

**Bis(tetrasulfato)palladat,  $[Pd(S_4O_{13})_2]^{2-}$ \*\***

Jörn Bruns, Thorsten Klüner und Mathias S. Wickleder\*

Die technische Herstellung von Schwefelsäure verläuft über Dischwefelsäure,  $H_2S_2O_7$ , als ein wichtiges Intermediat. Diese Säure ist das Kondensationsprodukt zweier  $H_2SO_4$ -Moleküle, und ihre Struktur wurde erstaunlich spät, erst 1991, bestimmt.<sup>[1]</sup> Es ist zwar bekannt, dass weitere Kondensations schritte zu längerkettigen Polyschwefelsäuren der allgemeinen Form  $H(SO_3)_nOH$  führen, aber keine dieser Säuren wurde bisher charakterisiert. Dies gilt nicht nur für die Säuren, sondern im Wesentlichen auch für deren Salze. Hier sind vor allem Disulfate bekannt, vornehmlich für Alkalimetalle, einige zweiwertige Metalle, z.B. Cadmium, sowie einige ausgewählte Hauptgruppenmetalle.<sup>[2]</sup> Für höhere Polysulfate lagen bis vor kurzem zwei Publikationen vor, eine für das Trisulfat  $(NO_2)_2[S_3O_{10}]$  und eine zweite für das Pentasulfat  $K_2S_5O_{16}$ .<sup>[3,4]</sup>

Weil wir aufgrund der Bedeutung dieser fundamentalen Verbindungsklasse eine umfassende Untersuchung für unbedingt notwendig halten, haben wir kürzlich ein umfassendes Projekt gestartet, das auf die Synthese von Polyschwefelsäuren und Polysulfaten abzielt. Es zeigte sich, dass Reaktionen in Oleum mit unterschiedlichen  $SO_3$ -Gehalten ein probater Weg zur Herstellung von Disulfaten sind, insbesondere wenn sie unter drastischen Bedingungen durchgeführt werden, d.h. bei Temperaturen bis  $250^\circ C$  in abgeschmolzenen Glasampullen. Auf diesem Wege gelang die Synthese einer Reihe ungewöhnlicher Spezies, z.B. dem Bis(disulfato)aurat-Anion  $[Au(S_2O_7)_2]^{2-}$ , den Tris- und Tetrakis(disulfato)silicaten  $[Si(S_2O_7)_3]^{2-}$  und  $[Si(S_2O_7)_4]^{4-}$  mit oktaedrischer Siliciumkoordination<sup>[5,6]</sup> sowie dem Palladiumdisulfat  $Pd(S_2O_7)$ , in dem die oktaedrische  $Pd^{2+}$ -Koordination zu einem ersten Beispiel für eine ferromagnetisch ordnende Palladium(II)-Verbindung führte.<sup>[7]</sup>

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass bei diesen Reaktionen vor allem Disulfate erhalten werden. Ein Trisulfat konnten wir nur in einem Fall beobachten, nämlich in der Bleiverbindung  $Pb(S_3O_{10})$ , die sich bei der Reaktion von  $(NH_4)_2-$

$[PbCl_6]$  mit  $SO_3$ -reichem Oleum (65 %  $SO_3$ ) bildet.<sup>[8]</sup> Im Zuge unserer Untersuchungen haben wir daher versucht, höhere Polysulfate durch Einsatz von reinem  $SO_3$  als Reaktionsmedium zu erzeugen, und wir konnten mit dem einzigartigen Tetrasulfat-Anion, stabilisiert in dem Nitrylium-Salz  $(NO_2)_2[S_4O_{13}]$ , bereits einen ersten Erfolg präsentieren.<sup>[9]</sup> Dieses Anion zeichnet sich durch eine starke Bindungslängenalternanz in den S-O-S-Brücken aus, wobei die Abstände für die terminalen  $\{SO_4\}$ -Tetraeder besonders betroffen sind (Tabelle 1, rechte Spalte). Diese Beobachtung deckt sich perfekt mit

