

Hochdrucksynthese von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$: ein grundlegender Weg in die Substanzklasse der Amminborate**

Gerhard Sohr, Nina Ciaghi, Michael Schauperl, Klaus Wurst, Klaus R. Liedl und Hubert Huppertz*

Professor Rüdiger Kniep zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Bisher war der Zugang zur Substanzklasse der stickstoffhaltigen Borate, z. B. zu Nitridoboraten, Oxonitridoboraten oder Aminboraten, wegen der anspruchsvollen Ausgangsstoffe und Reaktionsbedingungen äußerst aufwendig. Obwohl eine Vielzahl von Verbindungen bekannt ist, die gleichzeitig Bor und Stickstoff enthalten, ist bisher kein Addukt von Ammoniak mit einem anorganischen Borat beobachtet worden. Ein neuer Syntheseweg ausgehend von den einfachen Ausgangsverbindungen CdO , B_2O_3 und wässrigem Ammoniak bei 4.7 GPa und 800 °C führte nun zur Synthese von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$ als dem ersten Amminborat. Die Verbindung wurde durch Tieftemperatur-Einkristall- und Pulver-Röntgenbeugungsdaten, IR- und Raman-Spektroskopie sowie durch quantenmechanische Rechnungen umfassend charakterisiert. Diese Arbeit zeigt, dass das Addukt von NH_3 mit der BO_3 -Gruppe eines komplexen B-O-Netzwerks stabilisiert werden kann, und eröffnet somit einen grundlegend neuen Weg zur Synthese stickstoffhaltiger Borate.

In der Festkörperchemie ist die Verwendung hoher Drücke ein wertvolles Hilfsmittel, um Zugang zu neuen Polymorphen und chemischen Zusammensetzungen zu erhalten, die unter Normaldruck nicht zugänglich sind. So sind beispielsweise die Strukturen aller technisch wichtigen Borate durch trigonale BO_3^{3-} - und tetraedrische BO_4^{5-} -Einheiten in Form von isolierten oder kondensierten (eckenverknüpften) Gruppen aufgebaut. Die Anwendung von Hochdruckbedingungen mithilfe der Multianvil-Technik ermöglichte uns die Synthese neuer Zusammensetzungen wie $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ oder $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$, in denen die BO_4 -Tetraeder auf ungewöhnliche Weise über

gemeinsame Kanten verknüpft sind.^[1] Im Zentrum dieser Einheiten befindet sich das Element Bor, das im Allgemeinen einen Elektronenmangel aufweist. Mit seinen drei Valenzelektronen ist ein Boratom in der Lage, drei Bindungen zu bilden, was zu einem Elektronensextett führt. Um das gewünschte Oktett zu erreichen, gibt es im Wesentlichen drei Möglichkeiten. Die erste Option ist die Bildung von p_π - p_π -Bindungen mit einem freien Elektronenpaar des Liganden, z. B. des Fluoratoms in BF_3 . Die resultierende Bindung ist kürzer als eine Einfachbindung, jedoch immer noch länger als eine Doppelbindung. Wenn der Ligand wie im Fall von BH_3 kein freies Elektronenpaar aufweist, ist die zweite Möglichkeit die Bildung von Dimeren unter Nutzung von Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen, z. B. in B_2H_6 . Der dritte Weg ist die Nutzung von Elektronenpaaren anderer Moleküle wie Ammoniak durch die Bildung von Addukten. In diesem Fall wirkt die Borverbindung als Lewis-Säure, während der Donor des Elektronenpaares die entsprechende Lewis-Base ist.^[2] Lehrbuchbeispiele für diese Lewis-Säure/Base-Reaktionen sind die Addukte von BF_3 und NH_3 sowie BH_3 und NH_3 ,^[3] die zu tetraedrisch koordinierten Boratomen führen, welche die Bindungslängen typischer B-F- bzw. B-H-Einfachbindungen aufweisen. Die Addukte vieler Amine mit Boraten sind literaturbekannt, ebenso die Anlagerungsprodukte von Ammoniak an verschiedene Borverbindungen, beispielsweise Triptychboroxazolidin oder Tris(trifluormethyl)boranamin-Tetrahydrat.^[4] Die bekannten Verbindungen zeigen jedoch entweder eine intramolekulare B-N-Bindung innerhalb eines organischen Amins, das eine BO_3 -Gruppe enthält, oder eine B-N-Bindung zwischen Ammoniak und einer Borverbindung mit hoher Lewis-Acidität wie BF_3 .^[4d] Die Lewis-Acidität einer $\text{B}(\text{OR})_3$ -Gruppe ist im Unterschied zu der von BF_3 oder BH_3 gering, sodass sich uns die Frage stellte, ob es möglich ist, ein Anlagerungsprodukt von Ammoniak an eine BO_3 -Gruppe, die Teil eines anorganischen Bor-Sauerstoff-Netzwerks ist, zu stabilisieren.

