

- [37] O. Stelzer u. E. Unger, Chem. Ber. 108, 2232 (1975).  
 [38] H. Schmidbaur, J. Adlkofer u. M. Heimann, Chem. Ber. 107, 3697 (1974).  
 [39] H. W. Roesky, M. Dietl u. A. H. Norbury, Z. Naturforsch. 28b, 707 (1973).  
 [40] M. Baudler, E. Tolls u. E. Clef, noch unveröffentlicht.  
 [41] M. Baudler, E. Tolls u. E. Clef, noch unveröffentlicht.  
 [42] M. Baudler u. E. Tolls, noch unveröffentlicht.  
 [43] M. Baudler u. P. Schöner, noch unveröffentlicht.  
 [44] J. A. Pianfetti u. L. D. Quin, J. Am. Chem. Soc. 84, 851 (1962).  
 [45] R. Schliebs u. H. Kaiser, DBP 1119860 (1959), Bayer AG.  
 [46] L. Maier, DBP 1122522 (1959), Monsanto Comp.  
 [47] O. Bretschneider, H. Harnisch u. W. Klose, DBP 1568928 (1966), Hoechst AG.  
 [48] K. Hestermann, B. Lippsmeier u. G. Heymer, DOS 2407461 (1974), Hoechst AG.  
 [49] A. Schmidpeter, W. Zeiss u. H. Eckert, Z. Naturforsch. 27b, 769 (1972).  
 [50] R. K. Harris, M. I. M. Wazeer, O. Schlak u. R. Schmutzler, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 1912.  
 [51] H. Ständeke u. H.-J. Kleiner, Angew. Chem. 85, 973 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 877 (1973).

## Feststoffchemie ionischer Fluoride

Von Josik Portier<sup>[\*]</sup>

Die Ergebnisse intensiver Grundlagenforschung in der Chemie und Physik der Fluoride lassen sich wie Mosaiksteinchen zu einem Bildnis zusammenfügen, dessen heute überschaubare Konturen eine Fülle neuer Stoffe mit ungewöhnlichen und einmaligen Eigenschaften verheißen. Die moderne Technologie ist aufgerufen, sie sich zunutze zu machen.

### 1. Einleitung

Schon seit dem Altertum sind die Eigenschaften einiger anorganischer Fluorverbindungen bekannt. Eine planmäßige Erforschung dieses Gebiets begann jedoch erst vor weniger als hundert Jahren, nachdem Moissan die Herstellung elementaren Fluors gelungen war. Bis 1940 blieben Untersuchungen im Bereich der Fluorchemie wegen ihrer besonderen technischen Schwierigkeiten selten. Während des zweiten Weltkrieges setzte eine sprunghafte Entwicklung ein: Für die Trennung der Uranisotope unter Verwendung des Uranhexafluorids wurden große Mengen Fluor gebraucht. Die Handhabung des Gases wurde bald vereinfacht, da korrosionsbeständige Werkstoffe gefunden und verflüssigter Fluorwasserstoff sowie komprimiertes Fluor industriell hergestellt werden konnten.

In der Folge eröffneten sich rasch zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, vor allem für flüchtige oder organische Fluorverbindungen wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (Freone), Tetrafluorethylenpolymere (Teflon), Schwefelhexafluorid (wegen seiner dielektrischen Eigenschaften) etc. Beispiele für die noch recht beschränkte Verwendung anorganischer Fluoride mit Feststoffcharakter sind  $\text{AlF}_3$  (in der Aluminiummetallurgie) und andere Fluorverbindungen, die zur Fluorierung organischer Substrate benutzt werden.

Ein Überblick zeigt aber, daß in den Spezialzeitschriften für physikalische Chemie des festen Zustandes sich heute ungefähr zehn Prozent der Beiträge mit den Fluoriden befassen. Diese Diskrepanz zwischen der gegenwärtigen industriellen Verwendung und ihrer starken Beachtung in der Forschung läßt erwarten, daß für die Anwendung anorganischer Fluoride in der Zukunft vielfältige Möglichkeiten gefunden werden. Gerade dieser Aspekt soll hier erörtert werden.

### 2. Grundlegende Eigenschaften des $\text{F}^-$ -Ions – Auswirkungen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Fluoriden

Anorganische Fluoride zeichnen sich durch spezifische Eigenschaften aus, die auf das Fluorid-Ion zurückzuführen sind. Es liegt daher nahe, mit einer Betrachtung von  $\text{F}^-$  zu beginnen und es mit seinen Nachbarn im Periodensystem  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  zu vergleichen<sup>[1]</sup>.

Fluor hat die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Im  $\text{F}_2$ -Molekül steuert jedes Fluoratom ein Elektron zu einer einfachen kovalenten Bindung bei; der Kernabstand beträgt 143,5 Å. Die Dissoziationsenergie des Moleküls (37,8 kcal/mol bei 298,15 K) ist ungewöhnlich klein ( $\text{O}_2$ : 118,32,  $\text{Cl}_2$ : 58,02,  $\text{S}_2$ : 102 kcal/mol). Fluor ist das elektronegativste Element (F: 4,0, O: 3,5, Cl: 3,0, S: 2,5 nach Pauling), und es nimmt sehr leicht die Elektronenstruktur des benachbarten Edelgases Neon an ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ). Das so entstandene Fluorid-Ion ist das einzige stabile Ion, das sich von Fluor ableitet.

Die Geschichte der Chemie des Fluors findet eine Erklärung in diesen beiden Charakteristika: der niedrigen Dissoziationsenergie des Moleküls und der extrem hohen Elektronegativität. Seine späte Entdeckung durch Moissan und die früheren vergeblichen Darstellungsversuche von Davy, Ampère und Faraday sind in der Tatsache begründet, daß Fluor, sobald es entsteht, mit seiner Umgebung reagiert. Wir wissen jetzt, daß Fluor mit fast allen Elementen, einschließlich der Edelgase – außer Helium, Neon und Argon – reagiert. Seine Handhabung ist nur möglich, weil manche Metalle, z. B. Nickel, durch eine Schutzschicht eines nicht flüchtigen Fluorids passiviert werden und weil fluoridierte Polymere chemisch resistent sind.

Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des Fluors und der exotherme Charakter seiner Reaktionen haben bei der Suche nach Raketentreibstoffen Interesse erweckt<sup>[2]</sup>. Tatsächlich lassen sich durch Reaktion von Wasserstoff mit Fluor weitaus höhere Temperaturen erreichen (4700°C) als durch die Verbrennung mit Sauerstoff (3250°C). Daraus resultiert

[\*] Dr. J. Portier  
 Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.  
 Université de Bordeaux I  
 351, cours de la Libération  
 F-33405 Talence (Frankreich)

ein spezifischer Impuls von 380s gegenüber weniger als 365s für Sauerstoff. Die technische Entwicklung von Treibstoffen auf der Basis der F<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Kombination ist sowohl durch die hohe chemische Reaktivität des Halogens als auch durch die toxische Wirkung der Verbrennungsprodukte gehemmt worden. Es scheint jedoch, daß in der Sowjetunion sowie in den Vereinigten Staaten (NASA) mit Fluor angereicherter Sauerstoff erprobt worden ist.

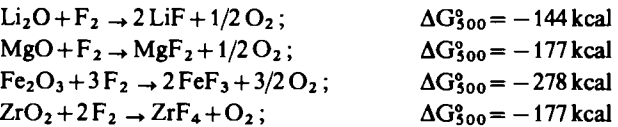
Die extreme Elektronegativität des Fluors macht schon viele Eigenschaften der Fluoride verständlich, welche zum großen Teil auf der strengen Lokalisierung der Elektronen beruhen: Kovalente Bindungsanteile sind nur schwach ausgeprägt, und Fluoride mit Metallcharakter sind nicht bekannt.

Der Ionenradius des Fluorid-Ions beträgt nach *Ahrens* etwa 1.33 Å. Damit ist es praktisch das kleinste Anion; nur das Hydrid-Ion hat in bestimmten Verbindungen einen kleineren Ionenradius (etwa 1.20 Å). Daraus folgt die große Beweglichkeit von F<sup>-</sup> im Kristallgitter. Auf diese Eigenschaft kommen wir später zurück.

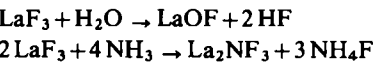
Starke Elektronegativität und kurze Kation-Anion-Abstände verursachen die hohe Gitterenergie der Fluoride. So sind die Schmelz- und Siedepunkte der Fluoride höher als die der anderen Halogenide. Sie bleiben aber in der Regel tiefer als die der Oxide, weil die einfach negative Ladung des Fluorid-Ions den Coulomb-Kräften des Gitters eine Grenze setzt.

3. Chemische Eigenschaften und Kristallographie der Fluoride

Im allgemeinen sind anorganische Fluoride gegenüber anderen Elementen sehr reaktionsträge – kein Halogen oder Chalkogen kann Fluor aus seinen Verbindungen vertreiben. Hingegen verläuft die Fluorierung der Oxide immer stark exotherm:



Wasserstoffverbindungen wie Wasser und Ammoniak können mit Fluoriden reagieren, wobei in einem ersten Schritt Fluorwasserstoff abgespalten wird, der eine sehr hohe Bindungsenergie besitzt (135 kcal/mol). Bei den Fluoriden der Seltenerdmetalle beobachtet man beispielsweise Reaktionen wie <sup>[3, 4]</sup>



Die Endprodukte sind Oxide oder Nitride.

Diese Hydrolyseanfälligkeit schränkt die Nutzbarmachung von Fluoriden ein. Wasser und Sauerstoff sind nun einmal die dominierenden Reaktionspartner in unserer Umwelt, und deshalb werden zur praktischen Verwendung bevorzugt Oxide herangezogen, die sich einfacher herstellen und handhaben lassen als die Fluoride.

Weil die Ionenradien von F<sup>-</sup> und O<sup>2-</sup> sehr ähnlich sind, kann in vielen Oxiden der Sauerstoff durch Fluor ersetzt werden (Tabelle 1). Wegen des Unterschieds in der Ionenladung wird hierbei die Oxidationsstufe des Kations verringert.

Eine solche Substitution gelingt jedoch nicht in allen Fällen; so scheint es unmöglich zu sein, feste Lösungen des Kochsalztyps herzustellen. Lithiumfluorid reagiert nicht mit Magnesiumoxid, obwohl die Anionenradien und die Kationenradien einander ähnlich sind. Bei manchen Strukturen findet man eine regelmäßige Verteilung von Sauerstoff und Fluor. Dies gilt zum Beispiel für einige Oxidfluoride von Seltenerdmetallen. Sie haben bei hoher Temperatur kubische Symmetrie mit regelloser Anordnung der Anionen, aber bei niedriger Temperatur findet man trigonale Symmetrie – Sauerstoff und Fluor liegen geordnet vor<sup>[3]</sup>.

Tabelle 1. Substitution von O<sup>2-</sup> durch F<sup>-</sup> im Gitter von Oxiden.

