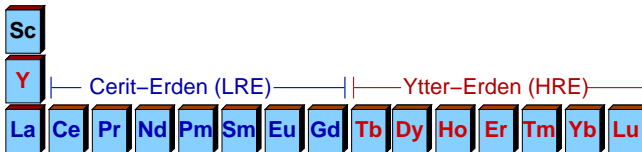


# Lanthanoide – Seltene Erden

## 4. Halogenide



Vorlesung WS 2021/2022



1. Einleitung ✓
2. Atomare physikalische Eigenschaften ✓
3. Chemische Eigenschaften ✓
4. Halogenide ➡
  - 4.1. Kriterien für die praktische Anwendung von  $Ln$ -Verbindungen
  - 4.2. Trihalogenide  $LnX_3$  (+III)
  - 4.3. Ternären  $Ln(III)$ -Halogenide
  - 4.4. Tetrafluoride  $LnF_4$  (+IV)
  - 4.5. Dihalogenide  $LnX_2$  (+II)
5. Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide
6. Lumineszenz-Materialien
7. Weitere praktisch wichtige Salze mit Oxido-Anionen
8. Metalle und Legierungen
9. Komplexe
10. Weitere anwendungsrelevante Verbindungen

① Kriterien für die praktische Anwendungen von  $Ln$ -Verbindungen

② Trihalogenide  $LnX_3$

③ Ternäre  $Ln(III)$ -Halogenide

④ Tetrafluoride  $LnF_4$  (+IV)

⑤ Dihalogenide  $LnX_2$  (+II)

## ● Halogenide

- ▶ keine Massenanwendungen
  - Fluoride!
  - übrige Halogenide meist hydrolyseempfindlich
- ▶ einige Fluoride für speziellere (magneto)optische Anwendungen
  - $Ln$ -dotierte  $YF_3$ -basierende Materialien für Quanten-Cutter/Up-conversion etc.
  - magneto-optische Kristalle und Gläser
  - FZ: Fluorozirkonat-Gläser (HMFG) (z.B. für Laser)

## ● generelle Kriterien für Anwendung von $Ln$ -Verbindungen

### ▶ physikalische Eigenschaften

- Schmelzpunkte, Schmelzverhalten (kongruent/inkongruent)
- Härte (Schwingungsaufspaltung der elektronischen Niveaus)
- Wellenlängen-abhängige Transparenz, Farben
- magnetische Ordnung

### ▶ chemische Eigenschaften

- Stabilität gegen Luft und Wasser
- Synthesen, auch in definierten Formen:
  - polykristalline Pulver, Keramiken, Einkristalle
  - Gläser, dünne Schichten, nanopartikuläre Pulver etc.

### ▶ Preis/Verfügbarkeit

- 'inerte' Wirte für optische Anwendungen mit  $Ln = Y, La, Ce, Gd$

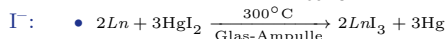
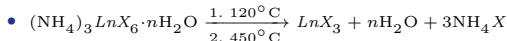
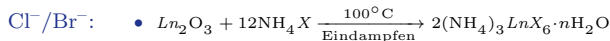
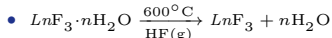
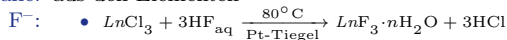
- ▶  $Ln$ -Substitutionsmöglichkeiten auf bestimmten kristallographischen Positionen
  - auch Ko-Dotierungen!
- ▶ Punktsymmetrie der  $Ln$ -Lage  $\mapsto$  Auswahlregeln für optische Übergänge (g/u)
- ▶ Art der Liganden  $X$  (vgl. ORGEL- bzw. TANABE-SUGANO-Diagramme)
  - $\Delta$ : LF-Aufspaltung der  $5d$ -Niveaus  $\mapsto$  spektrochemischen Reihe
  - $B$ : nephelauxetischer Effekt (optische Elektronegativität)  
 $\mapsto$  Abnahme des RACAH-Parameters  $B$  in der Reihe  
$$F^- > H_2O > NH_3 > en > NCS^- > Cl^- > CN^- > Br^- > I^-$$
  - daher für  $X = F^-$ : kleine Aufspaltung der  $5d$ -Niveaus  
 $\mapsto 5d$  bleiben energetisch über  $f \rightarrow f$ -Übergängen  
 $\mapsto$  wichtig für Laser, 'Up/Down-conversion'-Leuchtstoffe, Quanten-'Cutter'
- ▶ Verknüpfung der  $[LnX_n]$ -KKPs
  - Abstände  $Ln-Ln$
  - Brücken-Winkel  $Ln-X-Ln$
  - Zahl benachbarter  $Ln$ -Positionen (Perkolationschwellen für Dotierungen)

