

Spektralphotometrische Untersuchung der Systeme $\text{NiF}_2/\text{Erdalkalifluoride}$ sowie des Systems $\text{CaF}_2/\text{CoF}_2$

Von

A. Lulé und O. Schmitz-Du Mont

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn,
Bundesrepublik Deutschland

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1973)

Spectrophotometric Studies of the Systems $\text{NiF}_2/\text{Alkaline Earth Fluorides}$ and of the System $\text{CaF}_2/\text{CoF}_2$

The light absorption of the phases occurring in the systems MF_2/NiF_2 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) has been investigated. The colour curves of Ba_2NiF_6 (I) and of BaNiF_4 (II) show characteristic differences. The colour curve of SrNiF_4 is similar to that of II. The colour curves of the system $\text{CaF}_2/\text{NiF}_2$ are compared with those of the system $\text{CaF}_2/\text{CoF}_2$. From the colour curve of the latter system one can unambiguously infer that mixed crystals $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ ($x \leq 0,01$) exist. No evidence could be found for the existence of mixed crystals $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ by the spectrophotometric method.

Die Systeme Erdalkalifluorid/ NiF_2 wurden insbesondere von *v. Schnering*¹ untersucht. Im System $\text{CaF}_2/\text{NiF}_2$ existiert keine Verbindung, im System $\text{SrF}_2/\text{NiF}_2$ nur eine. Im System mit BaF_2 konnte die Existenz von 4 Verbindungen nachgewiesen werden (Tab. 1). Die Zahl der in den Systemen existierenden Verbindungen nimmt mit der Größe des Radius von M^{2+} zu, wie dies auch bei anderen Fluoridsystemen gefunden wurde². Nach *v. Schnering*^{1a, 1b} hat Ba_2NiF_6 (I) keine Inselstruktur mit isolierten NiF_6 -Oktaedern. Vielmehr handelt es sich um ein Schichtengitter, in welchem sich Oktaedernetze (Verknüpfung über Ecken, nicht verknüpfende F-Atome in Transstellung zur Schichtenebene) befinden, die durch BaF -Doppelschichten voneinander getrennt sind, so daß die Verhältnisse besser durch die Formel $(\text{BaF})_{2n}[\text{NiF}_{4/2}\text{F}_{2/1}]_n$ wiedergegeben werden. Die Koordinationsoktaeder des Ni^{2+} sind hier gestaucht (Ni—F-Abstände: $4 \times 2,03$, $2 \times 1,97$ Å). Im BaNiF_4 (II) befinden sich ebenfalls zweidimensionale $\text{NiF}_{4/2}\text{F}_{2/1}$ -

Oktaeder-Schichten, bei denen jedoch die nicht verknüpfenden F-Atome zueinander in *cis*-Stellung stehen.

Die Lichtabsorption von II wurde bei 10 °K von *Ferguson, Guggenheim* und *Wood*³ mit polarisiertem Licht in allen drei Achsenrichtungen untersucht (elektr. Vektor $\parallel a$, magnet. Vektor $\parallel c$) für die Übergänge ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (*A*) und $\rightarrow {}^3T_{1g}$ (*B*), bezogen auf das Termsystem kubischer Näherung des Kristallfeldes. Beide Banden *A* und *B* zeigen Aufspaltungen, die z. T. durch Symmetrieeffekte, z. T. durch Spin—Bahn-Kopplung bedingt sein dürften.

Tabelle 1

Verbindungstypus	Ca	Sr	Ba
<i>MNi₃F₈</i>	—	—	+
<i>M₂Ni₃F₁₀</i>	—	—	+
<i>MNiF₄</i>	—	+ o-rh.	+ o-rh.
<i>M₂NiF₆</i>	—	—	+ tetragon.

Die Lichtabsorption von I wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Wir untersuchten sie in Remission bei 295 °K, um zu prüfen, ob die strukturelle Verwandtschaft von I und II auch in den Spektren zum Ausdruck kommt. Außerdem verglichen wir die Spektren der Systeme SrF₂/NiF₂ (III) und CaF₂/NiF₂ (IV), um zu klären, ob sich die Existenz einer Verbindung in III und die Möglichkeit eines isomorphen Einbaus von NiF₂ in CaF₂ spektralphotometrisch nachweisen läßt.