Struktur	Formel	Beispiel	Mechanismus
Rutil	AO <sub>2-x</sub> F <sub>x</sub>	VO <sub>2-x</sub> F <sub>x</sub>	O <sup>2-</sup> + V <sup>4+</sup> → F <sup>-</sup> + V <sup>3+</sup> [5]
Spinell	AB <sub>2</sub> O <sub>4-x</sub> F <sub>x</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4-x</sub> F <sub>x</sub>	O <sup>2-</sup> + Fe <sup>3+</sup> → F <sup>-</sup> + Fe <sup>2+</sup> [6]
Granat	A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>12-x</sub> F <sub>x</sub>	Gd <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>12-x</sub> F <sub>x</sub>	O <sup>2-</sup> + Fe <sup>3+</sup> → F <sup>-</sup> + Fe <sup>2+</sup> [7]
Fluorit	AO <sub>1-x</sub> F <sub>1+2x</sub>	EuO <sub>1-x</sub> F <sub>1+2x</sub>	O <sup>2-</sup> → 2F <sup>-</sup> [3]

Wie O<sup>2-</sup> hat auch OH<sup>-</sup> einen ähnlichen Ionenradius wie F<sup>-</sup>. So gibt es weite Bereiche fester Lösungen zwischen den Fluoriden und den Hydroxiden dreiwertiger Seltenerdmetalle mit der allgemeinen Formel La(OH<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)<sub>3</sub><sup>[8]</sup>.

Die Löslichkeit der Oxid- und Hydroxid-Ionen in den Fluoriden ist zweifellos bei deren Untersuchung ein großes Problem. Schon Spuren dieser Verunreinigungen können die Eigenschaften der Fluoride drastisch verändern und müssen deshalb sorgfältig kontrolliert werden.

Das Fluorid-Ion kann in einer gegebenen Struktur auch zusammen mit anderen Anionen auftreten, solchen von anderen Halogenen (EuFCl)<sup>[9]</sup>, Chalkogenen (LaSF)<sup>[10]</sup> oder Elementen der fünften Hauptgruppe (ThNF)<sup>[11]</sup>. Obwohl keine allgemeine Regel, ist hier die Tendenz zur Ordnung zwischen den Anionen stärker ausgeprägt als im Falle des Sauerstoffs. Dies ist eine Konsequenz der größeren Differenz der Ionenradien und auch des Ladungsunterschieds bei den Ionen der fünften und der sechsten Hauptgruppe.

Die Ähnlichkeit der Ionenradien von Sauerstoff und Fluor (1.40 und 1.33 Å nach *Ahrens*) läßt Analogien in der Kristallchemie der Oxide und der Fluoride erwarten. Tatsächlich stimmen Koordinationszahl und Strukturtyp überein, wenn die Radien der Kationen ungefähr gleich groß sind (Tabelle 2).

Tabelle 2. Kristallchemische Analogien von Fluoriden und Oxiden.

Formel	Koordinationszahl der Kationen	Struktur	Beispiel
AX	6	NaCl	LiF und MgO
AX <sub>2</sub>	6	Rutil	MgF <sub>2</sub> und TiO <sub>2</sub>
	8	Fluorit	CaF <sub>2</sub> und ZrO <sub>2</sub>
AX <sub>3</sub>	6	ReO <sub>3</sub>	VF <sub>3</sub> und ReO <sub>3</sub>
ABX <sub>3</sub>	12, 6	Perowskit	KMgF <sub>3</sub> und BaTiO <sub>3</sub>
AB <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	4, 6	Spinell	Li <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> und NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
AB <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	6	Trirutil	LiFe <sub>2</sub> F <sub>6</sub> und Fe <sub>2</sub> TeO <sub>6</sub>
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> X <sub>12</sub>	4, 6, 8	Granat	Na <sub>3</sub> Li <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> F <sub>12</sub> und Y <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>12</sub>

Es scheint jedoch, daß für die Fluoride eine kleinere Zahl von Strukturvarianten in Frage kommt, was durch den stärker

ionischen Charakter der Bindung verursacht sein könnte. Die Struktur hängt fast ausschließlich von geometrischen Faktoren ab, ein Einfluß des Kristallfeldes oder von kovalenten Bindungsanteilen ist nicht spürbar; daher ist sie im allgemeinen ziemlich leicht vorherzusagen. Man kann die ternären Verbindungen mit 3d-Übergangselementen und einwertigen Metallen der allgemeinen Formel  $A_xM_yF_z$  als Beispiel anführen, bei denen alle Strukturen folgenden einfachen Regeln entsprechen (Abb. 1):

- das Übergangselement ist immer oktaedrisch von Fluor umgeben;
- die Oktaeder ( $MF_6$ ) sind entweder isoliert oder über Ecken verknüpft (diese Regel gilt, wenn der Radius des Kations A zwischen 1 und  $1.5 \text{ \AA}$  liegt);
- alle Fluoratome sind an der Bildung der Oktaeder beteiligt<sup>[12, 13]</sup>.

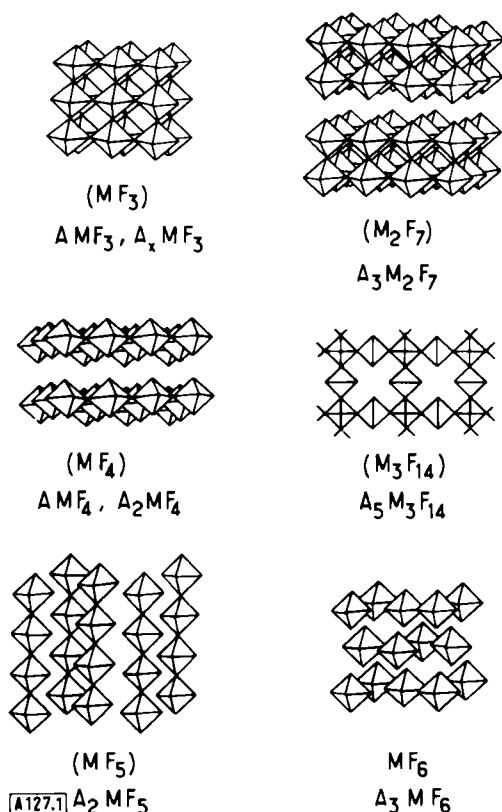


Abb. 1. Ideale Oktaederanordnung in Übergangsmetallfluoriden  $A_xM_yF_z$ .

Der Ionencharakter der Fluor-Übergangsmetall-Bindung macht aus dem Halogen – vom Standpunkt der Kristallfeldtheorie betrachtet – einen Liganden mit schwachem Feld. Daraus folgt für die d-Elemente eine recht geringe Kristallfeldaufspaltung  $\Delta_{CF}$ . Besonders für die ersten Glieder der Reihe der 3d-Elemente, aber auch für die Endglieder mit einer Oxidationszahl kleiner als drei, ist der Energiegewinn durch diese Aufspaltung im allgemeinen zu klein, um die gegenseitige Abstoßung der d-Elektronen zu überwinden, so daß die Übergangsmetallionen eine „high-spin“-Konfiguration annehmen (Abb. 2). Mit zunehmender Kovalenz nimmt die Kristallfeldaufspaltung  $\Delta_{CF}$  zu, so daß schließlich die Ligandenfeldstabilisierungsenergie die Elektronenpaarung ermöglicht. Bei den Endgliedern der 3d-Reihe kann ebenso wie bei den 4d- und 5d-Elementen auch „low-spin“-Konfiguration beobachtet werden. Der Übergang von einer Konfiguration zur

anderen tritt bei Nickel mit der Oxidationsstufe +3 ein (Tabelle 3): die Verbindungen des Typs  $A_3NiF_6$  ( $A = \text{Alkalimetall}$ ) haben „low-spin“-Konfiguration bei tiefen Temperaturen und „high-spin“-Konfiguration oberhalb  $100 \text{ K}$ <sup>[14, 15]</sup>. Die Oxide zeigen diesen Übergang hingegen schon bei Cobalt der Oxidationsstufe +3. Weil die Bindungen des Sauerstoffs kovalenter sind als die des Fluors, ist die Kristallfeldaufspaltung stärker<sup>[16]</sup>.

Tabelle 3. Anzahl und Konfiguration („high-spin“  $\uparrow\uparrow$  oder „low-spin“  $\uparrow\downarrow$ ) der d-Elektronen stabiler Fluoride der ersten Übergangsreihe.

Oxidationsstufe	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
Element								
Ti			1	0				
V		3	2	1	0			
Cr		4	$\uparrow\uparrow$	3	2	1		
Mn		5	$\uparrow\uparrow$	4	$\uparrow\uparrow$	3		
Fe		6	$\uparrow\uparrow$	5	$\uparrow\uparrow$			
Co		7	$\uparrow\uparrow$	6	$\uparrow\uparrow$	5		
Ni		8	$\uparrow\uparrow$	7	$\uparrow\uparrow$	6	$\uparrow\downarrow$	
Cu	10	9	$\uparrow\uparrow$	8	$\uparrow\uparrow$	7		

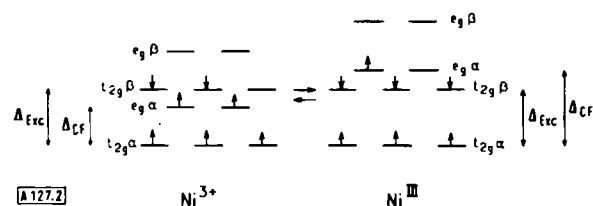


Abb. 2. „High-spin“ zu „low-spin“-Übergang in  $Ni^{3+}$ -Verbindungen.

Fluor zeichnet sich durch seine Fähigkeit aus, hohe Oxidationszustände zu stabilisieren (Tabelle 4). Diesen besonders interessanten Aspekt der Fluorchemie hat die deutsche Schule von Klemm und Hoppe untersucht<sup>[17]</sup>. Ausschlaggebend ist hierbei die große Elektronegativität des Fluors. Es ist bekannt, daß schwach elektronegative Anionen niedrige Oxidationsstufen der Kationen begünstigen, stark elektronegative Anionen hingegen hohe: Eisen reagiert mit Iod zu  $FeI_2$ , mit Fluor aber zu  $FeF_3$ . Da Fluor die größte Elektronegativität aufweist, sollte man für die Fluoride die höchsten Oxidationsstufen erwarten. Diese Hypothese ist zuweilen richtig: So erreichen Kupfer, Silber und Gold in ihren Oxiden nur die Oxidationszahl +3, während man bei den Fluoriden für Kupfer und Silber +4, für Gold +5 gefunden hat<sup>[18]</sup>. Oft trifft aber auch das Gegenteil zu, wie bei Mangan, Eisen, Ruthenium, Rhenium und Osmium. Die Widersprüchlichkeit ist schwierig zu erklären. Man mag an zwei entgegengesetzte Faktoren denken, die dieses Phänomen bestimmen:

- die außerordentliche Reaktivität und Elektronegativität des Fluors begünstigen die Ausbildung hoher Oxidationsstufen beim Verbindungspartner;
- der Ionencharakter der Metall-Fluor-Bindung bewirkt eine Lokalisierung der Elektronen am Fluor und dadurch eine hohe formale Ladung des Kations. Bei gleicher Oxidationszahl ist in den Oxiden diese Ladung schwächer, weil die

Elektronen hier in Bindungen mit zum Teil kovalentem oder metallischem Charakter stärker delokalisiert sind. Die Delokalisierung verringert die Abstoßung zwischen den Kationen, die für hohe Oxidationsstufen beträchtlich wird, und erhöht so die Gitterenergie.

Tabelle 4. Höchste Oxidationsstufe von Übergangsmetallen in Oxiden und in Fluoriden.

