

Sol-Gel-Synthese von nanoskaligen binären und ternären Metallfluoriden

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem.

Dirk Broßke

geboren am 08.06.1979 in Bautzen

Gutachter: Prof. Dr. sc. nat. Monika Bauer

Gutachter: Prof. Dr. sc. nat. Erhard Kemnitz

Gutachter: apl. Prof. PD Dr. rer. nat. habil. Siegfried Vieth

Tag der mündlichen Prüfung: 28.08.2015

Kurzfassung

Das Ziel dieser Promotionsarbeit war die Synthese von verschiedenen binären und ternären *nano*-Metallfluoriden mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese. Dabei wurden neue Syntheserouten zur Herstellung von Nanopartikeln entwickelt und die gebildeten Produkte auf ihre Eigenschaften hin analytisch untersucht.

Bei der Synthese der binären Metallfluoride lag der Fokus auf der Herstellung von Magnesiumfluorid aus Magnesiummethoxid, welches bisher für diese Art der Synthese nicht geeignet erschien. Diese Syntheseroute war möglich durch die Aktivierung von Magnesiummethoxid mittels Kohlenstoffdioxid, Magnesiumchlorid und weiterer Verbindungen. Es wurden ebenfalls umfangreiche Untersuchungen des Intermediates durchgeführt, das sich bei der Umsetzung von Magnesiummethoxid mit Kohlenstoffdioxid bildet. Über die verschiedenen Präkursoren war die Synthese von Solen, die Nanopartikel von unter 10 nm enthielten, möglich. Auch die Verwendbarkeit von dem so hergestellten *nano*-Magnesiumfluorid für antireflexive Beschichtungen von Gläsern konnte gezeigt werden. Bei der Herstellung von Lithiumfluorid wurde der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels und der eingesetzten Präkursoren untersucht. Die Synthese von klaren Solen war möglich, wenn die Edukte im jeweils verwendeten Lösungsmittel löslich waren. Weiterhin konnten erfolgreich fluorolytische Sol-Gel-Synthesen von nanoskopischem Berylliumfluorid durchgeführt werden.

Ein Hauptaugenmerk bei der Sol-Gel-Synthese von ternären Metallfluoriden lag auf der Darstellung von nanoskopischem Kaliumfluorozinkat. Dabei war es möglich, Partikel mit einer Größe von 16 nm zu synthetisieren. Die hergestellten Sole wurden weiterhin für eine Verwendung als Flussmittel optimiert, sodass es möglich war, Aluminium mit bis zu 5 g m^{-2} zu beschichten. Es konnten auch verschiedene Syntheserouten zur Herstellung von Lithiumfluoroberyllat gezeigt werden.

Schlagwörter

Metallfluoride, fluorolytische Sol-Gel-Synthese, Nanopartikel

Abstract

The goal of this Ph.D. thesis was the synthesis of various binary and ternary nano metal fluorides using the fluorolytic sol-gel synthesis. New synthetic routes for the preparation of nanoparticles were developed and the properties of the products were investigated analytically.

The focus of the synthesis of binary metal fluorides was on the production of magnesium fluoride from magnesium ethoxide, which so far was not considered suitable for this type of synthesis. This synthetic route was possible due to the activation of magnesium ethoxide by means of carbon dioxide, magnesium chloride and other compounds. Moreover, extensive investigations of the intermediate formed by the reaction of magnesium ethoxide with carbon dioxide were carried out. The synthesis of sols containing nanoparticles below 10 nm was achieved by employing different precursors. The usability of the synthesized nano magnesium fluoride for the production of antireflective glass coatings could also be shown. The influence of the used solvent and precursors on the production of lithium fluoride was investigated. The synthesis of clear sols was possible if the reactants were soluble in the employed solvent. Moreover, fluorolytic sol-gel synthesis of nanoscopic beryllium was performed successfully.

A main focus of the sol-gel synthesis of ternary metal fluorides was on the synthesis of nanoscopic potassium fluorozincate. In this case, it was possible to synthesize particles with a size of 16 nm. The produced sols were further optimized for their use as fluxes thus enabling a coating of aluminum with up to 5 g m^{-2} . Moreover, various synthetic routes for the preparation of lithium fluoroberyllate were shown.

Keywords

metal fluorides, fluorolytic sol-gel synthesis, nanoparticles

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	<i>nano</i> -Metallfluoride	4
2.2	Fluorolytische Sol-Gel-Synthese	9
2.3	Anwendungen	14
2.4	Analytische Methoden	18
3	Binäre Metallfluoride	25
3.1	Magnesiumfluorid	26
3.1.1	Magnesiummethoxid	28
3.1.2	Aktivierung von Magnesiummethoxid mit Kohlenstoffdioxid	31
3.1.3	Umsetzung von mit Kohlenstoffdioxid aktiviertem Magnesiummethoxid mit Fluorwasserstoff	49
3.1.4	Umsetzung von mit Magnesiumchlorid aktiviertem Magnesiummethoxid	65
3.1.5	Umsetzung von weiteren aktivierten Magnesiummethoxiden	82
3.1.6	Beschichtungen	88
3.2	Lithiumfluorid	94
3.3	Berylliumfluorid	106

Inhaltsverzeichnis

4 Ternäre Metallfluoride	112
4.1 Kaliumfluorozinkat	113
4.1.1 Reaktion in Methanol	116
4.1.2 Reaktion in THF	124
4.1.3 Stabilisierungszusätze	125
4.1.4 Reaktion in Ethanol	131
4.1.5 Reaktion in höhersiedenden Lösungsmitteln	139
4.1.6 Beschichtungs- und Lötversuche	149
4.2 Lithiumfluoroberyllat	154
4.2.1 Sol-Gel-Synthese	154
4.2.2 Sol-Sol-Synthese	158
4.3 Lithiumfluoromagnesat	163
4.4 Natriumfluoroaluminat	166
5 Zusammenfassung und Ausblick	168
A Anhang	172
B Abkürzungsverzeichnis	176
C Experimenteller Teil	177
Literaturverzeichnis	199
Abbildungsverzeichnis	209
Tabellenverzeichnis	212

1 Einleitung

Auf dem Gebiet der Nanotechnologie gibt es seit einigen Jahren eine große Aufbruchstimmung. So werden Nanopartikeln besondere Eigenschaften zugeschrieben, die sie als Festkörper nicht besitzen. Damit eröffnet sich ein weites Feld von neuartigen Anwendungen, für die sie eingesetzt werden können.

Insbesondere bei den Metallfluoriden gibt es ein breites Spektrum an Möglichkeiten für praktische Anwendungen. Wegen ihrer Besonderheiten, wie beispielsweise einem niedrigen Brechungsindex, einer hohen IR- und UV-Durchlässigkeit und ihrem dielektrischen Verhalten, sind sie interessant für Bereiche der Optik, Ophthalmologie und Lasertechnik. Bei der Oberflächenbehandlung sind ihr Flussmittelverhalten, die Oberflächenspannung, die Antikorrosionswirkung und die antifungiziden bzw. antibakteriellen Eigenschaften von Bedeutung.

Mit der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese wurde vor einigen Jahren ein leistungsstarkes Verfahren entwickelt, um *nano*-Metallfluoride durch eine einfache Synthese herzustellen. Bisher konnte schon eine Vielzahl von verschiedenen nanoskopischen Metallfluoriden hergestellt werden.

Aufbauend auf den bisher durchgeführten Arbeiten auf dem Gebiet der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese soll diese auf die Darstellung weiterer binärer und ternärer Metallfluoride, wie beispielsweise Lithiumfluorid und Berylliumfluorid, ausgeweitet werden. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Suche nach geeigneten Präkursoren und dem geeignetsten Lösungsmittel, welche eine Synthese von *nano*-Metallfluoriden erlauben. Darüber hinaus soll die Synthese bereits untersuchter Systeme wie Magnesiumfluorid oder Kaliumfluorozinkat verbessert und auf weitere Präkursoren ausgedehnt

1 Einleitung

werden.

Insbesondere ist es Ziel dieser Arbeit, die fluorolytische Sol-Gel-Synthese auf verschiedene Systeme von binären und ternären Metallfluoriden anzuwenden und damit Nanopartikel herzustellen. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die Darstellung von Solen gelegt, die diese Nanopartikel enthielten. Wünschenswert ist es auch, Synthesewege zu entwickeln, die mit Chemikalien durchgeführt werden können, welche im großtechnischen Maßstab erhältlich sind. Zielstellung dieser Arbeit ist es außerdem, den präparativen Aufwand der Synthesen so gering wie möglich zu halten. Darunter fällt unter anderem, dass die Synthesen nicht unter Schutzgas durchgeführt werden müssen. Dadurch soll sich die Möglichkeit eröffnen, *nano*-Metallfluoride auch in großen Mengen zu günstigen Preisen herzustellen und anschließend großtechnischen Anwendungen zuzuführen. Des Weiteren sollen anwendungsbezogene Beschichtungen von Oberflächen durchgeführt werden, um die Eignung der hergestellten Sole zu testen.

Die Arbeit ist in die Unterkapitel Grundlagen, binäre *nano*-Metallfluoride, ternäre *nano*-Metallfluoride und Zusammenfassung unterteilt. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen, die für die durchgeführten Reaktionen von Bedeutung sind. Anschließend wird genauer auf die durchgeführten Synthesen von binären *nano*-Metallfluoriden eingegangen. Zu den dargestellten Metallfluoriden zählen Magnesiumfluorid, Lithiumfluorid und Berylliumfluorid. Auf die Verwendung der hergestellten Sole für technische Anwendungen wird ebenso eingegangen. Das darauf folgende Kapitel beschäftigt sich mit der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von ternären Metallfluoriden. Die dargestellten *nano*-Metallfluoride sind Lithiumfluorometallate mit Lithiumfluoroberyllaten und Lithiumfluoromagnesaten, sowie Alkali-metallzinkate. Es wird ebenfalls auf die Optimierung der Synthese für die Beschichtung von Oberflächen mittels Kaliumfluorozinkat eingegangen. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung aller Ergebnisse und der Besonderheiten, die diese im Rahmen der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese besitzen, sowie ein Ausblick auf weitere Fragestellungen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel soll auf die dieser Arbeit zugrunde liegenden Eigenschaften, Darstellungsmöglichkeiten, Anwendungen und Analysemethoden von *nano*-Metallfluoriden eingegangen werden. Zuerst werden dabei die Eigenschaften, die den *nano*-Metallfluoriden zugeschrieben werden, erläutert. Es folgt ein Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten zu ihrer Herstellung, wobei besonders auf die verwendete fluorolytische Sol-Gel-Synthese eingegangen wird. Die hergestellten Sole eröffnen ein breites Feld von Anwendungsmöglichkeiten. Gerade die Beschichtung von Oberflächen bietet sich für die im Sol enthaltenen Nanopartikel an. Auf die darauf aufbauenden Anwendungen wird im Weiteren genauer eingegangen. Zum Schluss folgt ein Überblick über die verwendeten Methoden, um die dargestellten Sole bzw. die daraus hergestellten Schichten sowie Xerogele analytisch zu untersuchen und damit genauere Informationen über deren Eigenschaften herauszufinden.

2.1 *nano*-Metallfluoride

Metallfluoride stellen eine Klasse von Verbindungen in der anorganischen Chemie dar, der eine Vielzahl von Eigenschaften zugesprochen wird. Für industrielle Anwendungen sind Metallfluoride schon seit längerem von großem Interesse. Sie werden in der Metallurgie, Isotopentrennung und als optische Materialien verwendet.

In den letzten Jahren hat sich ein neues und besonders interessantes Gebiet aufgetan: das der *nano*-Metallfluoride. Die Anzahl der zu diesem Themengebiet veröffentlichten Artikel nimmt immer noch zu. Dies liegt auch daran, dass ihnen eine große Fülle von neuen Eigenschaften zugeschrieben wird, die sie von den klassischen Metallfluorid-Festkörpern unterscheidet und sie somit für eine Vielzahl von weiteren Anwendungen erschließt. Einen guten Überblick bieten dabei die in den Referenzen angegebene Arbeiten.^[1-3] Zu den Anwendungen, bei denen die *nano*-Metallfluoride Verwendung finden, zählen Photonik, Katalyse, Biosensoren, neue Schmierstoffe oder auch Hochtemperatur-Supraleiter. Ihnen werden ebenso besondere optische Eigenschaften zugeschrieben.^[2,4]

Die besonderen Eigenschaften, die *nano*-Metallfluoride vom Bulkmaterial unterscheiden, lassen sich der geringen Größe der Materialien zuschreiben. In diesem Bereich spielen Oberflächeneffekte eine immer größere Rolle und gewinnen gegenüber den periodischen Struktureigenschaften immer mehr die Oberhand.

Zu den Hauptunterschieden, die durch die Wahl der passenden Synthese aus einer Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten von *nano*-Metallfluoriden beeinflusst werden können, zählen die Variation der Größe und die Phasenzusammensetzung der gebildeten Nanopartikel, die Größenverteilung der Partikel (Dispersität), die Möglichkeit Agglomerationen zu vermeiden, die Menge an dispergierbaren Partikeln und die Porosität der Partikel.^[2]

Eine Auswahl von unterschiedlichen Syntheserouten, die teilweise bereits Anwendung im großtechnischen Maßstab finden, soll im Folgenden dargestellt und ihre Vor- und Nachteile genauer erörtert werden.

Bei der Thermolyse werden die darzustellenden *nano*-Metallfluoride durch Zerset-

2 Grundlagen

zung fluorhaltiger Ausgangsstoffe bei erhöhter Temperatur hergestellt. Als Ausgangsstoffe finden Ammoniumfluoride oder auch Trifluoracetate Verwendung. Zur Darstellung werden im Allgemeinen die Präkursoren in einem hochsiedenden Lösungsmittel vorgelegt. Zu den verwendeten Lösungsmitteln zählen langkettige Säuren, Alkene und Amine. Als Beispiele seien dabei die Ölsäure (OA), Octadecen (ODE) und Oleyamin (OM) genannt. Im Anschluss werden Reste von Wasser und Sauerstoff unter angelegtem Vakuum bei 100 °C entfernt. Die eigentliche Fluorierung durch Zersetzung der Präkursoren geschieht bei 250-330 °C unterm Argonstrom. Nach Zugabe von Ethanol kann das erhaltene *nano*-Metallfluorid abzentrifugiert werden. Nach mehrmaligem Waschen und Trocken bei 70 °C im Luftstrom wird das fertige Produkt als Pulver gewonnen.^[5-7]

Die Darstellung von *nano*-Magnesiumfluorid über diesen Syntheseweg wurde bereits genauer untersucht.^[8] Dabei bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus Magnesiumfluorid-Nadeln mit einem Durchmesser von 13 nm und einer Länge von 80–170 nm. Die Nadeln weisen eine Rutilstruktur auf.

Die Vorteile bei der Herstellung durch Thermolyse sind die in großem Maßstab erhältlichen Edukte, die für die Synthese eingesetzt werden. Von Nachteil an dieser Präparationsmethode ist die hohe Reaktionstemperatur, die für die Synthese benötigt wird. Dies führt einerseits zu hohen Energiekosten, andererseits sind auch die sich bildenden Nanopartikel den hohen Temperaturen ausgesetzt und können dadurch vermehrt kristallisieren oder unterliegen Phasenumwandlungen. Die mitunter relativ aufwändige Vorbereitung der Edukte ist zeit- und kostenintensiv, da die Thermalsynthese unter inerten Bedingungen durchgeführt werden muss. Dies soll Nebenreaktionen vermeiden, da die Reaktionspartner zur Oxidation neigen, was durch die Temperatur noch begünstigt wird.^[7]

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von *nano*-Metallfluoriden ist die Fällung aus wässriger Lösung. Bei dieser Syntheseroute wird die geringe Löslichkeit der meisten Fluoride im wässrigen Medium ausgenutzt. Im wässrigen Lösungsmittel werden die löslichen Fluoride, die als Fluoridquelle dienen, vorgelegt. Zu diesen zählen unter anderem Ammoniumfluorid, Ammoniumhydrogenfluorid, Natriumfluorid, Kalium-

2 Grundlagen

fluorid, Natriumfluoroborat und Fluorwasserstoff. Zu dieser Lösung wird der eigentliche Metallpräkursor, meist das entsprechende Nitrat, hinzugegeben. Nach erfolgter Fluorierung fallen die gebildeten Metallfluoride als Nanopartikel aus der Lösung aus. Die Wahl des Fluorierungsmittels bestimmen dabei die gebildete Phase und die Morphologie des Produktes.^[9,10] Durch die Zugabe bestimmter Zusätze ist eine Stabilisierung der Partikel möglich. Als Stabilisierungsreagenzien können dabei Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)^[11] oder auch Dipicolinsäure (DPA)^[12] eingesetzt werden. Zur weiteren Veränderung der Form der Nanopartikel kann zum Beispiel Zitronensäure eingesetzt werden.^[13]

Die Synthese von Lithiumfluorid ist zum Beispiel durch die Fällungsreaktion aus Lithiumchlorid und Ammoniumfluorid in einem Wasser-Ethanol-Gemisch möglich. Dabei bilden sich Mikro- und Nanowürfel mit Größen zwischen 10 μm und 50 nm.^[14]

Der geringe präparative Aufwand und die gute Eignung zum Hochskalieren sind die Vorteile dieser Synthesemethode. Der Nachteil dieser Reaktion ist, dass aus dem ausgefällten Produkt die Matrix der Anionen der Edukte ausgewaschen werden muss. Das so gewonnene Produkt enthält weiterhin viel Wasser.^[15,16] Dies kann im Weiteren zu einer Pyrohydrolyse führen. Deswegen müssen Hydroxidgruppen später unter inerten Bedingungen oder im Fluorstrom entfernt werden.

Es besteht weiterhin die Möglichkeit, *nano*-Metallfluoride durch inverse Mizellen und Mikroemulsionsfällung (engl.: reversed micelle and microemulsion precipitation) herzustellen. Dabei werden Mizellen, welche die verschiedenen Edukte für die Reaktion enthalten, miteinander vermischt. Die Reaktion selbst findet dabei in den Tropfen statt und die Produkte bilden sich im Inneren der Mizellen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, eines der Edukte im lipophilen Lösungsmittel und das zweite Edukt in den Mizellen vorzulegen und beides zu vermischen.^[17,18] Um Nanopartikel zu erhalten, müssen die inversen Mizellen aufgearbeitet werden. Dazu können sie beispielsweise mit Chloroform zum Agglomerieren gedrängt, durch Zentrifugieren separiert und anschließend gewaschen werden.

Mit dieser Darstellungsmethode ist es möglich, Produkte zu erhalten, die eine mono-

2 Grundlagen

disperse Größenverteilung besitzen. Die einzelnen Partikel in den Pulvern können verschieden groß und geformt sein. Durch die Variation der Mizellen ist es möglich, sie als Zylinder, Lamellen oder Sphärolithe darzustellen.^[19,20]

Bei der Hydrothermalsynthese werden die Fluoride unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Lösung gebracht. Beim langsamen Abkühlen der Lösungen kommt es zur Kristallisation. Über die Variation von Temperatur, Druck und Abkühlgeschwindigkeit lassen sich *nano*-Metallfluoride erhalten.^[21,22]

Der Vorteil dieser Synthesemethode ist, dass sie in Wasser durchgeführt werden kann und keine organischen Lösungsmittel verwendet werden müssen. Es bestehen auch verschiedene Variationsmöglichkeiten, um die gebildeten Nanopartikel in ihrer Größe, Morphologie und ihren Eigenschaften zu beeinflussen. Zu diesen Möglichkeiten zählen die Veränderung der Reaktionstemperatur, die Veränderung des pH-Wertes, die Variation der Konzentration sowie unterschiedliche Konstruktionen des Autoklaven. Nachteilig bei der Hydrothermalsynthes sind die hohe Temperatur und der hohe Druck, bei denen die Reaktionen durchgeführt werden. Ebenso ist der technische Aufwand wegen der Benutzung eines Autoklaven relativ hoch.

Die Solvothermalsynthese ähnelt der Hydrothermalsynthese, mit dem Unterschied, dass die Reaktion nicht in Wasser, sondern in organischen Lösungsmitteln stattfindet. Die Wahl des Lösungsmittels hat dabei Einfluss auf die Stabilisierung der Partikel, das Agglomerationsverhalten und das Partikelwachstum.

Bei den Solvothermalsynthesen werden teilweise höhersiedende Lösungsmittel eingesetzt, denen bessere Stabilisierungseigenschaften zugesprochen werden.^[23-26] Zu diesen höher siedenden Lösungsmitteln zählen unter anderem DEG (Diethylenglycol)^[26], HEEDA (N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamine)^[27], ODE (Octadecen)^[28] und PEG (Polyethylenglycol)^[29].

Vor- und Nachteile der Solvothermalsynthese entsprechen weitgehend denen der Hydrothermalsynthese mit der Ausnahme, dass Wasser als Lösungsmittel wegfällt und damit die Nachteile von organischen Lösungsmitteln in Kauf genommen werden müssen.

2 Grundlagen

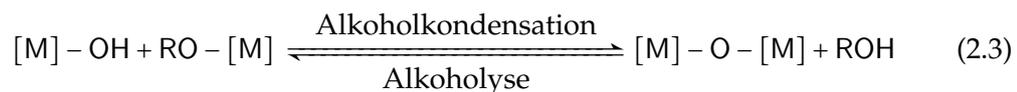
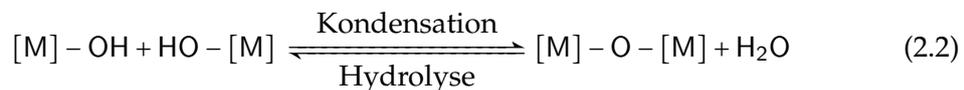
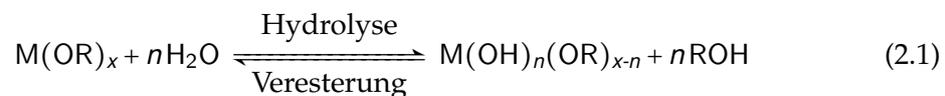
Gemeinsam haben alle bisher vorgestellten Methoden, dass sie entweder einen hohen präparativen Aufwand benötigen, komplizierte Aufarbeitungsschritte beinhalten oder sehr energieintensiv sind.

Eine weitere Methode zur Darstellung von *nano*-Metallfluoriden stellt die Sol-Gel-Synthese dar, auf die im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden soll.

2.2 Fluorolytische Sol-Gel-Synthese

Eine leistungsfähige Möglichkeit zur Darstellung von *nano*-Metallfluoriden stellt die fluorolytische Sol-Gel-Synthese dar. Sie wurde 2003 von *Kemnitz et al.* entwickelt^[30] und in den folgenden Jahren immer weiter verfeinert und auf verschiedene Systeme ausgedehnt.^[4,31-47] Das Hauptaugenmerk lag dabei auf den Systemen Magnesiumfluorid sowie Aluminiumfluorid und deren Hydroxofluoriden.

Die fluorolytische Sol-Gel-Synthese ist eine Weiterentwicklung der klassischen Sol-Gel-Synthese, wie sie seit Jahren in der oxidischen Chemie eingesetzt wird. Bei dieser werden meist Alkoholate als Präkursoren teilweise mit Wasser umgesetzt. Im ersten Schritt, der in Reaktion 2.1 gezeigt ist, erfolgt eine partielle Hydrolyse der Alkoholate. Die gebildeten Hydroxide können dann in einem zweiten Schritt nach Reaktion 2.2 mit anderen Hydroxiden zu Dimeren kondensieren. Es kann aber auch zu einer Reaktion zwischen einem Hydroxid und einem Alkoholat in einer Alkoholkondensation kommen (Reaktion 2.3). Als Endprodukte entsteht ein Netzwerk aus mit Sauerstoff verbrückten Metallaten.

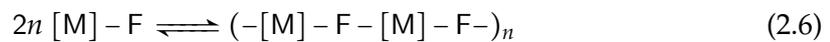
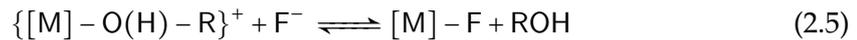
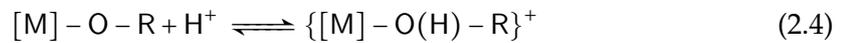


Die Besonderheit der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese ist, dass die in Alkoholen vorliegenden Präkursoren, meist Alkoholate oder Acetate, mit Fluorwasserstoff umgesetzt werden, welcher in Alkohol gelöst vorliegt.

Im ersten Schritt reagieren die Protonen aus dem Fluorwasserstoff mit dem Alkoholat oder Acetat nach Reaktion 2.4. Das so aktivierte Metallzentrum reagiert im zweiten Schritt mit dem Fluoridion und es kommt zur Abspaltung eines Alkohols oder einer

2 Grundlagen

Carbonsäure, wie es in Reaktion 2.5 gezeigt ist. Die gebildeten Metallfluoride bilden nach Reaktion 2.6 im weiteren Verlauf dreidimensionale Strukturen durch die Ausbildung von Fluorbrücken untereinander.



Durch ihre sehr große Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen, sowie die Fehlstellen und die Ladung, welche die Oberfläche aufweist, besitzen die gebildeten Primärpartikel das Bestreben, diese für sie energetisch nachteiligen Eigenschaften zu verringern. Dies versuchen sie durch weiteres Kristallwachstum (Oswaldreifung) oder Agglomeration zu größeren Sekundärpartikeln zu erzielen. Um möglichst kleine Partikel im Nanometerbereich zu erhalten, müssen daher Strategien entwickelt werden, dem entgegenzuwirken.

Weisen die Nanopartikel eine geringere Größe als die halbe Wellenlänge des Lichts auf, brechen sie dieses nicht mehr und die Sole, in denen sie enthalten sind, erscheinen klar. Damit liegt bei der Sol-Gel-Synthese eine einfache Möglichkeit vor, die Bildung von Nanopartikeln zu beurteilen. Liegen klare Sole vor, kann von der Bildung von Nanopartikeln ausgegangen werden. Liegen dagegen trübe Sole vor oder kommt es sogar zur Sedimentation von Feststoff (Brownsche Molekularbewegung), so weisen die Partikel eine deutlich größere Größe auf. Über die Intensität der Trübung können ebenso Abschätzungen von Unterschieden bei der Veränderung von Syntheseparametern gemacht werden.

Die Bildung der Primärpartikel, ihr weiteres Wachstum sowie die Neigung Agglomerate zu bilden können dabei durch die Wahl der Präkursoren, des Lösungsmittels, in dem die Präkursoren vorliegen, des Lösungsmittels, in dem der Fluorwasserstoff

2 Grundlagen

vorliegt und durch die Zugabe von Stabilisierungsreagenzien gesteuert werden. Als Lösungsmittel, um möglichst kleine Partikel, die eine gute Stabilisierung aufweisen, zu erhalten, haben sich zum Beispiel Methanol bei Magnesiumfluorid und *iso*-Propanol bei Aluminiumfluorid als am besten geeignet erwiesen. Gute Ergebnisse wurden aber auch mit THF als Lösungsmittel erzielt.

Ein Trend, der sich bisher abgezeichnet hat, ist, dass sich meist klare Sole mit den gewünschten Nanopartikeln bilden, wenn die Präkursoren vor der Fluorierung gelöst vorliegen. Dadurch ist es wahrscheinlich möglich, dass sich in kurzer Zeit viele Primärpartikel bilden und diese nur noch stabilisiert werden müssen. Liegen die Präkursoren ungelöst vor, reagieren diese langsamer mit dem Fluorwasserstoff und es kommt eher zum Kristallwachstum der wenigen Primärpartikel.

Ein Hauptaugenmerk bei der Entwicklung von Synthesestrategien bei der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese liegt darauf, geeignete Präkursoren für die Synthese zu finden. Darüber hinaus ist es wichtig, die nach der Fluorierung gebildeten Nanopartikel im Lösungsmittel so weit zu stabilisieren, dass das Bestreben sich zu größeren Partikeln bzw. Agglomeraten zusammensetzen verhindert wird, damit diese weiterhin als Nanopartikel vorliegen und klare Sole bilden.

Teilweise müssen die verwendeten Edukte für die fluorolytische Sol-Gel-Synthese aktiviert werden. Das heißt, dass sie in eine Form überführt werden müssen, die sie zum Beispiel in Lösung bringt oder in einen Präkursor überführt, der bei der Umsetzung mit Fluorwasserstoff zum gewünschten Nanopartikel führt. Das kann zum Beispiel durch die Zugabe von Säuren wie Trifluoressigsäure geschehen.^[48]

Das verwendete Lösungsmittel hat entscheidenden Einfluss auf die Stabilisierung der im Sol vorliegenden Partikel. Deswegen hat ein Wechsel von diesem Auswirkungen auf die Ausbildung der Primärpartikel und auf die Größe, Form und Beschaffenheit der Sekundärpartikel.

Als Lösungsmittel für die fluorolytischen Sol-Gel-Synthesen werden hauptsächlich Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol und auch Ether wie THF verwendet. Für die Synthese von Magnesiumfluorid aus Magnesiummethanolat ist Methanol das am besten geeig-

2 Grundlagen

nete Lösungsmittel. Damit sind klare Sole, die Nanopartikel mit einer Größe von unter 10 nm und einer Oberflächen von über $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enthalten, leicht darzustellen.^[42] Sehr gute Ergebnisse bei der Synthese von *nano*-Aluminiumfluorid wurden in *iso*-Propanol erzielt.^[30]

Die Wahl des Lösungsmittels, in dem der Fluorwasserstoff vorliegt, hat ebenfalls Auswirkungen auf die Bildung und Stabilisierung der Produkte. So ist die Reaktivität des Fluorwasserstoffes abhängig von dem ihn solvatisierenden Lösungsmittel, was Einfluss auf die Bildung der Primärpartikel hat. Durch die Zugabe des gelösten Fluorwasserstoffes erfolgt ebenfalls die Zugabe von dessen Lösungsmittel. Ist der Fluorwasserstoff in dem Lösungsmittel gelöst, in dem auch die Edukte vorgelegt werden, so ist dies unerheblich für die Reaktion und das gebildete Sol. Werden dagegen unterschiedliche Lösungsmittel verwendet, so kann es zu einer Beeinflussung bei der Bildung der Primärpartikel sowie beim weiteren Wachstums- und Agglomerationsverhalten kommen.

Es ist auch möglich, der Reaktionsmischung zusätzliche Hilfsstoffe zur Stabilisierung der Nanopartikel hinzuzufügen. Dies kann entweder vor der Zugabe des Fluorwasserstoffes oder nach dieser erfolgen. Werden die Substanzen vor der Zugabe von Fluorwasserstoff zu den Edukten im Lösungsmittel gegeben, können sie mit dem Edukt reagieren und einen Präkursor bilden, der bessere Eigenschaften für die Synthese besitzt. Des Weiteren verbleibt diese Substanz nach der erfolgten Sol-Gel-Synthese im Sol und kann darin die Partikel stabilisieren. Ebenso kann die zugegebene Substanz eine Veränderung der gebildeten Partikel hervorrufen. Werden die Zusätze erst nach der Zugabe des Fluorwasserstoffes hinzugegeben, dann beeinflussen sie die Fluorolyse nicht, sondern nur das Agglomerationsverhalten der vorher gebildeten Partikel. Dafür dürfen die Reaktion und die anschließende Agglomeration bei der Zugabe noch nicht abgeschlossen sein. Eine nachträgliche Zugabe, die eventuell vorhandene Agglomerationen wieder aufbricht, ist meist nicht mehr möglich.

Auch die bei der Umsetzung der Präkursoren frei werdenden Alkohole oder Acetate können einen Einfluss auf die Stabilisierung der sich bildenden Partikel haben, wenn

2 Grundlagen

sie sich vom Lösungsmittel unterscheiden. Somit hat die Wahl der Präkursoren auch einen Einfluss auf die Stabilisierung der Nanopartikel.

Es kann auch die Zugabe von Chemikalien erfolgen, welche die Oberfläche der Nanopartikel sterisch abschirmen, so dass diese nicht mehr mit anderen Nanopartikeln im Sol reagieren oder Agglomerate bilden können.^[24] So werden zum Beispiel bei der Solvothermal-Synthese von Calciumfluorid Polyglykole als Lösungsmittel eingesetzt, welche für eine gute Stabilisierung der Nanopartikel sorgen sollen.^[23]

Der Fluorwasserstoff, der bei der Sol-Gel-Synthese eingesetzt wird, kann, wenn die Reaktion in Glasgefäßen durchgeführt wird, auch mit diesen reagieren. Da diese Reaktion ohne die Anwesenheit von Wasser relativ langsam verläuft, besteht die Möglichkeit, die Synthese unter Ausschluss von Wasser durchzuführen. Dazu ist die Verwendung von wasserfreien Edukten angeraten sowie das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre. Vorteilhaft dabei ist es auch, wenn die Fluorolyse zum gewünschten Produkt schnell vonstattengeht. Eine weitere Möglichkeit stellt der Verzicht auf Glas als Reaktionsgefäß dar. Dafür werden die Reaktionen in Teflon- oder Kunststoffgefäßen durchgeführt.

Wie gezeigt wurde, benötigen die meisten Darstellungsmöglichkeiten von Nanofluoriden hohe Temperaturen und/oder hohe Drücke bei der Herstellung. Dies ist bei der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese nicht der Fall, sie findet meist bei Raumtemperatur unter Standardbedingungen statt. Durch die Möglichkeit, geeignete Lösungsmittel zu verwenden, kann die fluorolytische Sol-Gel-Synthese zur *Green-Chemistry* gezählt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Nanopartikel bei der Sol-Gel-Synthese bereits in einem Lösungsmittel dispergiert vorliegen und somit für weitere Anwendungen direkt genutzt werden können.

2.3 Anwendungen

Bei der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten fluorolytischen Sol-Gel-Synthese lassen sich auf einfachem Wege *nano*-Metallfluoride darstellen, die homogen in einem Sol dispergiert sind. Diese Sole eignen sich hervorragend, um die Metallfluoride fein verteilt auf Oberflächen aufzubringen.

Eine dafür geeignete Methode ist das *Dip-Coating*. Dabei werden die Substrate, welche beschichtet werden sollen, in das Sol getaucht und anschließend mit definierter Geschwindigkeit wieder herausgezogen. In Abbildung 2.1 ist das Funktionsprinzip der Abscheidung der Nanopartikel dargestellt.

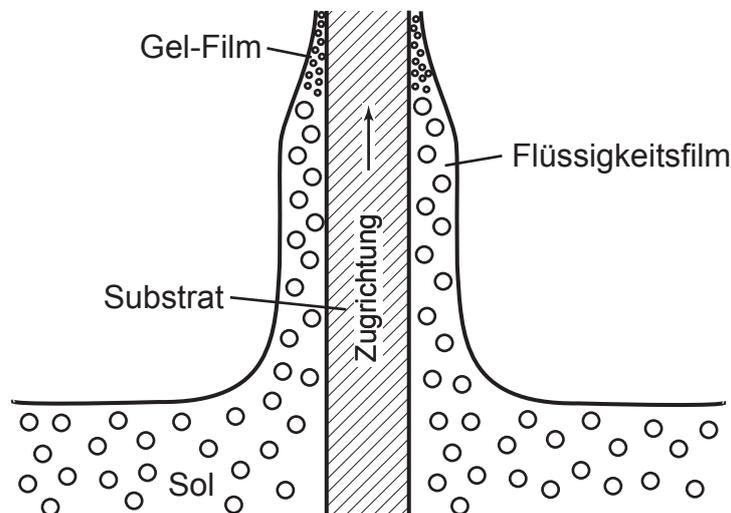


Abbildung 2.1: Beschichtung von Objekten mittels *Dip-Coating*.

Diese Methode ermöglicht es, besonders homogene Schichten mit einer definierten Schichtdicke zu erhalten. Die Schichtdicke kann dabei durch die Geschwindigkeit, mit der das Objekt aus dem Sol gezogen wird, der Viskosität des verwendeten Soles sowie durch dessen Konzentration variiert werden.

Durch die Möglichkeit, unterschiedlichste Substrate mit einer großen Bandbreite an Metallfluoriden zu beschichten, eröffnet sich eine Vielzahl an praktischen Verwendungsmöglichkeiten. Im Folgenden sollen einige von diesen aufgezählt werden.

Antireflexive Beschichtungen

Antireflexive Beschichtungen werden verwendet, wenn es darauf ankommt, dass alle Strahlung durch ein Glas hindurch gelassen und nicht teilweise wieder reflektiert werden soll. Dazu zählen Solarzellen, bei denen es wichtig ist, dass wenig Sonnenlicht an der Oberfläche des Glases reflektiert wird, damit möglichst viel Energie durch die Scheibe auf die eigentlichen Solarzellen trifft. Je mehr Sonnenlicht durch das Glas und somit auf die Solarzelle trifft, umso größer wird die erreichbare Ausbeute.

Bei optischen Linsensystemen besteht das Problem, dass durch mehrere hintereinander angebrachte Linsen das am Ende ankommende Licht eine sehr geringe Intensität besitzt, wenn der Reflexionsverlust an den einzelnen Linsen zu hoch ist. Bei optischen Gläsern wie Brillengläsern werden heutzutage Entspiegelungen millionenfach durchgeführt.

