

- [8] Y. Kajihara, H. Kodama, T. Endo, H. Hashimoto, *Carbohydr. Res.* **1998**, 306, 361–378.
- [9] a) R. U. Lemieux, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 347–374; b) M.-H. Du, U. Spohr, R. U. Lemieux, *Glycoconjugate J.* **1994**, 11, 443–461.
- [10] a) K. Drickamer, *Nature* **1992**, 360, 183–186; b) K. Drickamer, *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 9557–9560.
- [11] L. J. Berliner, M. E. Davies, K. E. Ebner, T. A. Bayer, J. E. Bell, *Mol. Cell. Biochem.* **1984**, 62, 37–42.
- [12] J. A. Grobler, M. Wang, A. C. W. Pike, K. Brew, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 5106–5114.
- [13] S. Natsuka, J. B. Lowe, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1994**, 4, 683–691.
- [14] a) V. V. Avetisov, V. I. Goldanskii, *BioSystems* **1991**, 25, 141–150; b) J. M. Bailey, *FASEB J.* **1998**, 12, 503–507.
- [15] H. Ohrui, Y. Nishida, H. Itoh, H. Hori, H. Meguro, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1726–1731.

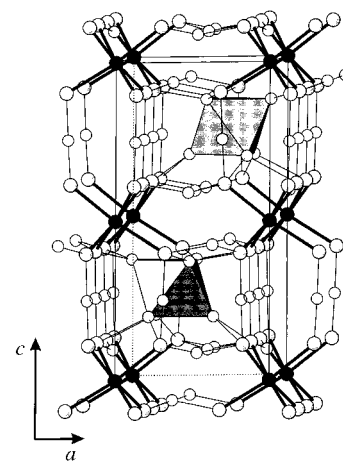


Abbildung 1. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$  mit der Elementarzelle. Kleine schwarze Kreise repräsentieren Pt, graue Kreise In und offene Kreise F. Eingezeichnet sind kurze Pt-In-Abstände innerhalb der  $[\text{PtIn}_6]$ -Oktaeder (fette Linien) und In-F-Abstände ( $< 260$  pm). Graphisch hervorgehoben sind  $[\text{In}(1)\text{F}_6]$ -Oktaeder in der Polyederdarstellung.

## $[\text{PtIn}_6]^{10+}$ -Oktaeder in $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$ : die erste Verbindung einer neuen Klasse von Metallcluster-Fluoriden

Jürgen Köhler\* und Jen-Hui Chang

Fluoride mit niedervalentem In sind weitgehend unbekannt und alle Versuche zur Reduktion von  $\text{InF}_3$  mit  $\text{H}_2$  oder elementarem In, die bis in die dreißiger Jahre zurückreichen,<sup>[1]</sup> scheiterten. Bei unseren eigenen Versuchen,  $\text{InF}_3$  mit In in Pt-Ampullen zu reduzieren, entstanden oftmals zartgelbe Produkte, deren Röntgenpulverdiagramme keiner bislang bekannten Phase zugeordnet werden konnten. Da das hypothetische „ $\text{InF}^+$ “ isoelektronisch zu  $\text{SnO}$  ist und sich das jüngst entdeckte  $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$ <sup>[2]</sup> formal als „ $\text{Ru}_3\text{Sn} \cdot 14\text{SnO}^+$ “ beschreiben lässt, lag es nahe, gezielt nach entsprechenden niedervalenten In-Fluoriden zu suchen. Durch Zugabe von Pt-Pulver zu dem mehrfach untersuchten System  $\text{In-InF}_3$  gelang uns schließlich die Herstellung des neuen Fluorids  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$  in Form reiner Pulverproben und Kristalle (siehe *Experimentelles*), anhand derer die Kristallstruktur aufgeklärt und die Strukturparameter verfeinert werden konnten.<sup>[3,4]</sup>

