

B₂S₂O₉ – ein Borsulfat mit Phyllosilicat-Topologie**

Christian Logemann und Mathias S. Wickleder*

Die Strukturchemie der Silicate ist gekennzeichnet durch die Neigung der [SiO₄]-Tetraeder, zu größeren eckenverknüpften Aggregaten zu kondensieren. Die große Zahl verschiedener Verknüpfungsmöglichkeiten der Tetraeder führt zu der großen Zahl bekannter Silicate und ihrer strukturchemischen Vielfalt.^[1] Diese strukturelle Vielfältigkeit führt zu den speziellen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse, die eine wichtige Rolle in geochemischen Prozessen spielen und zu einer Vielzahl technischer Anwendungen führen.^[2] So ist es nicht verwunderlich, dass die chemische Modifikation von Silicat-Netzwerken ein wichtiges Betätigungsfeld für Festkörperchemiker und Materialwissenschaftler ist. Eine typische Modifikation besteht in dem Einbau von Aluminiumatomen in das Netzwerk, was zu den Alumosilicaten führt, die aus eckenverknüpften [SiO₄]- und [AlO₄]-Tetraedern bestehen.^[3] Auch anionische Derivatisierungen wurden beispielsweise durch die Bildung von Nitridosilicaten bereits erfolgreich durchgeführt.^[4] Neben solchen Veränderungen sollte auch die Verknüpfung andersartiger tetraedrischer Baugruppen zu Netzwerken führen, die typische Silicat-Topologien zeigen. Dies konnte bereits für Borophosphate gezeigt werden, die aus [PO₄]- und [BO₄]-Tetraedern bestehen,^[5] aber auch andere Kombinationen sind denkbar. Vor einigen Jahren begannen wir damit, die Einführung von [SO₄]-Baugruppen in polytetraedrische Netzwerke zu untersuchen. Bedingt durch die deutlich niedrigere Neigung der Sulfat-Tetraeder, zu größeren Netzwerken zu kondensieren, nutzen wir in der Regel SO₃-reiches Oleum oder sogar reines SO₃ als Reaktionsmedium, oft unter extremen Bedingungen.^[6] Beim Einsatz von Siliciumverbindungen bildete sich bei diesen Reaktionsbedingungen, die ursprünglich auf die Synthese von Netzwerken aus [SiO₄]- und [SO₄]-Tetraedern abzielten, erstaunlicherweise eine größere Anzahl von Tris(disulfato)silicaten, [Si(S₂O₇)₃]²⁻, und Tetrakis(disulfato)silicaten, [Si(S₂O₇)₄]⁴⁻, in denen oktaedrisch koordinierte Siliciumatome vorliegen.^[7] In der Folge adaptierten auch andere Gruppen unsere Synthesemethode und konnten so einige Borverbindungen präparieren, die in der Tat unterschiedliche Verknüpfungen von [BO₄]- und [SO₄]-Tetraedern zeigen.^[8] Al-

lerdings konnte in diesen Verbindungen eine Verknüpfung der [BO₄]-Tetraedern und die damit verbundene Bildung von B-O-B-Brücken nicht beobachtet werden. Stattdessen konnte eine Kondensation der [SO₄]-Tetraeder, im Speziellen die Bildung von Disulfatgruppen beobachtet werden, was auf den Überschuss des in der Synthese verwendeten Oleums zurückzuführen ist. Um die Synthese von Verbindungen mit höherem Borgehalt zu ermöglichen, und damit auch die [BO₄]-Tetraeder zu Kondensationsreaktionen zu zwingen, haben wir eine Synthesevorschrift entwickelt, die Oleum als Reagens vermeidet. Stattdessen wählten wir Chlorsulfonsäure, HSO₃Cl, als eine Quelle für Sulfationen, die sich bei der Reaktion mit B(OH)₃ bilden sollten. Als ein erstes Resultat unserer Untersuchungen präsentieren wir nun das erste binäre Borsulfat B₂S₂O₉, das eine zu typischen Schichtsilicaten analoge Struktur zeigt.