Element	Maximale Oxidationszahl		Beispiel
	O	F	
3d			
Ti	+4	+4	TiO <sub>2</sub> ; TiF <sub>4</sub>
V	+5	+5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; VF <sub>5</sub>
Cr	+6	+6	CrO <sub>3</sub> ; CrF <sub>6</sub>
Mn	+7	+4	[MnO <sub>4</sub> ] <sup>−</sup> ; [MnF <sub>6</sub> ] <sup>2−</sup>
Fe	+6	+3	[FeO <sub>4</sub> ] <sup>2−</sup> ; [FeF <sub>6</sub> ] <sup>3−</sup>
Co	+4	+4	[CoO <sub>4</sub> ] <sup>4−</sup> ; [CoO <sub>6</sub> ] <sup>8−</sup> ; [CoF <sub>6</sub> ] <sup>2−</sup>
Ni	+4	+4	[NiO <sub>6</sub> ] <sup>8−</sup> ; [NiF <sub>6</sub> ] <sup>2−</sup>
Cu	+3	+4	[CuO <sub>6</sub> ] <sup>9−</sup> ; [CuF <sub>6</sub> ] <sup>2−</sup>
4d			
Nb	+5	+5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; NbF <sub>5</sub>
Mo	+6	+6	MoO <sub>3</sub> ; MoF <sub>6</sub>
Tc	+7		Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Ru	+8	+6	RuO <sub>4</sub> ; RuF <sub>6</sub>
Rh	+4	+6	RhO <sub>2</sub> ; RhF <sub>6</sub>
Pd	+4	+4	[PdO <sub>6</sub> ] <sup>8−</sup> ; PdF <sub>4</sub>
Ag	+3	+4	[AgO <sub>6</sub> ] <sup>9−</sup> ; [AgF <sub>6</sub> ] <sup>2−</sup>
5d			
Ta	+5	+5	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; TaF <sub>5</sub>
W	+6	+6	WO <sub>3</sub> ; WF <sub>6</sub>
Re	+7	+6	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; ReF <sub>6</sub>
Os	+8	+6	OsO <sub>4</sub> ; OsF <sub>6</sub>
Ir	+4	+6	IrO <sub>2</sub> ; IrF <sub>6</sub>
Pt	+4	+6	PtO <sub>2</sub> ; PtF <sub>6</sub>
Au	+3	+5	[AuO <sub>4</sub> ] <sup>3−</sup> ; [AuF <sub>6</sub> ] <sup>−</sup>

Aufschlußreich ist der Vergleich der Fluoride und Oxide hinsichtlich ihres nicht-stöchiometrischen Verhaltens. Vom Standpunkt der Kristallchemie gibt es keine wesentlichen Unterschiede. Man findet nichtstöchiometrische Fluoride analog den Oxiden: den Uranoxiden UO<sub>2+x</sub> mit Fluorit-Struktur entsprechen Europiumfluoride EuF<sub>2+x</sub> mit der gleichen Struktur<sup>[19]</sup>; die Wolframbronzen M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> und die Fluorverbindungen M<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub> sind isotyp<sup>[20]</sup>. Man kann sich aber vorstellen, daß die Tendenz zur Nichtstöchiometrie bei den Fluoriden weniger ausgeprägt ist. Fast alle Übergangsmetalloxide können zuviel oder zuwenig Sauerstoff enthalten; die Schwankungen in der Zusammensetzung der Oxide der 3d-Reihe sind oft besonders groß (TiO<sub>0,69</sub> bis TiO<sub>1,33</sub>). Die entsprechenden binären Fluoride zeigen hingegen konstante Zusammensetzung. Im Eisen-Sauerstoff-System treten unter Gleichgewichtsbedingungen zwei feste Lösungen im Bereich von Fe<sub>0,96</sub>O bis Fe<sub>0,84</sub>O und von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf, während im Eisen-Fluor-System nur definierte Verbindungen, FeF<sub>2</sub> und FeF<sub>3</sub>, existieren (Abb. 3). Diese Tatsache sollte nicht überraschen; bekanntlich wird die Bildung definierter Verbindungen begünstigt, wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Ionen im Kristall besonders groß ist<sup>[21]</sup>.

Eine weitere Analogie zwischen den Fluoriden und den Oxiden ist die Tendenz, Gläser zu bilden: Berylliumfluorid läßt sich – wie Siliciumdioxid – mit Alkalimetallfluoriden zu Gläsern kombinieren, deren Erweichungspunkt sehr niedrig ist. Die fluorhaltigen Gläser kann man normalerweise nicht

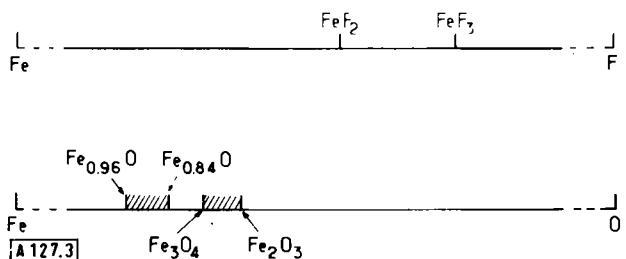


Abb. 3. Vergleich der Systeme Eisen-Sauerstoff und Eisen-Fluor.

mit Silicatgläsern verschmelzen. Diese Unverträglichkeit hat man sich bei der Herstellung von Glaswaren zunutze gemacht: Zusatz von Natriumfluorosilicat führt bei Silicatgläsern wegen der Dispersion der Fluoride zur Undurchsichtigkeit.

Die salzartigen Fluoride haben, wie schon hervorgehoben wurde, mäßig hohe Schmelzpunkte bei zugleich großer chemischer Stabilität. Im geschmolzenen Zustand sind sie praktisch vollständig dissoziiert; die Schmelzen sind erstaunlich gute Lösungsmittel. Diese Eigenschaften verheißen eine breite Anwendbarkeit. In der Tat sind bereits in der Eisenzeit anorganische Fluoride verwendet worden: damals setzte man den Eisenerzen Fluorit zu, um den Schmelzpunkt der Schlacke zu erniedrigen. Das lateinische Wort „fluor“ bedeutet ja nichts anderes als „Fluß, Fließen“. Die alten Erfahrungen nutzt man heute in der Aluminiummetallurgie: man löst Bauxit in einem Gemisch von Fluorit (CaF<sub>2</sub>), Kryolith (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) und Aluminiumfluorid.

In der Kristallzucht haben sich Fluoridschmelzen als Lösungsmittel bewährt, aus denen man viele Oxide kristallisieren lassen kann, wie etwa YIG (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) aus einer Schmelze von PbO und PbF<sub>2</sub>.

Sehr erfolgversprechend ist der Einsatz geschmolzener Fluoride in Kernreaktoren<sup>[22]</sup>. Besonders hinsichtlich der Sicherheit hat diese Entwicklung eine Reihe von Vorteilen gegenüber dem klassischen Reaktor mit festem Kernbrennstoff. Außerdem kann man aus dem flüssigen Brennstoff kontinuierlich neutronenabsorbierende Spaltprodukte entfernen. Folgende Anforderungen sind an die Salze zu stellen, die man in solchen Reaktoren benutzt:

- chemische: hohe Temperaturbeständigkeit, hohe Strahlungsbeständigkeit, gutes Lösungsvermögen für Verbindungen der spaltbaren Elemente (U, Pu, Th);
- physikalische: mäßig hoher Schmelzpunkt, niedriger Dampfdruck, hohe Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität;
- kerntechnische: schwache Neutronenabsorption, schwache Moderatorwirkung.

Fluoride erfüllen alle diese Voraussetzungen. Man verwendet Berylliumfluorid wegen seines niedrigen Schmelzpunkts und Lithiumfluorid wegen seiner geringen Viskosität. In dieser Mischung kann man Thorium(IV)- sowie Uran(IV)-fluorid auflösen.

In der Energieversorgung bieten sich Fluoride zur thermischen Speicherung an<sup>[23]</sup>. Der Energieverbrauch schwankt ja beträchtlich – nachts ist er geringer als tagsüber – während die Energieerzeugung gleichmäßig verläuft. Um eine Anpassung zu erreichen, sind verschiedene Verfahren in Gebrauch: elektrochemische (Akkumulatoren, Wasserstoffherzeugung durch Elektrolyse von Wasser), hydraulische (Wasser wird in höher gelegene Reservoirs gepumpt) und mechanische (Be-

schleunigung von Rotoren großer Trägheit). Eine elegante Alternative ist die vorgeschlagene Verwendung von Fluoriden. Eutektische Gemische von Alkali- oder Erdalkalimetallfluoriden, die extrem hohe Wärmekapazitäten und Schmelzwärmen haben, werden in den Stunden geringen Energieverbrauchs aufgeheizt und geben bei Bedarf die Wärme wieder ab. Die Speicherkapazität pro Volumen- sowie Gewichtseinheit ist theoretisch größer als die der konventionellen Systeme; die benötigten Stoffe sind billig und reichlich vorhanden.

4. Physikalische Eigenschaften der Fluoride

Es liegt in der Absicht dieses Fortschrittsberichts, daß wir uns im folgenden auf besonders charakteristische physikalische Eigenschaften salzartiger Fluoride beschränken und solche, die schon jetzt oder vielleicht in der Zukunft praktische Anwendung finden.

4.1. Elektrische Eigenschaften

Aufgrund der Elektronegativität des Fluors kann man vorhersagen, daß Fluoride Isolatoren sind. Tatsächlich zeigen sie keine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit. Die Energiedifferenz im Bändermodell ist normalerweise groß ( $MgF_2$ :  $\Delta E \approx 12\text{ eV}$ ). Man könnte Fluoride deshalb zur Herstellung von Kondensatoren benutzen, aber sie erweisen sich als schlechte Dielektrika; ihre Dielektrizitätskonstante ist im allgemeinen nicht sehr groß, und wenn sie doch groß ist, findet man hohe dielektrische Verluste (Tabelle 5)<sup>[24]</sup>. Diese Besonderheit läßt sich durch Anionenleitfähigkeit erklären. Das Fluorid-Ion – als das kleinste Anion nach dem Hydrid-Ion (vgl. Abschnitt 2) – ist sehr beweglich, und man beobachtet, daß die Fluoride eine größere Anionenleitfähigkeit als die Oxide haben. So ist  $PbF_2$  bei ähnlicher Struktur ein viel besserer Leiter als  $ZrO_2$  (Abb. 4). Diese Aussage kann verallgemeinert werden. Die Ionenleitfähigkeit eines Kristalls nähert

sich am Schmelzpunkt der Leitfähigkeit der Schmelze. Folglich wird die Leitfähigkeit eines festen Stoffes um so größer sein, je niedriger der Schmelzpunkt ist.  $PbF_2$  schmilzt bei  $855^\circ\text{C}$ ,  $ZrO_2$  bei  $2700^\circ\text{C}$ .

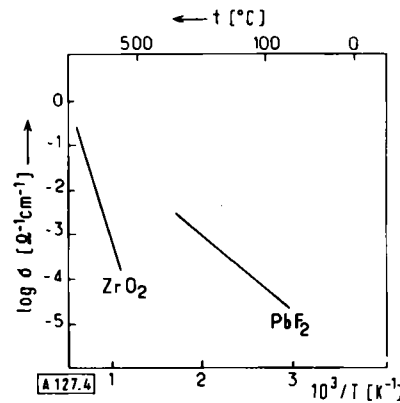


Abb. 4. Änderung der Ionenleitfähigkeit mit der Temperatur bei  $ZrO_2$  und  $PbF_2$ .

