

Der erste Vertreter des K_2PtCl_6 -Typs bei Fluoriden $A_2[PtF_6]$: β - $Cs_2[PtF_6]$ [1]**M. Bork und R. Hoppe***

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1995.

Professor John D. Corbett zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Erstmals wurden gelbe, würfelförmige Einkristalle von $Cs_2[PtF_6]$ durch Festkörperreaktion beim Tempern (Pt-Rohr, 35 d, 800 °C) des mikrokristallinen Fluorierungsproduktes eines innigen Gemenges von $(NH_4)_2PtCl_6$ und 2 CsCl (verdünnter Fluorstrom, $F_2:N_2 = 1:5$, 10 d, 400 °C) erhalten. Die neue Form ist isotyp zu K_2PtCl_6 : $Fm\bar{3}m$; $a = 905,5(2)$ pm; $Z = 4$ (Guinier-de Wolff-Daten, Cu- $K\alpha_1$); $R = 2,32\%$ (SHELX-76); 1398 $I_0(hkl)$, Image-Plate Diffraktometerdaten

(Stoe IPDS). Sie wird mit bereits bekanntem α - $Cs_2[PtF_6]$ (K_2GeF_6 -Typ, $P\bar{3}m1$) verglichen. Der Madelung-Anteil der Gitterenergie, MAPLE, Effektive Koordinationszahlen, EC_{ON} , und Mittlere Fiktive Ionenradien, MEFIR, werden berechnet und im Vergleich mit entsprechenden Daten anderer Hexafluoroplatinate(IV) eingehend diskutiert. Für die Titelverbindung, die α - sowie eine hypothetische α' -Form werden vollständige MAPLE-Analysen durchgeführt.

The First Fluoride $A_2[PtF_6]$ of the K_2PtCl_6 Type: β - $Cs_2[PtF_6]$

Abstract. For the first time, yellow cubic single crystals of $Cs_2[PtF_6]$ have been obtained by solid state reaction, heating (Pt-tube, 35 d, 800 °C) the fluorination product of an intimate mixture of $(NH_4)_2PtCl_6$ and 2 CsCl (diluted F_2 , $F_2:N_2 = 1:5$, 10 d, 400 °C). The new form is isostructural with K_2PtCl_6 : $Fm\bar{3}m$; $a = 905.5(2)$ pm; $Z = 4$ (Guinier-de Wolff data, Cu- $K\alpha_1$); $R = 2.32\%$ (SHELX-76); 1398 $I_0(hkl)$, Image-Plate diffractometer data (Stoe IPDS). It is compared with already known α - $Cs_2[PtF_6]$ (K_2GeF_6 -type, $P\bar{3}m1$). The Madelung-Part

of Lattice Energy, MAPLE, Effective Coordination Numbers, EC_{ON} , and Mean Fictive Ionic Radii, MEFIR, are calculated and discussed in comparison with the data of further Hexafluoroplatinates(IV). A complete analysis of MAPLE was carried out for the title compound as well as for the α - and a hypothetical α' -form.

Keywords: Cesium Hexafluoroplatinate(IV), Synthesis, Crystal Structure, MAPLE Analysis

1 Einleitung

Der Synthese neuer Metallfluoride können verschiedene Gesichtspunkte zugrunde liegen. Selbst im Falle ‚einfacher‘ Fluorokomplexe des Formeltyps $A_2[MF_6]$ kann man in mehrfacher Weise das Grundthema variieren:

a) Zum einen sind formal mögliche Vertreter dieses Typs, insbesondere im Falle ‚anomaler‘ Oxydationsstufen, noch immer unbekannt. Hierzu zählen Beispiele wie $Li_2[CrF_6]$ und Analoga, deren binäre Komponenten bereits gut untersucht, die selbst aber als Substanz oder bez. ihres Aufbaus noch nicht erforscht sind. In anderen Fällen wie K_2DyF_6 ist DyF_4 wie auch dieses Fluorid noch nie erhalten worden, obwohl z. B. $Cs_3[DyF_7]$, $Cs_2K[DyF_7]$ und $Cs_2Rb[DyF_7]$ [2, 3, 4] seit Jahrzehnten bekannt sind und inzwischen auch physikalisch gut charakterisiert wurden [5].

b) Praktisch völlig Neuland sind jene Fluoride, die sich dem Motiv ihrer Zusammensetzung nach vom Mehr-

fachen der einfachen Formel ableiten, also noch unbekannte Stoffe wie $CsLi[SiF_6]$, $Cs_3K[PtF_6]_2$ etc. Welche Überraschungen man hier erleben kann, haben wir soeben am Beispiel von $Cs_4K\{Li[Ga_2F_{12}]\}$ und $Cs_4K\{Li[Fe_2F_{12}]\}$ gezeigt [6].

c) Völlig unklar verblieb trotz der Synthese zahlreicher Fluoride $A_2[MF_6]$ bis heute, warum unterschiedliche Strukturtypen, vor allem der K_2PtCl_6 -, der K_2GeF_6 - und der K_2MnF_6 -Typ auftreten. Aufregend ist auch die offene Frage, warum einzelne Fluoride wie z. B. $K_2[GeF_6]$ mehr als den einen dieser Grundtypen adaptieren können, während andere wie z. B. $Cs_2[PtF_6]$ und die Analoga $Rb_2[PtF_6]$ und $K_2[PtF_6]$ bislang stets nur in einer ‚Form‘ beobachtet wurden. Im Hinblick auf diese und andere ungeklärte Fragen erschien uns sinnvoll, zunächst die Palette derartiger Beispiele zu erweitern. Aus zwei Gründen regte der Ältere von uns beiden an, sich erneut $Cs_2[PtF_6]$ zuzuwenden. Zum einen wurden mit $Li_2[PtF_6]$ [7] als Vertreter des Na_2SnF_6 -Typs bzw. $Rb_2[PtF_6]$ und α -

Cs₂[PtF₆] [8], beide zum K₂GeF₆-Typ gehörend, bereits derartige Fluoroplatinate(IV) von uns strukturell untersucht. Zum anderen sollte unsere Verehrung der Leistungen *Alfred Werners*, der vor allem am Beispiel von K₂PtCl₆ die Grundbegriffe der Komplexchemie erschuf, deutlich werden.