Bisher werden Beschichtungen verwendet, die aus verschiedenen Substanzen bestehen und in abwechselnden Schritten auf die Oberfläche aufgebracht werden. Dieses Verfahren ist durch das mehrmalige Ausführen des Beschichtungsvorganges und dem anschließenden Trocknungsprozess sehr zeit- und damit kostenaufwendig. Das Ziel neu zu entwickelnder Beschichtungen ist es, dass diese mit einmaligem Beschichten auf die Substrate aufgebracht werden können.^[47]

Die antireflexive Wirkung von auf optisch dichten Medien aufgetragenen Schichten beruht auf der destruktiven Interferenz der reflektierten Strahlen. Antireflexive Beschichtungen, die aus nur einer Schicht bestehen, funktionieren nach dem folgenden Prinzip. Das einfallende Licht passiert teilweise die antireflexive Beschichtung und teilweise wird es an ihr reflektiert. An der Trägerschicht wird ebenfalls ein Teil des Lichtes reflektiert. Damit die beiden reflektierten Strahlen destruktiv interferieren können, müssen sie dieselbe Amplitude haben und genau gegenphasig sein.^[49]

Gradierte Keramiken

Keramiken sind nichtmetallische, polykristalline anorganische Werkstoffe mit vielfältigen Eigenschaften. Je nach verwendetem Material zählen hohe Verschleißfestigkeit,

2 Grundlagen

große Härte, Druckfestigkeit, Hochtemperaturbeständigkeit, gute Wärmeleitfähigkeit oder elektrische Isolation darunter.

Zur Herstellung der Keramiken werden Grundstoffe, meist Pulver, unter hohem Druck zu den sogenannten Grünkörpern zusammengepresst. Beim anschließenden Sintern werden die Grünkörper hohen Temperaturen ausgesetzt, wobei sich ihr Korngefüge verdichtet. Dabei kommt es zu einem Volumenverlust. Damit die fertige Keramik maßhaltig ist, muss dieser Volumenverlust vorhersagbar sein. Dies ist nur durch eine konstante Zusammensetzung des Grünkörpers möglich.

Die auf die beschriebene Weise dargestellten Keramiken haben allseitig dieselben Eigenschaften. Da es aber von Vorteil sein kann, dass die Keramiken unterschiedliche Eigenschaften auf verschiedenen Seiten haben, bietet sich das Konzept der gradierten Keramiken an. Bei diesen ist die Keramik über ihren Querschnitt nicht homogen aufgebaut. Es kommt stattdessen zu einer Veränderung in der Zusammensetzung und damit zur Veränderung ihrer Eigenschaften. Diese Veränderung findet kontinuierlich in der Keramik und nicht schlagartig an einer Grenze statt, wie es beim Zusammensetzen verschiedener Keramiken der Fall ist.

Durch unterschiedliche Zusammensetzungen ist es möglich, Keramiken herzustellen, die auf entgegengesetzten Seiten unterschiedliche Eigenschaften besitzen. So kann die eine Seite eine hohe Festigkeit besitzen und dafür recht spröde sein. Die ihr gegenüberliegende Seite dagegen kann etwas weicher, dafür aber viel flexibler sein.

Dies ist beispielsweise von Vorteil bei Gelenkprothesen, die in der Gelenkpfanne eine hohe Festigkeit benötigen, aber auf der anderen Seite gut mit dem Körpergewebe verwachsen müssen und deswegen auch poröser sein sollten.

Für die Herstellung von gradierten Keramiken bieten sich Sole besonders gut an. So können diese homogen auf die Oberfläche der Grünkörper aufgetragen werden und die in ihnen enthaltenen Nanopartikel lassen sich in das Innere des Mesoporensystems hinein infiltrieren. Dabei entsteht ein Konzentrationsgefälle, bei dem die Konzentration von der Oberfläche zum Inneren des Grünkörpers abnimmt. Durch die Standardisierung der Auftragung ist eine immer gleiche Zusammensetzung der Keramik möglich.

2 Grundlagen

Verbesserungen bei der Bruchfestigkeit, der Härte oder der Transparenz konnten bei Aluminiumoxid-Keramiken mittels *nano*-Magnesiumfluorid erzielt werden.^[50] Nanoskalige Metallfluoride erscheinen daher als interessante Kandidaten, um über Infiltration Material- und Eigenschaftsgradienten im keramischen Werkstoff gezielt einzustellen.

Lötmittel

Löten ist ein Prozess, bei dem die zu verbindenden Metalle über den Schmelzpunkt des zwischen ihnen befindlichen Lötmittels erhitzt werden und es anschließend unter Ausnutzung von Kapillarkräften zur Verfüllung der Lücke zwischen den zu verbindenden Komponenten kommt. Nach dem Abkühlen der Komponenten sind diese fest miteinander verbunden. Die Schmelztemperatur des Lötmittels liegt dabei, anders als zum Beispiel beim Schweißen, unterhalb des Schmelzpunktes der zu verbindenden Komponenten.

Um eine Oxidation der Lötstelle während des Lötvorganges zu vermeiden, muss diese sauber und frei von Sauerstoff sein. Um dies sicherzustellen werden in den meisten Fällen sogenannte Flussmittel verwendet. Diese haben auf der einen Seite eine reinigende Wirkung auf die Lötstelle und schützen andererseits vor der sie umgebenden Atmosphäre. Die Funktion des Flussmittels kann in einer extra Komponente, die vor dem Lötvorgang auf die Lötstelle aufgetragen wird, enthalten sein. Es ist aber auch möglich, dass diese Funktion bereits im Lötmittel enthalten ist.

Metallfluoride finden bereits seit längerem Anwendung beim Löten von Metallen, insbesondere bei der Verarbeitung von Aluminium. Von großem Interesse sind dabei Lötmittel, die die Doppelfunktion einerseits als Löt- und andererseits als Flussmittel erfüllen.^[51]

2.4 Analytische Methoden

Bei der Auswahl der verwendeten Analysemethoden wurde zwischen jenen unterschieden, die zur Aufklärung von gebildeten Produkten verwendet werden, und solchen, die für die Charakterisierung speziell von Nanopartikeln Verwendung finden.

Ein Teil der verwendeten Analysemethoden erfolgt im Lösungsmittel. Speziell bei der Sol-Gel-Synthese ist die Auswahl an Methoden beschränkt, da die Analyse an Partikeln erfolgt, deren Größe im Zwischenbereich zwischen Feststoff und gelösten Substanzen liegen. Ein anderer Teil der Analysemethoden geht von Feststoffen aus. Beim Entfernen des Lösungsmittels kann es dabei zu Veränderungen der Struktur und Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanzen kommen.

Zur ersten Grobbestimmung, ob sich Nanopartikel gebildet haben, wurde die Turbometrie eingesetzt. Zur genaueren Bestimmung der Partikelgröße wurde die Dynamische Lichtstreuung verwendet, die qualitativ verwertbare Ergebnisse liefert. Zur Bestimmung des sich gebildeten Produktes und zur Abschätzung der Kristallitgröße wurde die Röntgendiffraktometrie benutzt. Das thermische Verhalten der Produkte wurde mittels Differenzthermoanalyse ermittelt. Zur Strukturaufklärung im Lösungsmittel wurde die Kernspinresonanz- und IR-Spektroskopie verwendet. Um die Festigkeit von hergestellten Schichten auf Glas zu ermitteln, kam der Crockmetertest zum Einsatz.

Turbometrie

Zur quantitativen Bestimmung, ob sich Nanopartikel bei der Sol-Gel-Synthese gebildet haben, kann die Turbometrie eingesetzt werden. Dabei wird ausgenutzt, dass Nanopartikel unterhalb der Größe der halben Wellenlänge des Lichts dieses nicht mehr brechen. Dadurch erscheinen diese Sole klar. Mit zunehmender Größe der Partikel werden die Sole immer trüber. Dieser Umstand kann genutzt werden, um Unterschiede zwischen Solen, die Partikel mit unterschiedlicher Größe enthalten, zu ermitteln.

Dynamischen Lichtstreuung

Die Dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Analysemethode, mit der durch Streuung von Laserstrahlen Partikel untersucht werden können. Hierdurch ist es möglich, Aussagen über den hydrodynamischen Radius von suspendierten oder im Sol vorliegenden Partikeln zu erhalten.^[52]

Trifft das Licht eines Lasers auf kleine Partikel, so wird es gestreut. Dies erfolgt nach den Regeln der Rayleigh-Streuung in alle Richtungen. Dasselbe trifft auch auf Makromoleküle in Lösung oder Suspension zu. Das von verschiedenen Streuzentren zurückgeworfene Licht kann miteinander interferieren. Ist das Licht des Lasers kohärent und monochromatisch, führt dies zu Interferenzen und zu kleinen Fluktuationen in der Streuintensität. Diese geschieht, weil sich die Abstände der Streuzentren zueinander durch die Brownsche Molekularbewegung ständig ändern. Durch eine Analyse dieser Fluktuationen hinsichtlich ihrer zeitlichen Änderung erhält man Informationen über die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen im Lösungsmittel bewegen. Mit Hilfe dieser Daten lässt sich ein Diffusionskoeffizient ermitteln, aus dem sich nach der Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius berechnen lässt.

Je größer die Partikel sind, die gemessen werden, umso langsamer bewegen sie sich im Medium. Dadurch ändert sich die Intensität der gestreuten Strahlung langsamer als bei kleinen Partikeln, die eine viel schnellere Bewegung aufweisen.

Größere Partikel streuen mehr Licht als kleinere, somit ist die Intensität des gestreuten Lichts von großen Partikeln größer und spiegelt nicht die Verteilung der Partikel wider. So kann es vorkommen, dass die Intensität von nur wenigen großen Partikeln viel stärker ist als die von sehr vielen kleinen. Es kann versucht werden, die Größenverteilung nach dem Volumen der Partikel zu berechnen. Diese Rechenmethode ist aber sehr fehleranfällig. Daher ist es besser, beide Ergebnisse, die Gewichtung nach Intensität und die Gewichtung nach Größe, darzustellen.

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (englisch *X-ray diffraction*, XRD) ist eine strukturanalytische Methode, der die Beugung von Röntgenstrahlung an den geordneten Strukturen von Kristallen oder Quasikristallen zugrunde liegt. Dabei wird die Intensität der an den Elektronenhüllen der Festkörperatome gestreuten Röntgenstrahlen in Abhängigkeit vom Winkel gemessen. Es tritt dabei Verstärkung bzw. Auslöschung der gestreuten Wellen in Folge von Interferenz-Phänomenen nach der Bragg-Gleichung (2.7) auf. Hierbei kennzeichnet λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, θ die Hälfte des Beugungswinkels und d den Abstand der n -periodischen Streuzentren.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.7)$$

Nicht immer ist es möglich oder gewollt, ausgedehnte kristalline Strukturen zu erhalten. Gerade bei Nanopartikeln steht die Darstellung von möglichst kleinen Partikeln im Vordergrund. Ab einer gewissen Größe der Kristallite ist es möglich, auch diese mittels der Röntgendiffraktometrie zu untersuchen. Bei der sogenannten Pulverdiffraktometrie können feinkörnige, kristalline Pulver untersucht werden. Dabei rufen diejenigen monochromatischen Röntgenstrahlen, die auf die Netzebenen treffen und die Bragg-Gleichung erfüllen, Reflexe hervor. Durch Rotation der Probe werden alle Orientierungen der Einzelkristalle detektiert. Durch einen Datenbankabgleich ist eine Identifizierung der Probe möglich.

Scherrer-Gleichung

Die Breite der Reflexe, die aus dem Röntgendiffraktogramm gewonnen werden können, hängt eng mit der Größe der in dem Pulver vorhandenen Kristallite zusammen. Durch die geringe Anzahl der Netzebenen in kristallinen Nanopartikeln sind die Interferenzbedingungen nicht optimal und es kommt zu einer Verbreiterung der Reflexe.

Die Scherrer-Gleichung bietet dabei die Möglichkeit, die Kristallitgröße experimentell zu bestimmen (Gleichung 2.8). Sie wurde vom Schweizer Physiker Paul Scherrer

2 Grundlagen

entwickelt.^[53,54]

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.8)$$

Für die Berechnung der Kristalldicke L werden der Beugungswinkel θ , die Wellenlänge λ des monochromatischen Röntgenstrahles, die Reflexverbreiterung β sowie die approximative Konstante K für die Form der Kristalle benötigt. Die approximative Konstante K ist dabei abhängig von der Form der Einheitszelle der Kristalle und kann in den meisten Fällen mit 1 angenommen werden. Wegen gerätebedingten Reflexverbreiterungen sowie weiterer Relaxationseffekte ist eine Auswertung nur für Kristallite über 5 nm sinnvoll.

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist eine physikalische Analysemethode, die mit Hilfe der Infrarotstrahlung zur Strukturaufklärung von Molekülen benutzt werden kann. Grundlage dieser Methode ist die Anregung von Schwingungszuständen in Molekülen. Mit ihr lassen sich die Strukturen unbekannter Substanzen aufklären, aber auch bekannte Substanzen identifizieren.^[55]

Die Infrarotstrahlung wird selbst noch in weitere Bereiche eingeteilt. Diese sind das nahe Infrarot (NIR), in einem Wellenzahlbereich von 12500 bis 4000 cm^{-1} , das mittlere Infrarot (MIR), in einen Wellenzahlbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} und das ferne Infrarot (FIR), mit einem Wellenzahlbereich von 400 bis 10 cm^{-1} .

Trifft die Infrarotstrahlung auf eine Substanz, wird sie in bestimmten Bereichen absorbiert. In diesem Bereich liegen Rotations- und Schwingungsübergänge von Molekülen. Die absorbierte Energie führt zu Schwingungsanregung in den Bindungen der bestrahlten Moleküle. Die benötigte Energie für diese Anregung ist jeweils charakteristisch für bestimmte Bindungen. Somit ist anhand der gemessenen Spektren eine Identifikation der Bindungen möglich und es können damit Strukturen aufgeklärt werden.

Damit überhaupt Wechselwirkungen zwischen dem Molekül und der elektromagnetischen Strahlung auftreten können, bedarf es entweder eines induzierbaren oder ver-

2 Grundlagen

änderbaren Dipolmomentes. Ist dieses vorhanden, dann spricht man auch von einer IR-aktiven Schwingung. Von IR-inaktiven Schwingungen wird gesprochen, wenn es zu keiner Änderung des Dipolmomentes kommt. Dies ist der Fall, wenn die Schwingungen symmetrisch zum Symmetriezentrum sind. Je mehr Atome ein Molekül hat, umso mehr kommt es zu Überlagerungen der einzelnen Grundschwingungen und um so komplexer wird das Spektrum.

Thermische Analysen

Unter dem Begriff der thermischen Analysen versteht man eine Klasse von analytischen Methoden, mit deren Hilfe physikalische und chemische Eigenschaften von Substanzen bzw. Substanzgemischen als Funktion der Temperatur oder Zeit charakterisiert werden können, während die Probe einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird.^[56] Zugrunde liegt den Methoden, dass die meisten Substanzen einer Variation ihrer Struktur oder Zusammensetzung während der Änderung ihrer Temperatur unterliegen. Diese Vorgänge sind meist mit Änderungen der spezifischen Wärme oder der Masse verbunden, die während einer Temperaturveränderung als thermische Effekte festgestellt werden können. Zu den für diese Arbeit verwendeten thermischen Analysen zählt die Thermogravimetrie, das heißt die Veränderung der Masse der untersuchten Probe beim Durchlaufen eines Temperaturprogrammes. Des Weiteren wurde die Differenzthermoanalyse zur Charakterisierung verwendet. Dabei wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe während eines Temperaturprogrammes gemessen.

Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TGA) ist es möglich, Informationen über physikalische Phänomene wie Verdampfen, Sublimation, Absorption und Desorption zu erhalten. Des Weiteren können Informationen über chemische Phänomene erhalten werden. Darunter fallen Chemisorption, Lösungsvorgänge, Zersetzung sowie Oxidation und Reduktion.^[57]

2 Grundlagen

Bei der TGA wird das Gewicht der Probe kontinuierlich gemessen, während diese aufgeheizt wird. Eine Kopplung mit weiteren Analysemethoden wie Infrarot- und Massenspektroskopie ist möglich. Für eine verwertbare Thermoanalyse ist es notwendig, dass die Messergebnisse mit einer hohen Präzision aufgenommen werden. Die Signale, die detektiert werden müssen, sind die Massenänderung, die Temperatur und die Temperaturveränderung. Zur Messung wird die Probe in einen elektrisch beheizten Ofen gegeben. Mit Hilfe eines Thermoelementes ist eine exakte Aufzeichnung der Temperatur möglich. Eine Referenzprobe wird parallel dazu in einer zweiten Messkammer platziert. Die Atmosphäre über der Probe kann aus einem inerten Gas bestehen, wenn eine mögliche Oxidation oder Reduktion vermieden werden soll. Sollen reale Bedingungen oder eine Oxidation der Probe gemessen werden, dann kann auch Luft oder Sauerstoff verwendet werden. Für eine Reproduzierbarkeit wird dabei meist auf synthetische Luft zurückgegriffen. Ist eine Reduktion gewünscht, kann als Gas Wasserstoff benutzt werden.

Durch das Untersuchen der aus der Probe entweichenden Gase mittels eines Massenspektrometers kann die Zusammensetzung der beim Aufheizen der Probe frei werdenden Abbauprodukte bestimmt werden. Dadurch ist es möglich, den genauen Prozess der Zersetzung aufzuklären und mögliche Zwischenstufen zu identifizieren.

Differenzthermoanalyse

Bei der Differenzthermoanalyse werden die zu untersuchende Probe und eine Referenzprobe einem thermischen Programm unterzogen. Dabei werden die Temperaturunterschiede zwischen Probe und Referenz aufgezeichnet. Dieser Temperaturunterschied wird gegen die Zeit oder die Temperatur grafisch aufgezeigt. Dadurch ist es möglich, thermische Effekte wie endotherme oder exotherme Vorgänge zu detektieren. Dies hilft dabei, Rückschlüsse über ablaufende Phasenübergänge wie zum Beispiel Kristallisation, Glasübergänge, Schmelz- oder Sublimationsvorgänge zu ziehen.

Die Apparatur einer Differenzthermoanalyse besteht aus zwei identischen Probenhaltern, die jeweils mit einem Thermoelement gekoppelt sind. Diese befinden sich in

2 Grundlagen

einem Ofen, der über ein Temperaturprogramm gesteuert wird. In einem Probenhalter befindet sich die zu untersuchende Probe, im zweiten Probenhalter befindet sich ein Referenzmaterial, welches in dem zu vermessenden Temperaturbereich keine Phasenübergänge besitzt. Dies kann zum Beispiel Aluminiumoxid (Al_2O_3) sein. Durchläuft die zu untersuchende Probe beim Aufheizen einen Phasenübergang, so ist dieser mit Energieaufnahme oder -abgabe verbunden. Dadurch ändert sich die Temperatur der Probe nicht linear, wie es der Fall bei der Referenzprobe ist. Dieser Unterschied lässt sich für die Interpretation der durchlaufenen Änderung nutzen.

Durch den zur Thermogravimetrie ähnlichen Aufbau ist es mittlerweile üblich, beide Analyseverfahren miteinander zu koppeln, um beide Analysen gleichzeitig durchführen zu können. Dies geschieht dadurch, dass die Temperaturänderung und Änderungen der Masse gleichzeitig aufgezeichnet werden.

Crockmeter-Test

Der Crockmeter-Test ist eine Methode, mit der die Abriebfestigkeit von Oberflächen untersucht werden kann. Dabei wird ein Prüfkörper mit definiertem Druck auf der zu untersuchenden Oberfläche bewegt. Der Prüfkörper kann dabei, je nach Anforderung, mit Filz, Stahlwolle oder einem anderen Material bespannt sein, mit dem die Festigkeit gegen mechanische Beanspruchung getestet werden soll.

Der Test stammt aus der Textilindustrie, wurde entwickelt, um die Abriebfestigkeit von Stoffen zu testen und ist festgelegt in der ISO 105. Diese Methode kann auch für die Untersuchung von Oberflächenbeschichtungen heran gezogen werden. Die Anzahl der Hübe, die die Beschichtung unbeschadet übersteht, kann dabei zur Ermittlung der Festigkeit heran gezogen werden.^[47,58] Je höher die Härte der Schicht und je besser die Haftfähigkeit, umso mehr Hübe übersteht die Beschichtung unbeschadet.

3 Binäre Metallfluoride

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, inwieweit die fluorolytische Sol-Gel-Synthese auf die Darstellung von binären Metallfluoriden anwendbar ist. Ein Schwerpunkt liegt darin, die Präkursoren soweit zu modifizieren und zu aktivieren, dass die Synthese von klaren Solen gelingt, welche die gewünschten Nanopartikel enthalten.

Der erste Abschnitt beschäftigt sich dabei mit der Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid. Dieses soll aus Magnesiummethoxid als Präkursor hergestellt werden. Da das bisher noch nicht erfolgreich möglich ist, soll versucht werden, es über die Aktivierung von Magnesiummethoxid zu bewerkstelligen. Besonders eingegangen wird dabei auf die Aktivierung mittels Kohlenstoffdioxid, die dabei entstehenden Zwischenstufen und auf die Optimierung der anschließenden Fluorierung. Als weiteres Aktivierungsreagenz wird Magnesiumchlorid betrachtet. Hier wird ebenfalls auf die Optimierung der Synthese eingegangen. Die so hergestellten Sole werden danach auf ihre Eignung für die antireflexive Beschichtung von Gläsern untersucht.

Als weiteres binäres Metallfluorid wird Lithiumfluorid betrachtet. Dabei soll die Synthese dahingehend optimiert werden, dass die Herstellung von möglichst klaren Solen, die Nanopartikel enthalten, gelingt. Die so dargestellten Sole werden für die Herstellung von gradierten Keramiken genauer untersucht.

Die Synthese von *nano*-Berylliumfluorid mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese soll erstmalig durchgeführt werden. Dabei muss ein passender Präkursor gefunden und die Synthese in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden.

3.1 Magnesiumfluorid

In diesem Kapitel soll auf die Darstellung von *nano*-Magnesiumfluorid aus technischem Magnesiummethoxid ($\text{Mg}(\text{OEt})_2$) mit Hilfe der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese eingegangen werden. Ziel ist es, Nanopartikel darzustellen, die im möglichst klaren Sol vorliegen und damit für vielfältige Einsatzmöglichkeiten wie zum Beispiel Oberflächenbeschichtungen zur Verfügung stehen.

Untersuchungen zur Darstellung von *nano*-Magnesiumfluorid mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese werden schon seit einigen Jahren durchgeführt. Erste Arbeiten zu diesem Thema wurden durch den Arbeitskreis Kemnitz bereits im Jahr 2006 veröffentlicht.^[31] Verschiedene Variationen dieser Synthesemethode wurden seitdem genauer untersucht.^[31–47]

So ist die Sol-Gel-Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid aus Magnesiummethoxid, welches zuvor *in situ* aus Magnesium und Methanol erzeugt wurde und anschließend mittels methanolischem Fluorwasserstoff umgesetzt wird, seit längeren bekannt und weitreichend untersucht.^[31,33,46,47] Die so gebildeten Sole benötigen einen gewissen Zeitraum zum Aufklaren. In dieser Zeit nimmt die Partikelgröße immer weiter ab und nach mehreren Wochen werden Nanopartikel im Bereich von 10 nm erhalten.^[48]

Für eine weitreichende Anwendung hat dieser Syntheseweg aber den Nachteil, dass wegen dem bei der Darstellung des Präkursors freigesetzten Wasserstoffs ein großer technischer Aufwand betrieben werden muss, um die Produktionsanlage sicherheitstechnisch auszustatten. Die Darstellung *in situ* ist aber nötig, da Magnesiummethoxid als Feststoff nicht im Angebot der Chemikalienhersteller ist. Ein weiterer Nachteil ist die lange „Reifungszeit“, die benötigt wird, bis sich stabile Nanopartikel bilden. Es ist zwar möglich, die Zeit durch Zugabe von bestimmten Zusätzen zu verkürzen, aber dadurch werden Fremdsubstanzen in die Sole eingebracht.

Ein weiterer, im Arbeitskreis genauer untersuchter und auch in großtechnischen Maßstäben erhältlicher, Präkursor ist Magnesiumacetat.^[34] Mit diesem ist es ebenfalls möglich, klare Sole darzustellen, aber es treten dabei eine Reihe von Problemen auf. Auf der einen Seite muss das Magnesiumacetat meist vorbehandelt werden, um Kristall-

3 Binäre Metallfluoride

wasser vollständig zu entfernen. Des Weiteren muss die Fluorierung in einem kurzen Zeitfenster geschehen, ansonsten fällt Magnesiumacetat als alkoholisches Solvat wieder aus, und es bilden sich nach der Fluorierung keine klaren Sole. Die gebildeten Sole neigen durch Esterkondensation zwischen dem Lösungsmittel Alkohol und der bei der Reaktion frei werdenden Essigsäure bei Anwesenheit von Wasser zur Gelierung.

In dieser Arbeit soll sich auf die Darstellung von *nano*-Magnesiumfluorid aus Magnesiummethoxid als Edukt konzentriert werden, da dieses Edukt großtechnisch hergestellt werden kann und dadurch auch in großen Mengen erhältlich ist. Im Gegensatz zur Synthese von Magnesiummethoxid ist die von Magnesiummethoxid nicht so einfach zu bewerkstelligen. Um zu reinem Magnesiummethoxid zu kommen, reicht das Auflösen von Magnesium unter Rückfluss in Methanol. Wird die Synthese von Magnesiummethoxid genauso durchgeführt, wird nicht das reine Produkt erhalten, sondern ein Gemisch aus Magnesiummethoxid und Magnesiumoxid.^[59]

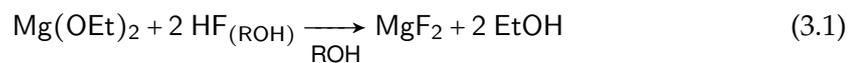
Um eine vollständige Reaktion zu Magnesiummethoxid zu erreichen, muss das Magnesium angeätzt und damit aktiviert werden. Diese erfolgt durch die Zugabe von Halogenen, wie zum Beispiel Iod.^[60,61] Teilweise kommt es dabei zur Ausbildung gemischter Magnesium-Halogen-Oxide.^[62] Diese können in geringen Mengen im fertigen Produkt vorliegen. So liegt die Reinheit von käuflichem Magnesiummethoxid bei 95 bis 98 %.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird die fluorolytische Sol-Gel-Synthese von Magnesiumfluorid aus Magnesiummethoxid als Präkursor vorgestellt. Im zweiten Abschnitt wird auf die Darstellung eines aktivierten Präkursors aus Magnesiummethoxid und Kohlenstoffdioxid und dessen anschließende Fluorierung näher eingegangen. Der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese von Magnesiumfluorid aus Magnesiummethoxid, welches mittels Magnesiumchlorid aktiviert wird.

3.1.1 Magnesiummethoxid

Für die Synthese von Magnesiumfluorid aus Magnesiummethoxid wurden Methanol und Ethanol als geeignete Lösungsmittel ausgewählt. Methanol wurde verwendet, weil in diesem die Darstellung von *nano*-Magnesiumfluorid über die Sol-Gel-Synthese mittels anderer Präkursoren möglich ist. Ethanol wurde verwendet, weil es wünschenswert ist, die Verwendung von Methanol, welches als giftig eingestuft wird, zu vermeiden. In diesen beiden Lösungsmitteln ist Magnesiummethoxid mit weniger als 0,2 % bei 20 °C fast unlöslich.^[63]

Für die Darstellung von Magnesiumfluorid wurde zuerst Magnesiummethoxid zum einen in Methanol und zum anderen in Ethanol gegeben. Wie, wegen der geringen Löslichkeit zu erwarten war, bildete sich jeweils eine trübe Suspension. Zu diesen Suspensionen wurde nach Reaktion 3.1 der Fluorwasserstoff gegeben. Bei der Reaktion in Methanol lag dieser in Methanol gelöst und bei der Reaktion in Ethanol in Ethanol gelöst vor.



Während der Reaktion konnte beobachtet werden, wie das relativ grobkörnige Edukt sich langsam löste und sich eine feinverteilte, trübe Suspension bildete. Wurde das Rühren dieser Suspension unterbrochen, setzte sich innerhalb kürzester Zeit ein weißer Feststoff ab. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass sich bei diesen Reaktionen große Partikel gebildet haben, da diese nicht der Brownschen Molekularbewegung folgen und absinken.

Von den gebildeten Produkten wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und vom so hergestellten Pulver Röntgendiffraktogramme aufgenommen. In Abbildung 3.1 ist das Diffraktogramm von Magnesiumfluorid, hergestellt in Ethanol, abgebildet. Im unteren Teil ist ein Referenzdiffraktogramm von kristallinem Magnesiumfluorid abgebildet. Es sind deutlich die verbreiterten Reflexe für Magnesiumfluorid in der Rutil-Struktur zu erkennen. Aus der Reflexbreite lässt sich über die Scherrer-

3 Binäre Metallfluoride

Gleichung (Gleichung 2.8, S. 21) eine Kristallitgröße von 4 nm abschätzen. Es ist somit festzustellen, dass sich das gewünschte Produkt durch Zugabe von Fluorwasserstoff bildet, sich aber keine klaren Sole und somit auch keine Sekundärpartikel im unteren Nanometerbereich bilden. Dies steht im Einklang mit der bereits gemachten Beobachtung, dass es nachteilig ist, wenn bei der Darstellung von *nano*-Magnesiumfluorid mittels der Sol-Gel-Synthese das Edukt nicht gelöst vorliegt.

Damit die Darstellung von *nano*-Magnesiumfluorid gelingt, wurde im Weiteren versucht, das Magnesiummethoxid in Lösung zu bringen. Ein Hauptaugenmerk wurde darauf gelegt, dass keine oder möglichst wenig Substanzen ins System eingebracht werden, die im fertigen Sol verbleiben und bei einer weiteren Verwendung störend auf die Beschichtung und deren Eigenschaften wirken könnten. Hierauf soll im Folgenden näher eingegangen werden.

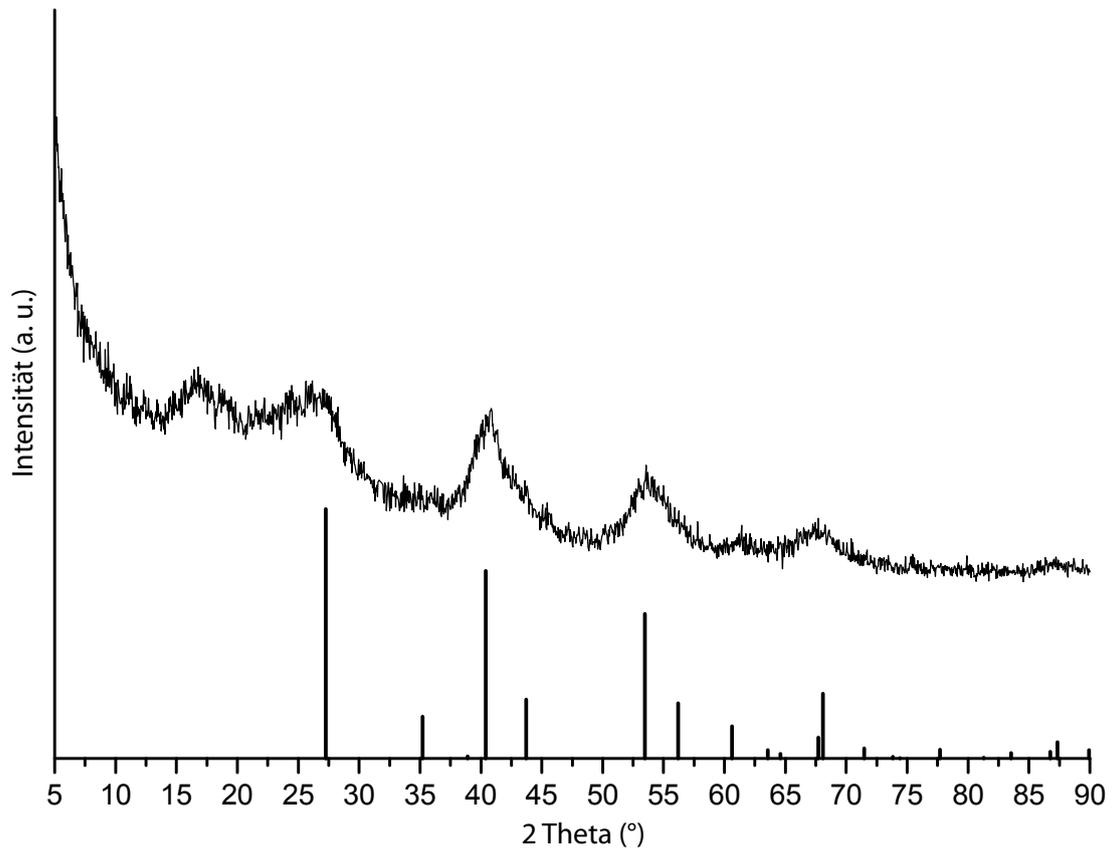


Abbildung 3.1: Röntgendiffraktogramm von Magnesiumfluorid, hergestellt aus Magnesiummethoxid in Ethanol, bei einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Im unteren Teil ist die Lage der Reflexe aus dem Referenzdiffraktogramm von Magnesiumfluorid dargestellt (PDF-Nr.: 72-1150).

3.1.2 Aktivierung von Magnesiummethoxid mit Kohlenstoffdioxid

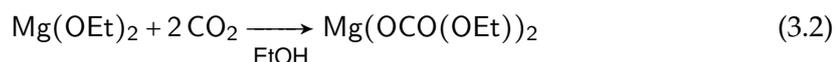
Wie am Anfang dieses Kapitels bereits beschrieben, konnte in anderen Arbeiten bereits gezeigt werden, dass die Synthese von Magnesiumfluorid im Nanometerbereich aus Magnesiummethoxid oder Magnesiumacetat gelingt. Gemeinsam ist diesen Präkursoren, dass sie, wenn die Synthese von *nano*-MgF₂ über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese gelingen soll, gelöst vorliegen sollten. Im Gegensatz dazu ist Magnesiumethoxid in Alkohol nicht löslich.

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt werden konnte, gelingt zwar die Synthese von primären Nanopartikeln aus unlöslichem technischen Magnesiummethoxid, aber es bilden sich größere Agglomerate und damit trübe Sole. Deswegen wurde nach Wegen gesucht, eine lösliche Magnesiumspezies zu finden, die leicht *in situ* aus Magnesiumethoxid dargestellt werden kann.

Eine elegante Möglichkeit stellt das Einleiten von Kohlenstoffdioxid (CO₂) in eine Suspension von Magnesiummethoxid in Ethanol dar. Dabei wird der Präkursor in eine lösliche Spezies überführt.^[64] Nähere Angaben zu den bei dieser Reaktion entstehenden Produkten wurden nicht gemacht. Zu der Umsetzung von einwertigen Metallen (z. B. Lithium, Natrium, Kalium, u. a.) mit Kohlenstoffdioxid in Alkohol wurden schon verschiedene Arbeiten veröffentlicht.^[65-71] Die gewonnenen Verbindungen wurden mittels verschiedener analytischer Verfahren untersucht, darunter XRD, DTA, MS, NMR und IR. Zur Reaktion von Magnesiummethoxid mit Kohlenstoffdioxid gibt es bisher kaum gesonderte Untersuchungen. Anzunehmen ist, dass sich, wie bei den einwertigen Kationen, Magnesiumdiethoxycarbonat bildet. Die elektrochemische Darstellung dieser Verbindung fand erstmals 1906 Erwähnung.^[72] Um neue Erkenntnisse über diese Verbindung zu erhalten soll im Folgenden genauer auf deren Synthese eingegangen werden. Die dabei gewonnenen analytischen Ergebnisse können mit den Ergebnissen der einwertigen Monoethoxycarbonaten verglichen werden. Weiterhin stellt die Simulation von Vergleichsspektren eine Möglichkeit zur Verfestigung der gewonnenen Erkenntnisse dar.

Magnesiummethoxycarbonat

Da eine möglichst einfache Darstellung von Magnesiummethoxycarbonat aus käuflichen Edukten von Interesse ist, wurde die Umsetzung von industriell hergestelltem Magnesiummethoxid ($\text{Mg}(\text{OEt})_2$) mit Kohlenstoffdioxid (CO_2) nach Reaktion 3.2 untersucht. Für die Synthesen wurden Edukte verwendet, die 95 % bzw. 98 % Magnesiummethoxid enthielten.



Um eine möglichst reine Verbindung zu erhalten, die nicht die Verunreinigungen der verwendeten technischen Magnesiummethoxide enthält, erfolgte ein Teil der Synthesen aus reinem Magnesium in Ethanol und Kohlenstoffdioxid nach Reaktion 3.3.



Während des Einleitens von Kohlenstoffdioxid in eine Suspension von Magnesiummethoxid in Ethanol klart die Lösung mit der Zeit immer weiter auf. Es wird solange Kohlenstoffdioxid eingeleitet, bis am Ende klare, meist farbige Lösungen (Abbildung 3.2) entstehen. Während des Einleitens von Kohlenstoffdioxid wärmt sich die Suspension etwas auf. Es konnte dabei beobachtet werden, dass die Reaktion in vergälltem Ethanol¹ deutlich schneller vonstattengeht als in absolutem Ethanol.

