

## Starke Lewis- und Brønsted-saure Zentren im Borosulfat $\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O}-\text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$

Philip Netzsch, Regina Stroh, Florian Pielhofer, Ingo Krossing, Henning A. Höppe

### Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Netzsch, Philip, Regina Stroh, Florian Pielhofer, Ingo Krossing, and Henning A. Höppe.  
2021. "Starke Lewis- und Brønsted-saure Zentren im Borosulfat  $\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O}-\text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$ ."  
*Angewandte Chemie* 133 (19): 10738–41. <https://doi.org/10.1002/ange.202016920>.



# Starke Lewis- und Brønsted-saure Zentren im Borosulfat $\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$

Philip Netzsch, Regina Stroh, Florian Pielnhöfer, Ingo Krossing und Henning A. Höpfe\*

**Abstract:** Borosulfate zeigen neben faszinierenden Strukturen Eigenschaften, die über eine reine Analogie zu Silikaten hinausgehen.  $\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$  ist das erste Borosulfat mit einem Boratom, das ausschließlich von drei Tetraedern koordiniert wird. So bildet das freie Lewis-saure Zentrum ein Lewis-Säure-Base-Addukt mit einem Wassermolekül – beispielsweise für die Borosulfat-Chemie und sogar für Borate. Quantenchemische Berechnungen zu Wasseraustauschreaktionen mit  $\text{BF}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ergaben eine höhere Lewis-Azidität für das Borosulfat-Anion. Außerdem zeigten Protonenaustauschreaktionen eine höhere Brønsted-Azidität des Borosulfats als vergleichbare Silikate oder Phosphate. Zusätzlich wurde  $\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$  durch Röntgenbeugung, Infrarotspektroskopie, thermogravimetrische Analyse und Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen charakterisiert.

**B**orosulfate sind silikatanaloge Materialien, die eckenverknüpfte Borat- und Sulfattetraeder enthalten.<sup>[1]</sup> Inspiriert von der reichhaltigen Kristallchemie der Silikate<sup>[2]</sup> bieten solche Substitutionsvarianten eine Erweiterung der strukturellen Vielfalt sowie neuartige Eigenschaften. Ihre Sulfattetraeder führen zu einem eher schwachen Koordinationsverhalten<sup>[3]</sup> und könnten sogar zu einer hohen Brønsted-Azidität führen, weil die Tetra(hydrogensulfato)borsäure  $\text{H}[\text{B}(\text{HSO}_4)_4]$  eine Supersäure ist.<sup>[4]</sup> Darüber hinaus ermöglicht der Einbau von Bor eine noch größere strukturelle Vielfalt durch die mögliche Realisierung planarer  $\text{BO}_3$ -Einheiten neben den  $\text{BO}_4$ -

Tetraedern.<sup>[5]</sup> Außerdem können solche trigonal-planar koordinierten Boratome als Lewis-Säure-Zentren dienen; so sind die starken Lewis-Säuren  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  oder  $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  wichtige Katalysatoren für verschiedene organische Reaktionen wie Friedel-Crafts-Acylierung oder Olefinpolymerisation.<sup>[6,7]</sup>

In den bisher beschriebenen Borosulfaten werden Boratome stets jedoch tetraedrisch von vier benachbarten Tetraedern koordiniert. Deren Umgebung hängt typischerweise von den Synthesebedingungen ab: Disulfatgruppen, d. h. S-O-S-Brücken, entstehen bei Verwendung reinen Oleums (65 %  $\text{SO}_3$ ), alternierende Sulfattetraeder, d. h. B-O-S-Brücken, treten bei Synthesen in einem Gemisch aus Oleum und Schwefelsäure auf, und eckenverknüpfte Borattetraeder, d. h. B-O-B-Brücken, werden durch Synthese in mehrheitlich Schwefelsäure bei etwa 300 °C erhalten.<sup>[8]</sup> So haben wir bei niedriger Oleumkonzentration und moderaten Reaktionstemperaturen von 180 °C das außergewöhnliche Borosulfat  $\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$  erhalten; dieses enthält ein von drei Sulfatgruppen dreifach koordiniertes Boratom und ein koordinierendes Wassermolekül. Dies kann als Lewis-Säure-Base-Addukt von Wasser an eine  $[\text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ -Baueinheit verstanden werden, was in der Boratchemie bisher unbekannt ist.