B₂S₂O₉ bildet sich in der Reaktion von B(OH)₃ und HSO₃Cl in einer verschlossenen Glasampulle bei 200°C in Form farbloser, plättchenförmiger Kristalle (siehe Experimenteller Teil). Die Struktur besteht aus eckenverknüpften [BO₄]- und [SO₄]-Tetraedern (Abbildung 1). Jeder [BO₄]-Tetraeder hat drei gemeinsame Ecken mit [SO₄]-Tetraedern, und entsprechend ist jede Sulfatgruppe mit drei [BO₄]-Tetraedern verbunden (Abbildung 2). Auf diese Weise bilden sich Schichten in der Form $\infty [\text{MO}_4/3]$ (M = B, S), die weiterhin Doppelschichten bilden, die sich durch Eckenverknüpfung benachbarter [BO₄]-Tetraeder ergeben (Abbildung 3). Daher ist jeder Bor-zentrierte Tetraeder über alle vier Sauerstoffatome verknüpft, während in jedem Sulfat-Tetraeder ein Sauerstoffatom unkoordiniert verbleibt.

Die Abstände in den Tetraedern sind fast unabhängig vom Atom in den Tetraederzentren und zeigen Werte um etwa 150 pm. Eine Ausnahme ist die Bindungslänge S-O1, die in Übereinstimmung mit der terminalen und unkoordinierten Situation des O1-Atoms lediglich 140.3 pm beträgt. Dieser kleine Abstand spiegelt sich auch in den hochenergetischen Banden im IR-Spektrum wider, die bei 1332 und 1436 cm⁻¹ gefunden werden, also an Positionen, die durch experimentelle und theoretische Untersuchungen für S-O-Schwingungen terminaler Sauerstoffatome bekannt sind.^[6b,d,e] Auch andere Valenz- und Deformationsschwingungen innerhalb der [SO₄]-Tetraeder konnten zugeordnet werden (siehe Hintergrundinformationen, Tabelle S5). Weiterhin sind typische Schwingungen des [BO₄]-Tetraeders im IR-Spektrum zwischen 983 und 1039 cm⁻¹ zu erkennen.^[9] Ein besonderes Merkmal der Struktur von B₂S₂O₉ ist das Auftreten einer symmetrischen B-O-B-Brücke, die durch die identischen Abstände B1-O5 von 137.9 pm belegt wird. Damit befindet sie sich am unteren Ende des typischen Bereichs, der für Borophosphate, die ebenfalls derartige B-O-B-Brücken enthalten, berichtet wurde.^[5] Da B₂S₂O₉ das erste Sulfat mit einer B-O-B-Brücke ist, können wir noch nicht sagen, ob ein solch

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

[**] Wir danken Dr. Marc Schmidtman für die Sammlung der röntgenographischen Daten sowie Regina Stötzel, Dr. Matthias Adlung und Prof. C. Wickleder (Universität Siegen) für die Raman-Messung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag, einschließlich der vollständigen kristallographischen Daten (Messungs- und Verfeinerungsdetails, Atomkoordinaten, Abstände, Winkel und anisotrope Auslenkungsparameter) für B₂S₂O₉, weitere Abbildungen, die TG-Kurve und das Raman-Spektrum der Mutterlauge sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307056> zu finden.

