

Zur Kenntnis der  $\text{RbNiCrF}_6$ -Familie [1,2,3]:

NEUE FLUORIDE  $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$  ( $\text{A}^{\text{I}}$  = Cs,Rb;  $\text{M}^{\text{II}}$  = Mg,Ni,Cu,Zn;  
und  $\text{M}^{\text{III}}$  = Al,V,Fe,Co,Ni)

T.FLEISCHER und R.HOPPE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D 63 Gießen  
(B.R.D.)

I n h a l t s ü b e r s i c h t. Neu dargestellt wurden die kubischen Verbindungen  $\text{CsNiCoF}_6$  ( $a = 10,27_1$  Å, braun),  $\text{CsMgNiF}_6$  ( $a = 10,12_0$  Å, dunkelbraun),  $\text{RbMgNiF}_6$  ( $a = 9,97_8$  Å, dunkelbraun),  $\text{RbMgCoF}_6$  ( $a = 10,18_5$  Å, hellblau),  $\text{RbZnCoF}_6$  ( $a = 10,20_7$  Å, hellblau),  $\text{RbNiCoF}_6$  ( $a = 10,18_3$  Å, braun) und  $\text{RbCuFeF}_6$  [4] ( $a = 10,21_6$  Å, farblos), alle  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ;  $\text{RbCuAlF}_6$ [4] ( $a = 6,86_0$  Å,  $b = 7,07_7$  Å,  $c = 9,98_2$  Å, farblos),  $\text{RbCuVF}_6$  ( $a = 6,88_3$  Å,  $b = 7,45_9$  Å,  $c = 10,15_7$  Å, olivgrün),  $\text{CsCuAlF}_6$ [4] ( $a = 7,09_4$  Å,  $b = 7,13_4$  Å,  $c = 10,24_4$  Å, farblos) und  $\text{CsZnAlF}_6$ [4] ( $a = 7,21_2$  Å,  $b = 7,07_8$  Å,  $c = 10,13_5$  Å, farblos) kristallisieren orthorhombisch und sind isotyp mit  $\text{CsAgFeF}_6$  [10], R.G.:Pnma, Nr. 62. In einer Ordnungsvarianten dieses Typs kristallisieren  $\text{CsNiNiF}_6$  ( $a = 7,12_2$  Å,  $b = 7,35_0$  Å,  $c = 10,02_5$  Å, braunschwarz) und  $\text{RbNiNiF}_6$  ( $a = 6,94_6$  Å,  $b = 7,33_3$  Å,  $c = 9,76_8$  Å, braunschwarz), für die aus Pulverdaten ein Strukturmodell (R.G.: Imma) abgeleitet wird. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, wird berechnet und diskutiert.

Die zuerst von Babel aufgeklärte Struktur des  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typs [3] wurde bei einer großen Zahl entsprechend zusammengesetzter Fluoride der Metalle gefunden.

So haben wir Fluoride des Typs  $\text{CsBMF}_6$  mit

$\text{B} = \text{Mn}^{\text{II}}$  bzw.  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Rh}$  bzw.  $\text{Sc}, \text{In}, \text{Tl}$  und  $\text{Rh}$  [5],  $\text{CsZnMF}_6$  mit  $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  [6,7],  $\text{CsCuMF}_6$  mit  $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{In}, \text{Tl}$  [4,7],  $\text{CsMgMF}_6$  mit  $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ga}$  [7], sowie  $\text{CsPdMF}_6$  mit  $\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Rh}, \text{In}$  [8] dargestellt, die alle kubisch im  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ kristallisieren.

Überraschend kristallisieren Verbindungen  $\text{CsPdMF}_6$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Mo}$  [8],  $\text{CsZnAlF}_6$  [6], aber auch  $\text{RbCuMF}_6$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Sc}$  [4], sowie  $\text{KCuMF}_6$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Sc}, \text{Fe}$  [4] offensichtlich nicht kubisch.

Untersuchungen an Fluoriden  $\text{A}^{\text{I}}\text{AgMF}_6$  [9] zeigten, daß nur solche mit  $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cs}$  und  $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Tl}$  zum  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ gehören, dagegen Fluoride mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$  und  $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{Rb}$  orthorhombisch in einer mit dem  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ verwandten Struktur (R.G.:  $\text{Pnma}$ ) kristallisieren [10]. Ebenfalls orthorhombisch, jedoch nicht isotyp zu den Fluoriden mit zweiwertigem Silber sind nach Pulverdaten  $\text{CsFeFeF}_6$  und  $\text{RbFeFeF}_6$  [11].

Diese Ergebnisse warfen drei Fragen auf:

- 1.) Gibt es weitere Fluoride des  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typs, bei denen aus chemischen Gründen Schwierigkeiten bei der Darstellung auftreten? Z.B. wird  $\text{NiF}_2$  in Gegenwart von  $\text{AF}$  ( $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ ) im  $\text{F}_2$ -Strom leicht zu  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{Ni}^{\text{IV}}\text{F}_6$  oxydiert; die Darstellung von noch unbekanntem  $\text{CsMgNi}^{\text{III}}\text{F}_6$  und  $\text{RbMgNi}^{\text{III}}\text{F}_6$  ist daher sicher nicht einfach. Auch  $\text{CoF}_3$  reagiert mit  $\text{CsF}$  unter  $\text{F}_2$  zu

$\text{Cs}_2\text{CoF}_6$ ! Beim Tempern in geschlossenen Goldbomben erfolgt dagegen leicht thermischer Abbau von  $\text{CoF}_3$  zu  $\text{CoF}_2$ . Auch hier sind daher Schwierigkeiten zu erwarten, will man z.B.  $\text{RbMgCoF}_6$  darstellen.

- 2.) Sind die nichtkubischen Verbindungen  $\text{ACuMF}_6$  vielleicht isotyp zu den entsprechenden Silberverbindungen oder schließen sie sich der für  $\text{CsFeFeF}_6$  [11] gefundenen ebenfalls orthorhombischen Variante an. Warum gehört insbesondere  $\text{CsZnAlF}_6$ , wo alle Metallteilchen eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration besitzen, nicht zum kubischen 'Muttertyp'?
- 3.) Schließlich reizte der Versuch, weitere Fluoride vom Typ des  $\text{CsFeFeF}_6$  [11] darzustellen, bei denen als  $\text{M}^{\text{II}}$  und  $\text{M}^{\text{III}}$  das gleiche Metall fungiert.

### I. Darstellung der Proben

Die Darstellung der Proben, vgl. Tab. 1, erfolgte auf drei verschiedenen Wegen :

- a.) Durch übliche Fluorierung geeigneter Gemenge der Komponenten mit verdünntem  $\text{F}_2$  ( $\text{N}_2 : \text{F}_2 \cong 5 : 1$ ) bei erhöhter Temperatur;
- b.) Durch Tempern analoger Gemenge der binären Fluoride in zugeschweißten Goldrohren bei Temperaturen zwischen  $450^\circ\text{C}$  und  $650^\circ\text{C}$ ;
- c.) Durch Erhitzen der Gemenge der Ausgangsstoffe zunächst im verdünnten  $\text{F}_2$ -Strom und anschließendes Tempern im Monel-Autoklaven unter erhöhtem Druck. Dabei ist wichtig, darauf zu achten, daß bei der 'Anfluorierung' möglichst röntgenamorphe Proben entstehen.

