

# Über die Kristallstrukturen der Monofluoroselenite $MSeO_2F$ ( $M = K, Rb, Cs$ )

Claus Feldmann und Martin Jansen\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

Eingegangen am 5. Juli 1994

**Key Words:** Alkali metal monofluoroselenites / Selenium compounds

## On the Crystal Structures of the Monofluoroselenites $MSeO_2F$ ( $M = K, Rb, Cs$ )

The alkali metal monofluoroselenites  $MSeO_2F$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) have been prepared as single crystals.  $KSeO_2F$  crystallizes in the space group  $P2_1/m$  and contains distorted trigonal-pyramidal  $SeO_2F^-$  anions, the geometry of which has been determined for the first time. These complex anions are bridged by long-range Se–F interactions to linear chains.  $RbSeO_2F$  and  $CsSeO_2F$  crystallize in the space group  $Pm\bar{3}m$ .

In contrast to  $KSeO_2F$ , the trigonal-pyramidal  $SeO_2F^-$  anions in these latter two fluoroselenites are disordered. A phase transition between the ordered and disordered modification has been established in the case of  $KSeO_2F$ . Vibrational spectra have been recorded and are correlated to the results of the crystal structure determination.

Salze der fluoroselenigen Säure sind bereits länger bekannt, ihr struktureller Aufbau blieb bislang jedoch weitgehend ungeklärt. Von Interesse ist hierbei zum einen der stereochemische Einfluß des freien Elektronenpaares am Selen wie auch die Frage nach der Verbrückung der Anionen über Sauerstoff und/oder Fluor. Monofluoroselenite  $MSeO_2F$  wie auch Difluoroselenite  $M_2SeO_2F_2$  lassen sich sowohl durch Umsetzung von Alkalimetallfluoriden mit Selendioxyd in einer Festkörperreaktion als auch aus einer Lösung in 48proz. Flußsäure darstellen<sup>[1]</sup>.

Vergleicht man die entsprechenden Salze des vierwertigen Schwefels, Selen und Tellurs, so nimmt die Neigung zur Erhöhung der Koordination durch Bildung der Difluorchalkogenite oder Verbrückung der Anionen bei den schwereren Chalkogenen erwartungsgemäß zu. Demzufolge findet man bei Schwefel nur Verbindungen  $MSO_2F$  mit isolierten Anionen<sup>[2]</sup>. Im Falle von Tellur hingegen ist die Bildung der Difluorotellurite  $M_2TeO_2F_2$  begünstigt. Die Monofluorotellurite dagegen zerfallen leicht in die Difluorotellurite und  $TeO_2$ . Weiterhin beobachtet man häufig eine Verbrückung der komplexen Anionen<sup>[3]</sup>.

Entsprechend seiner Stellung zwischen Schwefel und Tellur findet man bei Selen deutlich stabilere Monofluoroselenite  $MSeO_2F$ . Lediglich  $K_2SeO_2F_2$  konnte, wenn auch nur verunreinigt mit  $KSeO_2F$ , als Diaddukt identifiziert werden<sup>[1]</sup>. Nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Paetzold und Aurich sind in den Monofluoroseleniten  $MSeO_2F$  ( $M = K, Cs$ ) die Anionen über Fluor zu polymeren Anionen  $(FSeO_2)_n^-$  mit einer verzerrt pyramidalen Umgebung um Selen verknüpft<sup>[2,4]</sup>. Sie schlossen dies aus der unerwartet tief liegenden Frequenz der Se–F-Valenzschwingung. Milne hingegen schließt polymere Anionen aus, da die Lage der Schwingungsbanden nur wenig von der Art des Kations abhängt und weiterhin die IR-Spektren von  $N(C_2H_5)_4SeO_2F$  als Festkörper und in Lösung sich

nicht unterscheiden<sup>[3b]</sup>. Dies führt zur Formulierung einer sehr schwachen und damit verlängerten Se–F-Bindung. Diskutiert wurde ebenso eine im wesentlichen ionische Se–F-Bindung<sup>[1,5]</sup>.