2 Ausgangsmaterialien, Darstellung und Handhabung der Proben

Grundsätzlich boten sich zwei verschiedene Synthesewege an, nämlich die ‚schlichte Fluorierung‘ von Cs₂PtCl₆, wobei das molare Verhältnis Cs:Pt = 2:1 ‚innigst‘ vorgegeben war, oder der Umweg über die Fluorierung eines Gemenges, hier (NH₄)₂PtCl₆ und CsCl mit Pt:Cs = 1:2. Der dritte Weg, der das Arbeiten im System HF/H₂O erfordert, war ja bei der ersten Synthese von α-Cs₂[PtF₆] in Form von Einkristalle bereits besprochen worden [8]. Damals blieb letztlich offen, ob nicht doch gemäß Cs₂[PtF_{6-x}(OH)_x] eine ‚Kontamination‘ mit OH-Gruppen unvermeidbar war. Im Falle von K₂[MnF₆] [9] und Rb₂[MnF₆] [10] wurde anschließend jedoch bei analoger Darstellung gezeigt, daß die Einkristalldaten wie auch die Gitterkonstanten bei nachträglicher Fluorierung der Einkristalle unverändert blieben.

β-Cs₂[PtF₆] wurde hier nun durch Fluorierung eines innigen Gemenges von (NH₄)₂PtCl₆ und CsCl (p. a. Merck) im molaren Verhältnis 1:2 im verdünnten Fluorstrom (F₂:N₂ = 1:5, 10 d, 400 °C) erhalten. (NH₄)₂PtCl₆ wurde durch Auflösen von met. Pt (99,999%, Degussa) in Königswasser (HNO₃/HCl, beide p. a. Merck), dann mehrfaches Abrauchen mit HCl und anschließendes Ausfällen mit NH₄Cl (p. a. Riedel-de Haën) dargestellt.

Die Züchtung der Einkristalle gelang durch Tempern der mikrokristallinen Probe unter Schutzgas (trockenes Ar) im verschweißten Pt-Rohr (Durchmesser 7 mm, Wandstärke 0,6 mm, Länge 50–80 mm) bei 800 °C für 35 Tage. Die homogenen gelben Proben waren vollständig kristallin.

Die Rohre wurden anschließend in kleinen Schritten (zweimal 10 °C/d bis 300 °C), dann mit einer Rate von zweimal 50 °C/d bis auf Raumtemperatur abgekühlt und deren Inhalt unter strömendem Ar in trockene Umfüllapparaturen überführt. Die Einkristalle wurden unter getrocknetem Paraffin (Na-Draht) mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgesucht und in Glaskapillaren überführt. Dabei wurde Isotropie festgestellt (keine ‚Auslöschung‘). Anhand von Schwenkaufnahmen (Weissenberg-Apparat, Mo-Kα) überprüfte Kristalle wurden schließlich für die Messung auf dem IPDS sowie für Buerger-Einkristallaufnahmen ausgewählt.

Für die Pulveraufnahmen nach Guinier-de Wolff wurde die kristalline Probe zerrieben und auf den Probenträger gebracht.

3 Strukturbestimmung

Die zunächst aus IPDS-Daten bestimmte Metrik und Symmetrie entsprachen einer trigonal-rhomboedrischen Elementarzelle mit a = 640(1) pm und c = 1568(3) pm (c/a = 2,45; Z = 3). Die Pulveraufnahme (Guinier-de Wolff, Cu-Kα, Standard a-Quarz) konnte entsprechend

Tabelle 1 β-Cs₂[PtF₆], Auswertung der Guinier-de Wolff-Aufnahme (Cu-Kα₁-Strahlung, λ = 154,051 pm, Kalibrierung mit α-Quarz: a = 491,26 pm; c = 540,43 pm)

h	k	l	4θ _{calc}	4θ _{obs}	sin ² θ _{calc} 10 ³	sin ² θ _{obs} 10 ³	I _c	I _o ^{a)}
1	1	1	33,889	33,855	21,71	21,66	5,9	6
2	0	0	39,179	—	28,94	—	0,1	—
2	2	0	55,685	55,579	57,88	57,67	10	10
3	1	1	65,546	65,510	79,59	79,51	2,4	3
2	2	2	68,548	68,658	86,82	87,09	0,8	1
4	0	0	79,566	79,627	115,76	115,93	3,5	4
3	3	1	87,052	—	137,47	—	0,8	—
4	2	0	89,434	—	144,71	—	0,1	—
4	2	2	98,508	98,496	173,65	173,61	4,3	5
5	1	1	104,923	104,978	195,35	195,54	1,2	1
3	3	3	104,923	104,978	195,35	195,54	0,1	—
4	4	0	115,049	114,986	231,53	231,30	2,4	3

a) Intensitäten geschätzt

Tabelle 2 β-Cs₂[PtF₆], Kristallographische und röntgenanalytische Daten

Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
Gitterkonstanten (Standardabweichung in Klammern)	
a) Vierkreisdiffraktometerdaten (pm)	a = 905(1)
b) Pulverdaten (pm)	a = 905,5(2)
Dichte (röntgenographisch, g/cm ³)	5,15
Molares Volumen (röntgenographisch, cm ³ /mol)	111,70
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
F(000)	968
Kristallform, Kristallfarbe	unregelmäßig, gelb
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung, Monochromator	Mo-Kα (λ = 71,073 pm), Graphit
Meßtemperatur (°C)	20
Linearer Absorptionskoeffizient (μ, Mo-Kα, cm ⁻¹)	273,51
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorenzfaktor, numerische Absorptionskorrektur
Meßbereich	9,5° ≤ 2θ ≤ 56,3°
Anzahl der belichteten Platten	190
Belichtungsdauer	6 Minuten/Platte
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	66 (aus 1398 gemessenen)
Anzahl der ‚freien Parameter‘	7
Nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameterverfeinerung	‚full matrix‘ least squares, ‚anisotrope‘ Temperaturfaktoren
Gütefaktor (R, SHELX-76)	2,32%
Gewichteter Gütefaktor (R _w , SHELX-76)	2,21%
Wichtungsschema	w = 7,6319/(σ ² (F _o) + 0,000001 · F _o ²)

lückenlos indiziert werden. Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe von Ausgleichsrechnungen (SOS) mit 8 gemessenen Reflexen (20 verschiedene I_c(hkl)) zu $a = 640,3(1) \text{ pm}$; $c = 1568,1(4) \text{ pm}$; $c/a = 2,449$.

Nach den systematischen Auslöschungen der Buerger-Einkristallaufnahmen (hk0, hkl, hhl) lag die Raumgruppe R $\bar{3}m$ vor, die durch Strukturrechnungen bestätigt wurde (1398 I₀(hkl), R = 2,47%, R_w = 2,21%, SHELX-76 [11]). Dabei wurde die Startlage (Pt) gemäß Patterson-Synthese [12] gewählt; die weiteren Positionen wurden den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Nach aufgeklärter Zusammensetzung wurde eine numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes [13] vorgenommen und die Verfeinerung der Parameter wiederholt.

