

Pd⁴⁺ in oxoanionischer Umgebung: Die XeF₂-unterstützte Synthese von [Pd(S₂O₇)₃]²⁻

Jörn Bruns,* David van Gerven, Thorsten Klüner und Mathias S. Wickleder*

Abstract: Erstmals wurde eine Verbindung synthetisiert, in der Pd⁴⁺-Kationen ausschließlich von einfachen Oxoanionen koordiniert werden. Die Stabilisierung des vierwertigen Palladiums erfolgt durch Bildung des Komplexanions [Pd(S₂O₇)₃]²⁻, in dem das Metallatom von drei chelatisierenden Disulfatgruppen umgeben wird. Interessanterweise wird das Salz K₂[Pd(S₂O₇)₃] nur dann erhalten, wenn die Reaktion von K₂[PdCl₆] und reinem SO₃ in Gegenwart von XeF₂ durchgeführt wird.

Nach gängiger Lehrbuchmeinung zeichnet sich die Chemie des Palladiums vor allem durch das Auftreten der Oxidationsstufe + II aus. Hohe Oxidationsstufen, vor allem + IV, resultieren nur unter stark oxidierenden Bedingungen: PdF₄, das aus Palladium und elementarem Fluor erhalten wird, ist ein gutes Beispiel hierfür.^[1,2] Darüber hinaus gelingt die Stabilisierung von Pd^{IV} durch Bildung von [PdF₆]²⁻, für das eine Vielzahl von Salzen beschrieben wurde.^[3] In begrenzter Anzahl sind derartige Komplexe auch für andere Halogenide bekannt. So sind z. B. die Palladate A₂[PdX₆] (A = Alkali-metall; X = Cl, Br, I) stabile Verbindungen, obwohl die entsprechenden binären Halogenide PdX₄ (X = Cl, Br, I) nicht hergestellt werden können.^[4] Sauerstoff sollte ebenfalls ein geeignetes Oxidationsmittel zur Synthese vierwertiger Palladiumverbindungen sein. Tatsächlich ist eine Reihe von komplexen Oxiden bekannt, die in den meisten Fällen durch Hochdrucksynthesen erhalten wurden.^[5] Interessanterweise ist nach jüngsten Untersuchungen das binäre Oxid PdO₂, das in früheren Arbeiten unter hohem Sauerstoffdruck hergestellt und als zu Rutil isotype Verbindung beschrieben wurde,^[6] unter Umgebungsbedingungen nicht stabil.^[7] Zwei weitere bemerkenswerte Beispiele, in denen Pd⁴⁺-Kationen oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert vorliegen, sind die hochgeladenen Komplexe [Pd₂(TeO₆)₂(HTeO₆)₂]¹⁴⁻ und