Wir haben die Monofluoroselenite  $MSeO_2F$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) erneut untersucht und deren Schwingungsspektren mit ihren mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmten Struktureigenschaften in Zusammenhang gestellt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Eigenschaften

Die Alkalimetallmonofluoroselenite fallen bei ihrer Darstellung als kristalline weiße Feststoffe an. Bei längerem Tempern (3–4 Wochen) bilden sich große klare Kristalle. Die Verbindungen sind hygroskopisch und müssen unter Schutzgas gehandhabt werden. An der Luft zerfließen sie in wenigen Minuten.

Durch Differenzthermoanalyse ergaben sich folgende Schmelzpunkte: 266°C ( $KSeO_2F$ ), 366°C ( $RbSeO_2F$ ), 405°C ( $CsSeO_2F$ ). Oberhalb von 450°C tritt in allen Fällen Zersetzung der Schmelze unter Sublimation von  $SeO_2$  ein.

### Beschreibung der Kristallstrukturen

#### $KSeO_2F$

Nach einer Röntgenbeugungsanalyse an Pulvern, deren Ergebnisse durch eine Einkristallstrukturanalyse abgesichert wurden (Tab. 1 und 2), kristallisiert  $KSeO_2F$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$ . Dabei finden sich verzerrt trigonal-pyramidale oder unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Selen als zusätzlichem Liganden verzerrt pseudo-tetraedrische  $SeO_2F^-$ -Anionen.

Der Se–O-Abstand ist mit 1.638(6) Å gegenüber demjenigen in festem Selendioxyd (1.73 und 1.78 Å)<sup>[6]</sup> deutlich verkürzt (Abb. 1). Er entspricht dagegen eher dem Se–O-Abstand des gasförmigen  $SeO_2$  (1.61 Å)<sup>[7]</sup> und weist auf

Tab. 1. Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	KSeO <sub>2</sub> F	RbSeO <sub>2</sub> F	CsSeO <sub>2</sub> F
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	169.1	215.4	262.9
Kristallsystem	monoklin	kubisch	kubisch
Zellkonstanten			
<i>a</i> [Å]	4.531(2)	4.520(1)	4.663(1)
<i>b</i> [Å]	5.955(1)	4.520(1)	4.663(1)
<i>c</i> [Å]	7.169(1)	4.520(1)	4.663(1)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	107.56(2)	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	184.4(1)	92.3(1)	101.4(1)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>Pm</i> 3 <i>m</i>	<i>Pm</i> 3 <i>m</i>
<i>Z</i>	2	1	1
röntgenograph. Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	3.045	3.875	4.304
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	11.146	23.099	17.952
Strukturamplitude <i>F</i> (000)	156	96	114
Meßbereich $\Theta$ [°]	3.0–30.0	4.5–39.0	4.4–39.6
<i>hkl</i> -Bereich			
<i>h</i>	–7–7	0–8	–8–8
<i>k</i>	–9–9	–8–8	–8–8
<i>l</i>	–11–11	–8–8	–8–8
gemessene Reflexe	1359	884	2670
symmetrieunabhängig	590	79	91
freie Parameter	29	7	7
<i>R</i> <sub>(intern)</sub>	0.020	0.036	0.033
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 3 $\sigma$   <i>I</i>  )	0.055	0.056	0.026
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 3 $\sigma$   <i>I</i>  )	0.142	0.105	0.081
Max. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	2.728	0.930	2.015