Tab. 1 :

Darstellung der Proben, Fluoranalysen, Dichtebestimmung

Verbindung	Versuchsführung	F <sub>ber</sub> (%)	F <sub>gef</sub> (%)	d <sub>pyk</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	d <sub>rs</sub> (g cm <sup>-3</sup> )
RbMgCoF <sub>6</sub>	Fluorierung von RbCl, MgF <sub>2</sub> und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> (500°C, 20h)	40,31	40,2	3,53	3,54
RbZnCoF <sub>6</sub>	Fluorierung von RbCl, ZnF <sub>2</sub> und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> (450°C, 12h)	35,20	35,1	4,00	4,04
RbNiCoF <sub>6</sub>	Fluorierung von RbCl, [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>2</sub> und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> (450°C, 3d)	35,54	35,4	3,96	3,99
CsNiCoF <sub>6</sub>	Fluorierung von CsCl, [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>2</sub> und [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> (450°C, 3d)	31,27	30,9	4,42	4,46
CsMgNiF <sub>6</sub>	'Anfluorieren' von CsCl, MgF <sub>2</sub> , [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> (300°C, p <sub>F<sub>2</sub></sub> =50bar, 1d)	34,55	34,3	4,20	4,23
RbMgNiF <sub>6</sub>	'Anfluorieren' von RbCl, MgF <sub>2</sub> und [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> (300°C, p <sub>F<sub>2</sub></sub> =50bar, 1d)	40,35	39,8	3,69	3,77
RbCuFeF <sub>6</sub>	Umsetzung von RbF, CuF <sub>2</sub> und FeF <sub>3</sub> in Goldbomben (600°C, 4d)	35,75	35,9	3,95	3,97
CsNiNiF <sub>6</sub>	Fluorierung von CsCl und [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> (450°C, 15h)	31,29	31,1	4,55	4,61
RbNiNiF <sub>6</sub>	Fluorierung von RbCl und [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> (450°C, 15h)	36,00	36,6	-	4,23
RbCuVF <sub>6</sub>	Umsetzung von RbF, CuF <sub>2</sub> und VF <sub>3</sub> in Goldbomben (550°C, 4d)	36,31	36,2	3,98	4,00
RbCuAlF <sub>6</sub>	Fluorierung von RbCuCl <sub>3</sub> und AlF <sub>3</sub> (560°C, 3d)	39,31	39,6	3,94	3,97
CsCuAlF <sub>6</sub>	Fluorierung von CsCuCl <sub>3</sub> und AlF <sub>3</sub> (560°C, 3d)	33,78	33,5	4,28	4,32
CsZnAlF <sub>6</sub>	Umsetzung von CsF, ZnF <sub>2</sub> und AlF <sub>3</sub> in Goldbomben (550°C, 3d)	33,60	33,6	4,34	4,35

### A u s g a n g s m a t e r i a l

CsF: dargestellt durch Fluorierung von CsCl (p.a. Merck)

RbF: dargestellt durch Fluorierung von RbCl (p.a. Merck)

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>: aus p.a. Reagenzien Merck, selbst dargestellt.

[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>: aus p.a. Reagenzien Merck, selbst dargestellt.

- $\text{CsCuCl}_3$ : selbst dargestellt aus neutraler Lösung [12]  
 $\text{RbCuCl}_3$ : selbst dargestellt aus essigsaurer Lösung [12]  
 $\text{CuF}_2$ : durch Fluorierung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $450^\circ\text{C}$ , 2d)  
 $\text{MgF}_2$ : durch Fluorierung von  $\text{MgCO}_3$  (p.a. Merck)  
 $\text{ZnF}_2$ : durch Fluorierung von  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (p.a. Merck)  
 in im  $\text{F}_2$ -Strom ( $450^\circ\text{C}$ , 2d)  
 $\text{FeF}_3$ : durch Fluorierung von  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (p.a. Merck)  
 $\text{VF}_3$ : durch Umsetzung von  $\text{VCl}_3$  mit gasförmigem  $\text{HF}$  ( $600^\circ\text{C}$ , 8h)  
 $\text{AlF}_3$ : durch Fluorierung von  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im  $\text{F}_2$ -Strom ( $550^\circ\text{C}$ , 2d)

zu a) Zur Darstellung von z.B.  $\text{RbMgCoF}_6$  wurden 1,2092 g  $\text{RbCl}$ , 0,6231 g  $\text{MgF}_2$  und 1,8232 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  eingewogen (Rb:Mg:Co=1:1:1), innig im Achatmörser verrieben und zunächst bei Raumtemperatur im verdünnten  $\text{F}_2$ -Strom anfluoriert. Es setzt lebhaft Gasentwicklung ein. Langsam wird auf  $500^\circ\text{C}$  gesteigert. Die Präparate werden mehrere Male auf Raumtemperatur abgekühlt, im Mörser verrieben und wieder auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 20h ist die Reaktion beendet. Die hellblauen Proben werden unter Schutzgas in Ampullen abgefüllt.

zu b) Zur Darstellung von z.B.  $\text{CsZnAlF}_6$  wurden 1,5190 g  $\text{CsF}$ , 1,0337 g  $\text{ZnF}_2$  und 0,8398 g  $\text{AlF}_3$  eingewogen, innig unter Argon vermengt, in eine Goldbombe gegeben und die Öffnung mit einem Acetylenbrenner zugeschweißt. Das Gemenge wird in Intervallen von  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  bis zum Erreichen der Endtemperatur erhitzt. Nach 3d wird die Temperatur langsam ( $20^\circ\text{C}/\text{h}$ ) auf Raumtemperatur gebracht, die farblosen Proben der Goldbombe entnommen und unter Argon in Glasampullen abgefüllt.

zu c) Zur Darstellung von z.B.  $\text{CsMgNiF}_6$  wurden 1,6836 g  $\text{CsCl}$ , 0,6231 g  $\text{MgF}_2$  und 2,3180 g  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  eingewogen und bei  $300^\circ\text{C}$  anfluoriert. Mehrere Male werden die Proben im Achatmörser innig verrieben. Unter Argon kommen so erhaltene Präparate in einen Monel-Autoklaven (Freies Volumen: 28 ml), dazu wird 1 ml flüssiges  $\text{F}_2$  einkondensiert. Der Autoklav wird nach Erhitzen ( $460^\circ\text{C}$ , 1d) auf Zimmertemperatur gebracht und überschüssiges  $\text{F}_2$  entfernt. Die Proben werden im Glasampullen abgefüllt.

## II. Neue kubische Vertreter des $\text{RbNiCrF}_6$ -Typs

Den bereits beschriebenen Fluoriden  $\text{CsZnCoF}_6$ [7] (hellblau),  $\text{CsCuCoF}_6$ [4] (lindgrün),  $\text{KCuCoF}_6$ [4] (hellblau),  $\text{CsZnNiF}_6$ [7] (braun) schließen sich, vgl. Tab.2, die Vertreter  $\text{RbMCoF}_6$  mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$  sowie  $\text{CsNiCoF}_6$  und  $\text{AMgNiF}_6$  mit  $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$  an. Aber auch  $\text{RbCuFeF}_6$  gehört zum  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ.