[Pd₂(IO₆)₂(HIO₆)₂]¹⁰⁻.^[8] In beiden Anionen sind die Palladiumatome Teil eines Netzwerkes, das aus sechs eckenverknüpften Oktaedern besteht. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Verbindungen des vierwertigen Palladiums mit dem Metall in ausschließlicher Sauerstoffumgebung sehr selten sind.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass die bekannten Palladium-Oxoanion-Verbindungen weitgehend zweiwertig sind.^[9] Auch unsere eigenen Arbeiten auf dem Gebiet von Edelmetall-Oxoanion-Verbindungen haben im Fall des Palladiums nur zu zweiwertigen Verbindungen geführt, selbst wenn starke Oxidationsmittel wie N₂O₅, SO₃, und H₂SeO₄ eingesetzt wurden.^[10] Allerdings zeigen auch diese zweiwertigen Verbindungen eine mitunter faszinierende Strukturchemie und ungewöhnliche Eigenschaften. Die Disulfate Pd-[S₂O₇] und Pd[HS₂O₇]₂, in denen die oktaedrisch koordinierten Pd^{II}-Ionen zu einer ferromagnetischen Ordnung bei tiefer Temperatur führen, mögen dies illustrieren.^[11] Für den Gruppennachbarn Platin wird dagegen ein gänzlich anderes Verhalten beobachtet. Hier sind bislang keine Pd^{II}-analogen zweiwertigen Platinverbindungen bekannt. Stattdessen führen Reaktionen mit H₂SO₄ und/oder SO₃ nahezu immer zu Pt^{III}-Sulfaten, in denen [Pt₂]-Hanteln vorliegen, die von chelatisierenden Sulfatgruppen koordiniert werden.^[12] Unter bestimmten Bedingungen ist es uns sogar gelungen, vierwertige Platinverbindungen, beispielsweise in Form des komplexen Nitrats (NO)₂[Pt(NO₃)₆] aus Reaktionen mit N₂O₅ und des Tris(disulfato)platinat-Anions [Pt(S₂O₇)₃]²⁻, das sich aus SO₃-reichem Oleum gewinnen lässt, zu stabilisieren.^[13] In diesem [Pt(S₂O₇)₃]²⁻-Anion wird das Platinatom von drei chelatisierenden S₂O₇²⁻-Anionen oktaedrisch koordiniert. Dieses Strukturmotiv scheint ausgesprochen vorteilhaft für die Stabilisierung vierwertiger Metallionen zu sein, denn wir haben Komplexe der Art [M(S₂O₇)₃]²⁻ bereits für die Metalle (M) Germanium, Zinn, Titan und sogar für Silicium gefunden. Letzteres stellt eines der äußerst seltenen Beispiele für Verbindungen mit oktaedrisch koordiniertem Si^{IV} dar, in dem die Koordinationssphäre nur aus simplen Oxoanionen aufgebaut wird.^[14] Aufgrund dieser Beobachtungen hielten wir es für möglich, dass auch Pd^{IV} durch einen solchen Komplex stabilisiert werden könnte. Nach unseren bisherigen Ergebnissen war aber auch klar, dass eine Oxidation von elementarem Palladium oder Pd^{II}-Verbindungen mittels SO₃ nicht zu erwarten ist. Als Ausgangsverbindung wurde daher das Palladat(IV) K₂[PdCl₆] gewählt, welches das Metall bereits in der Oxidationsstufe + IV enthält und so eine Reaktion gemäß K₂[PdCl₆] + 9 SO₃ → K₂[Pd(S₂O₇)₃] + 3 Cl₂ + 3 SO₂ ermöglichen sollte. Die Reaktion führt jedoch nicht zum gewünschten Pd^{IV}-Komplex. Stattdessen wird die Reduktion zu zweiwertigem Palladium unter Bildung des einzigartigen Palladats

[*] Dr. J. Bruns
Universität Innsbruck
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie
Innrain 80–82, 6020 Innsbruck (Österreich)
E-Mail: joern.bruns@uibk.ac.at

M. Sc. D. van Gerven, Prof. Dr. M. S. Wickleder
Justus-Liebig-Universität Gießen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen (Deutschland)
E-Mail: mathias.wickleder@anorg.chemie.uni-giessen.de
Prof. Dr. T. Klüner
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Institut für Chemie
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601767> zu finden.

$K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$ beobachtet.^[15] Da die unerwünschte Reduktion sich auch durch Variation der Reaktionstemperatur nicht unterdrücken ließ, haben wir der Reaktionsmischung XeF_2 als zusätzliches starkes Oxidationsmittel zugesetzt. Tatsächlich war diese Vorgehensweise erfolgreich und führte in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem gewünschten Palladat(IV) $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$. Die Verbindung ist ein seltenes Beispiel für Pd^{IV} in ausschließlicher Koordination von Sauerstoffatomen und sogar die erste Verbindung mit vierwertigem Palladium in einem einfachen Oxoanion-Salz.