$\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$  kristallisiert bei Zimmertemperatur in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148) mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Unter Kühlung erfährt die Struktur einen Symmetrieabstieg zur translationsgleichen Untergruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Abbildung 1 a).<sup>[9]</sup> Die folgende Kristallstrukturbeschreibung bezieht sich zwecks Übersichtlichkeit auf die Struktur in  $P\bar{1}$ .<sup>[10]</sup> Die Kristallstruktur kann als *hcp*-Packung von Sulfattetraedern beschrieben werden, in der die Hälfte der Oktaederlücken durch  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen und ein weiteres Drittel dieser Oktaederlücken durch ein Bor-Wasser-Addukt besetzt sind (Abbildung S10–S13). Daraus resultiert das neuartige molekulare Anion  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  mit Sorosilikat-Topologie, die mit dem offen-verzweigten Dreifachtetraeder  $\{\text{oB}, 3t\}[\text{Si}_4\text{O}_{13}]^{12-}$ -Anion in  $\text{NaBa}_3\text{Nd}_3\text{[Si}_2\text{O}_7\text{][Si}_4\text{O}_{13}]$  vergleichbar ist.<sup>[2,11]</sup> Eine sorgfältige Analyse legt nahe, dass  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  besser als ein Lewis-Säure-Base-Addukt von Wasser an das  $[\text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ -Anion zu beschreiben ist (Abbildung 1 b). Damit ist es das erste Beispiel für ein Borosulfat, in dem ein Boratom nur an drei benachbarte Tetraeder gebunden ist. Die jeweiligen B–O<sup>S</sup>-Bindungslängen reichen von 143.6 bis 144.4 pm und sind damit etwas kleiner als in anderen Borosulfaten. Die Sulfat-Tetraeder zeigen etwas längere S–O-Bindungen von 154.2–154.9 pm für die verbrückenden und kürzere Bindungen von 144.2–146.5 pm für die terminalen Sauerstoffatome. Eine

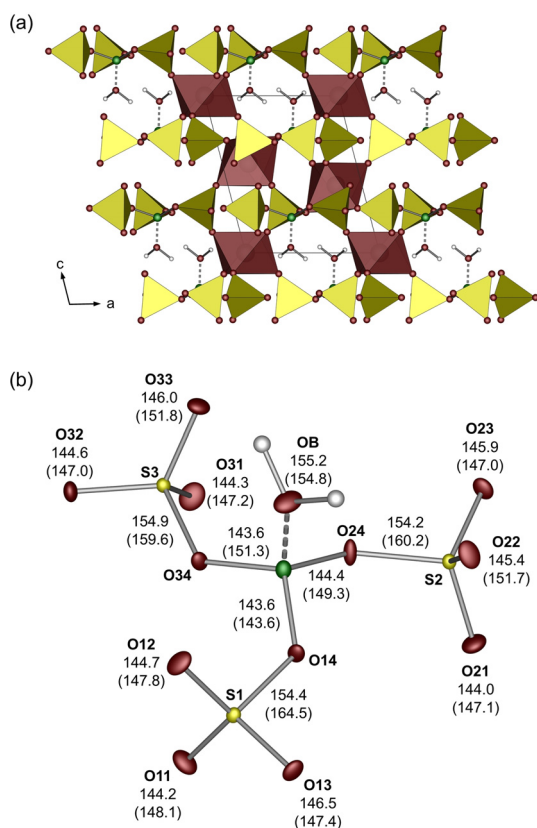
[\*] M. Sc. P. Netzsch, Prof. Dr. H. A. Höpfe  
Lehrstuhl für Festkörperchemie  
Universität Augsburg  
Universitätsstraße 1, 86159 Augsburg (Deutschland)  
E-Mail: henning.hoeffe@physik.uni-augsburg.de

