

Das Tetrasulfat-Anion $[\text{S}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ **

Christian Logemann, Thorsten Klüner und Mathias S. Wickleder*

Es ist gängiges Lehrbuchwissen, dass Schwefelsäure durch Kondensationsreaktionen schrittweise in Polyschwefelsäuren, d.h. Dischwefelsäure, Trischwefelsäure und so weiter, überführt wird. Diese Kondensationen führen schließlich zu asbestartigem SO_3 ($\alpha\text{-SO}_3$ und $\beta\text{-SO}_3$), das im Grunde genommen eine Polyschwefelsäure der Zusammensetzung $\text{H}(\text{SO}_3)_n\text{OH}$ ist, allerdings mit sehr großen Werten für n . Das Rückgrat der Polyschwefelsäuren besteht aus eckenverknüpften $\{\text{SO}_4\}$ -Tetraedern, und der einfachste denkbare Vertreter mit $n=2$ in der obigen Formel ist die Dischwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Erstaunlicherweise ist die Dischwefelsäure das einzige Kondensationsprodukt von H_2SO_4 , für das eine detaillierte Struktur bekannt ist,^[1] während Säuren mit $n>2$ bisher noch nicht untersucht wurden. Auch für die Salze der Polyschwefelsäuren ist die Situation nur unwesentlich besser. Hier sind unsere Kenntnisse im Wesentlichen auf eine Reihe von etwa 20 gut charakterisierten Disulfaten beschränkt.^[2] Außerdem wurde von MacGillavry et al. 1954 ein Trisulfat als Produkt der Reaktion von N_2O_5 und SO_3 beschrieben.^[3] Die Struktur wurde aus röntgenographischen Filmdaten gelöst und die Raumgruppe der Verbindung später durch Cruickshank korrigiert.^[4] Auch wenn die Kristallstruktur fehlerhaft erscheint und im Detail möglicherweise revidiert werden muss, erscheint die Existenz des Trisulfat-Anions $[\text{S}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ in der Verbindung sicher. Wir konnten kürzlich mit $\text{Pb}[\text{S}_3\text{O}_{10}]$ das zweite Trisulfat synthetisieren und strukturell einwandfrei charakterisieren.^[5] 1969 wurde ein weiteres Polysulfat, $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$, beschrieben und seine Struktur durch Weissenberg-Filmaufnahmen analysiert, die die Anwesenheit des Pentasulfat-Anions $[\text{S}_5\text{O}_{16}]^{2-}$ belegten.^[6] Es bleibt jedoch festzuhalten, dass ein detailliertes und umfassendes Wissen über Polyschwefelsäuren und Polysulfate immer noch fehlt. Vor kurzem haben wir begonnen, das Potenzial von Oleum als

Reaktionsmedium für die Synthese neuer Sulfate genauer zu untersuchen.^[7] Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz von SO_3 -reichem Oleum (bis zu 65 % SO_3) normalerweise zu der Bildung von Disulfaten führt. Im Hinblick auf die Synthese höherer Polysulfate haben wir diese Untersuchungen auch auf Reaktionen mit reinem SO_3 ausgedehnt und im Sinne der oben erwähnten Reaktion von MacGillavry einige Experimente mit N_2O_5 als Reaktionspartner durchgeführt. Bisher haben wir N_2O_5 vornehmlich als Reagens zur Synthese von Nitraten genutzt,^[8] aber es eignet sich ebenso gut als Quelle für NO_2^+ -Kationen. Hier beschreiben wir die Synthese und Struktur von $(\text{NO}_2)_2[\text{S}_4\text{O}_{13}]$, welches das erste bisher beschriebene Tetrasulfat darstellt und darüber hinaus erst das zweite Polysulfat ist, für das eine detaillierte Strukturanalyse mit modernen röntgenographischen Methoden möglich war.

