**, S. 181.
- [4] S. M. Lindsay in *Scanning Tunneling Microscope and Spectroscopy* (Hrsg.: D. A. Donn), VCH, New York, **1992**, S. 335.
- [5] E. T. Kool, P. K. Hansma, M. Kashlev, S. Kasas, N. H. Thomson, B. L. Smith, H. G. Hansma, X. Zhu, M. Guthold, C. Bustamante, *Biochemistry* **1997**, *36*, 461–468.
- [6] C. Bustamante, G. Zuccheri, S. H. Leuba, G. Yang, B. Samori, *Methods* **1997**, *12*, 73–83.
- [7] I. Tuzov, K. Cramer, B. Pfannemuller, W. Kreutz, S. N. Magonov, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 656–659.
- [8] K. Craemer, S. Demharter, R. Muelhaupt, H. Frey, S. N. Magonov, I. Tuzov, M.-H. Whangbo, *New. J. Chem.* **1996**, *20*, 5–11.
- [9] K. Ariga, N. Yamada, M. Naito, E. Koyama, Y. Okahata, *Chem. Lett.* **1998**, 493–494.
- [10] M. Kogiso, S. Ohnishi, K. Yase, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir* **1998**, *14*, 4978–4986.
- [11] J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565–1582.
- [12] F. M. Menger, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5987–5988.
- [13] C. F. von Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1996**, 2385–2392.
- [14] T. Shimizu, M. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2812–2818.
- [15] T. Shimizu, M. Kogiso, M. Masuda, *Nature* **1996**, *383*, 487–488.
- [16] T. Shimizu, M. Kogiso, M. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6209–6210.
- [17] T. Shimizu, M. Masuda, M. Kogiso, M. Asakawa, *Kobunshi Ronbunshu* **1997**, *54*, 815–828.

- [18] M. Kogiso, M. Masuda, T. Shimizu, *Supramol. Chem.* **1998**, im Druck.
- [19] J. H. Dumbleton, T. R. Lomer, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 301–307.
- [20] J.-H. Fuhrhop, J. Koenig in *Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, S. 186.
- [21] A. Tardieu, V. Luzzati, *J. Mol. Biol.* **1973**, *75*, 711–733.

Der erste Anti-Zeotyp $[(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2\cdot(\text{CuCl}_4)]\text{[AlCl}_4]$: ein durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenes Gerüst**

James D. Martin* und Brian R. Leafblad

Zeolith sind die archetypische Klasse poröser Gerüstmaterialien, deren Wirt-Gast-Wechselwirkungen für eine Vielzahl industrieller Verfahren maßgeschneidert wurde, z. B. für die Katalyse oder für Gastrennungen.^[1] Zeolithische Materialien sind aus silicatartigen Grundbausteinen aufgebaut, wobei die tetraedrisch koordinierten Kationen kovalent mit zweifach koordinierten Anionen (Sauerstoff) kovalent an eine Fülle von mikro- und mesoporösen Gerüststrukturen gebunden sind.^[2–4] Größe und Form der Porenstruktur werden dabei während der Synthese durch molekulare oder kationische Strukturdirektoren kontrolliert. Mit den „Charge-matching“-Methoden sind zahlreiche zeolithologische oxidische Gerüstmaterialien hergestellt worden, unter ihnen auch Gerüste, die reich an Übergangsmetallen sind, wie die kürzlich vorgestellten Cobaltphosphate.^[5] Wir stellen eine Erweiterung dieser „Charge-matching“-Techniken vor und stellen Halogenzeotypen $[\text{Cu}_n\text{Zn}_{m-n}\text{Cl}_{2m}]^{n-}$ her, direkte Analoga von Alumosilikaten, indem wir sowohl Gerüstanionen als auch -kationen ersetzen.^[6] Die Herstellung weiterer, nicht-oxidischer zeotyper Materialien wurde in einer Übersicht veröffentlicht.^[4] Hier beschreiben wir erstmals eine „inverse“ Charge-matching-Strategie zum Aufbau einer anti-zeotypischen Gerüststruktur, bei der tetraedrisch koordinierte Anionen und zweifach koordinierte Kationen verknüpft werden.