Die Färbung der sich bildenden Lösung ist dabei abhängig vom jeweils verwendeten Ausgangsprodukt. Bei dem verwendeten 95-prozentigen Magnesiummethoxid von ABCR² zeigte sich eine gelbe Färbung (Abbildung 3.2 (a)). Wurde hingegen das 98-prozentige Magnesiummethoxid desselben Herstellers³ verwendet, zeigte die Lösung eine gräuliche Verfärbung (Abbildung 3.2 (b)). Diese Verfärbungen sind auf Verunreinigungen des technischen Magnesiummethoxides zurückzuführen. Wird Magnesium in Ethanol gegeben, bildet sich durch dessen Reaktionsträgheit nicht das entsprechende

¹Roth, Ethanol 99,8 % vergällt mit 1 % Methylethylketon (MEK), Artikelnummer: K928

²CAS-Nr.: 2414-98-4; ABCR; Best.-Nr.: AB 106234

³CAS-Nr.: 2414-98-4; ABCR; Best.-Nr.: AB 120875

3 Binäre Metallfluoride

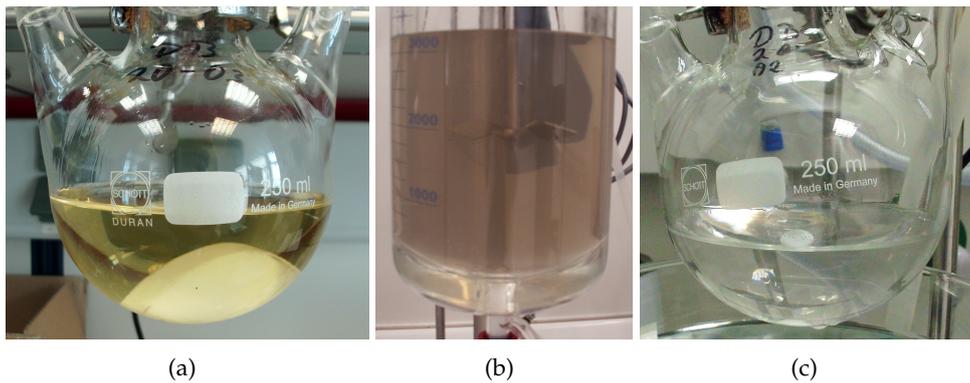


Abbildung 3.2: Magnesiummethoxycarbonat aus verschiedenen Edukten umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Ethanol. (a): aus Magnesiummethoxid von ABCR, Reinheit: 95 %; (b): aus Magnesiummethoxid von ABCR, Reinheit: 98 %; (c): aus Magnesiumspänen.

Alkoholat, sondern das Magnesium verbleibt als Feststoff im Lösungsmittel. Erst durch eine Aktivierung des Magnesiums, die meist durch die Zugabe von Halogenen wie Iod oder Brom erreicht wird, bildet sich Magnesiumethoxid. Diese Zuschlagsstoffe verbleiben allerdings im Ethoxid und führen anschließend zu einer Verfärbung der Lösung.

Im Weiteren sollte die Reaktion ausgehend von Magnesiumspänen in Ethanol durchgeführt werden, um dadurch ein möglichst reines Produkt zu erhalten. Durch die Vermeidung von Verunreinigungen ist dieses Produkt gut für analytische Betrachtungen geeignet. Dazu wurde Kohlenstoffdioxid nicht, wie vorher beschrieben, durch Magnesiumethoxid, sondern durch sich in Ethanol befindliche Magnesiumspäne geleitet (Reaktion 3.3) und dabei die Lösung unter Rückfluss gekocht. Dabei löst sich das Magnesium innerhalb kurzer Zeit auf und es bildet sich eine klare farblose Lösung, wie sie in Abbildung 3.2(c) gezeigt ist. Für eine weitreichende Anwendung ist dieser Syntheseweg aber von Nachteil, da bei dieser Reaktion Wasserstoff frei wird, was eigentlich durch den Einsatz von Alkoholaten vermieden werden sollte.

Eine mögliche Erklärung dafür, dass die Reaktion in Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid stattfindet, ist, dass das Kohlenstoffdioxid das Magnesium soweit aktiviert, dass es mit dem Ethanol reagieren kann und es dann zur *in situ*-Insertion von Kohlenstoffdioxid in die Bindung zwischen Magnesium und Ethoxid kommt. Dies ist auch der Fall,

3 Binäre Metallfluoride

wenn direkt von Magnesiummethoxid gestartet wird.

Um herauszufinden, ob sich die Reaktionsmechanismen unterscheiden, wenn von Magnesium beziehungsweise von Magnesiummethoxid in Ethanol gestartet wird, wurden im Weiteren an beiden Systemen Analysen durchgeführt. Es zeigten sich in den ^{13}C -NMR⁴ und IR-Spektren keine Unterschiede zwischen den beiden Lösungen. Somit ist davon auszugehen, dass es ausgehend von Magnesium oder Magnesiummethoxid durch das Hindurchleiten von Kohlenstoffdioxid zur Ausbildung des gleichen Produktes kommt. Dagegen kommen ausgehend von technischen Magnesiummethoxid noch Nebenprodukte vor, die zu Verfärbungen führen.

Um weitere Rückschlüsse auf die der Reaktion zugrunde liegenden Mechanismen zu erhalten, wurde die Reaktion ebenfalls in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt. Dazu wurde das technische Magnesiummethoxid in Methanol suspendiert und anschließend Kohlenstoffdioxid hindurch geleitet. Der beobachtbare Reaktionsverlauf war sehr ähnlich dem in Ethanol. Es bildeten sich innerhalb kurzer Zeit klare, farbige Lösungen. Die Farbe stand dabei in der selben Abhängigkeit von der verwendeten Charge des Magnesiummethoxides wie es in Ethanol zu beobachten war.

Die hergestellten Lösungen zeigten unterschiedliches Verhalten bezüglich der Stabilität der in ihnen enthaltenen Substanzen. Sowohl das in Methanol mit Kohlenstoffdioxid umgesetzte Magnesiummethoxid als auch das in Ethanol mit Kohlenstoffdioxid umgesetzte Magnesium waren langzeitstabil. Es wurden also keine Veränderungen an der Färbung und Klarheit der Lösung festgestellt. Bei dem mit Kohlenstoffdioxid umgesetzten Magnesiummethoxid in Ethanol fiel hingegen nach mehreren Wochen wieder ein Feststoff aus.

Die Lösungen mit Magnesiummethoxycarbonat wurden in verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Je höher die Konzentration gewählt wurde, umso intensiver war die Farbe der gebildeten Lösung. Die maximale Konzentration, die in Ethanol erreicht werden konnte, betrug etwa $2,0 \text{ mol l}^{-1}$. Über dieser Konzentration konnte zwar das Magnesium bei der Kohlenstoffdioxidzugabe durch Erwärmen noch in Lösung gebracht

⁴Vgl. Abbildung A.1 für die Synthese aus Magnesium und Abbildung 3.5 für die Synthese aus Magnesiummethoxid.

3 Binäre Metallfluoride

werden. Es bildete sich aber nach Abkühlen der Lösung eine feste Masse, die nicht weiter verarbeitet werden konnte. Für die Analysen wurden Lösungen in Konzentrationen von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ bis $0,4 \text{ mol l}^{-1}$ hergestellt.

Die Darstellung von größeren Mengen ist ohne Weiteres möglich. So konnten auch Ansatzgrößen von fünf Litern hergestellt werden. Dabei betrug die Reaktionszeit nur wenige Stunden.

Durch das Einleiten von Kohlenstoffdioxid in die Suspension von Magnesiumethoxid kommt es zu einer Massezunahme der sich dabei bildenden Lösung. Aus dieser lässt sich eine Aufnahme von etwa 1,7 bis 1,8 Äquivalenten Kohlenstoffdioxid, bezogen auf Magnesium, ableiten. Somit kommt es nur zu einer partiellen Umsetzung des Eduktes mit Kohlenstoffdioxid und es liegt abschließend ein Gemisch aus Magnesiumethoxid und Magnesiummethoxycarbonat vor. Um sicherzustellen, dass die Gewichtszunahme nicht vom in Ethanol gelösten Kohlenstoffdioxid kommt, wurde die Gewichtszunahme des Lösungsmittels untersucht. Dafür wurde Kohlenstoffdioxid, wie es bei der Umsetzung von Magnesiumethoxid geschieht, durch das Lösungsmittel geleitet. Dabei ist es nur zu einer Zunahme von $2,1 \text{ g l}^{-1}$ ($0,05 \text{ mol l}^{-1}$) gekommen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das für die Gewichtszunahme verantwortliche Kohlenstoffdioxid fast vollständig mit dem Magnesiumethoxid reagiert.

Bisher gibt es noch keine Veröffentlichungen zu dem Produkt, welches bei dieser Umsetzung gebildet wird. Daher sollte im weiteren Verlauf dieser Arbeit untersucht werden, was bei der Reaktion geschieht und das Produkt analytisch beschrieben werden.

Bisher wurde nur vermutet, dass sich das in Abbildung 3.3 dargestellte Magnesiumdiethoxycarbonat ($\text{Mg}(\text{OCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) gebildet hat, welches sich durch den nukleophilen Angriff vom Ethoxid in die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Kohlenstoffdioxides bildet. Um diese These weiter zu untermauern, wurden die gebildeten Produkte mit verschiedenen analytischen Methoden genauer untersucht. Zuerst wird dabei, wegen der Reinheit der gebildeten Produkte, auf die Reaktion von Magnesiumspänen mit Kohlenstoffdioxid in Ethanol genauer eingegangen, die Ergebnisse aber auch mit den

3 Binäre Metallfluoride

Produkten aus Magnesiummethoxid und Kohlenstoffdioxid in Ethanol, sowie in Methanol verglichen.

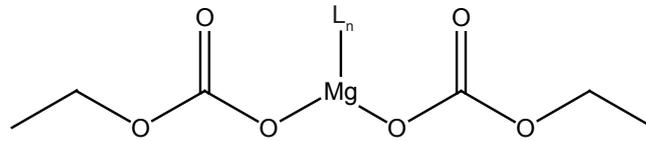


Abbildung 3.3: Vermutete Struktur des bei der Umsetzung von Magnesiummethoxid mit Kohlenstoffdioxid gebildeten Magnesiumdiethoxycarbonats, stabilisiert durch Lösungsmittel.

Zu der gebildeten klaren Lösung wurde Salzsäure hinzugegeben. Dabei kam es zum Aufschäumen der Lösung. Das gilt als Anhaltspunkt für die Bildung von Magnesiumethoxycarbonat, welches ähnlich zu Carbonaten Kohlenstoffdioxid als Baustein enthält. Salzsäure wurde verwendet, da diese als starke Säure meist zur Bildung der entsprechenden Chloride führt und andere Liganden verdrängt. Das Aufschäumen spricht dafür, dass das Kohlenstoffdioxid fest in die Substanz eingebunden ist. Daher ist anzunehmen, dass das Chlorid das Ethoxycarbonat verdrängt. Der sich bildende Carbonsäureethylester (HOCO(OEt)) zerfällt aufgrund seiner Instabilität in Ethanol und Kohlenstoffdioxid und letzteres entweicht als Gas.

Da ein Teil der verwendeten Analysemethoden von Feststoffen ausgehen, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dabei bildete sich ein feines weißes Pulver. Dieses wurde anschließend mittels Pulverdiffraktometrie vermessen. Im Diffraktogramm zeigte es keine Reflexe, es war somit röntgenamorph. Es ist davon auszugehen, dass sich keine geordneten Strukturen bilden, die eine Analyse in kristalliner Form ermöglichen. Somit ist eine Zuordnung zu eventuell vorhandenen Substanzen nicht möglich.

Es wurden verschiedenste Versuche unternommen, um aus den hergestellten Lösungen Kristalle zu züchten, um diese mittels Röntgendiffraktometrie zu untersuchen. Aber die sich dabei bildenden Feststoffe zeigten ebenfalls keine Reflexe in den Diffraktogrammen.

Von dem erhaltenen Feststoff wurde eine CHN-Elementaranalyse durchgeführt.

3 Binäre Metallfluoride

Nach dieser enthielt der Feststoff 15,3 % Kohlenstoff und 3,3 % Wasserstoff. Bei einer vollständigen Umsetzung zu Magnesiumdiethoxycarbonat hingegen müssten der Kohlenstoffgehalt 35,6 % und der Wasserstoffgehalt 5,0 % betragen. Bei einer Aufnahme von 1,7 Äquivalenten Kohlenstoffdioxid müssten es 36,2 % Kohlenstoff und 5,3 % Wasserstoff sein. Magnesiummethoxid enthält 42,0 % Kohlenstoff und 8,8 % Wasserstoff. Der verringerte Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff im Feststoff kann mehrere Ursachen haben. Am wahrscheinlichsten ist, dass es trotz der milden Bedingungen beim Entfernen des Lösungsmittels zu einem Zerfall des Produktes kam. Dies könnte durch die allgemein geringe Stabilität von Alkoxycarbonaten erklärt werden, die selbst mit anderen Kationen bisher schwierig darzustellen waren.^[69,70]

Des Weiteren wurde eine thermische Analyse von dem hergestellten Feststoff durchgeführt. In Abbildung 3.4 sind die Messkurven der DTA (rot), der TG (grün) sowie der DTG (grün gepunktet) mit den Messkurven der Massenspektroskopie für die Masse 18 (hellblau) und 44 (dunkelblau) dargestellt. Wie aus dem Thermogramm zu entnehmen ist, kommt es beim Aufheizen der Probe im Luftstrom⁵ zu einem zweistufigen Massenverlust. In der ersten Stufe von ca. 80 °C bis ca. 300 °C kommt es zu einer Gewichtsabnahme von 16,6 %. Dieser Prozess ist, wie aus der DTA zu entnehmen, exotherm. Von ca. 300 °C bis ca. 500 °C kommt es zu einem weiteren Massenverlust von 19,8 %. Dabei findet zu Anfang keine Veränderung der DTA statt. Erst bei ca. 450 °C kommt es noch zu einer, im Gegensatz zur Änderung beim ersten Massenverlust, geringen exothermen Änderung. Zu einer Massenveränderung kommt es beim weiteren Aufheizen der Probe nicht mehr.

Die beim Erhitzen aus der Probe entweichenden Abbauprodukte wurden mittels nachgeschaltetem Massenspektrometer untersucht. Durch die Bestimmung ihrer Massen können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der eingesetzten Verbindung gezogen werden.

Aufgrund des Verlaufs der DTA-Kurve während des ersten Massenverlustes ist anzunehmen, dass es sich um die Abgabe von noch vorhandenem Lösungsmittel handelt.

⁵synthetische Luft

3 Binäre Metallfluoride

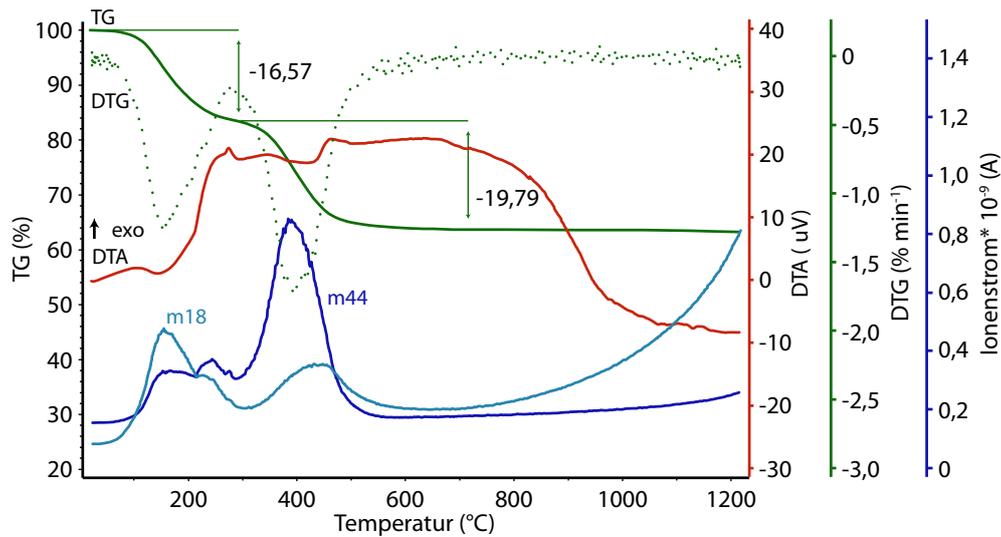


Abbildung 3.4: Thermische Analyse von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid nach Entfernung des Lösungsmittels. Dargestellt sind die DTA (rot), die TG (grün), die DTG (grün gepunktet) und die MS der Massen 18 (hellblau) und 44 (dunkelblau) im Bereich von Raumtemperatur bis 1200 °C.

Bei dieser Stufe konnten Moleküle oder Fragmente mit der Masse 18 als Hauptkomponente detektiert werden. Diese Masse weist unspezifisch auf Alkohole und Wasser und somit auf noch vorhandenes Lösungsmittel hin. Des Weiteren konnte auch die Masse 44 detektiert werden. Diese kann Ethanol oder Kohlenstoffdioxid zugeschrieben werden. Es ist anzunehmen, dass es zuerst zur Abgabe von noch vorhandenem Lösungsmittel, welches durch die milden Bedingungen beim Herstellen des Pulvers noch nicht vollständig entfernt wurde, kommt.

Beim zweiten Massenverlust kommt es nicht zu so signifikanten Änderungen der DTA-Kurve. Zu diesem Massenverlust tragen zum größten Teil Verbindungen mit der Masse 44 bei. Diese Masse kann Kohlenstoffdioxid und Ethanol zugeordnet werden. Diese werden durch den Zerfall von Magnesiumdiethoxycarbonat in seine Ausgangsstoffe beim Aufheizen der Probe gebildet. Des Weiteren kann sich bei diesen Temperaturen durch die Reaktion von organischen Komponenten (Ethoxycarbonat, Lösungsmittel) mit der Trägerluft Kohlenstoffdioxid bilden. Somit ist festzustellen, dass es ab

3 Binäre Metallfluoride

ca. 300 °C zu einer Zersetzung des Ausgangsproduktes kommt.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse stimmen mit der Elementaranalyse gut überein. Sie widersprechen sich aber den Annahmen, die vorher über die Gewichtszunahme und die damit verbundenen Veränderungen der Lösung aufgestellt wurden. Es ist somit zu vermuten, dass die im Feststoff vorhandenen Verbindungen nicht denen entsprechen, die in der Lösung vorhanden sind. Deswegen wurden die weiteren Analysen in Lösung durchgeführt, um das System nicht zu verändern und genauere Vorhersagen über die in Lösung vorliegenden Verbindungen zu erhalten.

Die hergestellten klaren Lösungen wurden mit Hilfe der NMR untersucht. In Abbildung 3.5 ist das Spektrum der ^{13}C -NMR von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Ethanol gezeigt.⁶ Die Peaks mit einer hohen Intensität bei 18,3 ppm und bei 57,7 ppm können den Kohlenstoffatomen des Lösungsmittels zugeordnet werden. Die sich in unmittelbarer Nähe zu dem Lösungsmittel befindlichen Peaks lassen sich einer Ethoxidspezies zuordnen. Der Peak bei 160,2 ppm liegt bei einer Verschiebung, bei der gewöhnlich Carbonate liegen. Dies passt zu der vermuteten Struktur, wie sie in Abbildung 3.3 gezeigt wurde. Im Bereich von 125 ppm, in dem das Signal von Kohlenstoffdioxid zu erwarten wäre, ist kein Signal vorhanden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass alles eingesetzte Kohlenstoffdioxid umgesetzt wurde.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Methanol als Lösungsmittel ist in Abbildung 3.6 gezeigt.⁷ Das Signal für das Kohlenstoffatom im Methanol ist bei 49,6 ppm zu erkennen, bei 161,0 ppm das Signal für die Carbonatspezies. Letzteres zeigt eine geringere Intensität, als das Signal in Ethanol (vgl. Abbildung 3.5). Die Signale, die im NMR vom Magnesiumdiethoxycarbonat in Ethanol der Ethoxigruppe zugeordnet werden konnten, fehlen. Dafür gibt es die beiden Signale bei 58,1 ppm und 18,1 ppm von Ethanol und ein Signal neben dem von Methanol, welches etwas weiter im Tieffeld bei 53,5 ppm liegt. Wenn davon ausgegangen wird, dass das Methanol anstelle von Ethanol in der Verbindung vorhanden ist, hat sich bei

⁶ ^{13}C -NMR (400 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 160,2 ($\text{Mg}(\text{O}-\text{OO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$) 62,3 ($\text{Mg}(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$) 57,7 ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 18,3 ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 15,0 ($\text{Mg}(\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)

⁷ ^{13}C -NMR (400 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 161,0 ($\text{Mg}(\text{O}-\text{OO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$) 58,1 ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 53,5 ($\text{Mg}(\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3)_2$) 49,7 ($\text{HO}-\text{CH}_3$) 18,1 ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

3 Binäre Metallfluoride

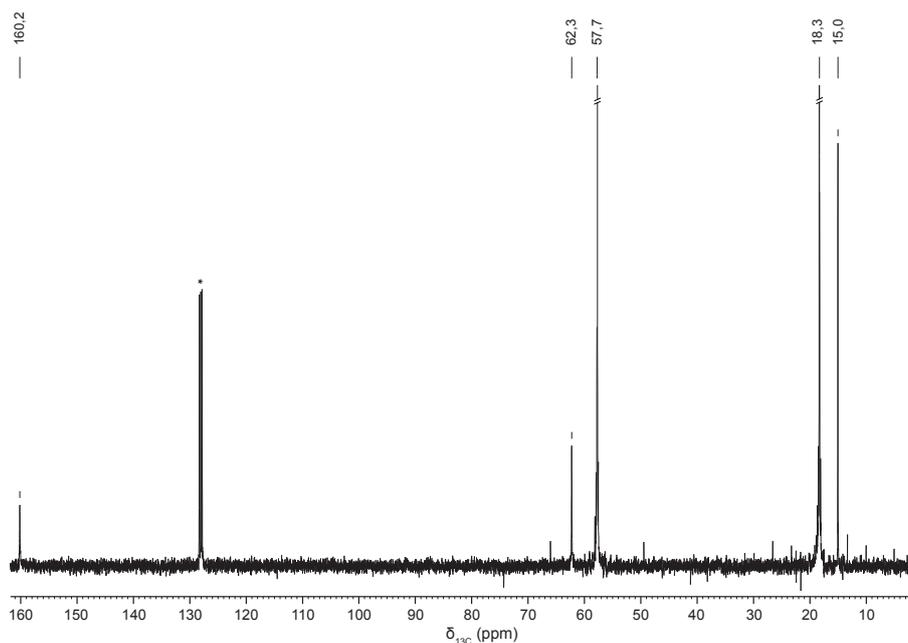
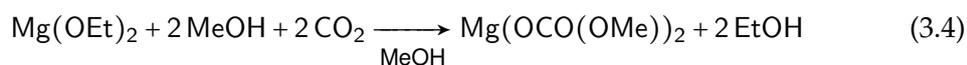


Abbildung 3.5: ^{13}C -NMR von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Ethanol. $^*\text{C}_6\text{D}_6$ in Kapillare.

der Reaktion in Methanol demnach Magnesiumdiethoxycarbonat nach Reaktion 3.4 gebildet. Somit lässt sich das Signal bei 53,5 ppm dem Kohlenstoff der Methoxidgruppe zuordnen. Es ist demnach zu vermuten, dass es bei der Synthese in Methanol nicht nur zu einer Insertion von Kohlenstoffdioxid in die Magnesium-Sauerstoff-Bindung von Magnesiummethoxid kommt, sondern auch zu einem Austausch der Ethoxidgruppe gegen Methoxid.



Um dies genauer zu untersuchen, wurde zu einem in Ethanol dargestellten Magnesiumdiethoxycarbonat schrittweise Methanol zugegeben. Die einzelnen Stufen wurden mittels ^{13}C -NMR vermessen und sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Spektrum 3.7 (a) zeigt das Magnesiumdiethoxycarbonat in Ethanol, Spektrum 3.7 (b) zeigt die Lösung nach der Zugabe von zwei Äquivalenten Methanol, bezogen auf Magnesium, und Spektrum 3.7 (c) zeigt die Lösung, nachdem insgesamt zehn Äquivalente Methanol

3 Binäre Metallfluoride

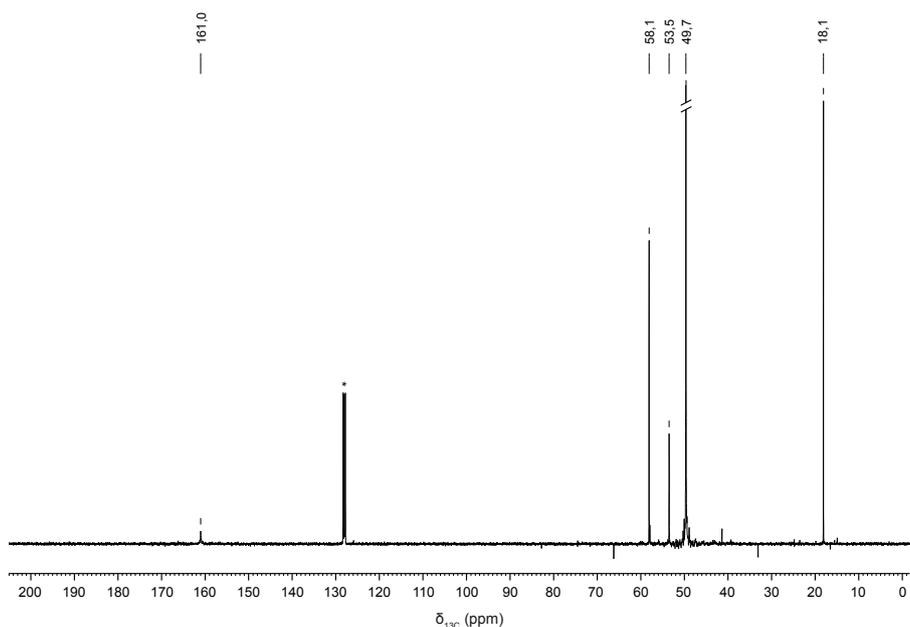


Abbildung 3.6: ^{13}C -NMR von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Methanol. $^*\text{C}_6\text{D}_6$ in Kapillare.

zugegeben wurden. Das Signal für Methanol, welches bei 49,4 ppm (4) liegt, ist wie erwartet im Spektrum 3.7 (a) noch nicht vorhanden. Erst nach Zugabe von zwei Äquivalenten Methanol erscheint es in Spektrum 3.7 (b). Wie aus Abbildung 3.7 (c) zu erkennen ist, nimmt die Intensität nach weiterer Zugabe von Methanol zu. Die beiden Signale für das Ethanol bei 62,2 ppm (2) und 15,1 ppm (5) nehmen bei der Zugabe von zwei Äquivalenten Methanol noch nicht merklich ab, sondern erst bei einer Zugabe von zehn Äquivalenten Methanol. Nach der Zugabe von zehn Äquivalenten Methanol ist ebenfalls das Signal für die Methoxidspezies bei 53,2 ppm (3) zu sehen. Feststellbar ist weiterhin eine Veränderung des Signales bei 160,1 ppm (1), welches der Carbonatgruppe zugeordnet werden konnte. So nimmt dessen Intensität bei vermehrter Zugabe von Methanol weiter ab, aber dessen Signalbreite wird größer.

Es ist somit aus den verschiedenen durchgeführten NMR-Messungen feststellbar, dass es bei der Umsetzung von Magnesiummethoxid mit Kohlenstoffdioxid in Ethanol zu einer Insertion von Kohlenstoffdioxid in die Magnesium-Sauerstoffbindung von

3 Binäre Metallfluoride

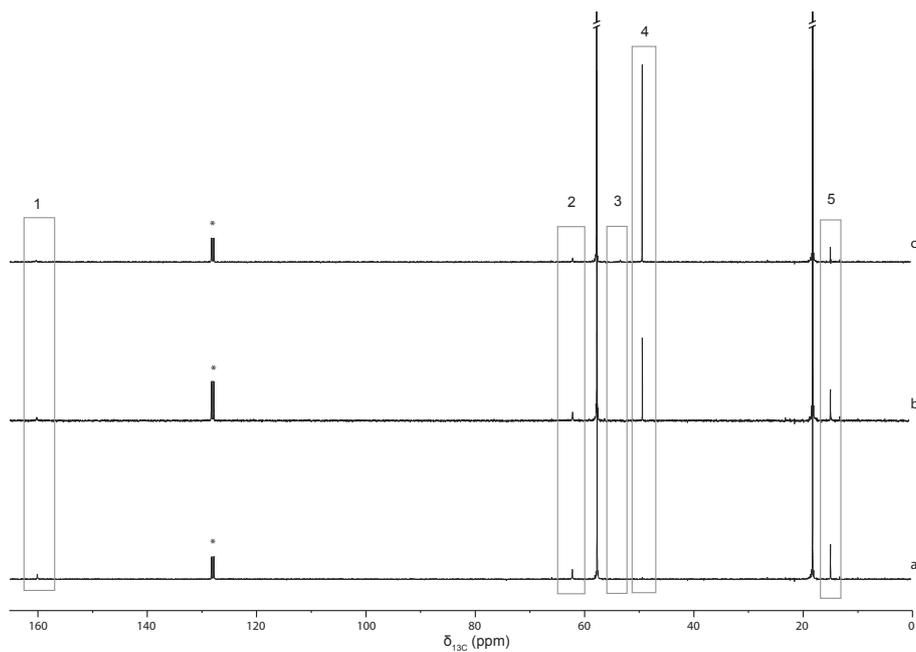


Abbildung 3.7: ^{13}C -NMR von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Ethanol. Nachträgliche Zugabe verschiedener Mengen Methanol. a: Magnesiumdiethoxycarbonat in Ethanol; b: nach Zugabe von zwei Äquivalenten Methanol; c: nach der Zugabe von zehn Äquivalenten Methanol. $^*\text{C}_6\text{D}_6$ in Kapillare. 1=160,1 ppm, 2=62,2 ppm, 3=53,2 ppm, 4=49,4 ppm, 5=15,1 ppm.

3 Binäre Metallfluoride

Magnesiummethoxid kommt und sich dabei Magnesiumdiethoxycarbonat bildet. Erfolgt die Reaktion in Methanol oder wird Methanol nachträglich zu Magnesiumdiethoxycarbonat hinzugegeben, erfolgt ein Austausch von Ethoxid gegen Methoxid und es bildet sich Magnesiumdimethoxycarbonat.

Um weitere Anhaltspunkte über die vorliegenden Strukturen zu erhalten, wurden Infrarotspektren aufgenommen. Um dabei strukturelle Veränderungen durch das Entfernen des Lösungsmittels zu vermeiden, wurden die IR-Spektren des Produktes im Lösungsmittel angefertigt. Dazu wurden die Lösungen für die Messungen zwischen zwei KRS-5 Fenster⁸ gegeben. Die Signale, verursacht durch Schwingungen des Lösungsmittels, das sich zwischen zwei KRS-5 Fenstern befindet, wurden der Übersicht halber abgezogen. Wegen der unvermeidlich hohen Konzentration an Lösungsmittel und der damit verbundenen hohen Absorption konnten überlagerte Signale, die im Bereich der intensiven Banden des Lösungsmittels liegen, nicht ausgewertet werden. Dazu zählen die Banden im Bereich von 1000 bis 1100 cm^{-1} und über 2800 cm^{-1} , die durch die Schwingungen von CH_2 und CH_3 in Ethanol und CH_3 in Methanol hervorgerufen werden und damit die Schwingungen der Ethoxidgruppe in Magnesiumdiethoxycarbonat überlagern.

Das erhaltene Spektrum von Magnesiumdiethoxycarbonat in Ethanol ist in Abbildung 3.8 dargestellt. In Abbildung A.2 im Anhang ist es dem Spektrum des Lösungsmittels und dem des strukturverwandten Diethylcarbonats gegenübergestellt.

Die Absorptionsbande um 1636 cm^{-1} liegt in einem Bereich, in dem die Valenzschwingung der Doppelbindung von Kohlenstoff zu Sauerstoff zu erwarten ist. Weitere Banden, die eine Zuordnung zulassen, sind die Banden bei 1325 cm^{-1} und bei 1107 cm^{-1} . Diese beiden Banden liegen in einem Bereich, in dem zwei Absorptionsbanden der Valenzschwingung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung von Estern zu erwarten sind. Somit kann die Annahme, dass sich Magnesiumdiethylcarbonat gebildet hat, weiter gefestigt werden.

Im IR-Spektrum sind auch Schwingungen bei einer Wellenzahl von 2360 cm^{-1} und

⁸KRS-5: Thalliumbromidiodid, IR-Transparent im Bereich von 17000 bis 500 cm^{-1} , unlöslich in Wasser und Alkoholen.

3 Binäre Metallfluoride

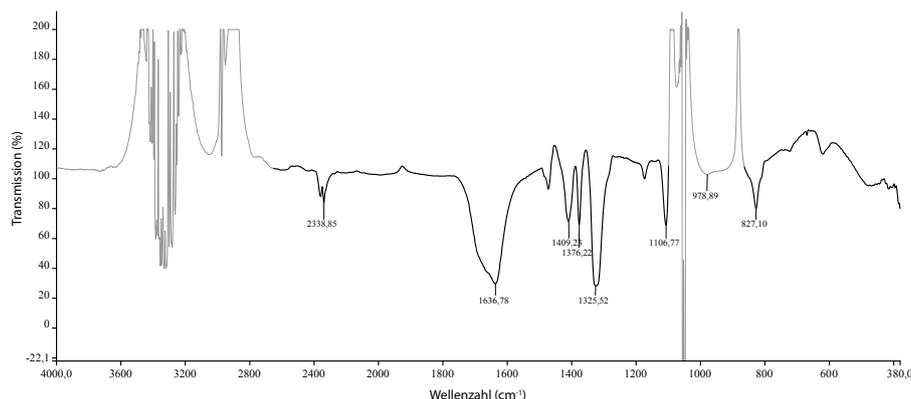


Abbildung 3.8: Infrarotspektrum von Magnesiummethoxycarbonat in Ethanol. Die Schwingungsabsorption des Lösungsmittels ist abgezogen. Der Bereich der Überlagerung mit dem Lösungsmittel ist hellgrau dargestellt.

bei 2339 cm^{-1} zu sehen, die aber eine geringe Intensität besitzen. Diese sind der charakteristischen asymmetrischen Streckschwingung von freiem unsolvatisiertem Kohlenstoffdioxid zuzuordnen, welches in geringen Mengen im Lösungsmittel gelöst vorliegt.

Als eine strukturell ähnliche Verbindung zu Ethoxycarbonat kann Diethylcarbonat betrachtet werden. In seinem IR-Spektrum liegt die Valenzschwingung der zentralen Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung bei 1748 cm^{-1} und somit in der Nähe der vermuteten Kohlenstoff-Sauerstoff-Schwingung in Magnesiumdiethoxycarbonat (siehe Abbildung A.2).

Um diese aufgestellten Vermutungen noch weiter zu bestätigen, erfolgte ein Vergleich mit anderen bisher in der Literatur vorhandenen Methyl- oder Ethylcarbonaten. Beim Auflösen von Lithium in Ethanol und anschließendem Hindurchleiten von Kohlenstoffdioxid bildet sich Lithiummethoxycarbonat als Feststoff.^[73] Die von diesem Produkt aufgenommenen Infrarotspektren weisen Banden bei ca. 1660 cm^{-1} , bei 1330 cm^{-1} und bei 1110 cm^{-1} auf.^[73] Diese passen zu den Banden, die bei dem in dieser Arbeit hergestellten Magnesiumdiethoxycarbonat gefunden werden konnten. Übereinstimmungen lassen sich auch zu Infrarotspektren anderer Ethoxycarbonate feststellen.^[68,71]

Um die vorhergehenden Vermutungen noch weiter zu untermauern, wurden quan-

3 Binäre Metallfluoride

tenmechanische Rechnungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das PBE-Funktional^[74] mit dem 6-31G Basisatz^[75-77] im Programm GAMESS^[78] verwendet. Dafür wurde in einem ersten Schritt die Struktur optimiert, um anschließend von dieser das IR-Schwingungsspektrum zu simulieren.

Da das Magnesiumdiethoxycarbonat bei den Analysen in Lösung vorliegt, muss dies auch in den quantenmechanischen Rechnungen berücksichtigt werden. Die das Molekül umgebenden Lösungsmittelmoleküle haben einen Einfluss auf die Struktur und auf die Schwingungsfrequenzen. Bei der Auswahl der Anzahl an Lösungsmittelmolekülen muss ein guter Kompromiss zwischen einem Mindestmaß an Molekülen, die für eine realistische Beschreibung nötig sind, und einer maximalen Anzahl, die noch mit einem vertretbaren Aufwand berechnet werden können, gefunden werden. Um die für Magnesium typische Koordinationszahl von sechs zu ermöglichen, wurden vier Lösungsmittelmoleküle für die Berechnung verwendet.

Die optimierte Struktur mit der niedrigsten Energie ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Durch die, zusätzlich zu den beiden Ethylcarbonatgruppen vorhandenen, vier Lösungsmittelmoleküle sind alle sechs Koordinationsstellen am Magnesium besetzt. Sowohl die zwei Ethoxycarbonate als auch die vier Ethanolmoleküle sind über ein Sauerstoffatom an das Magnesium gebunden. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Carbonylsauerstoff nicht in die Bindung zu Magnesium involviert ist.

In Abbildung 3.10 sind das gemessene Spektrum von Magnesiumdiethoxycarbonat in Ethanol (a) und das berechnete Infrarotspektrum von Magnesiumdiethoxycarbonat mit vier Molekülen Ethanol (b) (vgl. Abbildung 3.9), dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem experimentellen Spektrum wurden die berechneten diskreten IR-Banden mit einer Gaußfunktion von 50 cm^{-1} Breite gefaltet. Da bekannt ist, dass mit DFT berechnete IR-Banden häufig zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, wurde das theoretische Spektrum um 100 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.^[79]

Im Bereich von 1632 bis 1636 cm^{-1} befinden sich die Banden der Carbonyl-Valenzschwingung. Von 1320 bis 1325 cm^{-1} und von 1102 bis 1107 cm^{-1} liegen die Valenz-

3 Binäre Metallfluoride

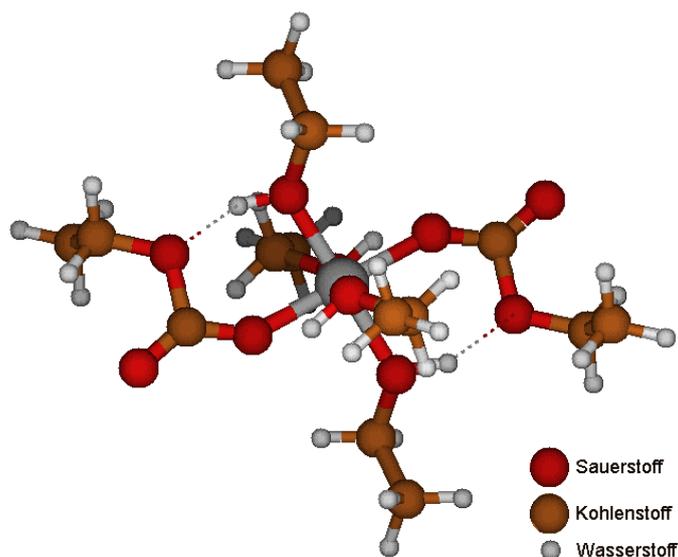


Abbildung 3.9: Mittels DFT optimierte Struktur des bei der Umsetzung von Magnesiummethoxid mit Kohlenstoffdioxid gebildete Magnesiumdiethoxycarbonats, umgeben von vier Molekülen Ethanol.