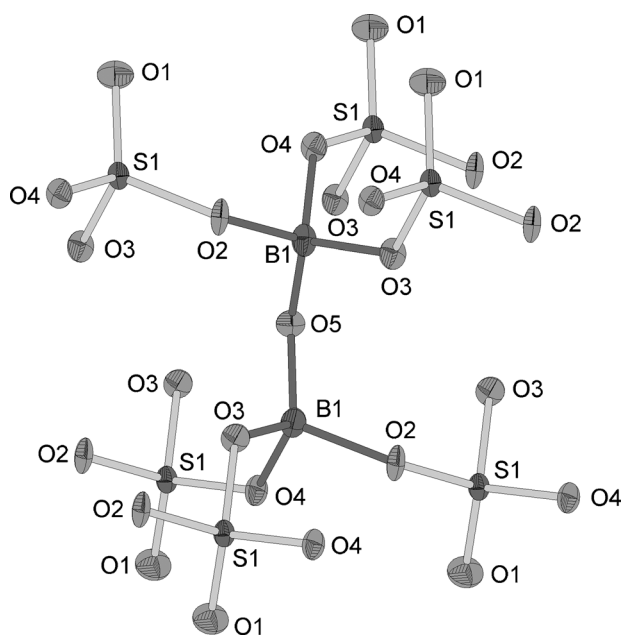


Abbildung 1. Struktur und Atombeschriftungen für $B_2S_2O_9$. Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt der schichtartigen Kristallstruktur (siehe auch Abbildung 2). Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gezeichnet. In der Kristallstruktur befinden sich zwei kristallographisch unterscheidbare Tetraeder, $[BO_4]$ und $[SO_4]$. Die $[BO_4]$ -Tetraeder sind über alle Ecken verknüpft, in den $[SO_4]$ -Gruppen bleibt ein Sauerstoffatom (O1) unkoordiniert. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$: S1–O1: 140.36(8), S1–O2: 150.67(7), S1–O3: 151.67(8), S1–O4: 150.37(8), B1–O2: 151.7(1), B1–O3: 150.0(2), B1–O4: 150.0(2), B1–O5: 137.9(1), S1–O2–B1: 127.73(8), S1–O3–B1: 127.62(6), S1–O4–B1: 129.28(7), B1–O5–B1: 128.8(1). Eine detaillierte Liste der gesamten Daten kann in den Hintergrundinformationen eingesehen werden.

kleiner Abstand typisch für diese Art von Verbindungen ist. Für alle sauerstoffverbrückten Tetraeder in $B_2S_2O_9$ fallen die T–O–T-Winkel (T=B, S) in einen engen Bereich zwischen 127.6 und 129.3°, unabhängig von der Natur des Tetraederzentrums.

Die Kondensation der tetraedrischen Baueinheiten zu Schichten findet in einer Weise statt, dass sich sechsgliedrige Ringe bilden (Abbildung 2, oben). Diese Art der Verknüpfung kann in einer großen Zahl verschiedener schichtartiger Silicate beobachtet werden, den sogenannten Phyllosilicaten. Das prominenteste Beispiel dürfte wohl das Mineral Muskovit sein, das in verschiedenen Modifikationen auftritt.^[10] In klassischen Silicaten wie dem Muskovit zeigen die nichtkoordinierenden Sauerstoffatome jedes Tetraeders in die gleiche Richtung, während in $B_2S_2O_9$ die Spitzen der Sulfat- und Borat-Tetraeder in entgegengesetzte Richtungen zeigen (Abbildung 2, oben). Dies führt zu einer Nichtplanarität der tetraedrischen Zentren, die besonders dann auffällt, wenn Verbindungslinien zwischen den Bor- und Schwefelatomen gezeichnet werden (Abbildung 2, unten). Die resultierende Topologie ist eine zweidimensionale Verknüpfung von Cyclohexan-ähnlichen Baueinheiten zu unendlichen Schichten, die als zweidimensionaler Ausschnitt aus der Diamantstruktur gesehen werden kann. Diese Eigenschaft und die Orientierung der $[BO_4]$ - und $[SO_4]$ -Tetraeder zueinander schließt