Ein Hochdruck/Hochtemperatur-Experiment in einer Multianvil-Anlage (Walker-Typ) mit CdO , B_2O_3 und 28-prozentiger Ammoniaklösung als Ausgangsmaterial versetzte uns in die Lage, diese Frage beantworten zu können. Bei 4.7 GPa und 800 °C entsteht $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$ als farbloser, luftstabiler Feststoff neben $\text{HP}-(\text{NH}_4)\text{B}_3\text{O}_5$ (HP = Hochdruck),^[5] das als Nebenphase im Pulverdiffraktogramm zu identifizieren ist (weitere Einzelheiten finden sich in den Hintergrundinformationen (SI)).

[*] M. Sc. G. Sohr, Mag. N. Ciaghi, M. Sc. M. Schauperl, Dr. K. Wurst, Prof. Dr. K. R. Liedl, Prof. Dr. H. Huppertz
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie,
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck
Innrain 80–82, 6020 Innsbruck (Österreich)
E-Mail: hubert.huppertz@uibk.ac.at
Homepage: <http://www.uibk.ac.at/aatc/>

[**] Wir danken Prof. Dr. Roland Stalder für den großzügigen Zugang zum IR-Spektrometer, Dr. Clivia Hejny für die engagierte Messung des Raman-Spektrums und Dr. Gunter Heymann für die präzise Erfassung des Einkristall-Datensatzes. Die Arbeit wurde vom BMWF im Rahmen des Konjunkturpakets II durch den Schwerpunkt wissenschaftliches Rechnen an der Universität Innsbruck unterstützt.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500706> zu finden.

Die Kristallstruktur des Diammincadmium(II)-bis(ammintriborats) $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$ wurde aus Tieftemperatur-Einkristall-Röntgenbeugungsdaten mithilfe der Direkten Methoden in der orthorhombischen, nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43) gelöst und verfeinert.^[6] Die Struktur wurde anhand der Pulverdaten mithilfe der Rietveld-Methode unter Verwendung der aus dem Einkristall-Strukturmodell abgeleiteten Parameter als Ausgangspunkt bestätigt.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$, die aus Triboraträngen aufgebaut ist („Dreierlinge“^[7]), die jeweils aus einer BO_3 -Gruppe, einem BO_4 -Tetraeder und einem $\text{BO}_3(\text{NH}_3)$ -Tetraeder bestehen (Abbildung 1, oben). Letztgenanntes Tetraeder resultiert aus der Bildung eines Addukts von Ammoniak mit einer BO_3 -Gruppe des B-O-Netzwerks, was die oben gestellte Frage positiv beantwortet. Nach unserer Kenntnis ist dies das erste Mal, dass ein

Addukt eines einfachen Ammoniakmoleküls mit einer gewöhnlichen Boratgruppe beobachtet wurde. Unabhängig davon koordiniert in $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$ eine zweite Ammoniakgruppe an das Cd^{2+} -Kation.

Die oben erwähnten „Dreierlinge“ sind miteinander durch die $\text{O}3$ -Atome unter Bildung von „Viererringen“ verbunden, um die grundlegende Baueinheit „FBB“ (von „Fundamental Building Block“) zu bilden. Laut Burns et al. kann diese fundamentale Baueinheit (Abbildung 1, gestrichelter Kreis) mit dem Deskriptor $2\Delta 4\Box$: $\langle \Delta 2\Box \rangle = \langle 4\Box \rangle = \langle \Delta 2\Box \rangle$ beschrieben werden.^[8] Diese fundamentalen Baueinheiten sind untereinander über die $\text{O}2$ -Atome verbunden und bilden so Schichten in der ac -Ebene (Abbildung 1). In diesen Schichten sind die Cd^{2+} -Ionen entlang der c -Achse zwischen den „Viererringen“ der fundamentalen Baueinheiten gestapelt. Entlang der b -Achse sind die Schichten durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden, wie es in Abbildung 2 dargestellt ist. Der nichtzentrosymmetrische Charakter der Struktur zeigt sich in der Orientierung der BO_3 -Gruppen, die alle in eine Richtung weisen.