### a) Eigenschaften der Fluoride

Alle Proben sind farbig, vgl. Tab. 2, ausgenommen  $\text{RbCuFeF}_6$ . Mit Luftfeuchtigkeit erfolgt schnell Zersetzung unter Hydrolyse, am schnellsten bei  $\text{CsMgNiF}_6$  und  $\text{RbMgNiF}_6$ , nur zögernd bei  $\text{RbCuFeF}_6$ . Auch unter Argon in Ampullen sind obige Nickelfluoride nur einige Tage stabil und zersetzen zu gelben Produkten.

### b) Röntgenographische Untersuchungen

Von  $\text{RbMgNiF}_6$  und  $\text{CsMgNiF}_6$  wurden jeweils Guinier-Aufnahmen nach Simon [13] mit  $\text{CuK}^\alpha$ -Strahlung angefertigt, von den anderen auch solche nach Guinier-de Wolff ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

Tabelle 2 .

Kubische Vertreter des  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typs

Formel	Farbe	a [Å]	$\text{MV}_{\text{quat}}$ [ $\text{cm}^3$ ]	$\Sigma \text{MV}_{\text{bin}}$ [ $\text{cm}^3$ ]	$\Delta \text{MV}$ [%]	$x_{\text{F}}$	$d(\text{A}^{\text{I}}-\text{F})$ [Å]	$d(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}-\text{F})$ [Å]
$\text{RbMgCoF}_6$	blau	10,18 <sub>5</sub>	79,5	75,8	+4,7	0,310	3,21	1,90
$\text{RbZnCoF}_6$	blau	10,20 <sub>7</sub>	80,1	76,7	+4,3	0,312	3,19	1,91
$\text{RbNiCoF}_6$	braun	10,18 <sub>3</sub>	79,5	76,1	+4,3	0,310	3,21	1,90
$\text{CsNiCoF}_6$	braun	10,27 <sub>1</sub>	81,6	81,9	-0,1	0,310	3,24	1,92
$\text{CsMgNiF}_6$	braun	10,12 <sub>0</sub>	78,0	77,4 <sup>a)</sup>	+0,8	0,312	3,17	1,90
$\text{RbMgNiF}_6$	braun	9,97 <sub>8</sub>	74,8	74,6 <sup>a)</sup>	+0,1	0,316	3,08	1,88
$\text{RbCuFeF}_6$	farblos	10,21 <sub>6</sub>	80,3	80,2	+0,2	0,313	3,18	1,92

a) Die Werte für 'NiF<sub>3</sub>' wurden entsprechenden Überlegungen der Dissertation

H. Henkel, Gießen(1968) entnommen.

Für die Intensitätsrechnung wurde Isotypie mit  $\text{RbNiCrF}_6$  angenommen und der Strukturparameter  $x_F = 0,3125$  geringfügig variiert, vgl. Tab. 2. Hiermit berechnete  $I_C$  und visuell geschätzte  $I_0$ -Werte stimmen gut überein, vgl. Tab. 3 und 4; die angegebenen Abstände sind naturgemäß nur Richtwerte.

c) Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [14,15,16]

Tab. 2 zeigt, daß man mit den gewählten Parametern  $x_F$  plausible Abstände erhält. Wir haben zur Kontrolle den Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, berechnet und mit den MAPLE-Werten der binären Fluoride verglichen. Tab. 5 zeigt, daß gute Übereinstimmung vorliegt ( $\Delta \leq 1\%$ ).

III. Fluoride mit Isotypie zu  $\text{CsAgFeF}_6$  [10]

Pulveraufnahmen von  $\text{RbCuVF}_6$ ,  $\text{RbCuAlF}_6$  und  $\text{CsCuAlF}_6$  sowie  $\text{CsZnAlF}_6$ , vgl. [4,6] konnten nicht kubisch indiziert werden. Alle anderen bekannten Verbindungen  $\text{CsZnMF}_6$  [6] und viele Fluoride  $\text{ACuMF}_6$  [4,7] kristallisieren dagegen im  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ. Dieser Befund veranlaßte uns, obige Verbindungen erneut darzustellen.

a) Eigenschaften der Proben

$\text{RbCuVF}_6$  sieht olivgrün aus, alle anderen Präparate sind dagegen farblos. Feuchte Luft zersetzt rasch; Proben von  $\text{CsZnAlF}_6$  sind am beständigsten.

b) Röntgenographische Untersuchungen

Unsere Aufnahmen nach Guinier-de Wolff ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) zeigen, daß Isotypie mit dem neu aufgeklärten  $\text{CsAgFeF}_6$ -Typ [10] vorliegt, eine orthorhombische Variante des



Tabelle 3.

Auswertung der Röntgenaufnahme nach Guinier-de Wolff von  $\text{RbMgCoF}_6$ ,  $\text{RbZnCoF}_6$ ,  $\text{RbNiCoF}_6$  und  $\text{CsNiCoF}_6$  [ $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung]

h k l	$\text{RbMgCoF}_6$		$\text{RbZnCoF}_6$		$\text{RbNiCoF}_6$		$\text{CsNiCoF}_6$									
	beob.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$	$\text{I}_0$	$\frac{\text{I}_0}{\text{I}_C}$	beob.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$	$\text{I}_0$	$\frac{\text{I}_0}{\text{I}_C}$	beob.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$	$\text{I}_0$	$\frac{\text{I}_0}{\text{I}_C}$				
1 1 1	17.04	17.16	2	1.5	17.08	17.08	3	2.7	17.15	17.16	4	3.2	-	16.87	-	0.4
2 2 0	45.71	45.75	9	10.0	45.64	45.56	6	4.8	45.75	45.77	7	6.4	45.02	45.00	12	12.0
3 1 1	62.90	62.91	20	29.0	62.73	62.64	20	27.0	62.90	62.95	20	24.4	61.93	61.87	20	25.8
2 2 2	68.57	68.63	7	5.5	68.33	68.34	8	7.1	68.65	68.66	9	6.4	67.51	67.49	6	5.3
4 0 0	91.43	91.53	5	2.8	91.13	91.11	1	0.7	-	91.95	-	0.7	90.22	89.99	4	3.1
3 3 1	108.58	108.66	7	4.8	108.15	108.20	2	1.1	108.80	108.71	1	0.9	107.02	106.86	3	2.2
3 3 3	154.31	154.11	11	10.5	153.68	153.75	10	9.1	154.50	154.48	8	8.1	151.73	151.86	8	8.6
4 4 0	182.97	183.01	13	12.0	182.16	182.23	12	13.2	182.97	183.09	9	9.6	179.95	179.98	11	9.3
6 2 0	228.78	228.76	7	6.8	227.75	227.78	4	3.1	228.78	228.97	3	4.0	224.91	224.98	5	5.2
5 3 3	245.78	245.92	6	6.3	244.85	244.87	6	5.3	245.78	246.03	4	4.7	242.11	241.85	5	4.8
6 2 2	251.66	251.64	4	2.5	250.45	250.56	3	3.3	251.97	251.75	4	2.8	-	247.47	-	1.3
5 5 1	291.70	291.67	1	0.3	290.67	290.42	1	0.8	291.62	291.80	1	0.8	-	286.84	-	0.7
6 4 2	320.41	320.26	3	4.4	318.86	318.90	3	2.1	320.49	320.41	3	2.7	314.80	314.97	4	4.2
5 5 3	337.46	337.42	8	7.2	336.06	335.98	7	6.7	337.79	337.58	7	7.2	331.95	331.84	5	5.3

Tabelle 4 .