$K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ wurde in Form von rotorangefarbenen Einkristallen erhalten (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Reaktion wurde in einer evakuierten abgeschmolzenen Glasampulle in einem Röhrenofen bei 120°C mit anschließendem langsamen Abkühlen durchgeführt (siehe *Experimentelles*). Es stellt sich die Frage, wie die Anwesenheit von XeF_2 die Reduktion von Pd^{IV} unterdrückt. Möglicherweise bildet sich aus XeF_2 und SO_3 zunächst das Bis(fluorsulfuryl)peroxid ($XeF_2 + 2SO_3 \rightarrow Xe + S_2O_6F_2$). Die Bildung dieser Verbindung aus elementarem Fluor und Schwefeltrioxid ist bekannt, und über ihr Potenzial zur Synthese von Edelmetall-Oxoanion-Verbindungen wurde bereits berichtet.^[16] Es sind jedoch weitere Untersuchungen nötig, um den Reaktionsmechanismus aufzuklären. $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ kristallisiert in der inversionssymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Demnach stellt die Verbindung ein Racemat dar, zumal die oktaedrische Koordination des Metallatoms mit drei Chelatliganden grundsätzlich zu zwei Enantiomeren mit Δ - oder Λ -Konfiguration führt. In allen von uns bislang beschriebenen Komplexen des Typs $[M(S_2O_7)_3]^{2-}$ konnte diese racemische Kristallisation beobachtet werden. In $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ lassen sich zwei kristallographisch unterscheidbare $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Anionen finden, die jedoch nahezu identisch sind (Abbildung S2). Einer dieser Komplexe ist in Abbildung 1 dargestellt, welche die chelatisierende Koordination der drei $S_2O_7^{2-}$ -Anionen an das Pd^{IV} -Kation zeigt. In beiden $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Einheiten liegen die Pd-O-Abstände in den $[PdO_6]$ -Oktaedern relativ gleichmäßig bei etwa 197 pm, und auch die O-Pd-O-Winkel weichen nur leicht von den idealen Oktaederwinkeln ab. In den $S_2O_7^{2-}$ -Anionen beträgt der S-O-Abstand für die terminalen Sauerstoffatome durchschnittlich 142 pm, während die Pd^{IV} -koordinierten Sauerstoffatome größere S-O-Abstände von 150.7(1) bis 152.0(1) pm aufweisen. Die S-O-Bindungslängen in den S-O-S-Brücken sind mit Werten zwischen 162.5(1) und 164.4(1) pm erwartungsgemäß größer. Im Vergleich zur Palladiumverbindung sind die Bindungen im Platinkomplex $[Pt(S_2O_7)_3]^{2-}$ durchschnittlich 1 pm länger. Der Ladungsausgleich für das Palladat-Anion erfolgt durch vier kristallographisch unterscheidbare K^+ -Ionen, die Koordinationszahlen zwischen acht und zehn aufweisen, wenn Abstände bis zu 350 pm berücksichtigt werden (Abbildung 2).

Die ermittelten Bindungsparameter des $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Anions sind in guter Übereinstimmung mit theoretischen Werten, die aus Dichtefunktionalrechnungen unter Verwendung eines PBE0-Austauschkorrelationsfunktionalen und eines cc-pVTZ-Basisatzes für S und O sowie eines cc-pVTZ-PP-Basisatzes für Pd berechnet wurden (siehe Bildunterschrift zu Abbildung 1).^[17] Aus diesen Berechnungen geht für