Das Prinzip der Kristallstruktur von  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$  geht aus Abbildung 1 hervor. Charakteristische Baugruppen sind die erstmals beobachteten  $[\text{PtIn}_6]$ -Oktaeder, welche zusammen mit  $[\text{InF}_6]$ -Oktaedern alternierend längs  $[001]$  gestapelt sind. Pt ist von sechs In-Atomen nahezu oktaedrisch koordiniert, und die Pt-In-Abstände erstrecken sich von 253.0 bis 254.7 pm (Abbildung 2). Sie sind damit deutlich kleiner als bei intermetallischen Phasen mit sechsfach koordiniertem Pt, wie  $\text{LaPtIn}_3$ <sup>[5]</sup> mit  $d_{\text{Pt-In}} = 269$  pm oder  $\text{Sr}_2\text{Pt}_3\text{In}_4$ <sup>[6]</sup> mit  $d_{\text{Pt-In}} = 265$  pm. Die In-In-Abstände innerhalb der  $[\text{PtIn}_6]$ -Cluster

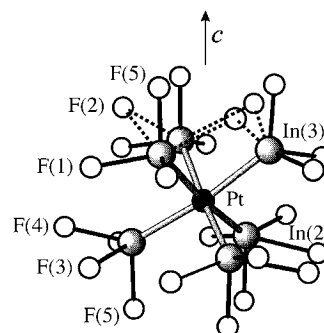


Abbildung 2. Projektion eines  $[\text{PtIn}_6\text{F}_{24}]$ -Clusters mit dreizähliger Symmetrie in  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$  zusammen mit den verwendeten Atomnummerierungen. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Pt-In(2) 254.7(1), Pt-In(3) 253.0(1), In(2)-In(2) 378.0(1), In(2)-In(3) 360.5(1), In(3)-In(3) 344.2(1), In(2)-F(5) 207.9(12), In(2)-F(4) 209.4(2), In(2)-F(3) 237.5(6), In(3)-F(5) 198.0(12), In(3)-F(1) 206.5(3), In(3)-F(2) 254.6(10).

sind mit 344–378 pm nur wenig größer als in elementarem In ( $d_{\text{In-In}} = 325$  ( $4 \times$ ) bis 338 pm ( $8 \times$ )) oder in molekularen In-Clustern wie  $\text{In}_8(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ).<sup>[7]</sup> Zum Vergleich seien noch die  $[\text{In}_2\text{In}(1)_4]^{7+}$ -Tetraeder in  $\text{Na}_{23}\text{In}_5\text{O}_{15}$ <sup>[8]</sup> erwähnt, die kurze In(1)-In(2)-Abstände von 275 pm und relativ lange In(1)-In(1)-Kanten von 445 pm aufweisen.

Die  $[\text{PtIn}_6]$ -Oktaeder sind von insgesamt 24 F-Liganden in Abständen von 198 bis 255 pm umgeben. Ein solcher  $[\text{PtIn}_6\text{F}_{24}]$ -Cluster ist einzigartig, denn man kennt keine Fluoride mit ähnlichen Einheiten. Nur bei den höheren Homologen der Halogene gibt es einige Verbindungen mit diskreten oktaedrischen Clustern, in deren Zentren sich ein Übergangsmetall befindet, z.B.  $\text{Cs}_4\text{Pr}_6\text{OsI}_{13}$ <sup>[9]</sup> und  $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ .<sup>[10]</sup> Die In(2)-Atome sind ausschließlich terminal von vier F-Atomen umgeben, wohingegen die In(3)-Atome terminal von drei F-Atomen, zusätzlich aber noch von zwei weiteren F(2)-Atomen koordiniert sind, die über den In(3)-In(3)-Kanten liegen. Die In(3)-F(2)-Abstände sind mit 255 pm relativ lang und bemerkenswerterweise sind entsprechende  $\mu_2$ -verbrückende F-Liganden bei molekularen Metall-

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Köhler, J.-H. Chang  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1642  
E-mail: JKOEH@simaix.mpi-stuttgart.mpg.de