**Tabelle 1:** Bindungslängen (in pm) innerhalb der  $(S_4O_{13})^{2-}$ -Gruppen in  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$  und  $(NO_2)_2[S_4O_{13}]$ . Einträge in grau heben die Bindungslängen innerhalb der S-O-S-Brücken hervor.

|         | $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$ | $(NO_2)_2[S_4O_{13}]^{[a]}$ |
|---------|------------------------|-----------------------------|
| S1-O11  | 147.9 <sup>[b]</sup>   | 142.0                       |
| S1-O12  | 141.6                  | 142.3                       |
| S1-O13  | 142.2                  | 141.6                       |
| S1-O121 | 170.4                  | 176.6                       |
|         | }14.2                  | }23.6                       |
| S2-O121 | 156.2                  | 153.0                       |
| S2-O23  | 140.9                  | 141.4                       |
| S2-O22  | 141.1                  | 141.1                       |
| S2-O231 | 162.5                  | 163.9                       |
|         | }0.8                   | }3.0                        |
| S3-O231 | 161.7                  | 160.9                       |
| S3-O32  | 140.7                  | 141.3                       |
| S3-O33  | 141.3                  | 142.0                       |
| S3-O341 | 156.0                  | 153.4                       |
|         | }15.9                  | }23.6                       |
| S4-O341 | 171.9                  | 177.0                       |
| S4-O43  | 142.0                  | 142.1                       |
| S4-O42  | 142.2                  | 143.1                       |
| S4-O43  | 147.4 <sup>[b]</sup>   | 143.1                       |

[a] Durchschnittswerte für vier kristallographisch unterschiedliche  $(S_4O_{13})^{2-}$ -Gruppen in  $(NO_2)_2[S_4O_{13}]$ . [b]  $Pd^{2+}$ -koordinierte Sauerstoffatome.

den Ergebnissen theoretischer Untersuchungen, die darüber hinaus ein Ansteigen dieser Bindungslängenalternanz mit steigender Kettenlänge des Anions vorhersagen. Energetisch bedeutet die Zunahme der Bindungslängen eine deutliche Destabilisierung der größeren Anionen, und entsprechend ist für die Reaktion  $[S_nO_{3n+1}]^{2-} \rightarrow [S_{n-1}O_{3n-2}]^{2-} + SO_3$  der  $\Delta G$ -Wert bereits für  $n > 10$  positiv,<sup>[9]</sup> und sogar für  $n > 6$ , wenn Solvenseffekte berücksichtigt werden.<sup>[10]</sup> Die Synthese längerkettiger Polysulfate ist daher eine besonders herausfordernde Aufgabe. Eine der Strategien, die wir dabei verfolgen, ist die Stabilisierung der Polysulfat-Anionen durch ihren Einbau in Metallkomplexe.

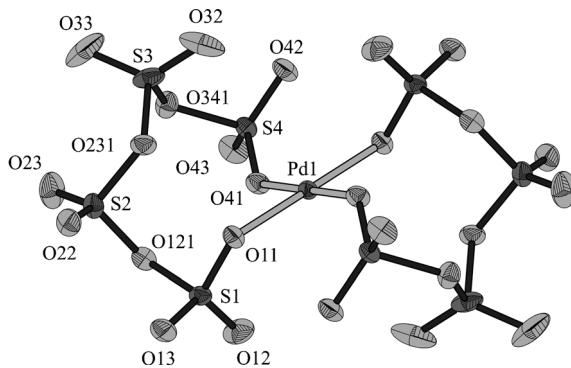
Erstmalig waren wir nun mit dieser Strategie erfolgreich und präsentieren hier mit dem Bis(tetrasulfato)palladat-Anion  $[Pd(S_4O_{13})_2]^{2-}$  den ersten Komplex, in dem ein Poly-

[\*] M. Sc. J. Bruns, 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 der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung der Metallindustrie im Nordwesten für die finanzielle Unterstützung. Dr. Marc Schmidtmann und Dipl.-Chem. Wolfgang Saak danken wir für die Messung der röntgenographischen Daten, Regina Stötzel und Prof. Claudia Wickleder (beide Universität Siegen) für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (vollständige kristallographische Daten, Ergebnisse der DFT-Rechnung, experimentelle und theoretische IR- und Raman-Spektren sowie ein Bild der Kristalle von  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$ ) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209346> zu finden.

