

## Neues über Fluoride A[CoF<sub>4</sub>] mit A = Li–Cs sowie über CsFeF<sub>4</sub> [1, 2]

News on Fluorides A[CoF<sub>4</sub>] with A = Li–Cs and on CsFeF<sub>4</sub> [1, 2]

Thomas Fleischer und Rudolf Hoppe\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität  
Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Z. Naturforsch. **37b**, 1132–1136 (1982); eingegangen am 12. März 1982

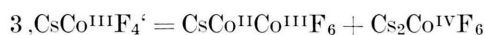
Tetrafluorocobaltate(III), Tetrafluoroferrate(III), Preparation,  
Crystal Structure Data

By fluorination of CsFeBr<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O we obtained a new modification of CsFeF<sub>4</sub> ( $a = 12,491(1)$ ,  $c = 13,272(1)$  Å,  $Z = 20$ ), which according to powder data crystallizes tetragonally in the structure type of  $\beta$ -RbAlF<sub>4</sub>, space group  $\overline{14}c2$ . The same structure type is adapted by CsCoF<sub>4</sub> ( $a = 12,478(1)$ ,  $c = 12,971(1)$  Å,  $Z = 20$ ); in contrast RbCoF<sub>4</sub> has similar lattice constants ( $a = 12,222(1)$ ,  $c = 12,356(2)$  Å,  $Z = 20$ ), but another unknown structure; KCoF<sub>4</sub> ( $a = 7,526(1)$ ,  $b = 7,584(1)$ ,  $c = 5,792(1)$  Å,  $Z = 4$ ) crystallizes orthorhombic by isotypic to RbFeF<sub>4</sub>, and NaCoF<sub>4</sub> ( $a = 4,965(1)$ ,  $b = 5,516(1)$ ,  $c = 10,800(2)$  Å,  $Z = 4$ ) is isotypic to NaTiF<sub>4</sub>. The first compound LiM<sup>III</sup>F<sub>4</sub> (M<sup>III</sup> = 3d-metals) is LiCoF<sub>4</sub>, which probably crystallizes monoclinically ( $a = 5,540(3)$ ,  $b = 4,665(1)$ ,  $c = 5,447(3)$  Å,  $\beta = 114,25(5)^\circ$ ,  $Z = 2$ ). The colour of these cobaltates(III) is violet.

Von den komplexen Fluoriden der Metalle des Typs A<sup>+</sup>[M<sup>III</sup>F<sub>4</sub>] ist Ti[AlF<sub>4</sub>] als erstes strukturell charakterisiert worden [3]. Hier liegen Oktaederschichten gemäß  $^2[Al_{4/2}F_{2/1}]$  vor, d. h. schachbrettartig umschließen vier Oktaeder mit einer Kante ein Quadrat, längs der  $c$ -Richtung erfolgt der Verbund über A<sup>+</sup>. Von diesem Grundtyp leiten sich die Strukturen von K[FeF<sub>4</sub>] [4], Rb[FeF<sub>4</sub>] [5] und Cs[FeF<sub>4</sub>] [6] ab.

Prinzipiell anders ist der Aufbau bei Cs[AlF<sub>4</sub>] [7] bzw. Cs[CrF<sub>4</sub>] [8]. Hier umschließen je drei Oktaeder mit ihren Kanten ein Dreieck, und diese Einheit wird senkrecht dazu über gemeinsame Spitzen der Oktaeder zu einer Säule verbunden – so entsteht eine *echte Kolumnarstruktur*. Auch hier gibt es Verzerrungsvarianten, z. B. K[CrF<sub>4</sub>] [9]. Bei  $\beta$ -Rb[AlF<sub>4</sub>] [10] umschließen Oktaeder mit ihren Kanten innerhalb einer Ebene sowohl Quadrate als auch gleichseitige Dreiecke wie auch gleichseitige Fünfecke. Wie bei Ti[AlF<sub>4</sub>] erfolgt der Verbund senkrecht zu diesen Ebenen nur über die Kationen A<sup>+</sup>.

Von den entsprechenden Kobaltfluoriden A[CoF<sub>4</sub>] liegen bislang nur spärliche Angaben vor, bzgl. K[CoF<sub>4</sub>] und Rb[CoF<sub>4</sub>] vgl. [11]. Nickelfluoride A<sup>+</sup>[Ni<sup>3+</sup>F<sub>4</sub>] sind noch unbekannt. Uns reizte das präparative Problem, war doch nicht auszuschließen, daß z. B. gemäß



Gemenge entstehen. Tatsächlich tritt diese Reaktion bei A<sup>+</sup>[Ni<sup>3+</sup>F<sub>4</sub>] mit A = Cs, Rb ein [12].

