

Caesiumplatinidhydrid

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201606682
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201606682Caesiumplatinidhydrid, $4\text{Cs}_2\text{Pt}\cdot\text{CsH}$: ein intermetallisches Doppelsalz mit Metall-Anionen

Volodymyr Smetana und Anja-Verena Mudring*

Abstract: $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ ist ein neuer Vertreter einer kleinen Gruppe von ionischen Verbindungen, die Metall-Anionen enthalten. Die komplexe Kristallstruktur besteht aus Cs^+ -Kationen sowie Pt^{2-} - und H^- -Anionen. Die Bandlücke der roten, transparenten Verbindung liegt im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Quantenchemische Rechnungen belegen den ionischen Charakter von $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$. Dieses Caesium-platinid-hydrid kann als Doppelsalz der „Legierung“ Caesium-Platin oder besser des Caesiumplatinids Cs_2Pt mit dem Salz Caesiumhydrid, CsH , gemäß $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H} \equiv 4\text{Cs}_2\text{Pt}\cdot\text{CsH}$ aufgefasst werden.

Gold und Platin sind die besonders herausragenden Vertreter einer Gruppe von Metallen, deren absolute Elektronegativitäten^[1] und erste Elektronenaffinitäten^[2] jenen von Chalkogenen und Halogenen sehr ähnlich sind, z. B. Schwefel, Selen, Iod oder Astat. Dies legt nahe, dass sie auch in der Lage sind, mit besonders elektropositiven Bindungspartnern negativ geladene Ionen zu bilden, wie dies für CsAu beobachtet wurde,^[3] das isotyp mit CsBr und CsI kristallisiert.^[4] Halogen- und Goldverbindungen zeigen nicht nur kristallchemische Analogien, sondern auch ähnliches chemisches Verhalten: So zeigt Gold gleich den Halogenen die Tendenz zur Disproportionierung in die Oxidationsstufen +I und –I in basischem Medium.^[5] Eingehende theoretische Untersuchungen belegen die Bedeutung relativistischer Effekte für die Chemie der Elemente der sechsten Periode. Sie machen experimentelle Beobachtungen wie das Auftreten ungewöhnlicher Oxidationsstufen für Gold und Platin, ungewöhnlich hohe elektrochemische Potentiale sowie die Farbe von Gold und den niedrigen Schmelzpunkt von Quecksilber verständlich.^[6] Die relativistische Orbitalkontraktion, ein Teil des relativistischen Effekts, beeinflusst insbesondere jene Zustände (die s-Orbitale), die direkt mit dem Kern wechselwirken. Dieser Effekt macht sich insbesondere bei Elementen mit hohen Ordnungszahlen bemerkbar, herausragend bei Platin und Gold. Die Kombination von elektronischer Scha-

lenstruktur ($5d^9 6s^m$ -Valenzschale) und relativistischem Effekt führt zu sehr ungewöhnlichem chemischem Verhalten.

Für beide Metalle, Gold und Platin, wurde über salzartige Verbindungen in Kombination mit besonders elektropositiven Metallen wie Caesium berichtet, beispielsweise über CsAu ^[3] und Cs_2Pt .^[7] Diese Verbindungen können als relativistische Analoga zu Metallhalogeniden oder -chalkogeniden aufgefasst werden.^[8] CsI und CsAu kristallisieren nicht nur isotyp im CsCl -Strukturtyp, vielmehr lösen sich beide, CsAu wie CsI , in flüssigem Ammoniak. Dieses Verhalten hat auch zu der Entdeckung des Solvats $\text{CsAu}\cdot\text{NH}_3$ geführt.^[9] Es wurde zudem über die Bildung des ternären Oxids Cs_3AuO ^[5a] berichtet, das als Doppelsalz gemäß $\text{Cs}_3\text{AuO} \equiv \text{CsAu}\cdot\text{Cs}_2\text{O}$ aufgefasst werden kann. Die analogen, isotypen ternären Oxidhalogenide Cs_3XO ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) sind ebenfalls bekannt.^[5] Analoge ionische ternäre Verbindungen mit Platinid wurden bislang allerdings nicht gefunden. Es ist zu erwarten, dass Verbindungen mit einem Pt^{2-} -Anion schwieriger herstellbar sind; Gründe hierfür sind die niedrigere Elektronegativität, die niedrigere erste Elektronenaffinität sowie die Strafe, die man angesichts der zweiten Elektronenaffinität zahlen muss, um ein Pt^{2-} -Anion zu erhalten. Dies wird auch darin deutlich, dass nur in Kombination mit Caesium über ein ionisches, transparentes Cs_2Pt berichtet wurde. Die beiden Bariumplatinide BaPt und Ba_2Pt ^[8b,c] zeigen metallische Leitfähigkeit und nur partielle Ladungstrennung, da Barium weniger elektropositiv als Caesium ist. Das Ziel unserer Untersuchungen ist die Herstellung von Verbindungen, in denen Cs_2Pt ähnliche Doppelsalze wie CsAu (z. B. $\text{Cs}_3\text{AuO} \equiv \text{CsAu}\cdot\text{Cs}_2\text{O}$) bildet.