Da bei den genannten Systemen die Möglichkeit besteht, daß NiF₂ als separate Phase vorhanden ist, soll zunächst die Farbkurve des reinen NiF₂ betrachtet werden. NiF₂ kristallisiert im Rutiltypus und besitzt somit kein Schichten-, sondern ein Koordinationsgitter. Die Koordinationsoktaeder sind geringfügig elongiert (Ni—F-Abstände: 4 × 1,48, 2 × 2,04 Å). Die bei Raumtemperatur aufgenommene Farbkurve (Abb. 1) zeigt drei Hauptmaxima (Tab. 2): ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, $\rightarrow {}^3T_{1g}$, $\rightarrow {}^3T_{1g}$. Die erste und zweite Bande läßt keine Aufspaltung erkennen. In der dritten Bande ist eine solche durch eine Schulter angedeutet bei etwa 23 000 cm⁻¹. Der Singulettübergang $\rightarrow {}^1E_g$ ist im Bereich der zweiten Bande bei 15 000 cm⁻¹ scharf ausgeprägt, der Übergang nach ${}^1T_{2g}$ jedoch nur durch eine Schulter bei etwa 21 000 cm⁻¹. In der bei 4 °K aufgenommenen Farbkurve besitzt die erste Bande ein scharfes Maximum (7400 cm⁻¹) ohne Anzeichen für eine Aufspaltung. In der zweiten Bande ist eine solche durch eine Schulter bei etwa 12 000 cm⁻¹ angedeutet, während die dritte Bande deutlich

Tabelle 2. Wellenzahlen cm^{-1}

Übergänge	$3A_{2g} \rightarrow 3T_{2g}$	$3A_{2g} \rightarrow 3E_g$				
Ba_2NiF_6	7 700	13 000	20 300	23 700	25 100	
BaNiF_4	7 800	12 700	20 000	(22 500)	24 000	
SrNiF_4	7 400	12 800	(21 000)	(15 500)	24 100	
NiF_2 22 °C	7 300	12 600	(21 000)	15 000	24 300	25 200
4 °K	7 400	(12 000)	13 000	15 200	23 300	24 500
0,99 CaF_2 + 0,01 NiF_2	7 300	13 100				24 500

Die in der ersten Reihe angegebenen Terme entsprechen der kubischen Näherung des Kristallfeldes. In Klammern gesetzte Wellenzahlen = Schultern.

dreifach aufgespalten ist (Tab. 2). Charakteristisch sind die scharf hervortretenden Maxima der Singulettübergänge $\rightarrow {}^1E_g$ und $\rightarrow {}^1T_{2g}$.

Lichtabsorption von Ba₂NiF₆. Die Farbkurve (Abb. 2, Tab. 2) zeigt die für oktaedrisch koordiniertes Ni²⁺ charakteristischen Hauptmaxima, die bei Anwendung der kubischen Näherung des Kristallfeldes den Übergängen ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, $\rightarrow {}^3T_{1g}$ und $\rightarrow {}^3T_{1g}$ zugeordnet