Tabelle 3 β -Cs₂[PtF₆], Lageparameter (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Punktlage	x	y	z
Pt	4a	0	0	0
Cs	8c	1/4	1/4	1/4
F	24e	0,2123(9)	0	0

Tabelle 4 β -Cs₂[PtF₆], Koeffizienten U_{ij} der ‚anisotropen‘ Temperaturfaktoren (pm²), Standardabweichungen in Klammern

Atom	Lage	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pt	4a	223(5)	223(5)	223(5)	0	0	0
Cs	8c	277(6)	277(6)	277(6)	0	0	0
F	24e	232(39)	385(33)	385(33)	0	0	0

Die ‚anisotropen‘ Temperaturfaktoren haben die Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Der Winkel der ‚einbeschriebenen‘ rhomboedrischen Zelle ist so nahe bei 60° ($\alpha = 59,973^\circ$ (EK), $\alpha = 60,009^\circ$ (Pulver)), das Verhältnis c/a entsprechend bei 2,4490 ($\sqrt{6} = 2,4495$), daß die Überprüfung auf mögliche kubische Symmetrie unverzichtbar war, zumal ja optisch isotrope Einkristalle vorlagen (s. o.). Strukturrechnungen in der kubischen Raumgruppe Fm $\bar{3}m$ mit transformierten Lageparametern und umindiziertem Datensatz waren sogleich erfolgreich (1398 I₀(hkl), R = 2,32%, R_w = 2,21%, SHELX-76 [11]).

Die anschließende Indizierung und Auswertung der Pulveraufnahme im kubischen Kristallsystem ergab $a = 905,5(2) \text{ pm}$ (Tab. 1), entsprechend $a' = 640,3 \text{ pm}$ bzw. $c' = 1568,4 \text{ pm}$. Tabelle 2 gibt die kristallographischen und röntgenanalytischen Daten wieder, Tabelle 3 und 4 Lageparameter und Koeffizienten der ‚anisotropen‘ Temperaturfaktoren.

4 Strukturvergleich

β -Cs₂[PtF₆] kristallisiert im bekannten K₂PtCl₆-Typ. Pt⁴⁺ ist oktaedrisch von F⁻ umgeben (Abb. 1 (a, b)). Der Abstand d(Pt—F) beträgt 192 pm (α -Form: 195 pm

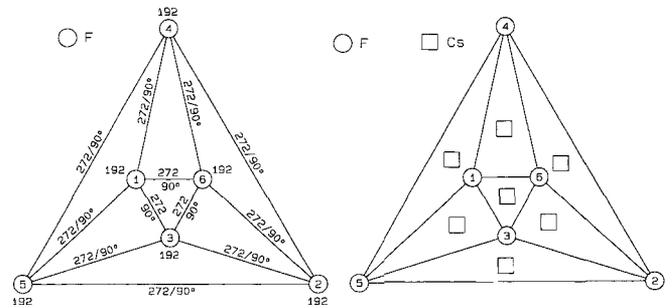


Abb. 1 a β -Cs₂[PtF₆], Schlegelprojektion des CP um Pt, Abstände in pm; **b** β -Cs₂[PtF₆], Schlegeldiagramm des CP um Pt, über hinterer Dreiecksfläche Cs

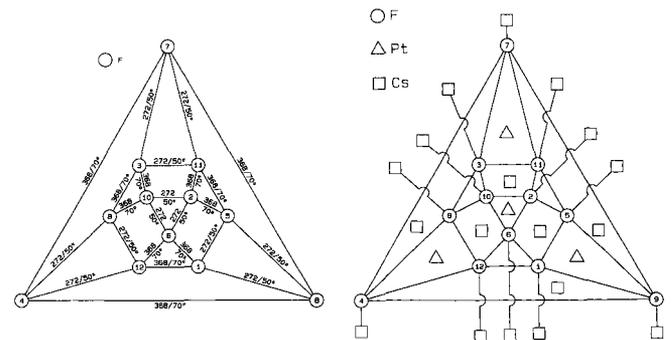


Abb. 2 a β -Cs₂[PtF₆], Schlegelprojektion des CP um Cs, alle Abstände d(Cs—F) = 322 pm; **b** β -Cs₂[PtF₆], Schlegeldiagramm des CP um Cs

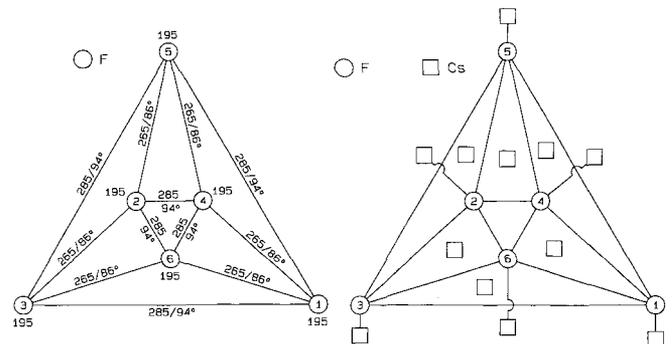


Abb. 3 a α -Cs₂[PtF₆], Schlegelprojektion des CP um Pt, Abstände in pm; **b** α -Cs₂[PtF₆], Schlegeldiagramm des CP um Pt

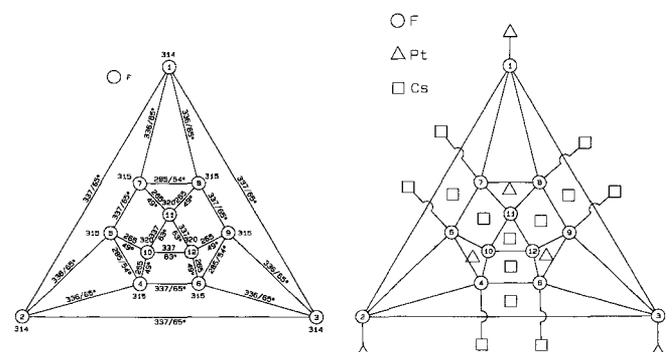


Abb. 4 a α -Cs₂[PtF₆], Schlegelprojektion des CP um Cs, Abstände in pm; **b** α -Cs₂[PtF₆], Schlegeldiagramm des CP um Cs, über hinterer Dreiecksfläche Cs

[8], $\text{Rb}_2[\text{PtF}_6]$: 194 pm [8]; $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$: 193 pm [27]; $\text{Pd}[\text{PtF}_6]$: 192 pm [29]), der Winkel (F—Pt—F) 90° (α -Form: 86° bzw. 94°). In PtF_4 [14] treten innerhalb der Koordinationspolyeder drei unterschiedliche Abstände $d(\text{Pt—F})$ auf: $2 \cdot 182$ pm; $2 \cdot 199$ pm; $2 \cdot 205$ pm.