Wir berichten hier über Synthese und Charakterisierung von $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$, dem ersten Doppelsalz, das Pt^{2-} -Anionen enthält. Die Reaktion von Platin und Caesiumhydrid mit einem Überschuss an Caesium führte zu kirschroten, transparenten Kristallen von $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ (Abbildung 1). $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ ist damit die erste ternäre Verbindung, in der Platin in der Oxidationsstufe –II mit einem Maximum an Ladungstrennung auftritt. Ternäre Alkalimetall-Platin-Hydride wie Na_2PtH_4 , K_2PtH_4 , Cs_2PtD_4 , Cs_3PtD_5 , Li_2PtH_6 , Na_2PtH_6 und Cs_2PtD_6 ^[10] sind zwar

[*] Dr. V. Smetana, Prof. Dr. A.-V. Mudring
Ames Laboratory
US Department of Energy, and Critical Materials Institute
Ames, Iowa 50011-3020 (USA)
E-Mail: mudring@iastate.edu
Prof. Dr. A.-V. Mudring
Department of Materials Sciences and Engineering
Iowa State University
Ames, Iowa 50011-3111 (USA)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606682> zu finden.

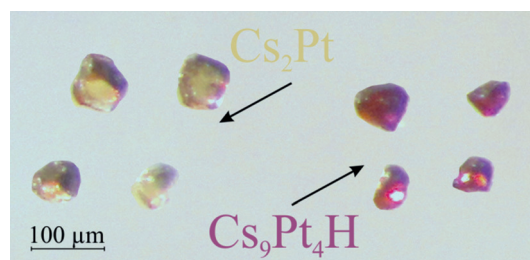


Abbildung 1. Kristalle von Cs_2Pt und $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$.

bekannt, müssen aber als Koordinationsverbindungen von Pt^{2+} oder Pt^{4+} mit H^- als Liganden aufgefasst werden. Im Unterschied hierzu wird $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ am besten ionisch gemäß $(\text{Cs}^+)_9(\text{Pt}^{2-})_4(\text{H}^-)$ beschrieben, in Übereinstimmung mit seiner roten, transparenten Erscheinung. Das Vorliegen von Hydrid-Ionen, H^- , zeigt sich klar im ^1H -NMR-Spektrum. (Hintergrundinformationen, Abbildung S2). Die ionische Formulierung wird auch durch Berechnungen der elektronischen Struktur belegt (siehe unten). Bei der Synthese wurden außer kirschroten Kristallen von $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ auch gelbliche Kristalle erhalten. Die Einkristall-Strukturanalyse zeigt, dass es sich hierbei um Cs_2Pt (*hP*6, Ni_2In -Typ) handelt, das früher als dunkelrote Verbindung beschrieben wurde.^[7] Der hier beobachtete bathochrome Effekt mag in einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung begründet sein. So zeigt CsAu in Abhängigkeit von der genauen Zusammensetzung Farben von Hellgelb über Orange bis Dunkelbraun: Nur stöchiometrisches CsAu ist hellgelb! Es war nicht möglich, $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ durch Interdiffusion von Cs_2Pt und CsH in Analogie zur Synthese von Cs_3AuO ausgehend von CsAu und Cs_2O herzustellen, was mit der geringen thermischen Stabilität von CsH zusammenhängt.

