

Magnetische Eigenschaften

DOI: 10.1002/ange.200503140

Verbindungen des gemischten Germanium-Vanadium-Polyoxothioanions $[\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8]^{12-}$ ***Dragan Pitzschke, Jing Wang, Rolf-Dieter Hoffmann, Rainer Pöttgen und Wolfgang Bensch**

Die Vielfalt mikroporöser Festkörper hat in den letzten Jahren enorm zugenommen.^[1] Die größten Klassen dieser Materialien bilden immer noch die Alumosilicate (Al-O-Si) und Alumophosphate (Al-O-P) sowie deren isomorph substituierte Formen. Aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften wurden diese Systeme intensiv untersucht, und Anwendungen in der Industrie, z. B. in der Katalyse und als Ionenaustauscher, sind bekannt. Neben Aluminium und Silicium werden heute auch verschiedene andere Elemente in derartige Verbindungen eingebaut. Eine vielversprechende Strategie zur Synthese poröser Substanzen ist es, größere Baugruppen wie Vanadat- oder Molybdat-Cluster oder sekundäre Baueinheiten in großporigen Indiumsulfiden zu verknüpfen.^[2–7] So könnte die Verknüpfung von Polyoxometallat-

[*] Dipl.-Chem. D. Pitzschke, J. Wang, Prof. Dr. W. Bensch
Institut für Anorganische Chemie
Universität Kiel
Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-1520
E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Dr. R.-D. Hoffmann, Prof. Dr. R. Pöttgen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster (Deutschland)

[**] Wir danken dem Land Schleswig-Holstein für die finanzielle Unterstützung.

Baueinheiten (z. B. von Polyoxovanadaten) über kovalente Bindungen zur Bildung neuer poröser Verbindungen mit extrem niedrigen Netzwerkichten und sehr hohen Porositäten führen. Übergangsmetallverbindungen haben gegenüber Alumosilicaten zusätzlich den Vorteil, dass ihre katalytische und photochemische Reaktivität deutlich höher sein kann. Von besonderem Interesse ist Vanadium, bei dem das flexible Koordinationsverhalten mit einer großen Valenzvielfalt verbunden ist. Typische primäre Baueinheiten in Polyoxovanadaten sind VO_4 -Tetraeder, quadratisch-pyramidale VO_5 -Einheiten und VO_6 -Oktaeder.^[8] Durch die Kondensation dieser Baueinheiten können größere Aggregate oder Cluster gebildet werden, die über koordinierte Metallkomplexe zu dreidimensionalen Netzwerkstrukturen verknüpfbar sind. In den vergangenen Jahren wurden viele reine und gemischte Vanadate, Vanadiumborate, -arsenate, -germanate und -phosphate mit organischen und anorganischen Gegenionen erhalten.^[9–14]

Wir haben Schwefel und Germanium in anionische Vanadiumcluster eingebaut, um die strukturelle Vielfalt der Baueinheiten zu vergrößern und mit diesen Baugruppen neue poröse Materialien herzustellen. Hier berichten wir über die Herstellung und die Charakterisierung der beiden neuen gemischten Ge-V-Polyoxothio-Verbindungen (dien- H_3)₄[$\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$] $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) und (aep- H_3)₄[$\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$] (**2**). Die Verbindungen wurden unter Hydrothermalbedingungen mit den Aminen Diethylentriamin (dien) und 1-(2-Aminoethyl)piperazin (aep) erhalten. Die Strukturen enthalten isolierte [$\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$]^{12–}-Anionen und die protonierten Amine als Gegenionen. Die [$\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$]^{12–}-Einheiten dieser Verbindungen stellen die ersten gemischten Ge-V-Polyoxothioanionen dar. Die Polyoxothioanionen bestehen aus 12 leicht verzerrten quadratisch-pyramidalen VO_5 -Einheiten und 8 GeO_3S -Tetraedern (Abbildung 1, oben).