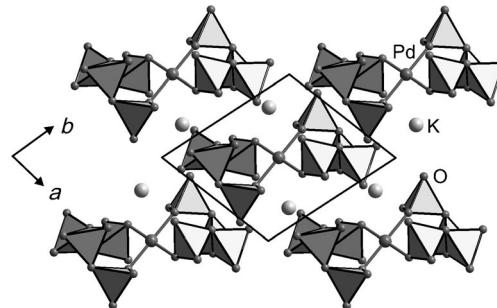
sulfat-Anion als Ligand auftritt. Die Verbindung wurde in Form ihres Kaliumsalzes,  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$ , erhalten und ermöglicht nun den direkten Vergleich des gebundenen Tetrasulfat-Anions mit dessen „ungestörtem“ Analogon in  $(NO_2)_2(S_4O_{13})$ .  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$  wurde durch Reaktion des Chloropalladats  $K_2[PdCl_4]$  mit  $SO_3$  bei  $120^\circ C$  in abgeschmolzenen Glasampullen im Verlaufe von acht Tagen in Form extrem feuchtigkeitsempfindlicher gelber plättchenförmiger Kristalle erhalten (Abbildung S1). Der Ladungsausgleich erfolgt über die  $K^+$ -Ionen. Die Verbindung wird pulvverröntgenographischen Untersuchungen zufolge phasenrein erhalten (siehe *Experimentelles*). In dem  $[Pd(S_4O_{13})_2]^{2-}$ -Komplex wird das  $Pd^{2+}$ -Ion von zwei symmetrieäquivalenten chelatisierenden  $S_4O_{13}^{2-}$ -Gruppen umgeben, die jeweils über die terminalen Tetraeder der Polysulfat-Kette koordiniert sind (Abbildung 1). Die Abstände Pd-O inner-



**Abbildung 1.** Struktur und Atombenennung des  $[Pd(S_4O_{13})_2]^{2-}$ -Anions in  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$ . Die Tetrasulfatgruppen werden durch ein Inversionszentrum ineinander überführt, das sich auf der Lage des Pd-Atoms befindet. Die thermischen Auslenkungsparameter sind für 75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] (berechnete Werte *kursiv*): Pd-O11 200.37(6)/201.46, Pd-O41 201.20(6)/201.59, S1-O11 147.67(7)/149.59, S1-O12 141.56(7)/142.99, S1-O13 142.04(7)/142.99, S1-O121 170.64(7)/176.56, S2-O121 156.16(7)/156.03, S2-O22 141.11(7)/142.82, S2-O23 140.63(8)/142.68, S2-O231 162.19(7)/163.92, S3-O231 161.15(7)/163.79, S3-O32 140.61(10)/142.50, S3-O33 141.14(9)/142.86, S3-O341 155.86(7)/156.18, S4-O341 172.52(7)/176.72, S4-O42 141.77(7)/143.08, S4-O43 141.64(7)/143.02, S4-O41 147.34(7)/149.05; S1-O121-S2 122.65(4)/126.88, S2-O231-S3 125.85(5)/126.96, S3-O341-S4 122.82(4)/128.17. (Anmerkung: Die theoretische Analyse wurde ohne symmetrische Restriktionen durchgeführt und lieferte dementsprechend für jeden der oben aufgeführten Abstände und Winkel zwei Werte. Diese sind in allen Fällen nahezu identisch und komplett in den Hintergrundinformationen aufgelistet.)