In der Praxis werden solche Eigenschaften von Fluoriden bereits in ionenspezifischen Elektroden für die Fluoridbestimmung in Lösung genutzt. Sie enthalten einen  $LaF_3$ -Kristall, der zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit  $EuF_2$  dotiert ist. Eine Seite des Kristalls befindet sich in Kontakt mit einer Normallösung von  $F^-$ , die andere taucht in die zu untersuchende Lösung. Die Anordnung arbeitet als Konzentrationskette: Zwischen den beiden Lösungen stellt sich eine Potentialdifferenz ein, die dem Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses proportional ist. Das Potential wird gegen eine Kalomel- oder gegen eine Silber-Silberchlorid-Bezugselektrode gemessen (Abb. 5).

Man kann auch die Entwicklung elektrochemischer Primärelemente mit einem festen Elektrolyten analog der galvanischen Kette  $S/\beta-Al_2O_3/Na$  ins Auge fassen. Die negative Elektrode sollte ein leichtes, stark reduzierendes Metall wie Lithium sein, als positive Elektrode sollte eine leicht reduzierbare

Tabelle 5. Relative Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r$ ) und Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) einiger Fluoride.

Struktur	Koordinationszahl	Fluorid	$\epsilon_r$			$\tan \delta \cdot 10^4$		
			$-50^\circ\text{C}$	$+25^\circ\text{C}$	$+150^\circ\text{C}$	$-50^\circ\text{C}$	$+25^\circ\text{C}$	$+150^\circ\text{C}$
NaCl [a]	6	LiF	6	6	8	7	10	300
		TlF	9	9	440	100	600	100 000
Rutil [a]	6	$MgF_2$	10	10	10	20	20	130
		$MnF_2$	15	15	20	30	40	2600
		$ZnF_2$	25	30	2000	100	500	10 000
$CaF_2$	8	$CaF_2$	10	10	20	10	100	30 000
		$SrF_2$	12	12	14	20	50	1 000
		$BaF_2$	10	10	10	20	20	100
		$CdF_2$	30	35	1000	100	1000	10 000
		$PbF_2$ - $\beta$	40	45	7000	100	800	60 000
Verzerrter $ReO_3$ -Typ	6	$AlF_3$	6	6	6	80	100	200
		$ScF_3$	7	7	9	90	100	500
		$InF_3$	9	9	25	90	200	4 000
$YF_3$	9	$YF_3$	6	6	7	30	80	600
		$GdF_3$	7	7	11	20	80	3 000
		$BiF_3$	50	50	3000	100	800	60 000
Tysonit	11	$LaF_3$	60	60	1000	200	1000	120 000
$ZrF_4$	8	$ZrF_4$	10	10	10	20	40	200
		$ThF_4$	15	15	15	50	200	30 000

[a] Oder verwandte Struktur.

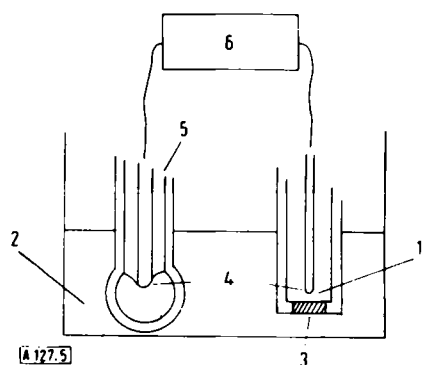


Abb. 5. Ionenspezifische Elektrode zur Fluoridbestimmung (Orion Laboratories). 1:  $F^-$ -Standardlösung, 2: Probelösung, 3:  $LaF_3(EuF_2)$ -Kristall, 4:  $Ag/AgCl$ , 5: Bezugselektrode (Orion empfiehlt eine  $Ag/AgCl$ -Elektrode mit Elektrolytbrücke und Schiffsdiaphragma; Anm. d. Übers.), 6: Potentiometer.

Fluorverbindung – wie beispielsweise die Fluoride einiger Übergangsmetalle (vgl. Abschnitt 3) – dienen (Abb. 6). Die Änderung der freien Energie eines derartigen Systems ist sehr groß, und daher sollte eine solche Zelle auch eine sehr hohe Spannung liefern. Wendet man das Nernstsche Gesetz auf die skizzierte Anordnung an und vernachlässigt dabei die Reaktion an der positiven Elektrode, so erhält man eine theoretische Spannung von mehr als sechs Volt. Die relativ geringe Ionenleitfähigkeit der bisher bekannten festen Elektrolyte begrenzt aber die erreichbare Stromstärke und steht damit der praktischen Anwendung solcher Elemente vorläufig im Wege.

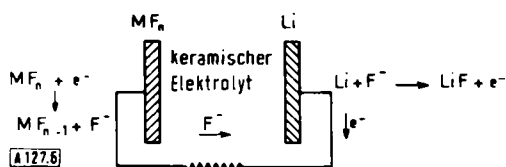


Abb. 6. Elektrodenreaktionen in einem Primärelement mit Fluorid als Festelektrolyt.

Bei einem anderen Entwurf wurde anstelle des festen Elektrolyten ein Elektrolyt in aprotonischer Lösung ( $LiClO_4$  in Propylencarbonat) erprobt. Die positive Elektrode ist hier ein Kohlenstofffluorid  $C_xF_y$ , als negative Elektrode wird wiederum Lithium verwendet. Die Spannung des Elements beträgt 3.5 V ohne Belastung; man erreicht Energieausbeuten von 3000 Wh/kg<sup>[25]</sup>.

Als Alternative zu Zellen mit festen oder gelösten Elektrolyten wurde ein Element vorgeschlagen, dessen Elektrolyt eine niedrig schmelzende eutektische Mischung von Fluoriden ist. Magnesium bildet die negative Elektrode, die positive Elektrode ist das Fluorid eines Metalls hoher Oxidationsstufe. Das Aggregat wird fast bis zum Schmelzpunkt des Eutektikums erhitzt. Dann entlädt sich die Zelle in wenigen Minuten aufgrund der großen Beweglichkeit der  $F^-$ -Ionen in der Salzschnmelze. Sie ist in der Lage, während sehr kurzer Zeit hohe Leistungen abzugeben, deshalb war geplant, sie zur Zündung der oberen Stufen mehrstufiger Raketen einzusetzen.

Erwähnenswert ist auch ein weiteres elektrochemisches Gerät, das die Anionenleitfähigkeit von Fluoriden ausnutzt. Zwischen eine gitterförmige Goldkathode und eine reaktionsfähige Bismutanode wird eine dünne Schicht aus Lanthan(III)-fluorid gebracht (Abb. 7). Die Charakteristika dieser Zelle sind abhängig von der Atmosphäre, in der sie sich befindet. In Anwesenheit reduzierbarer Gase ( $O_2$ ,  $NO$ ,  $SO_2$ ) steigt bei einer angeleg-

ten Spannung  $V_c$  die Stromstärke rasch an. Das Potential  $V_c$  ist charakteristisch für das Gas im Kontakt mit der Kathode, wobei die Stromstärke proportional der Konzentration des Gases ist. Diese Apparatur funktioniert also wie eine selektive Elektrode. Der Effekt läßt sich erklären durch eine Reduktion des Gases an der Kathode, der ein Transport der reduzierten Spezies in den Elektrolyten und schließlich ein Oxidationsvorgang an der Anode folgt. Das gleiche Gerät kann auch wie eine Brennstoffzelle funktionieren. Es erzeugt mit einer Lanthananode in Sauerstoffatmosphäre bei stromloser Messung eine Spannung von 1.5 V<sup>[26]</sup>.

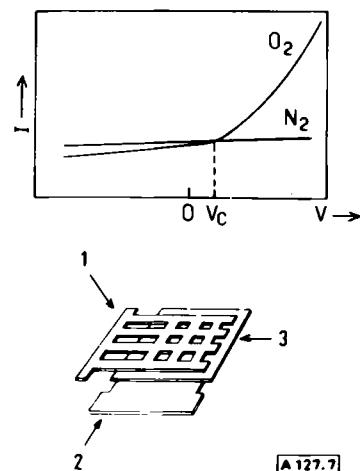


Abb. 7. Gasmeßzelle mit Festelektrolyt (Philip Morris Research Center, nach La Roy et al.). 1: Gitterkathode, 2: Anode, 3:  $LaF_3$ -Elektrolyt.

Es wurde schon darauf hingewiesen (vgl. Abschnitt 3), daß bei einer großen Zahl von Oxiden Fluor den Sauerstoff zu ersetzen vermag. Natürlich ändern sich durch eine partielle Substitution die elektrischen Eigenschaften der Oxide. Man beobachtet im allgemeinen eine Erhöhung des Widerstandes, doch nicht immer sind die Konsequenzen so einfach. Wenn in einem Übergangsmetalloxid  $M^{2n+}O_n^{2-}$  Sauerstoff durch Fluor ersetzt wird, ist zur Erhaltung der Elektroneutralität eine Verminderung der Kationenladung notwendig  $[M_{(1-x)}^{2n+}M_x^{(2n-1)+}O_{(n-x)}^{2-}F_x^-]$ . Dies entspricht der Einführung eines zusätzlichen d-Elektrons in das System. Die gefundenen Eigenschaften sind das Resultat entgegengesetzter Tendenzen: der Lokalisierung von Elektronen durch das Fluor und der Erhöhung der Elektronenzahl. So findet man beispielsweise bei Vanadium(IV)-oxid,  $VO_2$ , das einen Übergang vom Halbleiter zum Metall aufweist, einerseits eine deutliche Abnahme der Übergangstemperatur – also eine Stabilisierung der metallischen Phase – andererseits aber auch eine schrittweise Abnahme des Metallcharakters; Vanadium(III)-oxidfluorid,  $VOF$ , ist wieder ein Halbleiter<sup>[5]</sup>.

Die Untersuchung des Mößbauer-Effekts an Verbindungen, die das gleiche Element in zwei verschiedenen Oxidationsstufen enthalten, zeigt deutlich den lokalisierten Charakter der Elektronen in den Fluoriden, verglichen mit den Chalkogeniden und den Pnictiden. Die Oxide oder Sulfide dieses Typs sind normalerweise Halbleiter mit niedrigem Widerstand, die Fluoride sind Isolatoren. In Abbildung 8 sind die Mößbauer-Spektren von  $LiFe^{II}Fe^{III}F_6$ <sup>[27]</sup> und von  $Eu^{II}Eu^{III}S_4$ <sup>[28]</sup> wiedergegeben. Die erstgenannte Verbindung zeigt die Signale für  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$ , während bei der zweiten oberhalb einer bestimmten Temperatur nur noch ein Signal gefunden wird; die chemische

Verschiebung entspricht einem mittleren Wert zwischen  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$ . Im Fluorid bleiben die d-Elektronen lokalisiert, im Sulfid hingegen tritt ein Sprungphänomen auf, so daß die Ionen  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  nicht mehr unterscheidbar sind.

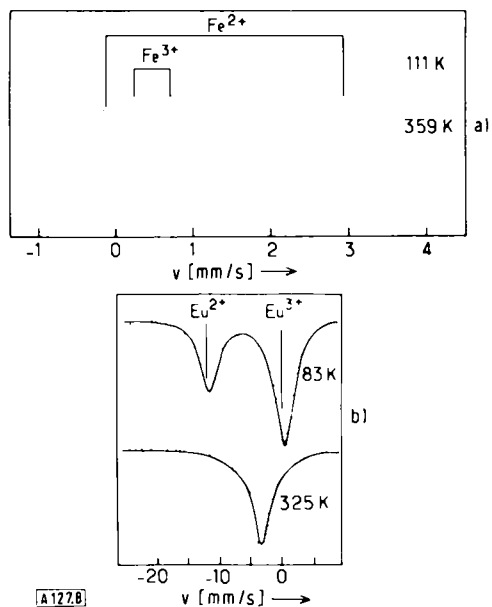


Abb. 8. Nachweis der Elektronendelokalisierung anhand des Mößbauer-Effekts: a) Spektren von  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  [27]; b) Spektren von  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  [28].