Die Synthese offener Gerüstmaterialien vom strukturellen Antityp, bei dem die Positionen von Gerüstanionen und -kationen vertauscht sind (wie bei CaF_2 und Li_2O , die Fluorit- bzw. Antifluoritstruktur aufweisen), wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben. Beim Aufbau klassischer zeotypischer Gerüste wirken Nichtgerüstkationen oder -moleküle als Strukturdirektoren für anionische oder neutrale Gerüste. Unsere anti-zeotypischen Konstruktionen, bei denen tetraedrische Anionen über zweifach koordinierte Kationen miteinander verbrückt sind, lassen sich dagegen zur Herstellung von

[*] Prof. J. D. Martin, B. R. Leafblad
Department of Chemistry
North Carolina State University
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)
Fax: (+1) 919-515-5079
E-mail: jdmartin@ncsu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CAREER award DMR-9501370 und CHE-9509532). J.D.M. ist Cottrell-Stipendiat der Research Corporation.

kationischen Gerüsten verwenden, wobei der Templateffekt von nichtkoordinierenden Anionen außerhalb des Gerüsts erfolgt. Von derartigen Templateffekten durch Anionen erwarten wir sowohl neuartige offene Gerüststrukturen als auch neuartige Eigenschaften.^[7] Es wurden bereits mehrere Gerüste hergestellt, in denen neutrale zweizähnige Liganden kationische Metallzentren zu kovalenten Netzwerken verknüpfen.^[4, 8, 9] Bei diesen metallorganischen Gerüsten sind die kationischen Metallzentren allerdings durch die beiden Verknüpfungsliganden koordinativ gesättigt, so daß die innere Oberfläche des Gerüsthohlraumes um das anionische Templat herum aus neutralen Liganden besteht. Im offenen Gerüst unserer anti-zeotypischen Strukturen besteht die innere Oberfläche der Poren dagegen aus zweifach koordinierenden kationischen Verbrückungseinheiten. Die kationische Oberfläche der Gerüstpore läßt sich wahrscheinlich nutzen, um die Bindungsaffinität gegenüber Anionen zu erhöhen.

Da sich zur Herstellung supramolekularer Anordnungen Wasserstoffbrückenbindungen als nützlich erwiesen haben, wurden als mögliche zweifach koordinierende Kationen zur Verbrückung von tetraedrischen MCl_4^{n-} -Ionen Dialkylammoniumionen untersucht. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Kationen und Anionen ist für die supramolekulare Anordnung und die Erkennung auf molekularer Ebene in biologischen Systemen von großer Bedeutung. Bis heute wurden jedoch nur wenige organische oder metallorganische supramolekulare, über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltene Gerüste mit ausschließlich ionischen Bestandteilen hergestellt.^[7, 10–12] Dagegen wurde mit neutralen Molekülen, die als Donoren oder Acceptor wirken, eine Vielzahl von Konstrukten hergestellt, die über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden.^[13–16] Dennoch läßt die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Ionen – sie kann im Bereich von 40–190 kJ mol^{-1} ^[10] liegen – solche ionischen Konstruktionen im Hinblick auf weitere, robustere Gerüststrukturen attraktiv erscheinen. In der vorliegenden Arbeit nutzen wir die Fähigkeit von Dialkylammoniumionen zur Wasserstoffverbrückung, um tetraedrische CuCl_4^{3-} -Ionen zum neuartigen anti-zeotypischen Gerüst $\{[(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2]_2(\text{CuCl}_4)\}^+$ zu verknüpfen, wobei AlCl_4^- -Ionen die Gerüstporen ausfüllen. Die kationische Teilstruktur ist in Abbildung 1 zu sehen. Von solchen über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen Gerüsten ist keine derart gefürchte Struktur wie von kovalenten, zeolithischen Gerüsten zu erwarten. Yaghi et al. wiesen allerdings kürzlich Mikroporosität in einem Gerüst aus metallorganischen Komplexen nach, die über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind.^[15]