Das neue Caesium-platinid-hydrid $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ kristallisiert tetragonal in einem eigenen Strukturtyp (*I*4/m, $a = 14.071(1)$, $c = 18.494(2)$ Å, $V = 3661.4(8)$ Å³, $Z = 6$, Tabellen S1 und S2)^[19] mit sieben kristallographisch unterschiedlichen Caesium-, zwei Platin- und zwei Wasserstoff-Lagen. Eine direkte Strukturverwandtschaft mit dem hexagonalen Cs_2Pt liegt nicht vor. Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ ist vielmehr durch 1D-Ketten von eckenverknüpften $\{\text{Cs}_6\text{H}\}$ -Oktaedern gekennzeichnet, die relativ zur c -Achse um jeweils etwa 40° gegeneinander verdreht sind und eine **AAB**-Sequenz von jeweils zwei verzerrten (**A**, gestaucht) und einer regulären oktaedrischen Einheit (**B**) aufweisen (Abbildung 2). Die Struktur kann auch (formal) als unendliche Kette $^1_\infty[\text{CsH}]_n$, die von einem intermetallischen Teilgitter der Zusammensetzung $[\text{Cs}_2\text{Pt}]_{4n}$ umgeben ist, beschrieben werden. Obwohl die Cs-H-Abstände innerhalb der Kette ein wenig kleiner sind (1–7%), beschreibt eine solche Sichtweise lediglich die Packung der Atome, nicht aber die chemische Bindung. Die Anordnung der Cs- und H-Atome entlang der c -Achse ist nicht gleichmäßig, was durch die wechselseitige Orientierung der $\{\text{HCs}_6\}$ -Oktaeder und die Notwendigkeit zur Einbindung der benachbarten Pt-Atome erklärt werden kann. Im Fall der **A**-Paare beobachtet man eine unterschiedlich große Verzerrung für beide Hälften der Oktaeder einschließlich geringer Abweichungen in jenen Teilen, die Ecken mit einem **B**-Oktaeder bilden (Abbildung 2b). Das höchste Maß an Kontraktion innerhalb der $\{\text{HCs}_6\}$ -Oktaeder tritt im inneren Teil um die Cs(9)-Lage auf. Mit 4.012 Å sind die Cs-Cs-Abstände deutlich kleiner als in jedem anderen Teil der Struktur, und das zentrale Cs(9) ist deutlich polarisiert mit einem flachen Auslenkungs-Ellipsoid. Es scheint bedeutsam, dass die Cs-Cs-Abstände in den $\{\text{HCs}_6\}$ -Oktaedern größer sind als in Cs_6O , aber vergleichbar den Abständen in CsAu und Cs_2Pt und deutlich kleiner als in Cs-Metall oder in unpolaren intermetallischen Verbindungen mit Caesium (Tabelle S3).^[3b,5a,7,11] Cs(9) ist oktaedrisch von zwei Wasserstoff- und vier Platin-Atomen koordiniert. Alle Oktaederflächen

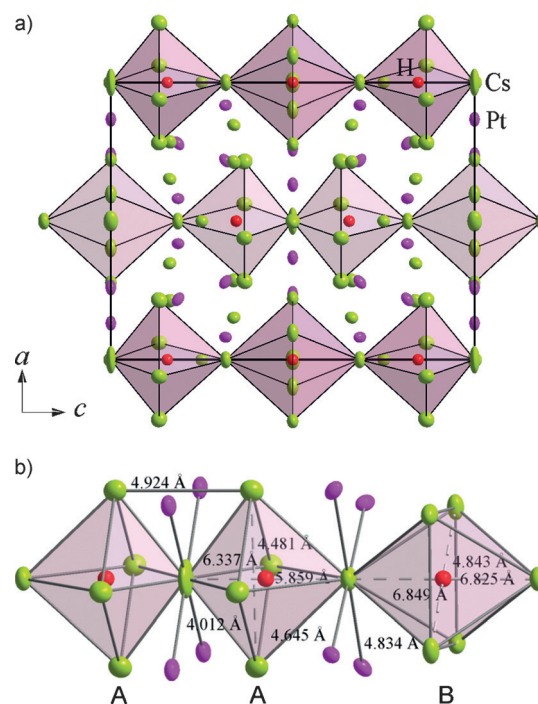


Abbildung 2. a) Kristallstruktur von $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$; b) lokale Umgebung und interatomare Abstände in der $(\text{Cs}_6\text{H})_n$ -Kette.