- ① Kriterien für die praktische Anwendungen von  $Ln$ -Verbindungen
- ② Trihalogenide  $LnX_3$
- ③ Ternäre  $Ln(III)$ -Halogenide
- ④ Tetrafluoride  $LnF_4$  (+IV)
- ⑤ Dihalogenide  $LnX_2$  (+II)

- ▶ für alle  $Ln$  inkl. Sc und Y bekannt
- ▶ Fluoride schwerlöslich
- ▶ Chloride, Bromide und Iodide hygroskopisch
- ▶ Schmelzpunkte: 1552 ( $ScF_3$ ) bis 780 °C ( $LaI_3$ )

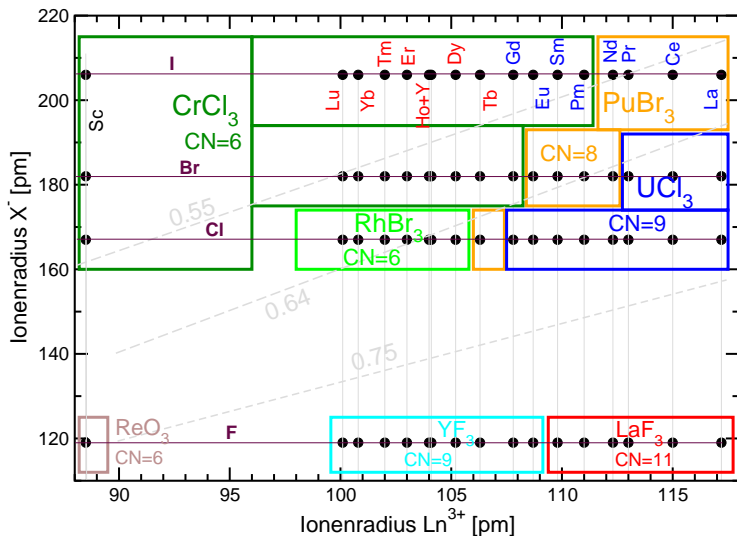
## Herstellung

alle: aus den Elementen



- ▶ **Farben:** reine  $f \rightarrow f$ -Übergänge (s. Kap. 2)
- ▶ 7 verschiedene **Strukturtypen** (① - ⑦)
- ▶ abhängig vom Radienverhältnis (1. PAULING-Regel)  $\rightarrow$  Strukturfeld  $\downarrow$

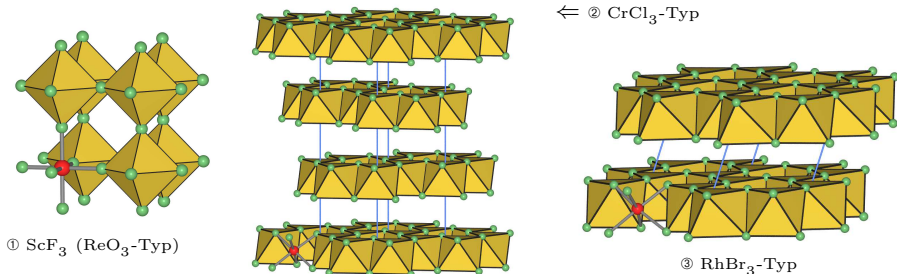
# Strukturfeld für die *Ln*-Trihalogenide





