

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	$3A_{2g} \rightarrow 3T_{2g}$	$3A_{2g} \rightarrow 3E_g$	$1E_g$	$1A_{2g}$	$1A_{1g}$
Ba_2NiF_6	7 700	13 000		20 300	23 700
BaNiF_4	7 800	12 700		20 000	(22 500)
SrNiF_4	7 400	12 800	(15 500)	(21 000)	24 100
NiF_2 22 °C	7 300	12 600	15 000	(21 000)	(23 000)
4 °K	7 400	13 000	15 200	21 600	23 300
0,99 CaF_2					24 300
+ 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

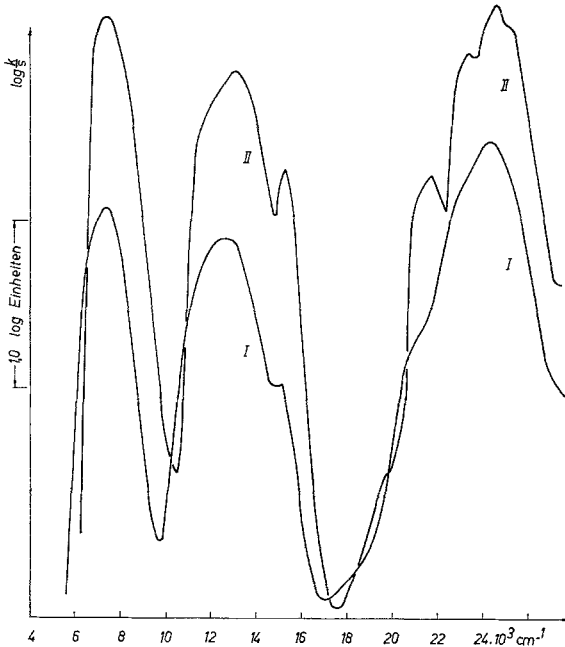


Abb. 1. Charakteristische Farbkurven von NiF₂ (Weißstandard: NaMgF₃),
Kurve I bei 293 °K, Kurve II bei 4 °K

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

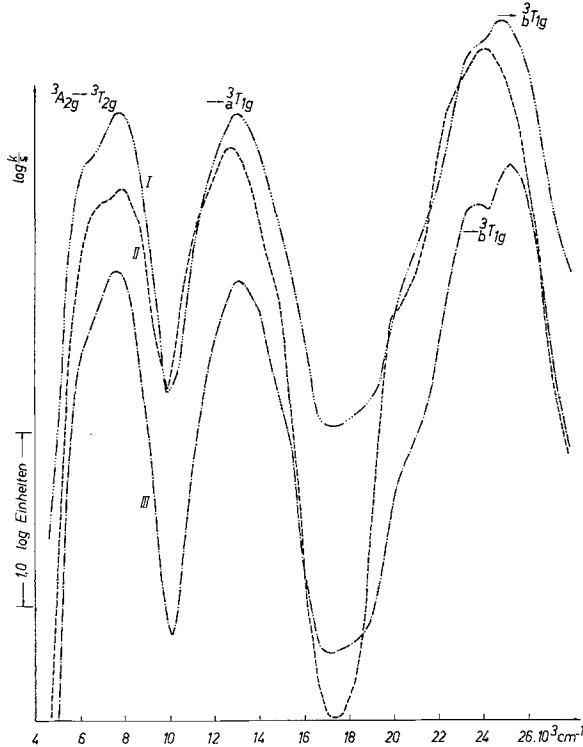


Abb. 2. Charakteristische Farbkurven von Ba_2NiF_6 (I), BaNiF_4 (II) und eines bei 1000°C gesinterten Gemisches $0,9 \text{ BaF}_2 + 0,1 \text{ NiF}_2$ (III) (Weißstandard: BaF_2)