Die BO_3 -Gruppe zeigt B-O-Bindungsängen von 136.3(2) bis 137.6(2) pm ($\bar{\text{O}}$ 137.1 pm) und O-B-O-Bindungswinkel von 118.0(2) bis 121.7(2)° ($\bar{\text{O}}$ 120.0°), während die BO_4 -Tetraeder B-O-Bindungsängen zwischen 146.4(3) und 148.7(3) pm ($\bar{\text{O}}$ 147.7 pm) und Bindungswinkel zwischen 106.5(2) und 112.0(2)° ($\bar{\text{O}}$ 109.5°) aufweisen. Alle Werte entsprechen den Literaturwerten (BO_3 -Gruppen: 135.1–140.3 pm, $\bar{\text{O}}$ 137.0 pm, und 109–129°, $\bar{\text{O}}$ 120.0°; BO_4 -Tetraeder: 137.3–169.9 pm, $\bar{\text{O}}$ 147.6(3.5) pm, und 95.7–119.4°, $\bar{\text{O}}$ 109.4(2.8)°).^[9] Die $\text{BO}_3(\text{NH}_3)$ -Tetraeder zeigen die typische Geometrie von B-N-Addukten.^[4a] Die drei N-B-O-Bindungswinkel (103.4(2)–107.5(2)°) sind kleiner als der ideale Tetraederwinkel (109.47°), während die drei O-B-O-Bindungswinkel (112.7(2)–114.8(2)°) größer sind. Der mittlere Bindungswinkel dieses Tetraeders kommt auf 109.3°. Die B-O-Bindungsängen von 144.5(2)–147.0(2) pm liegen im Bereich der literaturbekannten B-O-Bindungen.^[9b] Ein Zusammenhang zwischen der Kovalenz der B-N-Bindung, deren Bindungslänge sowie den N-B-Y-Bindungswinkeln wurde nachgewiesen.^[4a] Demnach lassen eine kurze B-N-Bindung sowie Bindungswinkel nahe dem idealen Tetraederwinkel auf eine hohe Kovalenz der dativen B-N-Bindung schließen. Die B-N-Bindungslänge von 160.5(3) pm sowie der tetraedrische Charakter THC_{DA} ^[4a] von 98.67 % (berechnet aus den O-B-X-Bindungswinkeln ($\text{X} = \text{O}, \text{N}$) im entsprechenden Tetraeder; siehe SI) zeigen einen stark kovalenten Charakter der koordinativen B-N-Bindung in $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$.

Im $\text{BO}_3(\text{NH}_3)$ -Tetraeder finden sich die Wasserstoffatome der Ammoniakgruppe in gestaffelter Konformation zu den Sauerstoffatomen. Bindungen zu Wasserstoffatomen erscheinen bei Bestimmung durch Röntgenbeugungsanalyse im Allgemeinen zu kurz. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache sind die N-H-Abstände vergleichbar mit den Werten in flüssigen Lösungen von NH_3 . Jedes der Wasserstoffatome bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Sauerstoffatom der nächsten Schicht.

Die zweite Ammoniakgruppe, die an das Cd^{2+} -Kation koordiniert, zeigt ebenfalls N-H-Bindungslängen im erwarteten Bereich (weitere Angaben zu N-H-Bindungslängen und