sind von Caesium-Atomen überdacht, sodass das zentrale Oktaeder in einem Cs_8 -Würfel eingebettet ist, dem inversen Archimedischen Polyeder. In solch einer atomaren Packung sind alle Cs-Cs-Kontakte von zwei Pt- und einem H-Atom umgeben, was die (effektive) positive Ladung der Caesium-Atome erhöht und zu einer Kontraktion der interatomaren Abstände führt. Ein etwas anderes Bild zeigt sich für Cs(3) mit derselben Zahl und Art an Nachbarn, aber mit deutlich größeren Abständen. Zwar ist das Koordinationspolyeder um Cs(3) ebenfalls ein $\{\text{Pt}_4\text{H}_2\}$ -Oktaeder, es ist aber von einem tetragonalen Antiprisma Cs_8 umgeben. Die Cs-Cs-Bindungen sind weniger polarisiert, denn sie haben nur ein Pt- und ein H-Atom in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft (Abbildungen 2b und S1). Cs(3) und Cs(9) zeigen leicht verzerrte, oktaedrische Pt_4H_2 -Koordinationspolyeder, Cs(4) ist von einem gestauchten Pt_4 -Tetraeder umgeben, Cs(5) von einem deutlichen regelmäßigeren Pt_4 -Tetraeder, Cs(6) von einem gestauchten Pt_3H -Tetraeder, Cs(7) von einer tetragonalen Pyramide Pt_4H und Cs(8) linear von zwei H^- -Ionen. Die Koordinationspolyeder um Pt(1) und Pt(2) entsprechen in leicht unterschiedlicher Weise deutlich verzerrten quadratischen Antiprismen von Cs-Atomen.

$\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ kann als direktes Bindungsanalogon des Aurid-oxids Cs_3AuO ($(\text{Cs}^+)_3(\text{Au}^-)(\text{O}^{2-})$) aufgefasst werden.^[5a] $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ zeigt salzartigen Charakter mit Platin in der Oxidationsstufe –II wie in Cs_2Pt und mit Hydridionen wie in CsH . Es ist sinnvoll, $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ mit $\text{Ba}_9\text{In}_4\text{H}$ ^[12] zu vergleichen, das ähnlich wie $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ kristallisiert, zu diesem aber nicht isotyp ist. Trotz der analogen Formel zeichnet sich $\text{Ba}_9\text{In}_4\text{H}$ durch einen Überschuss an Elektronen aus, der für seinen metallischen Charakter verantwortlich ist. Die hohe Zustandsdichte und eine tiefe, wenn auch enge Pseudo-Bandlücke bestätigen diese Annahme. $\text{Ba}_9\text{In}_4\text{H}$ zeigt dieselben Struktur motive wie

$\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ und kristallisiert sogar in derselben Raumgruppe, aber mit einer viel kleineren Elementarzelle, ca. 1/3 in Bezug auf $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$, verursacht durch die um den Faktor 3 kürzere c -Achse. Dies hängt damit zusammen, dass alle $\{\text{HBa}_6\}$ -Oktaeder dieselbe Orientierung haben. Wegen verschiedener Orientierungen der $\{\text{Ba}_6\text{H}\}$ - und $\{\text{HCs}_6\}$ -Oktaeder haben alle Indium-Atome die Koordinationszahl zehn, während die äquivalenten Platin-Atome in $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ alle von acht nächsten Nachbarn koordiniert sind. Am sinnvollsten erklären sich diese Strukturunterschiede durch Unterschiede in der chemischen Bindung, die durch relativistische Effekte beeinflusst wird, was zu unterschiedlichen Ladungsverteilungen in den Strukturen führt. In $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ haben fünf von acht Caesium-Atomen in der Koordinationssphäre von Pt2 enge Kontakte zu H^- und sind stark polarisiert. Andererseits, trotz der größeren Abstände, lösen die negativ geladenen Pt^{2-} -Ionen abstoßende Wechselwirkungen aus. Um den Ladungsverlust zu kompensieren, die Abstoßung zu reduzieren und die Struktur zu stabilisieren, verbiegen sich die $(\text{Pt}1)_4$ -Quadrate und rücken näher an die Caesium-Atome heran. Als Ergebnis teilt sich das Cs-Pt-Abstandsspektrum in zwei Regionen auf, 3.34–3.76 Å und 4.05–4.15 Å.