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

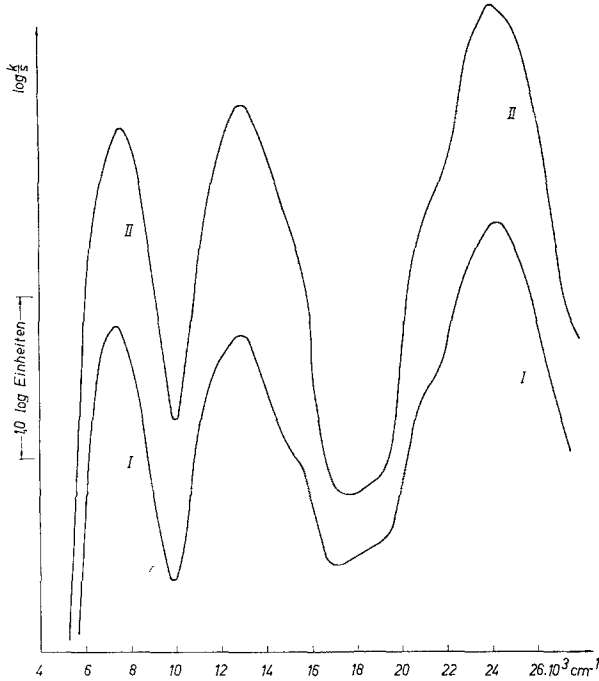


Abb. 3. Charakteristische Farbkurven der bei 1000°C gesinterte Gemische.
 I: $(2\text{ SrF}_2 + 1\text{ NiF}_2)$, II: $(0,9\text{ SrF}_2 + 0,1\text{ NiF}_2)$

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

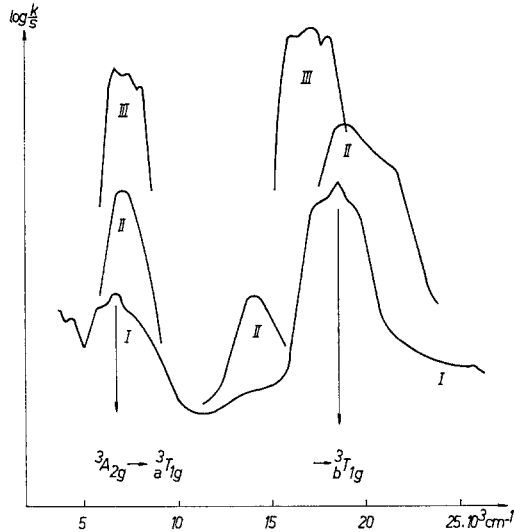


Abb. 4. Charakteristische Farbkurven: I Mischkristall $\text{Ca}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{F}_2$, II CoF_2 (Weißstandard: CaF_2), III $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Weißstandard: MgO)

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 .

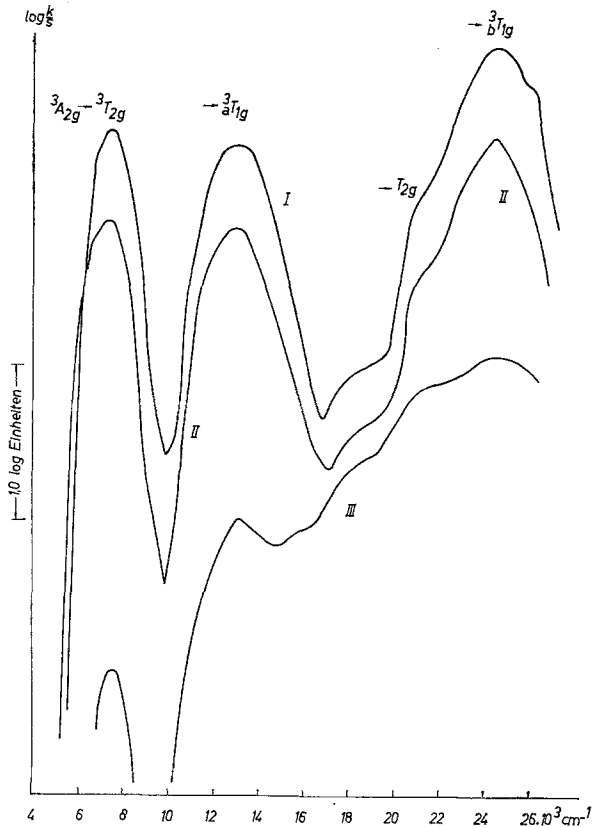


Abb. 5. Charakteristische Farbkurven von bei 1000 °C gesinterten Gemischen: I (0,9 CaF_2 + 0,1 NiF_2), II (0,95 CaF_2 + 0,05 NiF_2), III (0,99 CaF_2 + 0,01 NiF_2), bei 293 °K aufgenommen (Weißstandard: CaF_2)

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-

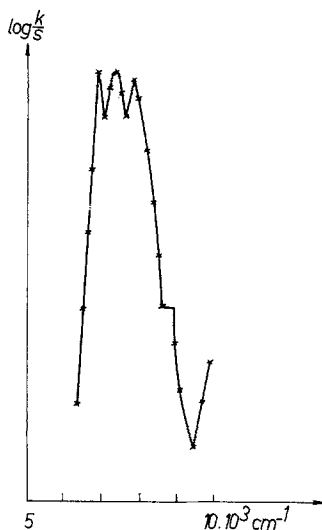


Abb. 6. Charakteristische Farbkurve eines bei 1000°C gesinterten Gemisches $(0,99 \text{ CaF}_2 + 0,01 \text{ NiF}_2)$ bei 4°K aufgenommen; längstwellige Bande (Weißstandard: CaF_2)

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).