In der Kristallstruktur von $(\text{NO}_2)_2[\text{S}_4\text{O}_{13}]$ liegen vier kristallographisch unterscheidbare $[\text{S}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ -Anionen vor. Der Ladungsausgleich wird durch acht NO_2^+ -Kationen realisiert, welche die typischen N-O-Abstände von etwa 110 pm zeigen und O-N-O-Winkel aufweisen, die um maximal 2.9° von der Linearität abweichen. Die Tetrasulfat-Anionen sind untereinander im Wesentlichen identisch, sodass die Struktureigenschaften anhand von gemittelten Werten für Bindungslängen und -winkel diskutiert werden können. Die S-O-Bindungslängen zu den terminalen Sauerstoff-Atomen fallen in den typischen engen Bereich von 141 bis 143 pm (Abbildung 1). Bemerkenswert sind jedoch die Abstände innerhalb der S-O-S-Brücken: Die Verbindung der inneren beiden Tetraeder, dargestellt durch S2 und S3, erfolgt über die Brücke S2-O7-S3, welche in Bezug auf die S2-O7- und S3-O7-Ab-

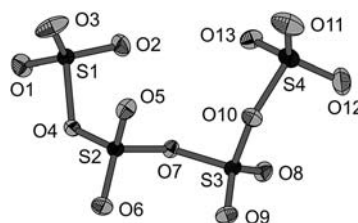


Abbildung 1. Struktur und Atombezeichnung im $[\text{S}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ -Anion. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % dargestellt. In der Kristallstruktur liegen vier kristallographisch unterscheidbare, aber strukturell fast identische Anionen vor. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ sind als Mittelwerte für die vier Anionen angegeben (berechnete Werte kursiv): S1-O1 142.0/144.6, S1-O2 142.3/144.3, S1-O3 142.3/144.5, S1-O4 176.6/183.4, S2-O4 153.0/154.5, S2-O5 141.4/143.2, S2-O6 141.1/143.5, S2-O7 163.9/165.0, S3-O7 160.9/164.9, S3-O8 141.3/143.5, S3-O9 142.0/143.2, S3-O10 153.4/154.5, S4-O10 177.0/183.2, S4-O11 142.1/144.5, S4-O12 143.1/144.4, S4-O13 143.1/144.6; S1-O4-S2 124.3/123.9, S2-O7-S3 122.1/121.7, S3-O10-S4 123.7/123.9. Eine detaillierte Liste aller Daten findet sich in den Tabellen S4 und S6 der Hintergrundinformationen.

[*] Dipl.-Chem. C. Logemann, Prof. Dr. T. Klüner, Prof. Dr. M. S. Wickleder
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Institut für Reine und Angewandte Chemie
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)
E-Mail: mathias.wickleder@uni-oldenburg.de

[**] Wir danken Dipl.-Chem. Wolfgang Saak für die Messung der röntgenographischen Daten sowie Regina Stötzl und Prof. Claudia Wickleder (beide Universität Siegen) für die Messung des Raman-Spektrums. Ferner danken wir Dipl.-Chem. Steffen Gagelmann und Dipl.-Chem. Kai Neuschulz für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag, einschließlich der vollständigen kristallographischen Daten (Details zu Messung und Verfeinerung, Atomkoordinaten, Abstände und Winkel, anisotrope Auslenkungsparameter), der kompletten berechneten Daten für die Polysulfat-Anionen $[\text{S}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ ($n=2\text{--}11$; Atomkoordinaten, Bindungslängen, Energien, Raman-Frequenzen) und einer farbigen Abbildung der Kristallstruktur sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201108206> zu finden.

stände (163.9 pm bzw. 160.9 pm) nahezu symmetrisch ist. Dagegen wird die Verbindung zu den terminalen Tetraedern (um S1 und S4) über stark asymmetrische Brücken mit Abständen von etwa 153 (S2-O4 und S3-O10) und 177 pm (S1-O4 und S4-O10) realisiert. Diese ungewöhnlich großen Abstände führen auch zu stark verzerrt tetraedrischen Anordnungen für die terminalen $\{\text{SO}_4\}$ -Gruppen. Diese Verzerrungen können als Verschiebungen der Schwefel-Atome S1 und S4 in Richtung der aus den Sauerstoff-Atomen O1, O2, O3 bzw. O11, O12, O13 gebildeten Dreiecksflächen aufgefasst werden. Entsprechend liegen die O-S-O-Winkel mit Beteiligung dieser Sauerstoff-Atome zwischen 115 und 117° und nähern sich somit einem Wert von 120° an, der aus einer zentralen Lage der Schwefel-Atome in der Dreiecksfläche resultieren würde. Die letztgenannte Situation würde eine Beschreibung als Lewis-Säure-Base-Addukt nahelegen, in dem zwei SO_3 -Moleküle als Lewis-Säuren an das Disulfat-Anion als Lewis-Base gebunden sind, d.h. gemäß der Schreibweise $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-} \cdot 2\text{SO}_3$ anstelle von $[\text{S}_4\text{O}_{13}]^{2-}$.