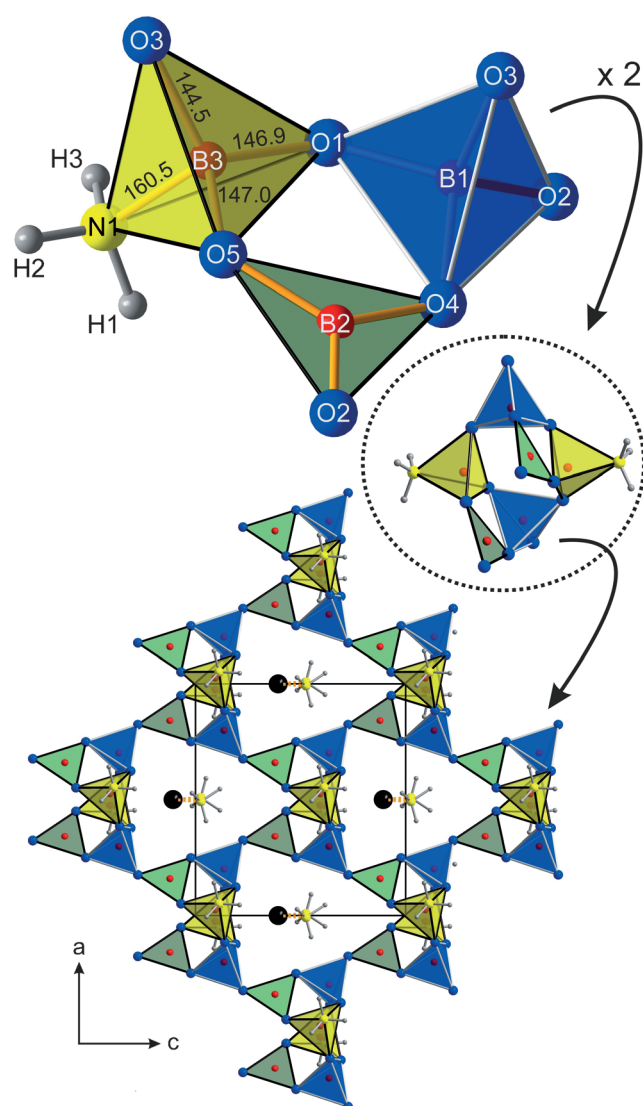


Abbildung 1. „Dreierling“ (oben), der die fundamentale Baueinheit „FBB“ (gestrichelter Kreis in der Mitte) von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)]_2$ aufbaut. Die Schichten in der ac -Ebene (unten) setzen sich aus diesem Grundbaustein zusammen.

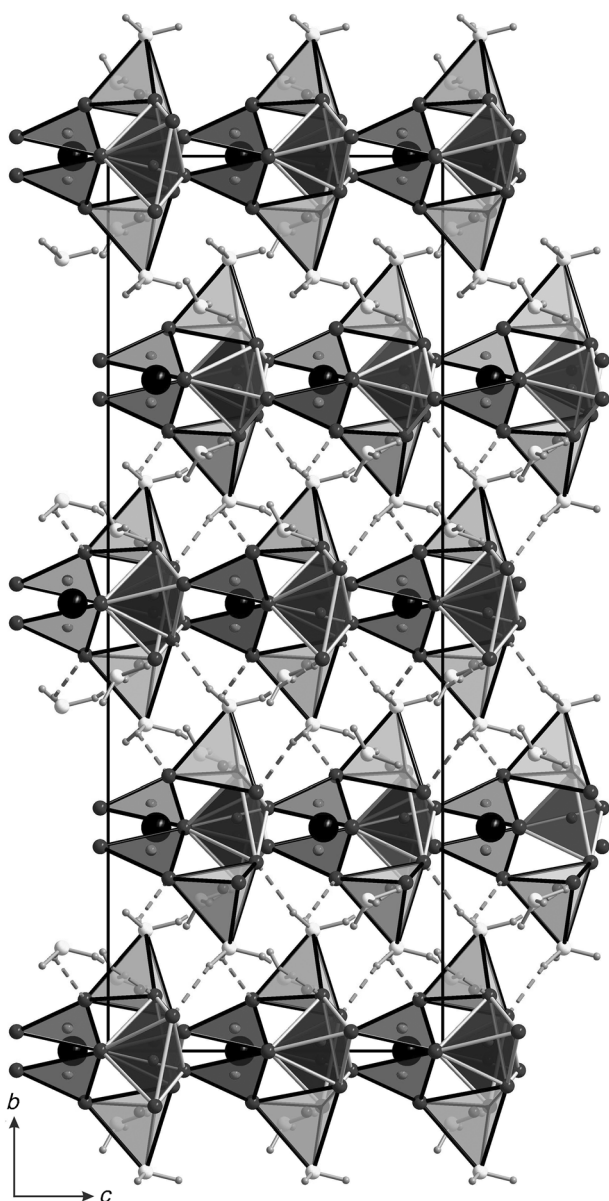


Abbildung 2. Projektion der Elementarzelle entlang der a -Achse, welche die Stapelung der Schichten in $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)_2]$ zeigt.