Cs^+ ist nach dem Motiv der kubisch dichtesten Kugelpackung von 12 F^- im Abstand 322 pm umgeben (Abb. 2(a, b)). Bei $\alpha\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$ sind die Abstände $d(\text{Cs—F})$ dagegen $3 \cdot 314$ pm, $6 \cdot 315$ pm und $3 \cdot 320$ pm, in CsF $6 \cdot 301$ pm (Tab. 9).

Cs und F bilden gemeinsam hexagonale Schichten der Zusammensetzung CsF_3 , die senkrecht [111] entsprechend dem Motiv der kubisch-dichtesten Kugelpackung gestapelt sind. Ein Achtel der Oktaederlücken ist geordnet ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) mit Pt^{4+} gemäß $\text{AcBCbABaCA}\dots$ besetzt. Der Unterschied zu $\alpha\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$ ($a = 621,8$ pm; $c = 501,3$ pm; $\text{P}\bar{3}\text{m}1$; $Z = 1$; Pt in (1a); Cs in (2d), $z = 0,7002$; F in (6i), $x = 0,1529$ und $z = 0,2074$ [8]) besteht in der Stapelung der auch dort vorliegenden Schichten CsF_3 , denn diese sind hier entsprechend dem Motiv der hexagonal-dichtesten Kugelpackung senkrecht [00.1] angeordnet. Ein Achtel der Oktaederlücken ist so mit Pt^{4+} besetzt, daß die Abfolge $\text{AcBACB}\dots$ resultiert (bez. der Bindungslängen und -winkel sowie der Verknüpfung der Polyeder vgl. Abb. 3(a, b) und 4(a, b)).

Die Tabellen 5 und 6 geben die Motive der gegenseitigen Zuordnung sowie die Interatomaren Abstände bis 500 pm für $\beta\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$ wieder.

Tabelle 5 $\beta\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$, Motive der gegenseitigen Zuordnung mit zugehörigen Bindungslängen (pm), Koordinationszahlen (C.N.) sowie Effektive Koordinationszahlen (ECoN) und Mittlere Fiktive Ionenradien (MEFIR, pm) [25, 26]

	F	C.N.	ECoN	MEFIR
Pt	6/1 6 · 192,3	6	6,0	59,3
Cs	12/4 12 · 322,0	12	12,0	189,0
C.N.	5			
ECoN	5,0			
MEFIR	133,0			

Nach dem MEFIR-Fit-Konzept folgten mit $r(\text{F}^-) = 133,0$ pm als Startwerte (pm): $r(\text{Pt}^{4+}) = 59,3$; $r(\text{Cs}^+) = 189,0$.

Tabelle 6 $\beta\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$, Interatomare Abstände bis 500 pm

	Pt	Cs	F
Pt		8 · 392,1	6 · 192,3
Cs	4 · 392,1	3 · 452,8	12 · 322,0
F	1 · 192,3	4 · 322,0	4 · 271,9 4 · 368,4 1 · 384,5 4 · 457,9

5 Der Madelung-Anteil der Gitterenergie, MAPLE [15–18]

Beim Vergleich der Summe der MAPLE-Werte der binären Fluoride mit dem MAPLE-Wert von $\beta\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$ fällt die ungewöhnlich hohe Abweichung $\text{MAPLE}(\text{ternär}) - \Sigma \text{MAPLE}(\text{binär})$ von 2,4% ins Auge. Eine vergleichbare Differenz der MAPLE-Werte tritt allerdings bei zahlreichen anderen ternären Hexa- aber auch Heptafluoroplatinaten(IV) LnPtF_7 ($= \text{LnF}[\text{PtF}_6]$) [19] auf, so auch bei der bereits bekannten α -Form (Tab. 8). Verwendet man zur Berechnung dagegen nicht den MAPLE-Wert für PtF_4 (binär) [14], sondern zieht den aus anderen ternären Fluoriden [z. B. gemäß: $\text{MAPLE}(\text{PtF}_4) = \text{MAPLE}(\text{A}_2\text{PtF}_6) - 2\text{MAPLE}(\text{AF})$] berechneten Mittelwert (2372 kcal/mol) für PtF_4 zu Vergleichen heran, so resultiert eine Abweichung von +12 kcal/mol (0,4%), die im ‚normalen Rahmen‘ derartiger MAPLE-Betrachtungen liegt ($\pm 1\%$).

Tabelle 7 gibt die übliche Gegenüberstellung der MAPLE-Werte wieder, in Tabelle 8 werden die MAPLE-Werte weiterer ternärer Hexafluoroplatinate(IV) aufgeführt, die u. a. für die oben genannte Betrachtung Verwendung fanden.

Tabelle 9 schließlich zeigt die MAPLE-Beiträge aller Partner von PtF_4 (binär), CsF (binär) und $\beta\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$ im Zusammenhang mit ausgewählten Bindungslängen sowie den ECoN- und MEFIR-Werten. Die größte auftretende

Tabelle 7 $\beta\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$, Vergleich der MAPLE-Werte (kcal/mol) mit den binären Fluoriden

Atom	n ^{a)}	MAPLE (binär)	MAPLE (ternär)	Δ	$n \cdot \Delta$
Cs	2	96,3	97,3	+1,0	+2,0
Pt	1	1703,1	1674,9	-28,2	-28,2
F	6	134,7 ^{b)}	149,7	+15,0	+90,0
Σ		2704	2768		+64 +2,4%

^{a)} Anzahl der Atome pro Formeleinheit

^{b)} aus CsF und PtF_4 [(2 · 96,3 + 2 · 171,5 + 2 · 136,4) : 6]

Tabelle 8 MAPLE-Werte (kcal/mol) für PtF_4 aus durch Einkristalluntersuchungen abgesicherten Hexafluoroplatinaten(IV)

Verbindung	MAPLE (ternär)	MAPLE PtF_4	MAPLE $[\text{PtF}_4, \text{PtF}_4(\text{bin.})]$ ^{a)}
$\text{K}_2[\text{PtF}_6]$ [27]	2798	-434 (2KF)	2364 +45
$\text{Rb}_2[\text{PtF}_6]$ [8]	2781	-411 (2RbF)	2370 +51
$\alpha\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$ [8]	2764	-384 (2CsF)	2380 +61
$\text{Cu}[\text{PtF}_6]$ [28]	3156	-793 (CuF_2)	2363 +44
$\text{Pd}[\text{PtF}_6]$ [28]	3123	-738 (PdF_2)	2385 +66
Mittelwert			2372 +53
$\beta\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$ [1]	2768	-384 (2CsF)	2384 +65