Die VO_5 -Pyramiden in **1** und **2** haben typische geometrische Parameter mit basalen und apicalen Bindungslängen von 1.919(5)–1.998(5) Å bzw. 1.592(11)–1.630(8) Å. Die zugehörigen O–V–O-Bindungswinkel variieren zwischen 76.5(3) und 149.9(3)°. Die Oxidationsstufen der V-Atome in **1** und **2** wurden mit der Valence-Bond-Methode (BVS) nach Brown und Altermatt bestimmt.^[15] Ein durchschnittlicher Wert von 4.10 rechtfertigt die Zuordnung von V^{4+} . Die GeO_3S -Tetraeder sind moderat verzerrt mit Ge–O-Abständen zwischen 1.778(6) und 1.809(4) Å und Ge–S-Bindungslängen von 2.096(3) bis 2.122(3) Å. Die O–Ge–O-Winkel liegen zwischen 103.4(2) und 105.1(3)°, und die O–Ge–S-Winkel variieren von 110.5(2) bis 117.2(2)°. Sowohl die Bindungslängen als auch die Winkel sind vergleichbar mit Werten für andere Vanadate und Thiogermanate.^[2,3,16] Im Cluster sind jeweils acht quadratisch-pyramidale VO_5 -Einheiten zu einem Ring verknüpft (Abbildung 1, unten), wobei jede VO_5 -Pyramide über gemeinsame Kanten mit zwei weiteren Pyramiden verbunden ist. Oberhalb und unterhalb des Rings befinden sich jeweils drei VO_5 -Pyramiden und vier GeO_3S -Tetraeder, die über gemeinsame Kanten und Ecken miteinander verknüpft sind und den anionischen Cluster vervollständigen (Abbildung 2).

Der Durchmesser der Cluster beträgt 7.450 Å in **1** und 7.316 Å in **2** (gemessen von Koordinate zu Koordinate). Die organischen Kationen befinden sich zwischen den Clustern.

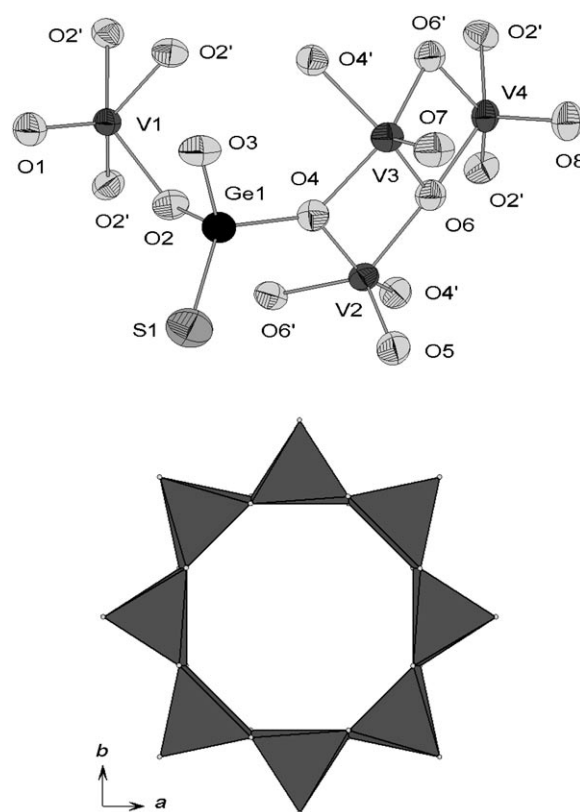


Abbildung 1. Oben: asymmetrische Einheit von **2** mit Atombezeichnungen und Schwingungsellipsoiden mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (symmetrieeerzeugte Atome sind mit einem Strich markiert). Unten: In der Äquatorialebene des Clusters von **2** wird durch die Verknüpfung von 8 VO_5 -Pyramiden ein Ring gebildet.

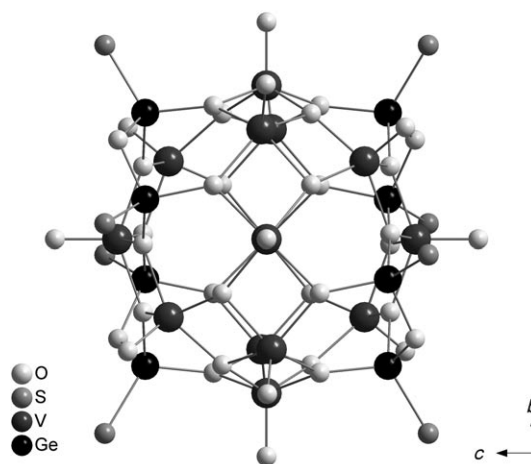


Abbildung 2. Die [$\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$]^{12–}-Einheit der Titelverbindungen.