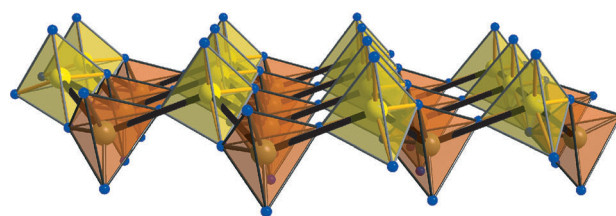
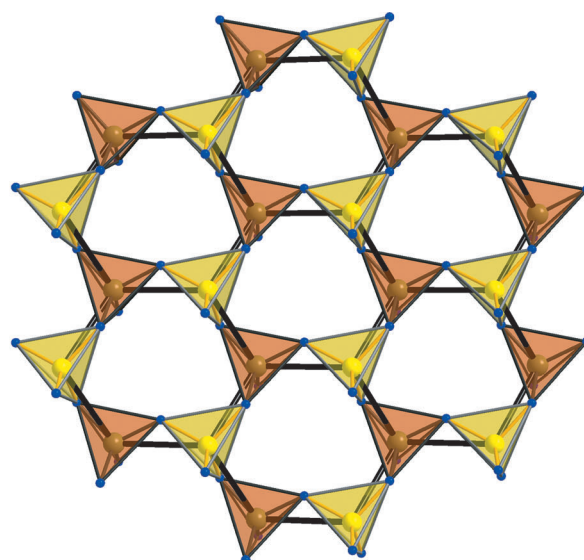


Abbildung 2. Verknüpfung der $[SO_4]$ - (gelb) und $[BO_4]$ -Tetraeder (orange) in $B_2S_2O_9$. Die Tetraeder sind zu Schichten verknüpft, die aus sechsgliedrigen Ringen bestehen (oben, Blick in etwa entlang der *c*-Achse). Die nicht-koordinierenden Sauerstoffatome der Tetraeder zeigen abwechselnd nach oben und nach unten. Die Zentren der Tetraeder (B und S) sind wie Cyclohexanringe mit Sesselkonformation angeordnet, was durch die schwarzen Verbindungslinien verdeutlicht wird und im speziellen im unteren Teil der Abbildung deutlich wird (Blick entlang der *b*-Achse). Die Schichten sind zudem zu Doppelschichten verknüpft (siehe auch Abbildung 3). Bezugnehmend auf die Systematik von Liebau für Silicate können die folgenden Parameter für $B_2S_2O_9$ angegeben werden: linkedness, $L = 1$; connectedness, $Q = B^{4/4}, S^{4/3}$; branchedness, $B = \text{unbranched}$; dimensionality, $D = 2$; multiplicity, $M = 2$; periodicity, $P = 2$.^[11,12]

eine hexagonale (oder trigonale) Symmetrie der Verbindung aus.^[11] Die Schichten sind wie bereits erwähnt über die freien Spitzen der $[BO_4]$ -Tetraeder zu Doppelschichten verknüpft (Abbildung 3). Diese Art der Doppelschichtenbildung wird in der Strukturchemie der Silicate häufig beobachtet. Allerdings gibt es, bedingt durch die Orientierung der $[BO_4]$ - und $[SO_4]$ -Tetraeder zueinander, kein direktes Silicat-Analogon zu $B_2S_2O_9$. Die Struktur der hexagonalen Modifikation von Celsian, das sogenannte Hexacelsian ($BaAl_2Si_2O_8$) kommt der hier vorgestellten Verbindung recht nahe, allerdings sind im Hexacelsian alle Tetraeder der sechsgliedrigen Ringe zu den angrenzenden Schichten verknüpft (siehe Hintergrundinformationen für Details).^[12] Die Doppelschichten in $B_2S_2O_9$ sind in *c*-Richtung gestapelt und sind merklich gegeneinander versetzt, was eine höhere Packungsdichte erlaubt (Abbildung 3).

