

## Borosulfate

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201510612  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201510612Die Borosulfate  $K_4[BS_4O_{15}(OH)]$ ,  $Ba[B_2S_3O_{13}]$  und  $Gd_2[B_2S_6O_{24}]$ 

Peter Gross, Arno Kirchhain und Henning A. Höpfe\*

**Abstract:**  $K_4[BS_4O_{15}(OH)]$ ,  $Ba[B_2S_3O_{13}]$  und  $Gd_2[B_2S_6O_{24}]$  wurden durch einen neuen Synthesansatz erhalten. Dabei wurde zunächst die komplexe Säure  $H[B(HSO_4)_4]$  hergestellt; diese wurde anschließend in einem offenen System mit wasserfreien Chloriden von K, Ba und Gd zu den jeweiligen Borosulfaten und einem flüchtigen Molekül (HCl) umgesetzt. Protonierte Borosulfate sollten ebenfalls zugänglich sein, indem eine geeignete Stöchiometrie der Startmaterialien eingestellt wird, besonders in geschlossenen Systemen, welche die Deprotonierung von  $H[B(HSO_4)_4]$  über Kondensation und Dehydratisierung hemmen. Dieser Ansatz führte zur Synthese der ersten Borosulfate zwei- und dreiwertiger Kationen ( $Ba[B_2S_3O_{13}]$  und  $Gd_2[B_2S_6O_{24}]$  mit Bandsilicat- bzw. Ringsilicat-Topologien) sowie des ersten protonierten Alkalimetallborosulfats ( $K_4[BS_4O_{15}(OH)]$ ).

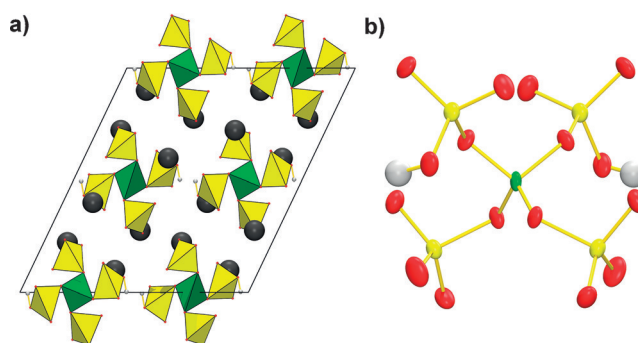
In strenger Analogie zu den Silicaten,<sup>[1]</sup> einer der strukturell variantenreichsten Verbindungsklassen, mit ihrer Stammverbindung  $SiO_2$  zeigen auch die Borophosphate (basierend auf  $BPO_4 \hat{=} Si_2O_4$ ) eine große Strukturvielfalt.<sup>[2,3]</sup> Inspiriert von diesen Strukturprinzipien und den Methoden zur Synthese der Oligosulfate<sup>[4]</sup> konnte in jüngster Zeit innerhalb weniger Jahre ausgehend von  $K_5[B(SO_4)_4]$ <sup>[5]</sup> eine Reihe erster Borosulfate charakterisiert werden.<sup>[6–9]</sup> Diese lassen sich, wie Silicate, ebenfalls als soro-,<sup>[5]</sup> cyclo-,<sup>[8]</sup> ino-,<sup>[6]</sup> phyllo-,<sup>[10]</sup> und tectosilicatanaloge<sup>[6]</sup> Verbindungen klassifizieren. Während in Borophosphaten B-O-P- und B-O-B-Brücken gefunden werden – niemals bislang allerdings P-O-P-Brücken,<sup>[3]</sup> – konnten bei den Borosulfaten außer den entsprechenden B-O-S- und B-O-B- auch S-O-S-Brücken<sup>[6]</sup> nachgewiesen werden. Dies lässt für die Borosulfate eine ebenso große Bandbreite struktureller Möglichkeiten erwarten; in Analogie zu Borophosphaten und Silicaten müssten allerdings zum einen die Herstellung von Salzen höher geladener Kationen und zum anderen diejenige von Salzen mit protonierten Anionen gelingen. Die bisher veröffentlichten ionischen Borosulfate enthielten nur einwertige Kationen sowie vollständig deprotonierte Anionen. Hier stellen wir einen systematischen und allgemeinen Zugang zur Herstellung von Hydrogen-, Erdalkalimetall- und Seltenerd-Borosulfaten vor, die zudem einen Weg zu neuen Strukturmotiven ebnet. Analog zu den Borosilicaten und den Borophosphaten bezeichnen wir die hier beschriebenen Verbindungen als Borosulfate, wohlwiegend, dass einige Leser gemäß den Nomenklaturregeln die Bezeichnung Sulfatoborate erwarten würden.