^{a)} $\text{MAPLE PtF}_4(\text{bin.}) = 2319$ kcal/mol [14]

Tabelle 9 Gegenüberstellung der Motive der gegenseitigen Zuordnung mit zugehörigen Bindungslängen (pm), der ECoN- und MEFIR-Werte (pm) sowie der MAPLE-Beiträge (kcal/mol) von β -Cs₂[PtF₆] und den binären Fluoriden PtF₄ und CsF

	F (Cs ₂ PtF ₆)	F1 (PtF ₄)	F2 (PtF ₄)	F (CsF)	ECoN MEFIR	MAPLE
Pt	6/1				6,00	1675
(Cs ₂ PtF ₆)	6 · 192,3				59,3	
Pt		2/1 + 2/1	2/1		5,97	1703
(PtF ₄)		2 · 198,6	2 · 181,8		57,7	
		2 · 204,8				
Cs	12/4				12,00	97
(Cs ₂ PtF ₆)	12 · 322,0				189,0	
Cs				6/6	6,00	96
(CsF)				6 · 301,0	168,0	
ECoN	5,00	1,98	1,00	6,00		
MEFIR	133,0	143,7	124,1	133,0		
MAPLE	150	172	136	96		

Differenz (+ 54 kcal/mol) der Einzelbeiträge zu MAPLE tritt zwischen F⁻ in CsF (96 kcal/mol) und F⁻ in β -Cs₂[PtF₆] (150 kcal/mol) auf. Die Differenz zwischen Pt⁴⁺ in PtF₄ (1703 kcal/mol) und Pt⁴⁺ in β -Cs₂[PtF₆] (1675 kcal/mol) ist mit -28 (kcal/mol) deutlich kleiner (Tab. 9).

Ferner wurden für die Titelverbindung, für α -Cs₂[PtF₆] sowie für eine hypothetische Form, im folgenden α' -Cs₂[PtF₆] genannt, vollständige MAPLE-Analysen durchgeführt, die in dieser Hinsicht einen Vergleich im Detail erlauben [20].

Die α' -Form erhält man durch Symmetrieabbau (Gruppe-Untergruppe-Beziehung: t₄, k₃) aus β -Cs₂[PtF₆]: a' = 640,3 pm; c' = 522,8 pm; P $\bar{3}$ m1; Z = 1; Pt in (1a); Cs in (2d), z = 0,7500; F in (6i), x = 0,1415 und z = 0,2123. Dabei wird also angenommen, daß

a) α' -Cs₂[PtF₆] im K₂GeF₆-Typ kristallisiert,

b) a' = a_{kub.}/√2 und c' = a_{kub.}/√3 (→ gleiches molares Volumen für α' - und β -Cs₂[PtF₆]),

Tabelle 10 Vollständige MAPLE – Analyse von β -Cs₂[PtF₆] (Fm $\bar{3}$ m)^{a)}, Werte in kcal/mol**MAPLE (Pt):**

- ¹ / ₂ (4 · 1) Σ Pt/Cs11 // Σ Pt/Pt	= -2 · 138,6149 =	-277,2298
- ¹ / ₂ (4 · 1) Σ Pt/Cs12 // Σ Pt/Pt	= -2 · 138,6149 =	-277,2298
		-554,4596
+ ¹ / ₂ (4 · 1) Σ Pt/F11 // Σ Pt/Pt ^{b)}	= +2 · 185,7948 =	(6 ·) +371,5896
		+2229,5376
		(1 ·) +1675,0780
		direkt: +1674,9105

MAPLE (Cs11—Cs12)^{c)}:

- ¹ / ₂ (1 · 4) Σ Cs11/Pt // Σ Cs11/Cs11	= -2 · 138,6149 =	-277,2298
- ¹ / ₂ (1 · 1) Σ Cs11/Cs12 // Σ Cs11/Cs11	= - ¹ / ₂ · 128,0692 =	-64,0346
		-341,2644
+ ¹ / ₂ (1 · 1) Σ Cs11/F11 // Σ Cs11/Cs11 ^{b)}	= + ¹ / ₂ · 146,1977 =	(6 ·) +73,09885
		+438,5931
		(2 ·) +97,3287
		direkt: +97,3301

MAPLE (F11—F16)^{d)}:

+ ¹ / ₂ (1 · 4) Σ F11/Pt // Σ F11/F11	= +2 · 185,7949 =	+371,5898
+ ¹ / ₂ (1 · 1) Σ F11/Cs11 // Σ F11/F11	= + ¹ / ₂ · 146,1977 =	+73,0989
+ ¹ / ₂ (1 · 1) Σ F11/Cs12 // Σ F11/F11	= + ¹ / ₂ · 146,1977 =	+73,0989
		+517,7876
- ¹ / ₂ (1 · 1) Σ F11/F12 // Σ F11/F11	= - ¹ / ₂ · 129,9418 =	-64,9709
- ¹ / ₂ (1 · 1) Σ F11/F13 // Σ F11/F11	= - ¹ / ₂ · 151,5560 =	-75,7780
- ¹ / ₂ (1 · 1) Σ F11/F14 // Σ F11/F11	= - ¹ / ₂ · 151,5560 =	-75,7780
- ¹ / ₂ (1 · 1) Σ F11/F15 // Σ F11/F11	= - ¹ / ₂ · 151,5560 =	-75,7780
- ¹ / ₂ (1 · 1) Σ F11/F16 // Σ F11/F11	= - ¹ / ₂ · 151,5560 =	-75,7780
		-368,0829
		(6 ·) +149,7047
		direkt: +149,6887
		Σ = +2768,0 ^{e)}
		direkt: Σ = +2767,7

a) Um alle Wechselwirkungen einzeln berechnen zu können, muß eine Aufstellung gewählt werden, die der Formulierung (Cs11)₁(Cs12)₁(Pt)₁(F11)₁... (F16)₁ entspricht, so daß alle Konstituenten in der Menge von gleicher Mächtigkeit sind.

b) gleiche MAPLE-Beiträge durch F11 bis F16

c) Cs11 und Cs12 haben gleiche MAPLE-Beiträge

d) F11 bis F16 haben gleiche MAPLE-Beiträge

e) Um Rundungsfehler zu vermeiden sowie zur Kontrolle, wurden alle Zahlenwerte in der ‚ausgedruckten‘ Genauigkeit eingesetzt und erst am Ende gerundet.

c) das Oktaeder $[\text{PtF}_6]^{2-}$ gegenüber der β -Form unverändert bleibt und

d) sich die Position von Cs ebenfalls nicht ändert.