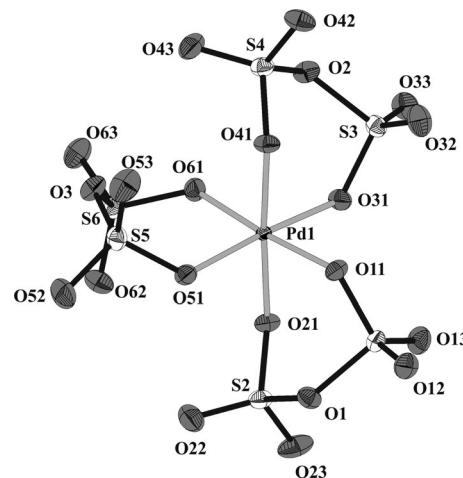


Abbildung 1. Struktur und Atombenennung eines der beiden kristallographisch unterscheidbaren $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Anionen in $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ (das zweite ist nahezu identisch, siehe die Hintergrundinformationen). Die thermischen Ellipsoide sind mit 75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in pm: *kursiv*: berechnete Werte auf PBE0-Niveau mit cc-pVTZ-Basisatz für S und O sowie cc-pVTZ-PP-Basisatz für Pd (vollständige Daten sind in den Hintergrundinformationen angegeben): Pd1-O11: 198.66(13)/197.88, Pd1-O21: 198.17(13)/199.14, Pd1-O31: 196.31(13)/199.12, Pd1-O41: 197.77(13)/197.87, Pd1-O51: 197.86(13)/199.17, Pd1-O61: 197.58(13)/197.85, S1-O11: 151.60(14)/153.97, S1-O12: 142.44(14)/142.96, S1-O13: 141.96(14)/143.52, S1-O1: 163.00(14)/163.97, S2-O1: 164.31(14)/165.21, S2-O21: 151.64(14)/153.30, S2-O22: 141.29(16)/143.60, S2-O23: 142.34(15)/143.05, S3-O31: 151.81(14)/153.28, S3-O32: 142.07(15)/143.05, S3-O33: 141.81(14)/143.60, S3-O2: 163.85(14)/165.20, S4-O2: 162.67(13)/163.96, S4-O41: 152.01(14)/153.96, S4-O42: 141.74(15)/143.52, S4-O43: 142.96(15)/142.95, S5-O51: 150.72(14)/153.28, S5-O52: 142.92(16)/143.05, S5-O53: 141.72(15)/143.60, S5-O3: 163.33(14)/165.21, S6-O3: 163.24(14)/163.95, S6-O61: 151.89(14)/153.97, S6-O62: 141.80(15)/142.95, S6-O63: 141.68(15)/143.52.

das zentrale Palladiumatom eine Mulliken-Ladung von + 0.67 hervor. Obwohl dieser Wert nicht als absolute Ladung missinterpretiert werden sollte, ist es interessant, ihn mit jenen anderer bekannter $[M(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Komplexe zu vergleichen (Tabelle S6). Diese verringern sich in der Reihe Sn (+ 1.28) > Ge (+ 0.97) > Si (+ 0.87) > Ti (+ 0.79) > Pt (+ 0.57) und belegen die steigende Kovalenz der M-O-Bindungen in den $[MO_6]$ -Oktaedern. Die Mulliken-Ladung des Palladiumatoms in $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ fügt sich in diese Reihe zwischen Titan und Platin ein. Aus den quantenchemischen Berechnungen konnten außerdem die zu erwartenden Schwingungsfrequenzen erhalten werden, sodass eine Zuordnung der beobachteten Schwingungen im IR- und Raman-Spektrum möglich wurde (Abbildung S4, Tabelle S9). Wie zuvor für andere Komplexe des $[M(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Typs diskutiert, entsprechen die meisten Normalmoden komplexen Kombinationsschwingungen.^[13,14]

Der thermische Abbau von $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ erfolgt in drei Schritten (Abbildung S5, Tabelle S10) und führt letztendlich zu einer Mischung von K_2SO_4 und elementarem Palladium. Erwähnenswert ist, dass der letzte Schritt zweifelsohne auf die Zersetzung von PdO zurückzuführen ist.^[10] Folglich bildet sich dieses Oxid als Zwischenstufe, übereinstimmend mit der Beobachtung, dass PdO_2 keine stabile Verbindung ist.^[7]