Auch die Änderung der Eigenschaften ferroelektrischer Oxide bei Substitution von Sauerstoff durch Fluor ist untersucht worden. Die hierbei beobachtete Abnahme der ferroelektrischen Curie-Temperatur läßt sich leicht aus dem ionischen Charakter der Metall-Fluor-Bindung erklären. Der Übergang vom para- zum ferroelektrischen Verhalten ist verknüpft mit der Ausrichtung der Dipolmomente, die eine Verzerrung des Kristallgitters bedingt, und verursacht so die spontane Polarisation  $P_s$ , sobald die Curie-Temperatur  $T_C$  unterschritten wird. Die Orientierung der Dipole hängt von den interatomaren Bindungen im Material ab. Da kovalente Bindungen gerichtet sind, bewirken sie die regelmäßige Anordnung. Einführung von stark elektronegativen Fluorid-Ionen schwächt die Kovalenz der Bindungen und stört daher die Ausrichtung der Dipolmomente; folglich wird der Wert der spontanen Polarisation vermindert, und auch die Curie-Temperatur nimmt ab.  $T_C$  beträgt z. B. für  $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$  420 K, für  $\text{SrK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$  aber nur noch 100 K<sup>[29]</sup>. Eine derartige Substitution führt bei den keramischen Materialien zu einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten und einer Abnahme der dielektrischen Verluste. Es wurde vorgeschlagen, diese Stoffe für die Herstellung von Kondensatoren zu verwenden<sup>[30]</sup>.

## 4.2. Magnetische Eigenschaften

Wie aus den zahlreichen Veröffentlichungen hervorgeht, hat das große Interesse der Physiker an den magnetischen Eigenschaften von Fluoriden mehrere Gründe:

- Weil Fluoride Isolatoren sind, werden ihre magnetischen Eigenschaften nicht durch eine Delokalisierung von Elektronen beeinflusst, wie sie bei Oxiden oder Sulfiden häufig vorkommt. Die Interpretation der Beobachtungen wird deshalb vereinfacht.
- Fluoride sind in einem großen Spektralbereich transparent; dies ermöglicht magneto-optische Untersuchungen.

– In der Kristallchemie der Fluoride gibt es eine Vielfalt von Strukturen, in denen ein Übergangsmetall oktaedrisch von Fluor umgeben ist. Die Verknüpfung dieser Oktaeder kann dreidimensionale ( $\text{AMF}_3$ ), zweidimensionale ( $\text{A}_2\text{MF}_4$ ) sowie eindimensionale ( $\text{A}_2\text{MF}_5$ ) Strukturen ergeben, von denen jede ein besonderes magnetisches Verhalten zeigt (vgl. Abb. 1).

– Fluor ( $^{19}\text{F}$ ) hat den Kernspin  $I=1/2$ , so daß man durch NMR-Experimente den kovalenten Anteil der Metall-Fluor-Bindungen bestimmen kann. Dies ist ein Vorteil gegenüber Sauerstoff, dessen häufigstes Isotop  $^{16}\text{O}$  keinen Kernspin hat.

Das magnetische Verhalten von Übergangsmetallfluoriden ist nicht grundsätzlich verschieden von dem anderer Feststoffe mit Isolatoreigenschaften. So findet man diamagnetische, paramagnetische, antiferromagnetische und auch ferrimagnetische Verbindungen.

### 4.2.1. Diamagnetische Verbindungen

Bestimmte Ionen der Übergangselemente mit teilweise besetzten d-Niveaus sind diamagnetisch. Voraussetzung dafür ist eine gerade Zahl von mehr als fünf d-Elektronen und „low-spin“-Konfiguration (vgl. Tabelle 3). In der 3d-Reihe trifft dies nur beim vierwertigen Nickel zu. Hingegen sind in der 4d- und 5d-Reihe, wo die Zunahme der Kovalenz zu einer Verstärkung des Kristallfeldes führt, fast alle entsprechenden Ionen (Ausnahme:  $\text{Pd}^{2+}$ ) diamagnetisch.

### 4.2.2. Paramagnetische Verbindungen

Im Bereich der Übergangselemente tritt Paramagnetismus bei solchen Strukturen auf, deren Metallionen voneinander isoliert sind – oder anders ausgedrückt, wenn die Oktaeder kein gemeinsames Atom besitzen. Diese Bedingung erfüllen die Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{AMF}_6$ ,  $\text{A}_2\text{MF}_6$  und  $\text{A}_3\text{MF}_6$  (vgl. Abb. 1), deren Suszeptibilität im allgemeinen dem Curie-Gesetz folgt.

Dreiwertiges Nickel zeigt ein abweichendes Verhalten: der „low-spin“-„high-spin“-Übergang führt zu einer starken Änderung des magnetischen Moments von  $1.73 \mu_B$  bis  $3.7 \mu_B$ <sup>[14]</sup>.

Bei den Verbindungen der Seltenerdmetalle wird meist Paramagnetismus beobachtet.

### 4.2.3. Antiferromagnetische, ferrimagnetische und ferromagnetische Verbindungen

Wenn in den Strukturen der Fluoride die  $\text{MF}_6$ -Oktaeder nicht isoliert sind, sondern gemeinsame geometrische Elemente (Ecken, Kanten, Flächen) aufweisen, erscheint eine magnetische Ordnung. Man findet antiferromagnetische oder ferrimagnetische Eigenschaften. Es ist bekannt, daß in der Kopplungsenergie zweier „Spins“  $S_i$  und  $S_j$  ein Austauschterm

$$H_{ij} = \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$

enthalten ist. Das Austauschintegral  $J_{ij}$  ist eine Funktion der Überlappung der d-Orbitale der Atome  $i$  und  $j$ . Bei den Übergangsmetallfluoriden ist eine direkte Überlappung möglich, wenn die Oktaeder über Flächen oder über Kanten verknüpft sind (Abb. 9a). Haben die  $\text{MF}_6$ -Oktaeder aber gemeinsame Ecken, dann befindet sich ein Fluoratom zwischen den beiden paramagnetischen Atomen. Die Überlappung der Orbi-

tale von i und j geschieht in diesem Fall durch Superaustausch unter Beteiligung der p-Orbitale des Fluors (Abb. 9b).

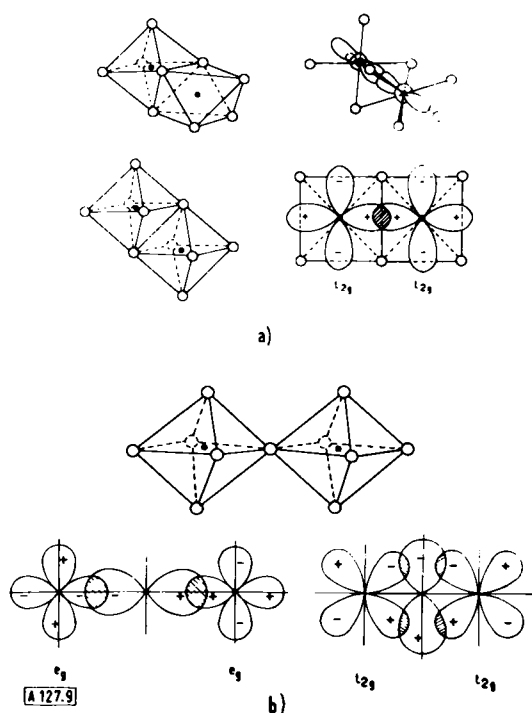


Abb. 9. An magnetischen Wechselwirkungen beteiligte Bindungen (Erläuterungen im Text).

Die Art der Wechselwirkung hängt vom Vorzeichen des Austauschintegrals  $J$  ab ( $J < 0$  bedeutet antiferromagnetische,  $J > 0$  ferromagnetische Wechselwirkung). Aber auch die Intensität der Wechselwirkung, die unmittelbar mit der Orientierungstemperatur zusammenhängt, ist eine Funktion von  $J$ .

Die Néel-Temperatur einer antiferromagnetischen Verbindung wird durch die Beziehung

$$T_N = -\frac{2}{3} \frac{J}{k} ZS(S+1)$$

angegeben, in der  $k$  die Boltzmann-Konstante ist und  $Z$  die Zahl der nächsten magnetischen Nachbarn.

Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Austauschintegral  $J$  und der Kovalenz der Bindung. Man kann zeigen, daß für eine Kopplung über eine  $\sigma$ -Bindung des Typs in Abbildung 9b  $J = -2b^2/U$  gilt. In dieser Beziehung ist  $U$  die Energie der elektrostatischen Abstoßung, die durch den Elektronenübergang von einem Ion zum anderen hervorgerufen wird. Im Perowskit  $\text{KNiF}_3$  beispielsweise ist  $U$  die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand  $\text{Ni}^{2+}\text{F}^-$  und dem angeregten Zustand  $\text{Ni}^{3+}\text{F}^-$ . Das Transferintegral  $b_\sigma$  hängt von der Überlappung der d- und p-Orbitale ab. Wenn man mit  $E_d$  und  $E_p$  die Energien der betroffenen d- und p-Orbitale bezeichnet, dann ist  $b = f_\sigma(E_d - E_p)$ ;  $f_\sigma$  ist der Anteil des d-Elektrons, der vom d- zum p-Orbital übertragen wird. Deshalb hängt der Übertragungskoeffizient von der Kovalenz der Bindung ab; für  $\text{KNiF}_3$  findet man  $f_\sigma = 3.8\%$ .

Nach den Regeln von Goodenough-Kanamori kann man das Vorzeichen von  $J$  vorhersagen. Beim Elektronenübergang von einem halbbesetzten Orbital zu einem anderen halbbesetzten ist die Wechselwirkung antiferromagnetisch. Dies trifft

zu im Falle von  $\text{KNiF}_3$  mit einer Überlappung des Typs  $d_{(x^2-y^2)}-p_{(x^2-y^2)}$  (Abb. 9b), wobei die  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale nur ein Elektron enthalten. Wenn jedoch der gleiche Übergang von einem besetzten oder halbbesetzten Orbital zu einem unbesetzten erfolgt, ist die Wechselwirkung ferromagnetisch wie im Beispiel  $\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{4+}(\text{F}^-)_6$  (Abb. 9b). Hier gibt es den Übergang vom halbbesetzten  $e_g$ -Orbital des  $\text{Ni}^{2+}$  zu einem leeren  $e_g$ -Orbital des  $\text{Mn}^{4+}$  [31].

Die vorangestellten Betrachtungen erlauben einen Vergleich zwischen Fluoriden und Oxiden. Sind gleiche Mechanismen wirksam, dann ist das Vorzeichen der Wechselwirkung identisch:  $\text{LaFeO}_3$  und  $\text{KMnF}_3$  mit Perowskit-Struktur sind beide antiferromagnetisch mit der gleichen magnetischen Struktur, da  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen isoelektronisch sind ( $d^5$ ). Unterschiede zeigen sich aber bei gleicher Kristallstruktur in der Stärke der Bindung: Daher haben die Oxide eine viel höhere Orientierungstemperatur als die Fluoride. Für  $\text{LaFeO}_3$  findet man eine Néel-Temperatur von 738 K, für  $\text{FeF}_3$  jedoch nur 394 K, obwohl beide Verbindungen ähnliche antiferromagnetische Strukturen haben. Das Austauschintegral im Fluorid ist also nur halb so groß wie im Oxid.