Es ist interessant, die Ergebnisse für das $[\text{S}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ -Anion mit den in der Literatur angegebenen Bindungslängen innerhalb der S-O-S-Brücken der bisher bekannten Polysulfate zu vergleichen. Während die entsprechenden S-O-S-Brücken im Trisulfat $\text{Pb}[\text{S}_3\text{O}_{10}]$ Unterschiede von 14 pm innerhalb der S-O-Bindungslängen zeigen, liegen die vergleichbaren Bindungslängen innerhalb der Brücken im Pentasulfat bei 151 und 182 pm (Tabelle 1). Das bedeutet, dass die Asymmetrie der S-O-S-Brücken zu den terminalen Tetraedern der Kette mit der Länge des Polysulfats zunimmt. Um diese Vermutung

Tabelle 1: Bindungslängen^[a,b] (in pm) innerhalb der terminalen S-O-S-Brücke für Polysulfate $[\text{S}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ mit $n = 3, 4, 5$.

$\text{Pb}[\text{S}_3\text{O}_{10}]^{[5]}$		$(\text{NO}_2)_2[\text{S}_4\text{O}_{13}]$		$\text{K}_2[\text{S}_5\text{O}_{16}]^{[6]}$	
exp.	theo.	exp.	theo.	exp.	theo.
155.3/	158.3/	153.4/	154.5/	150.7/	152.1/
169.4	175.8	177.0	183.2	182.6	189.9
155.3/	158.3/	153.0/	154.5/	150.7/	152.1/
169.4	175.8	176.6	183.4	182.6	189.9

[a] Erhalten aus Dichtefunktionalrechnungen auf PBE0/cc-pVTZ-Niveau.
[b] Die Abstände sind für beide Enden des Anions angegeben; die Rechnungen wurden ohne Symmetriebeschränkung durchgeführt.

zu beweisen, haben wir Rechnungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (PBE0) für die Polysulfate $[\text{S}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ bis zu $n=11$ und außerdem Rechnungen auf Basis der Störungstheorie (MP2) für $n=2-8$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden für die bisher bekannten Polysulfate (Tabelle 1). Obwohl die berechneten Bindungslängen für negativ geladene Teilchen typischerweise größer sind als die beobachteten, wird die Tendenz der zunehmenden Asymmetrie innerhalb der S-O-S-Brücken gut reproduziert, was zeigt, dass dies ein spezifisches Merkmal der Anionen ist und nicht durch Festkörpereffekte verursacht wird. Die Rechnungen für die bisher noch hypothetischen Polysulfate mit $n=6-11$ zeigen, dass die Asymmetrie mit zunehmender Kettenlänge immer stärker wird, wobei die S-O-Abstände für $n=10$ Werte von 148 und 208 pm annehmen (Abbildung 2). Im Einklang mit

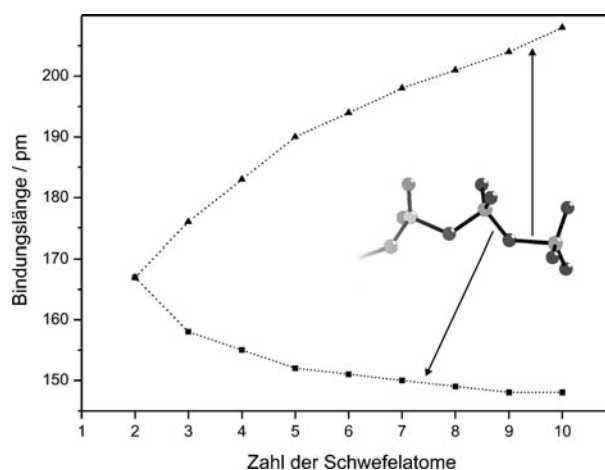


Abbildung 2: Abhängigkeit der S-O-Abstände innerhalb der terminalen S-O-S-Brücken in den Polysulfaten $[\text{S}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ mit abnehmender Zahl an Schwefel-Atomen, n . Die Werte wurden aus theoretischen Rechnungen auf PBE0/cc-pVTZ-Niveau erhalten.