# Strukturen der $Ln$ -Trihalogenide I: $CN(Ln)=6$

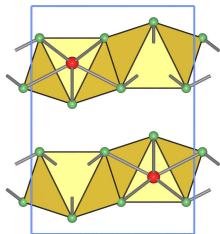
- ▶ **NIGGLI-Formel:**  $LnX_{6/2}$  (verknüpfte Oktaeder als KKP's)
- ▶ **Vorkommen:** bei relativ zu  $Ln^{3+}$  grossen  $X^-$
- ▶ drei **Strukturtypen:**
  - ▶ ①  $ReO_3$ : Raumnetz eckverknüpfter Oktaeder, lineare  $Ln-X-Ln$ -Brücke
    - nur  $ScF_3$  (NTE\*-Material, bis 10 K kubisch;  $> 0.5$  GPa  $\mapsto$   $VF_3$ -Typ)
  - ▶ ②  $CrCl_3$  und ③  $RhBr_3$ : Schichten kantenverknüpfter Oktaeder
    - ②  $CrCl_3$ : Iodide: Pm - Lu; Bromide: Gd - Lu; Chloride: nur  $ScCl_3$
    - ③  $RhBr_3$ : Chloride von Dy bis Lu
    - nur schwere Halogenide  $\mapsto$  keine Anwendung



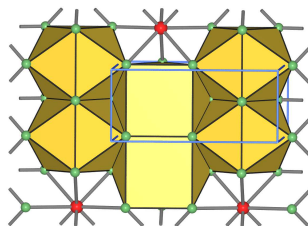
\* Negative Thermal Expansion (von 10 bis 1100 K)

# Strukturen der $L_n$ -Trihalogenide II: $CN(L_n)=8$

- ▶ **KKPs:** 2-fach überkappte trigonale Prismen
- ▶ **NIGGLI-Formel:**  $L_nX_{2/2}X_{6/3}$
- ▶ **Vorkommen:** bei mittleren Radienverhältnissen  $X^-$  zu  $L_n^{3+}$ 
  - $\Gamma$ : La - Nd
  - $Br^-$ : Nd - Eu
  - $Cl^-$ : Tb
- ▶ **Struktur:**  $PuBr_3$ -Typ ④ (RG  $Cmcm$ )
  - Schichten aus KKPs,  $X$  verknüpfen 2 bzw. 3 KKPs, auch Flächenverknüpfung



Projektion der Struktur von  $LaI_3$

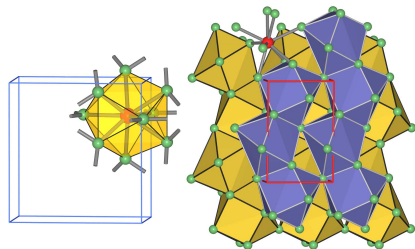


Aufsicht auf eine Schicht; VRML

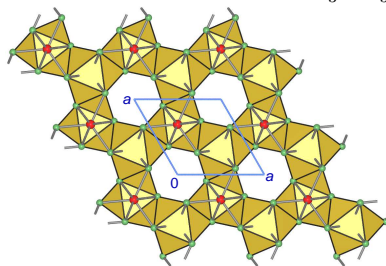
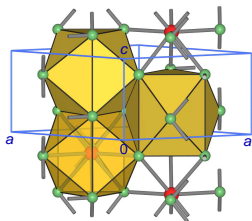
- ▶ **Anwendungen:** keine, da nur für schwere  $X^-$  bekannt

# Strukturen der $L_n$ -Trihalogenide III: $CN(L_n)=9$

- ▶ **NIGGLI-Formel:**  $L_nX_{9/3}$
- ▶ **KKP:** dreifach überkapptes trigonales Prisma
- ▶ **Vorkommen:** grosse  $L_n^{3+}$  relativ zu  $X^-$
- ▶ zwei **Strukturtypen:**
  - ⑤  $YF_3$ : Fluoride von La bis Sm  $\implies$
  - ⑥  $UCl_3$ : Chloride von La bis Gd, Bromide von La bis Pr  $\downarrow$



⑤ Struktur von  $SmF_3$  ( $YF_3$ -Typ,  $Pnma$ )