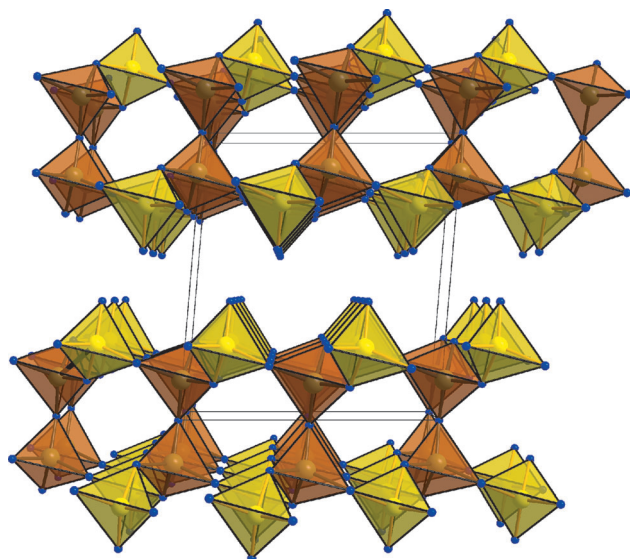


Abbildung 3. Stapelung der in Abbildung 2 abgebildeten Schichten entlang der kristallographischen c -Achse. Es sei erwähnt, dass die Schichten etwas zueinander versetzt sind und damit eine höhere Packungsdichte ermöglichen. Die kleinsten O-O-Abstände zwischen den Schichten betragen 289 und 291 pm.

Die nahe Verwandtschaft von $B_2S_2O_9$ zu den klassischen Schichtsilicaten liefert einige interessante Ansätze für weitere Untersuchungen. Insbesondere die Etablierung einer Interkalationschemie ist hier zu nennen. Diese Chemie ist für Schichtsilicate fest etabliert, allerdings könnten die neutralen Schichten in $B_2S_2O_9$ neue Möglichkeiten ergeben. So könnte es möglich sein, sogar neutrale Komplexe oder organische Moleküle zwischen den Schichten einzulagern. Wir haben mit ersten Experimenten zu diesem Thema begonnen und dabei versucht, organische Lösungsmittel zwischen den Schichten einzulagern. Es zeigte sich, dass Alkohole (CH_3OH , C_2H_5OH) sehr schnell mit $B_2S_2O_9$ unter Zersetzung der Verbindung reagieren. Bei Reaktionen mit nicht-polaren Lösungsmitteln (Benzol, Toluol) werden die Kristalle trübe, aber scheinen sich nicht zu zersetzen. Bis jetzt können wir nicht beweisen, ob Interkalation tatsächlich stattgefunden hat. Weitere Untersuchungen dieser Reaktionen werden derzeit unternommen. Darüber hinaus sollte die raffinierte Synthesevorschrift, die durch eine definierte Hydrolyse des HSO_3Cl gekennzeichnet ist, die Herstellung anderer Verbindungen mit neuen Silicat-ähnlichen Zusammensetzungen erlauben, beispielsweise dem Verhältnis von B_2O_3 zu SO_3 von 1:1, welches einer Verbindung der Zusammensetzung „ B_2SO_6 “ entspräche, die eine dreidimensionale Struktur ähnlich einer der SiO_2 -Modifikationen mit interessanten neuen Eigenschaften annehmen sollte.

Experimentelles

Synthese von $B_2S_2O_9$: 136 mg $B(OH)_3$ und 1.5 mL Chlorsulfonsäure wurden in eine Glasampulle gefüllt ($d = 16$ mm, $l = 300$ mm). Das Mischen von $B(OH)_3$ und HSO_3Cl führt zu einer sofortigen Entwicklung von HCl -Gas und resultierte in einer farblosen Lösung. Die Ampulle wurde dann im Vakuum abgeschmolzen, in einem Ofen

platziert und auf $200^\circ C$ aufgeheizt. Die Temperatur wurde für 24 Stunden gehalten. Beim langsamen Abkühlen ($1.4^\circ C h^{-1}$) können farblose und sehr 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 werden und sollten vor dem Öffnen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Um die Ausbeute der Reaktion zu bestimmen, wurde eine Glasampulle nach der Reaktion geöffnet und die Mutterlauge dekantiert. Daraufhin wurde anhaftende Chlorsulfonsäure im Vakuum bei $140^\circ C$ entfernt. Entsprechend der Auswaage der zurückbleibenden Verbindung ist die Reaktion quantitativ.