Die Differenz der MAPLE-Werte der beiden realen Formen ist mit weniger als 4 kcal/mol sehr klein, obschon die Einzelbeiträge der unterschiedlichen Ionen in jedem Fall stärker differieren (Tab. 10 und 11).

Für hypothetisches α' - $\text{Cs}_2[\text{PtF}_6]$ liegt im Vergleich zur α - bzw. β -Form ein um 17 bzw. 13 kcal/mol größerer Wert vor (Tab. 12). Die größte Differenz (21 bzw. 27 kcal/mol) tritt hier zwischen den Einzelbeiträgen von Pt auf, die beim Vergleich der realen Formen nur 6 kcal/mol beträgt.

Das ist ganz unerwartet, denn im Falle der β -Form liegt eine dem Motiv der kubisch-dichtesten Kugelpackung entsprechende Abfolge von $[\text{PtF}_6]^{2-}$ ($d(\text{Pt}-\text{Pt}) = 640,3$ pm ($8\cdot$)), bei der α - ($d(\text{Pt}-\text{Pt}) = 501,3$ pm ($2\cdot$) und

$621,8$ pm ($6\cdot$)) und α' -Form ($d(\text{Pt}-\text{Pt}) = 522,8$ pm ($2\cdot$) und $640,3$ pm ($6\cdot$)) eine primitive Abfolge vor. Es kommt hinzu, daß unser Modell α' weder bez. der Gitterkonstanten noch dem Wert von c/a nach der realen Form α - $\text{Cs}_2[\text{PtF}_6]$ ganz entspricht, wo a gegenüber a' um 2,9% und c gegenüber c' um 4,1% verkürzt ist ($\alpha' : 3 \cdot (c/a) = 3 \cdot 0,8165 = 2,4495 = \sqrt{6}$; $\alpha : 3 \cdot (c/a) = 3 \cdot 0,8062 = 2,4186$).

Warum letztlich nicht (auch?) diese hypothetische, energetisch gesehen etwas günstigere, auf jeden Fall aber adäquate Form adaptiert wird, bleibt hier unbeantwortet. Eine mögliche Ursache könnte entgegen den Befunden an $\text{Rb}_2[\text{MnF}_6]$ [10] im spurenweisen Ersatz von F^- gegen OH^- gemäß $\text{Cs}_2[\text{PtF}_{6-x}(\text{OH})_x]$ liegen, da bei der Synthese der Einkristalle im System $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ gearbeitet wurde (vgl. Punkt 2).

Tabelle 11 Vollständige MAPLE-Analyse von α - $\text{Cs}_2[\text{PtF}_6]$ ($\text{P}\bar{3}\text{m}1$)^{a)}, Werte in kcal/mol

MAPLE (Pt):

$-1/2 (4 \cdot 1) \Sigma \text{Pt}/\text{Cs}11 // \Sigma \text{Pt}/\text{Pt}$	$= -2 \cdot 132,9800 =$	$-265,9600$
$-1/2 (4 \cdot 1) \Sigma \text{Pt}/\text{Cs}12 // \Sigma \text{Pt}/\text{Pt}$	$= -2 \cdot 132,9800 =$	$-265,9600$
		$-531,9200$
$+1/2 (4 \cdot 1) \Sigma \text{Pt}/\text{F}11 // \Sigma \text{Pt}/\text{Pt}^b)$	$= +2 \cdot 184,4001 =$	$(6\cdot) +368,8002$
		$+2212,8012$
		$(1\cdot) +1680,8812$
		<i>direkt: +1680,8815</i>

MAPLE (Cs11—Cs12)^{c)}:

$-1/2 (1 \cdot 4) \Sigma \text{Cs}11/\text{Pt} // \Sigma \text{Cs}11/\text{Cs}11$	$= -2 \cdot 132,9800 =$	$-265,9600$
$-1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs}11/\text{Cs}12 // \Sigma \text{Cs}11/\text{Cs}11$	$= -1/2 \cdot 130,4467 =$	$-65,22335$
		$-331,18335$
$+1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs}11/\text{F}11 // \Sigma \text{Cs}11/\text{Cs}11$	$= +1/2 \cdot 146,2052 =$	$+73,1026$
$+1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs}11/\text{F}12 // \Sigma \text{Cs}11/\text{Cs}11$	$= +1/2 \cdot 146,0999 =$	$+73,04995$
$+1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs}11/\text{F}13 // \Sigma \text{Cs}11/\text{Cs}11$	$= +1/2 \cdot 146,2052 =$	$+73,1026$
$+1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs}11/\text{F}14 // \Sigma \text{Cs}11/\text{Cs}11$	$= +1/2 \cdot 146,0999 =$	$+73,04995$
$+1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs}11/\text{F}15 // \Sigma \text{Cs}11/\text{Cs}11$	$= +1/2 \cdot 146,2052 =$	$+73,1026$
$+1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs}11/\text{F}16 // \Sigma \text{Cs}11/\text{Cs}11$	$= +1/2 \cdot 146,0999 =$	$+73,04995$
		$+438,45765$
		$(2\cdot) +107,2743$
		<i>direkt: +107,2742</i>

MAPLE (F11—F16)^{d)}:

$+1/2 (1 \cdot 4) \Sigma \text{F}11/\text{Pt} // \Sigma \text{F}11/\text{F}11$	$= +2 \cdot 184,4001 =$	$+368,8002$
$+1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{F}11/\text{Cs}11 // \Sigma \text{F}11/\text{F}11$	$= +1/2 \cdot 146,2052 =$	$+73,1026$
$+1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{F}11/\text{Cs}12 // \Sigma \text{F}11/\text{F}11$	$= +1/2 \cdot 146,0999 =$	$+73,04995$
		$+514,95275$
$-1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{F}11/\text{F}12 // \Sigma \text{F}11/\text{F}11$	$= -1/2 \cdot 130,6403 =$	$-65,32015$
$-1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{F}11/\text{F}13 // \Sigma \text{F}11/\text{F}11$	$= -1/2 \cdot 148,9553 =$	$-74,47765$
$-1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{F}11/\text{F}14 // \Sigma \text{F}11/\text{F}11$	$= -1/2 \cdot 155,8790 =$	$-77,9395$
$-1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{F}11/\text{F}15 // \Sigma \text{F}11/\text{F}11$	$= -1/2 \cdot 148,9553 =$	$-74,47765$
$-1/2 (1 \cdot 1) \Sigma \text{F}11/\text{F}16 // \Sigma \text{F}11/\text{F}11$	$= -1/2 \cdot 155,8790 =$	$-77,9395$
		$-370,15445$
		$(6\cdot) +144,7983$
		<i>direkt: +144,7983</i>

$$\Sigma = +2764,2^e)$$

$$\text{direkt: } \Sigma = +2764,2$$

^{a)}—^{e)} vgl. entsprechende Fußnoten zu Tabelle 10

Tabelle 12 Vollständige MAPLE-Analyse von hypothetischem α' -Cs₂[PtF₆] (P3m1)^{a)}, Werte in kcal/mol