M. Sc. R. Stroh, Prof. Dr. I. Krossing  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
und Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)  
Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)

Dr. F. Pielnhöfer  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)

Hintergrundinformationen und Identifikationsnummern (ORCIDs) der Autoren sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202016920> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



**Abbildung 1.** a) Kristallstruktur von  $\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$  entlang *b*-Richtung (Sulfattetraeder, gelb;  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder, rot; Boratome, grün, Wasserstoffatome, weiß) und b) das Lewis-Säure-Base-Addukt  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  mit den jeweiligen experimentell und auf (RI)-BP86/def2-TZVPP/D3(BJ)-DFT-Niveau berechneten Bindungslängen (in Klammern) in pm; Ellipsoide sind auf 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gesetzt.

leichte Vergrößerung der terminalen S-O-Bindungslängen ist für die Sauerstoffatome (O13, O23, O33) zu beobachten, die als Akzeptor in Wasserstoffverbrückenbindungen dienen (Abbildung S14). Das resultierende Lewis-Säure-Zentrum am Boratom bildet ein Wasser-Addukt. Bisher wurden in Borosulfaten nur nicht kondensierte Oxoniumionen beobachtet.<sup>[12]</sup> Daher ist der B-O<sup>H</sup>-Abstand zum Sauerstoffatom des Wassermoleküls mit 155.2 pm deutlich größer als die Längen der B-O<sup>S</sup>-Bindungen zu den Sulfattetraedern. Das Wassermolekül bildet zwei mäßig starke intermolekulare und eine eher schwache intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung aus; somit sind alle drei Sulfattetraeder an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt (Abbildung S14, Tabelle S9 und S10).<sup>[13]</sup>

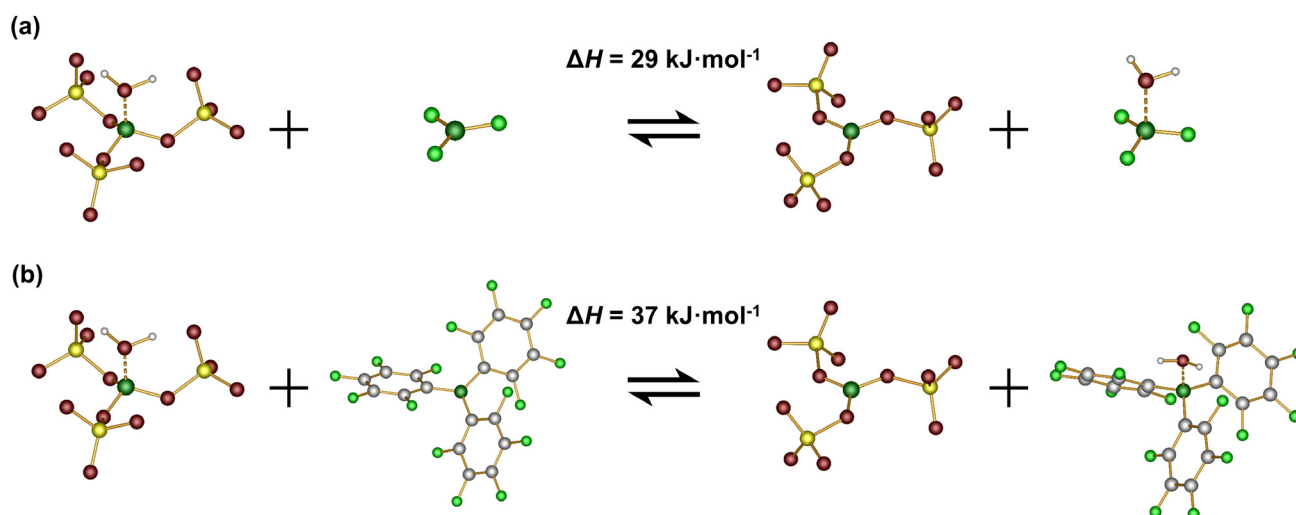
Ein Blick in die Borophosphatchemie zeigt, dass  $\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_3\text{O}_9(\text{OH})_4]$  ein recht ähnliches Anion enthält, nämlich  $[\text{B}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{OH})]^{4-}$ , das eine OH-Gruppe mit einer deutlich kürzeren B-O<sup>H</sup> Bindung von 144.8 pm aufweist.<sup>[14]</sup> Nach bestem Wissen ist ein Wasser-Addukt in der Borophosphat- und sogar in der Boratstrukturchemie ohne Beispiel. Die Stabilisierung eines Addukts in Borosulfaten stimmt mit dem stark elektronenziehenden Effekt überein, den die Sulfatgruppen auf das Lewis-saure