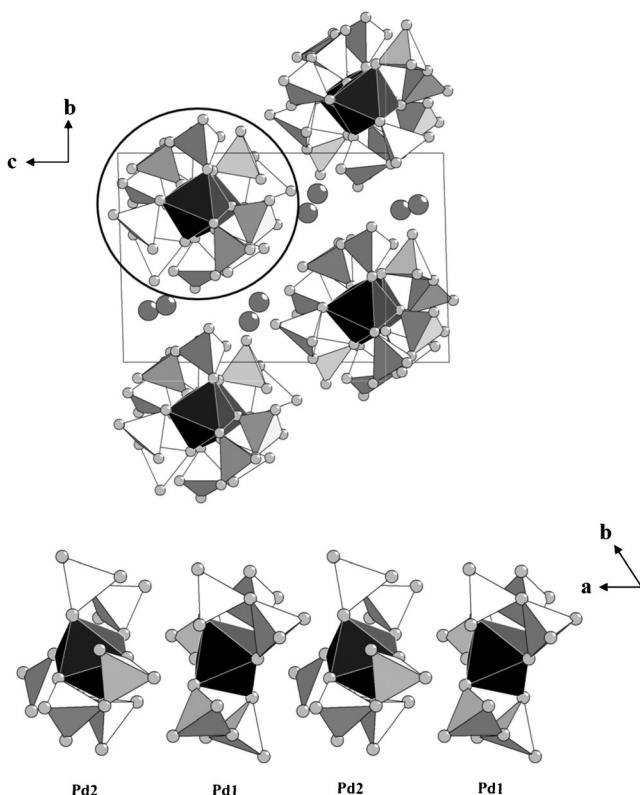


Abbildung 2. Kristallstruktur von $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$. Ansicht entlang der [100]-Richtung (oben). In dieser Richtung sind die $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Anionen von Pd1 und Pd2 abwechselnd gestapelt. Die Stapelungsabfolge ist im unteren Teil der Abbildung hervorgehoben.

Experimentelles

Vorsicht: Oleum und SO_3 sind starke Oxidationsmittel und mit Vorsicht zu handhaben. Während und sogar nach der Reaktion kann die Glasampulle unter merklichem Druck stehen. Es ist notwendig, die Ampulle vor dem Öffnen mit flüssigem N_2 zu kühlen.

Synthese von $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$: K_2PdCl_6 (48 mg, 0.12 mmol; hergestellt nach Lit. [18]) wurde bei Unterdruck im Exsikkator über Siccant für eine Woche getrocknet. Das getrocknete K_2PdCl_6 wurde in einer Handschuhbox in eine dickwandige Glasampulle ($l = 250$ mm, $\phi = 20$ mm, Wand = 2 mm) gegeben. Anschließend wurde XeF_2 (62 mg, 0.37 mmol; 99.5%, abcr, Karlsruhe) hinzugegeben. Die Ampulle wurde an eine Apparatur zur SO_3 -Synthese angeschlossen, die sich aus einem 1000-mL-Dreihalskolben gefüllt mit P_2O_{10} (30 g; 97%, Merck, Darmstadt) und einem mit Oleum (30 mL; 65% SO_3 , puriss, Merck, Darmstadt) gefüllten Tropftrichter zusammensetzt. Das bei 150°C ausgetriebene SO_3 wurde in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsampulle kondensiert. Die Ampulle wurde abgeschmolzen, in einen Röhrenofen platziert und auf 120°C erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Tagen wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 100 h auf 25°C abgekühlt. Das Produkt wurde in Form rotorangefarbener Kristalle bezogen auf die Menge des eingesetzten Palladiums nahezu quantitativ erhalten. Die Kristalle sind extrem feuchtigkeitsempfindlich und müssen unter strikt inerten Bedingungen gehandhabt werden.

Strukturanalyse: Einige der Einkristalle wurden in perfluoriertes Inertöl (AB12833, abcr, Karlsruhe) überführt. Unter einem kühenden Stickstoffstrom wurde ein geeigneter Kristall auf eine Glasnadel ($\phi = 0.1$ mm) präpariert, die direkt in den kalten N_2 -Strom ($-173^\circ C$) des Einkristalldiffraktometers überführt wurde (κ -APEX II, Bruker, Karlsruhe). Nach der Bestimmung der Elementarzelle wurden mit demselben Diffraktometer die Intensitätsdaten gesam-