### I. Darstellung der Präparate, Analysen und Dichten

Eingesetzt wurden Gemenge geeigneter Komponenten (alle p. a. Merck), vgl. Tab. I, in der gleichzeitig auch die Reaktionsbedingungen, die Ergebnisse der Fluoranalyse [13] und die pyknometrisch bestimmten Dichten eingetragen sind. Die Umsetzung erfolgte im offenen Fluorstrom (F<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 1:1).

Zur Darstellung von CsFeF<sub>4</sub> wurde dagegen von CsFeBr<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O ausgegangen, einem bislang unbekannten Bromid. Wir erhielten diese dunkelgrünen Kristalle aus Lösung. Hier wurde die Darstellungsvorschrift für Cs<sub>2</sub>FeBr<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O [14] modifiziert:

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (beide p. a. Merck) wurden in 48-proz. wäßriger HBr gelöst (Cs: Fe = 2:1) und dann auf dem Sandbad langsam eingedampft. Die in der Durchsicht dunkelgrünen, ansonsten rot-violetten Kristalle wurden abfiltriert, mit 48-proz. HBr gewaschen, im Vakuum und anschließend im HBr-Strom bei 270 °C getrocknet. Die Analyse zeigte, daß nicht Cs<sub>2</sub>FeBr<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O, sondern CsFeBr<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O vorlag [1].

### II. Eigenschaften

Unsere Proben von CsCoF<sub>4</sub>, RbCoF<sub>4</sub>, KCoF<sub>4</sub>, NaCoF<sub>4</sub> und LiCoF<sub>4</sub> sehen hell-violett aus, CsFeF<sub>4</sub> hingegen ist farblos. Mit Wasser zersetzen sich die Kobaltfluoride schnell; dabei bilden sich braune

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Hoppe.  
0340-5087/82/0900-1132/\$ 01.00/0

Tab. I. Reaktionsbedingungen, Fluoranalysen und Dichten.

Verbindung	Versuchsführung	F(gef.) [%]	F(ber.) [%]	d <sub>pyk</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]
LiCoF <sub>4</sub>	Fluorierung von LiCl und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> bei 400 °–420 °C, 7 h, Li:Co=1:1.	53,70	53,57	3,69
NaCoF <sub>4</sub>	Fluorierung von NaCl und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> bei 400 °–430 °C, 8 h, Na:Co=1:1.	48,25	48,13	3,56
KCoF <sub>4</sub>	Fluorierung von K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> bei 400 °–430 °C, 8 h, K:Co=1:1.	43,67	43,77	3,53
RbCoF <sub>4</sub>	Fluorierung von Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> bei 400 °–430 °C, 8 h, Rb:Co=1:1.	34,41	34,48	3,99
CsCoF <sub>4</sub>	Fluorierung von Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> bei 400 °–430 °C, 8 h, Cs:Co=1:1.	28,36	28,38	4,43
β-CsFeF <sub>4</sub>	Fluorierung von CsFeBr <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O bei 350 °C, 48 h.	28,67	28,70	4,22

Tab. II. Auswertung der Röntgenaufnahme von A<sup>I</sup>CoF<sub>4</sub> (A<sup>I</sup> = Li–Cs) und CsFeF<sub>4</sub> nach Guinier-de Wolff (Cu–Kα<sub>1</sub>); Eichung mit T-Quarz ( $a = 4,91304$  Å,  $c = 5,40463$  Å); nur Reflexe mit stärkeren Intensitäten sind ausgeführt; bzgl. weiterer Werte vgl. [1].