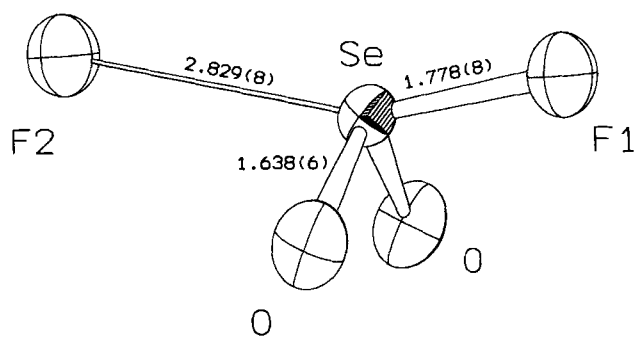
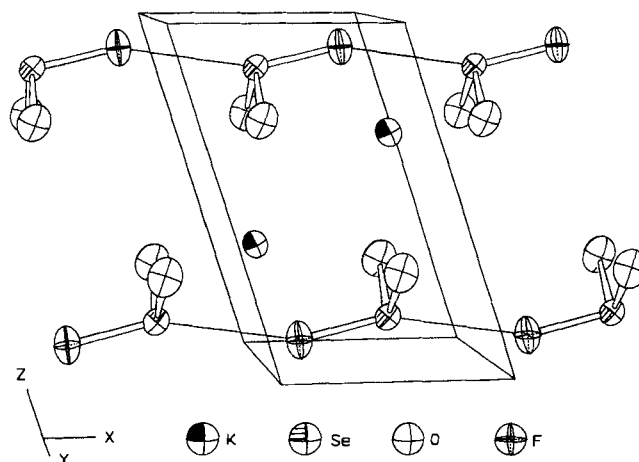
Tab. 2. Besetzungsfaktoren (SOF), Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ] für KSeO<sub>2</sub>F

Atom	SOF	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>(eq)</sub>
K	0.5	1664(5)	2500	3199(3)	29(1)
Se	0.5	4218(2)	2500	8470(1)	25(1)
O	1	3427(15)	315(10)	7015(10)	41(1)
F	0.5	8321(17)	2500	9062(13)	66(3)

den ausgeprägten Doppelbindungscharakter der Se–O-Bindung hin. Der Se–F-Abstand ist mit 1.778(8) Å gegenüber demjenigen der axialen Se–F-Bindung in Selentetrafluorid (1.77 Å)<sup>[8]</sup> nur wenig verlängert. Trotz gleicher Bindungsabstände findet man jedoch die Se–F-Valenzschwingung in KSeO<sub>2</sub>F mit 440 cm<sup>-1</sup> bei deutlich niedrigerer Frequenz als die Valenzschwingungen der axialen Fluoratome in SeF<sub>4</sub> ( $\nu_{\text{as}}\{\text{F}_{\text{ax}}-\text{Se}-\text{F}_{\text{ax}}\} = 585 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}\{\text{F}_{\text{ax}}-\text{Se}-\text{F}_{\text{ax}}\} = 551 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>.

Ein weiteres Fluoratom befindet sich mit einem Abstand von 2.829(8) Å noch deutlich unterhalb des Abstandes der Van-der-Waals-Radien (3.40 Å)<sup>[10]</sup>. Somit resultiert eine wenn auch nur schwache Verbrückung der Anionen über jeweils ein Fluor-Atom. Dies führt zu einer Anordnung der SeO<sub>2</sub>F-Anionen in Form einer linearen Kette entlang der kristallographischen *a*-Achse (Abb. 2).

Die O–Se–O- und F–Se–O-Bindungswinkel sind mit 105.0(5) und 99.4(3)° aufgrund des größeren Raumbedarfs des freien Elektronenpaares wie erwartet gegenüber dem Tetraederwinkel deutlich verringert (Abb. 1). Sie sind eben-

Abb. 1. Geometrie des SeO<sub>2</sub>F<sup>-</sup>-Anions. Bindungswinkel: O–Se–O 105.2(5), O–Se–F1 99.4(3), O–Se–F2 93.5(2), F1–Se–F2 158.6(5)°Abb. 2. Elementarzelle von KSeO<sub>2</sub>F und verbrückten SeO<sub>2</sub>F<sup>-</sup>-Anionen entlang der kristallographischen *a*-Achse

falls deutlich verringert gegenüber den Bindungswinkeln wie man sie im isoelektronischen ClO<sub>2</sub>F (O–Cl–O = 115.2°; O–Cl–F = 101.7°)<sup>[11]</sup> oder BrO<sub>2</sub>F (O–Br–O = 115.0°; O–Br–F = 102.0°)<sup>[12]</sup> findet. Dies ist auf die schwache Verbrückung über ein weiteres Fluor-Atom zurückzuführen, wodurch das Anion in Richtung auf eine pseudo-trigonale Bipyramide verzerrt wird.