clustern unbekannt. In Analogie zu den bei stark ionischen Übergangsmetallverbindungen auftretenden  $M_6X_{12}X_6^a$ -Clustern ( $i$  = innere,  $a$  = äußere<sup>[11]</sup>) mit nur 18 umhüllenden Anionen und deutlich kürzeren M-M-Abständen, z. B. niedervalenten Oxoniobaten<sup>[12, 13]</sup> oder Oxomolybdaten,<sup>[14]</sup> können die F(2)-Atome als innere F-Liganden (F<sup>i</sup>) bezeichnet werden. In  $Nb_6F_{15}$ <sup>[15]</sup> oder  $Na_2Nb_7F_{21-y}Cl_y$  ( $y \approx 8$ ),<sup>[16]</sup> den bislang einzigen bekannten Fluoriden mit Metallclustern ( $Nb_6F_{12}F_6^a$ ), sind die Nb-F<sup>i</sup>-Abstände allerdings deutlich kürzer als die Nb-F<sup>a</sup>-Abstände. Die unterschiedliche Koordination von In(3) und In(2) durch F-Liganden in  $PtIn_7F_{13}$  spiegelt sich im unterschiedlichen Abstand der [In(1)F<sub>6</sub>]-Oktaeder zu den drei In(3)- und den drei In(2)-Atomen der [PtIn<sub>6</sub>]-Oktaeder wider (siehe Abbildung 1), wodurch sich auch das Vorliegen der azentrischen Raumgruppe ( $P6_3mc$  anstatt  $P6_3/mmc$ ) ergibt.<sup>[3]</sup>

Die In-F-Abstände innerhalb der [In(1)F<sub>6</sub>]-Oktaeder liegen mit 207–217 pm in einem Bereich, wie sie in komplexen Fluorindaten(III), z. B.  $K_2NaInF_6$ ,<sup>[17]</sup> gefunden werden, und die Annahme der Oxidationsstufe +3 für die In(1)-Zentren liegt nahe. Zur weiteren Analyse der Bindungsverhältnisse in  $PtIn_7F_{13}$  wurden Bindungsordnungssummen gemäß  $\Sigma s_i = \Sigma \exp[(r_0 - r_i)/B]$  ( $B = 37$  pm) mit  $r_0 = 180$  pm für In-F-Abstände berechnet.<sup>[18]</sup> Erwartungsgemäß erhält man  $\Sigma s_i \approx 1$  für die einzelnen F-Atome und  $\Sigma s_i = 2.55$  für die oktaedrisch von F-Liganden umgebenen In(1)-Zentren. Für In(2) und In(3) erhält man deutliche kleinere Werte von  $\Sigma s_i \approx 1.35$  bzw.  $\Sigma s_i \approx 1.85$ , und somit sollte die Oxidationsstufe zwischen +1 und +2 liegen. In einem vereinfachten Bild für den ionischen Grenzfall ergibt sich  $[PtIn_6]^{10+}(F^-)_7[In^{3+}F_6]^{3-}$ , und es liegt somit ein gemischtvalentes Pt-In-Fluoridfluorindat(III) vor.

Es gibt zwei Möglichkeiten für die Ladungsverteilung innerhalb der  $[PtIn_6]^{10+}$ -Oktaeder mit ganzzahligen Oxidationsstufen für die In(2)-, In(3)- und Pt-Atome, die gemäß der Ligandenfeldtheorie im Einklang mit einer oktaedrischen Umgebung der Pt sind [Gl. (1)].



Unter der Annahme, dass In<sup>+</sup> ein Zwei-Elektronen- bzw. In<sup>2+</sup> ein Ein-Elektronen-σ-Donor ist, erreicht Pt in allen beiden Fällen eine stabile 18-Elektronenkonfiguration. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass  $PtIn_7F_{13}$  diamagnetisch (siehe Experimentelles) und somit als Valenzverbindung mit ausschließlich gepaarten Elektronen aufzufassen ist.

Bandstrukturrechnungen auf der Basis der Extended-Hückel-Methode<sup>[19, 20]</sup> weisen  $PtIn_7F_{13}$  als Isolator aus und zeigen, dass unterhalb des Fermi-Niveaus sowohl Pt-In- als auch In-In-Wechselwirkungen dominieren (Abbildung 3). Wie das COOP-Diagramm (Abbildung 3c; COOP = Kristall-orbital-Überlappungspopulationsanalyse) verdeutlicht, haben diese Wechselwirkungen bindenden Charakter, sind aber erwartungsgemäß antibindend bezüglich der In-F-Wechselwirkungen. Das interstitielle Pt-Atom liefert sowohl Elektronen als auch Orbitale zu starken Bindungen mit den s-Orbitalen der umgebenden In-Atome. Im Unterschied zu „klassischen“ Komplexen wie  $[PtCl_6]^{2-}$ , ist das höchste besetzte Orbital (HOMO) des  $[PtIn_6]^{10+}$ -Clusters nicht der  $t_{2g}$ -Zustand, sondern, wegen der energetisch hochliegenden