Auswertung der Röntgenaufnahmen nach Guinier-Simon von  
 $\text{CsMgNiF}_6$  und  $\text{RbMgNiF}_6$  [ $\text{CuK}\alpha$  -Strahlung]

$\text{CsMgNiF}_6$				$\text{RbMgNiF}_6$			
h k l	$\sin^2\theta \cdot 10^3$	$I_0$	$I_0$	h k l	$\sin^2\theta \cdot 10^3$	$I_0$	$I_0$
	beob.	ber.			beob.	ber.	
2 2 0	46.37	46.35	11	1 1 1	17.88	17.88	1
3 1 1	63.68	63.73	20	2 2 0	47.59	47.67	6
2 2 2	69.62	69.52	4	3 1 1	65.43	65.54	20
4 0 0	92.70	92.69	4	2 2 2	71.46	71.50	5
3 3 1	110.04	110.08	7	4 0 0	95.43	95.34	3
4 2 2	139.12	139.04	4	3 3 1	113.19	113.21	4
3 3 3	156.30	156.42	8	3 3 3	160.79	160.88	8
4 4 0	185.27	185.39	8	4 4 0	190.66	190.68	10
5 3 1	202.63	202.77	2	6 2 0	238.38	238.34	5
6 2 0	208.48	208.56	7	5 3 3	256.22	256.22	5
5 3 3	249.28	249.12	5	6 2 2	262.27	262.18	3
6 2 2	255.06	254.91	2	5 5 1	303.83	303.89	1

Tab.5 .

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE Werte in kcal/Mol

RbZnCoF<sub>6</sub>,

Teilchen		binär	quat.	$\Delta$	$\Sigma \Delta$
Rb <sup>+</sup>	1x	102,8	98,7	- 4,1	- 4,1
Zn <sup>2+</sup>	1x	498,0	'785,1'	+288,1	+288,1
Co <sup>3+</sup>	1x	1083,3	'786,1'	-297,2	-297,2
F <sup>-</sup> (RbF)	1x	102,8	146,8	+ 44,0	+ 44,0
F <sup>-</sup> (MgF <sub>2</sub> )	2x	143,2	146,8	+ 3,6	+ 7,2
F <sup>-</sup> (CoF <sub>3</sub> )	3x	160,1	146,8	- 13,3	- 39,9
$\Sigma$		2553,6	2551,7		- 1,9 = - 0,1%

CsNiCoF<sub>6</sub>,

Teilchen		binär	quat.	$\Delta$	$\Sigma \Delta$
Cs <sup>+</sup>	1x	96,5	96,7	+ 0,2	+ 0,2
Ni <sup>2+</sup>	1x	504,8	'796,3'	+281,5	+281,5
Co <sup>3+</sup>	1x	1083,3	'796,3'	-297,0	-297,0
F <sup>-</sup> (CsF)	1x	96,5	145,9	+ 49,4	+ 49,4
F <sup>-</sup> (NiF <sub>2</sub> )	2x	145,3	145,9	+ 0,6	+ 1,2
F <sup>-</sup> (CoF <sub>3</sub> )	3x	160,1	145,9	- 14,2	- 42,6
$\Sigma$		2552,0	2544,7		- 7,3 = - 0,3%

RbMgNiF<sub>6</sub>

Teilchen		binär	quat.	$\Delta$	$\Sigma \Delta$
Rb <sup>+</sup>	1x	102,8	103,1	+ 0,3	+ 0,3
Mg <sup>2+</sup>	1x	508,0	'796,1'	+288,1	+288,1
Ni <sup>3+</sup>	1x	'1090,1'	'796,1'	-294,0	-294,0
F <sup>-</sup> (RbF)	1x	102,8	150,0	+ 47,2	+ 47,2
F <sup>-</sup> (MgF <sub>2</sub> )	2x	146,3	150,0	+ 3,7	+ 7,4
F <sup>-</sup> (NiF <sub>3</sub> )	3x	'160,4'	150,0	- 10,4	- 31,2
$\Sigma$		2577,5	2590,0	0,5%	+ 12,5

RbNiCrF<sub>6</sub>-Typs. Wesentliches Strukturmerkmal gegenüber diesem Typ ist die Aufhebung der statistischen Verteilung von M<sup>II</sup> und M<sup>III</sup> zugunsten geordneter Verteilung durch Besetzung spezieller Punktlagen. Gitterkonstanten und angenommene Parameter sind

in Tab. 6 aufgeführt. Berechnete und beobachtete Intensitäten sind in guter Übereinstimmung, vgl. Tab. 7.

Wieder haben wir für die angenommenen Parameterwerte der Tab. 6 MAPLE berechnet und mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Fluoride verglichen. Auch hier bestätigt die sehr gute Übereinstimmung die Brauchbarkeit der gewählten Parameter und damit die Isotypie.

Bzgl. der Struktureinheiten sei auf  $\text{CsAgFeF}_6$  [10] verwiesen. Es muß jedoch betont werden, daß die Zugehörigkeit von  $\text{CsZnAlF}_6$  zu diesem Typ überrascht und ungeklärt bleibt, da alle anderen Vertreter dieses Typs wenigstens eine Sorte Metallionen mit partiell besetzter d-Schale haben. Diese Beispiel zeigt, wie schwierig die Deutung der Struktureinheiten des  $\text{CsAgFeF}_6$ -Typs sein wird, bei dem ja kantenverknüpfte Oktaederketten entsprechend  $[\text{M}^{\text{II}}\text{F}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$  sowie  $[\text{M}^{\text{III}}\text{F}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$  senkrecht gegeneinander versetzt die dreidimensionale Verknüpfung aufspannen, wobei insbesondere der Winkel F-Ag-F ('Kopf'-'Fuß' im Oktaeder) stark ( $127^\circ$ ) von  $180^\circ$  abweicht.

Mit diesen Auslenkungen dürfte auch zusammenhängen, daß sich die Gitterkonstanten beim Vergleich verschiedener Fluoride dieses Typs nicht konform ändern. Diese Unregelmäßigkeiten verlangen nach ausführlichen Untersuchungen der Einkristalle, die bislang noch nicht dargestellt werden konnten.

#### IV. Über $\text{CsNiNiF}_6$ und $\text{RbNiNiF}_6$

Die schwarzbraunen Fluoride wurden neu dargestellt. Sie entsprechen im Formeltyp Eisenfluoriden wie  $\text{CsFeFeF}_6$  [11], deren Struktur noch unbekannt ist;  $\text{NH}_4\text{FeFeF}_6$  [17] ist nach Einkristalldaten isotyp mit  $\text{CsAgFeF}_6$  [10].

Tabelle 6 .

