

Strukturelle Vielfalt im pseudo-ternären System M/Ge/I: α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I, β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I und [ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂

Structural Variety in the Pseudo-ternary System M/Ge/I: α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I, β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I and [ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂

Michael Wolff^[a] und Claus Feldmann^{*[a]}

Keywords: Germanium; Iodine; Ionic liquids; Coordination modes; Structure elucidation

Abstract. By reaction of GeI₄, [N(*n*Bu)₄]I as iodide donor, and [NMe(*n*Bu)₃][N(Tf)₂] as ionic liquid, reddish-black, plate-like shaped crystals are obtained. X-ray diffraction analysis of single crystals resulted in the compositions α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I (*Pbca*; *a* = 1495.4(3) pm; *b* = 1940.6(4) pm; *c* = 3643.2(7) pm; *Z* = 16) and β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I (*Pn*; *a* = 1141.5(2) pm; *b* = 953.6(2) pm; *c* = 1208.9(2) pm; β = 100.8(1)°; *Z* = 2). Depending on the reaction temperature, the one or other compound is formed selectively. In addition, the reaction of GeI₄ and [N(*n*Bu)₄]I, using

[ImMe(*n*Bu)][BF₄] (Im = imidazole) as ionic liquid, resulted in the crystallization of [ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂ (*P2₁/c*; *a* = 1641.2(3) pm; *b* = 1903.0(4) pm; *c* = 1867.7(4) pm; β = 92.0(1)°; *Z* = 4). The anionic network of all three compounds is established by molecular germanium(IV)iodide, which is bridged by iodide anions. The different connectivity of (GeI₄–I[–]) networks is attributed to the flexibility of I[–] regarding its coordination and bond length. Here, a [3+1]-, 4- and 5-fold coordination is first observed in the pseudo-ternary system M/Ge/I (M: cation).

Einleitung

Ternäre und pseudo-ternäre Iodide der schweren Gruppe-14-Metalle Germanium, Zinn und Blei liegen im Wesentlichen als Iodometallate mit zweiwertigen Metallkationen vor. Als typische Strukturmerkmale treten unterschiedlichste Kondensationsvarianten von MI₆-Oktaedern (M = Sn, Pb) mit gemeinsamen Ecken, Kanten oder Flächen auf. Neben Verbindungen wie [BuN(CH₂CH₂)₃-NBu]₃[Pb₅I₁₆] mit inselartigen Baueinheiten und unendlich ausgedehnten Iodometallatketten (z.B. [Et₂N(CH₂CH₂)₃-Et]₂[Sn₂I₉]) wurden polymere Schichtstrukturen wie (Me₃PhN)₄[Sn₃I₁₀] oder [Me₂HN-(CH₂)₂-NMe₂H][MI₅] (M = Sn, Pb) bzw. mit perovskitähnlichen Strukturmotiven beschrieben [1–4]. Im Gegensatz zu diesen Iodometallaten(II) sind nur wenige Iodide der vierwertigen Metalle bzw. generell des leichteren Homologen Germanium bekannt. Zu nennen sind die Iodogermanate(II) CsGeI₃ [5] und [BuNH₃]₂[GeI₄] [6] sowie die Verbindungen [H₃N(CH₂)₇NH₃]₈[CH₃NH₄]₂[Sn₁₂I₄₆] mit vierwertigem Zinn [7] bzw. [NEt₄](GeI₄)₂I mit vierwertigem Germanium [8]. Die letztgenannte von Müller beschriebene Verbindung ist durch die Bildung dreidimensionaler Netzwerke aus neu-

tralen GeI₄-Einheiten und verbrückenden Iodidanionen gekennzeichnet. Maßgebliche Ursache für die Bildung dieser Netzwerke ist die häufig beobachtete Tendenz zur Ausbildung kurzer I–I-Kontaktstände. Prominenteste Beispiele hierfür sind die so genannten Polyiodide, welche attraktive I–I-Wechselwirkungen aufweisen, die von echten kovalenten Bindungen (270 pm) bis hin zu Van-der-Waals Kontakten (430 pm) reichen [9, 10].

Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Reaktionen in bzw. der Reaktivität von ionischen Flüssigkeiten [11–13] konnten durch Umsetzung von GeI₄ mit [N(*n*Bu)₄]I als Iodid-Donor die pseudo-ternären Verbindungen α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I, β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I und [ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂ (Im = Imidazol) mit vierwertigem Germanium dargestellt werden. Ionische Flüssigkeiten dienen dabei nicht nur als Lösungs- bzw. Flussmittel, sondern besitzen infolge des Einbaus voluminöser Kationen auch strukturdirektierenden Einfluss. Letzteres bedingt die Bildung neuartiger Germaniumiodid–Iodid-Netzwerke mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte und unterschiedlicher Koordination der verbrückenden Iodidanionen. So werden neben der von Müller vorgestellten Verbindung [NEt₄](GeI₄)₂I mit der Koordinationszahl 8 an den verbrückenden Iodidanionen hier Strukturen mit 3+1-, 4- und 5-fach koordinierenden Iodidanionen beobachtet.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre (Glove-Box, Schlenk-Technik) durchgeführt. Verwendete Glasgeräte wurden zuvor dreimal evakuiert (*p* ≤ 2 × 10^{–3} mbar).

* Prof. Dr. C. Feldmann
Fax: +49-721-608-4892
E-Mail: feldmann@aoc1.uni-karlsruhe.de
[a] Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße 15
76131 Karlsruhe, Germany

α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I: GeI₄ (200 mg; 3.45×10^{-4} mol; 99.99 %, Sigma-Aldrich), [N(*n*Bu)₄]I (63.7 mg; 1.72×10^{-4} mol; 99 %, Sigma-Aldrich, 24 h im Vakuum getrocknet) und die ionische Flüssigkeit [NMe(*n*Bu)₃][N(Tf)₂] (ca. 2 mL, Vorschrift nach [14]) wurden in einem Schlenk-Gefäß vorgelegt. Nach 3 Tagen bei 100 °C wurde mit einer Rate von $5\text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Titelverbindung kristallisierte in Form schwarzer, metallisch glänzender und feuchtigkeitsempfindlicher Plättchen, die in sehr dünnen Schichten transparent und dunkelrot erschienen. Durch Filtration und mehrmaliges Waschen mit absolutem Diethylether wurden die Kristalle von anhaftenden Rückständen der ionischen Flüssigkeit und ungelöstem GeI₄ befreit [15]. Anschließendes Trocknen im Vakuum bei Raumtemperatur ergab einen schwarzbraunen Feststoff.