diesen Beobachtungen nimmt die jeweilige mittlere Bindungslänge zu den terminalen Sauerstoff-Atomen von 146.1 pm für das Disulfat-Anion $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ ($n=2$) auf 143.5 pm für $[\text{S}_{11}\text{O}_{34}]^{2-}$ ab. Der letzte Wert liegt nahe an dem Wert, der für molekulares SO_3 ^[9] bestimmt wurde und ist ein weiteres Argument für die Interpretation der Polyanionen als Lewis-Säure-Base-Komplexe. Die Änderungen in den Bindungslängen schlagen sich auch in den Raman-Frequenzen der Polyanionen nieder. Obwohl ihre Normalschwingungen sehr komplex und meistens Kombinationen aus mehreren Schwingungen sind, zeigen die charakteristischsten unter ihnen für die Streckschwingung eine deutliche Blauverschiebung bei abnehmenden Bindungslängen.^[10]

Die Stabilisierungsenergie der Anionen nimmt bei zunehmenden Werten für n ab. Sie ist aber in allen Fällen negativ, was die Stabilität auch der großen Anionen, sogar für $n=11$, belegt (Abbildung 3). Dagegen ist die für $T=298$ K berechnete Freie Enthalpie nur bis $n=10$ negativ, während sie für das größte Anion leicht positiv wird (Abbildung 3). Erwähnenswert ist auch, dass die kosten- und zeitaufwändigen MP2-Rechnungen im Wesentlichen die gleichen Werte ergeben, die auch mithilfe der Dichtefunktionaltheorie gefunden wurden. Einschränkend möchten wir dennoch festhalten, dass theoretische Rechnungen für Teilchen in der Gasphase keine „wahren“ thermodynamischen Werte liefern können. Auch wenn die Tendenz der abnehmenden Stabilität der Anionen bei zunehmender Kettenlänge sicherlich richtig ist, haben wir begonnen, Rechnungen durchzuführen, die auch Solvationseffekte berücksichtigen (z.B. PCM- oder COSMO-Modelle)^[11] und die uns realistischere thermodynamische Daten für diese Anionen liefern sollen.

Es ist überaus aufschlussreich, dass die Kurve der berechneten Stabilisierungsenergien in Abbildung 3 sehr gut den gegenwärtigen Wissenstand über Polysulfate widerspiegelt. Auf der anderen Seite enthält sie auch einen klaren Hinweis darauf, dass die Synthese höherer Polysulfate möglich sein sollte, wobei tiefe Temperaturen vorteilhaft erscheinen und die Gegenionen nach Möglichkeit schwach

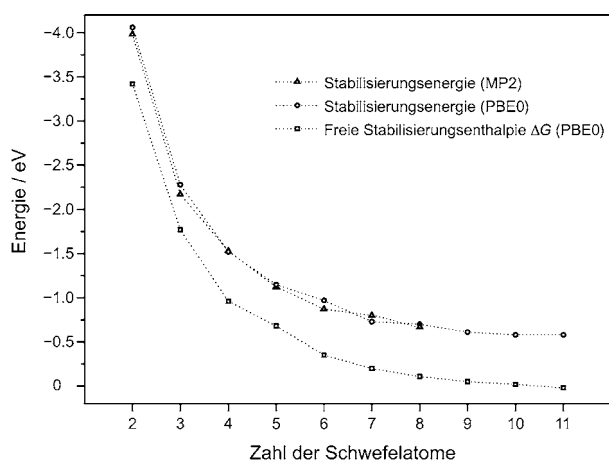


Abbildung 3. Stabilisierungsenergien und Freie Stabilisierungsenthalpien der Polysulfate $[S_nO_{3n+1}]^{2-}$ bei zunehmender Zahl an Schwefelatomen, n . Die Werte wurden aus Dichtefunktionalrechnungen auf PBE0/cc-pVTZ-Niveau erhalten. Für $n=2-8$ wurden die Dichtefunktionalrechnungen durch störungstheoretische Rechnungen auf MP2/cc-pVTZ-Niveau validiert. Die nahezu perfekte Übereinstimmung der Werte weist darauf hin, dass die für $n > 7$ erhaltenen Energien sehr verlässlich sind, auch wenn sie nicht validiert wurden.