Faßt man die komplexen Anionen als eine Einheit auf, so entspricht die Struktur formal dem CsCl-Typ, wobei Kalium von 8 SeO<sub>2</sub>F<sup>-</sup>-Anionen und SeO<sub>2</sub>F<sup>-</sup> von 8 Kalium-Atomen umgeben ist (Abb. 3). Durch die niedere Symmetrie des Anions erfährt die Struktur eine monokline Verzerrung. Hieraus läßt sich auch die schon von Paetzold postulierte Strukturanalogie von KSeO<sub>2</sub>F und KBrO<sub>3</sub> verstehen, dessen Struktur ebenfalls als Variante des CsCl-Typs aufgefaßt werden kann<sup>[2,13]</sup>. Dabei geht eine Erniedrigung der Punktsymmetrie des Anions (Cl<sup>-</sup>: *K<sub>h</sub>*, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>: *C<sub>3v</sub>*, SeO<sub>2</sub>F<sup>-</sup>: *C<sub>s</sub>*) mit einer Erniedrigung der Raumgruppensymmetrie nach den Gruppe-Untergruppe-Beziehungen einher (CsCl: *Pm*3*m*, KBrO<sub>3</sub>: *R*3*m*, KSeO<sub>2</sub>F: *P*2<sub>1</sub>/*m*)<sup>[14]</sup>.

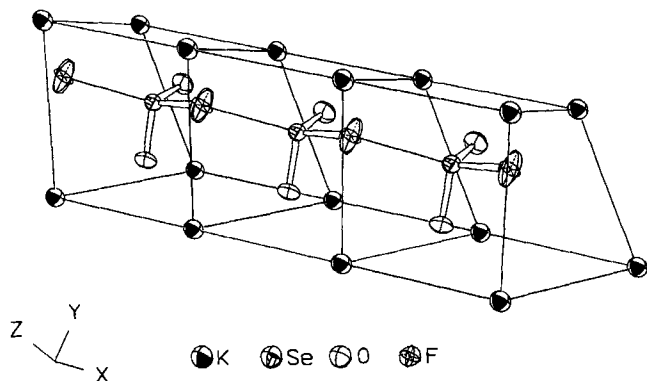


Abb. 3.  $KSeO_2F$  als verzerrte Variante des CsCl-Typs

**RbSeO<sub>2</sub>F und CsSeO<sub>2</sub>F**

Gemäß den Ergebnissen einer Einkristallstrukturanalyse kristallisieren  $RbSeO_2F$  und  $CsSeO_2F$  kubisch in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  (Tab. 1). Dabei besetzt das Alkali-metall entsprechend dem CsCl-Typ die Würfecken, Selen befindet sich in dessen Zentrum (Tab. 3, 4). Sauerstoff und Fluor sind in der Strukturverfeinerung nicht unterscheidbar und können auf einer sechszähligen Lage mit oktaedrischer Symmetrie um Selen lokalisiert werden (Abb. 4), wobei die Lagen jeweils nur halbbesetzt sind.

Tab. 3. Besetzungsfaktoren (SOF), Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] für  $RbSeO_2F$

Atom	SOF	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Rb	0.0208	0	0	0	39(1)
Se	0.0208	5000	5000	5000	45(1)
O	0.0417	5000	1089(38)	5000	64(6)
F	0.0208	5000	1089(38)	5000	64(6)

Tab. 4. Besetzungsfaktoren (SOF), Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] für  $CsSeO_2F$

Atom	SOF	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Cs	0.0208	0	0	0	30(1)
Se	0.0208	5000	5000	5000	38(1)
O	0.0417	5000	1136(15)	5000	41(1)
F	0.0208	5000	1136(15)	5000	41(1)