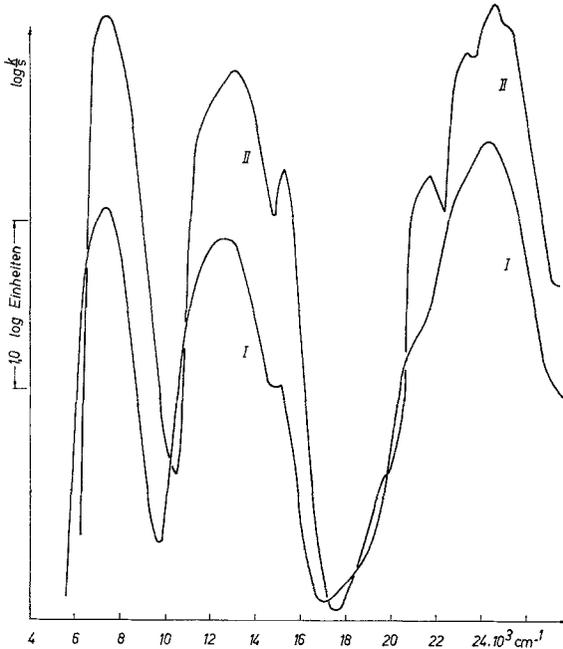


Abb. 1. Charakteristische Farbkurven von NiF₂ (Weißstandard: NaMgF₃),
Kurve I bei 293 °K, Kurve II bei 4 °K

werden können. Die erste und besonders die dritte Bande zeigen deutliche Aufspaltung. Sie ist zu groß (1400 cm⁻¹), um allein durch Spin—Bahn-Kopplung verursacht zu sein (Tab. 2). Wahrscheinlich ist sie durch eine tetragonale Komponente des Kristallfeldes verursacht. Berücksichtigt man dies sowie die röntgenographisch durch *v. Schnering* festgestellte Stauchung der Koordinationsoktaeder, so wird man die beiden Teilmaxima der dritten Bande den folgenden Übergängen zuordnen: ${}^3B_{1g}({}^3A_{2g}) \rightarrow {}^3A_{2g}({}^3T_{1g})$ und $\rightarrow {}^3B_{1g}({}^3T_{1g})$. Bei Verdünnung der Substanz mit BaF₂ (Sintern von NiF₂ mit BaF₂ im Molverhältnis 1 : 9) ist die Aufspaltung der dritten Bande besonders gut ausgeprägt. Außerdem zeigt die dritte Bande bei etwa 20 000 cm⁻¹ eine Schulter,

die einem spinverbotenen Übergang nach ${}^1T_{2g}$ (kubische Näherung) zugeordnet werden kann.

Die Aufspaltung der ersten Bande unterscheidet die Farbkurve von I charakteristisch von derjenigen des NiF_2 . Ein Vergleich mit derjenigen von NiF_2 zeigt, daß die Hauptmaxima deutlich in Richtung

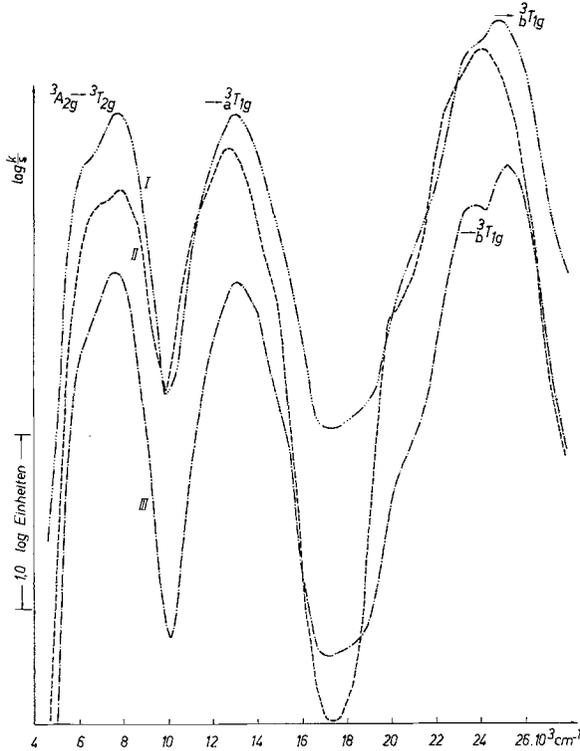


Abb. 2. Charakteristische Farbkurven von Ba_2NiF_6 (I), BaNiF_4 (II) und eines bei 1000°C gesinterten Gemisches $0,9 \text{ BaF}_2 + 0,1 \text{ NiF}_2$ (III) (Weißstandard: BaF_2)

nach UV verschoben sind: erste und zweite Bande um 400 cm^{-1} , das Hauptmaximum der dritten Bande um 800 cm^{-1} . Man kann also sagen, daß die Bildung einer Verbindung zwischen BaF_2 und NiF_2 mit einem Verhältnis $\text{BaF}_2 : \text{NiF}_2 = 2 : 1$ im Spektrum deutlich zum Ausdruck kommt.