LiCoF <sub>4</sub>							NaCoF <sub>4</sub>						
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> <sub>calc</sub>	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> <sub>obs</sub>	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> <sub>calc</sub>	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> <sub>obs</sub>	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>
0	0	1	24,05	24,04	9	—	0	0	2	20,34	20,32	14	13,7
1	1	0	50,53	50,45	7	—	1	1	1	48,66	48,71	20	24,2
1	1	—1	55,14	55,13	10	—	1	1	2	63,91	63,97	10	10,9
1	1	—2	107,86	107,99	3	—	1	1	3	89,33	89,43	4	2,8
2	1	0	120,32	120,31	7	—	1	0	4	105,41	105,40	6	5,1
0	1	2	123,48	123,62	5	—	1	2	1	107,18	107,18	4	3,3
KCoF <sub>4</sub>							RbCoF <sub>4</sub>						
0	0	1	17,69	17,63	11	11,3	2	0	0	15,89	15,88	5	—
0	2	0	41,27	41,19	6	6,1	2	2	2	47,32	47,22	6	—
2	0	0	41,90	41,92	7	6,4	2	1	3	54,83	54,85	10	—
0	2	1	58,95	58,94	20	25,6	3	1	2	55,26	55,29	15	—
2	0	1	59,58	59,60	17	22,1	4	0	0	63,54	63,58	5	—
2	2	0	83,16	83,20	13	12,9	1	1	4	70,12	70,21	3	—
CsCoF <sub>4</sub>							β-CsFeF <sub>4</sub>						
3	1	0	38,11	38,09	8	5,0	3	1	0	38,02	38,03	4	3,3
2	2	2	44,59	44,59	8	7,5	2	2	2	43,89	43,87	4	5,1
2	1	3	50,79	50,76	17	31,9	2	1	3	49,32	49,27	18	22,0
3	1	2	52,21	52,18	20	38,8	3	1	2	51,49	51,48	20	26,4
4	1	1	68,30	68,21	8	10,5	4	1	1	68,01	68,04	8	7,1
4	2	0	76,21	76,22	8	9,0	4	2	0	76,05	76,11	7	6,1

Produkte. CsFeF<sub>4</sub> reagiert bei Zimmertemperatur kaum mit Wasser.

### III. Röntgenographische Untersuchungen

Von allen Fluoriden wurden Pulveraufnahmen nach Guinier–de Wolff in einer Röntgenapparatur angefertigt, bei der die Proben unter trockenem Argon eingesetzt und dann im Vakuum gehalten wurden. Bez. der Auswertung siehe Tab. II und [1].

#### A) LiCoF<sub>4</sub>

Nach den Pulverdaten [15] liegt hier ein bislang unbekannter Strukturtyp vor mit

$$\begin{aligned} a &= 5,540(3) & b &= 4,665(1) & c &= 5,447(3) \text{ Å} \\ \beta &= 114,25(5)^\circ & Z &= 2 \end{aligned}$$

vgl. auch Tab. III. Die Auslöschungen ( $h00$  nur mit  $h=2n$ ,  $0k0$  mit  $k=2n$ ) verweisen auf die Raumgruppen P2<sub>1</sub> bzw. P2<sub>1</sub>/m. Die Länge von  $b$  ist ähn-

Tab. III. Molvolumina, röntgenographisch und pyknometrisch bestimmte Dichten.

Verbindung	Symmetrie	Struktur	MV <sub>gef.</sub> [cm <sup>3</sup> ]	ΣMV <sub>bin.</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Δ [%]	d <sub>rö</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	d <sub>pyk</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]
LiCoF <sub>4</sub>	monoklin	?	38,66	38,91	0,7	3,67	3,69
NaCoF <sub>4</sub>	orthorh.	α-NaTiF <sub>4</sub>	44,55	44,00	1,2	3,54	3,56
KCoF <sub>4</sub>	orthorh.	β-RbFeF <sub>4</sub>	49,79	52,08	4,4	3,49	3,48
RbCoF <sub>4</sub>	tetrag.	?	55,60	56,16	1,0	3,96	3,99
CsCoF <sub>4</sub>	tetrag.	β-RbAlF <sub>4</sub>	60,84	61,80	1,6	4,40	4,43
β-CsFeF <sub>4</sub>	tetrag.	β-RbAlF <sub>4</sub>	62,39	65,07	4,1	4,24	4,22

lich der von *c* bei den hexagonalen Fluoriden β-LiGeF<sub>6</sub> [16] (4,62 Å) und Li<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> [17] (4,66 Å) bzw. den tetragonalen Fluoriden Li<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> [16] (*a* = 4,63 Å) und LiZnCoF<sub>6</sub> [18] (*a* = 4,62 Å).

#### B) NaCoF<sub>4</sub>

Hier liegt Isotypie mit α-NaTiF<sub>4</sub> [19] vor. Es ist

$$a = 4,965(1) \quad b = 5,516(1) \quad c = 10,800(2) \text{ Å} \\ Z = 4$$

für die orthorhombische Elementarzelle, siehe Tab. II. Dieser Befund überrascht, denn Co<sup>3+</sup> hat einen sehr deutlich kleineren Ionenradius als Ti<sup>3+</sup>. Analoge Fluoride der im Periodensystem zwischen diesen beiden Elementen liegenden anderen Übergangsmetalle adaptieren diesen Strukturtyp jedoch nicht. NaMnF<sub>4</sub> ist noch unbekannt.