Die direkten Se–O/F-Abstände sind mit 1.782(2) ( $RbSeO_2F$ ) und 1.801(7) Å ( $CsSeO_2F$ ) gegenüber der Se–O- und Se–F-Bindung in  $KSeO_2F$  etwas verlängert. Zudem findet man eine weitere O/F-Lage bei 2.737(2) ( $RbSeO_2F$ ) und 2.873(8) Å ( $CsSeO_2F$ ), deren Abstand wiederum noch deutlich unter der Summe der Se–F- und Se–O-Van-der-Waals-Radien liegt (Se–O = 3.40, Se–F = 3.40–3.50 Å<sup>[10]</sup>). Die Bindungen zu den zweitnächsten O/F-Nachbarn sind somit gegenüber  $KSeO_2F$  verkürzt. Beide Abstandsänderungen sind insgesamt Ausdruck einer stärkeren intermolekularen Verbrückung der Anionen in  $RbSeO_2F$  und  $CsSeO_2F$ .

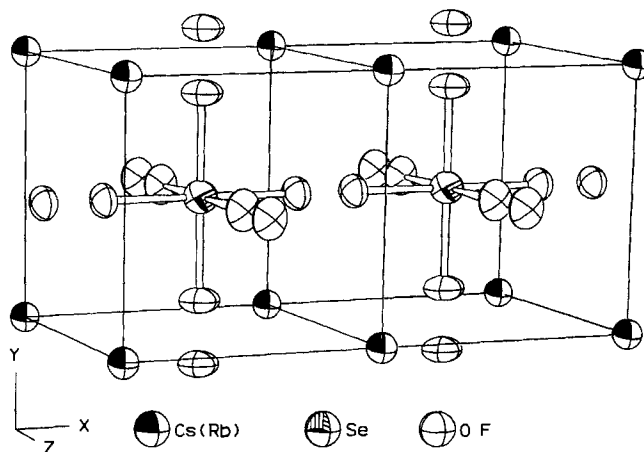


Abb. 4. Elementarzelle von  $RbSeO_2F$  und  $CsSeO_2F$  mit fehlgeordneten  $SeO_2F^-$ -Anionen und übernächsten O/F-Nachbarn

Die Punktsymmetrie  $C_3$  des  $SeO_2F^-$ -Anions ist jedoch nicht vereinbar mit seiner  $O_h$ -Lagesymmetrie im Festkörper. IR- und Raman-Spektren (Tab. 5) belegen hingegen auch für  $RbSeO_2F$  und  $CsSeO_2F$  eindeutig die  $C_3$ -Symmetrie des Anions. Die Bandenlagen, insbesondere der Se–F-Valenzschwingung, ändern sich in den Monofluoroseleniten  $MSeO_2F$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) nur wenig. Die auftretenden Verschiebungen sind auf die mit dem Radius des Alkali-metall-Ions sich ändernden elektrostatischen Kräfte zwischen Anionen und Kationen<sup>[15]</sup> sowie die stärkere Verbrückung der Anionen zurückzuführen. Somit ist von einer Fehlordnung der komplexen Anionen auszugehen. Dabei bleibt die Geometrie des Anions erhalten, jedoch kann nur noch Selen als dessen Schwerpunkt durch Röntgenbeugung lokalisiert werden. Sauerstoff und Fluor können nur noch in Form ihrer größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zeitmittel angegeben werden.

Tab. 5. Schwingungsspektren von Monofluoroseleniten  $MSeO_2F$ , Wellenzahlen in  $cm^{-1}$  (Intensitätsangaben: s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder)

	$KSeO_2F$		$RbSeO_2F$		$CsSeO_2F$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_1(A')$ $\nu_3(SeO_2)$	906 s	905 s	892 s	880 s	888 s	880 s
$\nu_5(A'')$ $\nu_{as}(SeO_2)$	881 s	880 sh	861 s	865 s	862 s	855 sh
$\nu_2(A')$ $\nu(SeF)$	438 s	442 sh	442 s	440 m	436 s	430 m
$\nu_4(A')$ $\delta(SeO_2)$	414 s	410 m	407 s	405 m	405 s	395 m
$\nu_3(A')$ $\delta_s(OSeF)$	325 m	320 m	321 m	320 m	317 m	310 m
$\nu_6(A'')$ $\delta_{as}(OSeF)$	284 m	285 m	285 m	285 m	282 m	275 m