Die Orientierungstemperaturen der Fluoride liegen im allgemeinen unter Normaltemperatur, und deshalb sind praktische Anwendungen auf dem Gebiet des Magnetismus kaum zu erwarten. Ausgenommen von dieser Feststellung bleiben  $\text{FeF}_3$  und  $\text{CoF}_3$ . Beide sind antiferromagnetisch, aber sie zeigen unterhalb ihrer Néel-Temperaturen (394 bzw. 460 K) schwachen Ferromagnetismus. Wegen der Durchlässigkeit des Eisen(III)-fluorids für sichtbares Licht hat man eine Nutzung seiner magneto-optischen Eigenschaften in Erwägung gezogen. Man könnte tatsächlich dieses Fluorid in der gleichen Weise wie Orthoferrite der Lanthanoide zur Speicherung von Informationen verwenden. Die Information wird in diese Stoffe eingeprägt, indem man durch Anlegen eines magnetischen Feldes die Momente eines kleinen Kristallbereichs, „bubble“ genannt, umorientiert. Dieses „bubble“ ist durch Bestrahlen des Kristalls mit polarisiertem Licht einfach aufzufinden, denn die Polarisationssebene des Lichts erfährt eine Drehung in umgekehrter Richtung, wenn das Licht Bezirke entgegengesetzter Magnetisierung durchläuft. Folglich hat Licht, welches das „bubble“ durchstrahlt, nicht die gleiche Polarisation wie ein Strahl, der daran vorbeigeht. Die Schwierigkeit, große Kristalle von  $\text{FeF}_3$  zu erhalten, steht bisher seiner praktischen Verwendung entgegen. Bei Raumtemperatur besitzt Eisen(III)-fluorid eine trigonal verzernte  $\text{ReO}_3$ -Struktur; es wird kubisch bei 410°C. Die Verfahren zur Herstellung großer Einkristalle arbeiten aber generell oberhalb dieser Temperatur. Während der Abkühlung verursacht die kristallographische Umwandlung bei 410°C starke innere Spannungen, die den Einkristall zerstören.

Die ferrimagnetischen Fluoride sind eine besonders interessante Stoffklasse (Tabelle 6) [32]. Es ist bemerkenswert, daß ihre Strukturen nicht denen der ferrimagnetischen Oxide entsprechen. Bei den Oxiden (Spinelle, Granate, hexagonale Ferrite) beruht der Ferrimagnetismus auf der Besetzung von Tetraeder-, Oktaeder- oder Dodekaederlücken durch die Übergangsmetalle. Die Untergitter sind entgegengerichtet magnetisiert (Abb. 10). In den Fluoriden sind nur die Oktaederplätze durch Übergangsmetallionen besetzt. Deshalb bestehen beide magnetischen Teilgitter aus Oktaedern. Der Ferrimagnetismus resultiert aus der unterschiedlichen Verknüpfung der Oktaeder. Bei den Fluoriden des Bariumtitanat-Typs (hexagonal)

sind in einem der Untergitter die Oktaeder über Ecken verknüpft, im anderen über Flächen. Bei den Chiolithen sind die Oktaeder des ersten Untergitters über zwei Ecken verbunden, die des zweiten hingegen über vier. Die ferrimagnetischen Fluoride des Typs  $\text{MnAlF}_5$  weisen einerseits Oktaeder mit gemeinsamen Kanten auf, andererseits solche mit gemeinsamen Ecken.

Tabelle 6. Charakteristische Daten ferrimagnetischer Übergangsmetallfluoride [32].

Struktur	Verbindung	$T_c$ [K]	$\Theta_p$ [K]	$\sigma_0$ [ $\mu_B$ ]
Chiolith	$\text{Na}_5\text{V}_3\text{F}_{14}$	21	48	1.94
	$\text{Na}_5\text{Cr}_3\text{F}_{14}$	18	32	2.97
	$\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$	90	95	4.98
	$\text{Na}_5\text{Co}_3\text{F}_{14}$	108	110	3.10
hex. $\text{BaTiO}_3$	$\text{RbNiF}_3$	145	300	0.76
	$\text{TiNiF}_3$	150		
	$\text{CsFeF}_3$	60	85	1.31
	$\text{NH}_4\text{NiF}_3$	150		0.1
	$\text{CsNiF}_3$	111		0.53
	$\text{CsCoF}_3$	50	65	0.8
$\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$	$\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$	15	106	0.06
	$\text{Cs}_4\text{Co}_3\text{F}_{10}$	33	120	0.98
Wéberit	$\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$	90	50	1.5
	$\text{Na}_2\text{NiCrF}_7$	4		
	$\text{Na}_2\text{NiCoF}_7$	126		0.9
	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$	84		0.75
	$\text{Na}_2\text{CoFeF}_7$	80		1.2
	$\text{Ag}_2\text{NiFeF}_7$	103		2.1
	$\text{Ag}_2\text{NiCrF}_7$	10		
$\text{MnAlF}_5$	$\text{MnAl}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{F}_5$	34	136	
$\text{Cr}_2\text{F}_5$	$\text{CrTiF}_5$	26	78	1.78
	$\text{CrVF}_5$	40	51	0.86
hex. $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$	$\text{Cs}_2\text{MnCoF}_6$	53	61	1.99
	$\text{Cs}_2\text{MnNiF}_6$	61	78	2.40

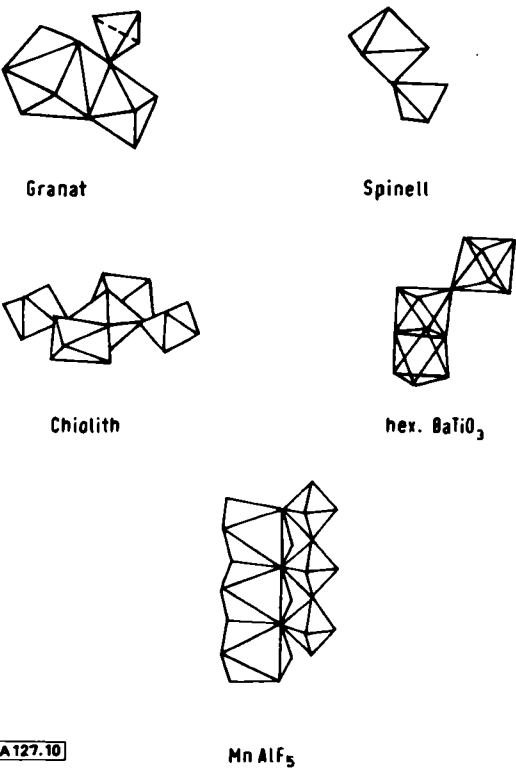


Abb. 10. Anordnung der Polyeder in ferrimagnetischen Oxiden und Fluoriden.

Ferromagnetische Fluoride sind nur in geringer Zahl bekannt ( $\text{K}_2\text{CuF}_4$ ,  $\text{TbF}_3$ ,  $\text{LiTbF}_4$ ), doch ist zu erwarten, daß in Zukunft noch weitere entdeckt werden.

### 4.3. Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften salzartiger Fluoride sind typisch für Nichtleiter und deshalb auch nicht grundsätzlich von denen anderer Halogenide oder der Oxide mit Isolatorcharakter verschieden. Einige Besonderheiten, die sich speziell auf das  $\text{F}^-$ -Ion zurückführen lassen, sollen jedoch diskutiert werden.

Wird ein isolierender Kristall, der frei ist von Gitterstörungen, einem Strahl von Photonen zunehmender Energie ausgesetzt, so beobachtet man zunächst Absorptionsbanden, die Schwingungszuständen entsprechen. Bei höherer Energie treten Banden auf, die Elektronenübergängen zwischen Orbitalen des Kations zuzuordnen sind (d-d, f-f, d-f, s-p, ...). Schließlich findet man die Charge-Transfer-Banden; diese Absorption wird verursacht durch einen Elektronenübergang vom Anion auf das Kation (Abb. 11). Wir wollen nun die verschiedenen Bereiche des optischen Spektrums untersuchen.

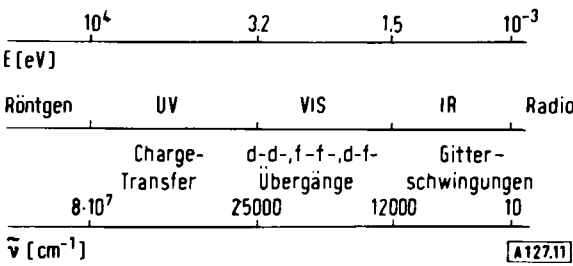


Abb. 11. Wechselwirkung zwischen Licht und Kristall in Abhängigkeit von der Energie der Photonen.

Wie schon in Abschnitt 4.1 erläutert, sind die Fluoride Isolatoren mit einem großen Abstand zwischen den Energiebändern. Aus diesem Grunde sind die Verbindungen der Elemente, die nicht im sichtbaren Bereich absorbieren – das sind die Elemente mit niedriger Ordnungszahl und solche, deren d- und f-Niveaus ganz besetzt oder unbesetzt sind – bis in den UV-Bereich hinein transparent. So ist etwa ein defektfreier Magnesiumfluoridkristall lichtdurchlässig von  $10^6$  bis  $10^3\text{ cm}^{-1}$ , d. h. vom Beginn der Übergänge vom Valenzband in das Leitfähigkeitsband bis zu Gitterschwingungen der höchsten Frequenz.

Aufgrund ihrer hohen Lichtdurchlässigkeit werden Fluoride als Material für Fenster oder Prismen in optischen Geräten benutzt. Gut bekannt ist auch die Verwendung dünner Schichten von Magnesiumfluorid auf Linsen, um Reflexionen zu vermindern und die Lichtstärke zu erhöhen. Solche Schichten werden auch auf den Sonnenzellen von Raumflugkörpern aufgedampft.

Fluoride sind wegen ihrer Transparenz besonders attraktiv als Wirtsgitter für lumineszierende Ionen. Die Intensität des von diesen Ionen ausgestrahlten Lichts wird nur sehr wenig durch unerwünschte Absorption der Fluorverbindungen geschwächt.

Am anderen Ende des hier interessierenden Spektralbereichs, im Infrarot, verhalten sich die Fluoride so wie andere

Verbindungen, besonders die Oxide. Die Anregungsfrequenzen werden in erster Linie von der Masse der schwingenden Atome bestimmt. Man findet sie im allgemeinen für Fluoride wie für Oxide unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Im folgenden wenden wir uns den Elektronenspektren der d- und f-Elemente zu, die im sichtbaren und im UV-Bereich zu finden sind<sup>[33, 34]</sup>.

Bei den d-Elementen, deren Elektronenübergänge auf den äußeren Orbitalen erfolgen, die dem Einfluß des Ligandenfeldes ausgesetzt sind, beobachtet man zwei Typen von Absorptionsbanden. Die intensivsten Banden werden durch „charge transfer“ verursacht, den Übergang eines p-Elektrons des Liganden auf d-Orbitale des Zentralions. Solche Übergänge sind nach der Laporteschen Regel erlaubt. Laporteverboten sind die sehr schwachen Banden, die inneren Übergängen in der d-Konfiguration entsprechen.