Gitterkonstanten, Molvolumina, Parameter und MAPLE-Werte von Vertretern des CsAgFe<sub>6</sub>-Typs

Formel	Strukturtyp	a	b	c	MV <sub>quat</sub> [cm <sup>3</sup> ]	ΣMV <sub>bin</sub> [cm <sup>3</sup> ]	AMV [%]	MAPLE <sub>quat</sub> [kcal/Mol]	ΣMAPLE <sub>bin</sub> [kcal/Mol]	[%]
RbCuVF <sub>6</sub>	RbAgFe <sub>6</sub> . <sub>55</sub> Al. <sub>45</sub> F <sub>6</sub> <sup>a)</sup>	6,88 <sub>3</sub>	7,45 <sub>9</sub>	10,15 <sub>7</sub>	78,6	78,9	0,4	2537	2522	0,6
RbCuAlF <sub>6</sub>	" "	6,86 <sub>0</sub>	7,07 <sub>7</sub>	9,98 <sub>2</sub>	73,0	73,7	0,9	2629	2654	0,9
CsCuAlF <sub>6</sub>	CsAgAlF <sub>6</sub> <sup>b)</sup>	7,09 <sub>4</sub>	7,13 <sub>4</sub>	10,24 <sub>4</sub>	78,1	79,3	1,5	2641	2636	0,2
CsZnAlF <sub>6</sub>	" "	7,21 <sub>2</sub>	7,07 <sub>8</sub>	10,13 <sub>5</sub>	77,9	79,5	1,9	2612	2632	0,6

a) Parameter von RbAgFe<sub>6</sub>.<sub>55</sub>Al.<sub>45</sub>F<sub>6</sub>[10]b) Parameter von CsAgAlF<sub>6</sub>

Atom	Punktlage	x	y	z	Atom	Punktlage	x	y	z
Rb	(4c)	.4774	.25	.1239	Cs	(4c)	.4787	.25	.1327
Ag	(4c)	.3061	.25	.7582	Ag	(4c)	.2835	.25	.7549
Fe/Al	(4a)	.0	.0	.0	Al	(4a)	.0	.0	.0
F(1)	(4c)	.0630	.25	.6554	F(1)	(4c)	.0356	.25	.6590
F(2)	(4c)	.4379	.25	.5029	F(2)	(4c)	.4621	.25	.4928
F(3)	(8d)	.1143	.0216	.1622	F(3)	(8d)	.1307	.0104	.1439
F(4)	(8d)	.2274	.0464	.9197	F(4)	(8d)	.1981	.0332	.9044

CsAgAlF<sub>6</sub> und RbAgFe<sub>6</sub>.<sub>55</sub>Al.<sub>45</sub>F<sub>6</sub> sind mit CsAgFeF<sub>6</sub>[10] isotyp (Pnma, R.G.62, Z=4)

Auswertung einer Aufnahme nach Guinier-de-Wolff  
 CsCuAlF<sub>6</sub> (Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung)

h k l	10 <sup>3</sup> ·sin <sup>2</sup> θ <sub>calc</sub>	10 <sup>3</sup> ·sin <sup>2</sup> θ <sub>obs</sub>	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>
0 1 1	17.31	17.22	1	0.7
1 0 1	17.44	17.45	1	1.0
0 0 2	22.62	-	0.7	0.7
1 1 1	29.10	-	0.3	0.3
1 0 2	34.41	-	0.5	0.5
1 1 2	46.06	46.04	18	17.7
0 2 0	46.63	46.51	6	6.1
2 0 0	47.16	47.10	4	3.4
2 0 1	52.81	-	0.4	0.4
2 1 0	58.82	58.80	2	1.6
0 1 3	62.54	62.61	9.2	9.2
1 0 3	62.68	-	18	10.6
1 2 1	64.09	64.05	18	17.6
1 1 1	64.47	64.48	20	19.39
0 2 2	69.25	69.27	5	4.2
2 0 2	69.78	69.81	3	2.4
1 1 3	74.33	-	0.4	0.4
1 2 2	81.04	-	0.2	0.2
0 0 4	81.43	-	0.2	0.2
0 0 4	90.46	90.42	2	1.4
2 2 0	93.79	93.75	4	3.4
0 2 3	98.05	-	0.3	0.3
2 2 1	99.45	-	0.2	0.2
2 0 4	102.25	-	0.2	0.2
1 2 3	109.31	-	9.7	9.7
2 1 3	109.70	109.35	11	0.4
0 3 1	130.38	-	0.0	0.0
2 0 1	141.76	141.70	3	2.0
1 1 4	143.91	-	0.0	0.0
2 2 2	146.41	-	0.4	0.4
1 3 1	152.37	-	0.0	0.0
3 0 1	152.42	-	0.0	0.0
3 0 2	158.73	158.75	1	2.2
2 0 4	157.10	-	0.1	0.1
2 0 4	157.62	157.61	2	2.6
1 3 2	159.33	159.18	3	3.9
3 1 2	160.38	160.45	3	3.6
2 2 3	164.64	-	0.6	0.6
1 2 4	164.89	-	0.3	0.3
2 3 0	169.28	-	0.0	0.0
2 3 0	172.03	-	0.8	0.8
0 1 3	173.01	173.11	4	3.6
1 0 3	173.74	173.76	5	1.0
0 3 3	179.81	179.80	3.7	3.7
2 3 1	177.00	177.60	7	4.8
2 3 1	177.74	178.36	1	0.9
1 1 3	159.60	-	0.0	0.0
1 1 3	164.60	-	0.0	0.0
1 1 3	167.60	-	0.1	0.1
2 2 2	169.65	-	0.0	0.0
2 2 2	174.70	-	0.0	0.0
2 2 2	175.36	-	0.0	0.0
2 2 4	184.26	184.22	11	11.5
0 4 0	186.53	186.49	6	5.8

CsZnAlF<sub>6</sub> (Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung)

h k l	10 <sup>3</sup> ·sin <sup>2</sup> θ <sub>calc</sub>	10 <sup>3</sup> ·sin <sup>2</sup> θ <sub>obs</sub>	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>
1 0 1	17.18	17.17	1	0.8
0 1 1	17.62	-	1	0.4
0 0 2	23.11	23.12	1	0.7
1 1 1	29.03	-	0.4	0.4
1 0 2	34.51	-	0.0	0.0
2 0 0	45.63	45.56	4	2.5
1 1 2	46.33	46.33	12	12.9
0 2 0	47.37	47.35	6	4.6
2 0 1	51.41	-	0.0	0.0
2 1 0	57.47	-	0.9	0.9
2 1 1	63.25	63.20	20	15.3
1 0 3	63.39	-	7.7	7.7
0 1 3	63.83	63.79	5	6.9
1 2 1	64.56	64.56	10	12.8
2 0 2	68.73	68.65	3	2.0
0 2 2	70.48	70.48	4	3.2
1 1 3	75.24	-	0.3	0.3
2 1 2	80.58	-	0.2	0.2
1 2 2	81.89	-	0.1	0.1
0 0 4	92.42	92.54	2	0.9
2 2 0	93.00	92.94	5	4.4
2 0 3	97.62	-	0.7	0.7
2 2 1	98.78	-	0.1	0.1
1 0 4	102.83	-	0.1	0.1
3 0 1	106.44	106.42	3	2.7
2 1 3	109.46	110.71	8	2.2
1 2 3	110.71	110.71	8	2.0
0 3 1	112.37	-	0.0	0.0
1 1 4	115.67	-	0.0	0.0
2 2 2	116.11	-	0.5	0.5
3 1 1	120.29	-	0.0	0.0
1 3 1	123.77	-	0.0	0.0
3 0 2	125.77	-	0.0	0.0
3 1 2	137.61	125.75	2	1.7
2 0 4	138.05	137.73	5	3.6
1 3 2	139.79	-	0.1	0.1
2 1 4	141.10	141.06	3	3.8
2 2 3	144.99	-	0.6	0.6
1 2 4	149.89	-	0.4	0.4
2 3 0	151.20	-	0.8	0.8
2 3 0	152.22	-	3.6	3.6
3 0 3	154.65	154.56	5	0.9
1 0 5	154.81	-	0.9	0.9
3 2 1	155.82	155.76	3	0.8
2 3 1	156.29	-	2.7	2.7
0 3 3	164.00	158.36	7	2.8
3 1 3	164.38	-	0.1	0.1
1 3 3	167.66	-	0.0	0.0
1 3 3	169.98	-	0.0	0.0
2 3 2	173.15	-	0.0	0.0
2 3 2	173.33	-	0.0	0.0
4 0 0	182.52	182.50	2	1.8
2 2 4	183.42	183.34	10	8.7

### a) Eigenschaften

Die Proben zersetzen sich schell an der Luft. Dabei entstehen schmutzigbraune, feuchte Zersetzungsprodukte. In Ampullen, unter Argon, sind die Proben bemerkenswert lange unzersetzt aufzubewahren.