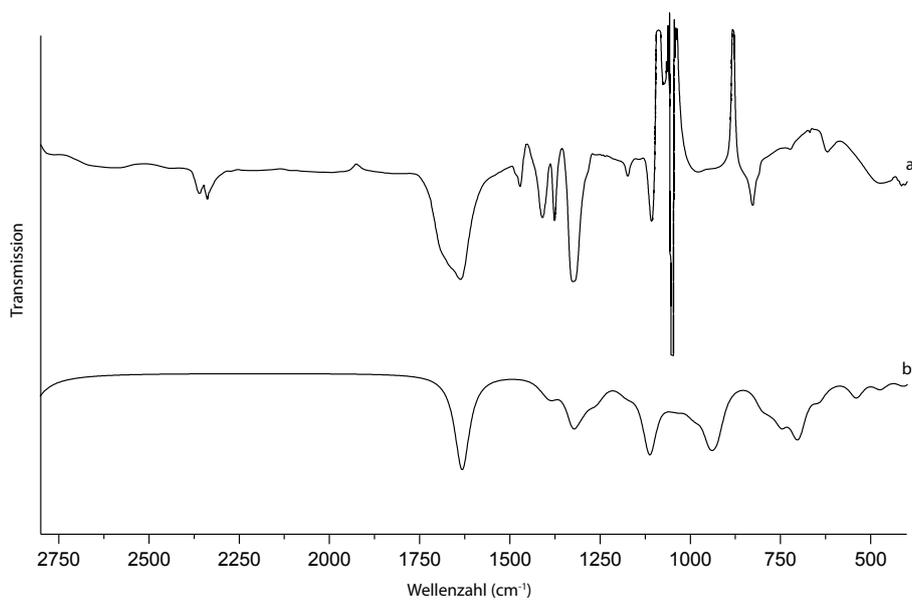


Abbildung 3.10: (a) Gemessenes Infrarotspektrum von Magnesiumdiethoxycarbonat in Ethanol. (b) Berechnetes IR-Spektrum vom Magnesiumdiethoxycarbonat mit vier Ethanolmolekülen wie in Abbildung 3.9 gezeigt.

3 Binäre Metallfluoride

schwingungen der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Esters. Diese stimmen mit den charakteristischen Banden des gemessenen IR-Spektrums sehr gut überein. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass es sich bei dem dargestellten Produkt um Magnesiumdiethoxycarbonat handelt.

In Abbildung 3.11 ist das Infrarotspektrum von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Methanol dargestellt. Zu erkennen ist, dass einige Banden im Gegensatz zur Synthese in Ethanol etwas verschoben oder hinzugekommen sind. Die Valenzschwingung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung liegt in diesem Spektrum bei 1644 cm^{-1} und die Schwingungen des Esters bei 1334 cm^{-1} und bei 1093 cm^{-1} .

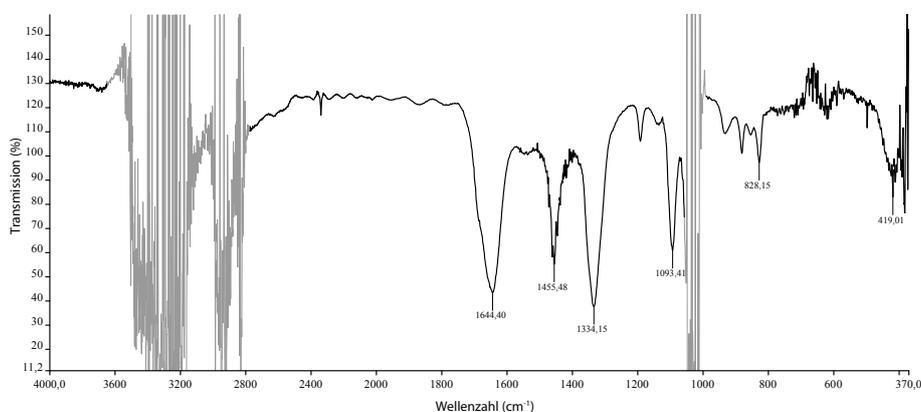


Abbildung 3.11: Infrarotspektrum von Magnesiumdiethoxycarbonat in Methanol. Die Schwingungsabsorption des Lösungsmittels ist abgezogen. Der Bereich der Überlagerung mit den Lösungsmittel ist hellgrau dargestellt.

Es ist zu vermuten, dass in diesem Fall das Kohlenstoffdioxid nicht nur in die Bindung von Magnesium zum Sauerstoffatom des Alkoholates insertiert, sondern es auch teilweise zu einem Austausch des Alkoholates kommt. Dies wurde bereits bei der Auswertung der NMR-Spektren vermutet und konnte mittels IR-Spektroskopie weiter untermauert werden.

Da es von Magnesiumdimethoxycarbonat keine Referenzspektren gibt, wurde es mit anderen Methoxycarbonaten verglichen. Bekannt sind bisher die Monomethoxycarbonate von Natrium.^[69] Bei Natriummonomethoxycarbonat liegt die Bande der asym-

3 Binäre Metallfluoride

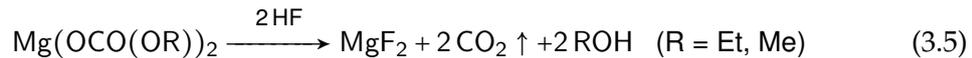
metrischen Carbonat-Valenzschwingung bei 1631 cm^{-1} und die Bande der symmetrischen Carbonat-Valenzschwingung bei 1381 cm^{-1} . Diese Banden sind vergleichbar mit den Banden bei 1637 cm^{-1} und bei 1334 cm^{-1} , die beim hergestellten Magnesiumdimethoxycarbonat gemessen wurden. Die vergleichbaren Schwingungen in anderen Monoalkylcarbonaten der Alkalimetalle liegen im adäquaten Bereich.^[68,69,80]

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass es möglich ist, Magnesiummethoxid, welches in Alkoholen nicht löslich ist, durch Einleiten von Kohlenstoffdioxid in Lösung zu bringen. Es konnten ebenso Erkenntnisse zur Strukturaufklärung der in Lösung gebildeten Moleküle erlangt werden. So bildet sich in Ethanol Magnesiumdiethoxycarbonat, welches mittels NMR und Infrarotspektroskopie aufgeklärt werden konnte. In Methanol wurde ein Austausch der Ethoxidgruppe durch Methoxid festgestellt.

Die in diesem Abschnitt hergestellten und analysierten Lösungen sollen im nächsten Abschnitt auf ihre Eignung als Präkursor für die Sol-Gel-Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid näher untersucht werden.

3.1.3 Umsetzung von mit Kohlenstoffdioxid aktiviertem Magnesiummethoxid mit Fluorwasserstoff

Die im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Lösungen von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid dienen im Weiteren als Präkursor für die Darstellung von Magnesiumfluorid. Dafür wurden diese mit Fluorwasserstoff nach Reaktion 3.5 umgesetzt.



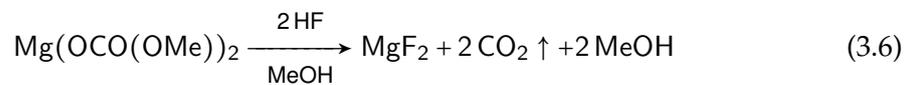
Als Lösungsmittel wurden die vorher besprochenen Lösungsmittel Methanol und Ethanol verwendet. Der Fluorwasserstoff lag entweder gelöst in Methanol, in Ethanol oder als wässrige Lösung vor. Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel und dem verwendeten Fluorwasserstoff konnte gleich nach der Zugabe vom Fluorwasserstoff eine starke Bläschenbildung im Reaktionsgefäß beobachtet werden. Die Ursache für diese Bläschenbildung ist der bei der Fluorolyse frei werdende Carbonsäureethylester, welcher durch seine Instabilität in seine Bestandteile Kohlenstoffdioxid und Ethanol zerfällt. Auch wenn optisch die Bläschenbildung nach wenigen Minuten beendet scheint, ist über einen längeren Zeitraum weiterhin noch eine Druckzunahme im Reaktionsgefäß zu bemerken. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion nicht sofort vollständig abläuft, sondern wie bei der Sol-Gel-Synthese aus Magnesiummethoxid über einen längeren Zeitraum stattfindet. Die gebildeten Sole weisen dabei immer noch die gleiche Färbung auf, die auch schon die Präkursor-Lösungen vor der Zugabe von Fluorwasserstoff besessen haben.

Das Reaktionsverhalten des Eduktes zum Magnesiumfluorid unterscheidet sich bei der Veränderung der verschiedenen Parameter. Dazu zählen die verwendeten Lösungsmittel Methanol und Ethanol, der als wässrige Lösung gelöst in Methanol oder Ethanol verwendete Fluorwasserstoff sowie die eventuell verwendeten Zusätze. Im Folgenden wird genauer auf die unterschiedlichen Auswirkungen der zuvor genannten "Stellschrauben" eingegangen.

Reaktion in Methanol

Die Synthese von Magnesiumfluorid wurde zuerst in Methanol durchgeführt, weil sich dieses Lösungsmittel aufgrund bisheriger Erfahrungen als gut geeignetes Medium für Darstellung von *nano*-Magnesiumfluorid mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese herausgestellt hat.

Als Präkursor wurde das im Kapitel 3.1.2 besprochene Magnesiumdimethoxycarbonat benutzt, das durch die Umsetzung von Magnesiummethoxid mit Kohlenstoffdioxid in Methanol hergestellt wurde. Die dabei gebildete klare Lösung wurde anschließend mit Fluorwasserstoff nach Reaktion 3.6 weiter umgesetzt.



Der verwendete Fluorwasserstoff lag einerseits als wässrige Lösung (72-prozentige Flusssäure) und andererseits in Methanol gelöst vor und wurde für die Zugabe noch weiter mit Methanol verdünnt. Die Verdünnung vor der Reaktion erfolgte, um die bei der eigentlichen Reaktion frei werdende Verdünnungswärme zu verringern. In Abbildung 3.12 sind die verschiedenen Stufen, in der die Reaktion abläuft, gezeigt. In Abbildung 3.12(a) ist die Präkursor-Lösung vor der Reaktion zu sehen. Bereits während der Zugabe des Fluorwasserstoffes kam es zu einer starken Blasenbildung (Abbildung 3.12(b)), die auch noch kurze Zeit nach Beendigung der Zugabe anhielt. Dies ist auf die bei der Reaktion ablaufende Verdrängung des Carbonsäuremethylesters und dessen, durch die große Instabilität bedingten, anschließenden Zerfalls in Methanol und Kohlenstoffdioxid zu erklären. Nach Beendigung der sichtbaren Bläschenbildung bildete sich ein leicht getrübt Sol, wie es in Abbildung 3.12(c) gezeigt ist. Die so dargestellten Sole klärten immer weiter auf, bis sich ein, wie in Abbildung 3.12(d) und 3.12(e) gezeigtes, klares Sol bildete. Die Klarheit weist darauf hin, dass sich bei der Synthese Partikel im Nanometerbereich gebildet haben. Wie in Abbildung 3.12(e) zu sehen ist, bleibt die Färbung, die bereits die Präkursorlösung besaß, erhalten.

Ansätze dieser Reaktion wurden von 20 ml bis zu 5 l durchgeführt. Die Zeit, die ver-

3 Binäre Metallfluoride

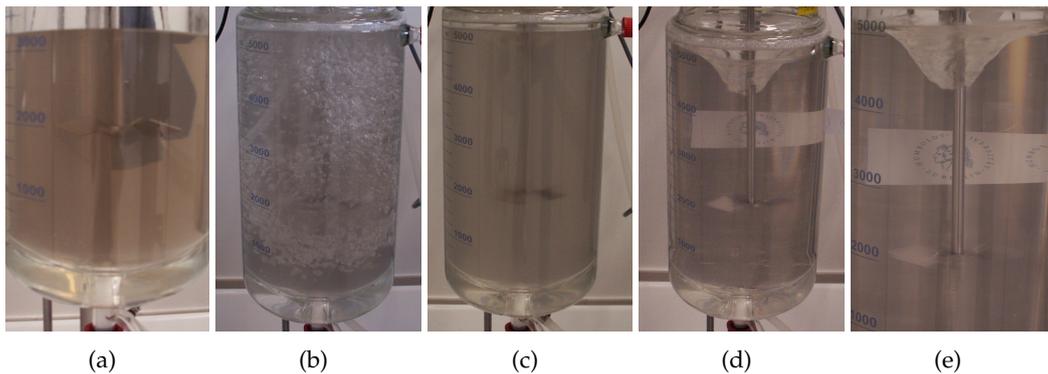


Abbildung 3.12: Reaktionsverlauf von der Präkursorlösung zum klaren Magnesiumfluorid-Sol in Methanol. Ansatzgröße fünf Liter, Konzentration $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. (a) Präkursorlösung aus Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Methanol. (b) Bläschenbildung im Reaktionsgefäß gleich nach der Zugabe von Fluorwasserstoff. (c) Trübes Sol einen Tag nach der Reaktion. (d) Klares Sol drei Tage nach der Reaktion. (e) Detailaufnahme des klaren Soles.

ging, bis sich klare Sole bildeten, lag zwischen wenigen Stunden und mehreren Tagen. Die jeweilige Zeitspanne ist dabei abhängig von der Ansatzgröße und verlängert sich, je größer der Ansatz ist.

In Abbildung 3.13(b) ist das Röntgendiffraktogramm eines Magnesiumfluorid-Xerogels abgebildet, das aus einem $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol hergestellt wurde. Zu sehen sind die relativ breiten Reflexe, die auf eine geringe Kristallitgröße schließen lassen. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gleichung 2.8, S. 21) konnte eine Kristallitgröße von unter 4 nm aus der Verbreiterung der Reflexe abgeschätzt werden. Im unteren Bereich des Diffraktogrammes in Abbildung 3.13(c) sind die Lagen der Reflexe aus einem Referenzdiffraktogramm von kristallinen Magnesiumfluorid in der Rutil-Struktur als Vergleich abgebildet (PDF-Nr.: 72-1150). Die Lage der Reflexe stimmt mit denen des gemessenen Diffraktogrammes überein, somit kann davon ausgegangen werden, dass sich Magnesiumfluorid gebildet hat.

In Abbildung 3.13(a) ist das Röntgendiffraktogramm einer Probe, die bei 700 °C im Ofen getempert wurde, gezeigt. Gut zu erkennen sind die schmalen Reflexe, die auf größere Kristallite hinweisen. Über die Scherrer-Gleichung lässt sich die Kristallitgröße

3 Binäre Metallfluoride

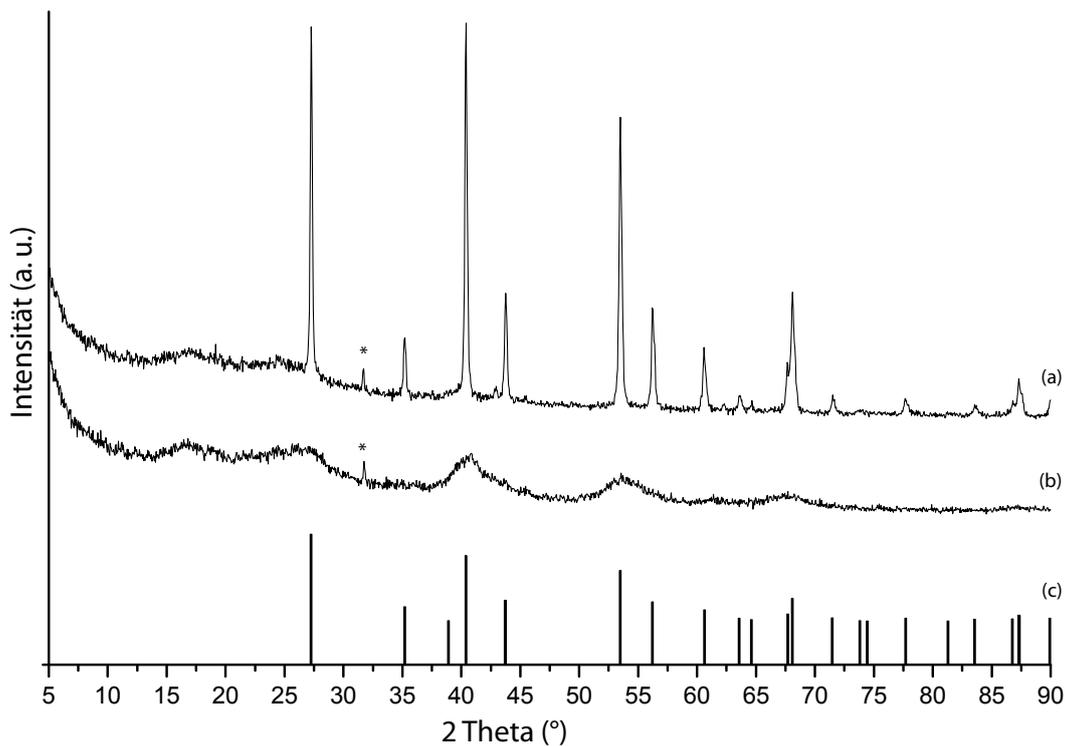


Abbildung 3.13: Röntgendiffraktogramme von Magnesiumfluorid-Xerogelen, hergestellt bei Raumtemperatur in Methanol bei einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. (a) Probe nach dem Tempern bei 700°C . (b) Probe nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei 50°C . (c) Lage der Reflexe aus dem Referenzdiffraktogramm von Magnesiumfluorid (PDF-Nr.: 72-1150). (*Probeteller)

mit knapp 50 nm abschätzen. Durch die Behandlung bei hoher Temperatur ist es somit zum Kristallwachstum gekommen. Reflexe für andere Verbindungen sind nicht festzustellen, es kann somit davon ausgegangen werden, dass sich keine weiteren kristallinen Verbindungen in der Probe befinden und sich ausschließlich Magnesiumfluorid gebildet hat.

Um einen Aufschluss über die Größe der in dem klaren Sol enthaltenen Partikel zu erhalten, wurde dieses mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) vermessen. In Abbildung 3.14 sind die ermittelten Größenverteilungen von drei Messreihen derselben Probe dargestellt. In der oberen Abbildung ist die Größenverteilung gewichtet nach der

3 Binäre Metallfluoride

Intensität, in der unteren Abbildung die Verteilung gewichtet nach dem Volumen der Partikel abgebildet. Gewichtet nach dem Volumen liegt der mittlere hydrodynamische Durchmesser für die im Sol enthaltenen Partikel im Bereich von 4 nm bis 8 nm.

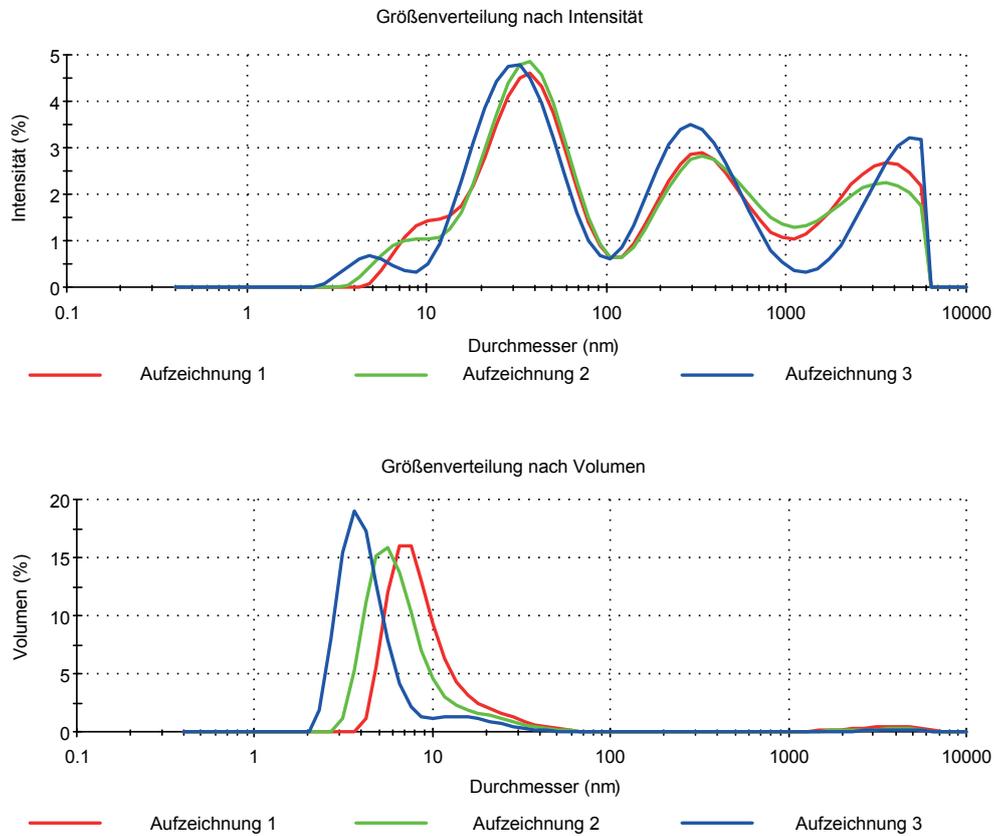


Abbildung 3.14: Größenverteilung ermittelt mittels DLS von Magnesiumfluorid-Partikeln in einem $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ methanolischen Sol. Oben: gewichtet nach Intensität, Unten: gewichtet nach Volumen.

Bei den durchgeführten Synthesen konnte kein Unterschied bei der Verwendung von wässrigem oder methanolischem Fluorwasserstoff festgestellt werden. In beiden Fällen bildeten sich klare niedrigviskose Sole. Die Verwendung von wässrigem Fluorwasserstoff hat den Vorteil, dass nicht extra methanolischer Fluorwasserstoff aufwändig hergestellt werden muss. Die geringen Wassermengen, die durch die Verwendung des wässrigen Fluorwasserstoffes in das System eingeführt werden, haben keine negativen Auswirkungen auf das Agglomerationsverhalten der Partikel.

3 Binäre Metallfluoride

Wie bereits erwähnt, weisen die Sole eine Verfärbung auf, die aus dem verwendeten Edukt herrührt. Um diese zu unterdrücken, wurde als Zusatz Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ausgewählt. Dabei wurde auf die bleichende und oxidierende Wirkung, die Wasserstoffperoxid besitzt, gesetzt. Bei der Umsetzung mit wässrigem Fluorwasserstoff erfolgte die Zugabe von 0,3 bis 0,5 Äquivalenten kurz nach der Fluorierung. Es bildeten sich, ebenso wie bei der Synthese ohne Wasserstoffperoxid, klare Sole. In Abbildung 3.15 sind zwei Sole gegenübergestellt, denen einerseits kein Wasserstoffperoxid 3.15(a) und andererseits Wasserstoffperoxid 3.15(b) zugegeben wurde. Deutlich erkennbar ist die weniger intensive Färbung des Soles, welches Wasserstoffperoxid enthält. Somit konnte eine Verringerung der Färbung des fertigen Soles erreicht werden.

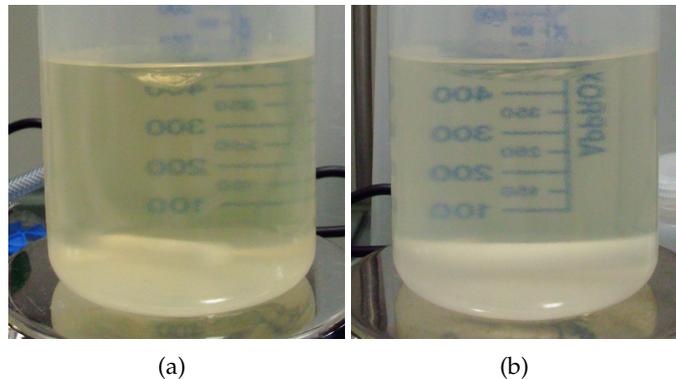


Abbildung 3.15: Unterschiedlich gefärbte Magnesiumfluorid-Sole in Methanol. (a) Ohne Wasserstoffperoxid. (b) Mit Wasserstoffperoxid.

Von dem hergestellten Sol wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur entfernt. Ein Teil des erhaltenen Pulvers wurde bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen getempert. Beide Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. In Abbildung 3.16 sind die beiden Diffraktogramme und die Lage der Reflexe von Referenzdiffraktogrammen von Magnesiumoxid (PDF-Nr.: 77-2179) und Magnesiumfluorid (PDF-Nr.: 72-1150) dargestellt. Bei der bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ unter vermindertem Druck getrockneten Probe (Abbildung 3.16(b)) sind breite Reflexe, wie sie für Nanopartikel erwartet werden, zu erkennen. Diese befinden sich in Übereinstimmung mit den Reflexen der Referenz für Magnesiumfluorid. Bei der Probe, die bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ getempert (Abbildung

3 Binäre Metallfluoride

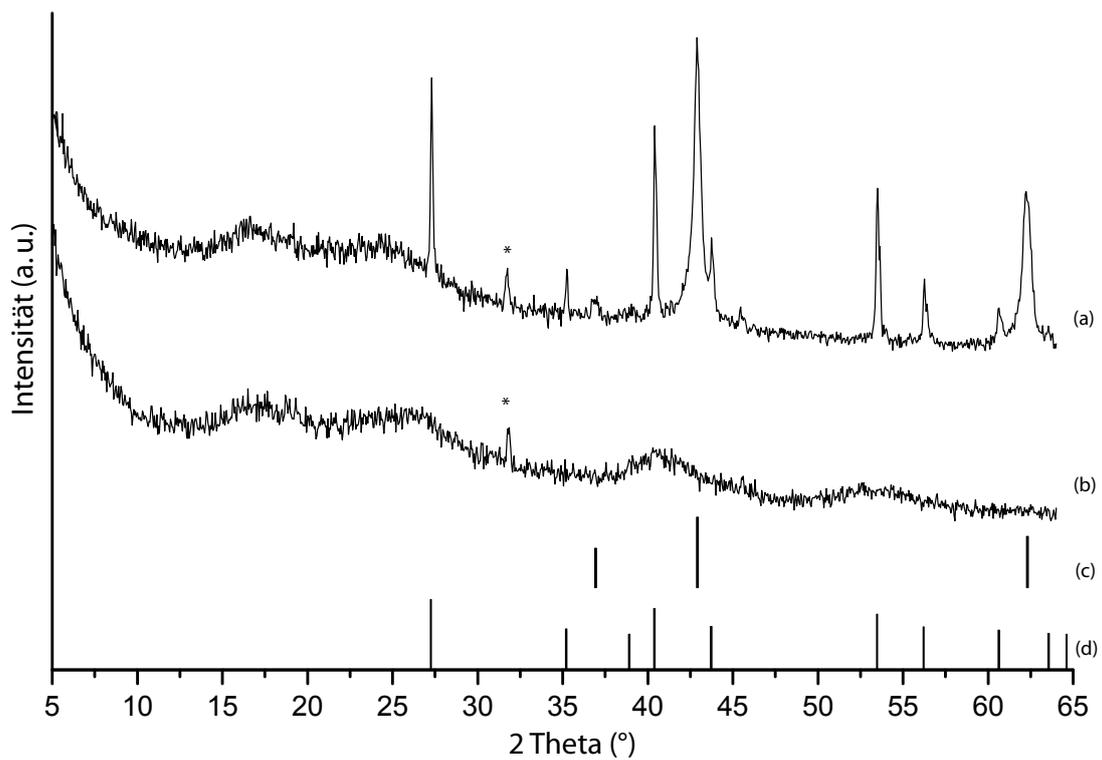


Abbildung 3.16: Röntgendiffraktogramm von mit Fluorwasserstoff umgesetztem Magnesiumdimethoxycarbonat unter Zugabe von Wasserstoffperoxid. (a) Nach dem Tempern auf 700 °C. (b) Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei 50 °C. Lage der Referenz für (c) Magnesiumoxid (PDF-Nr.: 77-2179) und (d) Magnesiumfluorid (PDF-Nr.: 72-1150). (*Probenteller)

3 Binäre Metallfluoride

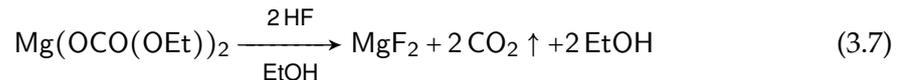
3.16(a)) wurde, finden sich neben den scharfen Reflexen für Magnesiumfluorid hingegen auch Reflexe für Magnesiumoxid. Nach dem Verhältnis der Intensität lässt sich auf einen relativ hohen Anteil an Oxid schließen. Es ist zu vermuten, dass vorhandenes Wasserstoffperoxid seinen reaktiven Sauerstoff zur Verfügung stellt und damit das Fluorid zugunsten eines Oxides verdrängt.

Damit konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid die Verfärbung des fertigen Sols einerseits etwas zurückgedrängt werden kann, es aber andererseits nicht zu einer vollständigen Umsetzung zu Magnesiumfluorid, sondern auch anteilig zur Bildung von Magnesiumoxid kommt.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid aus dem aktivierten Präkursor, welcher durch die Umsetzung von technischen Magnesiumethoxid und Kohlenstoffdioxid in Methanol hergestellt wurde, gelingt. Es konnten klare Sole, die Partikel mit einer Größe von unter 10 nm enthielten, dargestellt werden. Diese Sekundärpartikel enthalten Kristallite mit einer Größe von 4 nm. Diese Synthesemethode wurde auch auf Ansatzgrößen von bis zu fünf Litern angewendet. Im Weiteren sollte die Synthese in Hinblick auf eine großtechnische Verwendung optimiert werden. Dabei galt es, einen Weg zu finden, Methanol als Lösungsmittel weitestgehend zu vermeiden.

Reaktion in Ethanol

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebene Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid hat den Nachteil, dass sie mit Methanol, welches als giftig eingestuft wird, als Lösungsmittel durchgeführt wird. Deswegen wurde im weiteren Verlauf versucht, die Synthese auf Ethanol als Lösungsmittel zu übertragen und die Verwendung von Methanol zu reduzieren.



Wurde zu den klaren Eduktlösungen Fluorwasserstoff zugegeben, setzte sofort Bläschenbildung ein, die Reaktionsmischung trübte sich immer weiter ein und es bildeten sich trübe Sole, die sich ohne Rühren nach kurzer Zeit absetzten. Auch im weiteren Verlauf kam es nicht zu einem Aufklaren der gebildeten Sole. In Abbildung 3.17 ist ein solches trübes Sol gezeigt. Die Trübung bedeutet, dass sich in den gebildeten Solen bzw. Suspensionen größere Partikel bzw. Agglomerate und nicht die gewünschten Nanopartikel gebildet haben. Es zeigte sich somit, dass die Synthese bei einem einfachen Wechseln des Lösungsmittels nicht im gewünschten Maße funktionierte.

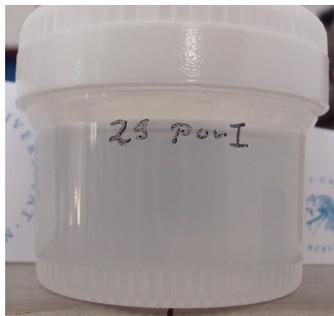


Abbildung 3.17: Trübes Magnesiumfluorid-Sol aus Magnesiumdiethoxycarbonat in Ethanol.

Deswegen wurde im Weiteren versucht, verschiedene Zusätze, die die Bildung von Nanopartikeln unterstützen, bei der Synthese zuzugeben. Diese Reagenzien sollten einerseits das Edukt noch weiter aktivieren und andererseits die gebildeten Nanopartikel im Lösungsmittel stabilisieren.

3 Binäre Metallfluoride

Als erste Zusätze, die in das System eingebracht werden sollen, wurden höhersiedende Lösungsmittel ausgewählt. Dabei sollten die Auswirkungen, die diese Substanzen auf die fluorolytische Sol-Gel-Synthese haben, untersucht werden. Diese Art von Lösungsmitteln wird teilweise bereits bei der Solvothermalsynthese von *nano*-Metallfluoriden erfolgreich eingesetzt.^[23] Bei den Reaktionen werden den höhersiedenden Lösungsmitteln stabilisierende Eigenschaften zugeschrieben. Dabei sollen sie bei den Reaktionen zugesetzt werden, aber nicht die Rolle des Lösungsmittels vollständig übernehmen. Die meisten höher siedenden Lösungsmittel verfügen selbst über eine sehr hohe Viskosität. Würden Sie als alleiniges Lösungsmittel verwendet werden, so würde sich dadurch auch die Viskosität der fertigen Sole erhöhen, weshalb sich die Sole nicht mehr so gut zum Beschichten eignen würden.

Als Beispiel für ein höher siedendes Lösungsmittel wurde der Einfluss von 1,2-Propandiol als Zusatz auf die Reaktion untersucht. Die sehr hohe Viskosität, die 1,2-Propandiol selbst mitbringt⁹, hat Auswirkungen auf die Viskosität des sich bildenden Sols. Deswegen wurde angestrebt, nur eine geringe Menge von diesem Lösungsmittel bei der Reaktion zuzugeben.

Die Zugabe von 1,2-Propandiol geschah direkt nach der Fluorierung. Damit sollte sichergestellt werden, dass es einerseits keinen Einfluss auf den Präkursor ausübt, andererseits aber noch Einfluss auf die Ausbildung und Stabilisierung der sich gerade bildenden Partikel nehmen kann.

Nach der Fluorierung der Präkursorlösung setzte, wie bereits bei Methanol als Lösungsmittel beschrieben, die Bläschenbildung ein. Während diese noch ablief, erfolgte die Zugabe von 1,2-Propandiol. Zu dem sich bildenden Sol wurden verschiedene Mengen an 1,2-Propandiol hinzugegeben. Die zugegebene Menge reichte dabei von einem bis hin zu zehn Äquivalenten, bezogen auf Magnesium. Die Sole klärten teilweise etwas auf, wobei sie trotzdem immer eine gewisse Trübung aufwiesen. Die Trübung wurde mit zunehmender Menge an 1,2-Propandiol immer geringer. In Abbildung 3.18(a) ist ein trübes Sol mit zwei Äquivalenten 1,2-Propandiol, in Abbildung 3.18(b) ein etwas

⁹45 mPa s bei 20 °C

3 Binäre Metallfluoride

klareres Sol mit zehn Äquivalenten 1,2-Propandiol gezeigt. Als weitere Möglichkeit wurde gleichzeitig noch fünf Mol-% Trifluoressigsäure zu dem Sol gegeben. Dabei war zu beobachten, dass sich bei einer Menge von zehn Äquivalenten 1,2-Propandiol klare Sole bildeten. Dieses Sol ist in Abbildung 3.18(c) gezeigt. Durch die hohe Viskosität des zugegebenen höher siedenden Lösungsmittels war die Viskosität der gebildeten Sole sehr hoch. Es stellte sich dabei heraus, dass sich diese Sole dadurch nicht zum Beschichten von Glas mittels *Dip-Coating* eigneten.

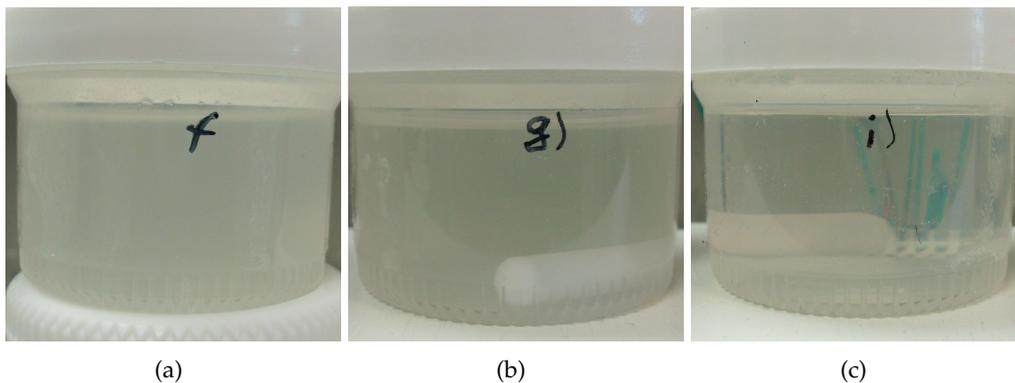


Abbildung 3.18: Magnesiumfluorid-Sole in Ethanol mit verschiedenen Mengen 1,2-Propandiol als Zusatz. (a) Zwei Äquivalente 1,2-Propandiol. (b) Zehn Äquivalente 1,2-Propandiol. (c) Zehn Äquivalente 1,2-Propandiol und zusätzlich fünf Mol-% Trifluoressigsäure.

Des Weiteren wurden die Auswirkungen bei der Verwendung von Benzylalkohol untersucht. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, weil es mit 6,5 mPa s eine deutlich geringere Viskosität als 1,2-Propandiol besitzt und somit weniger Auswirkungen auf die Viskosität des sich bildenden Sols haben sollte. Auch lässt sich Benzylalkohol gut in Ethanol lösen und bildet dadurch eine homogene Mischung. Wie bei der Synthese mit 1,2-Propandiol wurde zuerst Magnesiumdiethoxycarbonat in Ethanol mit Fluorwasserstoff umgesetzt. Erst danach erfolgte die Zugabe von Benzylalkohol.