[\*] M. Sc. P. Gross, M. Sc. A. Kirchhain, Prof. Dr. H. A. Höpfe  
Universität Augsburg, Institut für Physik  
Universitätsstraße 1, Augsburg, 86159 (Deutschland)  
E-Mail: henning@ak-hoeppe.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510612> zu finden.

Die ersten Borosulfate wurden ausgehend von  $H_3BO_3$  und einem Alkalimetallhydrogensulfat oder Alkalimetalldisulfat oder auch direkt in Oleum hergestellt; die bisher immer aufgefundene FBU (fundamental building unit) des Supertetraeders, das nicht-kondensiert in  $K_4[BS_4O_{15}(OH)]$  vorliegt,<sup>[5]</sup> sowie verschiedene Arbeiten zu Supersäuren<sup>[11–13]</sup> lassen auf die Bildung der komplexen Säure  $H[B(HSO_4)_4]$  in situ schließen. Unsere neue Strategie besteht daher darin, diese Säure zunächst zu synthetisieren und sie in einem offenen System mit einem wasserfreien Salz, z. B. einem wasserfreien Chlorid des gewünschten Metalls, zu einem Borosulfat und einem flüchtigen Molekül (z. B. HCl) reagieren zu lassen. Zudem sollten bei geeigneten Reaktantenverhältnissen protonierte Borosulfate insbesondere in geschlossenen Systemen zugänglich sein, in denen die Deprotonierung von  $H[B(HSO_4)_4]$  durch Kondensation und Dehydratisierung gehemmt sein sollte. Dieser Ansatz führte zur Synthese der ersten Borosulfate zwei- und dreiwertiger Kationen ( $Ba[B_2S_3O_{13}]$  und  $Gd_2[B_2S_6O_{24}]$ ) sowie des ersten protonierten Alkalimetallborosulfats ( $K_4[BS_4O_{15}(OH)]$ ).

$K_4[BS_4O_{15}(OH)]$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe  $I2/a$ . Die Kristallstruktur weist nicht-kondensierte Supertetraeder  $[B(HSO_4)(SO_4)_3]^{4-}$  auf, die wie die Anionen der bekannten Alkalimetallborosulfate  $A_5[B(SO_4)_4]$  ( $A = Li, Na, K, Rb$ ) sowie des Alkalimetallboroselenats  $HK_4[(B(SeO_4)_4)]$ <sup>[14]</sup> aufgebaut sind (Abbildung 1). Sie bestehen aus einem Borattetraeder, das über alle vier Ecken mit Sulfattetraedern verknüpft ist. Im Unterschied zu allen bislang bekannten Borosulfaten ist allerdings im Mittel eines von vier Sulfattetraedern protoniert. Dies ist – in Analogie zu den Borophosphaten und Boroselenaten – eine wichtige Erweiterung der Strukturvielfalt der Borosulfate. Hinweise auf die Position des Wasserstoffatoms ergaben sich zunächst aus dem signifikanten Unterschied der terminalen S-O-Bindungslängen (5 pm) und der Differenz-Fourier-Analy-