Elementaranalyse: Für die Elementaranalyse wurde ein Euro EA-CHNS Analyzer (HEKAtech) genutzt, der die genaue Bestimmung des Schwefelgehaltes ermöglichte. Schwefelgehalt für $B_2S_2O_9$ ($229.74 \text{ g mol}^{-1}$): ber. 27.915 %; exp. 27.594 %.

Röntgenstrukturanalyse: Ein Einkristall von $B_2S_2O_9$ wurden unter Inertöl mithilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und direkt in den kalten Stickstoffstrom (120 K) eines Einkristalldiffraktometers (BRUKER APEX II) überführt. Nach der Bestimmung der Zellkonstanten wurde die Intensitätsdatensammlung durchgeführt. $B_2S_2O_9$: farblose Plättchen ($0.02 \times 0.11 \times 0.31$ mm), monoklin, $C2$, $Z = 2$, $a = 776.00(8)$, $b = 416.64(4)$, $c = 861.34(9)$ pm, $\beta = 94.785(2)^\circ$, $V = 0.27751(5) \text{ nm}^3$, $\text{Flack-X} = -0.04(6)$, $\rho = 2.749 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 72.64^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073$ pm, 120 K, 6221 Reflexe, 1347 symmetrieeunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0327$, $R_\sigma = 0.0245$), numerische Absorptionskorrektur ($\mu = 9.87 \text{ cm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.7462/0.9825, Programme X-RED32 1.31 und X-Shape 1.06: Stoe, Darmstadt 2005 und 1999), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (60 Parameter) gegen $|F^2|$, (Programme SHELXS-97 und SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Programme für die Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997), $R_1 = 0.0173$, $wR_2 = 0.0449$ für 1312 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $R_1 = 0.0181$, $wR_2 = 0.0451$ für alle 1347 Reflexe max./min. Restelektronendichte = $0.376/-0.409 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$. 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-426544 angefordert werden.

IR-Spektroskopie: Die Probe wurde in einer Handschuhbox in einen geschlossenen Probenhalter präpariert. Das IR-Spektrum wurde in einem Bereich von 6500 bis 550 cm^{-1} mit einem Bruker Tensor 27 Spectrometer mit der ATR-Methode (attenuated total reflection) gemessen. Die IR-Daten wurden mit dem OPUS 2.0.5 Programm verarbeitet.^[14] Wichtige IR-Banden: 1436 m , 1404 st , 1332 st , 1184 st , 1039 sh , 1018 m , 983 st , 833 st , 775 st , 657 m , 626 m , 603 sh , 549 m (für die Zuordnung siehe Hintergrundinformationen, Tabelle S5).

Raman-Spektroskopie: Ein Raman-Spektrum der Mutterlauge wurde nach der Reaktion in einer verschlossenen Glasampulle unter Benutzung des Spektrometers RFS 100/S, (Bruker, Karlsruhe) aufgenommen. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt eine hohe Ähnlichkeit der Mutterlauge mit Chlorsulfonsäure. Wichtige ausgewählte Raman-Banden [cm^{-1}] (Exp./Lit.^[15]): $1406/1408$, $1196/1209$, $1154/1150$, $908/920$, $621/625$, 566 , $512/513$, $417/416$, $314/312$, $217/200$. Eine Abbildung der Raman-Messung ist in den Hintergrundinformationen in Abbildung S3 gezeigt.