### b) Röntgenographische Untersuchungen

Pulveraufnahmen nach Guinier-de Wolff ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) können orthorhombisch innenzentriert indiziert werden, vgl. Tab. 8. Die Auslöschungen (hkl nur mit  $h+k+l=2n$ ; hk0 nur mit  $k=2n$ , Okl bzw. hOl nur mit  $k+l$  bzw.  $h+l=2n$  sowie h00, Ok0 bzw. 00l nur mit h bzw. k bzw.  $l=2n$ ) sind mit den Raumgruppen  $\text{Ima}2$  (azentrisch) und  $\text{Imma}$  (zentrisch) vereinbar. Wir wählten willkürlich  $\text{Imma}$ .

Das Intensitätsprofil der Pulverdaten legte nahe, anzunehmen, daß im Prinzip die Bauprinzipien des  $\text{CsAgFeF}_6$ -Typs auch hier vorliegen; jedoch müssen wegen der höheren Symmetrie weniger freie Parameter vorhanden sein, vgl. Abb.1.

In Tab. 9 sind die charakteristischen Parameter für unseren Strukturvorschlag für  $\text{CsNiNiF}_6$  und  $\text{RbNiNiF}_6$  zusammengefaßt. Zunächst wurden die z-Parameter von F(1) und F(2), die die Oktaederketten  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$  und  $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$  verbrücken, festgelegt (Abb.1). Es wurden Abstände  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-F} = 1,88 \text{ \AA}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}} = 2,03 \text{ \AA}$  angenommen. Das Alkaliion liegt in Richtung [001] auf einer Geraden mit F(1) und F(2). Es soll sein:  $\text{A}^{\text{I}}\text{-F}(1) = \text{A}^{\text{I}}\text{-F}(2)$  mit  $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cs, Rb}$ . Aus einem Abstand  $\text{F-F} = 2,56 \text{ \AA}$  folgt für F(3)  $x=0,1800$ . Die fehlenden Fluorparameter y und z ergeben sich unter Annahme regulärer Oktaeder.

Mit diesen Parametern wurden die Intensitäten berechnet, die im Vergleich zur Annahme von Isotypie zu  $\text{CsAgFeF}_6$  nun eine

Gitterkonstanten, Molvolumina und MAPLE-Werte von  $\text{CsNiNiF}_6$  und  $\text{RbNiNiF}_6$

Formel	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\text{MV}_{\text{quat}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$\Sigma \text{MV}_{\text{bin}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$\Delta \text{MV}$ [%]	$\text{MAPLE}_{\text{quat}}$ (kcal/Mol)	$\Sigma \text{MAPLE}_{\text{bin}}$ (kcal/Mol)	(%)
$\text{CsNiNiF}_6$	7,12 <sub>2</sub>	7,35 <sub>0</sub>	10,02 <sub>5</sub>	79,0	80,8 <sup>a)</sup>	-2,2	2572,1	2559,8 <sup>a)</sup>	0,5
$\text{RbNiNiF}_6$	6,94 <sub>6</sub>	7,33 <sub>3</sub>	9,76 <sub>8</sub>	74,9	75,1 <sup>a)</sup>	-0,3	2577,6	2572,2 <sup>a)</sup>	0,2

a) Die Werte für 'NiF<sub>3</sub>' wurden entsprechenden Überlegungen der Dissertation

H. Henkel, Gießen(1968) entnommen.



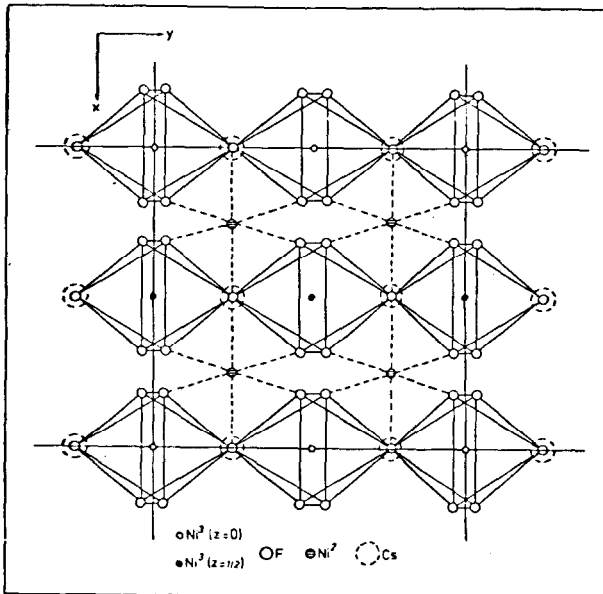
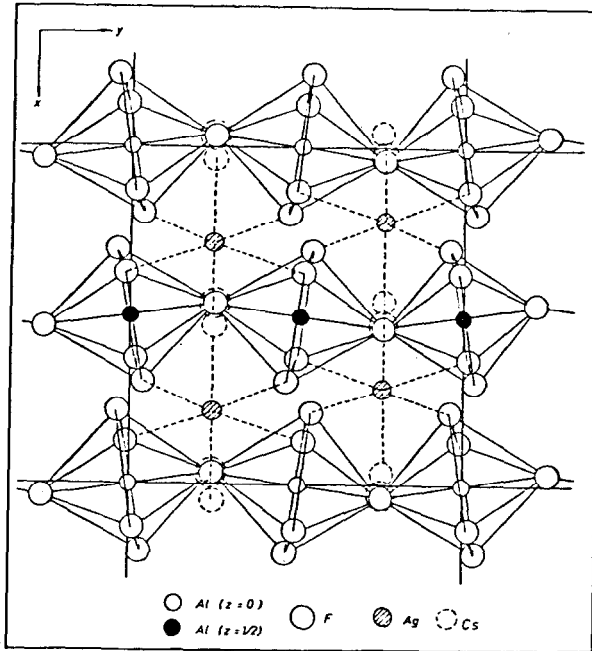


Abb. 1 .

Strukturelle Folgen der unterschiedlichen Symmetrie  
von  $\text{CsAgMF}_6$  und  $\text{CsNiNiF}_6$

Tabelle 9 .