**Abbildung 1.** a) Die Elementarzelle von  $K_4[BS_4O_{15}(OH)]$  (Borattetraeder grün, Sulfattetraeder gelb, K-Atome graue Kugeln), entlang  $[010]$  betrachtet. b) Das protonierte Borosulfat-Anion  $[B(HSO_4)(SO_4)_3]^{4-}$  (B grün, S gelbe Ellipsoide, H weiße Kugeln, O rot). Die Schwingungsellipsoide zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

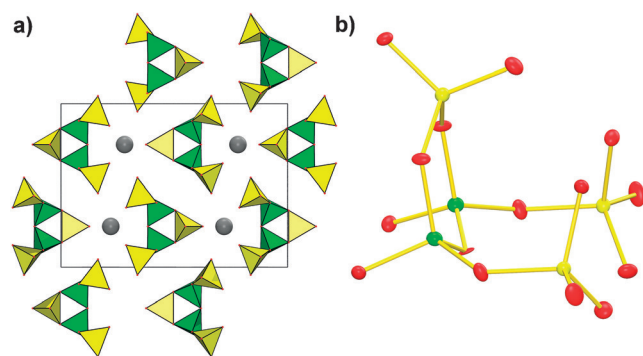
se; diese Hinweise konnten anschließend über Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept<sup>[15–17]</sup> und Bindungswalenz-Rechnungen<sup>[18]</sup> erhärtet werden (siehe Tabellen S16 und S19 der Hintergrundinformationen). Die Besetzung der H-Position wurde frei verfeinert und ergab 0.49(5), was dem Erwartungswert aufgrund von Ladungsneutralität entspricht. Für die analoge Verbindung  $\text{HK}_4[\text{B}(\text{SeO}_4)_4]$  gelang dies aufgrund von Fehlordnung nicht.<sup>[14]</sup> Über starke Wasserstoffbrücken<sup>[19]</sup> bilden die  $[\text{B}(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ -Supertetraeder Ketten entlang [100]. In den Lücken der daraus resultierenden, tetragonal-innenzentrierten Stabpackung befinden sich die Kaliumionen auf zwei kristallographischen Lagen. Beide werden durch acht terminale Sauerstoffatome (davon eines protoniert) und ein verbrückendes Sauerstoffatom in Form eines einfach überdachten verzerrten tetragonalen Prismas koordiniert. Die K-O-Abstände betragen 248–347 pm und stimmen im Mittel (295 pm) sehr gut mit der Summe der Ionenradien (291 pm<sup>[20]</sup>) überein. Weitere Details zur Kristallstruktur von  $\text{K}_4[\text{BS}_4\text{O}_{15}(\text{OH})]$  werden in den Hintergrundinformationen diskutiert. Sowohl die Koordinationszahlen als auch die elektrostatische Konsistenz des gesamten Strukturmodells wurden durch MAPLE- und Bindungswalenz-Rechnungen<sup>[15–18]</sup> bestätigt (siehe Tabellen S15–S19).

$\text{Ba}[\text{B}_2\text{S}_3\text{O}_{13}]$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe  $Pnma$  und stellt das erste Borosulfat eines zweifach geladenen Kations dar (Abbildung 2). Das Anion zeigt mit Borosulfat-Doppelketten ein neues Verknüpfungsmotiv. Alternierende  $\text{BO}_4$ - und  $\text{SO}_4$ -Tetraeder sind zu je einem Kettenstrang verknüpft, wobei durch offen verzweigte Verknüpfung unter den  $\text{BO}_4$ -Tetraedern zweier benachbarter Kettenstränge diese zu Doppelketten kondensiert sind. Zusätzlich sind die  $\text{BO}_4$ -Tetraeder senkrecht zur Kettenrichtung durch eine weitere  $\text{SO}_4$ -Einheit verbrückend verzweigt. Das Verknüpfungsmotiv ergibt sich formal aus der Kondensation zweier einfacher Borosulfat-Ketten (bei den Borosulfaten vom  $\text{A}_3[\text{BS}_3\text{O}_{12}]$ -Typ bekannt;  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ) unter Abspaltung von drei  $\text{SO}_3$ -Molekülen. Damit ist  $\text{Ba}[\text{B}_2\text{S}_3\text{O}_{13}]$  das erste ionogene Borosulfat, das Bandsilicat-Topologie und darüber hinaus eine B-O-B-Brücke aufweist. Solche Brücken wurden bislang nur für das rein kovalente Borosulfat  $\text{B}_2\text{S}_2\text{O}_9$  sowie kürzlich für  $\text{Cs}[\text{B}_2\text{S}_3\text{O}_{13}]$  beschrieben.<sup>[10]</sup> Die Bariumionen befinden sich auf der speziellen Lage 4c und sind durch neun