Es wurden zwischen zwei und zehn Äquivalenten Benzylalkohol zu dem sich bildenden Sol hinzugegeben. Die dabei entstandenen Sole wiesen eine leichte Trübung auf. Zum Teil änderte sich die Trübung der gebildeten Sole über einen Zeitraum von wenigen Tagen noch und sie wurden klarer. Im oberen Teil von Abbildung 3.19 ist diese

3 Binäre Metallfluoride

Versuchsreihe eine Woche nach der Fluorierung gezeigt. Die Menge an zugegebenem Benzylalkohol nimmt dabei von links nach rechts zu. Wie zu sehen ist, bilden sich bei einer Zugabe von acht oder mehr Äquivalenten Benzylalkohol klare Sole. Bedingt durch die Verwendung dieser recht großen Menge an Benzylalkohol weisen die gebildeten Sole eine hohe Viskosität auf.

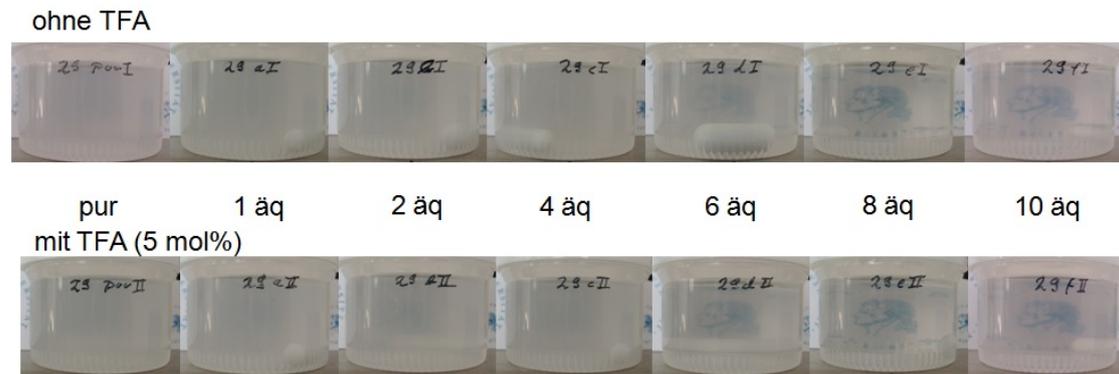


Abbildung 3.19: Magnesiumfluorid-Sole aus Magnesiumdiethoxycarbonat in Ethanol. Oben: mit unterschiedlichen Mengen Benzylalkohol als Zusatz. Unten: mit Trifluoressigsäure und unterschiedlichen Mengen Benzylalkohol als Zusatz.

Um die Menge an eingesetztem Benzylalkohol und damit auch die Viskosität zu verringern, wurde versucht, als weiteren Zusatz fünf Mol-% Trifluoressigsäure, wie es auch bei 1,2-Propandiol gezeigt wurde, zu verwenden. Diese wurde zusammen mit dem Benzylalkohol nach der Fluorierung zugegeben. Im unteren Teil von Abbildung 3.19 sind die so hergestellten Sole abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sich bei dieser Synthese klare Sole ab einer Menge von sechs Äquivalenten Benzylalkohol bilden. Die Zugabe von Trifluoressigsäure hat den positiven Effekt, dass eine geringere Menge an Benzylalkohol für die Darstellung eines klaren Sols ausreicht. Dadurch ist es ebenfalls möglich, die Viskosität der Sole etwas zu verringern.

Wie gezeigt werden konnte, ist es möglich, klare Sole, die *nano*-Magnesiumfluorid enthalten, mit Hilfe von höhersiedenden Lösungsmitteln wie Benzylalkohol und 1,2-Propandiol als Stabilisierungsreagenz herzustellen. Durch die zusätzliche Zugabe von Trifluoressigsäure wird dies bei der Verwendung von 1,2-Propandiol ermöglicht und

3 Binäre Metallfluoride

im Falle von Benzylalkohol lässt sich dessen zugegebene Menge reduzieren.

Da die Darstellung von nanoskopischem Magnesiumfluorid aus mit Kohlenstoffdioxid aktiviertem Magnesiummethoxid in Methanol als Lösungsmittel gelingt, soll im Folgenden versucht werden, die positiven Eigenschaften, die Methanol auf die Bildung der Nanopartikel hat, auf die Reaktion in Ethanol zu übertragen. Es wurde angenommen, dass eventuell bereits geringe Mengen an Methanol für die Ausbildung von Nanopartikeln und die anschließende Stabilisierung dieser ausreichen.

Die Zugabe von Methanol erfolgte einerseits vor der Fluorierung und andererseits direkt bei der Fluorierung mittels methanolischem Fluorwasserstoff. Die Zugabe von Methanol bereits vor der Fluorierung ermöglichte es, dass das Methanol mit dem Magnesiumdiethoxycarbonat reagiert. Dabei wird ein Teil der Ethoxidgruppen gegen Methoxid ausgetauscht und somit bildet sich ein eventuell aktiverer Präkursor. Wird das Methanol hingegen direkt mit dem Fluorwasserstoff zugegeben, ist ein direkter stabilisierender Einfluss von Methanol auf die sich bildenden Nanopartikel möglich. Des Weiteren ist dabei der Einfluss des Lösungsmittels auf den Fluorwasserstoff ein anderer, als wenn dieser in Ethanol vorliegt.

Um auf der einen Seite die Konzentration von Methanol gering zu halten, auf der anderen Seite aber genügend Methanol zur Unterstützung der Reaktion anzubieten, wurde eine Zugabe von ein bis drei Äquivalenten Methanol zur Lösung des Eduktes gewählt. Bei Konzentrationen von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ entspricht das einem Bereich von 0,8 Vol-% bis 2,4 Vol-% Methanol. Dabei werden die Grenzwerte unterschritten, ab denen besondere Sicherheitsvorschriften für die Verarbeitung gelten.

Direkt bei der Zugabe von Fluorwasserstoff kommt es zu einer starken Bläschenbildung und die Lösung trübt ein. Nach Beendigung der Bläschenbildung bleibt das gebildete Sol bzw. die Suspension, unabhängig von dem gewählten Zeitpunkt der Methanolzugabe, trüb und verändert sich nicht weiter. Ohne Rühren der Suspension kommt es zum Absetzen der gebildeten Magnesiumfluoridpartikel, was für eine sehr große Partikelgröße spricht.

Weil sich durch die Zugabe von Methanol zur Reaktion nicht der gewünschte Er-

3 Binäre Metallfluoride

folg, also die Synthese klarer Magnesiumfluorid-Sole, einstellte, wurde im Weiteren versucht, zusätzlich Trifluoressigsäure zur Reaktion hinzuzugeben. Trifluoressigsäure wurde verwendet, da diese bei den vorhergehenden Synthesen mit den höhersiedenden Lösungsmitteln einen nachweislichen Effekt auf das Aufklarungsverhalten der Sole hatte.

Bei der Verwendung von methanolischem Fluorwasserstoff und der Zugabe von 0,2 Äquivalenten Trifluoressigsäure kurz nach der Fluorierung bildete sich unter starker Bläschenbildung zuerst ein trübes Sol. Dieses klarte innerhalb von zwei Tagen vollkommen auf. Der bei diesen Synthesen verwendete methanolische Fluorwasserstoff hatte eine Konzentration von $13,3 \text{ mol l}^{-1}$ und enthielt dabei $19,3 \text{ mol l}^{-1}$ Methanol. Bei der beschriebenen Synthese betrug die Konzentration an Magnesiumfluorid $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Daraus lässt sich eine Menge an Methanol im fertigen Sol von 2,3 Vol-% bzw. 2,9 Äquivalenten bezogen auf Magnesium bestimmen.

In Abbildung 3.20 sind die mittels Dynamischer Lichtstreuung ermittelten Größenverteilungen von zwei Messreihen, die an diesem Sol durchgeführt wurden, dargestellt. In der oberen Abbildung ist die Größenverteilung gewichtet nach der Intensität und in der unteren Abbildung ist die Verteilung gewichtet nach dem Volumen der Partikel abgebildet. Nach diesem liegt der mittlere hydrodynamische Durchmesser für die im Sol enthaltenen Partikel im Bereich von 5 nm.

Um die Menge an Methanol, die zugegeben wird, regulieren zu können, wurde im Weiteren die Fluorierung mittels ethanolischem Fluorwasserstoff durchgeführt, das Methanol vor der Fluorierung und die Trifluoressigsäure direkt danach zugegeben.

Die Bildung von klaren Solen erfolgte bei einer Zugabe von einem Äquivalent Methanol und einem Äquivalent Trifluoressigsäure. Dies entspricht der fünffachen Menge Trifluoressigsäure bei Verringerung der Menge an Methanol auf ein Drittel. So ist eine Verringerung der zugegebenen Menge an Methanol nur möglich, wenn dem System sehr viel mehr Trifluoressigsäure zugegeben wird.

Eine Erhöhung der Menge an Methanol bei gleichzeitiger Verringerung der Menge an Trifluoressigsäure brachte nicht das gewünschte Ergebnis und es war auch mehrere

3 Binäre Metallfluoride

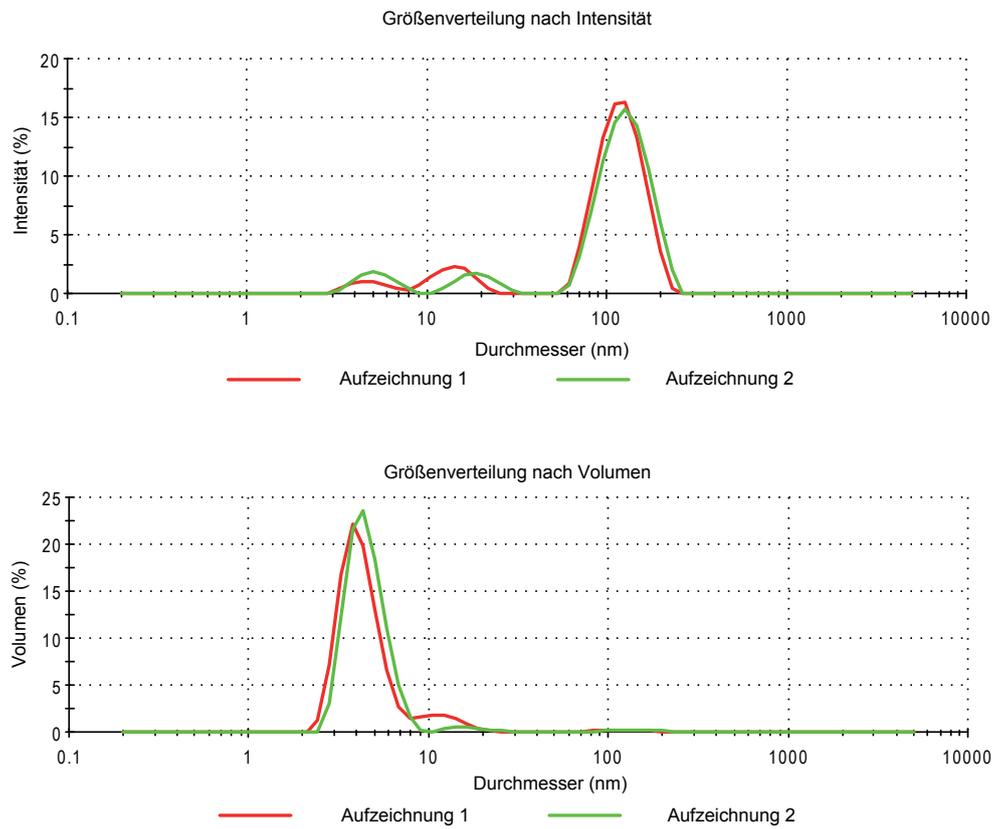


Abbildung 3.20: Größenverteilung ermittelt mittels DLS von Magnesiumfluorid-Partikeln aus Magnesiumdiethoxycarbonat in einem $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol in Ethanol. Oben: gewichtet nach Intensität, Unten: gewichtet nach Volumen.

3 Binäre Metallfluoride

Tage nach der Fluorierung kein Aufklaren des Sols zu beobachten. Bei der Verwendung von 0,2 Äquivalenten Trifluoressigsäure, der gleichen Menge wie bei der Reaktion mit methanolischem Fluorwasserstoff, erfolgt auch bei Verwendung von zehn Äquivalenten Methanol kein Aufklaren der gebildeten Sole.

Aus diesen Versuchen lässt sich schließen, dass nicht nur die Menge an Methanol allein entscheidend für das Aufklaren der Sole ist, sondern auch, in welchem Lösungsmittel der Fluorwasserstoff vorliegt. So ist die Menge an Zusätzen bei der direkten Verwendung von methanolischem Fluorwasserstoff am geringsten und damit der Verwendung von ethanolischem Fluorwasserstoff unter gleichzeitiger Zugabe vom Methanol vorzuziehen. Eine mögliche Erklärung für die Vorteile der Verwendung von methanolischem Fluorwasserstoff ist, dass Methanol in höheren Konzentrationen direkt beim Fluorwasserstoff und damit am Reaktionsort anwesend ist. Dadurch ist eine geringere Gesamtkonzentration an Methanol möglich.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, *nano*-Magnesiumfluorid mit Hilfe der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese aus Magnesiummethoxid in Ethanol, welches vor der Fluorierung mit Kohlenstoffdioxid umgesetzt wurde, herzustellen. Dies ist aber nur möglich, wenn noch weitere Zusätze zum System hinzugefügt werden.

So konnte gezeigt werden, dass bei der Zugabe von geringen Mengen Methanol in Verbindung mit Trifluoressigsäure klare Sole erhalten werden. Auch war es möglich, klare Sole herzustellen, wenn Benzylalkohol als Stabilisierungsreagenz zugegeben wurde. Mit Unterstützung von Trifluoressigsäure war eine Verringerung der Menge an Benzylalkohol möglich. Klare Sole konnten ebenfalls hergestellt werden, wenn nach der Fluorierung 1,2-Propandiol zum Sol hinzugegeben wurde.

3.1.4 Umsetzung von mit Magnesiumchlorid aktiviertem Magnesiummethoxid

Wie im vorherigen Abschnitt festgestellt werden konnte, gelingt die Synthese von klaren Magnesiumfluorid-Solen und damit von *nano*-Magnesiumfluorid nur, wenn der Präkursor in Lösung vorliegt. Deswegen wurde nach einer weiteren Möglichkeit gesucht, das unlösliche Magnesiummethoxid *in situ* in Lösung zu bringen. Die Verwendung von löslichem Magnesiumchlorid als alleinigem Präkursor wurde bereits in anderen Arbeiten untersucht.^[47] Dabei konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Weil Chloride und der sich daraus bildende Chlorwasserstoff korrosive Wirkung besitzen, ist dieser Syntheseweg für großtechnische Anwendungen ungünstig. Um die sich bildende Menge Chlorwasserstoff zu reduzieren, wurde daher untersucht, ob schon wenig Chlorid ausreichen könnte, um Magnesiummethoxid zu aktivieren.

Die Grundannahme dabei ist, dass der *in situ* gebildete Chlorwasserstoff mögliche Oxobrücken im technischen Edukt aufbrechen und das unlösliche Magnesiummethoxid zu löslichem Magnesiumchlorid überführen könnte. Wie in Abbildung 3.21 dargestellt wird weiter angenommen, dass der bei der Fluorierung von Magnesiumchlorid frei werdende Chlorwasserstoff erneut mit dem Magnesiummethoxid reagiert und somit in einem Autokatalysezyklus immer wieder neues lösliches Magnesiumchlorid für die Fluorolyse generiert wird. Eine weitere Annahme ist, dass die Reaktion von Magnesiummethoxid mit Chlorwasserstoff und die anschließende Fluorierung schneller abläuft als die direkte Fluorierung von Magnesiummethoxid.

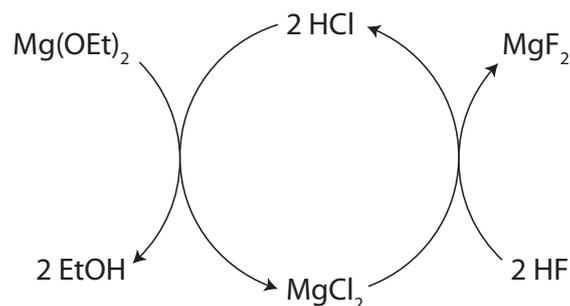
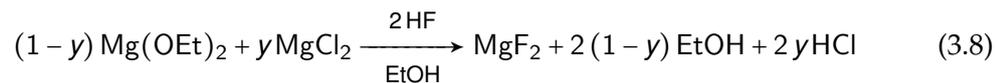


Abbildung 3.21: Zyklus der Autokatalyse von Magnesiumchlorid und Magnesiummethoxid bei der Umsetzung mit Fluorwasserstoff.

3 Binäre Metallfluoride

In Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass die Reaktion von Magnesiummethoxid mit Chlorwasserstoff relativ langsam von statten geht. Deswegen ist anzunehmen, dass eine gewisse Menge Chlorid benötigt wird, um immer genügend Magnesiummethoxid in Lösung zu bekommen. Um die optimale Menge an Magnesiumchlorid für die Synthese zu bestimmen, wurde die Menge an Magnesiumchlorid in einem Bereich von 2 bis 25 Mol-% variiert (Reaktion 3.8; $y = 0,02-0,25$).



Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben war ein Ziel, so weit wie möglich auf Methanol als Lösungsmittel zu verzichten. Deswegen wurde Reaktion 3.8 mit Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt. Als Fluorierungsreagenz wurde wie zuvor methanolischer und ethanolischer Fluorwasserstoff verwendet.

Für die Reaktion wurde einerseits wasserfreies Magnesiumchlorid und andererseits dessen Hexahydrat verwendet. Ebenfalls wurde Chlorwasserstoff in Form von Salzsäure zum Magnesiummethoxid gegeben, um in einem Initialisierungsschritt *in situ* Magnesiumchlorid zu bilden.

Zuerst wurden die Reaktionen in Ethanol mit methanolischem Fluorwasserstoff durchgeführt. Methanolischer Fluorwasserstoff wurde verwendet, weil sich in den Synthesen aus mit Kohlenstoffdioxid aktiviertem Magnesiummethoxid gezeigt hatte, dass der Fluorwasserstoff in diesem Lösungsmittel besser geeignet für die Synthese von Nanopartikeln ist (siehe Abschnitt 3.1.3). Bei einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Magnesiumfluorid im Sol liegt die Konzentration von Methanol mit etwas über 2 Vol-% in einem niedrigen Bereich.

Bei den Synthesen wurde der Anteil an wasserfreiem Magnesiumchlorid, der zu Magnesiummethoxid hinzugegeben wurde, in einem Bereich von 2 bis 20 Mol-% variiert. Werden Magnesiumchlorid und Magnesiummethoxid in Ethanol vorgelegt, löst sich Magnesiumchlorid innerhalb kurzer Zeit auf, das Magnesiummethoxid verbleibt als Feststoff im Lösungsmittel. Wird zu dieser Eduktsuspension Fluorwasserstoff hinzugegeben, ist feststellbar, dass sich das als Feststoff vorliegende Magnesiummethoxid immer

3 Binäre Metallfluoride

weiter auflöst. Der weitere Reaktionsverlauf ist von der Menge an zugesetztem Magnesiumchlorid abhängig.

Bei einer Zugabe von 2 Mol-% Magnesiumchlorid bildet sich ein anfänglich trübes Sol, welches innerhalb von sieben Tagen klar wird. Je größer die Menge an zugesetztem Magnesiumchlorid ist, umso schneller verläuft das Aufklaren. Bei 5 Mol-% vergehen zwei Tage, bis das Sol klar ist, und bei einer Menge von 20 Mol-% klart das Sol sofort, nachdem das Auflösen von Magnesiummethoxid abgeschlossen ist, vollständig auf. In Abbildung 3.22 sind zwei von diesen klaren Magnesiumfluorid-Solen abgebildet. Bei dem Sol in Abbildung 3.22(a) wurden 5 Mol-% und bei dem Sol in Abbildung 3.22(b) 20 Mol-% Magnesiumchlorid zugegeben.

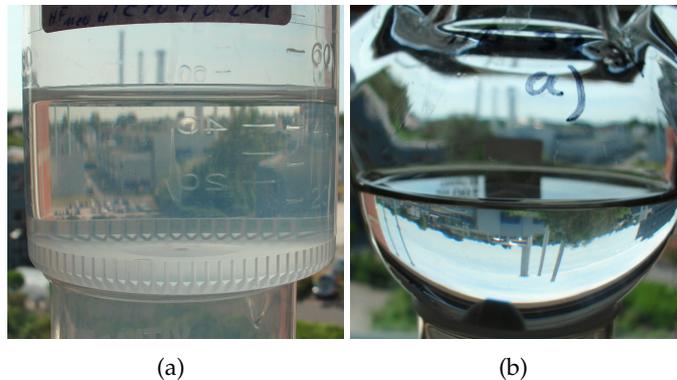


Abbildung 3.22: Klare Magnesiumfluorid-Sole in Ethanol aus Magnesiummethoxid, unterschiedlichen Mengen von Magnesiumchlorid und methanolischem Fluorwasserstoff nach Reaktion 3.8. a) 5 Mol-% Magnesiumchlorid und b) 20 Mol-% Magnesiumchlorid.

Die Sole in Abbildung 3.22 verfügen nicht mehr über die typische Verfärbung, die Magnesiumfluorid-Sole aus technischem Magnesiummethoxid aufweisen. Somit hilft Magnesiumchlorid auch dabei, die Verfärbung im Sol zu unterdrücken.

Damit konnte gezeigt werden, dass sich bei der Fluorierung von Magnesiummethoxid und Magnesiumchlorid in Ethanol unter der Verwendung von methanolischem Fluorwasserstoff in allen Fällen klare Sole und damit nanoskopisches Magnesiumfluorid bilden. Die Menge an zugesetztem Magnesiumchlorid ist entscheidend für die Zeit, die das Sol bis zum Aufklaren benötigt.

3 Binäre Metallfluoride

Um auch die geringen Mengen Methanol, die durch die Verwendung von methanolischem Fluorwasserstoff in das System eingetragen werden, zu vermeiden, wurde für die weiteren Versuche ethanolischer Fluorwasserstoff verwendet.

Die Versuche in Ethanol wurden analog zur Synthese in Methanol durchgeführt. Dazu wurden Magnesiummethoxid und wasserfreies Magnesiumchlorid zusammen in Ethanol suspendiert. Der Anteil von Magnesiumchlorid wurde dabei in einem Bereich von 2 bis 20 Mol-% variiert.

Wie bei der Synthese mit methanolischem Fluorwasserstoff war das Auflösen von Magnesiummethoxid nach der Fluorierung feststellbar. Im Unterschied zu den vorher durchgeführten Synthesen klärten die sich dabei bildenden trüben Sole nicht in allen Fällen auf. Bei der Verwendung von ethanolischem Fluorwasserstoff bildeten sich bis 7 Mol-% Magnesiumchlorid trübe Sole, wobei die Trübung mit steigendem Gehalt an Magnesiumchlorid immer geringer wurde. Bei einem Anteil von 10 Mol-% Magnesiumchlorid in der Eduktsuspension bildeten sich innerhalb von drei Tagen klare Sole. In Tabelle 3.1 ist das Verhalten der Sole gezeigt.

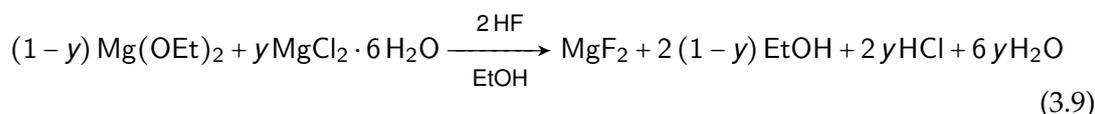
Tabelle 3.1: Abhängigkeit der Klarheit von Magnesiumfluorid-Solen von der Menge an zugesetztem wasserfreiem Magnesiumchlorid bei der Synthese in Ethanol unter Verwendung von ethanolischem Fluorwasserstoff. Die Angaben beziehen sich auf drei Tage nach der Fluoridzugabe und änderten sich auch nicht mehr.

	2 Mol-%	5 Mol-%	7 Mol-%	10 Mol-%	25 Mol-%
MgCl ₂	Trüb	Trüb	leichte Trübung	Klar	Klar

Das in den bisherigen Synthesen verwendete wasserfreie Magnesiumchlorid hat den Nachteil, dass es hygroskopisch ist. Dies verkompliziert die Handhabung, da die Synthese unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden muss. Aus diesem Grund wurde versucht, die Reaktion auch mit bereits hydratisiertem Magnesiumchlorid durchzuführen. Ein Präkursor, der in großen Mengen erhältlich ist, ist Magnesiumchlorid-Hexahydrat. Ein weiterer Vorteil dieses Präkursors im Vergleich zum wasserfreien Chlorid ist sein günstiger Preis. Deswegen wurden die weiteren Reaktionen mit Magne-

3 Binäre Metallfluoride

siumchlorid-Hexahydrat durchgeführt (Reaktion 3.9).



Wie bei der Verwendung von wasserfreiem Magnesiumchlorid wurden auch hier die Edukte (Magnesiummethoxid und Magnesiumchlorid-Hexahydrat) in Ethanol vorgelegt und anschließend mit ethanolischem Fluorwasserstoff nach Reaktion 3.9 umgesetzt. Der zugesetzte Anteil an Magnesiumchlorid-Hexahydrat wurde im Bereich zwischen 2 und 25 Mol-% variiert. In Tabelle 3.2 sind die einzelnen Reaktionsansätze gegenübergestellt. Wie beim wasserfreien Magnesiumchlorid ist das Aufklarungsverhalten der Sole von der eingesetzten Menge an Magnesiumchlorid-Hexahydrat abhängig. So sind klare Sole ab einer Menge von 7 Mol-% innerhalb von drei Tagen zu beobachten. Bei 5 Mol-% bildet sich nach sieben Tagen ein fast klares Sol.

Tabelle 3.2: Abhängigkeit der Klarheit von Magnesiumfluorid-Solen von der Menge an zugesetztem Magnesiumchlorid-Hexahydrat bei der Synthese in Ethanol unter Verwendung von ethanolischem Fluorwasserstoff. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Angaben auf drei Tage nach der Fluoridzugabe und änderten sich auch nicht mehr.

	2 Mol-%	5 Mol-%	7 Mol-%	10 Mol-%	25 Mol-%
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Trüb	Nach 7 Tagen fast klar	Klar	Klar	Klar

Allgemein ist festzustellen, dass bei der Verwendung des Hexahydrates weniger Chlorid benötigt wird, um klare Sole darzustellen, bzw. dass bei gleicher Menge Chlorid die Zeit bis zum Aufklaren kürzer ist. Damit hat das in das System eingebrachte Kristallwasser einen positiven Effekt bei der Ausbildung von *nano*-Magnesiumfluorid mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese.

Magnesiumfluorid-Sole aus unterschiedlichen Anteilen an Magnesiumchlorid-Hexahydrat wurden zur Größenbestimmung der in ihnen enthaltenen Partikel mittels DLS vermessen. In Abbildung 3.23 sind die Größenverteilungen von drei Messreihen ge-

3 Binäre Metallfluoride

zeigt, die mit einem Anteil von 10 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat hergestellt wurden. Der aus diesen Messungen bestimmte hydrodynamische Durchmesser der enthaltenen Partikel beträgt 3 nm.

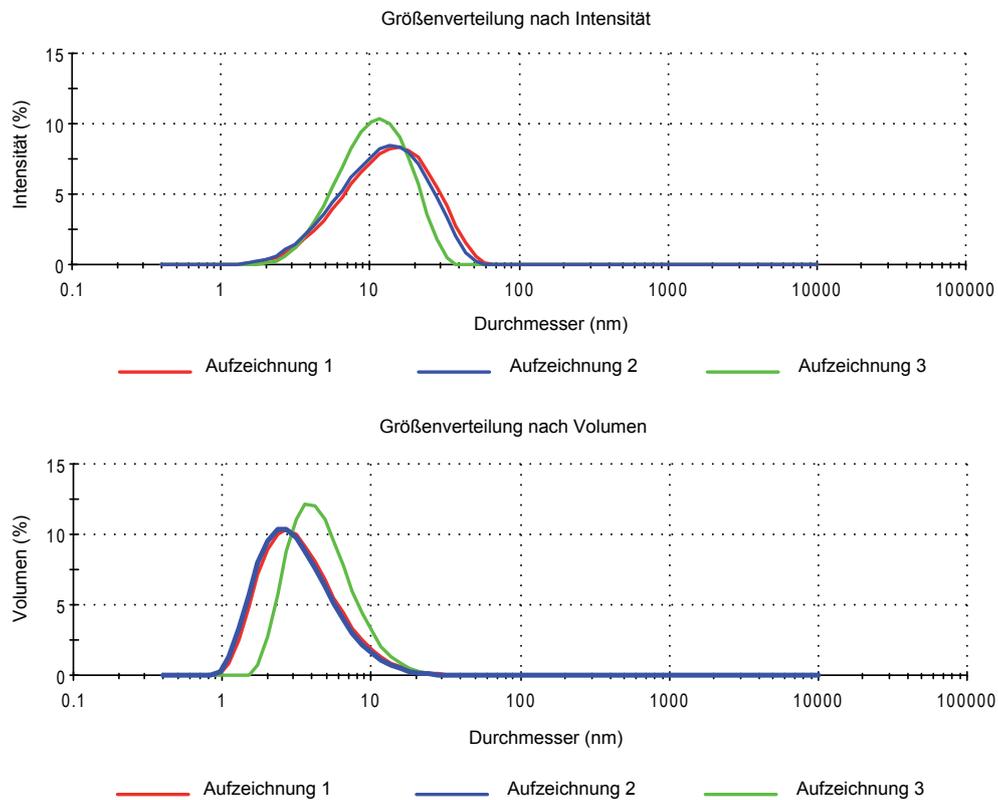


Abbildung 3.23: DLS von Magnesiumfluorid-Solen nach Reaktion 3.9 mit 10 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat in Ethanol.

In Abbildung 3.24 sind drei Messreihen eines Magnesiumfluorid-Soles aus 25 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat gezeigt. Der daraus ermittelte hydrodynamische Durchmesser der Partikel beträgt 10 nm. Somit lässt sich erkennen, dass die Partikelgröße von Magnesiumfluorid mit einem höheren Anteil an Chlorid größer ist als bei einem geringeren Anteil. Die Partikelgrößen bewegen sich in einem Bereich, in dem sie noch nicht zur Trübung der gebildeten Sole führen.

Von verschiedenen Magnesiumfluorid-Solen, ausgehend von unterschiedlichen An-

3 Binäre Metallfluoride

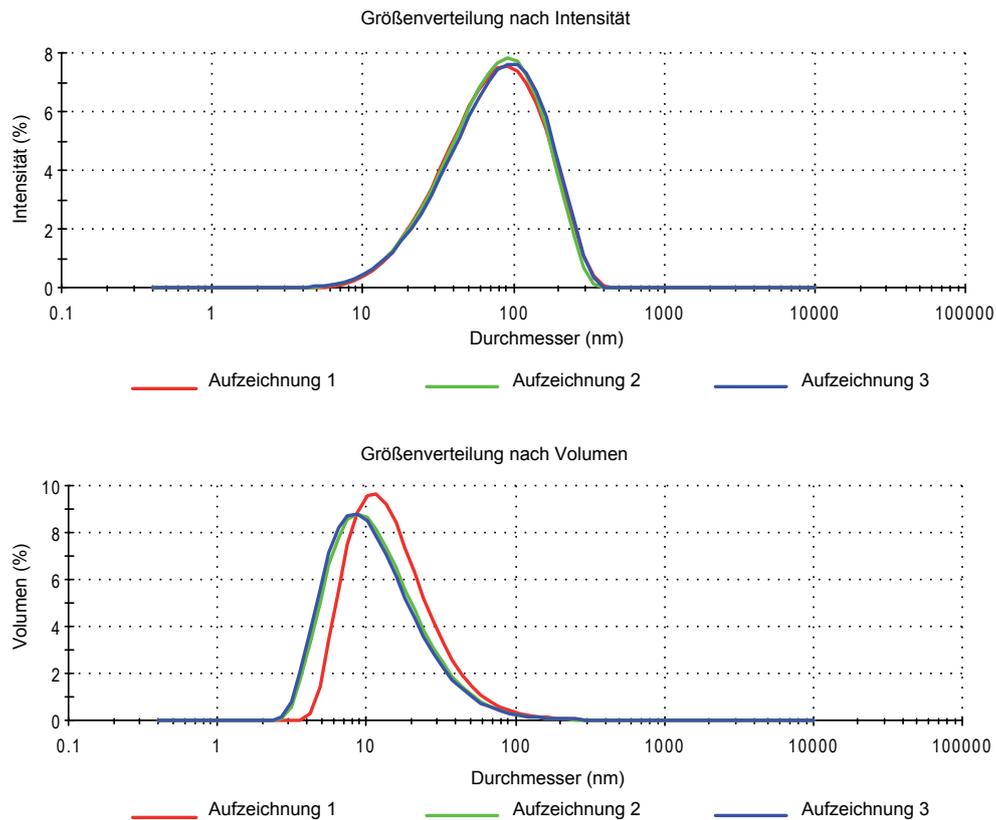


Abbildung 3.24: DLS von Magnesiumfluorid-Solen nach Reaktion 3.9 mit 25 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat in Ethanol.

teilen an Magnesiumchlorid-Hexahydrat, wurden ^{19}F -flüssig-NMR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 3.25 sind die Spektren von Magnesiumfluorid-Solen ausgehend von (a) 10 Mol-%, (b) 15 Mol-% und (c) 25 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass das Signal bei -198 ppm, welches dem Fluorsignal von Magnesiumfluorid zugeordnet werden kann, im oberen Spektrum (Abb. 3.25 (a)) am schmalsten und die Amplitude dort am größten ist. Dieses Spektrum gehört zu der Reaktion, bei der 10 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat als Präkursor eingesetzt wurde. Mit steigendem Anteil an Magnesiumchlorid-Hexahydrat in der Eduktsuspension nimmt die Amplitude des Fluorid-Signales immer weiter ab und es kommt zu einer

3 Binäre Metallfluoride

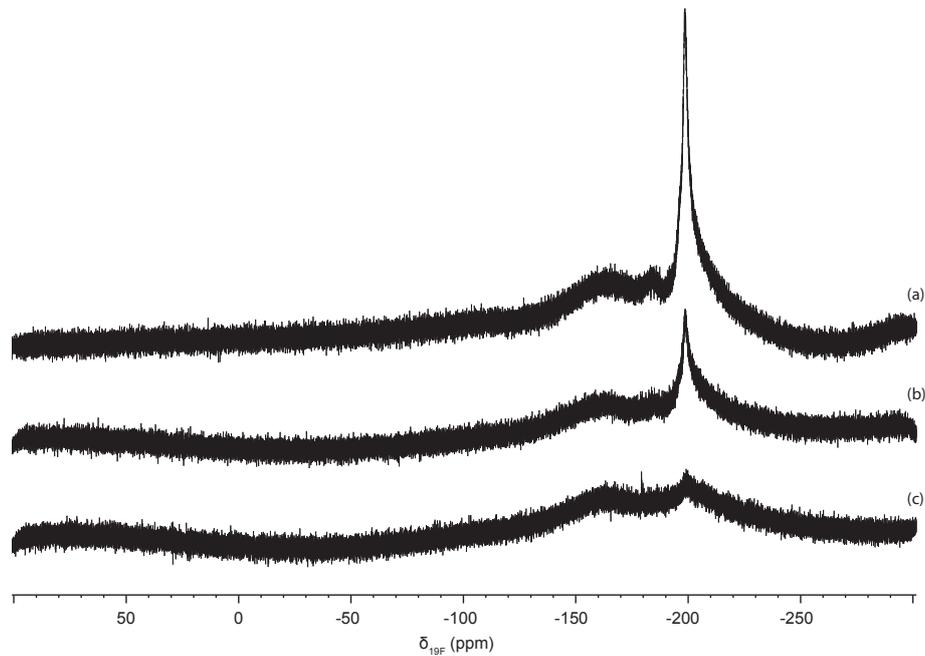


Abbildung 3.25: ^{19}F -NMR von Solen nach Reaktion 3.9 mit verschiedenen Anteilen an Magnesiumchlorid-Hexahydrat. (a) 10 Mol-%; (b) 15 Mol-%; (c) 25 Mol-%.

Verbreiterung des Signales (vergl. Abbildung 3.25 (b) und (c)).

Auch über die ^{19}F -NMR-Spektren lässt sich demzufolge zeigen, dass die Partikel mit steigendem Gehalt an Chlorid größer werden. Die Partikelgröße lässt sich zwar nicht direkt aus den NMR-Spektren ablesen, doch ist es möglich, einen gewissen Trend durch die Breite der Peaks zu erkennen. Je geringer die Amplitude und je breiter die Signale werden, umso weniger bewegliche Spezies sind im Sol vorhanden. Dies lässt auf eine Vergrößerung der Partikel schließen, was auch schon in vorhergehenden Untersuchungen beobachtet werden konnte.^[46]

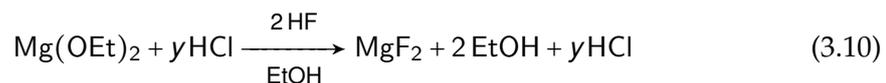
Die Viskosität verschiedener Sole mit einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ wurde mittels Viskosimeter gemessen. Die Viskosität von Magnesiumfluorid-Solen aus 25 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat liegt mit $1,93 \text{ mPa s}$ höher als die von Solen aus 10 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat, deren Viskosität bei $1,51 \text{ mPa s}$ liegt. Somit führen die größeren Partikelgrößen und der höhere Gehalt an Wasser zu einer Zunahme der

3 Binäre Metallfluoride

Viskosität der gebildeten Sole.

Bei Magnesiumfluorid-Solen mit einer Konzentration von $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ führt ein steigender Anteil an Magnesiumchlorid-Hexahydrat zu einer immer größeren Viskosität. Bei einem Anteil von zehn und mehr Prozent Magnesiumchlorid-Hexahydrat bilden sich Gele.