Um einen tieferen Einblick in die Natur der chemischen Bindung in $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ im Vergleich mit Cs_2Pt zu gewinnen, wurden DFT-basierte (DFT = Dichtefunktionaltheorie) Bandstrukturrechnungen für beide Verbindungen durchgeführt, wobei das Programm VASP zur Anwendung gelangte.^[13] Der Verlauf der elektronischen Zustandsdichten (DOS; Abbildung 3) ist für beide Platinide ähnlich, einschließlich

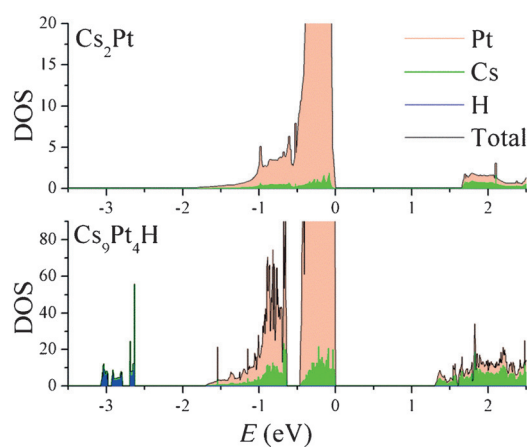


Abbildung 3. Zustandsdichten (DOS) für Cs_2Pt und $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$.

der großen, hauptsächlich von Pt-5d verursachten Beiträge 0–0.5 eV unter dem Fermi-Niveau und der Bandlücken im sichtbaren Bereich von 1.3 bzw. 1.7 eV. Pt-6s-Beiträge befinden sich hauptsächlich 0.6–1 eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Beiträge der Wasserstoff-Atome findet man 3 eV unter dem Fermi-Niveau; sie zeigen eine geringe Überlappung mit Cs-Beiträgen. Die Pt- und H-Beiträge zur Zustandsdichte sind vollständig voneinander getrennt, in Übereinstimmung mit der völligen Trennung der beiden Atomsorten in der Kristallstruktur. DFT-Methoden unterschätzen zwar üblicherweise die Größe der Bandlücke, sind jedoch in hervorragen-

der Weise mit der beobachteten Transparenz der Verbindungen sowie mit der Farbänderung von Dunkelrot für $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ nach Gelb für Cs_2Pt in Einklang.

Für weitere Einblicke in die elektronische Struktur von $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) berechnet. Der große Wert der ELF an der H-Position ist ein Hinweis auf stark gepaarte Elektronen. Die ELF-Werte zwischen den nächstbenachbarten Cs- und Pt- sowie Cs- und H-Atomen sind außerordentlich gering, in Einklang mit sehr geringen kovalenten Bindungsanteilen und demselben Typus von Cs/H- und Cs/Pt-Wechselwirkungen, was wichtiger erscheint. Die –ICOHP-Werte für Cs-Pt- und Cs-H-Paare liegen im Bereich 0.14–0.21 bzw. 0.09–0.14 eV/Bindung und sind damit den Werten, die für Cs_2Pt und CsH berechnet wurden, sehr ähnlich. Das Szenario ähnelt sehr jenem von CaH_2 mit seinem stark ionischen Charakter.^[14] Es muss betont werden, dass polarisierende Wechselwirkungen für die Bindung in Cs_2Pt von großer Bedeutung sind, und dies gilt in gleicher Weise für das Platinidhydrid $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$. Die H- und Pt-Konturen weichen sehr von einer Kugel ab und sind stark in Richtung auf die Cs-Atome hin verzerrt (Abbildung 4).