Vergleich der Punktlagen und Parameter von CsAgFeF<sub>6</sub>, CsNiNiF<sub>6</sub> und RbNiNiF<sub>6</sub>

CsAgFeF <sub>6</sub> , R.G. Pnma				CsNiNiF <sub>6</sub> , R.G. Imma					
Atom	Punktlage	x	y	z	Atom	Punktlage	x	y	z
Cs	(4c)	.4834	.25	.1259	Cs	(4e)	.5	.25	.1535
Ag	(4c)	.2972	.25	.7570	Ni	(4d)	.25	.25	.75
Fe	(4a)	.0	.0	.0	Ni	(4a)	.0	.0	.0
F(1)	(4c)	.0517	.25	.6632	F(1)	(4e)	.0	.25	.6627
F(2)	(4c)	.4390	.25	.4864	F(2)	(4e)	.5	.25	.4604
F(3)	(8d)	.1302	.0076	.1571	F(3)	(16j)	.1800	.9605	.1320
F(4)	(8d)	.2206	.0520	.9137					

RbNiNiF <sub>6</sub> , R.G. Imma				
Atom	Punktlage	x	y	z
Rb	(4e)	.5	.25	.1596
Ni	(4d)	.25	.25	.75
Ni	(4a)	.0	.0	.0
F(1)	(4e)	.0	.25	.6424
F(2)	(4e)	.0	.25	.4604
F(3)	(16j)	.1914	.9636	.1288

so.gute Übereinstimmung von  $I_0$  und  $I_C$  zeigt, daß das in der R.G. Imma verfeinerte Modell der realen Kristallstruktur von  $\text{CsNiNiF}_6$  und  $\text{RbNiNiF}_6$  nahekommt, vgl. Tab. 10. Zur weiteren Überprüfung des gewählten Modells wurden MAPLE-Rechnungen durchgeführt. Ein Vergleich der MAPLE-Werte von  $\text{CsNiNiF}_6$  bzw.  $\text{RbNiNiF}_6$  mit der Summe der MAPLE-Anteile der binären Komponenten ergab sehr gute Übereinstimmung (Tab. 8). Die Motive der Koordination von  $\text{A}^{\text{I}}\text{NiNiF}_6$  ( $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cs, Rb}$ ) einerseits und  $\text{CsAgFeF}_6$  andererseits zeigt Tab. 11. Während in  $\text{CsAgFeF}_6$  F(2) nur die Oktaeder  $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}_6]$  verbrückt, erlangt F(2) in  $\text{CsNiNiF}_6$  bzw.  $\text{RbNiNiF}_6$  durch zusätzliche Koordination zum  $\text{A}^{\text{I}}$  die C.N. = 3. Für  $\text{A}^{\text{I}}$  wird C.N. = 10 statt C.N. = 9 in  $\text{CsAgFeF}_6$ . Interatomare Abstände gibt Tab. 12.

#### SCHLUSSBEMERKUNGEN

Diese neuen Beispiele ( $\text{RbCuM}^{\text{III}}\text{F}_6$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Fe, V}$ ) und  $\text{CsZnAlF}_6$  zeigen, daß die Frage, welche Strukturvariante ( $\text{RbNiCrF}_6$ -,  $\text{CsAgAlF}_6$ - oder  $\text{CsNiNiF}_6$ -Typ) auftritt, insbesondere inwieweit die Wahl der zwei- bzw. dreiwertigen Komponenten Einfluß hat, zur Zeit nicht zu beantworten ist. Frühere Überlegungen über den Einfluß der Ionenradienverhältnisse  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$  bzgl. der Grenze des Auftretens der  $\text{RbNiCrF}_6$ -Struktur (1973: R.J.) sind unbrauchbar. So kristallisieren  $\text{RbCuVF}_6$  und  $\text{RbCuAlF}_6$  orthorhombisch wie  $\text{RbAgFe}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{F}_6$ , nicht aber  $\text{RbCuFeF}_6$ , trotz der Abfolge der Ionenradien  $\text{V}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$ .

Tabelle 10  
Auswertung einer Aufnahme nach Guinier-de Wolff  
CuNiNiF<sub>6</sub> (CuK<sub>α1</sub>-Strahlung)

h	k	l	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>
0	1	1	16.89	16.77	1	1.1
1	0	1	17.60	17.47	1	1.0
0	0	2	23.62	-	-	1.2
0	2	0	43.93	43.87	4	3.3
1	1	2	46.29	46.22	11	13.0
2	0	0	46.78	46.70	5	4.4
1	2	1	61.53	61.43	17	18.5
2	1	1	63.66	63.58	20	22.2
0	1	3	64.12	63.92	3	3.1
1	0	3	64.83	64.74	12	15.0
0	2	2	67.55	67.38	6	8.0
2	0	2	70.39	70.34	4	2.7
2	2	0	90.71	90.72	4	2.6
0	0	4	94.46	94.42	2	1.0
0	3	1	104.75	104.71	1	1.3
1	2	3	108.76	108.75	6	6.5
2	1	3	110.89	-	-	0.0
3	0	1	111.15	110.99	2	0.8
2	2	2	114.32	-	-	0.6
1	1	4	117.14	117.12	3	3.0
1	3	2	134.16	133.97	3	1.7
0	2	4	138.39	138.60	1	0.4
3	1	2	139.85	139.65	2	1.7
2	0	4	141.24	141.06	2	0.3
2	3	1	151.53	151.73	7	4.3
0	3	3	151.98	-	-	2.2
3	2	1	155.03	154.94	2	1.8
3	0	3	158.38	158.44	10	8.3
0	1	5	158.58	-	-	2.2
1	0	5	159.29	-	-	0.1
0	4	0	175.73	175.67	7	5.2
2	2	4	185.17	185.07	12	12.3
4	0	0	187.11	187.04	4	3.2

RbNiNiF<sub>6</sub> (CuK<sub>α1</sub>-Strahlung)

h	k	l	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>
0	1	1	17.25	17.31	2	0.5
1	0	1	18.52	18.51	5	5.6
0	0	2	24.87	25.01	2	0.7
0	2	0	44.14	44.15	3	1.5
1	1	2	48.21	48.22	5	5.9
2	0	0	49.19	49.23	2	2.1
1	2	1	62.65	62.77	17	19.1
2	1	1	66.44	66.45	20	22.1
0	1	3	67.00	67.03	4	2.5
1	0	3	68.26	68.39	11	15.2
0	2	2	69.01	69.23	10	11.5
2	0	2	74.07	74.18	5	5.1
2	2	0	93.33	93.39	2	1.8
0	0	4	99.50	-	-	0.0
0	3	1	105.52	-	-	0.6
1	2	3	112.40	112.53	5	4.1
2	1	3	116.19	-	-	0.6
3	0	1	116.90	-	-	0.3
2	2	2	118.20	-	-	0.3
1	1	4	122.63	122.90	5	3.2
1	3	2	136.48	136.30	1	0.6
0	2	4	143.63	-	-	0.0
3	1	2	146.59	-	-	0.5
2	0	4	148.69	-	-	0.0
2	3	1	154.72	155.03	7	3.5
0	3	3	155.27	-	-	2.2
3	2	1	161.03	160.92	3	1.1
0	1	5	166.50	166.67	10	1.4
3	0	3	166.65	-	-	9.0
1	0	5	167.76	-	-	0.0
0	4	0	176.54	176.61	8	6.6
2	2	4	192.82	192.93	14	14.5
1	4	1	195.06	-	-	0.2
4	0	0	196.76	196.72	3	4.1

Tab.11 .