#### C) KCoF<sub>4</sub>

Der Intensitätsverlauf und die Abmessungen der orthorhombischen Elementarzelle mit

$$a = 7,526(1) \quad b = 7,584(1) \quad c = 5,792(1) \\ Z = 4$$

zeigen Isotypie mit RbFeF<sub>4</sub> an [5].

Unsere Befunde widersprechen älteren Angaben [11], wonach Isotypie mit KFeF<sub>4</sub> vorliegt. Die *c*-Achse wäre dann zu verdoppeln, wofür kein Zwang besteht, da alle Reflexe einwandfrei indiziert werden, vgl. [1]. Zur Sicherheit haben wir dennoch unter der Annahme der Isotypie zu KFeF<sub>4</sub> und Übernahme der Parameter eine Intensitätsrechnung durchgeführt. Auch sie widerspricht der Isotypie zu KFeF<sub>4</sub>.

#### D) RbCoF<sub>4</sub>

Eine plausible Indizierung der Pulverdaten gelang (noch) nicht. Es ist möglich, daß eine strukturelle

Beziehung zum β-RbAlF<sub>4</sub>-Typ vorliegt. Man kann analog vollständig indizieren,

$$a = 12,222(1) \quad c = 12,356(2) \text{ Å} \quad Z = 20$$

jedoch treten dann Reflexe auf, die nicht mit der Raumgruppe  $\overline{14}c2$  vereinbar sind.

#### E) CsCoF<sub>4</sub>

Es liegt Isotypie mit tetragonalem β-RbAlF<sub>4</sub> vor:

$$a = 12,478(1) \quad c = 12,971(1) \text{ Å} \quad Z = 20$$

Auch dieser Befund überrascht. Alle anderen bislang beschriebenen Fluoride CsM<sup>III</sup>F<sub>4</sub> (M<sup>III</sup> = Sc, Ti, V, Mn, Ga) gehören entweder zum tetragonalen Typ von CsFeF<sub>4</sub> [6] oder kristallisieren hexagonal in einem eigenen Typ (CsAlF<sub>4</sub> [7] und CsCrF<sub>4</sub> [8]).

#### F) β-CsFeF<sub>4</sub>

Auch hier liegt Isotypie mit β-RbAlF<sub>4</sub> [10] vor, es ist

$$a = 12,491(1) \quad c = 13,272(1) \text{ Å} \quad Z = 20$$

Damit sind nun drei Modifikationen von CsFeF<sub>4</sub> bekannt. Wir nennen α-CsFeF<sub>4</sub> die zuerst von Tresaud [20] gefundene, orthorhombische Hochtemperaturform, γ-CsFeF<sub>4</sub> die tetragonale, durch einen eigenen Strukturtyp charakterisierte Modifikation von Babel [6] und β-CsFeF<sub>4</sub> die hier gefundene, weil sie mit β-RbAlF<sub>4</sub> isotyp ist. Die Molvolumina der drei Modifikationen sind ähnlich (MV<sub>α</sub>: 59,42; MV<sub>β</sub>: 62,39; MV<sub>γ</sub>: 59,97 cm<sup>3</sup>).

### IV. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [21–24]

Da wir in keinem Falle Einkristalle erhielten, beschränken wir uns hier [1] darauf, an zwei Beispielen, nämlich CsCoF<sub>4</sub> und β-CsFeF<sub>4</sub>, siehe Tab. IV und

Tab. V, den Madelunganteil der Gitterenergie zu bestimmen.

Dabei wurde jeweils der Parametersatz des Muttertyps übernommen. Die resultierenden Abstände, vgl. Tab. VI, sind plausibel. Die Übereinstimmung mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Fluoride ist ausgezeichnet.

Tab. IV. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, von CsCoF<sub>4</sub>, Werte in kcal/mol.