β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I: GeI₄ (200 mg, 3.45×10^{-4} mol) und [N(*n*Bu)₄]I (63.7 mg, 1.72×10^{-4} mol) wurden mit der ionischen Flüssigkeit [NMe(*n*Bu)₃][N(Tf)₂] (ca. 2 mL) in einem Schlenk-Gefäß vorgelegt. Nach 3 Tagen bei 110 °C wurde mit einer Rate von $5\text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Titelverbindung kristallisierte in Form schwarzer, metallisch glänzender und feuchtigkeitsempfindlicher Plättchen, die in sehr dünnen Schichten transparent und dunkelrot erschienen. Durch Filtration und mehrmaliges Waschen mit absolutem Diethylether wurden die Kristalle von anhaftenden Rückständen der ionischen Flüssigkeit und ungelöstem GeI₄ befreit [12]. Anschließendes Trocknen im Vakuum bei Raumtemperatur ergab einen schwarzbraunen Feststoff.

[ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂: GeI₄ (200 mg, 3.45×10^{-4} mol), [N(*n*Bu)₄]I (63.7 mg, 1.72×10^{-4} mol) und die ionische Flüssigkeit [ImMe(*n*Bu)][BF₄] (ca. 2 mL, 97 %, Sigma-Aldrich, 48 h bei 100 °C im Vakuum getrocknet) wurden in einem Schlenk-Gefäß vorgelegt. Nach 3 Tagen bei 80 °C wurde mit einer Rate von $5\text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Filtration und mehrmaliges Waschen der nach einem Tag erhaltenen schwarz glänzenden, äußerst feuchtigkeitsempfindlichen und sehr zerbrechlichen Kristalle mit absolutem Diethylether konnte die Titelverbindung aufgereinigt werden.

Röntgenografische Untersuchungen

Geeignete Einkristalle wurden in einem Tropfen Inertöl (Kel-F) isoliert und im Kühlstrom (203 K) der Messvorrichtung eines Einkristalldiffraktometers des Typs IPDS I der Firma STOE justiert und vermessen. Nach der Datenreduktion mittels X-RED [16], wurde die Raumgruppe aus den systematischen Auslöschungen durch das Programm XPREP [15] ermittelt. Die anschließende Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit dem Programm SHELXTL [17] ausgeführt, wobei für Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Die Lage der Wasserstoffatome erfolgte durch die Berechnung idealisierter C–H-Bindungen. Eine Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm X-SHAPE ausgeführt [18]. Daten zu Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die grafische Darstellung der

Tabelle 1. Daten zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung von α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I, β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I und [ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂.

	α -[NMe(<i>n</i> Bu) ₃](GeI ₄)I	β -[NMe(<i>n</i> Bu) ₃](GeI ₄)I	[ImMe(<i>n</i> Bu)][N(<i>n</i> Bu) ₄](GeI ₄) ₃ I ₂
Summenformel	C ₁₃ H ₃₀ NGeI ₅	C ₁₃ H ₃₀ NGeI ₅	C ₂₄ H ₅₁ N ₃ Ge ₃ I ₁₄
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	<i>Pn</i> (Nr. 7)	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)
Gitterparameter	<i>a</i> = 1495,4(3) pm, <i>b</i> = 1940,6(4) pm, <i>c</i> = 3643,2(7) pm	<i>a</i> = 1141,5(2) pm, <i>b</i> = 953,6(2) pm, <i>c</i> = 1208,9(2) pm, β = 100,8(1)°	<i>a</i> = 1641,2(3) pm, <i>b</i> = 1903,0(4) pm, <i>c</i> = 1867,7(4) pm, β = 92,0(1)°
Volumen der EZ	<i>V</i> = 10573(4) Å ³	<i>V</i> = 1293(7) Å ³	<i>V</i> = 5829(7) Å ³
Zahl der Formeleinheit pro EZ	<i>Z</i> = 16	<i>Z</i> = 2	<i>Z</i> = 4
Berechnete Dichte	ρ = 2,28 g·cm ⁻³	ρ = 2,33 g·cm ⁻³	ρ = 2,71 g·cm ⁻³
Kristallabmessungen	0,08 × 0,21 × 0,10 mm	0,14 × 0,06 × 0,14 mm	0,12 × 0,04 × 0,14 mm
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ IPDS I der Firma STOE; Graphitmonochromator; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,07$ pm; <i>T</i> = 203 K	Bildplattendiffraktometer vom Typ IPDS I der Firma STOE; Graphitmonochromator; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,07$ pm; <i>T</i> = 200 K	Bildplattendiffraktometer vom Typ IPDS I der Firma STOE; Graphitmonochromator; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,07$ pm; <i>T</i> = 203 K
Messbereich	$-15 \leq h \leq 14$, $-20 \leq k \leq 20$, $-38 \leq l \leq 36$, $2\theta_{\min} = 2,5$; $2\theta_{\max} = 45^\circ$	$-13 \leq h \leq 14$, $-11 \leq k \leq 11$, $-13 \leq l \leq 13$, $2\theta_{\min} = 3,3^\circ$; $2\theta_{\max} = 52,1^\circ$	$-20 \leq h \leq 20$, $-22 \leq k \leq 23$, $-22 \leq l \leq 22$, $2\theta_{\min} = 3,3$; $2\theta_{\max} = 52,1^\circ$
Messmodus	$0^\circ \leq \varphi \leq 199,8$; $\Delta\varphi = 0,6^\circ$	$0^\circ \leq \varphi \leq 239,4$; $\Delta\varphi = 1,9^\circ$	$0^\circ \leq \varphi \leq 240$; $\Delta\varphi = 1,2^\circ$
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 6,99\text{ mm}^{-1}$	$\mu = 7,15\text{ mm}^{-1}$	$\mu = 8,97\text{ mm}^{-1}$
Reflexanzahl	32843 (davon 6664 unabhängig)	11599 (4924 davon unabhängig)	36330 (11340 davon unabhängig)
Mittelung	Laueklasse <i>mmm</i> ; <i>R_{int}</i> = 0,083	Laueklasse <i>2/m</i> ; <i>R_{int}</i> = 0,072	Laueklasse <i>2/m</i> ; <i>R_{int}</i> = 0,130
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix; Basis <i>F_o²</i> -Werte, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff, Wasserstoff-Atomlagen berechnet unter Verwendung idealisierter C–H-Bindungen	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix; Basis <i>F_o²</i> -Werte, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff, Wasserstoff-Atomlagen berechnet unter Verwendung idealisierter C–H-Bindungen	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix; Basis <i>F_o²</i> -Werte, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff, Wasserstoff-Atomlagen berechnet unter Verwendung idealisierter C–H-Bindungen
Anzahl der freien Parameter	371	188	405
Restelektronendichte	0,82 bis $-0,89\text{ e} \cdot 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$	0,84 bis $-0,68\text{ e} \cdot 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$	1,65 bis $-0,98\text{ e} \cdot 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$
Gütwerte der Verfeinerung	<i>R</i> 1 = 0,082; <i>R</i> 1 (4224 <i>F_o²</i> > 2σ(<i>F_o²)) = 0,042; <i>wR</i>2 = 0,077; <i>GooF</i> = 0,932</i>	<i>R</i> 1 = 0,073; <i>R</i> 1 (3598 <i>F_o²</i> > 2σ(<i>F_o²)) = 0,046; <i>wR</i>2 = 0,083; <i>GooF</i> = 0,967</i>	<i>R</i> 1 = 0,150; <i>R</i> 1 (5567 <i>F_o²</i> > 2σ(<i>F_o²)) = 0,058; <i>wR</i>2 = 0,088; <i>GooF</i> = 0,967</i>

Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm DIAMOND [19]. Weitere Einzelheiten zu den Strukturen der Titelverbindungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-710002-710004 angefordert werden.

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Stoe Stadi P Gerät durchgeführt (Ge-Monochromator, Cu- K_α Strahlung). Rietveld Anpassungen erfolgten basierend auf dem Programmpaket FULLPROF [20]. [ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂ wurde aufgrund seiner ausgeprägten Plättchenform und seiner sehr weichen Konsistenz mit einer geringen Menge Glaspulver verrieben und anschließend in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,3 mm überführt.

Ergebnisse und Diskussion

β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen an GeI₄ und [N(*n*Bu)₄]I in [NMe(*n*Bu)₃][N(Tf)₂] als ionischer Flüssigkeit entstehen Kristalle, welche mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht werden können. Die Auswertung der Daten ergibt die Zusammensetzung [NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I sowie die monokline Raumgruppe *Pn*. Daten zu Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 1, Tabelle 2 und Tabelle 3 niedergelegt. Die Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der kristallografischen *b*-Achse zeigt als konstituierende Baueinheiten die Kationen der ionischen Flüssigkeit, GeI₄-Moleküle und Iodidanionen (Abbildung 1). Durch Verbrückung aller Ecken der verzerrt tetraedrischen GeI₄-Moleküle über je ein Iodidanion resultiert dabei ein dreidimensional unendliches Netzwerk (Abbildung 2). Jedes Iodidanion wiederum verbrückt jeweils vier verschiedene GeI₄-Moleküle. Dass die Titelverbindung tatsächlich nicht zentrosymmetrisch kristallisiert, wird dadurch bestätigt, dass alle GeI₄-Tetraeder gleichgerichtet mit einer Spitze parallel

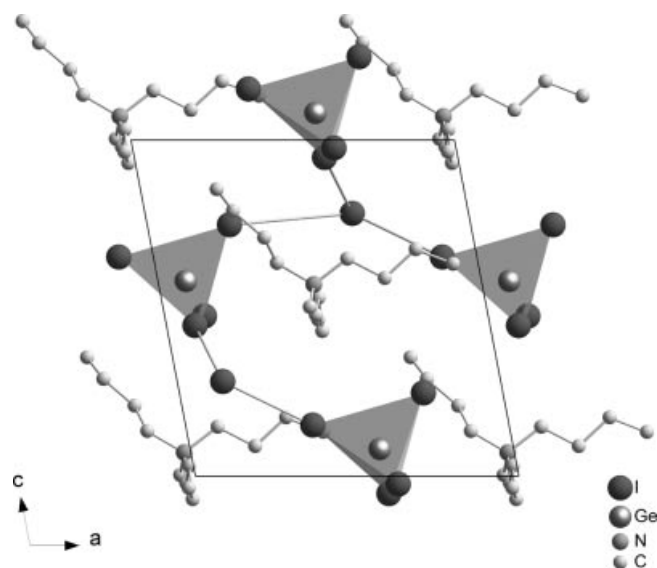


Abbildung 1. Elementarzelle von β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I mit Blickrichtung entlang [010].

Tabelle 2. Ortsparameter ($\times 10^4$) und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $U_{eq}/\text{\AA}^2 \times 10^3$ für α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I, β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I und [ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂.

Atom	x	y	z	U_{eq}
α -[NMe(<i>n</i> Bu) ₃](GeI ₄)I				
Ge(1)	−6110(1)	3892(1)	6956(1)	43(1)
Ge(2)	−832(1)	3945(1)	5747(1)	41(1)
I(1)	613(1)	1968(1)	6922(1)	49(1)
I(2)	−4347(1)	2160(1)	5724(1)	49(1)
I(3)	−5976(1)	5190(1)	6993(1)	58(1)
I(4)	−5419(1)	3448(1)	6360(1)	59(1)
I(5)	−5311(1)	3279(1)	7480(1)	56(1)
I(6)	−7711(1)	3465(1)	6967(1)	66(1)
I(7)	−54(1)	3345(1)	6279(1)	56(1)
I(8)	−2404(1)	3449(1)	5739(1)	65(1)
I(9)	−825(1)	5243(1)	5799(1)	60(1)
I(10)	−97(1)	3591(1)	5146(1)	49(1)
N(1)	−7602(7)	1909(4)	5744(3)	41(3)
N(2)	−2843(7)	1864(4)	6819(3)	44(3)
C(1)	−7660(10)	2356(6)	6081(3)	57(4)
C(2)	−7087(9)	1252(6)	5831(4)	55(4)
C(3)	−7468(12)	829(6)	6143(4)	70(5)
C(4)	−6948(11)	146(7)	6192(5)	77(5)
C(5)	−7090(14)	−364(8)	5895(6)	108(7)
C(6)	1432(8)	1759(6)	5617(4)	48(3)
C(7)	−3613(9)	3685(7)	4731(4)	58(4)
C(8)	−4548(10)	3765(7)	4871(4)	64(4)
C(9)	−4637(11)	4182(7)	5216(4)	76(5)
C(10)	−2084(8)	2705(6)	4549(3)	45(3)
C(11)	−2509(9)	2073(6)	4705(4)	58(4)
C(12)	−1874(11)	1697(7)	4965(4)	73(5)
C(13)	−2223(12)	1047(8)	5116(4)	84(5)
C(14)	2555(10)	1706(7)	7814(4)	65(4)
C(15)	−3185(9)	2609(5)	6801(4)	53(4)
C(16)	−2529(10)	3153(6)	6879(4)	62(4)
C(17)	−7934(11)	3848(6)	8125(5)	70(4)
C(18)	−7348(12)	4447(6)	8058(5)	84(5)
C(19)	−1390(10)	6375(7)	6731(4)	67(4)
C(20)	581(10)	1431(8)	8031(4)	73(4)
C(21)	−80(12)	875(9)	8100(6)	96(6)
C(22)	−921(14)	900(12)	7880(6)	128(8)
C(23)	−2133(9)	1805(6)	6496(4)	55(4)
C(24)	−1763(11)	1100(6)	6442(4)	68(4)
C(25)	−1073(11)	1096(7)	6124(4)	73(5)
C(26)	−734(13)	394(8)	6058(5)	94(6)
β -[NMe(<i>n</i> Bu) ₃](GeI ₄)I				
Ge(1)	5863(1)	3190(1)	805(1)	43(1)
I(1)	6407(1)	8159(1)	7814(1)	49(1)
I(2)	5881(1)	5244(1)	9478(1)	51(1)
I(3)	6227(1)	990(1)	9761(1)	46(1)
I(4)	3932(1)	2914(1)	1516(1)	62(1)
I(5)	7543(1)	3541(1)	2473(1)	70(1)
N(1)	9798(9)	7759(10)	701(8)	42(2)
C(1)	9538(12)	9126(15)	32(12)	57(4)
C(2)	5982(12)	2189(14)	6467(11)	57(4)
C(3)	7029(11)	2038(19)	5892(13)	76(5)
C(4)	8155(14)	2030(20)	6748(18)	105(7)
C(5)	4220(16)	8180(30)	1314(19)	140(11)
C(6)	8783(14)	7541(15)	1341(13)	65(4)
C(7)	3540(12)	1295(15)	7096(10)	59(4)
C(8)	2733(14)	1805(19)	7890(15)	78(5)
C(9)	7357(16)	−559(19)	3534(15)	88(6)
C(10)	4679(15)	3395(14)	4794(12)	67(4)
C(11)	9873(18)	5138(18)	311(16)	88(6)
C(12)	4780(30)	5930(20)	4312(19)	148(11)
C(13)	4730(20)	7260(30)	4650(20)	136(9)