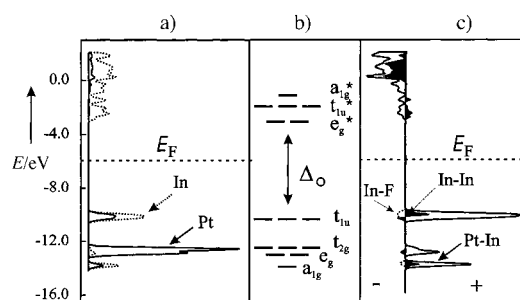


Abbildung 3. a) Projizierte Zustandsdichten (DOS) für In und Pt, b) MO-Schema für die metallzentrierten Orbitale und c) Überlappungspopulation (COOP-Kurve) für die höchst besetzten Bänder in  $PtIn_7F_{13}$ .

In-4s-Orbitale, der  $t_{1u}$ -Zustand. Die berechnete Bandlücke  $\Delta_o$  wird durch die Energiedifferenz zwischen diesem Zustand und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO)  $e_g^*$  bestimmt. Extended-Hückel-Rechnungen liefern in der Regel zu große Bandlücken und daher ist es nicht ungewöhnlich, dass der berechnete Wert der Bandlücke  $\Delta_o$  in  $PtIn_7F_{13}$  leicht über dem UV-absorptionsspektroskopisch bestimmten Wert von 3 eV liegt, welcher der zartgelben Farbe von Kristallen von  $PtIn_7F_{13}$  entspricht.

Zur Diskussion der Frage, welche Oxidationsstufen man den Atomen innerhalb der  $[PtIn_6]^{10+}$ -Oktaeder zuweisen kann, bietet sich der Vergleich der Bindungsverhältnisse der [PtIn<sub>6</sub>]-Oktaeder in  $PtIn_7F_{13}$  mit den [RuSn<sub>6</sub>]-Oktaedern in  $Ru_3Sn_{15}O_{14}$  an, die über gemeinsame Ecken zu Dreierketten verknüpft sind (Abbildung 4). In diesem Oxid erschien es

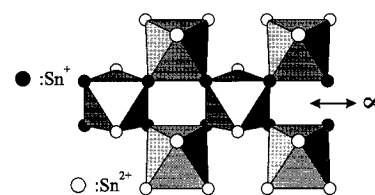


Abbildung 4. Projektion eines Strangs eckenverknüpfter [RuSn<sub>6</sub>]-Oktaeder in  $Ru_3Sn_{15}O_{14}$ .

sinnvoll, den vier verknüpfenden Sn-Atomen die Oxidationsstufen +1 und den peripheren Sn-Atomen die Oxidationsstufen +2 zuzuordnen, da sich dann jeweils 18 Valenzelektronen für die einzelnen Ru-Zentren ergeben und sich daraus auch die Kondensation der [RuSn<sub>6</sub>]-Oktaeder erklärt.<sup>[2]</sup> Da in den diskreten [PtIn<sub>6</sub>]-Oktaedern nur periphere In-Atome vorliegen, wäre diesen dementsprechend die Oxidationsstufe +1 und dem Pt-Atom die Oxidationsstufe +4 zuzuordnen. Dann würde man allerdings bei der Herstellung von  $PtIn_7F_{13}$  metallisches Pt mit  $InF_3$  oxidieren, was wenig sinnvoll erscheint. Wie aus Bandstrukturrechnungen hervorgeht, lässt sich aber  $Ru_3Sn_{15}O_{14}$  nicht direkt mit  $PtIn_7F_{13}$  vergleichen, da innerhalb der [PtIn<sub>6</sub>]-Oktaeder signifikante In-In-Bindungen vorliegen, während in  $Ru_3Sn_{15}O_{14}$  keine Sn-Sn-Bindungen festzustellen sind.