Der Übergang eines Elektrons vom  $\text{F}^-$ -Liganden auf das Zentralion erfordert wegen der Elektronegativität des Halogens einen hohen Energiebetrag. Deswegen erscheint die entsprechende Absorption nicht im sichtbaren, sondern im UV-Bereich. Dies erklärt die größere Lichtdurchlässigkeit der Fluoride im Vergleich mit Oxiden oder Chloriden: Die Kristalle von  $\text{FeF}_3$  sind schwach grün, die von  $\text{FeCl}_3$  tief violett und die von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  braun und fast völlig undurchsichtig. Daher erscheinen die Fluoride besonders geeignet für magneto-optische Untersuchungen und Anwendungen.

Die spektroskopischen Eigenschaften von Verbindungen der Lanthanoide haben großen praktischen Wert. Als wichtige und wohlbekannte Einsatzmöglichkeiten dieser Stoffe seien Laser genannt, die mit neodym-dotierten YAG-Kristallen ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) arbeiten, oder Fernsehschirme, die die Fluoreszenz von Yttriumoxidsulfid ausnutzen, dem Spuren Seltener Erden zugesetzt sind.

Das spektroskopische Verhalten der 4f-Elemente ist von dem der d-Elemente merklich verschieden. Der wesentliche Unterschied rührt daher, daß die 4f-Elektronen durch weiter außen liegende Elektronenschalen vom Kristallfeld abgeschirmt sind. Die daraus resultierenden diskreten Energieniveaus führen im Spektrum zu ganz scharfen Banden. Außerdem sind die Lanthanoide fähig zur Fluoreszenz – eine Erscheinung, die bei d-Elementen nur selten zu beobachten ist. Die Energiediagramme in Abbildung 12 machen dieses Verhalten verständlich. Die Kurven niedrigerer Energie entsprechen dem Grundzustand, diejenigen höherer Energie angeregten Zuständen. Die Position auf der Abszisse  $r$  stellt die Entfernung zwischen Kation und Anion dar, die in beiden Fällen nicht genau gleich ist. Für Lanthanoide befindet sich das Minimum des angeregten Zustands innerhalb der Grundzustandskurve; da die Kurvenminima so fast übereinanderliegen, kann einer Anregung eine Emission folgen (Abb. 12a). Im Gegensatz dazu wird bei den d-Elementen durch den stärkeren Einfluß des Kristallfeldes  $\Delta r$  beträchtlich größer, und das Kurvenminimum für den angeregten Zustand befindet sich außerhalb der Kurve für den Grundzustand; das angeregte System kehrt hier ohne Emission in den Grundzustand zurück, die Energie wird strahlungslos abgegeben (Abb. 12b)<sup>[35]</sup>.

Obwohl 4f-Orbitale und Orbitale der Anionen sich nur wenig überlappen, gibt es dennoch einen gewissen Kovalenzeffekt. Sein Einfluß auf die f-Niveaus hat eine Verbreiterung und Rotverschiebung der Banden zur Folge. Natürlich ist bei den Fluoriden die Kovalenz am schwächsten ausgeprägt, und deshalb zeichnen sich ihre Absorptions- und Fluoreszenz-

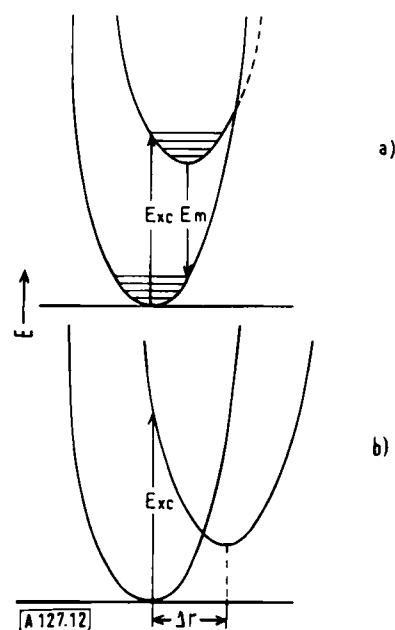


Abb. 12. Energiediagramme für a) ein lumineszierendes und b) ein nicht lumineszierendes Zentrum.

spektren durch schmale Banden aus, die mit denen isolierter Ionen identisch sind.

Zur Lebensdauer der angeregten Zustände ist noch ein Wort zu sagen. Die f-f-Übergänge sind wie die d-d-Übergänge nach Laporte theoretisch verboten. Man beobachtet sie jedoch, weil die Wellenfunktionen der Elektronen, die an diesen Übergängen beteiligt sind, keinen reinen f-Charakter, sondern aufgrund der Kovalenz auch etwas p-Charakter zeigen. In den Fluoriden ist aber der f-Charakter wegen des hohen Ionenbindungsanteils am stärksten ausgeprägt. Daraus kann man einige Aussagen ableiten. Je strenger ein Übergang verboten ist, desto schwächer ist die entsprechende Emission. Je enger ein verbotener Zustand ist, desto länger ist die Lebensdauer des angeregten Zustands, denn ein System wird rascher in den Grundzustand zurückkehren, wenn der Übergang leichter möglich ist. So kann man folgern, daß die Fluoride einige schwache Spektrallinien besser zeigen sollten und daß die Lebensdauer angeregter Zustände lang sein wird.

Die Lumineszenzerscheinung bei Verbindungen der Seltenerdmetalle rührt oft von einer Energieübertragung her. Das Ion, das für die Lumineszenz verantwortlich ist und Aktivator genannt wird, kann die Energie nicht direkt aufnehmen, sondern nur über ein anderes Ion, das man Sensibilisator nennt (Abb. 13). Der Sensibilisator kann ein anderes Kation sein  $[(\text{Ce}, \text{Tb})\text{F}_3; \text{S} = \text{Ce}^{3+}, \text{A} = \text{Tb}^{3+}]$  oder ein Anion  $[(\text{Y}, \text{Eu})\text{VO}_4; \text{A} = \text{Eu}^{3+}, \text{S} = \text{VO}_4^{3-}]$ <sup>[35]</sup>. Die Energieübertragung setzt eine Überlappung der Wellenfunktionen von S und A voraus. Bei den Fluoriden ist das Aktivatorion vom Sensibilisator-Ion durch  $\text{F}^-$  getrennt. Die einfache Ladung des Fluorid-Ions läßt hohe Koordinationszahlen zu (9 in  $\text{YF}_3$ , 11 in  $\text{LaF}_3$ ), und die Transfer-Phänomene können nur durch Superaustausch bewirkt werden. Nun ist aber, wie wir schon wissen, die Überlappung der f-Orbitale der Lanthanoide und der p-Orbitale des Fluors nur schwach und die Energieübertragung schwierig. Darum sind die Fluoride in der Regel weniger wirksame Luminophore als die Oxide.

Diese Aussage muß man aber präzisieren. Im Fall der zweiwertigen Lanthanoide ist die Energiedifferenz zwischen der

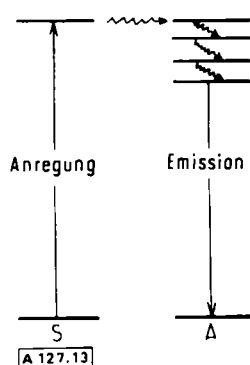


Abb. 13. Energieübergang von einem Sensibilisator (S) zu einem Aktivator (A).

$4f^n$ - und der  $4f^{n-1}5d^1$ -Konfiguration viel kleiner als bei den dreiwertigen. Die Übergänge auf  $5d$ -Niveaus führen zu ebenso breiten und intensiven Absorptionsbanden wie die auf  $3d$ -Niveaus. Außerdem können noch strahlungslose Übergänge von diesem Zustand auf einen angeregten  $4f$ -Zustand erfolgen, der seinerseits eine starke Fluoreszenz ermöglicht (Abb. 14).

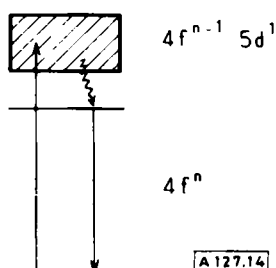


Abb. 14. Energieübergang in einem zweiwertigen Lanthanoid-Kation.

Es liegt auf der Hand, daß eine möglichst große Aktivatorkonzentration erwünscht ist, um möglichst hohe Emissionsausbeuten zu erhalten. Die Ausbeute nimmt aber rasch ab, wenn die Konzentration einen bestimmten Wert überschreitet. Wenn infolge der Konzentrationssteigerung die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von einem zum anderen Aktivatorkation groß wird, dann wiederholt sich dieser Übergang häufig, und die Energie wird schließlich in Form von Wärme an das Kristallgitter abgegeben; sie kann so nicht mehr zur Lumineszenz beitragen. Weil aber die Anionen in den Fluoriden diesen Übergang erschweren, ist die kritische Konzentration hier viel höher als bei den Oxiden.

Der Lichtdurchlässigkeit der Fluoride im Ultraviolettbereich kommt, wie schon hervorgehoben wurde, ebenfalls eine Doppelrolle zu. Normalerweise wird Licht dieses Spektralbereichs zur Anregung benutzt. Wenn nun der Aktivator direkt an der Lumineszenz beteiligt ist, ist die Transparenz ein Vorteil, weil keine Anregungsenergie im Gitter verlorengeht. Andererseits ist aber das Fluorid-Ion ein schlechter Sensibilisator im Vergleich mit Ionen wie  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$  oder  $\text{PO}_4^{3-}$ , die leicht eine Energieübertragung bewirken.

Die erörterten spezifischen Eigenschaften erlauben uns, die Anwendungsgebiete von Fluoriden der Seltenerdmetalle abzugrenzen. Im allgemeinen sind die Fluoride aus den erwähnten Gründen weniger gute Luminophore als die Oxide. Dennoch ist ihre Anwendung auf dem Laser-Gebiet beabsichtigt. Dafür könnten binäre oder ternäre Fluoride des Yttriums, mit Neodym dotiert, eingesetzt werden. Dieser Vorschlag stützt sich vor allem auf die große UV-Transparenz, die zu einem günsti-

gen Verhalten bei der Anregung führt sowie dazu beiträgt, daß der emittierte Strahl nur wenig geschwächt wird und scharf bleibt. Alles in allem sieht es freilich nicht so aus, als könnten die Fluoride die Oxide ersetzen.

Auf dem Gebiet der Umwandlung infraroten Lichts in sichtbares haben sich Fluoride als hervorragend geeignet erwiesen und sie verdrängen andere Materialien<sup>[36]</sup>. Man beobachtet eine ergiebige Umwandlung von längeren zu kürzeren Wellen in Verbindungen, die  $\text{Yb}^{3+}$ - und  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen enthalten (Abb. 15). Die Energieniveaus dieser Kationen entsprechen der Relation  $A_2 - A_1 \approx B_2 - B_1 \approx B_3 - B_2$ . Der Vorgang verläuft wie folgt: Das  $\text{Yb}^{3+}$ -Ion absorbiert ein Photon  $h\nu_1$  aus dem IR-Bereich und wird vom  $A_1$ - zum  $A_2$ -Zustand angeregt. Zwischen benachbarten  $\text{Yb}^{3+}$ - und  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen findet dann ein Übergang der Anregungsenergie statt;  $\text{Yb}^{3+}$  fällt zurück auf das  $A_1$ -Niveau,  $\text{Er}^{3+}$  erfährt dabei eine Umwandlung von  $B_1$  nach  $B_2$ . Hat der angeregte Zustand  $B_2$  eine ausreichende Lebensdauer – und das ist gerade bei Fluoriden der Fall – so kann ein zweites Photon  $h\nu_1$  vom  $\text{Yb}^{3+}$  absorbiert werden (Übergang von  $A_1$  nach  $A_2$ ), ehe das  $\text{Er}^{3+}$ -Ion in den Grundzustand zurückgekehrt ist. Dadurch wird eine zweite Übertragung der Anregungsenergie möglich,  $\text{Er}^{3+}$  wird in den  $B_3$ -Zustand gehoben,  $\text{Yb}^{3+}$  fällt wieder auf  $A_1$  zurück. Schließlich führt der Übergang des  $\text{Er}^{3+}$  von  $B_3$  nach  $B_1$  zur Emission eines Photons  $h\nu_2$ , wobei  $\nu_2 = 2\nu_1$  ist. Die Frequenz  $2\nu_1$  gehört zum sichtbaren Spektralbereich.