In **1** sind die [$\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8$]^{12–}-Anionen wie in einer hexagonal dichtesten Packung in einer AB-Abfolge entlang der c-Achse gestapelt. Die Orientierung in den Schichten A und B ist dabei nicht identisch, sondern die Cluster in der A-Schicht sind um 90° gegen die Cluster der B-Schicht verdreht. In Verbindung **2** sind die anionischen Cluster ebenfalls in einer AB-Abfolge angeordnet, jedoch ist die Orientierung der Anionen in den Schichten identisch.

Die thermische Stabilität von **1** und **2** wurde mit simultaner Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) in einer Luftatmosphäre zwischen 25 und 725 °C untersucht. Verbindung **1** zersetzt sich in zwei Schritten mit einem Gesamtmassenverlust von $\Delta m_{\text{exp}} = 27.9\%$, der gut mit dem berechneten Werten für die Abspaltung des organischen Kations ($\Delta m_{\text{theo}} = 16.1\%$), von Schwefel ($\Delta m_{\text{theo}} = 9.7\%$) und H_2O ($\Delta m_{\text{theo}} = 3.3\%$) übereinstimmt. Der erste thermische Massenverlust (30–180 °C) beträgt $\Delta m_{\text{exp}} = 3.3\%$. Der zweite thermische Prozess ($\Delta m_{\text{exp}} = 24.6\%$) erstreckt sich von 180 bis 660 °C; in diesem Temperaturbereich werden drei exotherme Signale beobachtet ($T_p = 302, 525$ und 589°C ; T_p = Peak-Temperatur). Der braune Rückstand enthielt nur eine geringe Menge an organischen Anteilen und Schwefel (C: 0.484%; H: 0.042%; N: 0.173%; S: 0.359%; $\text{CHNS}_{\text{sum}} = 1.058\%$). In weiteren Experimenten wurde der Aufheizprozess bei 180 °C abgebrochen. Die CHNS-Analyse der Probe ergab, dass keine organischen Komponenten abgespalten wurden. DTA-TG-MS-Messungen in diesem Temperaturbereich zeigten, dass H_2O (m/z 18) abgegeben wurde. Dieser Wasserverlust erwies sich bei der Lagerung der entwässerten Probe in einer mit H_2O gesättigten Atmosphäre als reversibel. Der Massenverlust in der ersten Stufe entspricht dem Verlust von fünf H_2O -Molekülen pro Formeleinheit. Verbindung **2** zersetzt sich in zwei Stufen mit einem Gesamtmassenverlust von $\Delta m_{\text{exp}} = 29.9\%$, der gut mit der Abspaltung des organischen Kations ($\Delta m_{\text{theo}} = 19.4\%$) und von Schwefel ($\Delta m_{\text{theo}} = 9.4\%$) übereinstimmt. Die erste Abbaustufe findet zwischen 30 und 430 °C ($\Delta m_{\text{exp}} = 15.2\%$), die zweite zwischen 430 und 725 °C statt ($\Delta m_{\text{exp}} = 14.7\%$). Insgesamt werden drei exotherme Signale ($T_p = 305, 443$ und 583°C) in der DTA-Kurve beobachtet. Die CHNS-Analyse des braunen Abbauprodukts ergab einen Anteil unter 0.1% (C: 0.069%; H: 0.0%; N: 0.0%; S: 0.0%; $\text{CHNS}_{\text{sum}} = 0.069\%$). In weiteren Experimenten wurde der Aufheizprozess bei 430 °C gestoppt. Pulverdiffraktogrammen zufolge war das Zwischenprodukt röntgenamorph, während die beiden Abbauprodukte von **1** und **2** kristallines V_2O_5 und GeO_2 enthielten.