Tabelle 2. (continued).

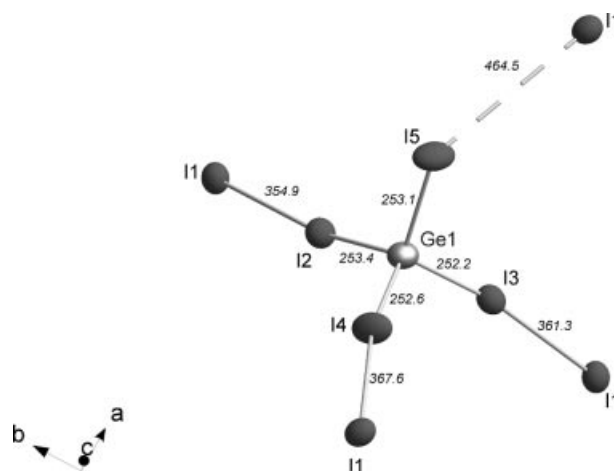
[ImMe(<i>n</i> Bu)][N(<i>n</i> Bu) ₄](GeI ₄) ₃ I ₂				
Ge(1)	4338(1)	6072(1)	6411(1)	40(1)
Ge(2)	730(1)	4088(1)	6389(1)	43(1)
Ge(3)	2965(1)	5465(1)	9787(1)	49(1)
I(1)	4213(1)	4756(1)	6400(1)	74(1)
I(2)	2940(1)	6619(1)	6452(1)	46(1)
I(3)	5201(1)	6476(1)	7479(1)	48(1)
I(4)	4962(1)	6521(1)	5283(1)	57(1)
I(5)	945(1)	5379(1)	6596(1)	60(1)
I(6)	2068(1)	3435(1)	6320(1)	55(1)
I(7)	−109(1)	3567(1)	7359(1)	57(1)
I(8)	−10(1)	3874(1)	5202(1)	54(1)
I(9)	2022(1)	6133(1)	570(1)	60(1)
I(10)	3319(1)	4300(1)	358(1)	54(1)
I(11)	4210(1)	6196(1)	9580(1)	75(1)
I(12)	2279(1)	5284(1)	8566(1)	73(1)
I(13)	930(1)	7319(1)	6438(1)	43(1)
I(14)	6117(1)	7560(1)	3994(1)	52(1)
N(1)	2861(7)	7696(7)	8643(6)	42(3)
N(2)	1641(7)	7363(7)	8902(7)	43(3)
N(3)	2237(7)	2174(6)	8622(6)	35(3)
C(1)	−837(10)	2011(10)	6210(10)	69(6)
C(2)	1957(11)	7672(8)	9490(8)	45(4)
C(3)	2712(11)	7891(8)	9332(7)	45(4)
C(4)	2198(10)	7370(8)	8390(8)	48(4)
C(5)	3616(10)	7813(9)	8271(9)	56(5)
C(6)	6276(12)	3594(12)	6895(10)	78(6)
C(7)	3095(15)	6108(15)	2610(12)	104(8)
C(8)	3227(13)	5339(10)	2416(12)	84(6)
C(9)	2762(9)	2667(7)	8198(7)	39(4)
C(10)	3486(10)	3006(9)	8600(9)	56(5)
C(11)	3879(10)	3530(9)	8118(8)	56(4)
C(12)	5383(13)	6129(13)	1535(10)	90(7)
C(13)	1866(9)	2479(9)	4262(7)	47(4)
C(14)	1412(10)	3180(9)	9127(9)	56(5)
C(15)	964(11)	3433(11)	9785(10)	71(5)
C(16)	−505(12)	5908(11)	310(12)	88(7)
C(17)	−1561(10)	6914(9)	6889(9)	55(4)
C(18)	1775(12)	1461(9)	7503(9)	64(5)
C(19)	−987(18)	6218(18)	7920(14)	147(13)
C(20)	1030(20)	4360(19)	1660(18)	164(13)
C(21)	7254(8)	6552(8)	6128(8)	45(4)
C(22)	2318(9)	4068(8)	4193(8)	48(4)
C(23)	7077(11)	5392(9)	5527(9)	56(4)
C(24)	2489(13)	5236(10)	4764(10)	73(5)

zu [001] vorliegen. Die Elementarzelle weist somit nachvollziehbar kein Inversionszentrum auf.