halb der so gebildeten quadratisch-planaren  $\{PdO_4\}$ -Einheit weisen einheitliche Werte um 201 pm auf, und die Winkel O-Pd-O weichen mit  $87.9^\circ$  und  $92.1^\circ$  nur geringfügig von dem idealen rechten Winkel ab. Innerhalb der  $S_4O_{13}^{2-}$ -Gruppen liegen die Abstände S-O zu den terminalen Sauerstoffatomen ( $O_{12}, O_{13}, O_{22}, O_{23}, O_{32}, O_{33}, O_{42}, O_{43}$ ) zwischen 140 und 142 pm, während für die  $Pd^{2+}$ -gebundenen Sauerstoffatome größere Abstände S-O von 147.9 ( $O_{11}$ ) bzw. 147.4 pm ( $O_{41}$ ) gefunden werden. Bemerkenswerte Unterschiede in den Bindungslängen S-O treten in den S-O-S-Brücken auf (Abbildung 1). Die entsprechenden Brücken zu den endständigen

Tetraedern des Anions zeigen Unterschiede von 170.4 und 156.2 bzw. von 171.9 und 156 pm, während die Brücke zwischen den inneren Tetraedern ( $S_3-O_{231}-S_3$ ) mit einheitlichen Abständen von 162 pm weitgehend symmetrisch ist. Die experimentell gefundenen Abstände für das  $[Pd(S_4O_{13})_2]^{2-}$ -Komplexanion sind in sehr guter Übereinstimmung mit jenen aus Dichtefunktionalrechnungen (PBE0; siehe Bildunterschrift zu Abbildung 1), wobei die theoretischen Werte systematisch etwas zu hoch liegen, wie es häufig bei der Berechnung negativ geladener Spezies gefunden wird. Die theoretische Analyse ermöglicht auch die genaue Zuordnung der in den IR- und Raman-Spektren beobachteten Schwingungsenergien (siehe *Experimentelles* und die Hintergrundinformationen). In der Kristallstruktur von  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$  erfolgt die Verknüpfung der  $[Pd(S_4O_{13})_2]^{2-}$ -Komplexe über  $K^+$ -Ionen, die neunfach von Sauerstoffatomen koordiniert sind (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Kristallstruktur von  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$ ; Blick entlang der [001]-Richtung.

Die Charakterisierung des Bis(tetrasulfato)palladat-Anions  $[Pd(S_4O_{13})_2]^{2-}$  ermöglicht den Vergleich der Strukturparameter des im Wesentlichen ungestörten  $S_4O_{13}^{2-}$ -Ions in  $(NO_2)_2(S_4O_{13})$  mit seinem koordinierten Analogon in  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$ . Ein besonders interessanter Unterschied sind die deutlich weniger unsymmetrischen terminalen S-O-S-Brücken im Palladium-Komplex. Während im ungestörten  $S_4O_{13}^{2-}$ -Ion des Nitryliumtetrasulfats ein Unterschied der entsprechenden Bindungslängen S-O von 23.6 pm auftritt, liegt dieser Wert für das Palladat nur noch bei 14.2 bzw. 15.9 pm (Tabelle 1). Wir interpretieren diese Beobachtung als Stabilisierung des Tetrasulfat-Anions durch die Komplexbildung. Möglicherweise könnte die Bildung von Metallkomplexen generell ein probater Weg zur Stabilisierung von Polysulfaten, auch solchen mit großen Kettenlängen, sein. Daher untersuchen wir zurzeit sowohl die Synthese von Polysulfat-Anionen als auch ihre Komplexchemie.