Es wurde auch versucht, das Magnesiumchlorid *in situ* durch die Reaktion von Magnesiummethoxid mit Salzsäure zu bilden und mit Fluorwasserstoff umzusetzen (Reaktion 3.10). Da die Wassermenge, die durch die konzentrierte Salzsäure ($3,45 \text{ mol H}_2\text{O}$ je mol Chlorid) in die Reaktion eingebracht wird, in etwa der Wassermenge im Magnesiumchlorid-Hexahydrat ($3,0 \text{ mol H}_2\text{O}$ je mol Chlorid) entspricht, ist anzunehmen, dass dieses System ähnlich reagiert. Eingesetzt wurden 4 bis 20 Mol-% Salzsäure, was einer *in situ* gebildeten Menge von 2 bis 10 Mol-% Magnesiumchlorid entspricht.



In Tabelle 3.3 ist das Aufklarungsverhalten der einzelnen Magnesiumfluorid-Sole dargestellt. Es ist festzustellen, dass bei der Verwendung von Salzsäure als Chloridquelle etwas mehr Chlorid benötigt wird als bei der Verwendung von Magnesiumchlorid-Hexahydrat, wenn das gleiche Aufklarungsverhalten erreicht werden soll. So benötigt ein Sol mit 14 Mol-% Chlorwasserstoff (entspricht 7 Mol-% gebildeten Magnesiumchlorid) sechs Tage zum Aufklaren, bei der Verwendung von 7 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat sind es dagegen nur drei Tage, bis sich ein klares Sol gebildet hat.

Tabelle 3.3: Abhängigkeit der Klarheit von Magnesiumfluorid-Solen von der Menge an zugesetztem Chlorwasserstoff bei der Synthese in Ethanol unter Verwendung von ethanolischem Fluorwasserstoff. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Angaben auf drei Tage nach der Fluoridzugabe und änderten sich auch nicht mehr.

	2 Mol-%	5 Mol-%	7 Mol-%	10 Mol-%	25 Mol-%
MgCl ₂	Trüb	Trüb	Leichte Trübung	Klar	Klar
2 HCl	Trüb	Trüb	Nach 6 Tagen klar	Klar	-

3 Binäre Metallfluoride

Weil gezeigt werden konnte, dass bei der Synthese von Magnesiumfluorid-Solen die Anwesenheit von Wasser positive Auswirkungen auf das Aufklarungsverhalten der Sole hat, wurde der Einfluss des Wassers auf die Reaktion genauer untersucht. Um die Menge an zugesetztem Wasser variieren zu können, wurde die Reaktion mit wasserfreiem Magnesiumchlorid durchgeführt.

Zu einer Suspension von 95 Mol-% Magnesiummethoxid und 5 Mol-% wasserfreiem Magnesiumchlorid wurden verschiedene Mengen Wasser zugegeben. Dieses Verhältnis von Magnesiummethoxid zu Magnesiumchlorid wurde gewählt, weil sich bei dieser Zusammensetzung bei der Reaktion mit dem Magnesiumchlorid-Hexahydrat ein fast klares Sol bildete. In diesem Grenzbereich zwischen trübem und klarem Sol sollte sich der Einfluss von Wasser auf die Reaktion gut beobachten lassen.

Der Anteil an zugegebenem Wasser wurde in einem Bereich von zwei bis zehn Äquivalenten bezogen auf das verwendete Magnesiumchlorid variiert. Es hatte damit ungefähr den Anteil, wie er in Magnesiumchlorid-Hexahydrat vorhanden ist. Zu diesen Eduktsuspensionen wurde Fluorwasserstoff hinzugegeben. Das anfängliche Reaktionsverhalten war vergleichbar mit den bisherigen Reaktionen. Es konnte das Auflösen von Magnesiummethoxid und die anschließende Bildung von trüben Solen beobachtet werden.

Im weiteren Verlauf konnte einzig bei der Synthese, bei der sechs Äquivalente Wasser zugegeben wurden, ein Aufklaren des Soles beobachtet werden. Wurde weniger Wasser zu der Synthese hinzugegeben, blieben die Sole trüb, wobei deren Trübung mit abnehmender Menge an Wasser immer stärker wurde. Bei den Synthesen, bei denen mehr Wasser hinzugegeben wurde, bildeten sich ebenfalls trübe Sole.

Somit konnte festgestellt werden, dass sechs Äquivalente Wasser, wie sie bereits im Magnesiumchlorid-Hexahydrat enthalten sind, für die Synthese von klaren Magnesiumfluorid-Solen das Optimum bilden.

Durch die verschiedenen Sol-Gel-Synthesen aus Magnesiummethoxid, verschiedenen Chloridquellen und unterschiedlichen Mengen Wasser kann geschlussfolgert werden, dass die Verwendung von Magnesiumchlorid-Hexahydrat in Hinblick auf die Ausbil-

3 Binäre Metallfluoride

dung klarer Magnesiumfluorid-Sole und eine geringe Einbringung von Chloriden in das System am besten geeignet ist.

Wie gezeigt werden konnte ist es möglich, *nano*-Magnesiumfluorid aus Magnesiumethoxid herzustellen. Das beste Ergebnis, in Hinsicht auf einen möglichst geringen Anteil Chlorid im System, wird erzielt, wenn mindestens fünf Prozent Magnesiumchlorid-Hexahydrat zum Aktivieren von Magnesiumethoxid eingesetzt werden. Dabei bilden sich innerhalb kurzer Zeit klare Sole, die Partikel mit einer Größe von unter zehn Nanometern enthalten.

Im Weiteren sollten die Eigenschaften der zuvor beschriebenen Sole weiter verbessert werden. So gibt es in der oxidischen Sol-Gel-Synthese Ansätze, bei denen die Zugabe von Tetraethylorthosilicat (TEOS) zu einem verbesserten Aufklaren und zur Verhinderung der Gelierung geführt hat. Ebenso gibt es Hinweise darauf, dass TEOS für eine bessere Haftfähigkeit von aufgetragenen Solen auf Glas sorgt.

Ein bei der Zugabe zu beachtender Aspekt ist, dass TEOS selbst mit Fluorwasserstoff über mehrere Zwischenstufen zu Siliciumtetrafluorid (SiF_4) reagieren kann und damit in Konkurrenz zur Fluorierung von Magnesium steht. Eine Zugabe vor der Fluorierung scheint dennoch sinnvoll, damit die Siliciumspezies bei der Synthese in die Struktur von Magnesiumfluorid eingebaut werden kann und somit fest mit diesem verbunden ist.

Um über den Reaktionsmechanismus bei der Fluorierung von TEOS mittels Fluorwasserstoff in Ethanol mehr Klarheit zu gewinnen, wurde zuerst die Reaktion von TEOS mit unterschiedlichen Verhältnissen von Fluor zu Silicium untersucht. Als Analysemethode wurde die ^{19}F -NMR ausgewählt, weil sich mit ihr die entstehenden Produkte hinreichend unterscheiden und bestimmen lassen. Da die Löslichkeit des ansonsten gasförmigen Siliciumtetrafluorids in Alkoholen recht gut ist,^[81] verbleibt dieses, wenn es *in situ* gebildet wird, in Lösung und kann ebenfalls vermessen werden.

In Abbildung 3.26 ist das ^{19}F -NMR-Spektrum von TEOS gelöst in Ethanol, welches mit einem Äquivalent methanolischem Fluorwasserstoff umgesetzt wurde, gezeigt. Zu erkennen sind Signale bei -156,0 ppm, bei -153,2 ppm und bei -150,5 ppm mit ihren Sei-

3 Binäre Metallfluoride

tenbanden. Diese lassen sich den teilweise fluorierten Spezies von TEOS zuordnen.¹⁰ Bei einer unterstöchiometrischen Umsetzung von TEOS mit Fluorwasserstoff kommt es demnach zu dessen teilweiser Fluorierung. Signale für Siliciumtetrafluorid konnten nicht festgestellt werden.

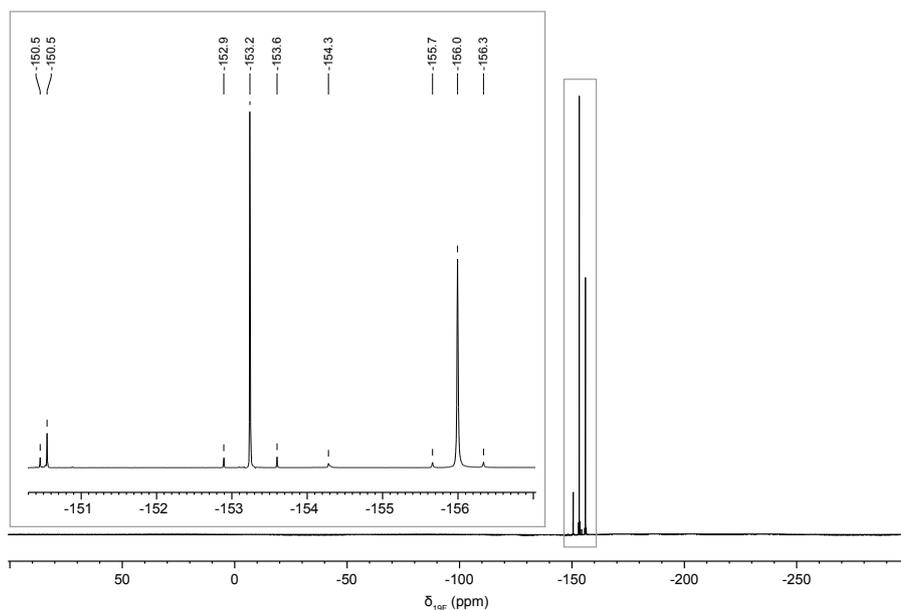


Abbildung 3.26: ^{19}F -NMR von TEOS umgesetzt mit einem Äquivalent Fluorwasserstoff.

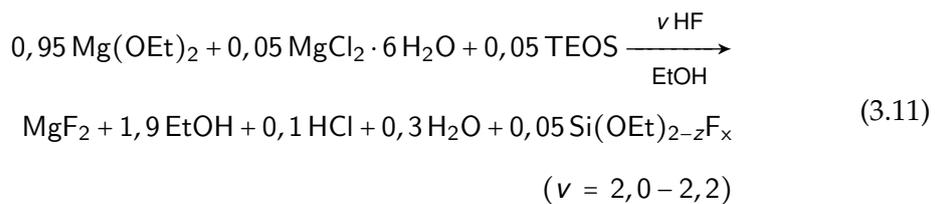
Wird TEOS mit zwei Äquivalenten Fluorwasserstoff umgesetzt, verändern sich die Intensitäten der Signale. So sind die Signale für die mehrfach substituierten Ethylsilicate deutlich stärker ausgeprägt als bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Fluorwasserstoff. Wird TEOS mit vier Äquivalenten Fluorwasserstoff umgesetzt, kommt es zu einer starken Verringerung der Intensität der Signale für die partiell fluorierten Ethylsilicate und es kommt ein neues Signal bei -139 ppm hinzu. Dieses kann Siliciumtetrafluorid-Dihydrat ($\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zugeordnet werden.^[83] Die ^{19}F -NMR-Spektren von TEOS umgesetzt mit zwei und vier Äquivalenten Fluorwasserstoff sind im Anhang in Abbildung A.3 und A.4 dargestellt.

¹⁰ ^{19}F -NMR (282 MHz, CCl_3F): $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O})\text{SiF}$, -150,5 ppm; $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_2\text{SiF}_2$, -153,2 ppm; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiF}_3$, -156,0 ppm^[82]

3 Binäre Metallfluoride

Es ist festzustellen, dass es bei einer stöchiometrischen Fluorzugabe fast zu einer vollständigen Umsetzung von TEOS zu Siliciumtetrafluorid kommt.

Eine weitere zu untersuchende Fragestellung war, ob die Reaktion von Fluorwasserstoff mit den Magnesiumverbindungen oder mit TEOS bevorzugt wird. Für den Fall, dass das Fluorid zuerst mit Magnesium reagiert und die Reaktion mit Silicium nachrangig ist, würde die stöchiometrische Zugabe von Fluorwasserstoff nur bezogen auf Magnesium für eine vollständige Bildung von Magnesiumfluorid ausreichen. Ist die Reaktion von Fluorwasserstoff mit TEOS schneller als die Reaktion mit Magnesium, müsste dieses bei der Berechnung der benötigten Menge an Fluorid mit einbezogen werden. Deswegen wurde die Reaktion auf diese Belange hin untersucht, indem der Fluorwasserstoff in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen nach Gleichung 3.11 hinzugegeben wurde. Für die Synthese von Magnesiumfluorid wurde 5 Mol-% TEOS zur Suspension aus Magnesiummethoxid und Magnesiumchlorid hinzugegeben.



Wird nur so viel Fluorwasserstoff hinzugegeben, dass es zur vollständigen Fluorierung von Magnesium, aber nicht mehr zur Fluorierung von Silicium reicht, so bildet sich zuerst ein trübes Sol, welches innerhalb von zwei Wochen aufklart. Um einen Anhaltspunkt über den Verlauf der Reaktion zu erhalten, wurden ^{19}F -NMR-Spektren über einen längeren Zeitraum aufgenommen.

In Abbildung 3.27 sind die verschiedenen ^{19}F -NMR-Spektren dieser Sole dargestellt. Das obere Spektrum (a) wurde einen Tag, das mittlere Spektrum (b) zwei Tage und das untere Spektrum (c) eine Woche nach der Fluorierung aufgenommen. Einen Tag nach der Fluorierung sind noch deutlich die Signale für teilweise fluoriertes TEOS im Bereich um -150 ppm zu erkennen. Ebenfalls ist das Signal für das Fluor von Magnesi-

3 Binäre Metallfluoride

umfluorid bei -198 ppm vorhanden. Die Signale für die teilweise fluorierten Ethylsilicate sind zwei Tage nach der Fluorierung vollständig verschwunden. Auch beim oberen Spektrum sind diese Signale nicht mehr vorhanden und es ist zu einer Verschmälerung des Signales für Magnesiumfluorid gekommen. Dies geht einher mit dem Aufklaren des Sols. Das Verschwinden der Signale für das teilweise fluorierte TEOS ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es zuerst zu einer Fluorierung von TEOS kommt, die fluorierte Verbindung aber im weiteren Verlauf sein Fluorid wieder abgibt und dieses mit der noch vorhandenen Magnesiumspezies reagiert.

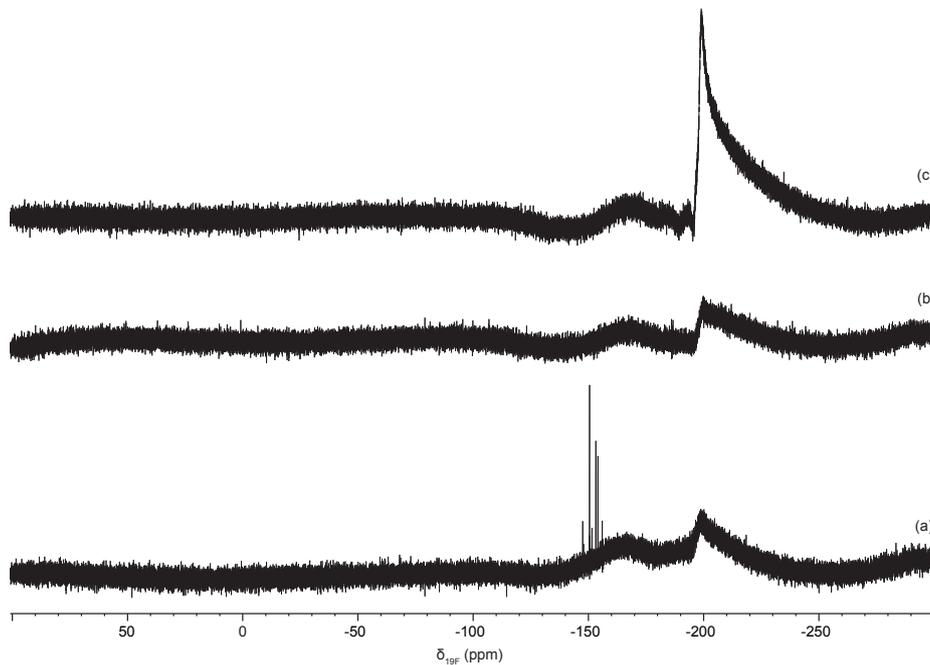


Abbildung 3.27: ^{19}F -NMR von Magnesiumfluorid aufgenommen zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Synthese 3.11 ($\nu=2,0$). Messung nach (a) einem Tag, (b) zwei Tagen, (c) sieben Tagen.

Wird dagegen so viel Fluorwasserstoff hinzugegeben, dass es zur vollständigen Fluorierung von Magnesium und Silicium ausreichend ist, dann klart das gebildete Sol zuerst innerhalb eines Tages auf. Es kommt innerhalb von zwei Wochen wieder zu einer Eintrübung. Wie bei der vorhergehenden Umsetzung wurden ^{19}F -NMR-Spektren über einen längeren Zeitraum aufgenommen.

3 Binäre Metallfluoride

In Abbildung 3.28 sind die ^{19}F -NMR-Spektren dieser Sole dargestellt. Das obere Spektrum (a) wurde einen Tag, das mittlere Spektrum (b) zwei Tage und das untere Spektrum (c) eine Woche nach der Fluorierung aufgenommen. Bei allen drei Spektren ist zu sehen, dass sich um -150 ppm die verschiedenen Signale für die teilweise fluorierten Siliciumalkoholate befinden. Durch die höhere Menge an Fluorid, die zugegeben wurde, bleiben diese Signale vorhanden, es kommt aber zu einer Veränderung in der Intensität einzelner Signale. So verringert sich insgesamt die Intensität der einzelnen Signale.

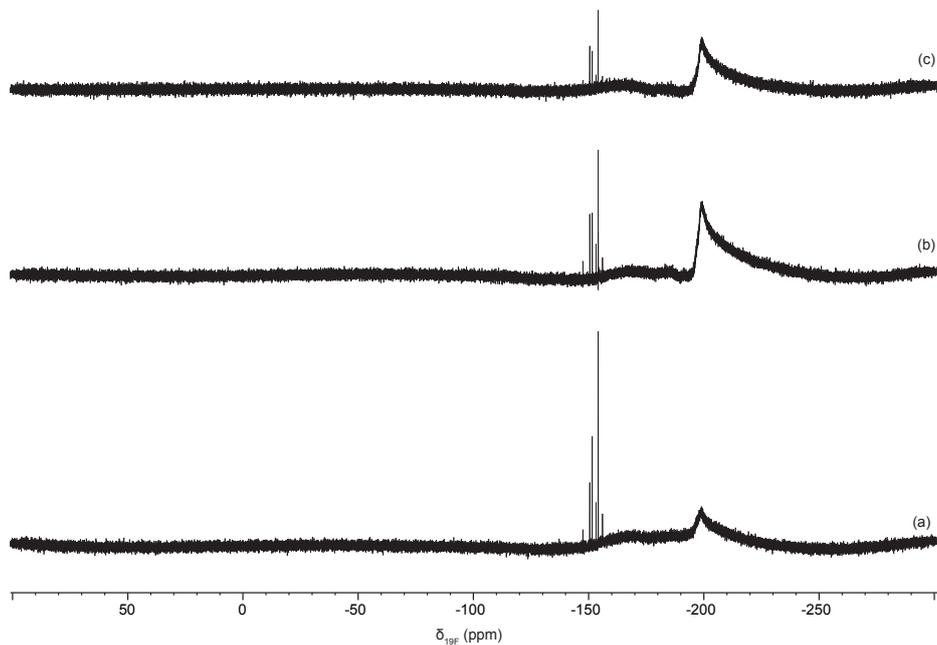


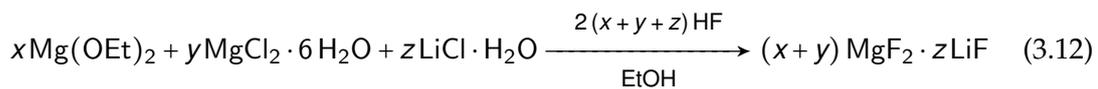
Abbildung 3.28: ^{19}F -NMR von Magnesiumfluorid aufgenommen zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Synthese 3.11 ($v=2,2$). Messung nach (a) einem Tag, (b) zwei Tagen, (c) sieben Tagen.

Bei den Synthesen, bei denen TEOS zusätzlich zugegeben wurde, konnte gezeigt werden, dass eine Synthese von klaren Magnesiumfluorid-Solen gelingt, wenn die zugegebene Menge an Fluorid stöchiometrisch zu Magnesium verwendet wird. Dabei bilden sich innerhalb von zwei Wochen klare Sole. Eine Verkürzung der Zeit kann sicherlich durch Erhöhung der Menge an verwendetem Chlorid erreicht werden, wie es in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt werden konnte. Es konnte ebenfalls gezeigt wer-

3 Binäre Metallfluoride

den, dass es über einen Zeitraum von mehreren Tagen noch zu weitreichenden Umbauprozessen innerhalb der Sole kommt. So ist aus den ^{19}F -NMR-Spektren ersichtlich, dass es zu einer Reaktion von Fluorwasserstoff mit dem TEOS kommt. Je nach Menge an zugegebenem Fluorid kommt es zu einer Abgabe von Fluor an Magnesium und es bildet sich wieder TEOS zurück.

Lithium gilt als Komponente, die für eine erhöhte Haftfähigkeit von Beschichtungen auf Glas sorgt. Deswegen sollten dessen Eigenschaften im Weiteren genauer untersucht werden. Dafür wurde bei der Synthese von Magnesiumfluorid aus Magnesiummethoxid und Magnesiumchlorid-Hexahydrat Lithiumchlorid als weiterer Reaktant nach Reaktion 3.12 zugesetzt. Weil Magnesiumfluorid weiterhin die Hauptkomponente sein soll, wurden nur 5 Mol-% Lithiumchlorid hinzugegeben.



Die Menge an Fluorid wurde einerseits stöchiometrisch zu Magnesium und andererseits stöchiometrisch zu Magnesium und Lithium zugegeben. Nach der Zugabe von Fluorwasserstoff war, wie bei den Synthesen ohne Lithium, das Auflösen von Magnesiummethoxid zu beobachten und es bildeten sich trübe Sole. Im weiteren Verlauf klärten nur diejenigen Sole vollkommen auf, bei denen Fluorwasserstoff stöchiometrisch zu Magnesium und Lithium zugegeben wurde. Die anderen Sole wiesen noch immer eine leichte Trübung auf und enthielten somit größere Partikel.

In Abbildung 3.29 ist das Röntgendiffraktogramm eines Magnesiumfluorid-Xerogel dargestellt, welches aus Magnesiummethoxid, 5 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat und 5 Mol-% Lithiumchlorid hergestellt wurde. Die zugegebene Menge von Fluorwasserstoff war stöchiometrisch zu Magnesium und Lithium. Wie im Vergleich zum Referenzdiffraktogramm von Magnesiumfluorid (b) zu erkennen ist, sind breite Reflexe für kleine Kristallite von Magnesiumfluorid zu sehen. Reflexe für Lithiumfluorid (siehe Referenzdiffraktogramm (c)) konnten hingegen nicht detektiert werden. Im Normalfall bildet Lithiumfluorid, auch mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese, große

3 Binäre Metallfluoride

Kristallite, die im Röntgendiffraktogramm scharfe Reflexe ergeben. Darauf wird in Kapitel 3.2 näher eingegangen. Ein Fehlen dieser Reflexe weist auf eine Störung der Kristallbildung hin, welches durch einen Einbau in die Magnesiumfluorid-Nanopartikel erklärbar ist. Wie in Kapitel 4.3 näher erläutert wird, sind erst bei größeren Mengen Lithiumfluorid Reflexe im Röntgendiffraktogramm feststellbar.

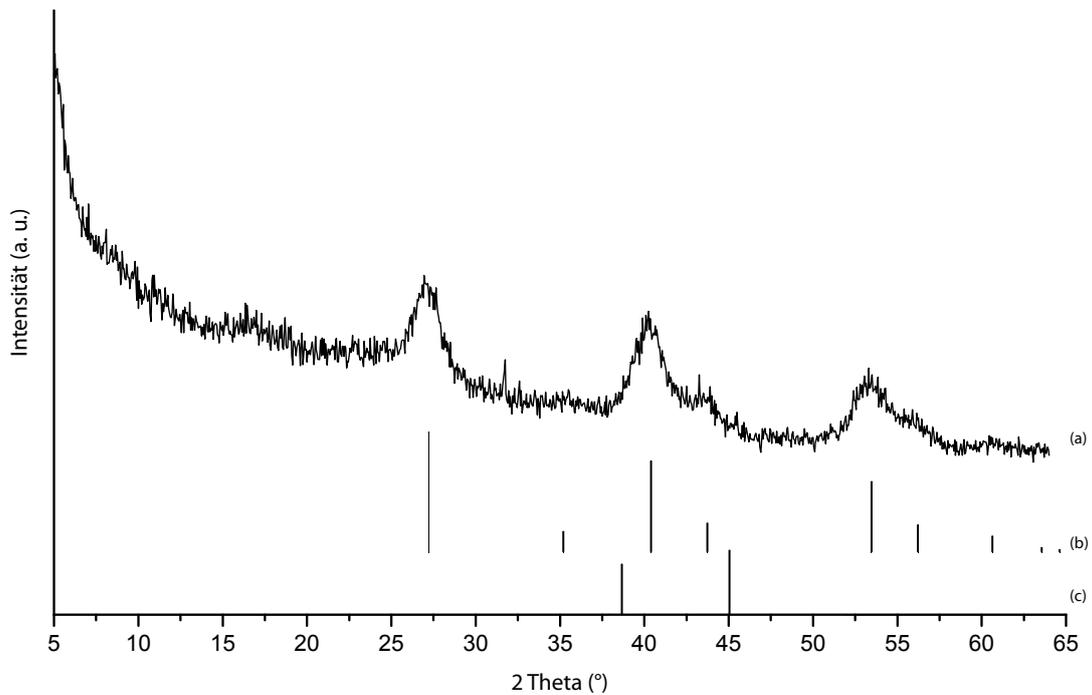


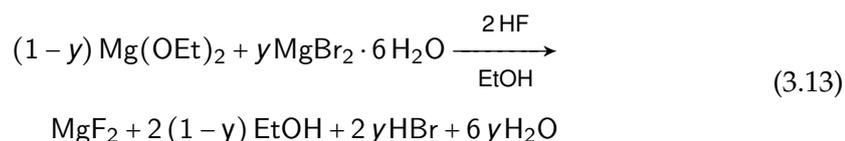
Abbildung 3.29: (a) Röntgendiffraktogramm von Magnesiumfluorid-Xerogel aus Magnesiummethoxid, Magnesiumchlorid-Hexahydrat und Lithiumchlorid in Ethanol. (b) Lage der Reflexe für Magnesiumfluorid nach PDF-Nr. 72-1150. (c) Lage der Reflexe für Lithiumfluorid nach PDF-Nr. 1-1270.

Es konnte gezeigt werden, dass die Synthese von klaren Magnesiumfluorid-Solen mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese aus Magnesiummethoxid und Magnesiumchlorid-Hexahydrat bei der Zugabe von 5 Mol-% Lithiumchlorid möglich ist.

3.1.5 Umsetzung von weiteren aktivierten Magnesiummethoxiden

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit Magnesiumchlorid und dem daraus *in situ* gebildeten Chlorwasserstoff Magnesiummethoxid zu aktivieren, um daraus mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese *nano*-Magnesiumfluorid zu bilden. Dieser Weg sollte im Weiteren auf andere Substanzen ausgeweitet werden, die ein ähnliches Verhalten wie die Chloride zeigen. Deswegen wurde die Synthese auf Magnesiumbromid und -nitrat ausgeweitet, um die aktivierende Wirkung der korrespondierenden Säure zu nutzen. Beide Magnesiumsalze sind in verschiedenen Alkoholen löslich und können dadurch in der Lage sein, eine aktivierte Spezies für die Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid zu bilden, die wie die Chloride ebenfalls in einer Art Katalysezyklus das Magnesiummethoxid aktivieren. Magnesiumbromid wurde als weiteres Halogen verwendet, weil die sich daraus bei der Reaktion *in situ* bildende Bromwasserstoffsäure mit einem pK_s -Wert von -8,9 eine höhere Säurestärke besitzt als Chlorwasserstoff ($pK_s = -6,2$). Magnesiumnitrat wurde einerseits wegen seiner *in situ* gebildeten Säurewirkung und seiner damit verbundenen oxidierenden Wirkung verwendet, andererseits wurde angenommen, dass das Nitrat beim Tempern von Schichten auf Glas als Schleppmittel fungiert und eventuell noch in den Schichten vorhandene Organik mit heraus transportiert. Für die Synthese wurden Hexahydrate verwendet, weil diese bereits für das Chlorid gute Ergebnisse geliefert hatten.

Als erstes wurde die Synthese mit Magnesiumbromid-Hexahydrat durchgeführt. Dazu wurde dieses zusammen mit Magnesiummethoxid in Ethanol vorgelegt und anschließend mit ethanolischem Fluorwasserstoff nach Reaktion 3.13 umgesetzt. Der Anteil von Magnesiumbromid-Hexahydrat lag im Bereich von 2 bis 30 Mol-% und damit im gleichen Bereich, wie er bereits bei den Synthesen mit Magnesiumchlorid-Hexahydrat gewählt wurde.



3 Binäre Metallfluoride

Nach erfolgter Zugabe des Fluorwasserstoffes war wieder das Auflösen von Magnesiummethoxid zu beobachten und es bildeten sich trübe Sole. Je höher der Anteil an Magnesiumbromid-Hexahydrat gewählt wurde, umso geringer war die Trübung. Nach einem Tag waren die Sole mit mindestens 25 Mol-% Magnesiumbromid-Hexahydrat klar. Vier Tage nach der Fluorierung war auch das Sol mit einem Anteil von 10 Mol-% klar. Mit geringeren Mengen Magnesiumbromid-Hexahydrat blieb es hingegen trüb. In Abbildung 3.30 sind vier Sole fünf Tage nach der Fluorierung abgebildet. Gut zu erkennen ist die Abstufung der Trübung bei den beiden Solen mit 2 und mit 5 Mol-% Magnesiumbromid-Hexahydrat.

Das Verhalten der Sole ist vergleichbar mit den Solen, die mittels Magnesiumchlorid-Hexahydrat hergestellt wurden (vgl. Abschnitt 3.1.4). So sind die Sole erst ab einem Anteil von 10 Mol-% klar und mit steigendem Anteil wird die Zeit bis zum Aufklaren der Sole immer kürzer.

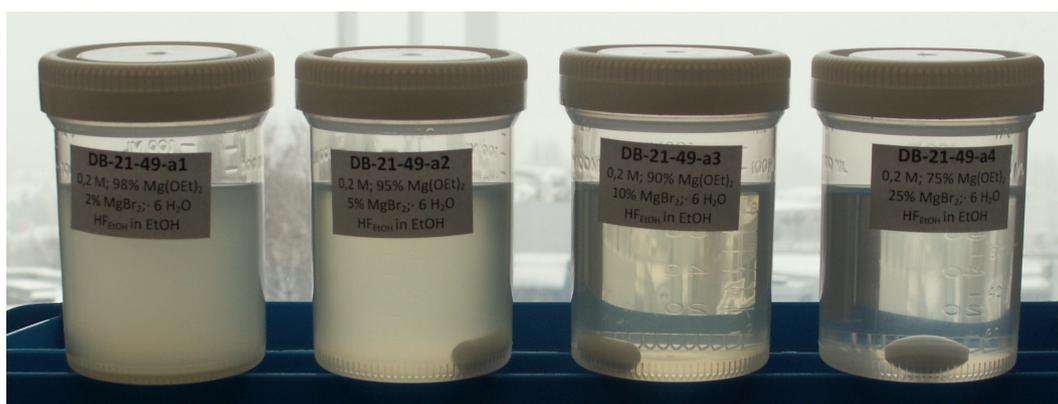


Abbildung 3.30: Magnesiumfluorid-Sole aus Magnesiummethoxid, Magnesiumbromid-Hexahydrat und ethanolischem Fluorwasserstoff in Ethanol. Variiert wurde der Anteil an Magnesiumbromid-Hexahydrat (v. l. n. r.: 2 Mol-%, 5 Mol-%, 10 Mol-%, 25 Mol-%).

Von verschiedenen Solen wurden ¹⁹F-NMR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 3.31 sind die Spektren von Solen mit 2 Mol-%, 5 Mol-%, 10 Mol-% und 25 Mol-% Magnesiumbromid-Hexahydrat gezeigt. Deutlich sind die Unterschiede in Höhe und Breite der Magnesiumfluorid-Signale bei -198 ppm zu sehen. So werden die Signale mit stei-

3 Binäre Metallfluoride

gendem Anteil an Magnesiumbromid-Hexahydrat von 2 Mol-% über 5 Mol-% bis hin zu 10 Mol-% immer schmaler, aber auch höher. Dem Trend nicht mehr folgend hebt sich das Signal bei 25 Mol-% kaum noch vom Untergrund ab. Diesen Trend weisen bereits die Spektren aus Magnesiummethoxid und Magnesiumchlorid-Hexahydrat auf (vgl. Abschnitt 3.1.4). Dabei zeigte die Veränderung der NMR-Signale eine Übereinstimmung mit der Veränderung der Partikelgrößen.

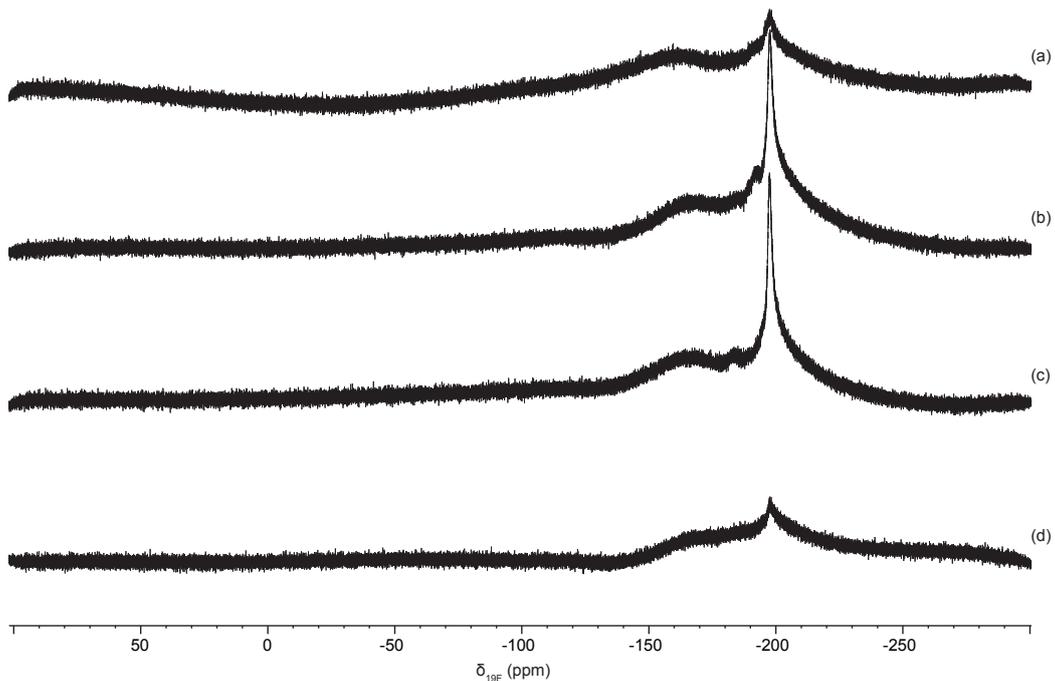
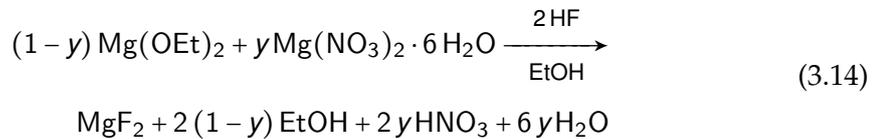


Abbildung 3.31: ^{19}F -NMR von Magnesiumfluorid-Solen aus Magnesiummethoxid und unterschiedlichen Anteilen Magnesiumbromid-Hexahydrat nach Reaktion 3.13. (a) 2 Mol-%. (b) 5 Mol-%. (c) 10 Mol-%. (d) 25 Mol-%.

Weiterhin wurde für die Aktivierung von Magnesiummethoxid Magnesiumnitrat-Hexahydrat untersucht. Für die Synthese wurden Magnesiummethoxid und Magnesiumnitrat-Hexahydrat in Ethanol vorgelegt und anschließend mit ethanolischem Fluorwas-

3 Binäre Metallfluoride

serstoff nach Reaktion 3.14 umgesetzt.



Nach erfolgter Zugabe von Fluorwasserstoff war wiederum ein Auflösen von Magnesiummethoxid zu beobachten. Das weitere Aufklarungsverhalten war, analog zu den Synthesen, bei denen Magnesiumchlorid und Magnesiumbromid als Aktivator eingesetzt wurden, von der Menge an zugesetztem Magnesiumnitrat-Hexahydrat abhängig.

In Abbildung 3.14 sind die verschiedenen Sole dargestellt. Wie bereits bei den Magnesiumfluorid-Solen, die unter Zugabe von Magnesiumbromid-Hexahydrat hergestellt wurden, werden zwischen 10 Mol-% und 20 Mol-% Magnesiumnitrat-Hexahydrat benötigt, damit sich klare Sole bilden. Daraus lässt sich schließen, dass eine bestimmte Menge an *in situ* gebildeter Säure benötigt wird, um das Magnesiummethoxid zu aktivieren, gleichzeitig aber ab einer bestimmten Menge der Anteil an Wasser einen negativen Einfluss auf die Partikelgröße hat.

Die Sole mit einem Anteil von mindestens 25 Mol-% Magnesiumnitrat-Hexahydrat weisen zudem eine starke Gelbfärbung auf. Diese lässt sich auf Stickstoffdioxid (NO_2), welches sich durch den Zerfall der bei der Reaktion frei werdenden Salpetersäure (HNO_3) bildet, zurückführen.