Thermische Analyse: Die Untersuchung des thermischen Verhaltens der Verbindung wurde unter Benutzung eines TGA/DSC-Gerätes (TGA/DSC1, Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz) durchgeführt. In einem Strom von trockenem Stickstoff wurden etwa 12 mg $B_2S_2O_9$ in einem Korundtiegel platziert und mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} auf eine Temperatur $600^\circ C$ erhitzt. Die aufgenommenen Daten wurden mit der Software des Gerätes verarbeitet (Mettler-Toledo STARe V9.2).^[16] Nachdem eine kleine Menge anhaftender HSO_3Cl vertrieben wurde, zersetzt sich $B_2S_2O_9$ zwischen

200 und 400 °C in mindestens drei Stufen. Die Zwischenstufen sind bisher unbekannt, und bei dem Zersetzungsprodukt handelt es sich um (röntgenamorphes) B_2O_3 , bezogen auf den beobachteten Massenverlust: 68.8% (ber. 69.7%).

Eingegangen am 11. August 2013,
veränderte Fassung am 30. September 2013
Online veröffentlicht am 8. November 2013

Stichwörter: Bor · Festkörpersynthese · Kristallstruktur · Silicatanaloga · Sulfate

- [1] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Heidelberg, **1985**.
- [2] a) W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to Rock-forming Minerals*, Langmans, London, **1966**; b) X. He, D. Antonelli, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 222–238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 214–229; c) P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 561–564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 515–518; d) F. Aldinger, H.-J. Kalz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 381–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 371–381.
- [3] J. M. Thomas, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 117–127.
- [4] M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7898–7920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7754–7775.
- [5] a) B. Ewald, Y.-X. Huang, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1517–1540; b) R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2930–2934.
- [6] a) C. Logemann, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11111–11116; 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) J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2247–2250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2204–2207; d) C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5082–5085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4997–5000; e) J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2650–2652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2590–2592.
- [7] a) C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 758–760; b) C. Logemann, D. Gunzelmann, T. Klüner, J. Senker, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15495–15503; c) C. Logemann, J. Witt, D. Gunzelmann, J. Senker, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2053–2061; d) C. Logemann, K. Rieß, M. S. Wickleder, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2912–2920.
- [8] H. A. Höppe, K. Kazmierczak, M. Daub, K. Förg, F. Fuchs, H. Hillebrecht, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6359–6362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6255–6257; M. Daub, K. Kazmierczak, P. Gross, H. A. Höppe, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6011–6020.
- [9] a) C. Gautam, A. K. Yadav, A. K. Singh, *ISRN Ceramics* **2012**, DOI: 10.5402/2012/428497; b) E. N. Boulos, N. J. Kreidl, *J. Am. Ceram. Soc.* **1971**, *54*, 368–375.
- [10] E. W. Radoslovich, *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 919–932.
- [11] Es ist wichtig festzustellen, dass der monokline Winkel recht nah an 90° ($\beta = 94.78^\circ$) und das Seitenverhältnis a/b relativ nah an $\sqrt{3}$ ($a/b = 1.86$; $\sqrt{3} = 1.73$) liegt, was eine gewisse Verwandtschaft zu hexagonaler Metrik aufzeigt. Eine Transformation mit einer entsprechenden Matrix (0.5, –0.5, 0; 0, 1, 0; 0, 0, 1) führt zu einer pseudo-hexagonalen Zelle mit den Parametern: $a = 440.4$, $b = 416.6$, $c = 861.3$ pm; $\alpha = 90$, $\beta = 94.22$, $\gamma = 118.23^\circ$.
- [12] Y. Takeuchi, *Miner. J. (Jpn.)* **1958**, *2*, 311–332.
- [13] K. Goetzke, H.-J. Klein, P. Kandzia, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *127*, 215–220.
- [14] OPUS 6.5; Bruker Optik GmbH, Germany, **2009**.
- [15] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 644–657.
- [16] Star^c V 9.3; Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz, **2009**.