### Experimentelles

**Vorsicht!** Oleum und  $SO_3$  sind sehr starke Oxidationsmittel, die sorgfältiger Handhabung bedürfen. Während und auch nach der Reaktion kann die verwendete Glasampulle unter Druck stehen und muss vor ihrer Öffnung unbedingt mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

Synthese von  $K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$ :  $K_2PdCl_4$  (0.055 g, hergestellt nach Lit. [11]) wurde in eine dickwandige Glasampulle ( $l=250$  mm,  $\varnothing=20$  mm, Wandstärke = 2 mm) gefüllt. Für die Erzeugung von  $SO_3$  wurde ein 1000-mL-Dreihalskolben mit 30 g  $P_4O_{10}$  (97%, Merck,

Darmstadt, Deutschland) befüllt und mit einem Tropftrichter versenken, der mit 30 mL Oleum (65% SO<sub>3</sub>, puriss., Merck, Darmstadt, Deutschland) gefüllt wurde. Durch Erwärmen auf 150°C wurde SO<sub>3</sub> ausgetrieben und in die gekühlte (flüssiger Stickstoff) Glasampulle kondensiert. Die Ampulle wurde abgeschmolzen und in einem Röhrenofen auf 120°C aufgeheizt. Nach zwei Tagen wurde die Temperatur im Verlaufe von 150 Stunden auf 25° gesenkt. Es bildeten sich in quantitativer Ausbeute (bezogen auf die eingesetzte Palladiumverbindung) gelbe Kristalle, die extrem feuchtigkeitsempfindlich sind und unter Schutzgas gehandhabt werden müssen.

Einkristalldiffraktometrie: In einer Handschuhbox wurden einige Einkristalle in ein inertes Öl überführt (AB128333, ABCR, Karlsruhe, Deutschland). Ein geeigneter Einkristall wurde unter Stickstoffkühlung an einem Glasfaden ( $\varnothing=0.1$  mm) befestigt und im kalten N<sub>2</sub>-Strom (−120°C) eines Einkristalldiffraktometers (κ-APEX II, Bruker, Karlsruhe, Deutschland) fixiert. Nach Bestimmung der Elementarzelldimensionen wurde ein Intensitätsdatensatz aufgenommen. K<sub>2</sub>[Pd(S<sub>4</sub>O<sub>13</sub>)<sub>2</sub>]: gelbe Plättchen (0.220 × 0.220 × 0.315 mm<sup>3</sup>), triklin, P-1, Z = 1,  $a = 732.25(2)$  pm,  $b = 859.56(2)$  pm,  $c = 903.13(2)$  pm,  $\alpha = 73.266(1)^\circ$ ,  $\beta = 88.684(1)^\circ$ ,  $\gamma = 71.533(1)^\circ$ ,  $V = 514.88(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 2.764$  g cm<sup>−3</sup>,  $2\theta_{\max} = 56.76^\circ$ ,  $\lambda(\text{Mo}_\text{Ka}) = 71.073$  pm,  $T = 123$  K, 17869 Reflexe, 2586 symmetriunabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0184$ ,  $R_o = 0.0103$ ), numerische Absorptionskorrektur ( $\mu = 22.45$  cm<sup>−1</sup>, min./max. Transmission = 0.06737/0.5721; Programme X-RED 1.22 und X-SHAPE 1.06<sup>[13]</sup>), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Full-matrix-least-squares-Verfeinerung (170 Parameter) gegen  $|F^2|$ , (mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97<sup>[14]</sup>),  $R_1 = 0.0150$ ,  $wR_2 = 0.0390$  für 2557 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  und  $R_1 = 0.0152$ ,  $wR_2 = 0.0391$  für alle 2586 Reflexe, max./min. Restelektrodenichte = 0.406/−0.540 e<sup>−</sup> Å<sup>−3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-425249 angefordert werden.

Pulverdiffraktometrie: Die Phasenreinheit von K<sub>2</sub>[Pd(S<sub>4</sub>O<sub>13</sub>)<sub>2</sub>] wurde pulverdiffraktometrisch an einer Pulverprobe in einer Glaskapillare ( $\varnothing=0.2$  mm) mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda=154.06$  pm) untersucht (Diffraktometer STOE STADIP). Es ergaben sich folgende Gitterparameter:  $a = 734.2(5)$  pm,  $b = 876.2(5)$  pm,  $c = 901.1(6)$  pm,  $\alpha = 74.92(6)^\circ$ ,  $\beta = 89.29(5)^\circ$ ,  $\gamma = 71.08(4)^\circ$ ,  $V = 527.8(8)$  Å<sup>3</sup>.