koordinierend sein sollten, um keine Polarisierung der Anionen zu verursachen. In diesem Sinne sind wir derzeit dabei, das System N_2O_5/SO_3 genauer zu untersuchen, in der Überzeugung, weitere Polysulfate zu entdecken, die unsere theoretischen Befunde bestätigen. Darüber hinaus versuchen wir unsere Rechnungen zu verbessern, indem wir Solvatationseffekte berücksichtigen. Schließlich wäre es von besonderem Interesse, auch die freien Polyschwefelsäuren zu erhalten, die bis heute völlig unbekannt sind. Wir hoffen, dass unsere Arbeit auch andere Gruppen dazu inspirieren wird, weiteres Licht in diese grundlegende Verbindungsklasse zu bringen.

Experimentelles

$(NO_2)_2[S_4O_{13}]$: N_2O_5 wurde nach bekannter Literaturvorschrift erhalten.^[12] SO_3 wurde durch Destillation rauchender Schwefelsäure über P_4O_{10} bei $140^\circ C$ synthetisiert. N_2O_5 wurde in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Glasampulle ($d=16$ mm, $l=300$ mm) einkondensiert. Anschließend wurde unter gleichen Bedingungen SO_3 in deutlichem Überschuss in die Ampulle überführt. Letztere wurde unter Vakuum abgeschmolzen und in einem Blockthermostat auf $80^\circ C$ erhitzt. Die Temperatur wurde für 25 h gehalten. Durch langsames Abkühlen ($0.5^\circ C h^{-1}$) konnten farblose und extrem feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle erhalten werden. **Achtung!** Während der Reaktion und auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur können die Ampullen unter Druck stehen. Die Ampullen müssen während der Reaktion mit einem Explosionsschutz gesichert sein und sollten vor dem Öffnen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

Einige Einkristalle von $(NO_2)_2[S_4O_{13}]$ wurden unter Intertöl mithilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und direkt in den kalten Stickstoffstrom eines Einkristalldiffraktometers (BRUKER APEX II) gebracht. Nach der Bestimmung der Elementarzelle wurde die Intensitätsdatensammlung durchgeführt. $(NO_2)_2[S_4O_{13}]$: farblose Blöcke ($0.32 \times 0.43 \times 0.50$ mm), monoklin $C2/c$, $Z=32$, $a=21.1668(7)$, $b=21.1645(7)$, $c=23.0839(7)$ Å, $\beta=102.027(2)^\circ$, $V=10114.2(6)$ Å³, $\rho=2.25$ g cm⁻³, $2\theta_{max}=70.3^\circ$, $\lambda(Mo_{K\alpha})=71.073$ pm, 153 K, 183219 Reflexe, 22368 unabhängige Reflexe ($R_{int}=0.0534$, $R_\sigma=0.0339$), numerische Absorptionskorrektur ($\mu=8.6$ cm⁻¹, min./

max. Transmission = 0.6709/0.7703; Programme X-RED 1.22 und X-Shape 1.06: Stoe, Darmstadt, 2001 und 1999), Strukturlösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (830 Parameter) gegen $|F^2|$, (Programme SHELXS-97 und SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Programm zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, 1997), $R_1=0.0299$, $wR_2=0.0813$ für 15854 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $R_1=0.0497$, $wR_2=0.0868$ für alle 22368 Reflexe, max./min. Restelektronendichte = 0.838/−0.780 e⁻ Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-423475 angefordert werden.

Das Raman-Spektrum wurde von einigen ausgewählten Kristallen in einer kleinen Glasampulle gemessen (Spektrometer FRA106, Bruker, Karlsruhe). Wichtige Raman-Intensitäten in cm⁻¹ (exp./theo.): 1479/1421, 1471/1409, 1399/1352, 1257/1245, 1213/1207, 1073/1082, 978/934, 851/792, 719/748, 649/649, 584/592, 555/570, 533/549, 454/431, 373/398, 328/324, 262/290, 232/267.