Durch langsames Abkühlen einer Schmelze (250°C) aus CuCl , AlCl_3 und $\text{H}_2\text{NEt}_2\text{Cl}$ wurde $[\text{H}_2\text{NEt}_2]_4[\text{CuCl}_4]\text{[AlCl}_4]$ **1** als einphasiges, mikrokristallines Produkt erhalten, was Guinier-Röntgenpulveraufnahmen und Elementaranalyse bestätigten. Zur Röntgenbeugung geeignete Einkristalle wurden aus einer Reaktion von CuCl , AlCl_3 und feuchtem HNEt_2 erhalten.^[17] In der Kristallstruktur sind die AlCl_4^- -Tetraeder ideal tetraedrisch umgeben ($\text{Al}-\text{Cl} = 2.1322(8)$ Å, $4 \times \text{Cl-Al-Cl} = 109.36(4)^\circ$, $2 \times \text{Cl-Al-Cl} = 109.69(4)^\circ$), die CuCl_4^{3-} -Tetraeder sind dagegen leicht tetragonal verzerrt ($\text{Cu}-\text{Cl} = 2.3761(7)$ Å, $2 \times \text{Cl-Cu-Cl} = 104.82(2)^\circ$, $4 \times \text{Cl-Cu-Cl} =$

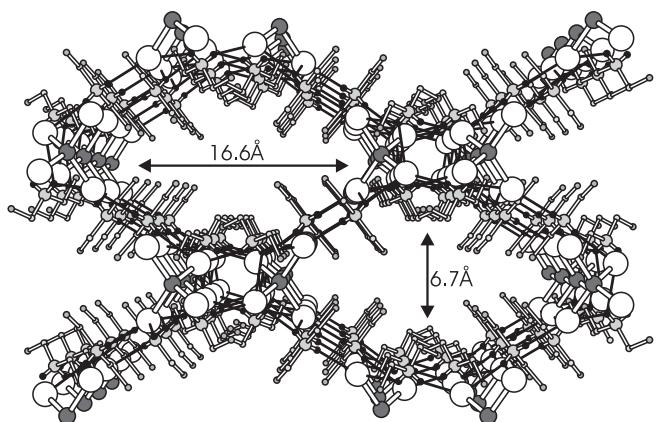


Abb. 1. Kationenpartialstruktur von **1**. Wasserstoffbrückenbindungen sind als feste Bindungen dargestellt. Die Cl-Atome sind unschraffiert, die Cu-Atome dunkelgrau und die N-Atome hellgrau schraffiert; die kleinen hellgrauen Kugeln stehen für C-Atome und die kleinen schwarzen für H-Atome.

$119.23(3)^\circ$). Interessanterweise bestehen nur zu den CuCl_4^{3-} -Tetraedern kurze $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände, ein Hinweis auf eine Wasserstoffbrückenbindung. Der $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Abstand beträgt hier zwischen 2.43 und 2.61 Å ($\text{Cl-N} = 3.2$ bis 3.3 Å). Die Ammoniumionen und die an Aluminium gebundenen Chloridionen kommen sich am nächsten über die Alkylgruppen, der Abstand zwischen den an Aluminium gebundenen Chloridionen und den Methyl-Kohlenstoffatomen beträgt 3.9 Å ($\text{Cl-N} = 4.5$ Å). Dieser Befund ist im Einklang mit früheren Veröffentlichungen, woraus zu schließen ist, daß AlCl_4^- wegen des ausgeprägten Lewis-Säure-Charakters von Al^{III} ein schwacher Wasserstoffbrückenbindungs-Acceptor ist.^[18] Dieselben Eigenschaften bewirken, daß das Anion AlCl_4^- nicht koordinierend wirkt und sich deshalb hervorragend als Strukturdirektor eignet.^[19]

In der Struktur von **1** im Kristall verbrücken die Dialkylammoniumionen jeweils paarweise CuCl_4^{3-} -Tetraeder (Abb. 2). H(2) bildet mit einem einzelnen Chloridion eine Wasserstoffbrückenbindung (2.43 Å), während H(1) entlang der Kante eines benachbarten CuCl_4^{3-} -Tetraeders verbrückt ist; die Cl-H -Abstände betragen 2.54 und 2.61 Å. Jedes Paar von über ein Inversionszentrum verbundenen Diethylammoniumionen verbindet also ausschließlich zwei tetraedrische Anionen. Vier derartige paarweise Verbrückungen zwischen den nächstgelegenen Tetraedern führen zu der in Abbildung 2 gezeigten tetraedrischen $\{[(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2]_4[\text{CuCl}_4]\}^+$ -Baueinheit, die sich zu einem dreidimensionalen, diamantartigen Netzwerk zusammenführen läßt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 3 jedes ver-