Die in β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I vorliegenden GeI₄-Moleküle zeigen mit einem I–Ge–I-Winkelbereich von 107,7–114,1° eine geringe Verzerrung (Tabelle 3). Der Winkelbereich fällt im Vergleich zu dem von Müller vorgestellten [NET₄](GeI₄)₂ (109–110°) stärker aus [6]. Der maßgebliche Unterschied zwischen beiden Verbindungen besteht jedoch in der stöchiometrischen Zusammensetzung: in β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I liegt ein Verhältnis Ge:N bzw. GeI₄:I[−] von 1:1 vor; in [NET₄](GeI₄)₂ hingegen jeweils von 2:1. Als unmittelbare Folge liegen in β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I verbrückende Iodidanionen mit verzerrt tetraedrischer Koordination vor. Die Anionenteilstruktur der Titelverbindung kann somit auch als $\frac{3}{2}$ [GeI₄][I[−]] beschrieben werden. Im Gegensatz hierzu weisen die verbrückenden Iodidanionen in [NET₄](GeI₄)₂ eine verzerrt quadratisch-prismatische

Tabelle 3. Vergleich der Bindungslängen und -winkel der vorgestellten pseudo-ternären Germaniumiodide.

Bindungslängen /pm	Bindungswinkel /°		
α -[NMe(<i>n</i> Bu) ₃](GeI ₄)I			
Ge–I	252,7–255,4	I–Ge–I	105,1–113,6
∅ (Ge–I)	253,9	I–I–I	71,9–131,8
I–I	366,3–383,4	C–N–C	105,0–112,2
∅ (I–I)	375,1	N–C–C	112,4–118,2
C–C	147,0–155,0	∅ (N–C–C)	115,4
∅ (C–C)	149,9	C–C–C	110,5–118,2
C–N	149,6–159,0	∅ (C–C–C)	113,4
∅ (C–N)	152,9		
β -[NMe(<i>n</i> Bu) ₃](GeI ₄)I			
Ge–I	252,2–253,4	I–Ge–I	107,7–114,1
∅ (Ge–I)	252,8	I1–I2–Ge	170,7
I1–I	354,9–464,5	C–N–C	104,4–114,5
∅ (I1–I)	387,1	N–C–C	112,0–117,0
C–C	134,0–153,0	∅ (N–C–C)	114,7
∅ (C–C)	149,9	C–C–C	107,1–115,4
C–N	148,9–153,3	∅ (C–C–C)	110,7
∅ (C–N)	152,2		
[ImMe(<i>n</i> Bu)][(<i>n</i> Bu) ₄](GeI ₄) ₃ I ₂			
Ge–I	251,1–253,1	I–Ge–I	105,5–112,1
∅ (Ge–I)	252,0	I–I–I	67,8–135,2
I–I	355,8–421,7	C–N3–C	106,8–113,3
∅ (I–I)	384,6	C–N1,N2–C	106,8–129,1
C–C	148,0–156,0	N–C–C	108,5–118,3
∅ (C–C)	149,3	∅ (N–C–C)	113,8
C2 = C3	134,8	C–C–C	109,2–118,0
C–N	149,0–152,0	∅ (C–C–C)	112,9
∅ (C–N)	150,2		
C=N	132,4–317,1		
∅ (C=N)	134,4		

Abbildung 2. Ausschnitt aus dem Anionen-Netzwerk in β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I (Bindungslängen in pm, Auslenkungsellipsoide mit 50 %-Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Koordination (d.h. KZ = 8) auf. Die I(1)–I(*n*)–Ge-Winkel (*n* = 2, 3, 4) liegen mit 168,1° bis 170,7° im erwarteten Bereich (165–175°) [6]. Auffällig dabei ist der deutlich spitzer ausfallende Winkel I(1)–I(5)–Ge mit 126,1°, welcher mit einem langen Kontaktabstand und demzufolge einer

vergleichsweise schwachen I–I-Wechselwirkung einhergeht (Tabelle 3, Abbildung 2).

Im Hinblick auf die I–I-Kontaktabstände zwischen GeI_4 -Molekülen und Iodidanionen kann nach *Shannon* und *Prewitt* zunächst ein empirischer Ionenradius für I^- (mit Koordinationszahl 4) von 176 pm angenommen werden [21]. Weiterhin kann der Van-der-Waals Radius eines polarisierten, d.h. nicht sphärischen Iodatoms entlang der GeI_4 – I^- -Bindungsachse mit 176–178 pm abgeschätzt werden [22]. Hierauf basierend entspricht der experimentell gefundene I(1)–I(2)-Abstand mit 355 pm recht exakt der Vorhersage (Tabelle 3, Abbildung 2). Auch die Abstände I(1)–I(3) bzw. I(1)–I(4) (361 bzw. 368 pm) liegen im erwarteten Bereich. Lediglich der Abstand I(1)–I(5) ist mit 464 pm signifikant verlängert und liegt oberhalb des doppelten Van-der-Waals Abstandes (198 pm [23]). Zur Beschreibung der verbrückenden Iodidanionen in der Titelverbindung erscheint daher eine Koordinationszahl 3+1 geeignet. Die Ge–I-Bindungslängen in den GeI_4 -Baueinheiten betragen im Mittel 253 pm und liegen somit im gleichen Wertebereich wie Ge–I-Bindungslängen in $[\text{NET}_4](\text{GeI}_4)_2\text{I}$ (252 pm [6]) bzw. gasförmigem GeI_4 (250 pm [24]). In den unterschiedlichen Bindungslängen und -winkeln kommt insgesamt eine leichte Verzerrung der GeI_4 -Moleküle in Bezug auf die Tetraedersymmetrie zum Ausdruck (Tabelle 3, Abbildung 2). C–C- bzw. C–N-Bindungslängen und -winkel des $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3]^+$ -Kations entsprechen den zu erwartenden Werten [25].

Thermische Analysen von $\beta\text{-}[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ zeigen zwischen 215 und 300 °C eine einstufige Zersetzung unter Bildung eines röntgenamorphen Rückstands. Der beobachtete Gewichtsverlust (88 %) und die Tatsache, dass der

Rückstand kein Iod mehr enthält, deuten auf einen thermischen Abbau unter Sublimation von elementarem Iod sowie eine Zersetzung des $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3]^+$ -Kations. Ein endothermer Peak in der Differenzthermoanalyse bei 80 °C könnte auf eine Phasenumwandlung in die nachfolgend beschriebene α -Modifikation hinweisen. Die experimentelle Absicherung einer direkten Phasenumwandlung ist jedoch bislang nicht gelungen. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung bestätigt das Vorliegen von $\beta\text{-}[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ mit einem Anteil von etwa 70 %, jedoch werden zusätzliche Bragg-Peaks beobachtet, die weder mit $\alpha\text{-}[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ noch mit anderen bekannten Randphasen in Einklang gebracht werden können und somit auf weitere bislang nicht identifizierte pseudo-ternäre Germaniumiodid-Nebenphasen schließen lassen.