Von den Solen wurden ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 3.33 sind die Spektren der verschiedenen Sole dargestellt. Das Signal für das Fluor am Magnesium bei -198 ppm verändert sich mit der Menge an zugegebenem Magnesiumnitrat-Hexahydrat bei der Synthese. Es folgt denselben Trends, wie die Synthesen unter Zugabe von Magnesiumchlorid-Hexahydrat und Magnesiumbromid-Hexahydrat und kann ebenfalls als Anzeichen für die unterschiedlichen Partikelgrößen in den verschiedenen Solen gedeutet werden.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Synthese von klaren Magnesiumfluorid-Solen

3 Binäre Metallfluoride

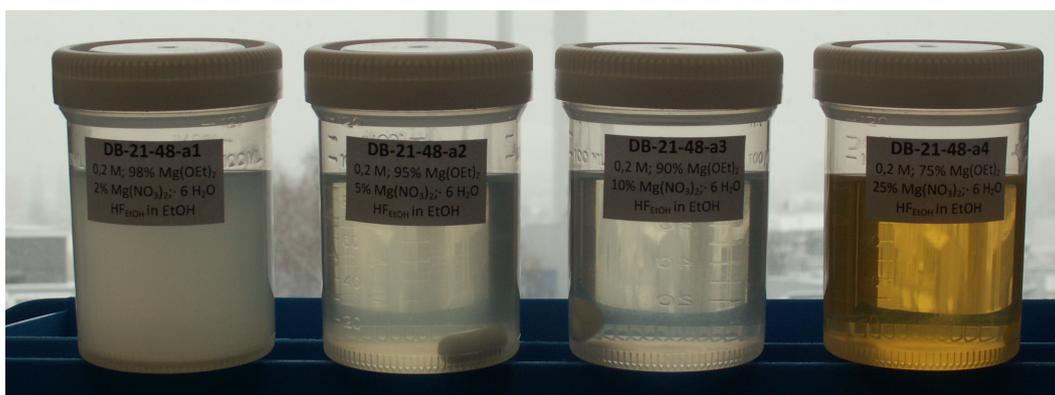


Abbildung 3.32: Magnesiumfluorid-Sole aus Magnesiummethoxid, Magnesiumnitrat-Hexahydrat und ethanolischem Fluorwasserstoff in Ethanol. Variiert wurde der Anteil an Magnesiumnitrat-Hexahydrat (v. l. n. r.: 2 Mol-%, 5 Mol-%, 10 Mol-%, 25 Mol-%).

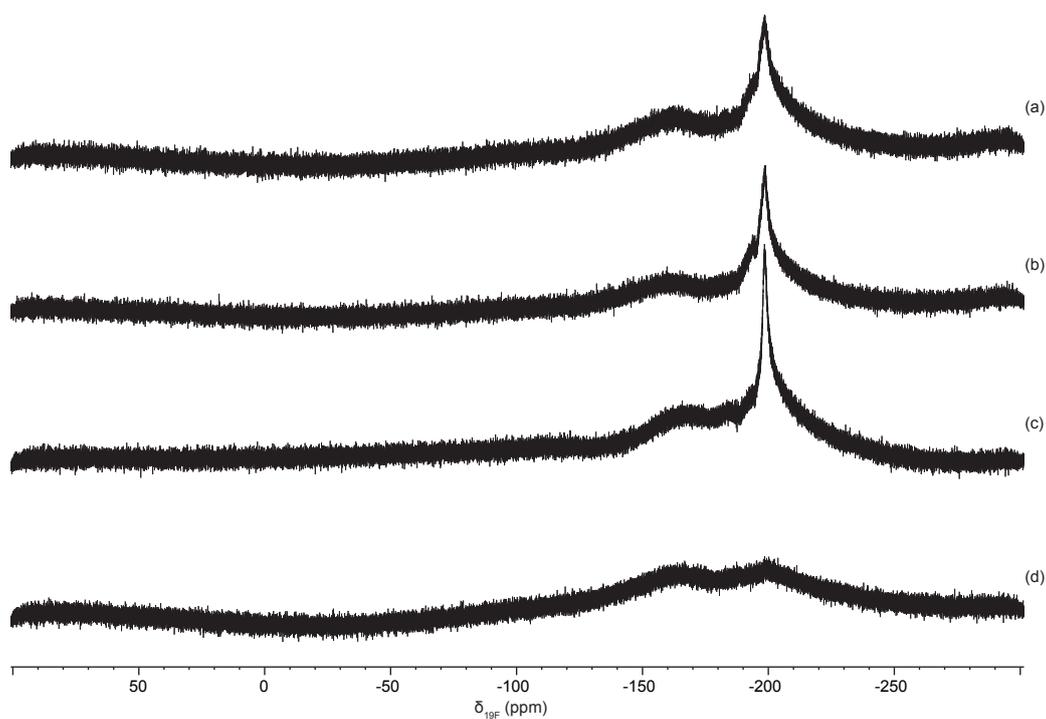


Abbildung 3.33: ¹⁹F-NMR von Magnesiumfluorid-Solen aus Magnesiummethoxid und Magnesiumnitrat-Hexahydrat nach Reaktion 3.14. (a) 2 Mol-%. (b) 5 Mol-%. (c) 10 Mol-%. (d) 25 Mol-%.

3 Binäre Metallfluoride

aus Magnesiummethoxid und mindestens zehn Prozent Magnesiumbromid-Hexahydrat bzw. Magnesiumnitrat-Hexahydrat in Ethanol unter Verwendung von ethanolischem Fluorwasserstoff möglich ist. Die Größenverteilung der Partikel im Sol spiegelt sich, wie bereits bei den Synthesen mit Magnesiumchlorid-Hexahydrat gezeigt werden konnte, in den ^{19}F -NMR-Spektren wieder.

3.1.6 Beschichtungen

In den vorangehenden Abschnitten wurden verschiedene Wege für die Herstellung möglichst klarer Sole, die nanoskopisches Magnesiumfluorid enthalten, mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese vorgestellt. Die Eignung dieser Sole für die Herstellung antireflexiver Beschichtungen auf Glas soll im Weiteren untersucht werden. Kriterien für die Güte der Beschichtung sind dabei die antireflexiven Eigenschaften sowie die Beständigkeit gegen mechanische Beanspruchung.

Für die Beschichtungen der Glasscheiben wurden diejenigen Sole ausgewählt, die günstige Eigenschaften für die Beschichtungen mitbringen. Als Hauptkriterium zählt dabei, dass sie klar sind und somit auch Nanopartikel enthalten. Des Weiteren wurde auf eine niedrige Viskosität geachtet, um eine gleichmäßige Beschichtung der Oberflächen zu gewährleisten. Ebenfalls stellte die Langzeitstabilität eine wichtige Rolle dar, um zu jeder Zeit ein gleichmäßiges Ergebnis zu erzielen. Weiterhin war auch die schnelle und einfache Darstellungsweise der Sole ausschlaggebend.

So wurden im weiteren Verlauf Magnesiumfluorid-Sole, die mittels aktiviertem Magnesiummethoxid hergestellt wurden, verwendet. Dazu zählten die Sole, bei denen Kohlenstoffdioxid, Magnesiumchlorid und eine Kombination aus Magnesiumchlorid und Lithiumchlorid als Aktivator verwendet wurden.

Die Beschichtung erfolgte mittels *Dip-Coating* (Siehe Abschnitt 2.3). Dazu wurden die gereinigten Glasscheiben mittels eines Dip-Coaters in das Sol getaucht und anschließend herausgezogen. Durch Variation der Konzentration der Sole, deren Viskosität und durch die Ziehgeschwindigkeit ist es möglich, die Schichtdicke zu variieren. Nach dem Trocknen der Schichten wurden die Scheiben anschließend bei 500 °C für 15 bis 30 min getempert. Dadurch wurde noch vorhandene Organik, die aus dem Sol stammt, entfernt und die aufgebraute Schicht gesintert, um somit für eine Verdichtung und Verfestigung zu sorgen.

In Abbildung 3.34 ist eine teilweise mit einem *nano*-Magnesiumfluorid beschichtete Glasscheibe zu sehen. Das zum Beschichten verwendete Sol wurde nach Reaktion 3.6 aus mit Kohlenstoffdioxid aktiviertem Magnesiummethoxid und methanolischem Fluor-

3 Binäre Metallfluoride

wasserstoff in Methanol hergestellt. Zum Beschichten wurde eine Hälfte der Scheibe in das Sol, welches eine Konzentration von $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ hatte, getaucht und mit einer Geschwindigkeit von 30 cm min^{-1} herausgezogen. Nach dem Trocknen wurde die Scheibe noch für 15 min bei 500°C getempert. Zur Verdeutlichung der antireflexiven Eigenschaften wurde über die Scheibe ein Bild gehalten. Gut zu erkennen ist, dass der linke unbeschichtete Teil der Scheibe das darüber gehaltene Bild "Der Schrei" gut reflektiert. Im rechten beschichteten Teil der Scheibe ist dagegen keine Reflexion zu sehen. Damit kann eindrucksvoll die Wirksamkeit der antireflexiven Beschichtung demonstriert werden.

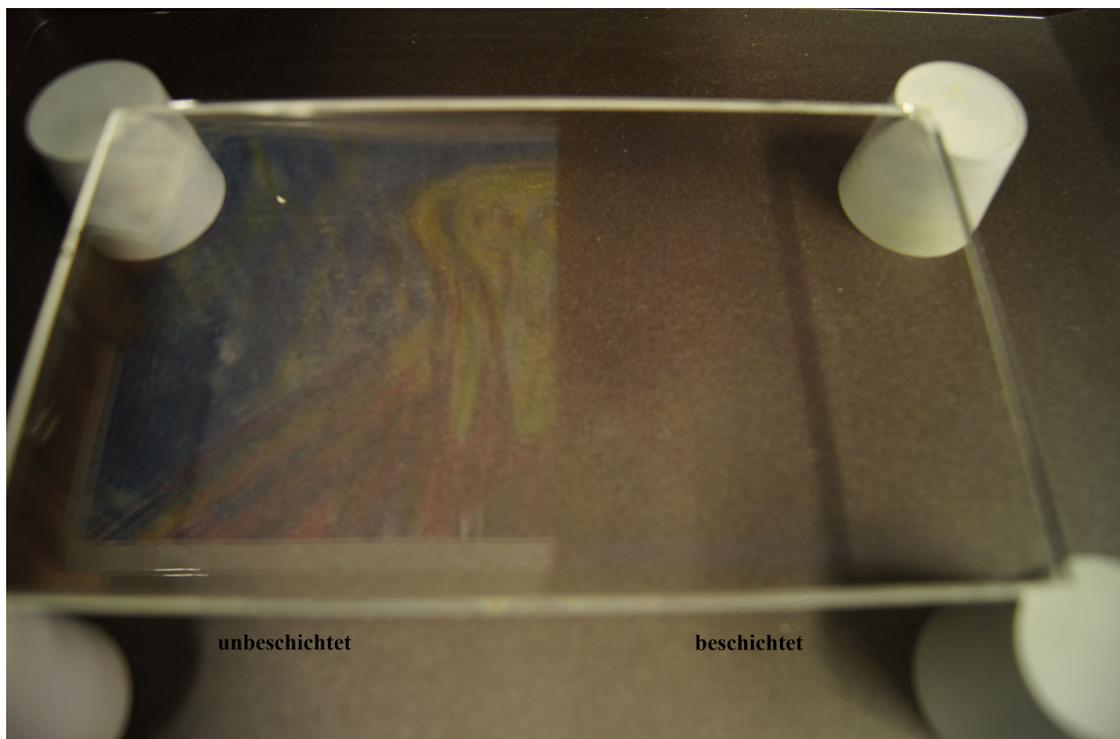


Abbildung 3.34: Halbseitig mit Magnesiumfluorid beschichtete Glasscheibe. Rechte Seite beschichtet: keine Reflexion. Linke Seite nicht beschichtet: Reflexion des Bildes.

Eine wichtige Eigenschaft, welche die Beschichtungen aufweisen sollten, ist ihre Beständigkeit gegenüber mechanischen Beanspruchungen. Um dies zu untersuchen, wurden die Beschichtungen einem Crockmeter-Test (siehe S. 24) unterzogen. Dazu wurden

3 Binäre Metallfluoride

die Glasscheiben mittels Dip-Coater mit einer Ziehgeschwindigkeit von 30 cm min^{-1} beschichtet und nach einer kurzen Trocknungszeit für 15 min bei 500°C getempert. Anschließend wurde mit einem Crockmeter ein Prüfkörper über die Oberfläche bewegt. Der Anpressdruck des Prüfkörpers betrug dabei 4 N.

In Abbildung 3.35 sind beschichtete Gläser nach dem Crockmeter-Test zu sehen. Mit dem Prüfkörper wurde jeweils eine verschiedene Anzahl an Hügen über die Glasscheiben durchgeführt, um die unterschiedliche Abnutzung zu dokumentieren.

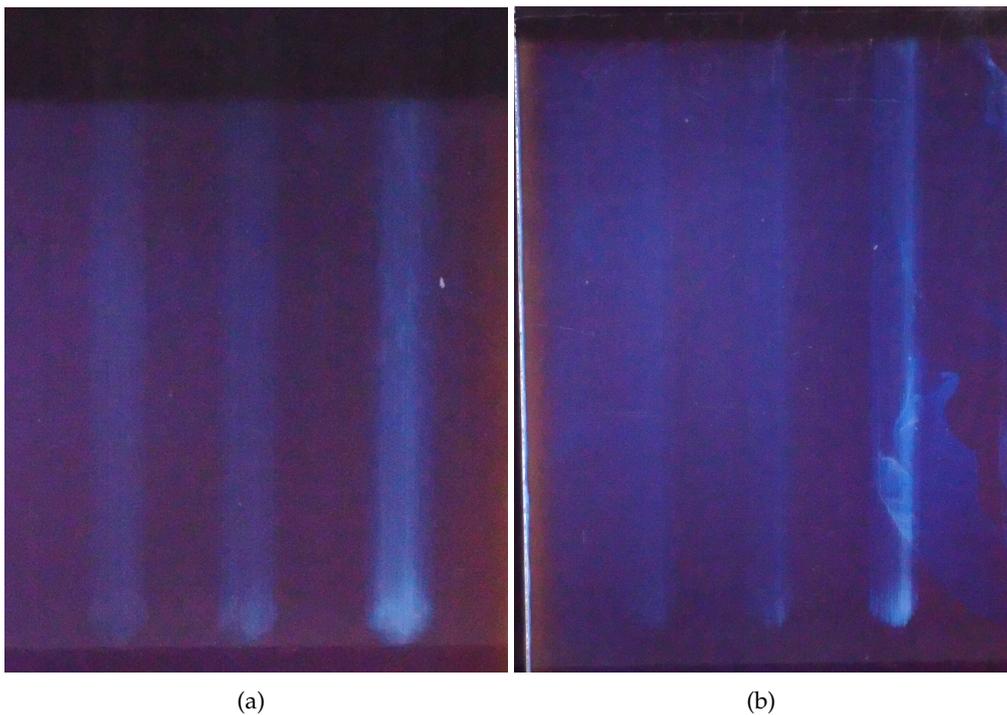


Abbildung 3.35: Gläser mit Magnesiumfluorid beschichtet, nach dem Crockmeter-Test mit unterschiedlicher Anzahl an Hügen (v.l.n.r.: 25, 100, 1000 Hübe). Magnesiumfluorid, hergestellt aus aktiviertem Magnesiummethoxid und ethanolischem Fluorwasserstoff in Ethanol (a) Aktiviert mit Magnesiumchlorid-Hexahydrat. (b) Aktiviert mit Magnesiumchlorid-Hexahydrat und Lithiumchlorid.

In Abbildung 3.35(a) ist eine Glasscheibe zu sehen, die mit Magnesiumfluorid, hergestellt aus Magnesiummethoxid und aktiviert mit 7 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat nach Reaktion 3.9, beschichtet ist. Ganz links sind die Schleifspuren nach 25 Hü-

3 Binäre Metallfluoride

ben zu sehen. Es ist eine leichte Abnutzung der Beschichtung zu erkennen, aber die Beschichtung ist noch vorhanden. In der Mitte befindet sich die Schleifspur nach 100 Hüben. Die Abnutzungserscheinungen haben sich weiter verstärkt, aber die Scheibe ist noch vollständig mit Magnesiumfluorid bedeckt. Ganz rechts ist die Schleifspur nach 1000 Hüben zu sehen. Deutlich zu erkennen ist die weit fortgeschrittene Abnutzung der Oberfläche.

In Abbildung 3.35(b) ist eine Glasscheibe gezeigt, die mit Magnesiumfluorid, hergestellt aus Magnesiummethoxid und aktiviert mit 7 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat und 5 Mol-% Lithiumchlorid nach Reaktion 3.12, beschichtet ist. Wie bei der vorhergehend beschriebenen Scheibe sind links leichte Abnutzungsspuren nach 25 Hüben gezeigt. Diese zeigen dabei einen geringeren Grad der Abnutzung und somit auch eine gesteigerte Abriebfestigkeit. Die mittleren Abriebspuren, nach 100 Hüben, zeigen eine geringfügig gesteigerte Abnutzung gegenüber den 25 Hüben. Nach 1000 Hüben, ganz rechts zu sehen, gibt es eine partiell gesteigerte Abnutzung, aber der Großteil ist noch vorhanden.

Aus den Crockmeter-Tests lässt sich eine höhere Haftfähigkeit der Magnesiumfluorid-Schichten feststellen, wenn bei deren Synthese auch Lithiumchlorid mit eingesetzt wird. Dies bestätigt die vorher geäußerte Vermutung, dass Lithium zu einer Steigerung der Haftfähigkeit der mittels Solen beschichteten Gläser führt.

In diesem Abschnitt wurde eindrucksvoll gezeigt, dass es möglich ist, mittels *nano*-Magnesiumfluorid, welches über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese aus aktiviertem Magnesiummethoxid hergestellt wurde, Glas zu beschichten. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass diese Schichten antireflexive Eigenschaften aufweisen. Ebenso konnte gezeigt werden, dass diese Schichten eine gewisse Haftfähigkeit auf Glas besitzen, die durch die Zugabe von Lithiumchlorid bei der Synthese der Magnesiumfluorid-Sole noch gesteigert werden kann.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten verschiedene Wege zur Herstellung von *nano*-Magnesiumfluorid mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese gezeigt werden. Es gelang klare sowie niedrigviskose Sole herzustellen die über einen langen Zeitraum stabil waren. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Synthesen von *nano*-Magnesiumfluorid ist es gelungen diese aus Edukten herzustellen, die in großem Umfang käuflich erhältlich sind und keiner komplizierten Vorbehandlung bedürfen. Das verwendete Magnesiummethoxid muss wegen der geringen Löslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln noch aktiviert werden, welches *in situ* durchgeführt werden kann.

Eines der Aktivierungsmittel, welches Verwendung fand, war Kohlenstoffdioxid. Dabei wurden auch genauere Untersuchungen des sich bei der Aktivierung bildenden Präkursors vorgenommen. Dieser, nur in Lösung stabile, Präkursor konnte als Magnesiumdiethoxycarbonat mittels NMR- und IR-Messungen und dem Vergleich mit berechneten Spektren nachgewiesen werden. Durch die Umsetzung dieses Präkursors mit Fluorwasserstoff konnten dabei direkt klare Sole in Methanol hergestellt werden. Die in dem Sol enthaltenen Partikel hatten einen Durchmesser von unter 10 nm. Bei der Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel konnten klare Sole und damit Nanopartikel dargestellt werden, sofern noch eine Zugabe von geringen Mengen Methanol und Trifluoressigsäure erfolgte.

Eine weitere aufgezeigte Möglichkeit der Aktivierung von Magnesiummethoxid, um daraus *nano*-Magnesiumfluorid mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese herzustellen, ist die Verwendung von Magnesiumchlorid. Dabei konnte gezeigt werden, dass Wasser einen Einfluss auf die Synthese besitzt und dass Magnesiumchlorid-Hexahydrat in Hinblick auf den Einsatz von möglichst geringen Mengen Chlorid die beste Wahl ist. So war es möglich, klare, niedrigviskose Sole bei der Zugabe von 7 Mol-% Magnesiumchlorid-Hexahydrat herzustellen. Ebenfalls war eine Aktivierung mit den mit Magnesiumchlorid verwandten Verbindungen Magnesiumbromid und Magnesiumnitrat möglich.

Des Weiteren konnte die Verwendbarkeit der hergestellten Sole für die Beschichtung

3 Binäre Metallfluoride

von Gläsern gezeigt werden. Dabei zeigten diese antireflexive Eigenschaften. Ebenso war es möglich, eine Verbesserung der Beständigkeit der Schichten gegen mechanische Beanspruchung durch die Zugabe von geringen Mengen Lithiumchlorid zu erzielen.

3.2 Lithiumfluorid

Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Metallen zu Keramiken zur Verbesserung von deren Eigenschaften führt. Insbesondere der Einsatz von Metallfluoriden hat sich als positiv herausgestellt.^[50] Als Gegenion zum Fluorid sollte Lithium verwendet werden, weil dieses durch seine geringe Größe in das Gefüge der fertigen Keramik besser eingebettet werden kann.

In diesem Abschnitt soll daher näher auf die fluorolytische Sol-Gel-Synthese von *nano*-Lithiumfluorid und dessen Anwendung bei der Herstellung von gradierten Infiltrationskeramiken eingegangen werden. Gerade für diese Weiterverwendung ist es von Vorteil, dass die Nanopartikel im Sol vorliegen, weil diese gut homogen in Keramiken eingebracht werden können.

Bisher gibt es noch nicht viele Untersuchungen zur Synthese von *nano*-Lithiumfluorid. Erwähnung findet die Sol-Gel-Synthese bisher nur in der Dissertation von Hannes Krüger,^[84] in der aber nicht im Detail auf diese eingegangen wird. Eine bisher bekannte Möglichkeit zur Darstellung von *nano*-Lithiumfluorid ist die Co-Preparation. Dabei werden bei Raumtemperatur Lithiumchlorid (LiCl) und Ammoniumfluorid als Präkursoren in eine Mischung aus Wasser und Ethanol als Lösungsmittel gegeben. Das gebildete Lithiumfluorid fällt aus diesem Lösungsmittel aus. Die Menge an zugegebenem Ethanol bestimmt dabei die Größe der gebildeten kubischen Einkristalle, die in einem Bereich von 50 nm bis 10 μm liegen.^[14] Der Nachteil dieser Herstellungsmethode für die angedachte Verwendung in Keramiken ist, dass das *nano*-Lithiumfluorid als Feststoff vorliegt und somit schlechter in die Keramik eingebracht werden kann.

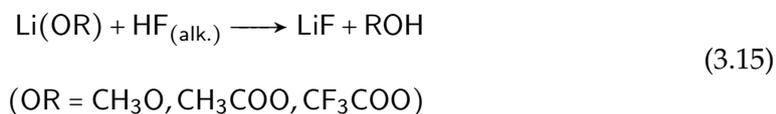
Der Einfluss unterschiedlicher Präkursoren, Lösungsmittel und Zusätze auf die Sol-Gel-Synthese von *nano*-Lithiumfluorid wurde mit dem Ziel untersucht, möglichst klare, langzeitstabile und niedrigviskose Sole zu erhalten. Als Präkursoren wurden Lithiummethanolat, Lithiumacetat und Lithiumtrifluoracetat verwendet. Die beiden ersten Präkursoren sind käuflich erhältlich. Das Lithiumtrifluoracetat wurde entweder durch die Umsetzung von Lithiumcarbonat mit Trifluoressigsäure hergestellt oder *in situ* aus Lithiumacetat und Trifluoressigsäure erzeugt. Lithiummethoxid und Lithiumtrifluor-

3 Binäre Metallfluoride

acetat sind beide hygroskopische Verbindungen und bedürfen einer Handhabung unter Schutzgasatmosphäre.

Als Lösungsmittel wurden die einwertigen Alkohole Methanol, Ethanol und *iso*-Propanol verwendet. Des Weiteren wurde auch die Verwendbarkeit von zweiwertigen Alkoholen, denen gute Stabilisierungseigenschaften vorausgesagt werden, untersucht.¹¹ Zu diesen zählen 1,2-Propandiol und 1,4-Butandiol.

Lithiummethoxid ist in Methanol, Ethanol und Benzylalkohol löslich, Lithiumacetat ist in Methanol, Ethanol und in 1,2-Propandiol löslich. Lithiumtrifluoracetat ist dagegen in allen verwendeten Lösungsmitteln löslich (siehe Tabelle A.1, S. 174). Die Lösungen bzw. Suspensionen wurden nach Reaktion 3.15 umgesetzt.



Wurden die verschiedenen Präkursoren in Methanol als Lösungsmittel vorgelegt, lösten sich diese darin auf. Nach erfolgter Zugabe von Fluorwasserstoff trübten diese vorher klaren Lösungen ein und es bildeten sich trübe Sole, die sich im weiteren Verlauf auch nicht mehr veränderten. Unterschiede in der Trübung der verschiedenen Sole waren nicht feststellbar. Somit haben sich bei diesen Reaktionen in Methanol keine Partikel im Nanometerbereich gebildet, da die Sole ansonsten klar wären.

Als nächstes Lösungsmittel wurde Ethanol, in dem die verwendeten Edukte ebenfalls löslich sind, verwendet. Auch bei diesen Reaktionen bildeten sich gleich nach der Fluorierung trübe Sole. Im Gegensatz zur Synthese in Methanol gab es dabei Unterschiede in der Trübung und damit in der Größe der in ihnen enthaltenen Partikel, die in Abbildung 3.36 gezeigt sind. So wiesen die Sole, welche aus Lithiumacetat (Abbildung 3.36(a)) und Lithiummethoxid (Abbildung 3.36(b)) als Präkursor dargestellt wurden, nur eine leichte Trübung auf. Dagegen wies das Sol, welches aus Lithiumtrifluoracetat

¹¹Zur näheren Beschreibung der Eigenschaften dieser höhersiedenden Lösungsmittel siehe Magnesiumfluorid-Teil S. 57.

3 Binäre Metallfluoride

(Abbildung 3.36(c)) dargestellt wurde, eine stärkere Trübung und somit auch größere Partikel als die beiden anderen Sole auf.

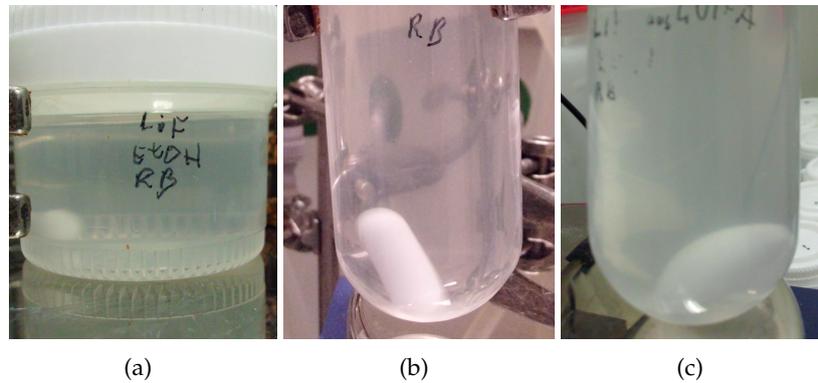


Abbildung 3.36: Aus unterschiedlichen Präkursoren hergestellte Lithiumfluorid-Sole in Ethanol, Konzentration $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. (a) aus Lithiumacetat, (b) aus Lithiummethoxid, (c) aus Lithiumtrifluoracetat.

Als weiteres Lösungsmittel wurde *iso*-Propanol verwendet. Lithiumacetat und Lithiummethoxid sind in diesem Lösungsmittel nicht löslich und bilden darin eine Suspension. Nach erfolgter Fluorwasserstoffzugabe bildeten sich in beiden Fällen trübe Sole. Lithiumtrifluoracetat ist dagegen in *iso*-Propanol löslich und bildet nach der Fluorierung gleich ein klares Sol, welches in Abbildung 3.37 gezeigt ist. Es ist davon auszugehen, dass sich dabei *nano*-Lithiumfluorid gebildet hat.



Abbildung 3.37: Klares Lithiumfluorid-Sol aus Lithiumtrifluoracetat in *iso*-Propanol, Konzentration $0,2 \text{ mol l}^{-1}$.

3 Binäre Metallfluoride

Nachteilig bei der Synthese aus Lithiumtrifluoracetat ist, dass der Präkursor hygroskopisch ist und unter Schutzgasatmosphäre verwendet werden muss. Aus diesem Grund wurde versucht, diesen *in situ* aus Lithiumacetat und Trifluoressigsäure herzustellen und anschließend, ohne weitere Aufarbeitung, zu fluorieren. Nachdem Lithiumacetat in *iso*-Propanol gegeben wurde, bildete sich eine trübe Suspension. Anschließend wurde solange Trifluoressigsäure zu dieser Suspension gegeben, bis sich das Edukt vollständig aufgelöst hatte und davon ausgegangen werden konnte, dass sich Lithiumtrifluoracetat gebildet hatte. Die zugegebene Menge an Trifluoressigsäure entsprach in etwa zwei Äquivalenten bezogen auf Lithium und somit einem Überschuss. Bei der anschließenden Fluorierung bildete sich, wie bereits bei der Synthese direkt aus Lithiumtrifluoracetat, ein klares, niedrigviskoses Sol.

Um die Größe der Partikel zu bestimmen, welche bei der Synthese direkt aus Lithiumtrifluoracetat gewonnen werden, wurden diese mittels DLS vermessen. In Abbildung 3.38 sind die verschiedenen Messreihen einer Probe einmal gewichtet nach der Intensität (oben) und einmal gewichtet nach dem Volumen (unten) abgebildet. Aus den Messungen lässt sich ein hydrodynamischer Durchmesser von unter 1 nm ableiten.

Durch Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurden aus den Solen Xerogele hergestellt und anschließend mittels Röntgendiffraktometrie vermessen. In Abbildung 3.39 sind verschiedene Diffraktogramme von Xerogelen, die aus den Synthesen in *iso*-Propanol stammen, dargestellt. Die Reflexe bei $38,8^\circ$ und $45,1^\circ$ sind klar zu erkennen und relativ scharf. Sie entsprechen den Reflexen, die für Lithiumfluorid erwartet werden (PDF-Nr.: 1-1270). Die Breite der Reflexe unterscheidet sich je nachdem, welches Lösungsmittel bei der Synthese verwendet wurde. So sind die Reflexe für das Xerogel aus Lithiummethoxid (d) am breitesten, was auf die geringste Kristallitgröße hinweist. Etwas schmaler sind die Reflexe für Lithiumfluorid aus Lithiumacetat (c) und damit sind die Kristallite auch etwas größer. Die Diffraktogramme für Lithiumfluorid hergestellt aus Lithiumtrifluoracetat, unabhängig ob die Präkursoren bei der Synthese direkt eingesetzt wurden (b) oder *in situ* aus Lithiumacetat und Trifluoressigsäure gebildet wurden (b), weisen eine ähnliche und von allen in *iso*-Propanol hergestellten

3 Binäre Metallfluoride

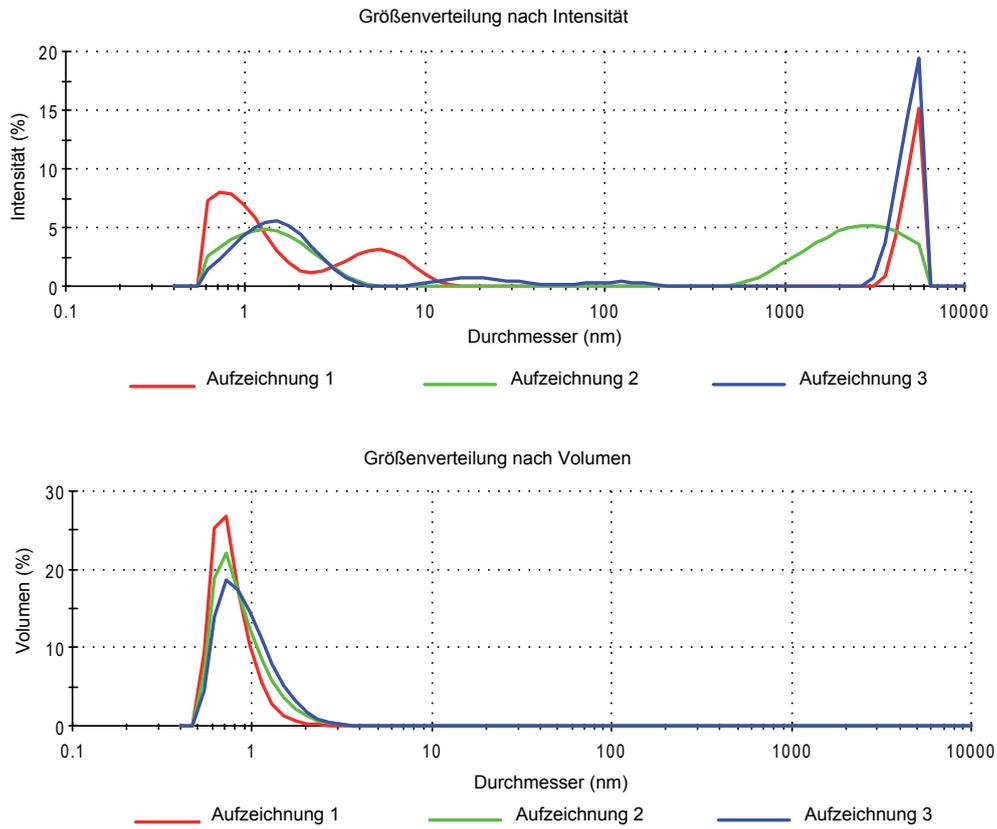


Abbildung 3.38: Größenverteilung ermittelt mittels DLS des in Abbildung 3.37 gezeigten klaren Lithiumfluorid-Soles aus Lithiumtrifluoracetat in *iso*-Propanol. Oben: Gewichtet nach Intensität, Unten: Gewichtet nach Volumen.

Xerogelen die schmalste Reflexbreite auf.

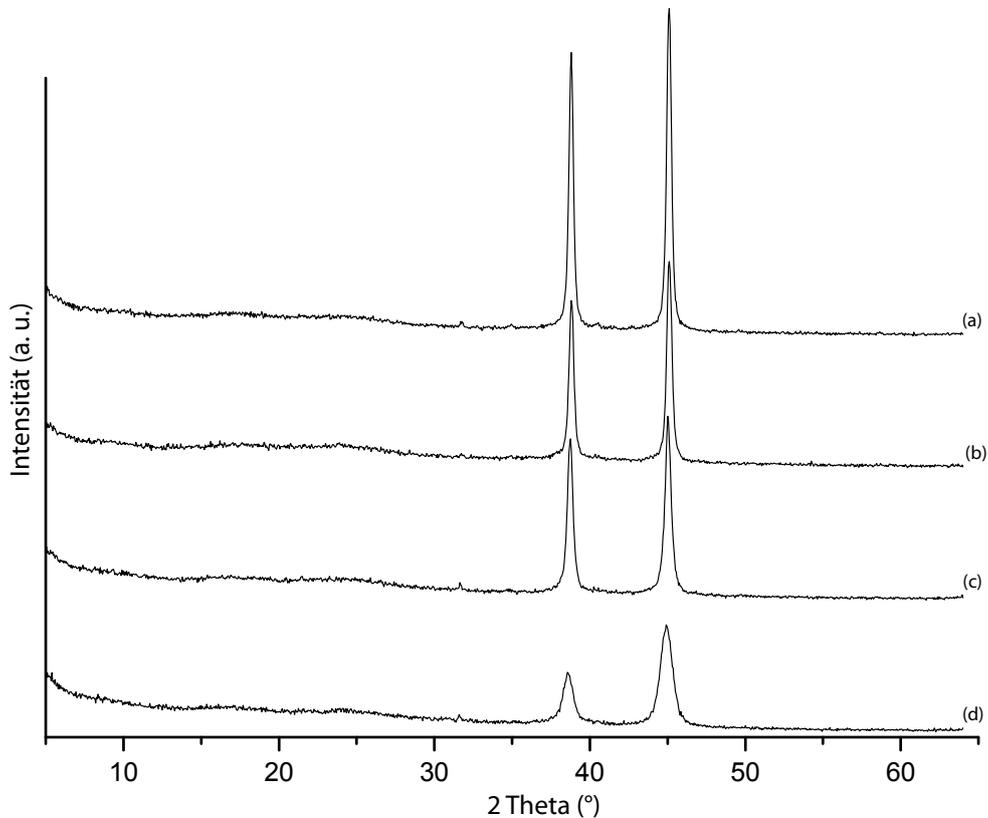


Abbildung 3.39: Röntgendiffraktogramme von Lithiumfluorid-Xerogelen synthetisiert in *iso*-Propanol aus verschiedenen Präkursoren. (a) aus Lithiumacetat und 2 äq TFA, (b) aus Lithiumtrifluoroacetat, (c) aus Lithiumacetat, (d) aus Lithiummethoxid.

In Tabelle 3.4 sind die Kristallitgrößen, die aus den Röntgendiffraktogrammen der unterschiedlichen Lithiumfluorid-Xerogele mit Hilfe der Scherrer-Gleichung berechnet wurden, gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass Lithiumfluorid aus Lithiummethoxid in *iso*-Propanol die geringste Kristallitgröße von allen gezeigten Xerogelen aufweist. Die Kristallitgröße von Lithiumfluorid aus Lithiumtrifluoroacetat in *iso*-Propanol beträgt nach der Scherrer-Gleichung 28 nm. Die Kristallitgröße im Xerogel aus *in situ* hergestelltem Lithiumtrifluoroacetat liegt mit 31 nm nur geringfügig darüber, was dafür spricht, dass es keine Unterschiede zwischen beiden Reaktionsvarianten gibt und eine Bevor-

3 Binäre Metallfluoride

zugung der *in situ* Herstellung wegen seiner leichteren Handhabung zu bevorzugen ist. Ebenso lässt sich erkennen, dass die Kristallitgröße von Lithiumfluorid aus Lithiumtrifluoracetat in einem engen Bereich von 25 bis 28 nm liegt, egal in welchem Lösungsmittel die Reaktion stattfindet.