⑥ Struktur von  $LaCl_3$  ( $UCl_3$ -Typ,  $P6_3/m$ , **VRML**)

## ⑤ $YF_3$ -Typ-Verbindungen

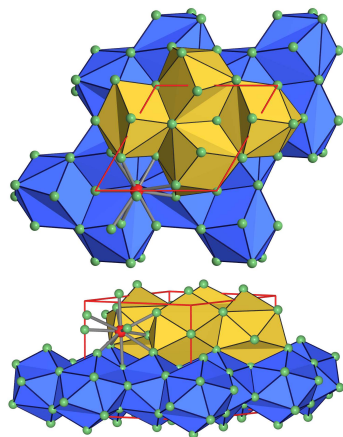
- ▶  $YF_3$ 
  - wichtiges, günstiges Wirtsmaterial
  - z.B.  $Pr^{3+}$ -dotiert  $\mapsto$  Quanten-'Cutter' für energie-effiziente Beleuchtung mit Xe-Plasma-Lampen (Anregung im VUV 148/172 nm)
- ▶  $(Gd/Y)F_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ 
  - Up-conversion-Material (IR  $\rightarrow$  grün)

## ⑥ $UCl_3$ -Typ-Verbindungen

- ▶ hexagonale Kanäle  $\mapsto$  diverse aufgefüllte Varianten
- ▶ z.B.  $Pr_{0.3}[PrCl_3]$

# Strukturen der $Ln$ -Trihalogenide IV: $CN(Ln)=11$

- ▶ **KKP:** allseits überkapptes trigonales Prisma (1:3:3:3:1)
- ▶ **NIGGLI-Formel:**  $LnX(1)_{8/4}X(2)_{2/3}X(3)_{1/3}$
- ▶ **Vorkommen:** sehr grosse  $Ln^{3+}$  relativ zu  $X^-$
- ▶ **Struktur:**  $LaF_3$ -Typ  $\textcircled{7}$  ( $P\bar{3}c1$ )
- ▶ Fluoride von La bis Sm
- ▶ Strukturbeschreibung:
  - h.c.p. der  $N$   $Ln$ -Kationen
  - $2N$   $F^-$  in allen TL ( $X(1)$ , verknüpfen 4 KKP)
  - $N$   $F^-$  in allen OL ( $X(1)$ , verschoben, verknüpfen nur 3 KKP)
- ▶ **Anwendungen** von  $LaF_3$ 
  - Bestandteil von UV-transparenten Gläsern (s.u.)
  - Antireflexions-Beschichtungen



Struktur von  $LaF_3$ , VRML

- ① Kriterien für die praktische Anwendungen von  $Ln$ -Verbindungen
- ② Trihalogenide  $LnX_3$
- ③ Ternäre  $Ln(III)$ -Halogenide
- ④ Tetrafluoride  $LnF_4$  (+IV)
- ⑤ Dihalogenide  $LnX_2$  (+II)

## • Alkalimetall-Verbindungen

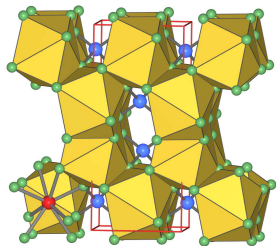
- ▶ gegenüber reinen Halogeniden verringerter Kondensationsgrad der KKP's  
↪ höhere Dotierungsgrade möglich
- ▶ Zusammensetzungen (fallender Kondensationsgrad der  $Ln$ -KKP's)
  - 3.3  $A^I Ln_3 X_{10}$  ( $\Rightarrow$ )
  - 3.5  $A^I Ln_2 X_7$  (4 verschiedene Strukturtypen)
    - 4  $A^I Ln X_4$  ( $\Rightarrow$ )
  - 4.5  $A_3^I Ln_2 X_9$
  - 5  $A_2^I Ln X_5$
  - 6  $A_3^I Ln X_6$
- ▶ einige der Fluoride für Leuchtstoff/Laser-Anwendungen

## • Erdalkalimetall-Verbindungen

- ▶ Zusammensetzungen (fallender Kondensationsgrad der  $Ln$ -KKP's)
  - 5  $A^{II} Ln X_5$
  - 7  $A_2^{II} Ln X_7$
  - 9  $A_3^{II} Ln X_9$
  - 11  $A_4^{II} Ln X_{11}$