Den Pt-Atomen in den  $[PtIn_6]^{10+}$ -Oktaedern die Oxidationsstufe –2 zuzuordnen, erscheint nur auf den ersten Blick gewagt. Zum einen ist Pt elektronegativer als In und zum anderen ist die Elektronenaffinität von Pt mit 205 kJ mol<sup>-1</sup>

immerhin größer als diejenige von S mit  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[21]</sup> Zwar dürfte die zweite Elektronenaffinität von Pt positiv sein, doch das gilt bekanntermaßen auch für O. Ein  $\text{Pt}^{2-}$ -Ion, welches isoelektronisch mit dem wohl bekannten  $\text{Au}^-$ -Ion in  $\text{Cs}_3\text{AuO}$  ist,<sup>[22]</sup> erscheint daher nicht so ungewöhnlich.<sup>[23]</sup> Auch Bandstrukturrechnungen ergeben Hinweise auf ein negativ geladenes Pt-Zentrum, wie es auch für Pt in  $\text{CaPtIn}_2$  nachgewiesen werden konnte.<sup>[24]</sup> Eine Alternative wäre auch, für Pt in  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$  die Oxidationsstufe 0 anzunehmen und die restlichen Valenzelektronen auf In(2) und In(3) zu verteilen. Untersuchungen zur Valenz des Pt-Zentrums sind daher notwendig, können jedoch nicht so einfach erhalten werden, da die  $^{196}\text{Pt}$ -Mößbauer-Spektroskopie leider keine Routine-methode ist und XANES-Messungen relativ aufwändig sind.

Mittlerweile gelang uns die Herstellung weiterer Fluoride und Oxide mit Hauptgruppenelementclustern, die interstitielle Übergangsmetallatome aufweisen, insbesondere auch solche mit  $[\text{IrIn}_6]^{9+}$ -Oktaedern, bei denen die Frage der Oxidationsstufen auf der Basis von Untersuchungen mittels Mößbauer-Spektroskopie eher zu beantworten sein wird.

### Experimentelles

Sorgfältig getrocknetes  $\text{InF}_3$  (p.a., Merck) wurde mit Pt-Pulver (p.a., Merck) und In (Alfa, 99.99%, 325 mesh) im Verhältnis 13:3:8 zunächst leicht vermischt und dann in einem Achatmörser unter Ar zu einem graufarbenen Pulver verrieben. Dieses wurde anschließend zu einer Pille gepresst, in eine Pt-Ampulle eingeschmolzen und 14 d bei  $750^\circ\text{C}$  getempert. Danach wurde innerhalb von 1 d auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gebildeten transparenten, zartgelben Kristalle von  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$  sind plättchenförmig mit trigonalem Habitus. Sie sind an Luft stabil, lösen sich aber in verdünnter HCl auf. Die ICP-Elementaranalyse<sup>[25]</sup> (ICP = induktiv gekoppeltes Plasma) einer Pulverprobe von  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$  ergab 4.5 Mol-% Pt und 30.9 Mol-% In. Dies entspricht etwa den berechneten Werten von 4.8 Mol-% Pt und 33.3 Mol-% In.

Die magnetische Suszeptibilität einer Probe von  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$  wurde an einem Superconducting-Quantum-Interference-Device (SQUID)-V.T.S.-Suszeptometer (Fa. S.H. Corp., San Diego (USA), bzw. Fa. Quantum Design (MPMS-Magnetic Property Measurement System)) bei konstantem Magnetfeld in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Der diamagnetische Anteil von  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$  wurde zu  $3.6 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  ermittelt und stimmt mit dem aus atomaren Inkrementen ( $\text{F}^-: 1.1 \times 10^{-5}$ ,  $\text{In}^{3+}: 1.9 \times 10^{-5}$ ,  $\text{Pt}^{2+}: 2.0 \times 10^{-5} \text{ emu mol}^{-1}$ ) berechneten Wert ungefähr überein.<sup>[26]</sup>

Eingegangen am 7. Februar 2000 [Z14659]