Wasserstoffbrücken sind in den SI aufgeführt). Zwei dieser Gruppen koordinieren zusammen mit vier Sauerstoffatomen der Boratschicht die Cd^{2+} -Ionen in Form eines verzerrten trigonalen Prismas (Abbildung 3). Im System $\text{Cd-B-O}(-\text{H})^{[10]}$ ist die Koordinationszahl sechs relativ häufig, jedoch ist sie in der Regel in Form eines Oktaeders realisiert. Die Bindungslängen Cd-X ($\text{X}=\text{N}, \text{O}$) in der Koordinationssphäre der Cd^{2+} -Ionen (Cd-N : 226.1(4) pm; Cd-O : 233.0(2) und 254.7(2) pm) sind vergleichbar mit den Bindungslängen in anderen Strukturen (Cd-N : 205(2)–252(2) pm;^[11] Cd-O : 214.3(2)^[10e]–285.0(2) pm^[12]).

Die Titelverbindung wurde des Weiteren durch Schwingungsspektroskopie und quantenchemische dichtefunktionaltheoretische (DFT)-Rechnungen charakterisiert. Abbildung 4 zeigt das IR- und das Raman-Spektrum von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)_2]$ mit den entsprechenden berechneten

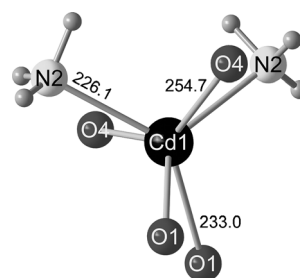


Abbildung 3. Verzerrt trigonal-prismatische Koordination der Cd^{2+} -Ionen.

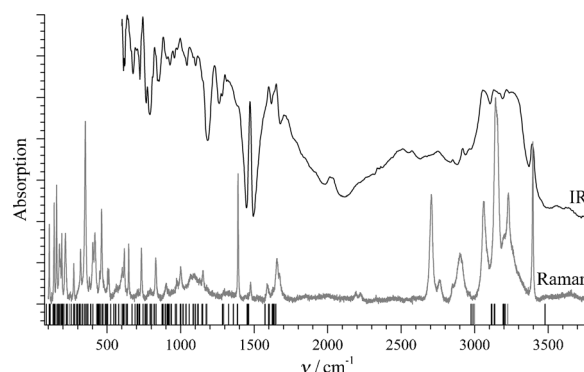


Abbildung 4. Das am Einkristall gemessene IR- und Raman-Spektrum von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2[\text{B}_3\text{O}_5(\text{NH}_3)_2]$ im Vergleich zu den berechneten Schwingungsfrequenzen am Γ -Punkt.

Frequenzen. Die beobachteten Positionen der experimentell bestimmten Bänder sind zusammen mit den berechneten Frequenzen sowie Bandzuordnungen in den SI gelistet. Nach diesen Rechnungen befinden sich die Valenzschwingungen der BO_4 -Gruppen bei Wellenzahlen zwischen $\tilde{\nu}=900$ und 1140 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen der tetraedrisch koordinierten Boratome, die eine kovalente Bindung mit den Ammoniakgruppen bilden, liegen in einem schmalen Teilbereich der BO_4 -Wellenzahlen zwischen $\tilde{\nu}=930$ und 1020 cm^{-1} . Die planaren BO_3 -Gruppen zeigen Valenzschwingungen von $\tilde{\nu}=1300$ – 1420 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen der N-H-Bindungen des Ammoniaks treten in Bereichen zwischen $\tilde{\nu}=3000$ und 3500 cm^{-1} auf, während die Deformationsschwingungen des Ammoniaks, ähnlich wie in flüssigem Ammoniak, bei $\tilde{\nu}=1580$ – 1650 und 1000 – 1050 cm^{-1} präsent sind.