## Motive der Koordination

CsAgFeF <sub>6</sub> :								
Cs <sup>1+</sup>	(4c)	F(1)	1/1	F(3)	4/2	F(4)	4/2	C.N. = 9
Ag <sup>2+</sup>	(4c)	F(1)	2/2	F(3)	2/1	F(4)	2/1	C.N. = 6
Fe <sup>3+</sup>	(4a)	F(2)	2/2	F(3)	2/1	F(4)	2/1	C.N. = 6
F(1)	(4c)	Ag	2/2	Cs <sup>1+</sup>	1/1			C.N. = 3
F(2)	(4c)	Fe <sup>3+</sup>	2/2					C.N. = 2
F(3)	(8d)	Fe <sup>3+</sup>	1/2	Ag	1/2	Cs <sup>1+</sup>	2/4	C.N. = 4
F(3)	(8d)	Fe <sup>3+</sup>	1/2	Ag	1/2	Cs <sup>1+</sup>	2/4	C.N. = 4
CsNiNiF <sub>6</sub> :								
Cs <sup>1+</sup>	(4e)	F(1)	1/1	F(2)	1/1	F(3)	8/2	C.N. = 10
Ni <sup>2+</sup>	(4d)	F(1)	2/2	F(3)	4/1			C.N. = 6
Ni <sup>3+</sup>	(4a)	F(2)	2/2	F(3)	4/1			C.N. = 6
F(1)	(4e)	Ni <sup>2+</sup>	2/2	Cs <sup>1+</sup>	1/1			C.N. = 3
F(2)	(4e)	Ni <sup>3+</sup>	2/2	Cs <sup>1+</sup>	1/1			C.N. = 3
F(3)	(16j)	Ni <sup>3+</sup>	1/4	Ni <sup>2+</sup>	1/4	Cs <sup>1+</sup>	2/8	C.N. = 4

Ebenso unerklärlich ist, weshalb alle bekannten Fluoride CsZnM<sup>III</sup>F<sub>6</sub> (M<sup>III</sup> = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ga, In, Tl) den kubischen RbNiCrF<sub>6</sub>-Typ adaptieren, nicht aber CsZnAlF<sub>6</sub>.

Der Vergleich aller bekannten Beispiele für A<sup>I</sup>M<sup>II</sup>M<sup>III</sup>F<sub>6</sub> (A<sup>I</sup> = Cs, Rb) zeigt also zur Zeit drei miteinander verwandte

Tabelle 12 .

Interatomare Abstände im Strukturmodell von  
CsNiNiF<sub>6</sub> und RbNiNiF<sub>6</sub> (in Å)

CsNiNiF <sub>6</sub>			RbNiNiF <sub>6</sub>		
Cs-F(1)	3,08	(1x)	Rb-F(1)	2,95	(1x)
-F(2)	3,08	(1x)	-F(2)	2,94	(1x)
-F(3)	3,12	(4x)	-F(3)	3,02	(4x)
-F(3)	3,28	(4x)	-F(3)	3,23	(4x)
Ni <sup>II</sup> -F(3)	2,01	(4x)	Ni <sup>II</sup> -F(3)	2,00	(4x)
-F(1)	2,03	(2x)	-F(1)	2,03	(4x)
Ni <sup>III</sup> -F(3)	1,86	(4x)	Ni <sup>III</sup> -F(3)	1,85	(4x)
-F(2)	1,88	(2x)	-F(2)	1,87	(2x)
F(1)-F(3)	2,76	(4x)	F(1)-F(3)	2,66	(4x)
-F(3)	2,94	(4x)	-F(3)	3,04	(4x)
F(2)-F(3)	2,64	(4x)	F(2)-F(3)	2,63	(4x)
-F(3)	2,65	(4x)	-F(3)	2,63	(4x)
F(3)-F(3)	2,57	(1x)	F(3)-F(3)	2,53	(1x)
-F(3)	2,57	(1x)	-F(3)	2,57	(1x)

Strukturen:

### 1. Die RbNiCrF<sub>6</sub>-Struktur.

Hierher gehören die meisten der bislang dargestellten Verbindungen, auch CsCu<sup>II</sup>M<sup>III</sup>F<sub>6</sub> (M<sup>III</sup> = Co, Mn, Sc, Rh, Tl). Charakteristisch ist die statistische Verteilung von M<sup>II</sup>- und M<sup>III</sup>-Teilchen auf äquivalente Positionen.

### 2. Der CsNiNiF<sub>6</sub>-'Typ'

zeigt dagegen in einer orthorhombischen Verzerrung individuelle Ketten  $\frac{1}{2}[M^{II}F_6]$  und  $\frac{1}{2}[M^{III}F_6]$ . Diese orthorhombische Variante, zu der auch RbNiNiF<sub>6</sub>, RbFeFeF<sub>6</sub> sowie CsFeFeF<sub>6</sub> gehören, wurde bisher nur durch Pulverdaten belegt. Alle Daten

weisen stark auf die R.G. I  $mma$ . Die Zelle leitet sich von der des  $RbNiCrF_6$ -Typs ab:  $a_{\text{orth.}} \approx b_{\text{orth.}} \approx \frac{a_{\text{kub.}}\sqrt{2}}{2}$ ,  $c_{\text{orth.}} \approx a_{\text{kub.}}$ . Wesentliches Merkmal ist die in nur einer Ebene gewinkelte Zick-Zack-Kette entlang [001].

### 3. Die $CsAgFeF_6$ -Struktur

ist orthorhombisch primitiv. Außer den Silberverbindungen zeigen auch noch jene mit  $Pd^{2+}$  oder  $Cu^{2+}$ , sowie  $CsZnAlF_6$  diese Struktur. Die Oktaeder  $M^{II}F_6$  sind hier auffälligerweise gestaucht. Ihre Verknüpfung erfolgt so, daß bei der Zick-Zack-Kette die Winkel  $M^{II}-F-M^{II}$  nicht mehr in einer Ebene liegen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Teil der Dissertation, T.Fleischer, Gießen 1981.
- 2 9.Internationales Fluorsymposium in Avignon, 3.-7.September 1979.
- 3 D.Babel, G.Pausewang u. W.Viebahn, Z.Naturforsch.22b, 1219(1967)
- 4 R.Hoppe u. R.Jesse, Z.anorg.allg.Chem. 402,29(1973).
- 5 R.Jesse u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 428,97(1977).
- 6 R.Jesse u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 428,83(1977).
- 7 R.Jesse u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 403,143(1974).
- 8 R.Jesse u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 428,91(1977).
- 9 B.Müller u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 395,239(1973).
- 10 B.Müller, J. of Fluorine Chem. 17,317-329(1981).
- 11 A.Tressaud, R.de Pape, J.Portier, C.R.Acad.sc.Paris, t.270(1970).
- 12 H.Mattauch, Dissertation, Gießen 1962.

- 13 A.Simon, J.Appl.Crystallogr.3,11(1970).
- 14 R.Hoppe, Angew. Chem. 78,52(1966); Int.Ed.5,95(1966).
- 15 R.Hoppe, Angew. Chem. 82,7(1970); Int.Ed.9,25(1970).
- 16 R.Hoppe, Advan. Fluorine Chem.6,387(1970).
- 17 F.Plet, J.L.Fourquet, G.Courbion, G.Ferey,M.Lebanc,  
R. de Pape, J.Cryst. Growth 1979,47(5-6)699-702.