- [1] O. Hannebohn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, 269, 2.
- [2] W. Reichelt, T. Söhnle, O. Rademacher, H. Oppermann, A. Simon, J. Köhler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2113.
- [3] Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$ :  $M = 1245.8 \text{ g mol}^{-1}$ , hellgelbe Plättchen,  $0.05 \times 0.05 \times 0.01 \text{ mm}$ , hexagonal; Raumgruppe  $P6_3mc$  (Nr. 186);  $a = 734.2(1)$ ,  $c = 1384.4(2) \text{ pm}$ ,  $Z = 2$ ,  $\text{Ag}_{\text{K}_\alpha}$  ( $\lambda = 56.086 \text{ pm}$ ), Graphitmonochromator, CAD4-Diffraktometer,  $T = 293 \text{ K}$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELX86), Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit  $F_o^2$ -Werten, vollständige Matrix (SHELX93), 3132 Reflexe, 943 symmetrieunabhängig, 47 Parameter,  $R = 0.025$  (896 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma F_o$ ),  $wR2 = 0.057$ ,  $\text{GOF} = 1.27$ , max./min. Restelektronendichte  $+1.2/-1.3 \text{ e } 10^6 \text{ pm}^{-3}$ . Programm: SHELX-93. Das Vorliegen der azentrischen Raumgruppe folgt aus der Verfeinerung und es liegt ein Inversionszwilling mit einem Zwillingfaktor von 0.45(2) vor.<sup>[4]</sup> Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter (in eckigen Klammern): Pt: 0, 0, 0 [0.0080(1)]; In(1): 1/3, 2/3, 0.2770(1) [0.0188(3)]; In(2): 0.1706(1), 0.3411(1), 0.9036(1) [0.0254(2)]; In(3):

- 0.3096(1), 0.1548(1), 0.1149(8) [0.0277(2)]; F(1): 0.5367(9), 0.4633(9), 0.0887(8) [0.043(2)]; F(2): 0.1947(12), 0.8053(12), 0.1987(12) [0.091(5)]; F(3): 0.4669(7), 0.5331(7), 0.3744(6) [0.030(2)]; F(4): 1/3, 2/3, 0.9263(8) [0.015(2)]; F(5): 0.3595(28), 0.2151(29), 0.2548(8) [0.077(7)]. Die Position von F(5) ist nur zur Hälfte besetzt. Verfeinerungen in einer niedriger symmetrischen Raumgruppe führten zu keinem verbesserten Ergebnis. 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-411130 angefordert werden.
- [4] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, 41, 500.
- [5] Y. V. Galadzhun, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 625, 481.
- [6] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 625, 994.
- [7] B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 383.
- [8] H. J. Deiseroth, H. Kerber, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 541.
- [9] M. Lulei, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4084.
- [10] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 521.
- [11] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
- [12] J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1437.
- [13] G. Svensson, J. Köhler, A. Simon in *Metal Clusters in Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 1509.
- [14] R. E. McCarley, K.-H. Lii, P. A. Edwards, L. F. Brough, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 17.
- [15] H. Schäfer, H. G. von Schnering, K. J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* **1965**, 9, 95.
- [16] S. Cordier, A. Simon, *Solid State Sci.* **1999**, 1, 209.
- [17] S. Schneider, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 376, 268.
- [18] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244.
- [19] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397; J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3686; R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7240; M. H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093; R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 30, 391.
- [20] J. Köhler, P. Wunsch, PC-Version des Programms EHMACC (Extended-Hückel-Program, geschrieben von M. H. Whangbo, R. Hoffmann, modifiziert von M. Evain, J. Mitchell, Stuttgart, **1991**). Bei den EH-Rechnungen benutzte Parameter: Orbitalenergien  $H_{ij}$  [eV] (Koeffizienten  $\zeta_1$ ): F: 2s – 40.185 (2.425), 2p – 18.5 (2.425); In: 5s – 12.6 (1.903), 5p – 6.19 (1.677), Pt: 6s – 9.08 (2.554), 6p – 5.47 (2.554), 5d – 12.59 (6.013). Doppel- $\zeta$ -Funktionen wurden für Pt verwendet: 0.6334, 2.696, 0.5513.
- [21] <http://www.webelements.com>
- [22] C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1049; C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 201.
- [23] Dies regt zur Suche nach Verbindungen an, in denen man dem Pt-Zentrum eindeutig die Oxidationsstufe – 2 zuordnen kann, z. B. nach dem bislang hypothetischen „ $\text{Cs}_3\text{PtF}^-$ “ oder „ $\text{CsBa}_2\text{PtN}^{4-}$ “.
- [24] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, G. A. Landrum, R. Dronskowski, B. Künnen, G. Kotzbya, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 789.
- [25] O. Buresch, H. G. von Schnering, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, 319, 418.
- [26] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2. Aufl., Interscience, New York, **1956**.