Lichtabsorption von BaNiF_4 . Die Farbkurve (Abb. 2, Kurve II) ist derjenigen von I ähnlich, doch ist die Aufspaltung der dritten Hauptbande im Gegensatz zu I kaum sichtbar. Außerdem erscheinen *alle*

Hauptbanden verschoben, die erste Bande um 100 cm^{-1} nach UV, die zweite und dritte in Richtung IR um 300 bzw. um 1100 cm^{-1} . Die Farbkurve ist auch nicht mit der des NiF_2 identisch (Abb. 1), da in dieser die Aufspaltung der ersten Bande fehlt. Somit können wir sagen, daß die Lichtabsorption eines gesinterten Gemisches der Zusammensetzung $\text{BaF}_2 \cdot \text{NiF}_2$ weder durch Ba_2NiF_6 noch

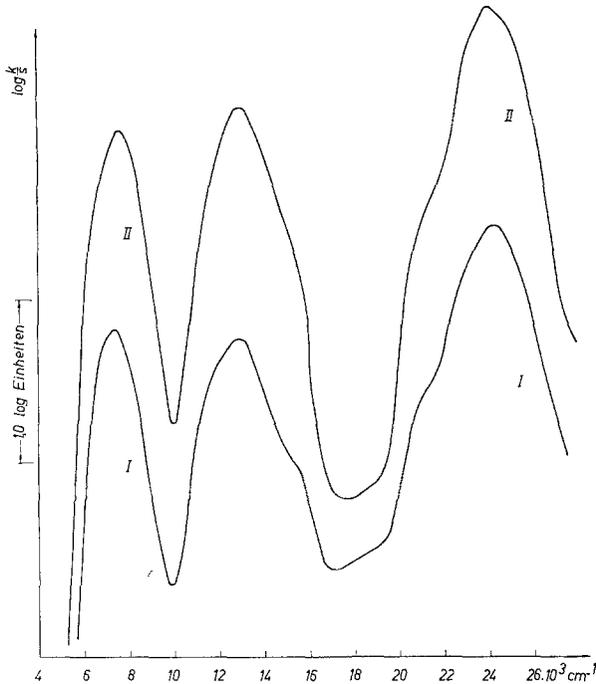


Abb. 3. Charakteristische Farbkurven der bei 1000°C gesinterte Gemische.
 I: $(2\text{ SrF}_2 + 1\text{ NiF}_2)$, II: $(0,9\text{ SrF}_2 + 0,1\text{ NiF}_2)$

durch NiF_2 , sondern durch eine andere Phase mit einem Verhältnis $\text{BaF}_2:\text{NiF}_2 < 2:1$ bedingt ist. Ohne Zweifel handelt es sich um die charakteristische Lichtabsorption der von *v. Schnering* röntgenographisch nachgewiesenen Phase BaNiF_4 .

System $\text{NiF}_2/\text{SrF}_2$. Ein Sinterprodukt von NiF_2 und SrF_2 im Molverhältnis $1:2$, entsprechend einer Verbindung Sr_2NiF_6 , gibt eine Farbkurve (Abb. 3), welche derjenigen des NiF_2 weitgehend gleicht. Insbesondere fehlt beiden Kurven die Aufspaltung der *längstwelligen* Bande. Die Lagen der Hauptabsorptionsmaxima differieren allerdings geringfügig (Tab. 2). Hieraus allein kann man jedoch *nicht* folgern, daß die Lichtabsorption des gesinterten Gemisches $\text{SrF}_2 \cdot \text{NiF}_2$ *nicht*

von der unveränderten NiF_2 -Phase bedingt ist. Wie *Kortüm*⁵ zeigen konnte, werden die Bandenmaxima von farbigen Stoffen (z. B. KMnO_4) durch innige Vermischung mit farblosen, indifferenten Verbindungen wie BaSO_4 u. U. verschoben, offenbar bedingt durch die Wechselwirkung zwischen den miteinander im Kontakt stehenden Oberflächen