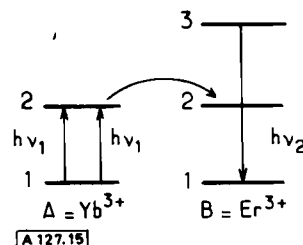


Abb. 15. Umwandlung von infrarotem in sichtbares Licht.

Dieser Vorgang läßt sich verallgemeinern als schrittweise Speicherung der Energie von drei, sogar vier identischen Photonen, aber auch als Addition zweier Photonen verschiedener Energie. Im letzten Fall gilt für die Frequenz  $\nu_3$  des Fluoreszenzphotons  $h\nu_3$  angenähert die Beziehung  $\nu_3 = \nu_2 + \nu_1$ .  $\nu_1$  und  $\nu_2$  sind die Frequenzen der einfallenden Photonen.

Dieses Phänomen hat große Beachtung gefunden, nachdem gezeigt werden konnte, daß die Verwendung von  $\text{Yb}^{3+}$  als Sensibilisator die Energieausbeute beträchtlich erhöht. Nach seinem Entdecker wird es „Auzel-Effekt“ genannt<sup>[36]</sup>. Der ihm zugrundeliegende Mechanismus bewirkt die Umwandlung von infraroter Strahlung zu grünem Licht durch die Addition von zwei Photonen oder zu blauem Licht durch die Addition von drei Photonen. Verschiedene Anwendungen sind erforscht worden. Mit Hilfe des Auzel-Effekts kann man in „Quanten-Metern“ infrarotes Licht nachweisen und sichtbar machen. So lassen sich auch elektrolumineszente Dioden herstellen: Die Galliumarsenid-Oberfläche einer Diode, die IR-Strahlung abgibt, wird mit einem Einkristall oder dem Pulver eines Fluorids belegt, das mit Ytterbium und Erbium oder Thulium dotiert ist. Die Strahlung wird durch das Fluorid in sichtbares grünes oder blaues Licht umgewandelt. Als Fluorid-Matrix mit besonders guter Ausbeute erwiesen sich Alkalimetall-Yttrium-Fluoride.

Kürzlich wurde noch eine Lumineszenzerscheinung beobachtet<sup>[37]</sup>, die zu einer weiteren Anwendung führen könnte. An ihr sind nicht nur die bekannten f-f-Übergänge, sondern auch f-d-Übergänge beteiligt. Für den Übergang eines Elektrons in das 5d-Orbital eines freien  $Gd^{3+}$ -Ions werden  $90000\text{ cm}^{-1}$  benötigt,  $Eu^{2+}$  hingegen braucht für den gleichen Übergang nur  $40000\text{ cm}^{-1}$ . Das zweiwertige Europium enthält sieben f-Elektronen, was – wie bei allen halbbesetzten Orbitalen – eine hohe Korrelationsenergie mit sich bringt. Infolgedessen trennt eine große Energiedifferenz den Grundzustand  $8S_{7/2}$  des Europiums vom ersten angeregten Zustand  $6P_{7/2}$  der  $4f^7$ -Konfiguration. Dieses System kann daher UV-Strahlung emittieren; die praktische Anwendung bietet sich an. Diese Art des Übergangs beobachtet man jedoch normalerweise nicht, da nur im freien Ion die  $5d^1$ -Niveaus über dem  $6P_{7/2}$ -Niveau liegen. In den meisten Verbindungen des Europiums und besonders in den Oxiden bilden diese Niveaus ein Energieband und überlappen mit den angeregten Zuständen der  $4f^7$ -Konfiguration (Abb. 16).

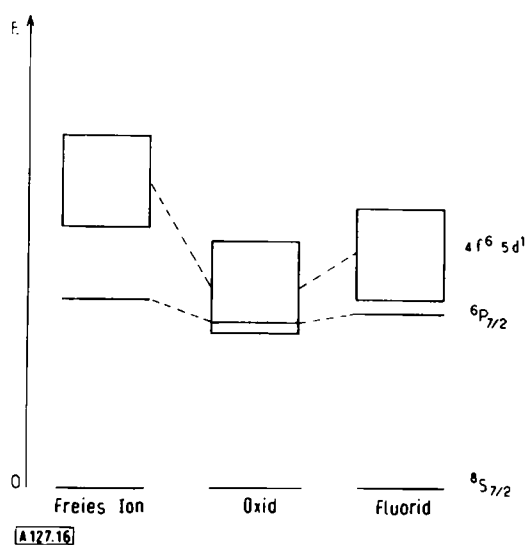


Abb. 16. Energie des  $6P_{7/2}$ -Niveaus relativ zum  $4f^6 5d^1$ -Band in  $Eu^{2+}$ .

Dieses Band, das den äußeren 5d-Orbitalen zuzuordnen ist, wird vom Kristallfeld sehr stark beeinflusst. Nur bei einigen Fluoriden hat das Band eine so hohe Energie, daß der Übergang  $6P_{7/2} \rightarrow 8S_{7/2}$  in Erscheinung tritt. Das dabei emittierte Licht ist streng monochromatisch und könnte zur Entwicklung von Lasern führen, deren Strahlung im nahen UV-Bereich liegt, oder in der Xerographie benutzt werden.

## 5. Schlußbemerkungen

Nach seinen erfolgreichen Untersuchungen auf dem Gebiet der Fluorchemie stellte Moissan skeptisch fest: „Wird das Fluor je eine Anwendung finden? Das ist schwierig vorherzusagen.“ Die Entwicklung hat seine Frage positiv beantwortet. Fluor ist ein industriell wichtiges Element geworden. Anorganische Fluoride werden zwar für technologische Zwecke erst in wenigen Fällen und nur in kleinen Mengen verwendet, aber in der reinen Forschung finden sie starke Beachtung

wegen ihrer ungewöhnlichen und spezifischen Eigenschaften. Man kann von diesen Untersuchungen für die Zukunft wichtige Anwendungsmöglichkeiten erwarten, manche lassen sich bereits deutlich erkennen. Ist dies eigentlich entscheidend? Moissans Kommentar über den Nutzen des Fluors schließt mit diesem Satz: „Ich kann allen Ernstes sagen, daß ich darüber kaum nachgedacht habe, als ich diese Arbeit anfang, und ich glaube, alle Chemiker, die vor mir solche Forschungen in Angriff nahmen, haben sich darüber auch keine Gedanken gemacht, denn: Wissenschaftliche Arbeit ist die Suche nach der Wahrheit.“

Eingegangen am 19. Januar 1976 [A 127]  
Übersetzt von Prof. Dr. Ludwig Heck, Saarbrücken

- [1] L. Domange in P. Pascal: Nouveau Traité de Chimie Minérale. Masson, Paris 1960.
- [2] P. Hagemüller: Les Propergols. Gauthier-Villars, Paris 1966.
- [3] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 4, 231 (1951).
- [4] B. Tanguy, M. Pezat, J. Portier u. P. Hagemüller, Mater. Res. Bull. 6, 57 (1971).
- [5] M. Bayard, M. Pouchard, P. Hagemüller u. A. Wold, J. Solid State Chem. 12, 41 (1975).
- [6] J. Portier, J. Claverie, H. Dexpert, R. Olazcuaga u. P. Hagemüller, C. R. Acad. Sci. Paris 270, 2142 (1970).
- [7] J. Portier, B. Tanguy, A. Morell, R. Pauthenet, R. Olazcuaga u. P. Hagemüller, C. R. Acad. Sci. Paris 270, 821 (1970).
- [8] A. Marbeuf, G. Demazeau, S. Turell, P. Hagemüller, J. Derouet u. P. Caro, J. Solid State Chem. 3, 637 (1971).
- [9] B. Tanguy, M. Pezat, C. Fontenit u. C. Fouassier, C. R. Acad. Sci. Paris 277, 25 (1973).
- [10] C. Dragon u. F. Thevet, C. R. Acad. Sci. Paris 268, 1867 (1969).
- [11] R. Juza, R. Sievers u. W. Juny, Naturwissenschaften 53, 551 (1966).
- [12] D. Babel, Struct. Bonding (Berlin) 3, 1 (1967).
- [13] A. Tressaud u. J. Portier: Applications des mesures magnétiques aux problèmes structuraux des fluorures des éléments de transition in appareillages et techniques de caractérisation des composés minéraux solides. Masson, Paris 1971.
- [14] J. Grannec, J. Portier, M. Pouchard u. P. Hagemüller, J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.
- [15] E. Alter u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 167 (1974).
- [16] G. Demazeau, M. Pouchard u. P. Hagemüller, J. Solid State Chem. 9, 202 (1974).
- [17] W. Klemm, Bull. Soc. Chim. Fr. 1956, 1325.
- [18] K. Leary u. N. Bartlett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 903.
- [19] B. Tanguy, M. Vlasse u. J. Portier, Rev. Chim. Miner. 10, 63 (1973).
- [20] R. de Pape, C. R. Acad. Sci. Paris 260, 4527 (1965).
- [21] R. Collongues: La non-stoichiométrie. Masson, Paris 1971.
- [22] P. Faugeras, l'Actualité Chim. 2, 14 (1975).
- [23] J. Schröder, 5th Eur. Symp. Fluorine Chem., Aviemore 1974, Abstr. M3.
- [24] J. Claverie, G. Campet, M. Perigord, J. Portier u. J. Ravez, Mater. Res. Bull. 9, 585 (1974).
- [25] Matsushita Electric Industrial Co., Jpn.-Pat. H01 m 43/00.
- [26] B. C. La Roy, A. C. Lilly u. C. O. Tiller, J. Electrochem. Soc. 120, 1668 (1973).
- [27] N. N. Greenwood, A. T. Howe u. F. Menil, J. Chem. Soc. A 1971, 2218.
- [28] O. Berkooz, M. Malamud u. S. Shtrikman, Solid State Commun. 6, 185 (1968).
- [29] J. Ravez u. M. Dabadie, Rev. Chim. Miner. 12, 765 (1975).
- [30] J. Ravez, G. Campet, J. Claverie, H. Baudry, J. Grannec, J. Portier u. M. Perigord, Patent Anvar n° 73.373 (1973).
- [31] J. B. Goodenough: Magnetism and Chemical Bond. Wiley-Interscience, New York 1963.
- [32] A. Tressaud, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 19 (1976), im Druck.
- [33] B. N. Figgis: Introduction to Ligand Fields. Wiley-Interscience, New York 1966.
- [34] G. H. Dieke: Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. Wiley-Interscience, New York 1968.
- [35] G. Blasse u. A. Bril, Philips Tech. Rev. 31, 10, 304 (1970).
- [36] F. Auzel, C. R. Acad. Sci. Paris 262, 1016 (1966).
- [37] B. Tanguy, P. Merle, M. Pezat u. C. Fouassier, Mater. Res. Bull. 9, 831 (1974).