melt. $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$: Nadel ($0.142 \times 0.088 \times 0.073$ mm), triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 4$, $a = 1125.65(3)$ pm, $b = 1126.16(3)$ pm, $c = 1629.68(5)$ pm, $\alpha = 79.300(1)^\circ$, $\beta = 70.177(1)^\circ$, $\gamma = 61.402(1)^\circ$, $V = 1705.67(9)$ \AA^3 , $\rho = 2.776$ g cm^{-3} , $2\theta_{\text{max}} = 72.636^\circ$, λ ($Mo_K\alpha$) = 71.073 pm, $T = 100$ K, 87474 Reflexe, 16512 symmetrieeunabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0406$, $R_o = 0.0317$), numerische Absorptionskorrektur ($\mu = 24.24$ cm^{-1} , min./max. Transmission = 0.725/0.843, Programm SADABS-2012/1: Bruker, Madison, Wisconsin 2001), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (541 Parameter) gegen $|F^2|$, SHELX-Programme).^[19] $R1 = 0.0287$, $wR2 = 0.0608$ für 13744 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $R1 = 0.0399$, $wR2 = 0.0649$ für alle 87474 Reflexe, max./min. Restelektronendichte = 1.66/−1.04 $e^- \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung (zu den Kristallstrukturuntersuchungen) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-429425 angefordert werden.

Thermische Analyse: Die Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde in einem TGA/SDTA-Gerät (TGA/SDTA851e, Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz) durchgeführt. Dazu wurden ca. 15 mg $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ in einen Korundiegel überführt und im trockenen Stickstoffstrom mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} bis 1000°C erhitzt. Die charakteristischen Punkte wurden der DTG-Kurve entnommen.

Röntgenpulverdiffraktometrie: Der aus der thermischen Zersetzung erhaltene Rückstand von $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ wurde auf einem Flächenträger mit dem Pulverdiffraktometer STOE STADIP mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.06$ pm) gemessen. Das erhaltene Reflexmuster wurde mit den simulierten Daten von Pd und von K_2SO_4 verglichen.^[20,21]

Raman-Spektroskopie: Das Raman-Spektrum von $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ wurde in einer kleinen Glasampulle für eine Reihe ausgewählter Kristalle aufgenommen (Spektrometer FRA106, Bruker, Karlsruhe). Wichtige Raman-Banden in cm^{-1} (exp./ber.): 1408/1420, 1398/1404, 1377/1397, 1241/1256, 1212/1216, 1200, 1181, 1021/1011, 658/667, 610/636, 590/583, 576/578, 544/543, 447, 369, 361, 338/345, 270, 260/257, 218, 188, 152/148. Weitere Details unter Abbildung S4 und in Tabelle S9.

IR-Spektroskopie: Aufgrund der Empfindlichkeit von $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ wurde eine Probe in der Stickstoffatmosphäre einer Handschuhbox auf den Probenträger eines FTIR-Spektrometers (Platinum ATR, Tensor 27, Bruker) aufgetragen und anschließend unverzüglich gemessen. Wichtige IR-Banden in cm^{-1} (exp./ber.): 1439/1427, 1397/1419, 1363/1397, 1232/1229, 1211/1216, 1183/1208, 1060, 1015, 971/972, 908/916, 795/773, 756, 730/727, 659/667, 627/636, 575/556. Weitere Details in Abbildung S4 und in Tabelle S9.

Quantenchemische Analyse: Für die Rechnungen wurde das Gaussian09-Programmpaket verwendet.^[22] Eine vollständige Geometrieeoptimierung des $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Komplexes erfolgte mithilfe von Dichtefunktionalmethoden (DFT) unter Verwendung eines PBE0-Austauschkorrelationsfunktionalen und eines cc-pVTZ-Basisatzes für S und O sowie eines cc-pVTZ-PP-Basisatzes für Pd.^[23] Zur Berechnung der theoretischen IR- und Raman-Spektren wurde die geometrieeoptimierte Struktur genutzt.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung der Metallindustrie im Nord-Westen für die finanzielle Unterstützung. Dr. Marc Schmidmann (Universität Oldenburg) danken wir für die Sammlung der röntgenographischen Daten, Regina Stötzel und Prof. Claudia Wickleder (beide Universität Siegen) für die Messung des Raman-Spektrums. Außerdem danken wir Dr. Wolfgang Herrendorf für die hilfreichen Diskussionen.