- $ALnF_4$

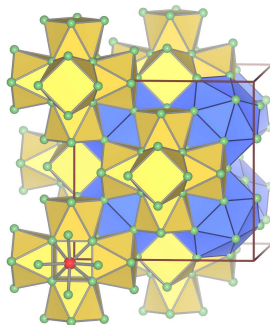
- ▶  $Na[YF_4]$ 
  - geordneter Fluorit-Typ
  - Wirt für Up-Conversion-Materialien
- ▶  $Li[GdF_4]:Eu^{3+}$ 
  - Quanten-'Cutter' durch 'Down-Conversion'
  - *anti*-Scheelit-Struktur ↓



$LiGdF_4$ : *anti*-Scheelit-Typ

- $ALn_3F_{10}$

- ▶  $KTb_3F_{10}$  (KTF)
  - magneto-optisches Material
  - FARADAY-Effekt (VERDET-Konstante  $\beta = 36^\circ/Tm$ )
  - Einkristalle
  - kubische Struktur,  $Fm\bar{3}m$  ↓

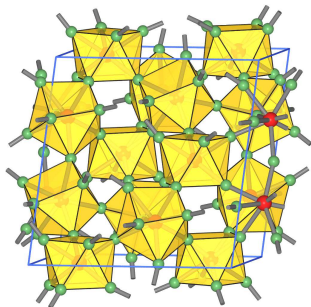




- ① Kriterien für die praktische Anwendungen von  $Ln$ -Verbindungen
- ② Trihalogenide  $LnX_3$
- ③ Ternäre  $Ln(III)$ -Halogenide
- ④ Tetrafluoride  $LnF_4$  (+IV)
- ⑤ Dihalogenide  $LnX_2$  (+II)

- $LnF_4$

- ▶ nur  $CeF_4$ ,  $PrF_4$  und  $TbF_4$
- ▶ starke Oxidationsmittel
- ▶ Struktur:  $UF_4$ -Typ ↓



$CeF_4$  ( $UF_4$ -Typ)

- FZ: Fluorozirkonat-Gläser

- ▶ sog. HMFG (Heavy metal fluoride glass)
- ▶ typische Zusammensetzung (ZBLAN)
  - 57 %  $ZrF_4$  (Netzwerkbildner,  $UF_4$ -Typ)
  - 18 %  $BaF_2$
  - 17 %  $NaF$
  - 3 %  $LaF_3$
  - 4 %  $AlF_3$
- ▶ transparent von UV bis IR
- ▶ für Laser und Glasfasern:
  - [ZBLAN auf Wikipedia](#)
  - [Glasfasern](#)

- ① Kriterien für die praktische Anwendungen von  $Ln$ -Verbindungen
- ② Trihalogenide  $LnX_3$
- ③ Ternäre  $Ln(III)$ -Halogenide
- ④ Tetrafluoride  $LnF_4$  (+IV)
- ⑤ Dihalogenide  $LnX_2$  (+II)

# Dihalogenide $LnX_2$ (+II)

- ▶ Herst.: Reduktion der Trihalogenide mit  $H_2$  oder  $Ln$
- ▶ zwei Verbindungsklassen:

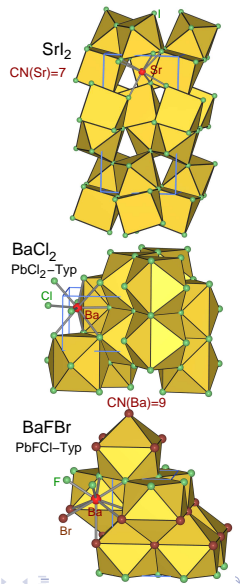
## ① einfache Salze mit $Ln(+II)$ -Ionen

- für Eu, Yb, Nd, Sm, Dy und Tm
- isotyp zu Erdalkalimetall-Halogeniden (s. AC-II)