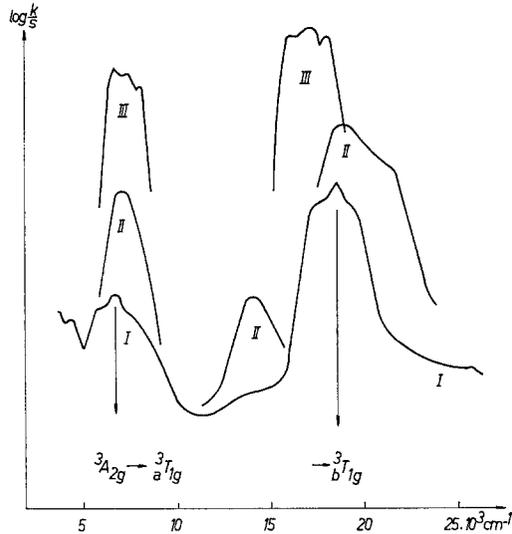


Abb. 4. Charakteristische Farbkurven: I Mischkristall $\text{Ca}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{F}_2$, II CoF_2 (Weißstandard: CaF_2), III $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Weißstandard: MgO)

beider Substanzen. Würde es sich in unserem Falle um ein heterogenes Gemisch von SrF_2 und NiF_2 handeln, wäre es denkbar, daß die Lagen der Absorptionsmaxima des NiF_2 nicht genau mit denen des reinen NiF_2 übereinstimmen. Man kann auf Grund des Spektrums lediglich die Anwesenheit von Sr_2NiF_6 mit der Struktur des Ba_2NiF_6 als Haupt-

Tabelle 3

Banden cm^{-1}	II ₁	II ₂	II ₃	III ₁	III ₂	III ₃
$\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	6 600	7 300	8 000	16 000	17 000	18 000
$\text{Co}_{0,01}\text{Ca}_{0,99}\text{F}_2$	5 950	6 600	7 700	17 450	18 500	19 700

produkt ausschließen. Im Hinblick auf das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung kann man sagen, daß die erhaltene Farbkurve (Abb. 3) für die Verbindung SrNiF_4 charakteristisch ist. Da diese die gleiche Struktur wie BaNiF_4 besitzt, sollten auch die Farbkurven im wesentlichen identisch sein. Warum dies *nicht* der Fall ist, läßt sich aber z. Zt. nicht begründen.

System $\text{CaF}_2/\text{NiF}_2$. Dieses System wurde von *v. Schnering* untersucht¹. Er stellte fest, daß hier *keine* Verbindung existiert. Auch im System $\text{CaF}_2/\text{CoF}_2$ kommt keine Verbindung vor. Es besteht aber eine geringe Löslichkeit von CoF_2 in festem CaF_2 ⁶. Dies zeigt sich deutlich in den Farbkurven von gesinterten Mischungen von CaF_2 und CoF_2 .