MAPLE (Pt):		
$-\frac{1}{2} (4 \cdot 1) \Sigma \text{Pt/Cs11} // \Sigma \text{Pt/Pt}$	$= -2 \cdot 130,5885 =$	$-261,1770$
$-\frac{1}{2} (4 \cdot 1) \Sigma \text{Pt/Cs12} // \Sigma \text{Pt/Pt}$	$= -2 \cdot 130,5885 =$	$-261,1770$
		$-522,3540$
$+\frac{1}{2} (4 \cdot 1) \Sigma \text{Pt/F11} // \Sigma \text{Pt/Pt}^b)$	$= +2 \cdot 185,3888 =$	$(6 \cdot) +370,7776$
		$+2224,6656$
		$(1 \cdot) +1702,3116$
		<i>direkt: +1702,3114</i>
MAPLE (Cs11—Cs12)^{c)}:		
$-\frac{1}{2} (1 \cdot 4) \Sigma \text{Cs11/Pt} // \Sigma \text{Cs11/Cs11}$	$= -2 \cdot 130,5885 =$	$-261,1770$
$-\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs11/Cs12} // \Sigma \text{Cs11/Cs11}$	$= -\frac{1}{2} \cdot 125,4354 =$	$-62,7177$
		$-323,8947$
$+\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs11/F11} // \Sigma \text{Cs11/Cs11}$	$= +\frac{1}{2} \cdot 139,1075 =$	$+69,55375$
$+\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs11/F12} // \Sigma \text{Cs11/Cs11}$	$= +\frac{1}{2} \cdot 142,7526 =$	$+71,3763$
$+\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs11/F13} // \Sigma \text{Cs11/Cs11}$	$= +\frac{1}{2} \cdot 139,1075 =$	$+69,55375$
$+\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs11/F14} // \Sigma \text{Cs11/Cs11}$	$= +\frac{1}{2} \cdot 142,7526 =$	$+71,3763$
$+\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs11/F15} // \Sigma \text{Cs11/Cs11}$	$= +\frac{1}{2} \cdot 139,1075 =$	$+69,55375$
$+\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{Cs11/F16} // \Sigma \text{Cs11/Cs11}$	$= +\frac{1}{2} \cdot 142,7526 =$	$+71,3763$
		$+422,79015$
		$(2 \cdot) +98,89545$
		<i>direkt: +98,8955</i>
MAPLE (F11—F16)^{d)}:		
$+\frac{1}{2} (1 \cdot 4) \Sigma \text{F11/Pt} // \Sigma \text{F11/F11}$	$= +2 \cdot 185,3888 =$	$+370,7776$
$+\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{F11/Cs11} // \Sigma \text{F11/F11}$	$= +\frac{1}{2} \cdot 139,1075 =$	$+69,55375$
$+\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{F11/Cs12} // \Sigma \text{F11/F11}$	$= +\frac{1}{2} \cdot 142,7526 =$	$+71,3763$
		$+511,70765$
$-\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{F11/F12} // \Sigma \text{F11/F11}$	$= -\frac{1}{2} \cdot 127,4741 =$	$-63,73705$
$-\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{F11/F13} // \Sigma \text{F11/F11}$	$= -\frac{1}{2} \cdot 148,4044 =$	$-74,2022$
$-\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{F11/F14} // \Sigma \text{F11/F11}$	$= -\frac{1}{2} \cdot 152,8149 =$	$-76,40745$
$-\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{F11/F15} // \Sigma \text{F11/F11}$	$= -\frac{1}{2} \cdot 148,4044 =$	$-74,2022$
$-\frac{1}{2} (1 \cdot 1) \Sigma \text{F11/F16} // \Sigma \text{F11/F11}$	$= -\frac{1}{2} \cdot 152,8149 =$	$-76,40745$
		$-364,95635$
		$(6 \cdot) +146,7513$
		<i>direkt: +146,7511</i>
		$\Sigma = +2780,6^e)$
		<i>direkt: $\Sigma = +2780,6$</i>

a)–e) vgl. entsprechende Fußnoten zu Tabelle 10

6 Diskussion der MAPLE-Analysen

Bei der ersten derart durchgeführten Analyse am Beispiel der verschiedenen Modifikationen von TiO₂ [20] stellte sich heraus, daß nicht nur die Gesamtsumme der Einzelbeiträge erstaunliche Übereinstimmung aufwies. Vielmehr fand man auch, daß trotz so grundsätzlich verschiedener Verknüpfungsmotive der [TiO_{6/3}]-Oktaeder bereits bez. der Einzelbeiträge nur relativ kleine Abweichungen bei den verschiedenen Strukturen auftraten.

Hier nun, wo die strukturcharakteristischen Baueinheiten [PtF₆]²⁻ nicht miteinander verknüpft sind, sondern nur über Kationen (Cs⁺) zum Verbund zusammengehalten werden, überrascht daher nicht, daß die Einzelbeiträge eher noch kleinere Differenzen untereinander aufweisen. Vermutlich liegt hierin die Ursache dafür begründet, daß z. B. bei Sulfaten der Alkalimetalle und auch bei den analogen Nitraten mehrere Modifikationen beobachtet

werden. Das würde verstehen lassen, warum es so schwierig ist, wohlgeordnete Einkristalle von Fluoriden des Typs A₃[MF₆] mit A = K, Rb oder Cs zu züchten. Die Zahl der kristallographisch eindeutig charakterisierten Fluoride dieses Typs ist ja nahe Null. Bei Kryolith-Verwandten mit ‚kleinem‘ A (Li oder Na) bzw. bei Elpasolithen, wo wenigstens ein Teil gemäß Cs₂Li[MF₆] oder K₂Na[MF₆] kleiner ist und eine Ordnung leichter eintreten kann, ist das ganz anders. Bei jenen erstgenannten liegen nach diesem Bild vermutlich Mikrobereiche unterschiedlicher Anordnung, wegen energetischer und räumlicher Äquivalenz konkurrenzfähig, ungeordnet nebeneinander vor.