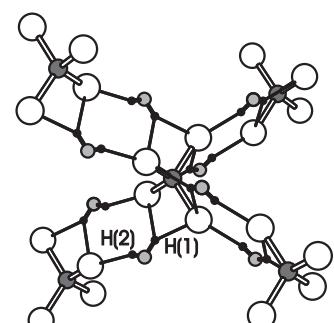


Abb. 2. Darstellung der tetraedrischen $\{[(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2]_4[\text{CuCl}_4]\}^+$ -Baueinheit; die verbindende Wirkung der H-Brücken wird deutlich. Zur Übersichtlichkeit sind die Ethylgruppen nicht gezeigt.

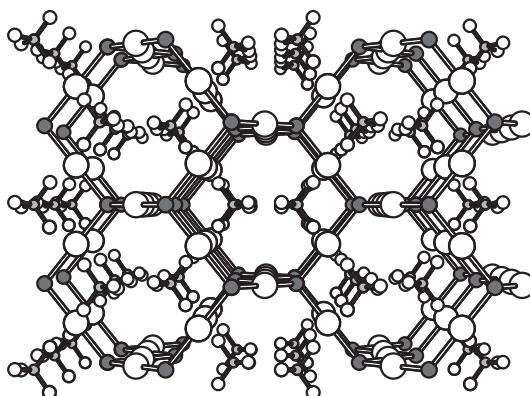


Abb. 3. Blick auf das diamantartige Gitter von **1**. Die durch ein Inversionszentrum verknüpften H_2NEt_2^+ -Kationenpaare sind als große, leere Kugeln dargestellt, die CuCl_4^{3-} -Anionen als dunkle Kugeln. Die AlCl_4^- -Anionen wirken bei diesem über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen Netzwerk als Strukturdirektoren.

brückende Ammoniumionenpaar durch eine Kugel ersetzt, die auf dem sie verbindenden Inversionszentrum plaziert ist. Das CuCl_4^{3-} -Anion wurde durch eine Kugel im Tetraederzentrum ersetzt. So lässt sich der antizéotype Zusammenhang, die „ A_2T^+ -Struktur ($\text{A}=[(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2]^+$, $\text{T}=\text{CuCl}_4^{3-}$), leicht erschließen. Ein ähnliches A_2T -Gerüst weist die Struktur von Cu_2O auf, doch durchdringen sich dort zwei derartige Gerüste.^[20] Aus dieser Sichtweise wird klar, daß die Partialstruktur des Kationengerüsts von $[(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2](\text{CuCl}_4)^+$ die dem Cristobalit verwandte C9-Struktur annimmt^[21] und der T-A-T-Winkel wegen der paarweisen Verknüpfung durch Ammoniumkationen notwendigerweise 180° beträgt. Im Unterschied dazu liegt beim Cristobalit eine kollabierte C9-Struktur vor, mit einem T-O-T-Winkel von ungefähr 137° . Im Kanalsystem von **1** ergeben sich über die Tunnelquerschnitte in den Richtungen *a* und *b* C-C-Abstände von 6.7 Å und Cu-Cu-Abstände von 16.6 Å. Sowohl die Ethylgruppen der Dialkylammoniumionen als auch die AlCl_4^- -Ionen füllen und stabilisieren in **1** diesen gedehnten C9-Strukturtyp, und zwar so wie es vom $(i\text{Bu})_2\text{O}$ im gedehnten, cristobalitartigen Gerüst von $\text{Cd}(\text{CN})_2$ bekannt ist.^[22] Zahlreiche weitere gefüllte Cristobalitstrukturen, z.B. NaAlO_2 ^[23] und $\text{Na}_2\text{BeSiO}_4$,^[24] sind bekannt, die längs der Kanalstruktur ionenleitfähig sind.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. AlCl_3 wurde von Fluka bezogen und nach einem bekanntem Verfahren gereinigt.^[25] CuCl wurde nach bekannten Methoden aus metallischem Cu und CuCl_2 (Aldrich) hergestellt.^[26] $\text{H}_2\text{NEt}_2\text{Cl}$ wurde 15 h bei 100°C im Vakuum getrocknet. CuCl (44 mg, 0.447 mmol), AlCl_3 (60 mg, 0.447 mmol) und $\text{H}_2\text{NEt}_2\text{Cl}$ (196 mg, 1.789 mmol) wurden vermischt und in eine Pyrex-Ampulle gegeben. Diese wurde anschließend evakuiert und abgeschmolzen. Das Reaktionsrohr wurde 12 h auf 250°C erhitzt und anschließend mit 10 K h^{-1} bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Salzschmelze kristallisierte bei Raumtemperatur nach einigen Tagen. – Elementaranalyse von **1**: ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{AlCl}_8\text{Cu}$: C 28.64, H 7.23, N 8.35; gef.: C 27.55, H 7.24, N 7.96.