Die $[\text{V}_{14}\text{Ge}_8\text{O}_{42}\text{S}_8]^{12-}$ -Cluster enthalten 14 V^{4+} -Ionen mit d^1 -Elektronenkonfiguration. Ähnliche Anordnungen wurden schon früher in anderen V_{14} -Vanadaten beobachtet.^[2d] In der asymmetrischen Einheit (Abbildung 1) liegen drei über O-Atome verbrückte V^{4+} -Ionen vor. Unter der Annahme antiferromagnetischer Wechselwirkungen durch einen Superaustausch zwischen V2, V3 und V4 resultiert ein frustriertes System, und der Nettowert für das magnetische Moment ergibt sich aus der Orientierung der gekoppelten Spins. Um die magnetischen Verhältnisse im Cluster aufzuklären, wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der lösungsmittelfreien Verbindung **2** gemessen. Abbildung 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments, das mit der Gleichung (1) berechnet und für den Diamagnetismus korrigiert wurde ($1313.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 8(\chi - \text{TIP}) T \mu_B \quad (1)$$

Der Einschub in Abbildung 3 hebt die Abweichung von

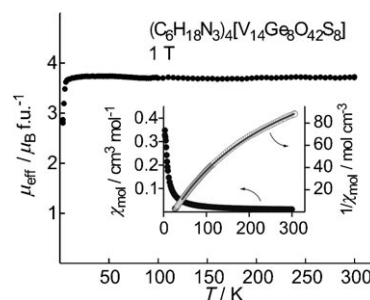


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments (μ_{eff}) von **2** bei 1 T. Die durchgezogene Linie in dem Einschub ergibt sich aus der Berechnung nach $\mu_{\text{eff}}^2 = 8(\chi - \text{TIP}) T \mu_B$.

χ_{mol} und χ_{mol}^{-1} vom einfachen Curie-Gesetz hervor. Die durchgezogene Linie entspricht den mit Gleichung (1) berechneten Werten. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments bis hin zu niedrigen Temperaturen wird gut mit dem modifizierten Curie-Gesetz beschrieben. Das Auftreten eines temperaturunabhängigen Paramagnetismus (temperature independent paramagnetism, TIP) lässt sich mit dem $^2D_{3/2}$ -Grundzustand des V^{4+} -Ions mit einem Wert von $5562 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ verstehen. Das magnetische Moment bleibt zwischen 20 K und Raumtemperatur konstant bei $3.71 \mu_B$. Dieser Wert ist sehr viel kleiner als der Erwartungswert für 14 unabhängige V^{4+} -Ionen, der mit $g = 2$ und $S = 1/2$ bei $6.48 \mu_B$ liegen sollte ($1.732 \times \sqrt{14} = 6.48$). Aus diesem Grund muss eine ausgedehnte antiferromagnetische Kopplung angenommen werden. Um das magnetische Verhalten aufzuklären, wurden isotherme feldabhängige Magnetisierungsmessungen durchgeführt (Abbildung 4). Während bei

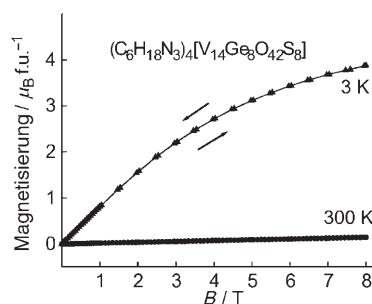


Abbildung 4. Feldabhängigkeit der molaren Magnetisierung von **2** bei 300 K und 3 K nach Abkühlen der Probe im Nullfeld.

300 K nur die paramagnetische Sättigung die Magnetisierung bestimmt, steigt die Magnetisierung bei 3 K zunächst bis 1.5 T linear an. In der Folge verringert sich die Steigung ein wenig, und mit $\mu_{\text{SM}} = 3.88 \mu_B$ ist das System bei 8 T noch weit vom maximalen Sättigungsmoment für 14 unabhängige V^{4+} -Ionen ($14 g S = 14 \mu_B$) entfernt. Durch das äußere Feld richten sich die Spins zwar allmählich aus, doch die Anordnung der 14 V^{4+} -Ionen im Cluster steht der Bildung eines einfachen Spinsystems im Wege, und daher kann das maximale magnetische Moment nicht erreicht werden. Eine spontane Magnetisierung wurde nicht beobachtet, was eine Messung in einem externen Feld von 0.01 T bestätigte. Zusätzliche

Wechselstrom-Magnetisierungsexperimente, welche das Spinsystem in geringerem Ausmaß als Gleichstrommagnetisierungen stören, zeigten weder Energieverluste im Imaginärteil der magnetischen Suszeptibilität noch eine Frequenzabhängigkeit, was auf überwiegende antiferromagnetische Wechselwirkungen in **2** hindeutet.