Boratom ausüben. Außerdem führten bei der Strukturoptimierung alle Versuche, eines der Protonen des Wasseraddukts gemäß  $[\text{HO}-\text{B}(\text{SO}_3\text{OH})(\text{SO}_4)_2]^{3-}$  auf eine Sulfatgruppe zu verschieben, auf D3(BJ)-dispersionskorrigiertem (RI)-BP86/def2-TZVPP-DFT-Niveau sofort zur Relaxation – und führten stets zum  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ -Addukt als einzigem und globalem Minimum der Struktur in diesem System (Abbildung 1b). Aus DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen (PBE-D3) ergibt sich ein zweites lokales Minimum mit protonierten B-O-H- und S-O-H-Gruppen, das jedoch im Vergleich zum Wasser-Addukt energetisch um 245 kJ mol<sup>-1</sup> benachteiligt ist.

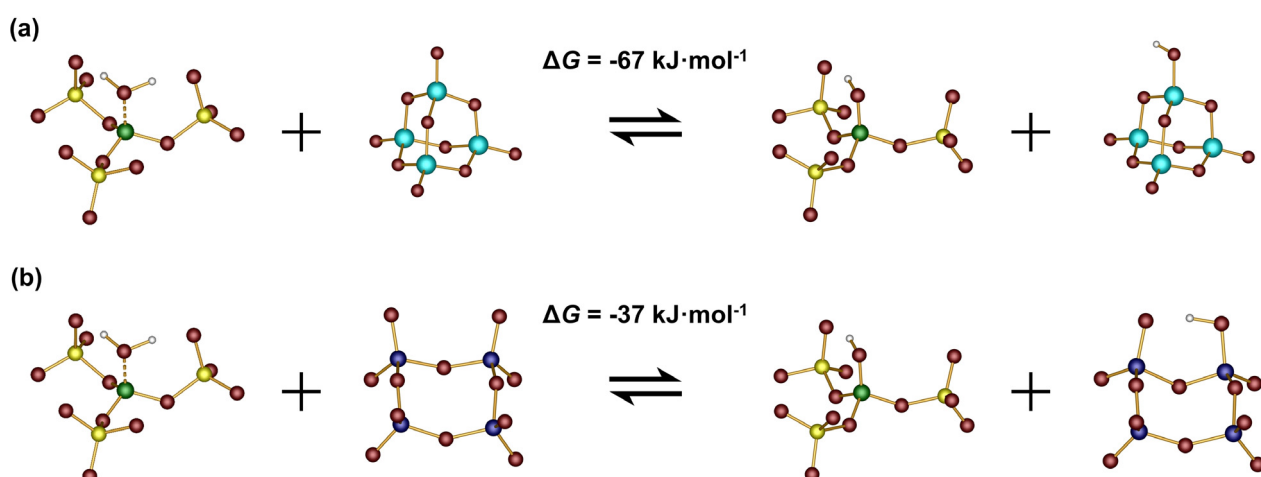
Somit bestätigten diese Rechnungen das Strukturmodell von  $\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$  (Tabelle S38). Zusätzlich ermöglichen die berechneten Schwingungsmoden eine Zuordnung von Banden im Infrarotspektrum. Die Streckschwingungen  $\nu(\text{O}-\text{H})$  des Wassermoleküls sind bei  $\tilde{\nu} = 3357$  und 3215 cm<sup>-1</sup> zu finden. Diese relativ niedrigen Werte deuten auf eine Schwächung der O-H-Bindung und auch auf eine entsprechende Brønsted-Azidität hin. Die Deformationsschwingung  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  tritt bei  $\tilde{\nu} = 1614$  cm<sup>-1</sup> auf, beweist die Anwesenheit des Wassermoleküls und schließt eine mögliche Kombination von B(OH)- und S(OH)-Gruppen aus, im Gegensatz zu den in  $\text{Cu}[\text{B}(\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4)]$  vorhandenen S-O-H-Schwingungsmoden.<sup>[15]</sup> Die Banden zwischen 1200 und 400 cm<sup>-1</sup> können den Streck- und Deformationsschwingungen des Anions zugeordnet werden (Abbildung S16 und S17, Tabelle S13).