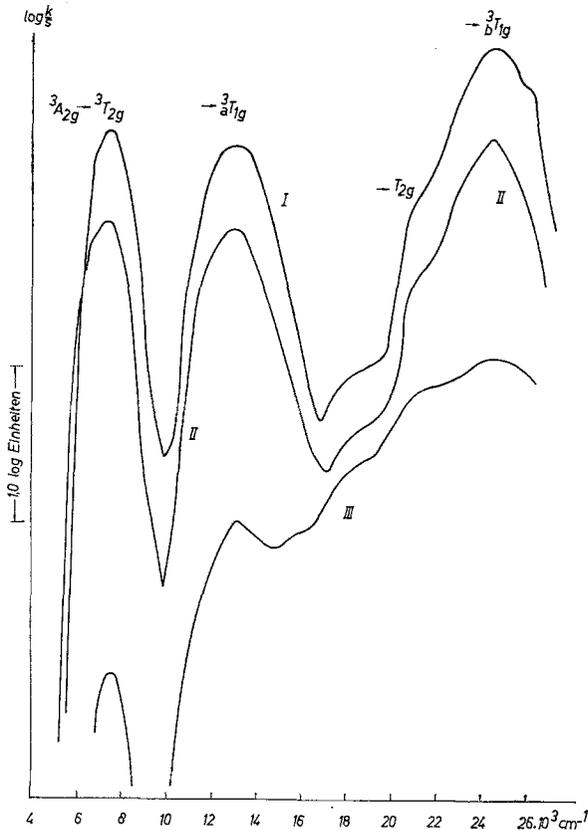


Abb. 5. Charakteristische Farbkurven von bei 1000 °C gesinterten Gemischen: I (0,9 CaF_2 + 0,1 NiF_2), II (0,95 CaF_2 + 0,05 NiF_2), III (0,99 CaF_2 + 0,01 NiF_2), bei 293 °K aufgenommen (Weißstandard: CaF_2)

Bei höheren CoF_2 -Gehalten ($> 5 \text{ Mol}\%$) ähnelt die Farbkurve derjenigen von CoF_2 (Abb. 4, Kurve II). Wird der CoF_2 -Gehalt kontinuierlich vermindert, so verschwindet allmählich die zweite Hauptbande des oktaedrisch koordinierten Co^{2+} und die erste und dritte nimmt die dreifach aufgespaltene Form an, wie sie für die zweite und dritte Hauptbande des tetraedrisch koordinierten Co^{2+} typisch ist (Abb. 4, Kurve I; vgl. damit die Farbkurve III der Spinellphase $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$; s. a. Tab. 3). Die beiden Banden des Mischkristalles $\text{Co}_{0,01}\text{Ca}_{0,99}\text{F}_2$ entsprechen der

zweiten und dritten Hauptbande des hexaedrisch koordinierten Co^{2+} mit den Übergängen ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ und ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$.

Bei einem *isomorphen* Einbau von NiF_2 in CaF_2 sollten sich die Farbkurven des Mischkristalles und des reinen NiF_2 in ähnlicher Weise wie die Farbkurven von CoF_2 und der Mischphase $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_2$ voneinander unterscheiden. Gesinterte Mischungen der Zusammensetzung $(0,1 \text{ NiF}_2 + 0,9 \text{ CaF}_2)$ und $(0,05 \text{ NiF}_2 + 0,95 \text{ CaF}_2)$ geben Farbkur-

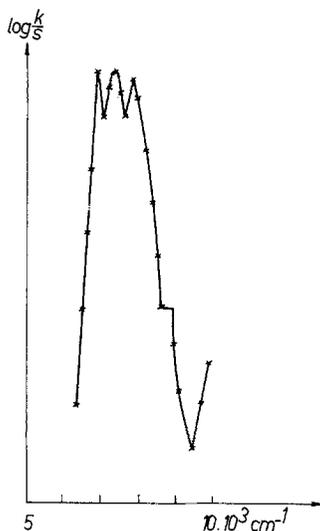


Abb. 6. Charakteristische Farbkurve eines bei 1000°C gesinterten Gemisches $(0,99 \text{ CaF}_2 + 0,01 \text{ NiF}_2)$ bei 4°K aufgenommen; längstwellige Bande (Weißstandard: CaF_2)

ven, die nahezu identisch mit der Farbkurve des reinen NiF_2 sind (Abb. 5, Kurve I und II). Auch die gesinterte Mischung $(0,01 \text{ NiF}_2 + 0,99 \text{ CaF}_2)$ zeigt nicht nur die erste und dritte, sondern auch die zweite Hauptbande des NiF_2 , die bei einem quantitativen Einbau des NiF_2 in CaF_2 verschwunden sein müßte (Abb. 5, Kurve III). Auffallend ist, daß bei 4°K insbesondere die längstwellige Hauptbande eine deutliche dreifache *Aufspaltung* aufweist, was bei der Farbkurve des reinen NiF_2 (4°K) nicht der Fall ist (Abb. 6). Zusammenfassend kann man sagen, daß die Farbkurven des Systems $\text{CaF}_2/\text{NiF}_2$ *keinen* Hinweis auf die Existenz einer Verbindung geben und daß ein bei 1000°C gesintertes Gemisch mit nur 1 Mol% NiF_2 immer noch ein heterogenes Gemenge darstellt, von dem die eine Phase aus reinem NiF_2 besteht. Die geringfügige Verschiebung der Absorptionsmaxima des NiF_2 im Gemisch mit CaF_2 (Tab. 2) gegenüber denen des reinen