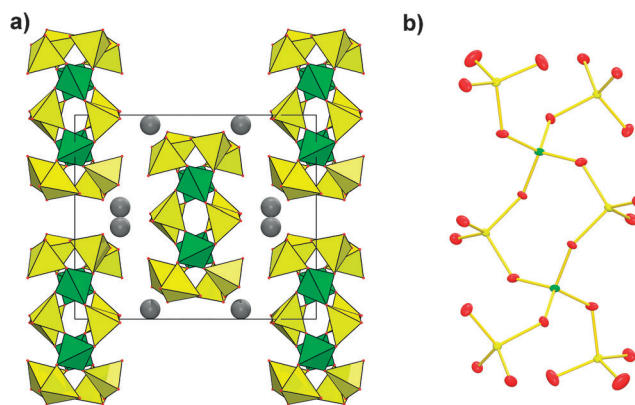
terminale O-Atome der  $\text{SO}_4$ -Tetraeder sowie das B-O-B-verbrückende O-Atom in Form eines verzerrten Johnson-Körpers  $\text{J}_{17}$ <sup>[21]</sup> (verdreht verlängerte quadratische Bipyramide) koordiniert. Die Ba-O-Abstände betragen 268–295 pm und stimmen im Mittel (282 pm) gut mit der Summe der Ionenradien (287 pm<sup>[20]</sup>) überein. Weitere Details zur Kristallstruktur von  $\text{Ba}[\text{B}_2\text{S}_3\text{O}_{13}]$  werden in den Hintergrundinformationen diskutiert. Sowohl die Koordinationszahlen als auch die elektrostatische Konsistenz des gesamten Strukturmodells wurden durch MAPLE- und Bindungswalenz-Rechnungen<sup>[15–18]</sup> bestätigt (siehe Tabellen S18 und S19).

$\text{Gd}_2[\text{B}_2\text{S}_6\text{O}_{24}]$  ist das erste Borosulfat eines dreifach geladenen Kations und kristallisiert ebenfalls in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe  $\text{C2/c}$  (Abbildung 3). Ferner repräsentiert die Verbindung mit dem  $[\text{B}_2\text{S}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ -Anion das erste *cyclo*-Borosulfat. Der Vierer-Ring besteht aus je zwei alternierend angeordneten, kondensierten  $\text{BO}_4$ - und  $\text{SO}_4$ -Tetraedern. Über jedes Sauerstoffatom der  $\text{BO}_4$ -Tetraeder, das nicht Teil des Rings ist, ist dieser zusätzlich durch einen  $\text{SO}_4$ -Tetraeder offen verzweigt. Das sich ergebende komplexe Anion ist entlang [010] in einer leicht verzerrten, tetragonalen Stabpackung angeordnet. Die  $\text{Gd}^{3+}$ -Kationen befinden sich in den Lücken dieser Packung und werden ausschließlich durch terminale Sauerstoffatome der  $\text{SO}_4$ -Tetraeder tetragonal-antiprismatisch koordiniert. Die Gd-O-Abstände betragen 228–249 pm und stimmen im Mittel (238 pm) gut mit der Summe der Ionenradien überein. Weitere Details zur Kristallstruktur von  $\text{Gd}_2[\text{B}_2\text{S}_6\text{O}_{24}]$  werden in den Hintergrundinformationen diskutiert. Sowohl die Koordinationszahlen als auch die elektrostatische Konsistenz des gesamten Strukturmodells wurden durch MAPLE- und Bindungswalenz-Rechnungen<sup>[15–18]</sup> bestätigt (siehe Tabellen S18 und S19).