Die vorliegenden Ergebnisse sind ein vielversprechender Ansatzpunkt für eine weitere Untersuchung des Ge-V-S-O-Systems. Eine systematische Veränderung der Synthesebedingungen könnte zu weiteren gemischten Clustern mit unterschiedlichen Zusammensetzungen führen, die sich als Baueinheiten für neue Gerüstarchitekturen mit interessanten physikalischen Eigenschaften eignen.

Experimentelles

1 und **2** wurden unter Solvothermalbedingungen durch Reaktion von Germanium (146 mg, 2 mmol), NH_4VO_3 (468 mg, 4 mmol) und Schwefel (128 mg, 4 mmol) erhalten. **1** wurde in Diethylenetriamin-Lösung (50% in Wasser; 4 mL, 18 mmol) und **2** in 1-(2-Aminoethyl)piperazin-Lösung (75% in Wasser; 4 mL, 23 mmol) synthetisiert. Die Mischungen wurden in Stahlautoklaven mit Tefloneinsätzen (ca. 30 mL) 7 Tage auf 160 °C (**1**) bzw. 170 °C (**2**) erhitzt. Anschließend wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet (Ausbeute jeweils ca. 60% bezogen auf Germanium). Die homogenen Produkte bestanden aus schwarzen oktaedrischen Kristallen mit Größen um $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Kristalle von **1** und **2** sind an Luft stabil und in Wasser und gängigen organischen Lösungsmitteln nicht löslich.

Röntgenstrukturanalyse: Die Einkristalluntersuchungen wurden auf einem Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS-1) (**1**) und einem STOE AED-II-Vierkreisdiffraktometer (**2**) durchgeführt. **1**: $\text{C}_{16}\text{H}_{74}\text{N}_{12}\text{Ge}_8\text{O}_{47}\text{S}_8\text{V}_{14}$, $M_r = 2737.25$, tetragonal, $P4_2c$, $a = 14.2358(8)$, $c = 23.142(2) \text{ Å}$, $V = 4689.9(5) \text{ Å}^3$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.875 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2572$, $T = 293 \text{ K}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$, Flack-Parameter $x = 0.01(2)$, 10977 Reflexe, 4500 unabhängige Daten ($R_{\text{int}} = 0.0478$). 216 Parameter, $R1$ ($I \geq 2\sigma(I)$) = 0.0528, $wR2$ ($I \geq 2\sigma(I)$) = 0.1419, GoF = 1.000. Die Wassermoleküle in **1** waren stark fehlgeordnet und konnten nicht lokalisiert werden. Max./min. Restelektronendichte: $1.412/-0.578 \text{ e Å}^{-3}$. **2**: $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{Ge}_8\text{O}_{47}\text{S}_8\text{V}_{14}$, $M_r = 2751.32$, tetragonal, $I4_2m$, $a = 14.536(2)$, $c = 22.688(4) \text{ Å}$, $V = 4793.5(10) \text{ Å}^3$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.901 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2668$, $T = 293 \text{ K}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$, Flack-Parameter $x = 0.00(5)$, 4747 Reflexe, 2151 unabhängige Daten ($R_{\text{int}} = 0.0232$). 161 Parameter, $R1$ ($I \geq 2\sigma(I)$) = 0.0468, $wR2$ ($I \geq 2\sigma(I)$) = 0.1385, GoF = 1.122. Max./min. Restelektronendichte: $2.894/-0.667 \text{ e Å}^{-3}$. Flächenindizierte Absorptionskorrekturen. Strukturösungen mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97.^[17] Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97.^[17]