Eingegangen am 3. Juni 1998 [Z11938]

Stichwörter: Clathrate • Kristall-Engineering • Templatssynthese • Wasserstoffbrücken • Zeolithanaloga

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [2] R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**.
- [3] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- [4] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13–28.
- [5] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature* **1997**, *388*, 735–741.
- [6] J. D. Martin, K. B. Greenwood, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2162–2166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2072–2075.
- [7] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 31–35.
- [8] B. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795.
- [9] O. M. Yaghi, L. Hailian, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1994**, *36*, 4292–4293.
- [10] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397–407.
- [11] M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2158–2160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2068–2070.
- [12] a) V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, *276*, 575–579. b) V. A. Russell, M. D. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 209–214.
- [13] „Structure and Chemistry of the Organic Solid State“: *Chem. Mater.* **1994**, *6* (Sonderheft).
- [14] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283–288.
- [15] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096–9101.
- [16] S. B. Copp, K. T. Holman, J. O. S. Sangster, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2233–2243.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **1** ($\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{AlCl}_8\text{Cu}$): tetragonal, Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88), $a=b=12.8059(4)$ Å, $c=20.434(2)$ Å, $V=3351.0(3)$ Å 3 , $Z=4$, $\rho_{\text{ber.}}=1.33$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=1.34$ cm $^{-1}$. MoK α -Strahlung ($\lambda=0.71073$ Å). Farbloser Kristall, Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.1$ mm 3 . Bei 298 K wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Graphitmonochromator) 3929 unabhängige Reflexe im θ - 2θ -Scan-Modus bis $2\theta < 54$ gesammelt. Die Struktur wurde mit dem NRCVAX-Programmpaket gelöst. Nach der Berechnung mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode der (basierend auf F) für 1284 unabhängige Reflexe mit $I_{\text{net}} > 1.0\sigma(I)$ wurde zur abschließenden Verfeinerung von 117 Parametern durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert und ihre Positionen verfeinert. Die Struktur ließ sich zu R -Werten von $R=0.039$ und $R_w=0.046$ verfeinern. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101 662“ 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 (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [18] M. V. Gaudet, M. J. Zaworotko, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1191–1193.
- [19] Das AlCl_4^- -Ion ist **1** als Strukturdirektor anzusehen, denn ohne dieses Anion erhält man aus der Reaktion von CuCl mit 4 Äquiv. $[\text{H}_2\text{NEt}_2]\text{Cl}$ die Verbindungen $[\text{H}_2\text{NEt}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_3+3[\text{H}_2\text{NEt}_2]\text{Cl}$: J. Yang, J. D. Martin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] P. Niggli, *Z. Kristallogr.* **1922**, *57*, 2359.
- [21] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 2923–2936.
- [22] T. Kitazawa, T. Kikuyama, M. Takeda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3715–3720.
- [23] J. A. Kaduk, S.-Y. Pei, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 126.
- [24] S. Frostang, J. Grins, D. Loueir, P. E. Werner, *Solid State Ionics* **1988**, *31*, 131–138.
- [25] a) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1267; b) R. J. Gale, R. A. Osteryoung in *Molten Salt Techniques* (Hrsg.: D. G. Lovering, R. J. Gale), Plenum Press, New York, **1983**, Kap. 3.
- [26] G. B. Kauffman, L. Y. Fang, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 101.