Für theoretische Rechnungen wurde durchgehend das Programmpaket Gaussian 03 verwendet.^[13] Die Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Faktor 0.96 skaliert.^[14] Eine vollständige Geometrieoptimierung der Polysulfate $[S_nO_{3n+1}]^{2-}$ erfolgte mithilfe von Dichtefunktionalmethoden (DFT) unter Verwendung eines PBE0-Austauschkorrelationsfunktional für $n=2-11$. In allen Rechnungen wurde ein cc-pVTZ-Basisatz verwendet, obgleich Konvergenzprüfungen bis zur „Quintuple-zeta“-Basis durchgeführt wurden. Darüber hinaus wurde der Einfluss diffuser Funktionen auf die Ergebnisse untersucht. Die DFT-Rechnungen wurden durch entsprechende MP2-Rechnungen für $n=2-7$ validiert. Neben der Geometrie wurden die Stabilisierungsenergien und die Freien Stabilisierungsenthalpien bei $T=298$ K für Polysulfate mit n Schwefel-Atomen für die folgende Reaktion berechnet: $[S_{n-1}O_{3n-2}]^{2-} + SO_3 \rightarrow [S_nO_{3n+1}]^{2-}$.

Eingegangen am 22. November 2011,
veränderte Fassung am 27. Februar 2012
Online veröffentlicht am 4. April 2012

Stichwörter: Kristallstrukturen · Nitrylium-Ion · Polysulfate · Tetrasulfat · Theoretische Rechnungen

- [1] W. Hönl, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 279–288.
- [2] a) H. Lynton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5112–5118; b) M. A. Simonov, S. V. Shkovrov, S. I. Troyanov, *Kristallografiya* **1988**, 33, 502–503; c) K. Stähl, T. Balic-Zunic, F. da Silva, K. M. Eriksen, R. W. Berg, R. Fehrmann, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1697–1704; d) F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 218–220; e) J. Douglade, R. Mercier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 1062–1067; f) I. D. Brown, D. B. Crump, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2319–2323; g) K. Stähl, R. W. Berg, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2009**, 65, 551–557; h) M. Jansen, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1055–1060; i) M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 621–622; j) J. W. Steeman, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 402–404.
- [3] K. Eriks, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 430–434.
- [4] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 684–685.
- [5] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, DOI: 10.1002/zaac.201100533.
- [6] R. de Vries, F. C. Mijlthoff, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 1696–1699.
- [7] a) C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 758–760; b) U. Betke, W. Dononelli, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12569–12571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12361–12363; c) C. Logemann, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11111–11116; d) J. Bruns, M.

- Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2247–2250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2204–2207.
- [8] a) S. Gagelmann, K. Rieß, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5160–5166; b) M. S. Wickleder, O. Büchner, F. Gerlach, M. Necke, K. Al-Shamery, T. Wich, T. Luttermann, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5181–5185; c) M. S. Wickleder, F. Gerlach, S. Gagelmann, J. Bruns, M. Necke, K. Al-Shamery, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2242–2246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2199–2203.
- [9] a) A. H. Clark, D. B. Beagley, A. H. Clark, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 2216–2224; b) K. J. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2360–2369.
- [10] Dies ist im Speziellen für die asymmetrischen S=O-Streckschwingungen der terminalen Tetraeder und die Streckschwingungen der terminalen S-O-S-Brücken zu beobachten. Die detaillierten Raman-Frequenzen aller untersuchten Spezies sind in Tabelle S10 der Hintergrundinformationen aufgeführt.
- [11] H. Hoshi, M. Sakurai, Y. Inoue, R. Chûjô, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1107–1116; A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [12] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* (Hrsg.: F. Enke), Thieme, Stuttgart, **1975**.
- [13] Gaussian03 (Revision C.02), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [14] Y. Tantirungrotechai, K. Phanasant, S. Roddecha, P. Surawatana-wong, V. Sutthikhum, J. Limtrakul, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *760*, 189–192.