Zusammengefasst zeigen diese drei Verbindungen das große Potenzial der Borosulfate für eine ebenso große Strukturvielfalt, wie man sie bei Borophosphaten oder den Silicaten findet. Dieses kann durch vorausschauende und (falls nötig) mehrstufige Syntheserouten ausgeschöpft werden. Durch die systematische Erschließung protonierter Borosulfate öffnen sich mögliche Anwendungen als Protonenleiter und Festkörpersäuren, während Borosulfate zwei- und dreiwertiger Kationen interessante Kandidaten für optische Materialien im Allgemeinen und insbesondere als Wirtstrukturen für Leuchtstoffe sind.



**Abbildung 2.** a) Die Elementarzelle von  $\text{Ba}[\text{B}_2\text{S}_3\text{O}_{13}]$  (Borattetraeder grün, Sulfattetraeder gelb, Bariumatome graue Kugeln), entlang [001] betrachtet. b) Wiederholungseinheit des Anions  $[\text{B}_2\text{S}_3\text{O}_{13}]^{2-}$  (B grün, S gelb, O rot). Die Schwingungsellipsoide zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.



**Abbildung 3.** a) Die Elementarzelle von  $\text{Gd}_2[\text{B}_2\text{S}_6\text{O}_{24}]$  (Borattetraeder grün, Sulfattetraeder gelb, Gd-Atome graue Kugeln), entlang [001] betrachtet. b) Das Borosulfat-Anion  $[\text{B}_2\text{S}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  (B grün, S gelb, O rot). Die Schwingungsellipsoide zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

## Experimentelles

Synthese von  $K_4[BS_4O_{15}(OH)]$ : Ein Gemenge aus 35.0 mg (0.799 mmol)  $HBO_2$  und 406.3 mg (1.60 mmol)  $K_2S_2O_7$  wurde in einem Achat-Mörser fein verrieben und in eine Ampulle aus Kalk-Natron-Glas (Länge: 60 mm, Innendurchmesser: 5 mm, Wandstärke: 1 mm) überführt. Die Ampulle wurde mittels eines Propan/Butan-Gasbrenners zugeschmolzen; das Gemenge wurde an einem Ende der Ampulle durch Klopfen kompaktiert. Anschließend wurde sie in einem Kammerofen am leeren Ende auf ca. 1 cm Höhe aufgebockt und mit einer Aufheizrate von  $100^\circ C h^{-1}$  auf  $300^\circ C$  erhitzt, dort 60 h gehalten und danach mit einer Abkühlrate von etwa  $33^\circ C h^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampulle wurde mit flüssigem  $N_2$  5 min gekühlt und anschließend an der produktfreien Seite mit einem Hammer geöffnet. 436.5 mg des Produkts wurden als zusammengesinterter, poröser, weißer Festkörper erhalten. Die beschriebene Elementarzelle wurde durch Einkristallröntgendiffraktion an mehreren Kristallen bestimmt. Pulverdiffraktometrisch konnte das Produkt als Gemenge von  $KHSO_4$  und einer oder mehreren unbekannten Phasen charakterisiert werden (siehe Abbildung S1).