Stichwörter: Dichtefunktionaltheorie · Disulfate · Kristallstruktur · Schwingungsspektroskopie · Palladium

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8121–8124
Angew. Chem. **2016**, *128*, 8253–8256

- [1] M. S. Wickleder, C. Logemann, *New Noble Metal Chemistry, Comprehensive Inorganic Chemistry* (Hrsg.: K. Poepelmeyer, J. Reijdik), Elsevier, New York, **2013**, S. 491–509.
- [2] A. F. Wright, B. E. F. Fender, N. Bartlett, K. Leary, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 748–749.
- [3] O. Graudejus, A. P. Wilkinson, L. C. Chacon, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2794–2800; R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 445–452; H. Henkel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *359*, 160–177; N. Bartlett, J. W. Quail, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3728–3732; R. Hoppe, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *268*, 364–371.
- [4] J. A. A. Ketblaar, J. F. van Walsem, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1938**, *57*, 964–966; H. Takazawa, S. Ohba, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 580–585; B. Schüpp, P. Heines, H. L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 202–207; P. Heines, H.-L. Keller, M. Armbrüster, U. Schwarz, J. Tse, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9818–9825.
- [5] H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 239–259; R. V. Panin, N. R. Khasanova, A. M. Abakumov, E. V. Antipov, G. van Tendeloo, W. Schnelle, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1566–1574; R. V. Panin, N. R. Khasanova, C. Bougerol, W. Schnelle, G. van Tendeloo, E. V. Antipov, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1295–1297; M. Reehuis, T. Saha-Dasgupta, D. Orosel, J. Nuss, B. Rahaman, B. Keimer, O. K. Andersen, M. Jansen, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 115118; D. Orosel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1131–1133.
- [6] I. S. Shaplygin, G. L. Aparnikov, V. B. Lazarev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1978**, *23*, 488–490.
- [7] S. F. Matar, G. Demazeau, M. H. Möller, R. Pöttgen, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *508*, 215–218.
- [8] W. Levason, M. D. Spicer, M. Webster, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 967–971; A. L. Hector, W. Levason, M. Webster, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *343*, 90–94.
- [9] T. Dahmen, P. Rittner, S. Boeger-Seidl, R. Gruehn, *J. Alloys Compd.* **1994**, *216*, 11–19; Y. Laligant, G. Ferey, A. Le Bail, *Mater. Res. Bull.* **1991**, *26*, 269–275; S. A. Gromilov, S. P. Khrenenko, I. A. Baidina, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *J. Struct. Chem.* **2008**, *49*, 160–164; S. C. Fu, H. Chunli, X. Xiang, M. J. Gao, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9581–9589; L. Jie, T. E. A. Schmitt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5686–5690; K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2371–2376.
- [10] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1294–1301; M. S. Wickleder, F. Gerlach, S. Gagelmann, J. Bruns, M. Necke, K. Al-Shamery, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2199–2203; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2242–2246; J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1594–1600; A. Arndt, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4335–4339.
- [11] J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2204–2207; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2247–2250; J. Bruns, O. Niehaus, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 811–814.
- [12] M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1036–1039; M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4168–4170; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4262–4264; M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 912–915; M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 592–595; M. Pley, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 529–535.
- [13] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7222–7227; J. Bruns, O. Niehaus, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1002–1008.
- [14] C. Logemann, T. Klüner, M. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 758–760; C. Logemann, D. Gunzelmann, T. Klüner, J. Senker, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15495–15503; C. Logemann, J. Witt, D. Gunzelmann, J. Senker, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2053–2061; C. Logemann, K. Rieß, M. S. Wickleder, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2912–2920.
- [15] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2590–2592; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2650–2652; J. Bruns, M. Hänsch, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5681–5690.
- [16] D. L. Zhang, C. Wang, F. Mistry, B. Powell, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *76*, 83–89; H. Willner, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 391–396; D. L. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2269–2270.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396; C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6169.
- [18] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, **1975**.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [20] J. Häglund, G. Fernández, F. Guillermen, G. Grimvall, M. Körling, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 11685–11691.
- [21] J. A. McGinnety, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, *28*, 2845–2852.
- [22] Gaussian09 (Revision B.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [23] K. A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283; D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227; T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007; D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.

Eingegangen am 19. Februar 2016
Online veröffentlicht am 30. Mai 2016