Raman-Spektroskopie: Für die Messung des Raman-Spektrums wurden einige Kristalle K<sub>2</sub>[Pd(S<sub>4</sub>O<sub>13</sub>)<sub>2</sub>] in ein Gläsröhrchen eingeschmolzen. Die Messung (Spektrometer FRA106, Bruker, Karlsruhe, Deutschland) lieferte folgende wichtige Raman-Intensitäten (exp./ber.):  $\tilde{\nu} = 1458/1462$ , 1435/1448, 1419/1426, 1280/1287, 1233/1243, 1072/1064, 1042/1035, 888/911, 870/881, 783/784, 746/748, 665/658, 638/626, 598/594, 565/543 cm<sup>−1</sup>.

IR-Spektroskopie: Aufgrund der Empfindlichkeit von K<sub>2</sub>[Pd(S<sub>4</sub>O<sub>13</sub>)<sub>2</sub>] wurde eine Probe in einer Handschuhbox auf den Probenträger des FTIR-Spektrometers (PlatinumATR, Tensor 27, Bruker, Karlsruhe, Deutschland) aufgebracht und sofort gemessen. Wichtige IR-Intensitäten (exp./ber.):  $\tilde{\nu} = 1456/1464$ , 1438/1446, 1390/1429, 1244/1256, 1228/1239, 1049/1043, 1027/1027, 857/880, 781/784, 742/745, 667/658, 636/633, 607/593, 565/544 cm<sup>−1</sup>.

Theoretische Analyse: Für die Rechnungen wurde das Gaussian03-Programmpaket verwendet.<sup>[12]</sup> Eine vollständige Geometrieeoptimierung des [Pd(S<sub>4</sub>O<sub>13</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2−</sup>-Komplexes erfolgte mithilfe von Dichtefunktionalmethoden (DFT) unter Verwendung eines PBE0-Austauschkorrelationsfunktional und eines cc-pVTZ-Basisatzes für S und O sowie eines cc-pVTZ-PP-Basisatzes für Pd. Die geometrieeoptimierte Struktur wurde zur Berechnung der theoretischen IR- und Raman-Spektren genutzt.

Eingegangen am 22. November 2012  
Online veröffentlicht am 29. Januar 2013

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Palladium · Polysulfate · Schwingungsspektroskopie · Strukturaufklärung

- [1] W. Hönle, *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. Ståhl, 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. Wilis, *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. Ståhl, 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.
- [3] a) J. W. Steeman, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 402–404; b) K. Eriks, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 430–434; c) D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 684–685.
- [4] R. de Vries, F. C. Mijlhoff, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1696–1699.
- [5] C. Logemann, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11111–11116.
- [6] a) C. Logemann, J. Witt, D. Gunzelmann, J. Senker, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2053–2061; b) C. Logemann, K. Rieß, M. S. Wickleder, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2912–2920; c) C. Logemann, D. Gunzelmann, T. Klüner, J. Senker, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15495–15503; d) C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 758–760.
- [7] J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2247–2250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2204–2207.
- [8] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 758–762.
- [9] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5082–5085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4997–5000.
- [10] C. Logemann, M. Wieckhusen, T. Klüner, M. S. Wickleder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, **1975**, S. 1729.
- [12] Gaussian 03 (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**.
- [13] X-RED 1.22, Stoe, Darmstadt, **2001**; X-SHAPE 1.06, Stoe, Darmstadt, **1999**
- [14] SHELXS-97 und SHELXL-97: G. M. Sheldrick, *Programs for the solution and refinement of crystal structures*, Göttingen, **1997**.