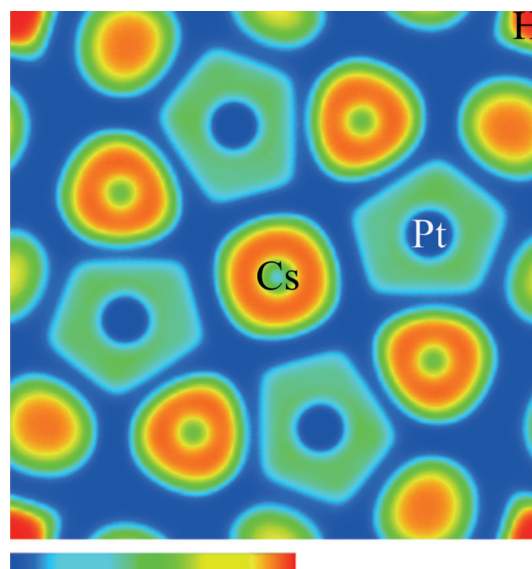


Abbildung 4. Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) für einen Schnitt senkrecht zur c -Achse ($z = 0.5$) in der Struktur von $\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$.

$\text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ illustriert in hervorragender Weise die relativistische Stabilisierung des $6s^2$ -Zustandes und kann als zusätzlicher Beleg für die vollständige Ladungstrennung in Cs_2Pt und die Verwandtschaft des Platins zu den Chalkogenen gewertet werden. Die Formulierung $(\text{Cs}^+)_9(\text{Pt}^{2-})_4(\text{H}^-)$ ist in Einklang mit der dunkelroten Farbe der Verbindung und der Bandlücke von 1.3 eV, die sich aus Bandstrukturrechnungen ergibt. Mit der Entdeckung dieses Platinidhydrids stellt sich die Frage nach der Abgrenzung zwischen polaren intermetallischen Verbindungen und Salzen. Nach Gold, das ein stabiles, negativ geladenes Anion in Koexistenz mit anderen starken Oxidationsmitteln bilden kann, ordnet sich Platin in diese Familie ein und eröffnet damit neue Perspektiven für mögliche Kombinationen. Den gleichen Prinzipien folgend

könnte Cs₂Pt mit anderen Salzen aktiver Metalle kombiniert werden, besonders mit Chalkogeniden.

Experimentelles

Sämtliche präparativen Arbeiten wurden unter inerten Bedingungen mithilfe von Schlenk- und Handschuhkasten-Techniken ausgeführt. CsH wurde mechanochemisch in einer Kugelmühle aus metallischem Caesium unter Wasserstoff mit einem Druck von 2 bar bei 50 °C hergestellt.

Platin schwarz (oder Stücke), Caesium-Metall und Caesiumhydrid-Pulver in stöchiometrischen Verhältnissen gemäß Cs₁₂Pt₄H wurden in eine Tantalampulle eingeschweißt und mit einer Kieselglasampulle ummantelt. Die Ampulle wurde 3–4 Tage auf 200–400 °C erhitzt, danach langsam mit einer Geschwindigkeit von 2 °C h⁻¹ auf 100 °C abgekühlt und mit Wasser abgeschreckt. Das Produkt war nicht einphasig und enthielt einen Überschuss von Caesium, der durch Destillation unter dynamischem Vakuum bei 150 °C entfernt wurde. Ein platinreicherer Ansatz gemäß Cs₁₁Pt₇H ergab bei gleicher Reaktionsführung ein Gemenge aus Cs₉Pt₄H und einer zweiten Phase, die bekannt, aber nicht völlig verstanden ist, mit einer Zusammensetzung Cs_xPt ($x < 0.5$; Abbildung S3). Gelbe und dunkelrote, transparente Kristalle wurden mechanisch aus der Caesiumschmelze abgetrennt. ¹H-MAS-NMR-Spektroskopie diente dem Nachweis von H⁻ in den Endprodukten (Abbildung S2).