Synthese von  $Ba[B_2S_3O_{13}]$ : 1 mL konzentrierte  $H_2SO_4$  (17.7 mmol) wurde in einem Porzellantiegel ( $V = 15$  mL) mit 273.6 mg (4.43 mmol)  $H_3BO_3$  versetzt. Der Tiegel wurde an Luft in einem vorgeheizten Kammerofen 20 h auf  $280^\circ C$  erhitzt. Anschließend wurden unverzüglich ca. 0.2 mL Oleum (65 %) sowie 520.4 mg (2.13 mmol)  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  hinzugegeben, was zu einer heftigen Reaktion mit Gasentwicklung führte. Der heiße Tiegel wurde unverzüglich weitere 60 h bei  $280^\circ C$  im Kammerofen erhitzt, bis sich am oberen Rand des Tiegels ein Produkt aus feinen, sehr hygroskopischen, nadelförmigen und farblosen Kristallen gebildet hatte und sämtliche Flüssigkeit verdampft war. Das Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung S2) zeigte, dass die Umsetzung zu  $Ba[B_2S_3O_{13}]$  mit der Nebenphase  $BaSO_4$  geführt hatte. Der Massenanteil der Nebenphase wurde thermogravimetrisch bestimmt und betrug ca. 10 % (siehe Abbildung S3).

Synthese von  $Gd_2[B_2S_6O_{24}]$ : Wasserfreies  $GdCl_3$  wurde aus  $GdCl_3 \cdot 6H_2O$  erhalten.<sup>[22]</sup> Für die Synthese einer Schwefelsäurelösung von  $H[B(HSO_4)_4]$  wurden 99.8 mg (1.61 mmol)  $H_3BO_3$  im  $N_2$ -Strom in 40 mL (0.73 mol) konz.  $H_2SO_4$  in einem zweiten Schlenkkolben in 75 min bei  $210^\circ C$  aufgelöst. Anschließend wurde 1 mL Oleum (65 %) hinzugefügt, um Wasserspuren als  $H_2SO_4$  abzufangen. Frisches  $GdCl_3$  wurde im  $N_2$ -Gegenstrom unter Rühren bei  $210^\circ C$  hinzugegeben, wobei eine heftige Reaktion unter  $HCl$ -Entwicklung zu einem farblosen hygroskopischen Niederschlag führte. 0.3 mL dieser Suspension wurden unter solvothermalen Bedingungen in Kalk-Natron-Glas-Ampullen (Länge: 60 mm, Innendurchmesser: 5 mm, Wandstärke: 1 mm) in einem Kammerofen 60 h bei  $T = 250^\circ C$  (Aufheizrate  $50^\circ C h^{-1}$ ) gehalten. Die erhaltenen, farblosen Kristalle (verwachsene Kuben oder Kuboktaeder) sind relativ stabil gegen Feuchtigkeit, solange sie nicht zerrieben werden. Für die Einkristallröntgenbeugungs-Untersuchung wurden die Kristalle in einer abgeschmolzenen Lindemann-Glas-Kapillare in einem Tropfen Mutterlösung fixiert.

Einkristallröntgendiffraktionsdaten aller Verbindungen wurden mit einem Bruker-D8-Venture-Diffraktometer mittels  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 70.93$  pm) aufgenommen und mit der Multi-Scan-Methode absorptionskorrigiert. Alle Strukturen wurden mit dem Programmpaket SHELXTL durch Direkte Methoden gelöst und über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix) gegen  $F^2$  mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert:  $K_4[BS_4O_{15}(OH)]$ :  $I2/a$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1452.4(3)$ ,  $b = 739.16(10)$ ,  $c = 1578.57(19)$  pm,  $V = 1529.6(4) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{diff} = 2.399$ ,  $2\theta_{max} = 58^\circ$ ,  $T = 293(2)$  K, 16092 Reflexe, 1600 symmetrieunabhängige Reflexe, 1223 beobachtete Reflexe,  $R_{int} = 0.085$ ,  $R_o = 0.039$ , min./max. Transmissionsfaktor 0.6715/0.7454,  $R_1 = 0.058$  und  $wR_2 = 0.076$  für 1600 Reflexe,  $R_1 = 0.035$  und  $wR_2 = 0.070$  für 1223 Reflexe mit  $I > 2s(I)$ , 116 Parameter;  $Ba[B_2S_3O_{13}]$ :  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1718.48(7)$ ,  $b = 1238.05(4)$ ,  $c = 44.226(2)$  pm,  $V = 940.94(6) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{diff} = 3.269$ ,  $2\theta_{max} = 50^\circ$ ,  $T = 200(2)$  K, 16105