Im Unterschied zu flüssigem Ammoniak, in dem die Bänder degeneriert sind, wird die Symmetrie von Ammoniak im Kristall verzerrt, was zu einer Vielzahl von N-H-Banden führt. So tritt beispielsweise eine scharfe Bande bei $\tilde{\nu}=3400\text{ cm}^{-1}$ auf, die von einer N-H-Valenzschwingung des an das Cd^{2+} -Ion koordinierenden Ammoniaks herrührt, während eine der N-H-Valenzschwingungen der an die Boratgruppe gebundenen Ammoniakgruppe zu einem Band nahe $\tilde{\nu}=3000\text{ cm}^{-1}$ führt. Die Bänder der anderen vier N-H-Valenzschwingungen können nicht eindeutig zugeordnet werden, da sie alle zwischen $\tilde{\nu}=3100$ und 3200 cm^{-1} auftreten. Die Deformationsschwingungen der B-N-H-Gruppen erzeugen Wellenzahlen von $\tilde{\nu}=800$ – 900 cm^{-1} , bei $\tilde{\nu}=1100$ – 1120 cm^{-1} sowie zwischen $\tilde{\nu}=1470$ und 1490 cm^{-1} . Die H-N-Cd-Biegeschwingungen treten bei $\tilde{\nu}=600$ – 800 und 1130 –

1230 cm⁻¹ auf. Die wahrscheinlichste Ursache für die Banden um $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ und die verbleibenden Schwingungen um $\tilde{\nu}$ = 2900 cm⁻¹ sind Spuren von Aceton, in dem der Kristall gewaschen wurde.^[13]

Die Synthese von Cd(NH₃)₂[B₃O₅(NH₃)₂] mit dem neuen Strukturmotiv eines BO₃(NH₃)-Tetraeders ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Bis jetzt erforderte die Einführung von Stickstoff in Bor-Sauerstoff-Gruppen oder Netzwerke, wie im ersten Oxonitridoborat Sr₃[B₃N₃O₃]^[14] oder im Oxonitridoboratoxid La₃(OBN₂)O₂,^[15] komplexe und teure Ausgangsstoffe wie Amine, Imide oder Azide. Zu den Einschränkungen durch die Ausgangsverbindungen, beispielsweise die Explosivität einiger Azide, gesellen sich weitere Komplikationen durch die notwendigen Reaktionsbedingungen, z. B. strikter Ausschluss von Wasser oder Temperaturen, die das Arbeiten mit flüssigem Stickstoff bedingen. Im Unterschied dazu nutzt die hier berichtete, neue Synthesemethode einfache und billige Ausgangsmaterialien in Form von Oxiden und Ammoniaklösung, die an der Luft gehandhabt werden können. So konnten wir basierend auf einfachen Ausgangsverbindungen und Hochdruck/Hochtemperatur-Bedingungen erstmals zeigen, dass es durch die Stabilisierung des Addukts von NH₃ mit der BO₃-Gruppe eines anorganischen Boratnetzwerks möglich ist, einen Zugang zur neuen Klasse der Amminborate zu erhalten.

Prinzipiell führt die Bildung des Addukts zwischen dem Ammoniakmolekül und der BO₃-Gruppe zu einer Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms von drei auf vier (BO₃(NH₃)-Tetraeder). Dies entspricht voll und ganz der Druck-Koordinationsregel, wonach häufig eine Erhöhung der Koordinationszahlen während einer Hochdrucksynthese zu beobachten ist.^[16] Den ermittelten Bindungslängen und Winkeln nach ist der Charakter der N-B-Bindung stark kovalent. Daraus schließen wir, dass zwei Faktoren positiv auf die Bildung des Addukts zwischen Ammoniak und dem Bor-Sauerstoff-Netzwerk in Cd(NH₃)₂[B₃O₅(NH₃)₂] einwirken: a) Erlangung des angestrebten Oktetts am Boratom und b) der Trend, die Koordinationszahl unter Hochdruckbedingungen zu erhöhen. Im Allgemeinen zeigen diese Befunde einen neuen Zugang zu stickstoffhaltigen Boraten auf, der in Zukunft an anderen Beispielen bestätigt werden muss.

Als letzter bemerkenswerter Punkt soll festgehalten werden, dass Cd(NH₃)₂[B₃O₅(NH₃)₂] bei einer Temperatur von 800 °C (bei 4.7 GPa) synthetisiert wurde. Unter Normaldruck sind Addukte von Ammoniak bei so hohen Temperaturen nicht stabil. Dies zeigt eindrucksvoll das Innovationspotential der Hochdruck/Hochtemperatur-Synthese mittels Multianvil-Technik, um makroskopische Mengen neuer Materialien zu erhalten, die unter Normaldruck nicht zugänglich sind.