CCDC-273447 (**1**) und -273446 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Die DTA-TG-Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Fa. Netzsch (STA 429) in Al_2O_3 -Tiegeln in dynamischer Luftatmosphäre (Durchflussgeschwindigkeit: 75 mL min^{-1}) bei unterschiedlichen Heizgeschwindigkeiten ausgeführt; die Daten wurden für den Auftrieb korrigiert. DTA-TG-MS-Untersuchungen wurden in Al_2O_3 -Tiegeln bei unterschiedlichen Heizgeschwindigkeiten in dynamischer Helium- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt (Durchflussgeschwindigkeit: 75 mL min^{-1} , Reinheit: 5.0; Gerät STA 409CD, Fa. Netzsch, Skimmer-Kopplung, Quadrupol-Massenspektrometer QMA 400, Fa. Balzers). Die Daten wurden für den Auftrieb korrigiert. Röntgenbeugungsexperimente an polykristallinen Pulvern: Trans-

missionspulverdiffraktometer STOE STADI P mit ortsempfindlichem Detektor, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.540598 \text{ Å}$).

Magnetische Untersuchungen: Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten der polykristallinen Probe **2** mit einem Physical Property Measurement System (PPMS, Quantum Design, Inc.) zwischen 3 K und 300 K. Die Gleichstrommessungen wurden im Nullfeld- (zero-field cooled, ZFC, 1 T) und im Feldmodus (field cooled, FC, 0.01 T) durchgeführt. Die isotherme Magnetisierung nach ZFC wurde mit magnetischen Flussdichten bis 8 T gemessen. Mit Wechselstrommessungen wurde eine mögliche Frequenzabhängigkeit im Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität überprüft. Die Amplituden betrugen 3 und 10 Oe in einem Frequenzbereich von 11 bis 9999 Hz.

Eingegangen am 5. September 2005

Online veröffentlicht am 20. Januar 2006

Stichwörter: Kristallstrukturen · Magnetische Eigenschaften · Polyoxothioanionen · Solvothermalsynthesen · Thermische Stabilität

- [1] a) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292.
- [2] a) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1060–1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1045–1046; b) A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 927–929; c) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1720–1722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1674–1676; d) A.-L. Barra, D. Gatteschi, L. Pardi, A. Müller, J. Döring, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8509–8514.
- [3] a) T. Drezen, O. Joubert, M. Ganne, L. Brohan, *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 298–304; b) T. Drezen, M. Ganne, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 552–560.
- [4] a) A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1210–1215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162–1167; b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3567–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1220–1223; c) A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1347–1358.
- [5] a) C. L. Cahill, J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1475–1482; b) C. L. Cahill, B. Gugliotta, J. B. Parise, *Chem. Commun.* **1998**, 1715–1716.
- [6] a) H. Li, J. Kim, T. L. Groy, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4867–4868; b) H. Li, A. Laine, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, *283*, 1145–1147.
- [7] a) C. Wang, Y. Li, X. Bu, N. Zheng, O. Zivkovic, C.-S. Yang, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11506–11507; b) N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, *298*, 2366–2369.
- [8] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [9] a) D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 137–145; b) D. Riou, G. Férey, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6520–6523; c) Y. Zhang, R. C. Haushalter, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4950–4956.
- [10] a) I. D. Williams, M. Wu, H. H.-Y. Sung, X. X. Zhang, J. Yu, *Chem. Commun.* **1998**, 2463–2464; b) Y. Zhao, G. Zhu, W. Liu, Y. Zou, W. Pang, *Chem. Commun.* **1999**, 2219–2220.
- [11] a) R. C. Haushalter, Z. Wang, L. M. Meyer, S. S. Dhingra, M. E. Thompson, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1463–1464; b) A.-H. Liu, S.-L. Wang, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3415–3418.

- [12] a) Y.-M. Chen, E.-B. Wang, B.-Z. Lin, S.-T. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 519–520; b) T. Whitfield, X. Wang, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3728–3733.
- [13] a) V. Soghomonian, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2826–2830; b) V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1700–1704.
- [14] R. C. Finn, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Prog. Inorg. Chem.* **2003**, 51, 421–601.
- [15] a) I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244–247; b) I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 1957–1959.
- [16] a) B. Krebs, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* **1971**, 26, 853–854; b) B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 113–134; c) S. Pohl, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 265–272.
- [17] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.