Reflexe, 873 symmetrieunabhängige Reflexe, 823 beobachtete Reflexe,  $R_{int} = 0.038$ ,  $R_o = 0.012$ , min./max. Transmissionsfaktor 0.6469/0.7458,  $R_1 = 0.025$  und  $wR_2 = 0.053$  für 873 Reflexe,  $R_1 = 0.0228$  und  $wR_2 = 0.0528$  für 823 Reflexe mit  $I > 2s(I)$ , 95 Parameter;  $Gd_2[B_2S_6O_{24}]$ :  $C2/c$ ,  $Z = 3$ ,  $a = 1356.97(7)$ ,  $b = 1144.26(6)$ ,  $c = 1102.71(6)$  pm,  $V = 1709.01(16) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{diff} = 3.546$ ,  $2\theta_{max} = 50^\circ$ ,  $T = 300(2)$  K, 21746 Reflexe, 1510 symmetrieunabhängige Reflexe, 1415 beobachtete Reflexe,  $R_{int} = 0.044$ ,  $R_o = 0.017$ , min./max. Transmissionsfaktor 0.3588/0.7471,  $R_1 = 0.016$  und  $wR_2 = 0.035$  für 1510 Reflexe,  $R_1 = 0.014$  und  $wR_2 = 0.034$  für 1415 Reflexe mit  $I > 2s(I)$ , 154 Parameter.

Weitere Details der Röntgenbeugungsuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-430383 ( $K_4[BS_4O_{15}(OH)]$ ), CSD-430393 ( $Ba[B_2S_3O_{13}]$ ) und CSD-430394 ( $Gd_2[B_2S_6O_{24}]$ ) angefordert werden.

**Stichwörter:** Barium · Borosulfate · Gadolinium · Kalium · Sulfatoborate

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4353–4355  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 4426–4428

- [1] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1985**.
- [2] R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2930.
- [3] B. Ewald, Y.-X. Huang, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1517.
- [4] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4997; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5082.
- [5] H. A. Höpfe, K. Kazmierczak, M. Daub, K. Förg, F. Fuchs, H. Hillebrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6255; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6359.
- [6] M. Daub, K. Kazmierczak, P. Gross, H. A. Höpfe, H. Hillebrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6011.
- [7] M. Daub, K. Kazmierczak, H. A. Höpfe, H. Hillebrecht, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16954.
- [8] M. Daub, H. A. Höpfe, H. Hillebrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2914.
- [9] L. Dong, S. Pana, Y. Wang, H. Yu, X. Lin, S. Han, *Mater. Res. Bull.* **2015**, 63, 93.
- [10] a) C. Logemann, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14229; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 14479; b) M. Daub, H. Hillebrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4176.
- [11] R. Flowers, R. Gillespie, J. Oubridge, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1925.
- [12] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 1009.
- [13] W. Herrmann, G. Albanese, R. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 811; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 893.
- [14] M. Daub, H. Hillebrecht, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 298.
- [15] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52.
- [16] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7.
- [17] R. Hübenthal, Dissertation, Universität Gießen, **1993**.
- [18] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244.
- [19] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50.
- [20] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [21] N. W. Johnson, *Can. J. Math.* **1966**, 18, 169.
- [22] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. III, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1981**.

Eingegangen am 16. November 2015  
Online veröffentlicht am 29. Februar 2016