7 Betrachtung der Molvolumina

Die Molvolumina der trigonalen und der kubischen Form von Cs₂[PtF₆] weichen mit knapp 11 cm³/mol deutlich voneinander ab. Ähnliche Differenzen treten auch bei an-

Tabelle 13 Gegenüberstellung der Molvolumina (cm^3/mol) polymorpher Fluoride A_2MF_6

	Cs_2PtF_6 [1, 8]	K_2MnF_6 [21]	K_2TiF_6 [22]
kubisch, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	111,8	85,5	86,7
trigonal, $\text{P}\bar{3}\text{m}1$	101,1	79,1	79,3
c/a (trigonal)	0,8062	0,8144	0,8147
ΔV_{Mol}	-10,7	-6,4	-7,4
	-9,6%	-7,5%	-8,5%
ΣV_{Mol} (binär)	104,0 [14]	82,3 [24]	88,2 [23]

deren Hexafluorometallaten $\text{A}_2[\text{MF}_6]$, hier zum Vergleich $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ [21] und $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ [22], auf. Das Molvolumen der kubischen Form ist in allen Fällen größer als das der trigonalen.

Basierend auf Betrachtungen von *Henkel* und *Hoppe* [7] wurde im Falle der Platinatate eine Abweichung der Molvolumina von rund $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ erwartet.

Die Summe der Molvolumina der binären Komponenten liegt bei den Pt- und Mn-Fluoriden zwischen den Werten der trigonalen und der kubischen Form.

Die kürzlich aufgeklärte Kristallstruktur von TiF_4 [23] zeigt noch einmal, daß bei Analogieschlüssen dieser Art allgemein Vorsicht geboten ist. Die strukturellen Besonderheiten binärer Fluoride, im Falle von TiF_4 eine unerwartete Kolumnarstruktur, deren ‚Baugruppen‘ nur durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden, bedingen u.U. nicht vorhersehbare Abweichungen — hier ein Molvolumen von $42,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($\alpha\text{-MnF}_4$: $36,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [24]; PtF_4 : $38,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [14]).

So liegt der hier betrachtete Vergleichswert noch $1,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ über dem Wert der kubischen Form von $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$.

8 Schlußbemerkung

So endet die Suche nach dem lange vermuteten $\beta\text{-Cs}_2[\text{PtF}_6]$ mit einer Überraschung.

Geht es um hypothetische, also noch nicht beobachtete ‚Modifikationen‘ bekannter oder noch nicht erhaltener Stoffe, steht erneut die immer noch unbeantwortbare Frage vor uns: Wie wird, wie sollte deren Aufbau beschaffen sein?

Auch hier sei noch einmal betont, daß sich so möglicherweise durch die MAPLE-Analyse ein Weg abzeichnet zu verstehen, warum die Züchtung wohlgeordneter Einkristalle bei Fluoriden vom Typ $\text{A}_3[\text{MF}_6]$ so wenig Erfolge brachte. Gleiches könnte auch für Oxide des Typs $\text{K}_3[\text{MO}_4]$ gelten. Offensichtlich kehrt sich das dann bei noch kationenreicheren Oxiden wie $\text{Na}_6[\text{CoO}_6]$, $\text{K}_5[\text{TlO}_4]$ und bereits bei manchen Oxiden $\text{A}_4[\text{MO}_4]$ um.

Wir danken den Herren *Dr. W. Herrendorf* und *G. Koch* für die Datensammlung am IPDS sowie für die mittels HABITUS

durchgeführte numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes. Ferner gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] *M. Bork*, Teil der Dissertation *M. Bork*, Univ. Gießen 1996
- [2] *R. Hoppe*, *F. Slawitschek*, Diplomarbeit *F. Slawitschek*, Gießen 1974
- [3] *R. Hoppe*, *K. Feldner*, Diplomarbeit *K. Feldner*, Univ. Gießen 1975
- [4] *R. Hoppe*, in: *The Rare Earths in Modern Science and Technology* (Edited by McCarthy, Silber, and Rhyne) Plenum Publishing Corporation, New York 1982, pp. 315
- [5] *Z. Hu*, *G. Kaindl*, *D. Vandr *, *R. Hoppe*, *G. Wortmann*, *J. Alloys Compounds* **205** (1994) 263
- [6] *M. Bork*, *R. Hoppe*, *Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 297
- [7] *H. Henkel*, *R. Hoppe*, *Z. anorg. allg. Chem.* **359** (1968) 160
- [8] *L. Gro e*, *R. Hoppe*, *Naturwissenschaften* **69** (1982) 447
- [9] *P. Bukovec*, *R. Hoppe*, *J. Fluorine Chem.* **23** (1983) 579
- [10] *P. Bukovec*, *R. Hoppe*, *J. Fluorine Chem.* **38** (1988) 107
- [11] *G. M. Sheldrick*, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen 1976
- [12] *G. M. Sheldrick*, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen 1986
- [13] *W. Herrendorf*, *HABITUS*, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Dissertation *W. Herrendorf*, Karlsruhe 1993
- [14] *B. G. M ller*, *M. Serafin*, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 625
- [15] *R. Hoppe*, *Z. anorg. allg. Chem.* **283** (1956) 196
- [16] *R. Hoppe*, *Angew. Chem.* **76** (1966) 52
- [17] *R. Hoppe*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 95
- [18] *R. Hoppe*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 25
- [19] *F. Schrötter*, *B. G. M ller*, *Z. anorg. allg. Chem.* **619** (1993) 1431
- [20] *R. Hoppe*, *Z. Naturforsch.* **50a** (1995) 555
- [21] *B. Cox*, *A. G. Sharpe*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1783
- [22] *F. Hanic*, *Chem. Zvesti* **20** (1966) 738
- [23] *H. Bialowons*, *B. G. M ller*, *Z. anorg. allg. Chem.* **621** (1995) 1227
- [24] *B. G. M ller*, *M. Serafin*, *Z. Naturforsch.* **42b** (1987) 1102
- [25] *R. Hoppe*, *Angew. Chem.* **82** (1970) 7
- [26] *R. Hoppe*, *Z. Kristallogr.* **150** (1979) 23
- [27] *S. V. Zemskov et al.*, *Zh. Strukt. Khim.* **21** (1980) 156
- [28] *B. G. M ller*, Vortrag Chemiedozententagung, Dortmund 1983 (B1)

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. R. Hoppe, Dipl.-Chem. M. Bork
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie I
 der Justus-Liebig-Universität
 Heinrich-Buff-Ring 58
 D-35392 Gießen