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
F	Quarz (4)	Rutil (6)	CaF <sub>2</sub> (8)	CaF <sub>2</sub> (8)	CaF <sub>2</sub> (8)
Cl	SiS <sub>2</sub> (4)	CdCl <sub>2</sub> (6)	Rutil (verz., 6)	Rutil (verz., 6)	PbCl <sub>2</sub> (9)
Br	SiS <sub>2</sub> (4)	CdI <sub>2</sub> (6)	Rutil (verz., 6)	PbCl <sub>2</sub> (9)	PbCl <sub>2</sub> (9)
I	–	CdI <sub>2</sub> (6)	CdI <sub>2</sub> (6)	SrI <sub>2</sub> (7)	PbCl <sub>2</sub> (9)

- d.h. z.B.
  - SmF<sub>2</sub> analog CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>  $\mapsto$  Fluorit-Typ
  - TmI<sub>2</sub> analog MgCl<sub>2</sub>  $\mapsto$  CdCl<sub>2</sub>-Typ
  - TbBr<sub>2</sub>  $\mapsto$  SrI<sub>2</sub>-Typ
  - SmCl<sub>2</sub>  $\mapsto$  PbCl<sub>2</sub>-Typ
- günstig für Dotierung der  $A^{II}$ -Fluoride mit  $Ln^{2+}$
- z.B.: BaFBr:Eu<sup>2+</sup> (Szintillator-Material)  $\mapsto$  PbFCl-Typ
- reine  $LnX_2$  ohne technische/praktische Bedeutung

## ② metallische Verbindungen

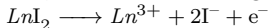


# Dihalogenide $LnX_2$ , Subhalogenide ? (Forts.)

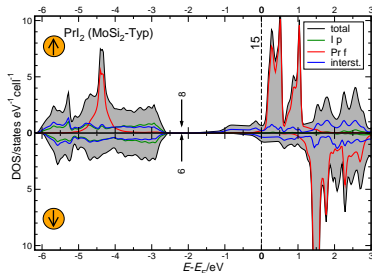
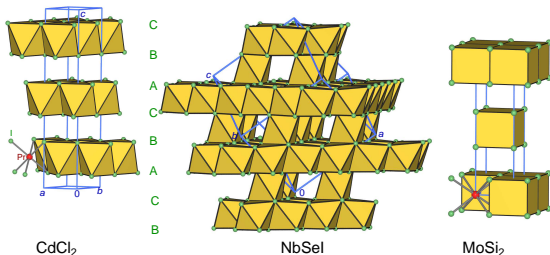
## ① einfache Salze mit $Ln(+II)$ -Ionen

## ② metallische Verbindungen

- Iodide wie z.B.  $CeI_2$ ,  $PrI_2$  und  $GdI_2$
- metallischer Glanz, metallische Leitfähigkeit:



- für Salze ungewöhnliche Strukturen ( $MoS_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $NbSeI$ )
- 3 der 5 Polymorphe von  $PrI_2$  ↓



berechnete DOS von  $PrI_2$  ( $MoSi_2$ -Typ)

!!! alle als  $Ln$ -'Subhalogenide' beschriebenen Verbindungen enthalten Nichtmetall-Atome (z.B. Carbide, Hydride) in den Clusterzentren (z.B.  $Gd_5Cl_9 = Gd_{10}Cl_{18}(C_2)_2$ )

1. **Einleitung ✓**
2. **Atomare physikalische Eigenschaften ✓**
3. **Chemische Eigenschaften ✓**
4. **Halogenide ✓**
  - 4.1. Kriterien für die praktische Anwendung von  $Ln$ -Verbindungen
  - 4.2. Trihalogenide  $LnX_3$  (+III)
  - 4.3. Ternären  $Ln(III)$ -Halogenide
  - 4.4. Tetrafluoride  $LnF_4$  (+IV)
  - 4.5. Dihalogenide  $LnX_2$  (+II)
5. **Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide**
6. **Lumineszenz-Materialien**
7. **Weitere praktisch wichtige Salze mit Oxido-Anionen**
8. **Metalle und Legierungen**
9. **Komplexe**
10. **Weitere anwendungsrelevante Verbindungen**