Vollständige Strukturoptimierungen und Bandstrukturrechnungen an Cs₉Pt₄H wurden mit der „projector-augmented wave“ (PAW)-Methode von Blöchl^[15] durchgeführt, wie sie in das „Vienna ab initio Simulation Package“ (VASP) durch Kresse und Joubert implementiert wurde.^[13,16] Korrelations- und Austauschwechselwirkungen werden durch die Perdew-Burke-Ernzerhof-Gradientennäherung (GGA-PBE) beschrieben.^[17] Startnetze von 4 × 4 × 4 bis zu 7 × 7 × 7 k-Punkten wurden angewendet, um die erste Brillouin-Zone abzutasten, während die Energiegrenze für den ebenen Wellen-Basisatz auf 500 eV gesetzt wurde. Mit diesen Parametern konvergierten die Rechnungen, bis der Energieunterschied zwischen zwei iterativen Schritten geringer als 10⁻⁵ eV/Zelle war. Die ICOHP-Daten wurden aus den VASP-Rechnungen mithilfe des LOBSTER-Codes extrahiert.^[18]

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Office of the Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division, U.S. DOE unterstützt. Das Ames Laboratory wird für das U.S. Department of Energy von der Iowa State University unter dem Vertrag Nr. DE-AC02-07CH11358 betrieben. Wir bedanken uns bei Dr. I. Hlova (Ames Lab) für seine Unterstützung bei der Herstellung von CsH.

Stichwörter: Caesium · Elektronische Struktur · Hydride · Platinide · Relativistischer Effekt

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14838–14841
Angew. Chem. **2016**, *128*, 15059–15062

- [1] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734–740.
- [2] T. Andersen, H. K. Haugen, H. Hotop, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 1511–1533.
- [3] a) A. Sommer, *Nature* **1943**, *152*, 215–215; b) G. Kienast, J. Verma, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *310*, 143–169.
- [4] E. Posnjak, R. W. G. Wyckoff, *J. Wash. Acad. Sci.* **1922**, *12*, 248–251.

- [5] a) C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1049–1050; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1107–1108; b) A. V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3066–3067; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3194–3196.
- [6] a) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271–276; b) P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276–281; c) P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594; d) P. Pyykko, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 45–64.
- [7] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4818–4821; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4966–4969.
- [8] a) M. Jansen, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1464–1474; b) A. Karpov, U. Wedig, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 770–773; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 780–783; c) A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14123–14128; d) A. Karpov, U. Wedig, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1387–1394; e) A. Karpov, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 84–90; f) V. Saltykov, J. Nuss, M. Konuma, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 70–75; g) V. Saltykov, J. Nuss, M. Konuma, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 1615–1619.
- [9] A. V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehning, J. P. P. Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 120–124; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 128–132.
- [10] a) W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz, H. Spittank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *516*, 35–41; b) W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 9–15; c) W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1988**, *142*, 243–252; d) W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 31–38; e) K. Puhakainen, E. Stoyanov, M. J. Evans, K. Leinenweber, U. Häussermann, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1785–1789; f) W. Bronger, G. Auffermann, *J. Alloys Compd.* **1995**, *219*, 45–47; g) W. Bronger, G. Auffermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1318–1321.
- [11] a) A. Simon, W. Brämer, B. Hillenkötter, H. J. Kullmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 253–274; b) A. Simon, E. Westerbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 187–198; c) A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 208–218; d) A. Simon, H. J. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 203–211; e) K.-R. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassette, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 345–347; f) K.-R. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassette, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 338–344.
- [12] M. Wendorff, H. Scherer, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1038–1044.
- [13] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller, Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) VASP, the user Guide **2010**.
- [14] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1808–1832; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918.
- [15] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [16] a) G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186; c) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561; d) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [18] a) S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2557–2567; b) R. Dronskowski, P. E. Blochl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617–8624; c) V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5461–5466.
- [19] CCCDC 431183 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 10. Juli 2016,
veränderte Fassung am 7. Oktober 2016
Online veröffentlicht am 24. Oktober 2016