NiF₂ spricht nicht dagegen, da durch die Wechselwirkung zwischen den im Kontakt stehenden Oberflächen von NiF₂ und CaF₂ eine geringfügige Bandenverschiebung möglich ist⁵. Dies schließt *nicht* aus, daß wesentlich geringere Mengen NiF₂ doch in das Gitter des CaF₂ isomorph eingebaut werden könnten. *Zaripov* und Mitarb.⁷ kommen auf Grund von *ESR*-Messungen zu der Schlußfolgerung, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Experimenteller Teil

Die Substanzen wurden durch Sintern entsprechender Gemische im stöchiometrischen Verhältnis oder unter Anwendung überschüss. Erdalkalifluorids bei 1000 °C im HF—N₂-Strom erhalten.

Tabelle 4. Gitterkonstanten von Ba₂NiF₆ (Å)

v. Schnering	eigene Messungen
a ₀ = 4,054	4,056
c ₀ = 16,341	16,40

Ba₂NiF₆ (I): hellgelbes Pulver. Die aus dem Debyeogramm gefundenen Gitterkonstanten (Tab. 4) stimmen mit den von v. Schnering^{1a} angegebenen befriedigend überein.

BaNiF₄ (II): Hellgelbes kristallines Pulver. Die erhaltenen Debyeogramme zeigten noch einige schwache Fremmlinien, deren Zahl von der Sinter Temperatur und Sinterzeit abhingen.

Farbkurven: Die Absorptionsspektren wurden nach der Reflexionsmethode mit einem Zeiss-Spektralphotometer (PMQ 2 mit 100-Punkt-Automatik) aufgenommen und sind charakteristische Farbkurven entsprechend der *Schuster—Kubelka—Munkschen* Beziehung

$$\log k/s = \log \frac{(1 - R_{\text{diff}})^2}{2R_{\text{diff}}};$$

R_{diff} = Bruchteil an remittierter Strahlung unter Verwendung eines nicht absorbierenden Weißstandards. Die als Weißstandard verwendeten Fluoride wurden im HF—N₂-Strom bei 1000 °C gegläht.

Unsere Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Literatur

¹ H. G. v. Schnering, a) Z. anorg. allg. Chem. **353**, 1, 13 (1967); b) Naturw. **55**, 342 (1968); c) 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie zur Förderung von Forschung, Wissenschaft und Lehre, 1950—1970, S. 138 bis 139 (Verb. d. Chem. Industrie, Frankfurt 1970). Vgl. J. C. Coussin und M. Samuel, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **265**, 1121 (1967).

² Siehe z. B. O. Schmitz-Du Mont und H. Bornefeld, Z. anorg. allgem. Chem. **287**, 121 (1956).

³ J. Ferguson, H. J. Guggenheim und D. L. Wood, J. Chem. Phys. **53**, 1613 (1970).

⁴ E. J. Zoratskaya, B. Z. Malkin, A. L. Stolov und Zh. S. Yakovleva, Chem. Abstr. **68**, 100 252f. (1968).

⁵ G. Kortüm, Angew. Chem. **67**, 694 (1955).

⁶ R. Stahl-Brada und W. Low, Phys. Rev. **113**, 775 (1959); D. Grimm, Diss. Univ. Bonn 1967.

⁷ M. M. Zaripov, V. S. Kropotov, L. D. Livanova und V. G. Stepanov, Chem. Abstr. **68**, 25355 (1967).