Stichwörter: Ammoniak · Borat · Cadmium · Festkörperstrukturen · Hochdruckchemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6360–6363
Angew. Chem. **2015**, *127*, 6458–6461

- Kinski, R. Glaum, H. Huppertz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9097–9100; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9256–9259.
- [2] M. O’Keeffe, *Struct. Bonding (Berlin)* **1989**, *71*, 161–190.
- [3] a) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2004**; b) W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6337–6343.
- [4] a) H. Höpfl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 129–149; b) S. Saha, R. K. Kottalanka, T. K. Panda, K. Harms, S. Dehnen, H. P. Nayek, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745–746*, 329–334; c) C. Meyer, T. Dahlems, D. Mootz, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 201–202; d) D. Göbbels, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1799–1805.
- [5] G. Sohr, D. Wilhelm, D. Vitzthum, M. K. Schmitt, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2753–2758.
- [6] Kristalldaten für Cd(NH₃)₂[B₃O₅(NH₃)₂]: Kristallgröße: 0.02 × 0.03 × 0.03 mm³, Raumgruppe *Fdd2* (Nr. 43), *a* = 972.33(3), *b* = 2357.95(6), *c* = 883.19(2) pm, *V* = 2.02489(9) nm³, *Z* = 8, $\rho_{\text{ber.}}$: 2.660 g cm⁻³, Bruker D8 Quest Kappa, Mo-K α -Strahlung (71.073 pm), „multi-scan“-Absorptionskorrektur, 14408 Reflexe, 2717 unabhängige Reflexe, *R*_{int} = 0.0369, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung auf *F*², *R*-Werte (alle Daten/*I* ≥ 2σ(*I*)): *R*₁ = 0.0205/0.0172, *wR*₂ = 0.0380/0.0369, GooF = 1.122 für 2549 Reflexe (*I* ≥ 2σ(*I*)) und 120 Parameter, Flack-Parameter: –0.00(2). Weitere Details der Kristallstrukturverfeinerung können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland (Fax: (+49) 7247–808–666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-karlsruhe.de/request_for_deposited_data.html), unter Angabe der Ablagenummer CSD-429059 angefordert werden.
- [7] a) Der Begriff „Dreierling“ wurde ursprünglich von F. Liebau in seinem Buch *Structural Chemistry of Silicates* geprägt. Allerdings ist ein „Dreierling“ kein dreigliedriger Ring, sondern ein sechsgliedriger Ring, der drei Tetraederzentren (B) umfasst. Äquivalente Begriffe gibt es für Ringe aus zwei, vier, fünf und sechs Tetraederzentren; b) F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin, **1985**.
- [8] a) P. C. Burns, J. D. Grice, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1995**, *33*, 1131–1151; b) J. D. Grice, P. C. Burns, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1999**, *37*, 731–762.
- [9] a) E. Zobetz, *Z. Kristallogr.* **1982**, *160*, 81–92; b) E. Zobetz, *Z. Kristallogr.* **1990**, *191*, 45–57.
- [10] a) I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1593–1596; b) E. V. Kazanskaya, Y. K. Egorov-Tismenko, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, *240*, 1100–1103; c) M. Weil, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, i95–i97; d) Y.-H. Zhao, X.-A. Chen, X.-A. Chang, J.-L. Zuo, M. Li, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, i50–i52; e) X. Zhang, H. Yu, H. Wu, S. Pan, A. Jiao, B. Zhang, Z. Yang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13195–13200.
- [11] a) V. Petříček, M. Dusek, J. Cernák, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2005**, *61*, 280–286; b) W. Meske, D. Babel, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 117–122.
- [12] J. S. Knyrim, H. Emme, M. Döblinger, O. Oeckler, M. Weil, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6149–6154.
- [13] S. C. Neumair, J. S. Knyrim, O. Oeckler, R. Glaum, R. Kaindl, R. Stalder, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13659–13670.
- [14] S. Schmid, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1192–1195.
- [15] T. Dierkes, M. Ströbele, H. J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1275–1279.
- [16] G. Demazeau, H. Huppertz, J. A. Alonso, R. Pöttgen, E. Moran, J. P. Attfield, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 1457–1470.

Eingegangen am 25. Januar 2015,
veränderte Fassung am 9. März 2015
Online veröffentlicht am 27. April 2015