Bezüglich des Lewis-sauren Zentrums bilden auch die bereits erwähnten starken Lewis-Säuren Bortrifluorid  $\text{BF}_3$  und Tris(pentafluorphenyl)boran  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  Wasseraddukte. Das  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BF}_3$ -Molekül<sup>[16]</sup> zeigt einen eher uneindeutigen B-O<sup>H</sup>-Abstand von 162.8 pm,<sup>[17]</sup> während das  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Molekül einen B-O<sup>H</sup>-Abstand von 160.8 pm aufweist.<sup>[18]</sup> Um die Lewis-Azidität der Lewis-Säure  $[\text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  abzuschätzen, wurden isodesmische Wasseraustauschreaktionen von  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  mit  $\text{BF}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  auf gleichem Niveau wie zuvor berechnet (Abbildung 2, (RI)-BP86/def2-TZVPP/D3(BJ)-DFT-Niveau). Bei einer Reaktion mit  $\text{BF}_3$  wird das Wassermolekül um  $\Delta_r H = 29$  kJ mol<sup>-1</sup> stärker ans Anion  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  gebunden, bei der Reaktion mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  sogar um  $\Delta_r H = 37$  kJ mol<sup>-1</sup>. Die formale Oxidationsstufe + VI der Schwefelatome führt zu einer starken elektronenziehenden Wirkung der Sulfatgruppen in der  $[\text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ -Einheit und bildet somit eine stärkere Lewis-Säure als die potenten molekularen Mitspieler  $\text{BF}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Dadurch wird der  $\sigma$ -schiebende Ligand  $\text{H}_2\text{O}$  stark angezogen und die Wechselwirkung  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}$  verstärkt, was sich in den berechneten B-O<sup>H</sup>-Abständen widerspiegelt: In  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  ist  $d(\text{B}-\text{O}^{\text{H}})$  mit 154.9 pm deutlich kleiner als in  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (167.0 pm) und  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BF}_3$  (186.5 pm; Tabelle S14).

Die Bildung eines Wasseraddukts mit einer Lewis-Säure geht im Allgemeinen mit einer Erhöhung der Brønsted-Azidität einher. Daher haben wir zur Abschätzung der Brønsted-Azidität isodesmische und ladungsneutrale Rechnungen zu Protonenaustauschreaktionen von  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  mit Gegenanionen ähnlicher Größe und gleicher Ladung wie die deprotonierte Form durchgeführt (Abbildung 3). In einer Reaktion mit dem hypothetischen  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -Ion mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Topologie wird das Proton mit 67 kJ mol<sup>-1</sup> auf der Seite des



**Abbildung 2.** Berechnete isodesmische Wasseraustauschreaktionen von  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  mit a)  $\text{BF}_3$  und b)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und die jeweils berechnete Enthalpiedifferenz der Reaktion, berechnet auf dem (RI-)BP86/def2-TZVPP/D3(BJ)-DFT-Niveau.