Ob die Fehlordnung statischer oder dynamischer Natur ist, kann durch Untersuchung der Temperatureigenschaften der Verbindungen geklärt werden. Guinier-Simon-Aufnahmen von  $RbSeO_2F$  und  $CsSeO_2F$  zeigen im untersuchten Temperaturbereich von 0 bis  $-150^\circ C$  keine Phasenumwandlung. Berücksichtigt man weiterhin die sich aus dem Vergleich der Bindungslängen ergebende stärkere Verbrückung der Anionen, deutet dies auf eine statische Fehlordnung hin. Im Falle von  $KSeO_2F$  konnte sowohl durch Diffe-

renzthermoanalyse als auch durch Guinier-Simon-Aufnahmen eine Phasenumwandlung zwischen 205 und 220°C festgestellt werden. Die Indizierung der Guinier-Simon Aufnahmen ergab einen Übergang vom monoklinen Kristallsystem in ein tetragonales [ $a = 4.129(2)$ ,  $c = 4.774(3)$  Å], wobei das Zellvolumen mit  $81.39(5)$  Å<sup>3</sup> dem halben monoklinen Zellvolumen entspricht. Aufgrund der kleineren Elementarzelle von KSeO<sub>2</sub>F gegenüber RbSeO<sub>2</sub>F und CsSeO<sub>2</sub>F ist die Fehlordnung der komplexen Anionen hier anscheinend nicht völlig regellos möglich.

### Zusammenfassung

Die Einkristallstrukturanalysen und Schwingungsspektren der Monofluoroselenite MSeO<sub>2</sub>F (M = K, Rb, Cs) belegen das Vorliegen trigonal-pyramidaler SeO<sub>2</sub>F<sup>-</sup>-Anionen. Darüber hinaus besteht eine schwache Verknüpfung der Anionen über nicht-symmetrische F<sup>-</sup>-Brücken, deren Stärke in den Verbindungen mit den schwereren Alkalimetallen zunimmt. Dies führt zu verringerten Bindungswinkeln in SeO<sub>2</sub>F<sup>-</sup> im Vergleich zu dem isoelektronischen ClO<sub>2</sub>F oder BrO<sub>2</sub>F.

Aus der Verbrückung resultiert im Falle von KSeO<sub>2</sub>F eine Anordnung der SeO<sub>2</sub>F<sup>-</sup>-Anionen in Form einer linearen Kette. In der größeren Elementarzelle von RbSeO<sub>2</sub>F und CsSeO<sub>2</sub>F sind die Anionen hingegen fehlgeordnet, Sauerstoff und Fluor können nicht mehr unterschieden werden. Eine entsprechende Phasenumwandlung der geordneten zu einer partiell fehlgeordneten Modifikation konnte im Falle von KSeO<sub>2</sub>F zwischen 205 und 220°C beobachtet werden. Bei RbSeO<sub>2</sub>F und CsSeO<sub>2</sub>F tritt bis -150°C keine Phasenumwandlung auf, was zusammen mit der stärkeren Verbrückung der Anionen auf statische Fehlordnung schließen läßt.

### Experimenteller Teil

**Ausgangsverbindungen:** Alkalimetallfluoride MF (M = K, Rb, Cs) (99.9%, Fa. Aldrich, Steinheim) wurden vor der Verwendung 12 h bei 200°C i. Vak. getrocknet. Selendioxid (sublimiert, Fa. Merck, Darmstadt) wurde 12 h bei 120°C i. Vak. getrocknet.