$\alpha\text{-}[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$

Durch Umsetzung eines Äquivalents GeI_4 mit $\text{N}(n\text{Bu})_4\text{I}$ in $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3][\text{N}(\text{Tf})_2]$ als ionischer Flüssigkeit entstehen wiederum schwarze, metallisch glänzende Kristallplättchen, die in dünnen Schichten tiefrot und transparent erscheinen. Die Auswertung des erhaltenen Datensatzes liefert erneut die Zusammensetzung $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$. Im Gegensatz zur β -Modifikation kristallisiert die Verbindung hier jedoch orthorhombisch in Raumgruppe *Pbca*. Aufgrund der höheren Symmetrie wird diese Verbindung daher als $\alpha\text{-}[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ bezeichnet. Daten zu Strukturlösung und -verfeinerung sind in den Tabellen 1–3 gegeben. Insgesamt können sowohl $\alpha\text{-}[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ als auch $\beta\text{-}[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ mehrfach und unter reproduzierbaren Bedingungen dargestellt werden, obwohl offensichtlich ein Tem-

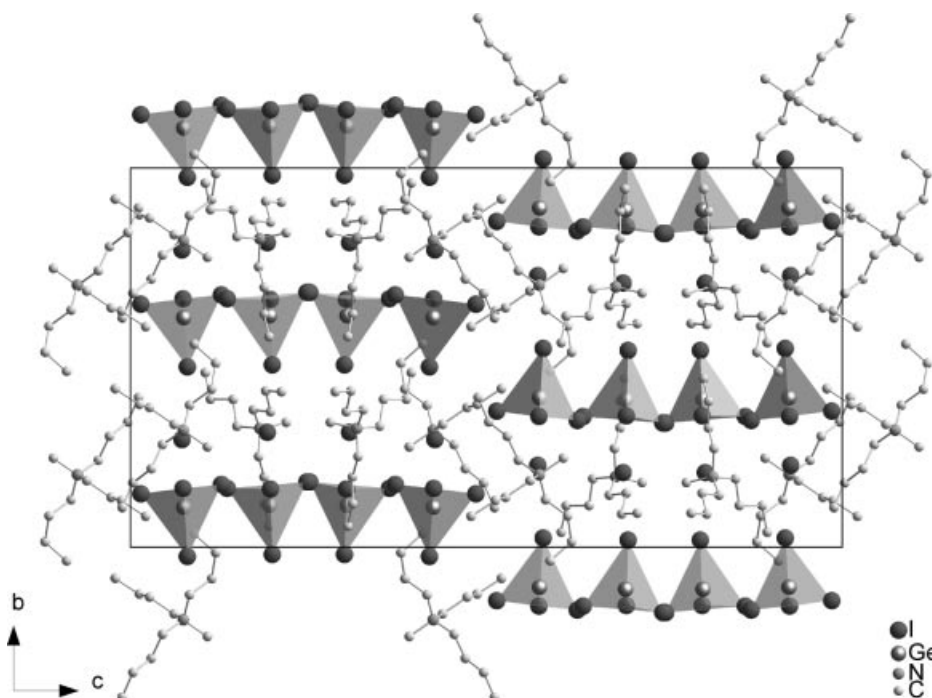


Abbildung 3. Elementarzelle von $\alpha\text{-}[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ in [100] Blickrichtung.

peraturunterschied von nur 10 °C zur Bildung der einen oder der anderen Modifikation führt.

Abbildung 3 zeigt die Elementarzelle von α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I mit Blickrichtung entlang der kristallografischen *a*-Achse sowie den Aufbau der Kristallstruktur aus [NMe(*n*Bu)₃]⁺-Kationen der ionischen Flüssigkeit, GeI₄-Molekülen und Iodidanionen. Ähnlich der β -Modifikation sind auch hier die Ecken der nahezu unverzerrten GeI₄-Moleküle über verbrückende Iodidanionen zu einem dreidimensionalen Germaniumiodid–Iodid-Netzwerk verknüpft. Je vier GeI₄-Tetraeder liegen dabei in einer Ebene parallel zur [101]-Ebene. Diese Baugruppen alternieren dahingehend, dass die Tetraeder abwechselnd in Richtung von [010] und [0 $\bar{1}$ 0] zeigen, wobei die Tetraederspitzen um $\pm 4^\circ$ gegen diese Achsen gekippt sind. Zwischen zwei gleich orientierten (GeI₄)₄-Baugruppen befinden sich jeweils vier Iodidanionen und vier [NMe(*n*Bu)₃]⁺-Kationen. Die alternierende Anordnung der GeI₄-Tetraeder stellt zudem einen zentralen Unterschied zur monoklinen β -Modifikation dar und bestätigt hier das Vorliegen eines Inversionszentrums bzw. einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Als gemeinsames Merkmal weisen beide Modifikationen eine tetraedrische Koordination der verbrückenden Iodidionen mit allerdings unterschiedlichem Verzerrungsgrad auf (Abbildung 4). Winkel (71,9–131,8°) und I–I-Kontaktabstände (366,3–383,4 pm) belegen eine im Vergleich zur β -Modifikation deutlich geringere Abweichung zur Tetraedersymmetrie (Tabelle 3). Folglich resultiert für verbrückende Iodidanionen der α -Modifikation die Koordinationszahl 4. Alle weiteren Bindungslängen und -winkel liegen im Wertebereich der β -Modifikation.

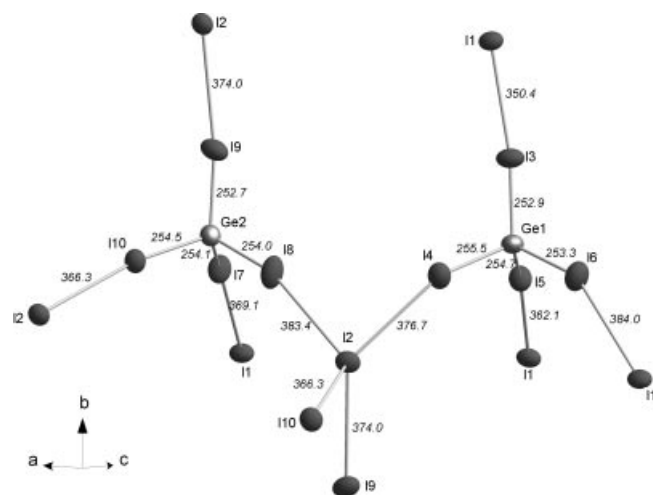


Abbildung 4. Ausschnitt aus dem Anionen-Netzwerk in α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I (Bindungslängen in pm, Auslenkungsellipsoide mit 50 %-Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Betrachtet man die Positionen der Germanium- und Iodatome liegt ein Vergleich mit dem Wurtzit-Strukturtyp nahe. So liegen entlang der [010]-Blickrichtung ebenfalls Netzwerke wannenförmiger Sechsringe vor, welche durch die Kationen separiert sind. Zur Absicherung der Kristallstruktur wurde schließlich ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und eine Rietveld-Anpassung durchgeführt.

nommen und basierend auf den Daten der Einkristallstrukturanalyse eine Rietveld-Anpassung durchgeführt (Abbildung 5). Die Differenzkurve ergibt eine gute Übereinstimmung und belegt die Existenz und gleichzeitig auch die Kristallstruktur von α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I.