**Abbildung 3.** Berechnete isodesmische und ladungsneutrale Protonenaustauschreaktionen von  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  mit a) einem hypothetischen  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -Anion und b) dem  $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ -Anion sowie die jeweiligen berechneten Gibbs'schen freien Energiedifferenzen der Reaktionen, berechnet auf (RI-)BP86/def2-TZVPP/D3(BJ)-DFT-Niveau.

protonierten Silikats bzgl.  $\Delta_r G^\circ$  begünstigt. Folglich ist das Anion  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  um 11.7 Größenordnungen saurer als das Silikatanion. Man beachte, dass eine Größenordnung Unterschied bei Standardbedingungen einer  $\Delta_r G$ -Änderung von  $5.71 \text{ kJ mol}^{-1}$  entspricht.<sup>[19]</sup> Darüber hinaus ist auch bei einer Reaktion mit dem Ultraphosphatanion  $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$  das Proton um  $37 \text{ kJ mol}^{-1}$  stärker an das Phosphat gebunden, entsprechend 6.5 Größenordnungen Unterschied in der Azidität. Diese Befunde stimmen mit der formalen Oxidationsstufe + V für Phosphor und + IV für Silicium überein. Somit ist  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  in der Tat eine wesentlich stärkere Säure, was wir aufgrund der hohen Lewis-Azidität erwartet hatten. Dies steht auch im Einklang mit dem supersauren Verhalten des Addukts  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BF}_3$ <sup>[20]</sup> und der mit HCl vergleichbaren Azidität des Addukts  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[18]</sup>

Für die Borosulfatchemie wurde außerdem nachgewiesen, dass die Tetra(hydrogensulfato)borsäure  $\text{H}[\text{B}(\text{HSO}_4)_4]$

eine Supersäure ist;<sup>[4,7]</sup> Berechnungen an  $\text{Cu}[\text{B}(\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4)]$  legten ebenfalls eine höhere Azidität als Kieselsäure nahe.<sup>[15]</sup>

Schließlich zeigte die thermogravimetrische Analyse von  $\text{Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$  eine Stabilität bis  $300^\circ\text{C}$ , bevor es sich in das bekannte Borosulfat  $\beta\text{-Mg}_4[\text{B}_2\text{O}(\text{SO}_4)_6]$  umwandelt, was wir zusätzlich durch temperaturprogrammierte Röntgenbeugung verfolgen konnten. Dabei ist bemerkenswert, dass diese Zersetzungsreaktion als Kondensation zweier Lewis-Säure-Base-Addukte  $[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  unter Bildung einer B-O-B-Brücke in  $[\text{B}_2\text{O}(\text{SO}_4)_6]^{8-}$  verstanden werden kann.

Wir haben hier das erste Borosulfat vorgestellt, das ein Boratom enthält, welches von nur drei Tetraedern koordiniert wird. Dieses Lewis-Zentrum bildet ein Lewis-Säure-Base-Addukt mit Wasser – ein Novum in der Borosulfat- und sogar der Boratchemie. Berechnungen der Wasser- und Protonenaustauschreaktion ergaben eine starke Lewis- und Brønsted-



Azidität. Damit erweitert die Titelverbindung die strukturelle Vielfalt der Borosulfate sehr grundlegend und liefert fruchtbare Einblicke in deren spannende Chemie. Ferner legt ein solches Wasseraddukt die Realisierung des ersten Borosulfats mit einer planaren  $\text{BO}_3$ -Gruppe nahe, könnte ein vielversprechender Kandidat für die Festkörperkatalyse sein und somit neue Horizonte für die Borosulfatchemie eröffnen.

## Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Projekt HO 4503/5-1. F.P. dankt Prof. Bettina Lotsch, Dr. Ulrich Wedig und der Computer Service Gruppe des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung (Stuttgart) für den Zugang zu den Rechenanlagen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Borosulfate · Brønsted-Säure · Lewis-Säure · Lewis-Säure-Base-Addukt · Silicatanaloga

- [1] a) J. Bruns, H. A. Höpfe, M. Daub, H. Hillebrecht, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 7966; b) 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.
- [2] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Heidelberg, **1985**.
- [3] a) P. Netzsch, P. Gross, H. Takahashi, H. A. Höpfe, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 8530; b) P. Netzsch, M. Hämmer, P. Gross, H. Bariss, T. Block, L. Heletta, R. Pöttgen, J. Bruns, H. Huppertz, H. A. Höpfe, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 4387; c) P. Netzsch, F. Pielhofer, R. Glaum, H. A. Höpfe, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 14745.
- [4] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5083.
- [5] M. Mutailipu, K. R. Poepfelmeier, S. Pan, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 1130.
- [6] a) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345; b) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 52, 1; c) G. A. Olah, O. Farooq, S. M. F. Farnia, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2560; d) A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4307; e) I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 270–271, 75.
- [7] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, Á. Molnár, J. Sommer, *Superacid chemistry*, Wiley, Hoboken, N.J., **2009**.
- [8] a) P. Netzsch, F. Pielhofer, H. A. Höpfe, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 15180; b) P. Netzsch, H. A. Höpfe, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 18102.
- [9] Einkristalldaten für  $\text{HT-Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$ : trigonal,  $R\bar{3}$  (Nr. 148),  $Z = 3$ ,  $a = 796.200(10)$  pm,  $c = 2442.31(4)$  pm; Einkristalldaten für  $\text{LT-Mg}_3[\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{SO}_4)_3]_2$ : triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 1$ ,  $a = 796.09(2)$  pm,  $b = 796.71(2)$  pm,  $c = 923.43(3)$  pm,  $\alpha = 64.9590(10)^\circ$ ,  $\beta = 89.2280(10)^\circ$ ,  $\gamma = 60.0540(10)^\circ$ ; weitere Details zu den besprochenen Kristallstrukturuntersuchungen sind in den Tabellen S1–S9 der Hintergrundinformationen aufgeführt und können unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> unter Angabe der Hinterlegungsnummern 2051332 (HT) und 2048289 (LT), der Namen der Autoren und der Nennung dieser Publikation angefordert werden.
- [10] Das Gruppe-Untergruppe-Schema nach dem Bärnighausen-Formalismus sowie ergänzende Informationen zur Struktur in  $R\bar{3}$  können in Abbildung S8 der Hintergrundinformationen gefunden werden.
- [11] Y. A. Malinovskii, S. V. Baturin, O. S. Bondareva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1983**, 272, 865.
- [12] a) M. Daub, K. Kazmierczak, H. A. Höpfe, H. Hillebrecht, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16954; b) M. Hämmer, L. Bayarjargal, H. A. Höpfe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 1503; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 1525.
- [13] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50.
- [14] B. Ewald, Y. Öztan, Y. Prots, R. Knip, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1615.
- [15] J. Bruns, M. Podewitz, K. R. Liedl, O. Janka, R. Pöttgen, H. Huppertz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9548; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 9693.
- [16] D. Mootz, M. Steffen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 483, 171.
- [17] Wir beziehen uns auf die in der CIF-Datei hinterlegten Daten, die von dem im entsprechenden Artikel angegebenen Wert abweichen.
- [18] C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10581.
- [19] Mit  $\Delta G = -RT \ln K$  und  $R =$  ideale Gaskonstante,  $T =$  Temperatur und  $K =$  Gleichgewichtskonstante; der Wert einer Änderung von  $K$  um eine Größenordnung, also von  $K = 1$  auf 0.1 oder 10, entspricht einer Änderung in  $\Delta G$  von  $\pm 5.71 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 298.15 K.
- [20] a) D. Fărcașiu, A. Ghenciu, *J. Catal.* **1992**, 134, 126; b) G. K. S. Prakash, T. Mathew, D. Hoole, P. M. Esteves, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15770.

Manuskript erhalten: 21. Dezember 2020

Akzeptierte Fassung online: 10. März 2021

Endgültige Fassung online: 30. März 2021