**Darstellung von Alkalimetallmonofluoroseleniten:** Äquimolare Mengen an Selendioxid und dem entsprechenden Alkalimetallfluorid wurden unter Argon innig verrieben und in einen Silbertiegel mit Deckel gefüllt. Dieser wurde wiederum unter Argon in eine Duranglasampulle eingeschmolzen und 4 d in einem Röhrenofen erhitzt, wobei folgende Temperaturen eingestellt wurden: KSeO<sub>2</sub>F, 250°C; RbSeO<sub>2</sub>F, 300°C; CsSeO<sub>2</sub>F, 400°C. Zur Züchtung geeigneter Einkristalle ist es vorteilhaft, das Alkalimetallfluorid mit 2% Überschuß einzusetzen und die Reaktionszeit auf 28 d zu verlängern. Die Aufarbeitung der Proben muß aufgrund der Empfindlichkeit gegen Hydrolyse ebenfalls unter Inertgas erfolgen.

**Differenzthermoanalyse:** Die thermischen Analysen erfolgten mit einem DTA-Gerät STA 429 (Fa. Netzsch, Selb) unter Argon.

**Schwingungsspektroskopische Untersuchungen:** FT-IR-Spektren wurden mit einem Vakuumspektrometer IFs113v (Fa. Bruker,

Karlsruhe) aufgenommen (SiC-Globar als Strahlungsquelle, MCT-Detektor, Auflösung 2 cm<sup>-1</sup>, Probe als KBr-Preßling). Raman-Spektren wurden mit einem Spektrometer (Fa. Coderg, Cluny, Frankreich) mit Dreifachmonochromator und zwei Photomultiplier-Systemen als Detektor aufgenommen (Auflösung 8 cm<sup>-1</sup>). Zur Anregung diente ein Argon-Laser (19436.35 cm<sup>-1</sup>, 2 W) (Fa. Spectra Physics, San Jose, USA). Die Probe befand sich in einer Glaskapillare (Ø = 1 mm).

**Röntgenstrukturanalysen:** Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0.71069 Å). Zur Messung wurden Kristalle mit einer Größe von 0.20 × 0.20 × 0.15 mm<sup>3</sup> verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXS-86<sup>[16]</sup>) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-92<sup>[17]</sup>) verfeinert. Im Falle von RbSeO<sub>2</sub>F und CsSeO<sub>2</sub>F wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (HABITUS<sup>[18]</sup>). Die Abbildungen wurden mit dem Programm KPLLOT<sup>[19]</sup> erarbeitet und mit dem Programm ORTEP<sup>[20]</sup> ausgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58621, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] R. J. Gillespie, P. Spekkens, J. B. Milne, D. Moffett, *J. Fluor. Chem.* **1976**, *7*, 43.
- [2] R. Paetzold, K. Aurich, *Z. Chem.* **1964**, *4*, 321.
- [3] [3a] J. B. Milne, D. Moffett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2240. – [3b] J. B. Milne, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3592.
- [4] R. Paetzold, K. Aurich, *Z. Chem.* **1966**, *6*, 265.
- [5] E. J. Baran, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 255.
- [6] J. D. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 789.
- [7] K. J. Palmer, N. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1309.
- [8] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1960.
- [9] [9a] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *416*, 12. – [9b] C. J. Adams, A. J. Downs, *Spectrochim. Acta, Part A* **1972**, *28*, 1841.
- [10] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, 1. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1988**, S. 278.
- [11] K. O. Christe, C. J. Schack, *Adv. Inorg. Chem. Radio.* **1976**, *18*, 319.
- [12] R. J. Gillespie, P. Spekkens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 314.
- [13] [13a] W. H. Zachariasen, *Skr. Akad. Oslo* **1928**, *4*, 92. – [13b] J. H. Smith, *Nature* **1925**, *115*, 335.
- [14] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham, **1972**.
- [15] [15a] Th. Bremm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 49. – [15b] M. H. Brooker, D. E. Irish, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1289. – [15c] M. H. Brooker, M. A. Bredig, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5319.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1992**.
- [18] W. Herrendorf, *HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter, PSI-abgetasteter Reflexe*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [19] R. Hundt, *KPLLOT, Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Universität Bonn, **1993**.
- [20] C. K. Johnson, *ORTEP, Programm zur zeichnerischen Darstellung von Kristallstrukturen*, bearbeitet von R. Hundt, Universität Bonn, **1993**.

[254/94]