Teilchen	Gewicht g	binär	ternär	$\Delta$
1 Cs <sup>+</sup>	0,2	96,5	110,5	+ 2,8
2 Cs <sup>+</sup>	0,8	96,5	103,0	+ 5,2
1 Co <sup>3+</sup>	0,2	1083,3	1059,0	— 4,9
2 Co <sup>3+</sup>	0,8	1083,3	1060,7	— 18,0
1 F <sup>-</sup>	0,8	160,1 <sup>b</sup>	166,6 <sup>c</sup>	+ 5,2
2 F <sup>-</sup>	0,8	160,1 <sup>b</sup>	160,9 <sup>c</sup>	+ 0,9
3 F <sup>-</sup>	0,8	96,5 <sup>a</sup>	133,8 <sup>c</sup>	+ 29,6
4 F <sup>-</sup>	0,8	160,1 <sup>b</sup>	134,2 <sup>c</sup>	— 20,7
5 F <sup>-</sup>	0,4	160,1 <sup>b</sup> /96,5 <sup>a</sup>	160,6 <sup>c</sup>	+ 12,9
6 F <sup>-</sup>	0,4	160,1 <sup>b</sup>	134,9 <sup>c</sup>	— 10,6
		$\Sigma$ 1756,0	$\Sigma$ 1756,6	+ 0,6 = + 0,04%

<sup>a</sup> Aus CsF; <sup>b</sup> aus CoF<sub>3</sub>; <sup>c</sup> willkürliche Zuordnung.

Tab. V. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE von  $\beta$ -CsFeF<sub>4</sub>, Werte in kcal/mol.

Teilchen	Gewicht g	binär	ternär	$\Delta$
1 Cs <sup>+</sup>	0,2	96,5	110,2	+ 2,7
2 Cs <sup>+</sup>	0,8	96,5	102,5	+ 1,2
1 Fe <sup>3+</sup>	0,2	1067,0	1046,9	— 4,0
2 Fe <sup>3+</sup>	0,8	1067,0	1049,0	— 14,4
1 F <sup>-</sup>	0,8	158,6 <sup>b</sup>	167,9 <sup>c</sup>	+ 7,4
2 F <sup>-</sup>	0,8	158,6 <sup>b</sup>	162,3 <sup>c</sup>	+ 2,9
3 F <sup>-</sup>	0,8	96,5 <sup>a</sup>	130,2 <sup>c</sup>	+ 27,0
4 F <sup>-</sup>	0,8	158,6 <sup>b</sup>	130,5 <sup>c</sup>	— 22,5
5 F <sup>-</sup>	0,4	158,6 <sup>b</sup> /96,5 <sup>a</sup>	161,6 <sup>c</sup>	+ 13,6
6 F <sup>-</sup>	0,4	158,6 <sup>b</sup>	131,5 <sup>c</sup>	— 10,8
		$\Sigma$ 1735,7	$\Sigma$ 1742,5	+ 6,8 = + 0,4%

<sup>a</sup> Aus CsF; <sup>b</sup> Aus FeF<sub>3</sub>; <sup>c</sup> willkürliche Zuordnung

Bei  $\beta$ -CsFeF<sub>4</sub> sind die MAPLE-Werte der ‚terminalen‘, nur einem Fe<sup>3+</sup> zugeordneten F<sup>-</sup> (rund 134 kcal/mol) und die der verbrückenden F<sup>-</sup> (um 160 kcal/mol) erwartungsgemäß deutlich verschiedenen. Die Anteile der verschiedenen Cs<sup>+</sup> sowie Co<sup>3+</sup> bzw. Fe<sup>3+</sup> sind in sich ausgeglichen, vgl. Tabn. IV und V.

Tab. VI. ‚Abstände‘ Cs–F und Co<sup>III</sup>–F bzw. Fe<sup>III</sup>–F aus den Strukturparametern von  $\beta$ -RbAlF<sub>4</sub> (in Å).

Co(1)–F(6) 1,79 (2 × )	Cs(2)–F(1) 3,13
–F(1) 1,94 (4 × )	–F(2) 3,66
Co(2)–F(3) 1,81	–F(3) 2,99
–F(4) 1,81	–F(3) 3,40
–F(2) 1,94	–F(3) 3,45
–F(2) 1,96	–F(4) 3,46
–F(1) 1,97	–F(4) 3,37
–F(5) 2,00	–F(4) 2,96
Cs(1)–F(2) 3,80 (4 × )	–F(5) 3,26
–F(2) 3,77 (4 × )	–F(6) 2,88
–F(3) 3,11 (4 × )	–F(6) 3,60
–F(4) 3,16 (4 × )	–F(1) 3,15
	–F(2) 3,67
Fe(1)–F(6) 1,83 (2 × )	Cs(2)–F(6) 2,89
–F(1) 1,94 (4 × )	–F(4) 2,96
Fe(2)–F(3) 1,85	–F(3) 3,03
–F(4) 1,85	–F(1) 3,17
–F(2) 1,94	–F(1) 3,19
–F(2) 1,96	–F(5) 3,30
–F(1) 1,97	–F(4) 3,38
–F(5) 2,00	–F(3) 3,41
Cs(1)–F(3) 3,12 (4 × )	–F(3) 3,46
–F(4) 3,18 (4 × )	–F(4) 3,47
–F(2) 3,84 (4 × )	–F(6) 3,64
–F(2) 3,87 (4 × )	–F(2) 3,70
	–F(2) 3,71