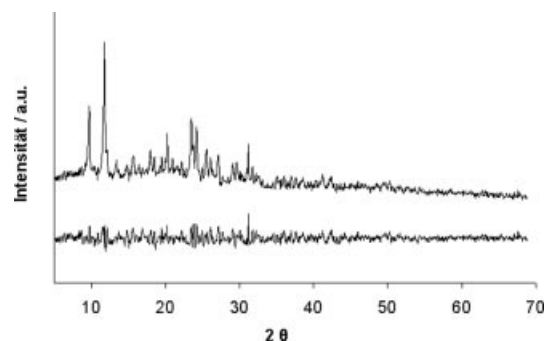


Abbildung 5. Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) und Differenzkurve nach Rietveld-Analyse (unten) der Verbindung α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I.

[ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂

Die Synthese von α -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I und β -[NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I [NMe(*n*Bu)₃][N(Tf)₂] zeigt den Einbau des konstituierenden Kations der ionischen Flüssigkeit und belegt dessen strukturdirektierenden Einfluss auf die dargestellten pseudo-ternären Germaniumiodide. Der Einsatz anderer ionischer Flüssigkeiten könnte somit potentiell zur Bildung weiterer neuartiger Germaniumiodid–Iodid-Netzwerke führen bzw. gegebenenfalls sogar eine gezielte Steuerung zulassen. Dieser Sichtweise folgend wurde die ionische Flüssigkeit [ImMe(*n*Bu)][BF₄] als Solvens und möglicher Reaktand gewählt. Dabei fanden einerseits die vergleichbaren physikalischen Eigenschaften (z.B. thermische und chemische Stabilität, Löslichkeit der verwendeten Ausgangsverbindungen), andererseits die gegenüber [NMe(*n*Bu)₃][N(Tf)₂] deutlich unterschiedliche Konstitution des Kations Berücksichtigung. Tatsächlich werden durch Umsetzung von GeI₄, [N(*n*Bu)₄]I und [ImMe(*n*Bu)][BF₄] dünne, plättchenförmige und schwarz glänzende Kristalle erhalten. Die Untersuchung mittels Einkristallstrukturanalyse lässt auf ein monoklines Kristallsystem, die Raumgruppe *P*2₁/*c* und die Zusammensetzung [ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂ schließen (Tabelle 1, Tabelle 2, und Tabelle 3, Abbildung 6, Abbildung 7). Die sehr dünnen Plättchen zeigen sich als äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und äußerst zerbrechlich. Zur Verifizierung der Einkristallstrukturanalyse wurde wiederum ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und eine Rietveld-Anpassung durchgeführt.

Die in Abbildung 6 dargestellte Elementarzelle zeigt einen zu [NMe(*n*Bu)₃](GeI₄)I vergleichbaren Aufbau aus iodidverbrückten GeI₄-Einheiten. Neben dem [ImMe(*n*Bu)]⁺-Kation der Ionischen Flüssigkeit ist hier zusätzlich das Kation [N(*n*Bu)₄]⁺ des verwendeten Iodid-Donors in die Kristallstruktur eingebaut. Auch in [ImMe(*n*Bu)][N(*n*Bu)₄](GeI₄)₃I₂ liegt ein Ge:N-Verhältnis von 1:1

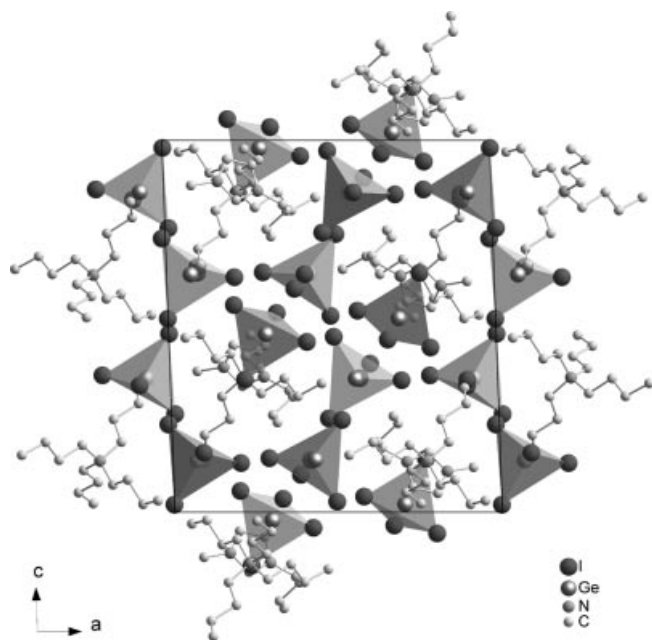


Abbildung 6. Elementarzelle von $[\text{ImMe}(n\text{Bu})][\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{GeI}_4)_3\text{I}_2$ mit Koordinationspolyedern um Ge mit Blickrichtung entlang $[010]$.

vor; im Gegensatz zu $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ findet sich jedoch ein Verhältnis $\text{GeI}_4:\text{I}^-$ von 3:2, was mit nicht mehr einheitlichen und zudem stark verzerrten Koordinationspolyedern um die verbrückenden Iodidanionen einhergeht (Abbildung 7). Da für je drei GeI_4 -Moleküle nur zwei verbrückende Iodidanionen zur Verfügung stehen, resultiert weiterhin zwischen I(5) und I(12) eine schwache, aber direkte Koordination zweier GeI_4 -Tetraeder. Kontaktabstände von 422 pm zwischen I(5) und I(12) und 410 pm zwischen I(11) und I(14) zeigen zudem, dass das GeI_4 -Molekül mit Ge(3) wesentlich schwächer in das Germaniumiodid–Iodid-Netzwerk eingebunden ist als die GeI_4 -Moleküle um Ge(1) und Ge(2).