## Schlußbemerkung

Von allen 3d-Metallen ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung nur Co<sup>3+</sup> imstande, ein Fluorid des Typs Li[M<sup>III</sup>F<sub>4</sub>] zu bilden. Wir wissen nicht, warum es z. B. LiFeF<sub>4</sub> nicht gibt. Bei unseren vielen Versuchen zur Darstellung erhielt man stets Gemenge von Li<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub> und FeF<sub>3</sub>.

Bemerkenswert erscheint, daß die neue Modifikation  $\beta$ -CsFeF<sub>4</sub> nur bei *schonender* Fluorierung von CsFeBr<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O entsteht. Erhöht man die Fluorierungstemperatur von 350 °C auf 450 °C, so erhält man  $\gamma$ -CsFeF<sub>4</sub>. Es bleibt offen, ob es sich um Modifikationen, die im thermodynamischen Gleichgewicht auftreten, handelt oder um ‚Formen‘.

Mit weiteren Versuchen, analoge Nickelfluoride wie CsNiF<sub>4</sub> darzustellen, sind wir weiterhin beschäftigt, obwohl alle Vorversuche über Jahre hinweg nur zu Gemengen von Cs<sub>2</sub>Ni<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> und CsNi<sup>II</sup>Ni<sup>III</sup>F<sub>6</sub> [12] führten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die lebenswürdige Unterstützung mit Sachmitteln. Herr Wörner führte die Fluoranalysen und Dichtebestimmungen durch.

- [1] Teil der Dissertation Th. Fleischer, Universität Gießen 1981.
- [2] Th. Fleischer, 9. Int. Fluorsymposium in Avignon, 1979.
- [3] C. Brosset, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **239**, 301 (1938).
- [4] G. Heger, R. Geller u. D. Babel, *Solid State Comm.* Vol. **9**, 335 (1971).
- [5] A. Tressaud, J. Galy u. J. Portier, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr.* **92**, 335 (1969).
- [6] D. Babel, F. Wall u. G. Heger, *Z. Naturforsch.* **29b**, 139 (1973).
- [7] R. Lösch u. Ch. Hebecker, *Z. Naturforsch.* **34b**, 131, 1979.
- [8] D. Babel u. G. Knoke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **442**, 151, 1978.
- [9] J. C. Dewan u. A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 533.
- [10] J. L. Fourquet, F. Plet u. R. de Pape, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 1997 (1980).
- [11] A. Hartung, Dissertation, Universität Marburg 1978.
- [12] Th. Fleischer u. R. Hoppe, *J. of Fluor. Chem.* **19**, 529 (1982).
- [13] H. J. Danner u. M. T. Kramer, *Y-I-T, Fachzeitschr. f. d. Labor* **10**, 1133 (1970).
- [14] P. T. Walden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **7**, 336 (1894).
- [15] P. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 89 (1968).
- [16] J. Portier, A. Tressaud, F. Menil, J. Claverie, R. de Pape u. P. Hagemmüller, *J. Solid State Chem.* **1**, 100 (1969).
- [17] R. Hoppe u. W. Dähne, *Naturwissenschaften* **47**, 391 (1960).
- [18] Th. Fleischer u. R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck (1982).
- [19] P. J. Omaly, P. Batail, D. Grandjean, D. Avignaut u. J. C. Cousseins, *Acta Crystallogr.* **B 32**, 2106 (1976).
- [20] A. Tressaud, J. Portier, R. de Pape u. P. Hagemmüller, *J. Solid State Chem.* **2**, 269 (1970).
- [21] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **370**, 144 (1969).
- [22] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 25 (1970).
- [23] R. Hoppe, *Adv. Fluor. Chem.* **6**, 387 (1970).
- [24] R. Hoppe, in C. J. Rooymans und A. Rabenau (eds.): *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, Amsterdam: Elsevier 1976, p. 127.