Beide verbrückenden Iodidanionen besitzen in $[\text{ImMe}(n\text{Bu})][\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{GeI}_4)_3\text{I}_2$ die Koordinationszahl 5. Sie unterscheiden sich jedoch deutlich in ihren Abständen zu den jeweiligen GeI_4 -Molekülen, sodass einige der I–I-Abstände im Grenzbereich einer schwachen kovalenten Bindung liegen [I(2)–I(13): 356 pm]. Auffällig sind schließlich die Koordinationspolyeder um I(13) und I(14), welche als stark verzerrte trigonale Bipyramiden anzusprechen sind (Abbildung 7). Die starke Verzerrung des Netzwerks wird auch am großen I–I–I-Winkelbereich ($67,8$ – $135,2^\circ$) nochmals deutlich. Selbst die GeI_4 -Moleküle zeigen in $[\text{ImMe}(n\text{Bu})][\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{GeI}_4)_3\text{I}_2$ die deutlichste Abweichung von der Tetraeder-Symmetrie (Tabelle 3, Abbildung 2). Die mittleren Ge–I-, I–I- und C–C-Bindungslängen in $[\text{ImMe}(n\text{Bu})][\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{GeI}_4)_3\text{I}_2$ entsprechen den Erwartungen. Die doch deutliche Verzerrung von Koordinationspolyedern und Bindungsabständen könnte insgesamt auch eine Erklärung dafür bieten, dass $[\text{ImMe}(n\text{Bu})][\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{GeI}_4)_3\text{I}_2$ im

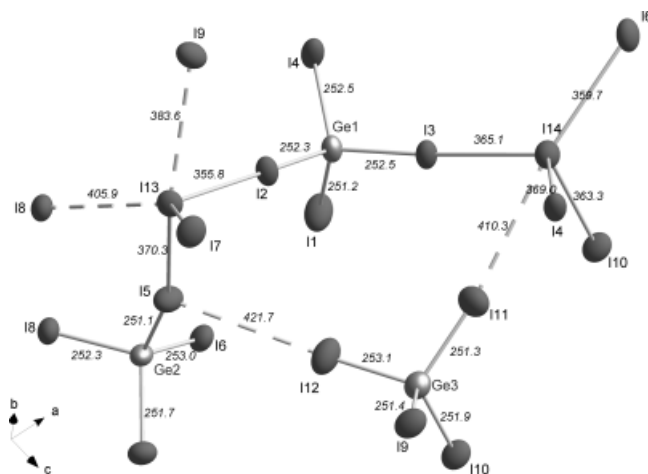


Abbildung 7. Ausschnitt aus dem Anionen-Netzwerk in $[\text{ImMe}(n\text{Bu})][\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{GeI}_4)_3\text{I}_2$ (Bindungslängen in pm, Auslenkungsellipsoide mit 50 %-Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Vergleich zu $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ mechanisch und chemisch wesentlich empfindlicher ist. Pulverdiffraktogramme belegen, dass die Titelverbindung mit Ausbeuten um 80 % entsteht, jedoch sind auch hier bislang nicht identifizierte Nebenphasen mit großen Zellparametern zu beobachten. Berücksichtigt man, dass mit α - $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$, β - $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ und $[\text{ImMe}(n\text{Bu})][\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{GeI}_4)_3\text{I}_2$ drei verschiedene pseudo-ternäre Germaniumiodide unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen erhalten wurden, erscheint die mögliche Existenz weiterer Phasen nicht überraschend.

Insgesamt gelingt mit α - $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$, β - $[\text{NMe}(n\text{Bu})_3](\text{GeI}_4)\text{I}$ und $[\text{ImMe}(n\text{Bu})][\text{N}(n\text{Bu})_4](\text{GeI}_4)_3\text{I}_2$ die Darstellung dreier neuartiger pseudo-ternärer Germaniumiodide in ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium. Kennzeichnend für die anionischen GeI_4 – I^- -Netzwerke ist die Verbrückung von GeI_4 -Molekülen über I^- -Anionen, wobei eine hohe Variabilität der Koordinationspolyeder (mit 3+1, vier und fünf Koordinationspartnern) und Kontaktabstände um das verbrückende Iodid beobachtet wird. Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten dienen zunächst als hochsiedende, polare und chemisch inerte Lösungsmittel. Der Einbau der die ionische Flüssigkeit konstituierenden voluminösen und damit strukturdirigierenden Kationen hat jedoch zudem maßgeblichen Einfluss auf die Ausbildung der Germaniumiodid–Iodid-Netzwerkstruktur. Eine systematische Variation der Kationen lässt eine gezielte Modifizierung von Germaniumiodid–Iodid- und auch anderen Gerüsten erwarten.

Danksagung

Die Autoren danken dem *Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN)* als Forschungszentrum der Deutschen Forschungsgemein-

schaft (DFG) an der Universität Karlsruhe (TH) für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] H. Krautscheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 3.
[2] C. Lode, H. Krautscheid, F. Vielsack, H. Vollmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1099.
[3] C. Lode, H. Krautscheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1454.
[4] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Field, C. A. Chess, A. M. Guloy, *Science* **1995**, 267, 1473.
[5] G. Thiel, H. W. Rotter, K. D. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 645, 148.
[6] D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 791.
[7] J. Guan, Z. Tang, A. M. Guloy, *Chem. Commun.* **2005**, 48.
[8] U. Müller, V. Krug, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, 46, 523.
[9] I. Pantenburg, I. Müller, K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 654.
[10] K. F. Tebbe, R. Buchem, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1345.
[11] G. Bühler, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4864.
[12] G. Bühler, D. Thölmann, C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2224.
[13] A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3084.
[14] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, N. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4164.
[15] M. Wolff, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe **2008**.
[16] X-RED, *Data Reduction Program*, Version 1.14, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **1999**.
[17] SHELXTL, *Structure Solution and Refinement Package*, Version 5.1, Bruker AXS, Karlsruhe **1998**.
[18] *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, Version 1.06, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **1999**.
[19] DIAMOND, *Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Version 3.0d, Crystal Impact GbR, Bonn **2005**.
[20] *FULLPROF*, Rietveld Profile Matching Integrated Intensity Refinement of X-ray and/or Neutron Data, Version 4.30, FullProf Suite, Grenoble **2008**.
[21] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, 32, 751.
[22] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1985**, 41, 274.
[23] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York, **1999**.
[24] M. W. Lister, L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **1941**, 37, 393.
[25] A. Okrut, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 409.

Received: August 22, 2008

Published Online: December 12, 2008