Tabelle 3.4: Kristallitgröße von Lithiumfluorid aus unterschiedlichen Lithiumverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Li(OAc)	Li(OMe)	Li(OTFA)	Li(OAc) + TFA
Ethanol	22 nm	20 nm	27 nm	
Methanol	48 nm	40 nm	25 nm	
<i>iso</i> -Propanol	23 nm	12 nm	28 nm	31 nm

Beim Vergleich der durch DLS-Messungen festgestellten Partikelgröße im Sol und der durch die Röntgendiffraktometrie berechneten Kristallitgröße ist anzunehmen, dass es beim Trocknen der Sole zu einem Kristallitwachstum kommt. Um einen Anhaltspunkt über die im Sol vorhandene Kristallitgröße zu bekommen, wurde ein Röntgendiffraktogramm von einem klaren Lithiumfluorid-Sol in *iso*-Propanol aufgenommen. Weil sich im Gegensatz zum Xerogel in einem Sol nur wenige Feststoffpartikel befinden und um trotz der geringen Konzentration dieses Soles Reflexe zu erhalten, wurden die Daten von mehreren nacheinander erfolgten Messungen kumuliert. Mit dieser Methode konnten in einem Kaliumfluorozinkat-Sol die bereits im Sol vorgebildeten Kristallite nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.1). Bei der Vermessung dieses Soles zeigten sich, wie in Abbildung 3.40 (b) dargestellt, dagegen keine Anzeichen für das Vorhandensein größerer Kristallite. Es ist möglich, dass die Kristallite durch den geringen Röntgenquerschnitt den Lithiumfluorid besitzt wegen ihrer geringen Konzentration im Sol nicht detektiert werden können. Eine andere Möglichkeit ist, dass es infolge der Konzentrationserhöhung beim Entfernen des Lösungsmittels zu einer verstärkten Oswaldreifung kommt, bei der ebenfalls ein Kristallwachstum stattfindet, und damit im Xerogel größere Kristallite vorhanden sind. Diese Annahmen stellen Möglichkeiten für das Vorhandensein von Partikeln im Sol dar, die kleiner als die Kristallitgröße von Lithiumfluorid im Xerogel sind.

Des Weiteren wurde auch der Einsatz von höhersiedenden Lösungsmitteln mit zwei

3 Binäre Metallfluoride

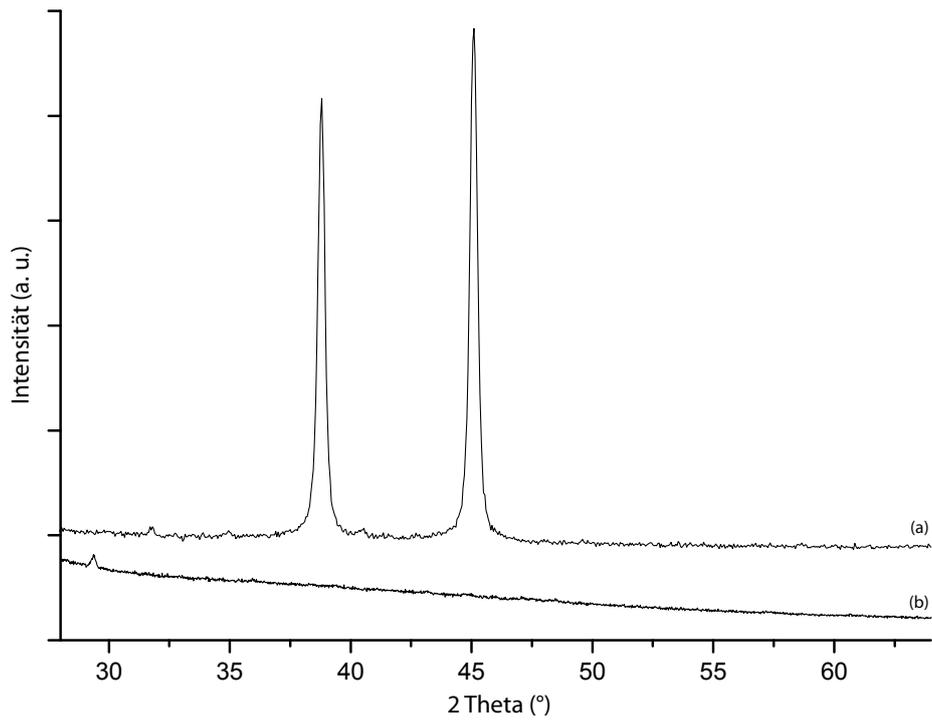


Abbildung 3.40: Röntgendiffraktogramme von (a) Lithiumfluorid-Xerogel und (b) Lithiumfluorid-Sol aus Lithiumtrifluoracetat in *iso*-Propanol.

3 Binäre Metallfluoride

alkoholischen Gruppen getestet, denen wie im Kapitel 3.1.3 auf Seite 57 beschrieben eine bessere Stabilisierung der Nanopartikel zugeschrieben wird. Zur Verwendung kamen 1,2-Propandiol und 1,4-Butandiol. In 1,2-Propandiol sind Lithiumacetat und Lithiumtrifluoracetat löslich, während sich Lithiummethoxid nicht löst. In 1,4-Butandiol dagegen ist lediglich Lithiumtrifluoracetat löslich, Lithiummethoxid und Lithiumacetat nicht.

Wird zu den Lösungen bzw. Suspensionen aus den Präkursoren in verschiedenen Lösungsmitteln Fluorwasserstoff hinzugegeben, bilden sich in allen Fällen gleich danach trübe Sole, die auch mit der Zeit nicht mehr aufklaren. Einzig das Sol aus Lithiumacetat in 1,2-Propandiol wies lediglich eine leichte Trübung auf.

Da keine klaren Sole dargestellt werden konnten und der hohe Siedepunkt der Lösungsmittel für weitere Analysen und eine mögliche technische Verwendung ungünstig sind, wurden diese Systeme nicht weiter untersucht.

Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass Sole, die aus löslichen Edukten hergestellt wurden, eine geringe oder gar keine Trübung aufwiesen. Im Gegensatz dazu bildeten sich aus nicht löslichen Präkursoren fast immer trübe Sole, die relativ große Partikel enthielten. Die einzige Ausnahme war *iso*-Propanol, in dem die nicht löslichen Edukte Lithiumacetat und Lithiummethoxid nur leicht getrübe Sole bildeten. In das Bild passt aber, dass sich aus dem löslichen Lithiumtrifluoracetat in diesem Lösungsmittel ein klares Sol bildet.

Anwendungen

Ein mögliches Anwendungsgebiet für *nano*-Lithiumfluorid, welches als Sol vorliegt, sind gradierte Infiltrationskeramiken. Als Besonderheit gegenüber normalen Keramiken weisen diese eine kontinuierliche Änderung ihrer Zusammensetzung und damit auch eine kontinuierliche Änderung ihrer Eigenschaften in ihrem Querschnitt auf.^[85] Das wird dadurch erreicht, dass Beimischungen von einer Seite des Keramik-Grünkörpers in diesen eingebracht werden und mit zunehmender Eindringtiefe die Konzentration der Beimischung abnimmt.

Aluminiumoxidkeramiken weisen eine sehr hohe Härte und eine hohe thermische und chemische Stabilität auf und können dadurch für eine Vielzahl von Anwendungen, die zu hohem Verschleiß führen, verwendet werden. Von Nachteil ist aber ihre Sprödigkeit. Eine Erhöhung der Zähigkeit und der Bruchfestigkeit ist wünschenswert, ohne dabei eine der anderen Eigenschaften einzubüßen. Auch werden bei einer Vielzahl von Anwendungen nicht dieselben Ansprüche an alle Bereiche der Keramik gestellt, sondern sind voneinander unabhängig. So ist eine lokale Anpassung der Eigenschaften innerhalb einer Keramik wünschenswert. Dies soll durch die Verwendung von gradierten Infiltrationskeramiken bewerkstelligt werden.

Der Vorteil von in Solen vorliegenden nanoskopischen Partikeln ist dabei, dass diese gut mit der Oberfläche in Kontakt gebracht werden können und es ihnen dadurch ermöglicht wird, anschließend in die Matrix hinein zu diffundieren. Durch die Veränderung der Gefügeeigenschaften in der fertigen Keramik sollen diese Partikel zu einer verbesserten Duktilität und Rissfähigkeit führen.^[86]

Von Interesse ist das Verhalten des Lithiumfluorid-Soles, wenn es auf einen Keramik-Grünkörper aufgetragen wird, insbesondere die Eindringtiefe und die Verteilung der Nanopartikel im Grünkörper. Des Weiteren ist die Veränderung der fertigen Keramik durch verschiedene Faktoren, die durch den Zusatz verändert werden können, wichtig. Dazu zählen die Veränderung der Schrumpfungsrates beim Brennen, die Veränderung der Härte sowie des E-Modules.

In Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Sys-

3 Binäre Metallfluoride

teme (IKTS) in Hermsdorf wurden diese Eigenschaften untersucht. Dabei konnte nach dem Aufbringen eines Lithiumfluorid-Soles auf die Oberfläche eines Grünkörpers eine gute Infiltration dessen detektiert werden. Die fertige Keramik weist in den Bereichen, in denen Lithiumfluorid infiltriert war, im Gegensatz zur reinen Keramik eine höhere Porosität auf. Damit geht auch eine geringere Festigkeit einher.

Es konnte somit gezeigt werden, dass die Infiltration von *nano*-Lithiumfluorid in Keramik-Grünkörper möglich ist und diese zu einer Veränderung der Gefügeeigenschaften innerhalb der fertigen Keramik führen.

Zusammenfassung

Die Synthese von *nano*-Lithiumfluorid konnte dahingehend verbessert werden, dass die Synthese von klaren, langzeitstabilen und niedrigviskosen Solen gelingt. Klare Sole, die Partikel im Bereich um 1 nm enthalten, werden bei Synthesen aus Lithiumtrifluoracetat in *iso*-Propanol erhalten. Dabei ist es auch möglich, Lithiumtrifluoracetat *in situ* aus Lithiumacetat und Trifluoressigsäure herzustellen.

Die aus den Solen hergestellten Xerogele enthalten dabei Partikel mit Kristallitgrößen im Bereich von 12 bis 48 nm. Die Kristallitgrößen sind abhängig davon, welches Lösungsmittel und welcher Präkursor verwendet werden. Bei allen Synthesen von Lithiumfluorid ist festzustellen, dass in den aus den Solen hergestellten Xerogelen die Kristallite relativ groß sind. In den Röntgendiffraktogrammen sind die Reflexe immer scharf ausgeprägt.

Mittels der dargestellten Lithiumfluorid-Sole ist eine Infiltration von Keramiken möglich. Lithiumfluorid führt dabei beim Brennen der Keramik zu einer erhöhten Porosität.

3.3 Berylliumfluorid

Beryllium ist das kleinste Erdalkalimetall und steht dementsprechend im Periodensystem der Elemente direkt über Magnesium. Es besteht ebenfalls zwischen Beryllium und Aluminium eine Schrägbeziehung, was sich in ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften niederschlägt. Da die Möglichkeit der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von *nano*-Metallfluoriden von Magnesium und Aluminium möglich ist und bereits vielschichtig untersucht wurde, liegt der Schluss nahe, dass es ebenfalls möglich sein sollte, *nano*-Berylliumfluorid über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese herzustellen. Dies soll im Weiteren untersucht werden.

Die Synthese von reinem Berylliumfluorid durch Umsetzung von einer Berylliumverbindung mit Fluorwasserstoff in wässrigem Medium ist nicht möglich. Es findet unter diesen Bedingungen immer eine Hydrolyse der gebildeten Berylliumverbindung statt.^[87] Um die wasserfreien Fluoride des Berylliums zu erhalten, ist es möglich, Berylliumhydroxid mit gasförmigem Fluorwasserstoff umzusetzen.^[88] Alternativ kann es durch Thermolyse aus Ammoniumtetrafluoridoberyllat, welches aus Berylliumoxid und Ammoniumfluorid gebildet wird, dargestellt werden.^[89] Diese Herstellungsmethoden sind technisch anspruchsvoll oder energieintensiv und zählen damit zu den kostenintensiven Darstellungsmöglichkeiten.

Berylliumfluorid setzt sich aus BeF_4 -Tetraedern als Untereinheiten zusammen und besitzt als Festkörper eine polymere Struktur. Seine Struktur zeigt Übereinstimmungen mit den Modifikationen, die Siliciumdioxid annehmen kann. Zu diesem ist es außerdem isoelektronisch.^[90,91] Berylliumfluorid kann in verschiedenen kristallinen Modifikationen vorliegen, wie dieses auch bei Siliciumdioxid der Fall ist. In Abbildung 3.41 sind diese Modifikationen und die Parameter für ihre Herstellung dargestellt.^[92]

Beryllium weist eine Schrägbeziehung zu dem im Periodensystem der Elemente schräg unter ihm stehenden Aluminium auf. Beide Metalle besitzen ein ähnliches Ladung-zu-Radius-Verhältnis von Be^{2+} ($2 : 0,31 = 6,5$) und Al^{3+} ($3 : 0,50 = 6,0$). Daraus ergeben sich verwandte Eigenschaften der Elemente beziehungsweise ihrer Verbindungen. So haben beide Metalle Ähnlichkeiten in den Eigenschaften ihrer jeweiligen Wasser-

3 Binäre Metallfluoride

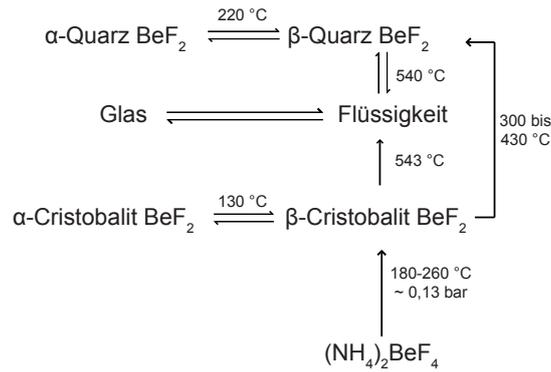


Abbildung 3.41: Verschiedene Modifikationen von Berylliumfluorid.^[92]

stoffverbindungen. Beide Verbindungstypen besitzen einen kovalenten und polymeren Aufbau. Die Chloride der beiden Metalle weisen beide hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf. Ebenfalls existieren Überschneidungen in den Eigenschaften der Hydroxide. So sind Aluminiumhydroxid und Berylliumhydroxid amphoter.

Beryllium und seine Verbindungen sind im Allgemeinen hochtoxisch. Daher müssen bei deren Handhabung die nötigen Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden, um jegliche Verunreinigung der Umgebung zu vermeiden. Dementsprechend wurden alle Synthesen geplant und durchgeführt.^[93]

Weil sich bei bisherigen Synthesen mittels der fluorolytischen Sol-Gel Synthese gezeigt hat, dass Alkoholate oder Acetate am besten als Präkursor geeignet sind, sollte im Falle von Beryllium auch von solch einem Edukt ausgegangen werden. Die Verfügbarkeit dieser Verbindungen oder deren Analoga ist bei Beryllium limitiert. Als Präkursor wurde das basische Berylliumacetat (Be₄O(CH₃COO)₆) ausgewählt,^[94] weil dieses durch die Verfügbarkeit der Edukte und die relativ einfache Möglichkeit der Darstellung am besten geeignet erschien.

Die Synthese von basischem Berylliumacetat erfolgte nach Reaktion 3.16 aus Berylliumoxid unter Rückfluss in Essigsäure und anschließender Extraktion in Chloro-

3 Binäre Metallfluoride

form. [95,96]



Die Synthese von Berylliumfluorid aus dem zuvor hergestellten basischen Berylliumacetat wurde in den Lösungsmitteln Ethanol und THF durchgeführt, um die unterschiedlichen Stabilisierungseigenschaften dieser Lösungsmittel genauer zu untersuchen. THF wurde dabei als aprotisches Lösungsmittel und Ethanol als protisches Lösungsmittel ausgewählt. Wie in den anderen Alkoholen und Estern ist das basische Berylliumacetat in diesen Lösungsmitteln nicht löslich. [95]



Wird zur trüben, milchigen Suspension von Berylliumacetat in Ethanol Fluorwasserstoff nach Reaktion 3.17 hinzugegeben, so ist direkt danach keine Reaktion feststellbar. Die Trübung der Suspension bleibt erhalten. Erst im Verlauf von mehreren Stunden ist eine Reaktion feststellbar und es kommt zu einer Veränderung der Intensität der Trübung. So klart diese allmählich auf und es bildet sich innerhalb von zwei Tagen ein klares, niedrigviskoses Sol, wie es in Abbildung 3.42(a) gezeigt ist.

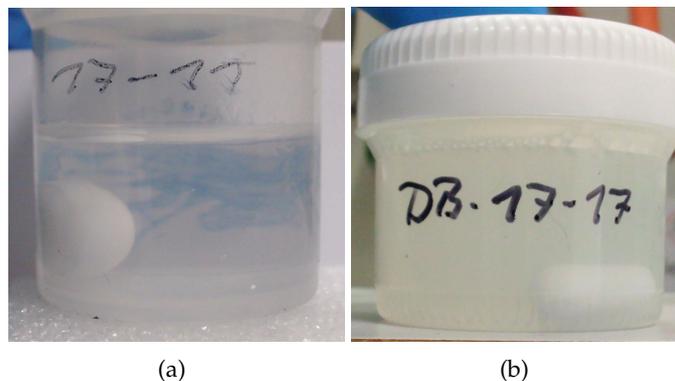


Abbildung 3.42: Verschiedene Berylliumfluorid-Sole hergestellt nach Reaktion 3.17 aus Berylliumacetat und Fluorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln. (a) Klares Sol in Ethanol. (b) Trübes Sol in THF.

3 Binäre Metallfluoride

Wird die Reaktion in THF als Lösungsmittel durchgeführt, so kommt es ebenso gleich nach der Fluorierung zu keiner optischen Veränderung der trüben Eduktsuspension. Im weiteren Verlauf kommt es aber, im Gegensatz zur Synthese in Ethanol, nicht mehr zum vollständigen Aufklaren innerhalb der folgenden Tage. So wird eine trübe Suspension erhalten, wie sie in Abbildung 3.42(b) gezeigt ist.

Die Eigenschaften des klaren ethanolischen Berylliumfluorid-Soles wurden im Weiteren genauer untersucht. In Abbildung 3.43 ist das ^{19}F -NMR von einem klaren Berylliumfluorid-Sol in Ethanol dargestellt. Zu sehen sind verschiedene Signale bei -176 ppm, -179 ppm und bei -191 ppm.

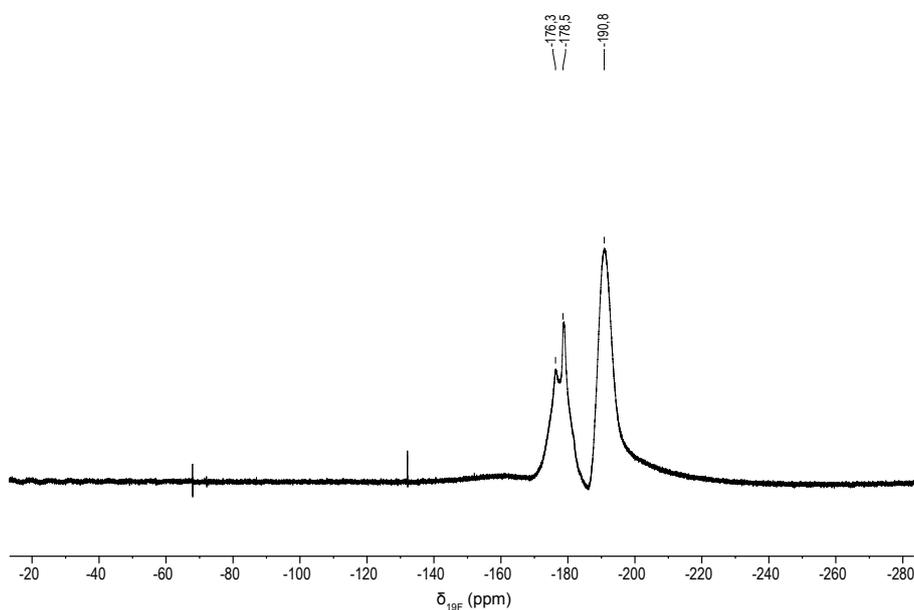


Abbildung 3.43: ^{19}F -NMR eines Berylliumfluorid-Soles in Ethanol.

Weil bei der Umsetzung von basischem Berylliumacetat zu Berylliumfluorid Wasser gebildet wird und die Reaktionen nicht unter Schutzgas durchgeführt wurden und somit auch Feuchtigkeit an die Proben kommen konnte, war durch die Neigung von Berylliumfluorid zur Hydrolyse eine Bildung der entsprechenden Hydroxidverbindungen unvermeidlich. Aus diesem Grund konnten die verschiedenen Spezies von Berylliumfluorid, BeF^+ (-191 ppm), BeF_2 (-179 ppm) und BeF_3^- (-176 ppm) in der Probe gefun-

den werden.^[97,98]

Das Röntgendiffraktogramm von einem Xerogel ist in Abbildung 3.44 gezeigt. Dieses wurde durch Entfernen des Lösungsmittels aus einem klaren Berylliumfluorid-Sol in Ethanol gewonnen.

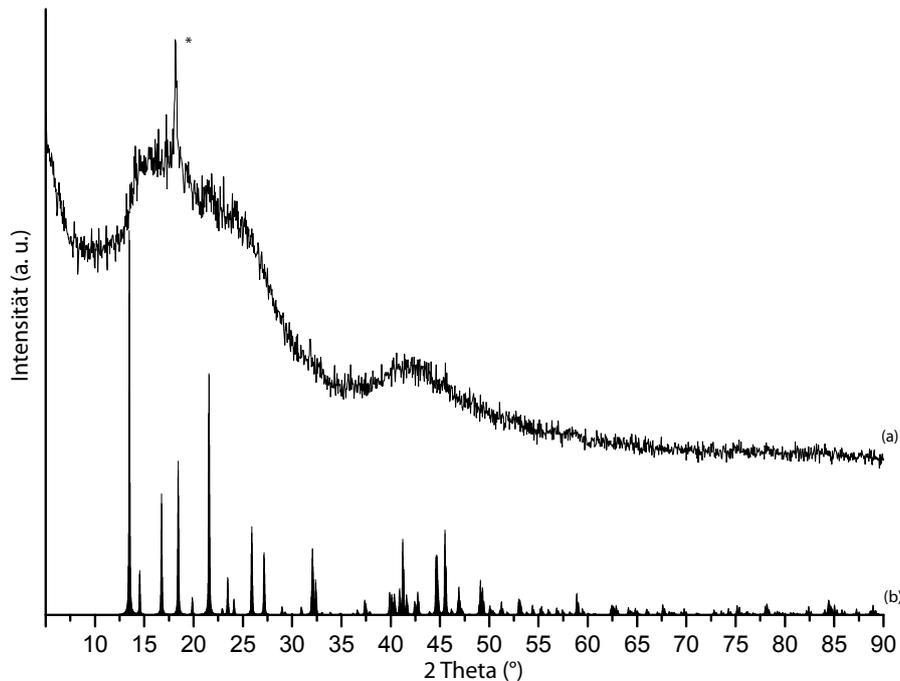


Abbildung 3.44: (a) Röntgendiffraktogramm eines Berylliumfluorid-Xerogeles, hergestellt aus basischem Berylliumacetat in Ethanol. (b) Vergleichsdiffraktogramm nach der Quarz-Struktur von Berylliumfluorid.^[99]
*Abdeckfolie

Das Fehlen von scharfen Reflexen ist ein Hinweis auf einen geringen Grad der Kristallinität, den der Feststoff aufweist. Unter der Annahme, dass es sich um überlagerte Reflexe handelt, passen diese zu der Lage der Reflexe für die Referenz von α -Berylliumfluorid, wie sie im unteren Teil der Abbildung 3.44 gezeigt sind.^[99] Der schmale Reflex bei 18,2° ist der Abdeckfolie zuzuschreiben, die verwendet wurde, um eine Kontamination der Umgebung zu vermeiden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Darstellung klarer Berylliumfluorid-Sole mittels der fluorolytischen Sol-Gel Synthese möglich ist. Als Lösungsmittel findet dabei Ethanol

3 Binäre Metallfluoride

nol Verwendung. Durch die Auswertung von Röntgendiffraktogrammen ist zu vermuten, dass sich α -Berylliumfluorid gebildet hat und eine geringe Kristallinität aufweist. THF als Lösungsmittel hat sich als nicht zielführend herausgestellt.

4 Ternäre Metallfluoride

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese von ternären Metallfluoriden. Einer der Schwerpunkte liegt darauf, die verwendeten Präkursoren aufeinander abzustimmen und soweit zu aktivieren, dass die Synthese von klaren Solen, welche die gewünschten Nanopartikel enthalten, gelingt.

Das Hauptaugenmerk wird in diesem Kapitel auf die Synthese von Kaliumfluorozinkat und dessen Verwendung als Lötmedium für Aluminium gelegt. Ziel ist es, möglichst klare Sole, die Nanopartikel enthalten, herzustellen. Dies soll über die Variation des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und durch Stabilisierungszusätze geschehen. Mit den so hergestellten Solen soll die Beschichtung von Aluminium für die Anwendung als Lötmedium optimiert werden.

Des Weiteren soll erstmalig die fluorolytische Sol-Gel-Synthese für die Darstellung von *nano*-Lithiumfluoroberyllat eingesetzt werden. Dabei soll auf die Erfahrungen, die bei der Synthese von Lithiumfluorid und Berylliumfluorid gesammelt und im ersten Kapitel besprochen wurden, zurückgegriffen werden.

Für Synthesen im System Lithiumfluorid/Magnesiumfluorid soll ebenfalls die fluorolytische Sol-Gel-Synthese Verwendung finden. Dabei soll untersucht werden, ob Verbindungen in diesem System über diesen Syntheseweg möglich sind.

Darüber hinaus soll die Synthese von *nano*-Natriumfluorozinkat durch Variation des Lösungsmittels und der Präkursoren optimiert werden.

4.1 Kaliumfluorozinkat

Ziel der Synthesen war es, Kaliumfluorozinkat darzustellen, welches als Sol vorliegt. Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auf die Synthese möglichst kleiner Partikel mit einer möglichst kleinen Kristallitgröße gelegt werden. Da Kaliumfluorozinkat als Lötmedium verwendet werden kann, sollten mit diesen Solen des Weiteren homogene Beschichtungen auf Aluminium durchgeführt werden, die den Anforderungen zum Löten entsprechen. Deswegen musste das Kaliumfluorozinkat beim Aufbringen mittels *Dip-Coating* eine bestimmte Schichtdicke und eine gewisse Festigkeit erreichen. Beim anschließenden Löten sollte möglichst eine homogene Diffusionsschicht von Zink in Aluminium entstehen.

Von Kaliumfluorozinkat gibt es mehrere Phasen, die eine unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen. Bei den durchgeführten Synthesen wurde sich dabei auf das Monokaliumfluorozinkat (KZnF_3) beschränkt. Dies geschah einerseits, um möglichst viel Zink in das Lötmedium einzubringen. So enthält KZnF_3 40,5% Zink, K_2ZnF_4 hingegen enthält mit 29,8% deutlich weniger. Ein weiterer Grund ist, dass K_2ZnF_4 inkongruent schmilzt und es somit zu Veränderungen in der Zusammensetzung der einzelnen Phasen beim Lötprozess kommt.

Zum Erreichen dieser Ziele wurden verschiedene Parameter der Reaktion variiert. Dazu zählt die Verwendung verschiedener Lösungsmittel, verschiedener Zusätze zur Stabilisierung und Deagglomeration, die Durchführung der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen sowie die Veränderung der Konzentration der gebildeten Sole.

Die bisherigen Veröffentlichungen von Arbeiten zur Darstellung von nanoskaligen Kaliumfluorozinkat beschränken sich auf meine Diplomarbeit im Arbeitskreis Kemnitz. In dieser wurden erste Arbeiten zur Darstellung mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese gezeigt.^[100]

Kaliumfluorozinkat gehört zur Gruppe der Fluoroperowskite, das bedeutet es kristallisiert in der Perowskit-Struktur (CaTiO_3) aus. Das Netzwerk wird gebildet aus MF_6 -Eckenverknüpften Oktaedern mit dem Kalium in den Zwischengitterplätzen. Die Fluoratome sind axialsymmetrisch koordiniert mit zwei Zinkionen als nächste Nachbarn

4 Ternäre Metallfluoride

und mit vier Kaliumionen als übernächste Nachbarn. Diesem Fluoroperowskit-Typ gehören noch weitere ternäre Fluoride vom Typ AMF an, wobei A für Lithium, Kalium, Rubidium, Cäsium oder Barium und M für Calcium, Magnesium oder Zink steht.

Klassisch werden Kaliumfluorozinkate, wie die anderen Fluoride vom Perowskit-Typ, mittels Solvothermalsynthesen dargestellt.^[101,102] Die Edukte, meist Zinkchlorid und Kaliumfluorid, werden bei hoher Temperatur für längere Zeit umgesetzt. Dabei bilden sich Partikel mit einer Kristallitgröße von über 80 nm.^[102]

Ein Weg zur Herstellung von *nano*-Kaliumfluorozinkat ist die Mechanosynthese. Dabei werden Zinkfluorid und Kaliumfluorid zusammen in die Mühle gegeben und für sechs Stunden gemahlen. Erst nach dieser Zeit erfolgt eine vollständige Reaktion der Edukte zu Zinkat. Es bildet sich ein Feststoff der Partikel von mehreren zehn Nanometern Durchmesser enthält.^[103]

Des Weiteren gibt es einige Ansätze der Synthese von nanokristallinen gemischten Metallfluoriden in nicht wässrigen Lösungsmitteln. Dabei wird Zinkchlorid in Methanol gegeben und anschließend mit Kaliumfluorid im Verhältnis 1:3 umgesetzt. Nach mehreren Waschschritten wird Kaliumfluorozinkat mit einer kubischen Morphologie erhalten. Die Kristallitgröße der synthetisierten Fluoroperowskite liegt bei 9-30 nm.^[104]

Eine weitere Möglichkeit ist die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese. Dabei werden Zinkchlorid und Kaliumfluorid im Verhältnis 1:3 in einen Autoklaven gegeben und bei 1100 W und 2,45 GHz für 4 Minuten in der Mikrowelle behandelt. Auf diese Weise lassen sich auch andere komplexe Fluoride vom Typ KMF_3 ($M = Zn, Mn, Co$ und Fe) herstellen. Die Partikelgröße liegt jeweils im Nanometerbereich.^[105]

Es ist auch möglich kristallines Kaliumfluorozinkat durch Vermahlen von Zinkchlorid und Kaliumfluorid und anschließende Behandlung in einer Mikrowelle zu synthetisieren.^[106]

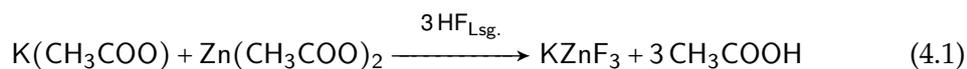
Nachteil all dieser Methoden ist der hohe Energiebedarf, der für die Synthese der Nanopartikel nötig ist. Des Weiteren ist das Endprodukt der Synthesen immer ein Feststoff, welcher sich für Beschichtungen schlecht in Lösungsmittel suspendieren lässt.

Einige Ansätze zu der Synthese von *nano*-Kaliumfluorozinkat als Sol über die fluo-

4 Ternäre Metallfluoride

rolytische Sol-Gel-Synthese wurden bereits in den Arbeiten zu meiner Diplomarbeit durchgeführt.^[100] Dabei wurden kurzzeitig klare Sole erhalten, die nach kurzer Zeit eintrübten. An diese Synthesen soll in dieser Arbeit angeknüpft werden.

Als Präkursoren zur Darstellung von *nano*-Kaliumfluorozinkat mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese wurden die wasserfreien Acetate Kaliumacetat ($\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$) und Zinkacetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ausgewählt. Diese wurden verwendet, weil sich Zinkacetat bei klassischen Synthesen von Kaliumfluorozinkat mit Kaliumfluorid als Fluorierungsmittel als der am besten geeignete Präkursor herausgestellt hat.^[107] Das Kaliumacetat fand Verwendung, um im selben Anionensystem zu bleiben. Ebenso wurden diese beiden Acetate bei bereits durchgeführten Sol-Gel-Synthesen in diesem Themengebiet im Rahmen meiner Diplomarbeit benutzt^[100] und eine leichte Verfügbarkeit ist gegeben. Reaktion 4.1 stellt den allgemeinen Reaktionsmechanismus dar, nach dem die Präkursoren umgesetzt wurden. Die frei werdende Essigsäure verbleibt als stabilisierender Zusatz im Sol.



Als Lösungsmittel wurden Methanol, Ethanol, Tetrahydrofuran (THF) und höher siedende Lösungsmittel wie 1,2-Propandiol, Benzylalkohol oder dibasischer Ester verwendet. In diesen Lösungsmitteln wurden die Präkursoren gelöst bzw. suspendiert und anschließend mit Fluorwasserstoff umgesetzt. Dieser lag im Fall von Methanol, Ethanol oder THF wasserfrei gelöst in diesen vor oder wurde als wässrige Lösung verwendet. Die Konzentration der hergestellten Sole lag, soweit nicht extra angegeben, im Bereich von $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ bis $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Die Reaktionen in Methanol, THF und Ethanol wurden unter inerten Bedingungen in Glas durchgeführt, da unter diesen Bedingungen Fluorwasserstoff nicht oder nur sehr langsam mit dem Glas des Reaktionsgefäßes reagiert. Die anderen Reaktionen wurden zur vollständigen Vermeidung dieser Reaktionen in Kunststoffgefäßen durchgeführt.

In Tabelle 4.1 sind die unterschiedlichen Löslichkeiten der Präkursoren in den verwendeten Lösungsmitteln gegenübergestellt. Das Lösungsverhalten wird in den ent-

4 Ternäre Metallfluoride

sprechenden Abschnitten noch genauer erläutert.

Tabelle 4.1: Löslichkeit von Kalium- und Zinkacetat in verschiedenen Lösungsmitteln bei Konzentrationen im Bereich von $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ bis $0,5 \text{ mol l}^{-1}$.

	K(CH ₃ COO)	Zn(CH ₃ COO) ₂
MeOH	löslich	löslich
EtOH	löslich	teilweise löslich
THF	unlöslich	unlöslich
1,2-Propandiol	löslich	löslich
Benzylalkohol	unlöslich	unlöslich
DBE	unlöslich	unlöslich

4.1.1 Reaktion in Methanol

Eines der ausgewählten Lösungsmittel war Methanol, da sich dieses als eines der am besten geeigneten Lösungsmittel in der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid herausgestellt hat.^[48] Die Edukte wurden in Methanol vorgelegt, worin sie sich innerhalb kurzer Zeit auflösten. Nach der Zugabe des Fluorwasserstoffes, welcher in Methanol gelöst war, trübte sich die Lösung innerhalb weniger Sekunden etwas ein und es bildet sich ein Sol. An dieser sofortigen Veränderung der Lösung zu einem trüben Sol lässt sich erkennen, dass die Reaktion sehr schnell einsetzt. Die Trübung der Sole bleibt über einen längeren Zeitraum nicht konstant, sie verstärkt sich noch weiter. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die gebildeten Primärpartikel weiter agglomerieren oder es partiell zu Kristallwachstum kommt. In Abbildung 4.1 ist ein solches drei Tage altes $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Sol abgebildet.

Um einen tieferen Einblick in die Natur der gebildeten Partikel zu erhalten, die sich im Sol gebildet haben, ist eine Möglichkeit, die Kristallisation der Partikel genauer zu betrachten. Dazu wurde mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie die Größe der in den Partikeln vorhandenen Kristallite bestimmt. Da für die Analysemethode ein Pulver benötigt wird, wurde von einem $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das sich dabei gebildete weiße Xerogel wurde mittels Pulverdiffraktometrie vermessen. In Abbildung 4.2 ist das Diffraktogramm dieses Xerogeles darge-

4 Ternäre Metallfluoride



Abbildung 4.1: Leicht getrübbtes $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ KZnF_3 -Sol in Methanol. Reaktion bei Raumtemperatur.

stellt. Im unteren Teil der Abbildung ist ein Vergleichsdiffraktogramm für Kaliumfluorozinkat aus der Literatur abgebildet (PDF-Nr. 01-072-0113). Die Lage der Reflexe des über die Sol-Gel-Synthese hergestellten Xerogels gleicht denen der Referenz, lediglich die Reflexe sind deutlich breiter, da sie von einer kristallinen Probe stammen.

Da die Verbreiterung der Reflexe im Diffraktogramm direkt mit der Kristallitgröße zusammenhängt, konnte diese Größe mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (siehe Gleichung 2.8, S. 21) ermittelt werden. Bei einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt sie 14 nm in einem Xerogel, welches drei Tage nach der Fluorierung aus dem Sol hergestellt und vermessen wurde.

Eine Analyse der Sole mittels Flüssig- ^{19}F -NMR wurde durchgeführt. Wie mit der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen, hat sich Kaliumfluorozinkat gebildet. Es konnten aber keine Signale für Fluor, welches an Kalium und Zink gebunden ist, mittels der NMR detektiert werden. Dieses kann bedeuten, dass die Fluorspezies in einen großen Festkörper eingebaut und somit zu unbeweglich ist. Für diese Annahme sprechen auch die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, die von großen Kristalliten ausgehen.

Da die Kinetik der Keimbildung und des Keimwachstums abhängig von der Tempe-

4 Ternäre Metallfluoride

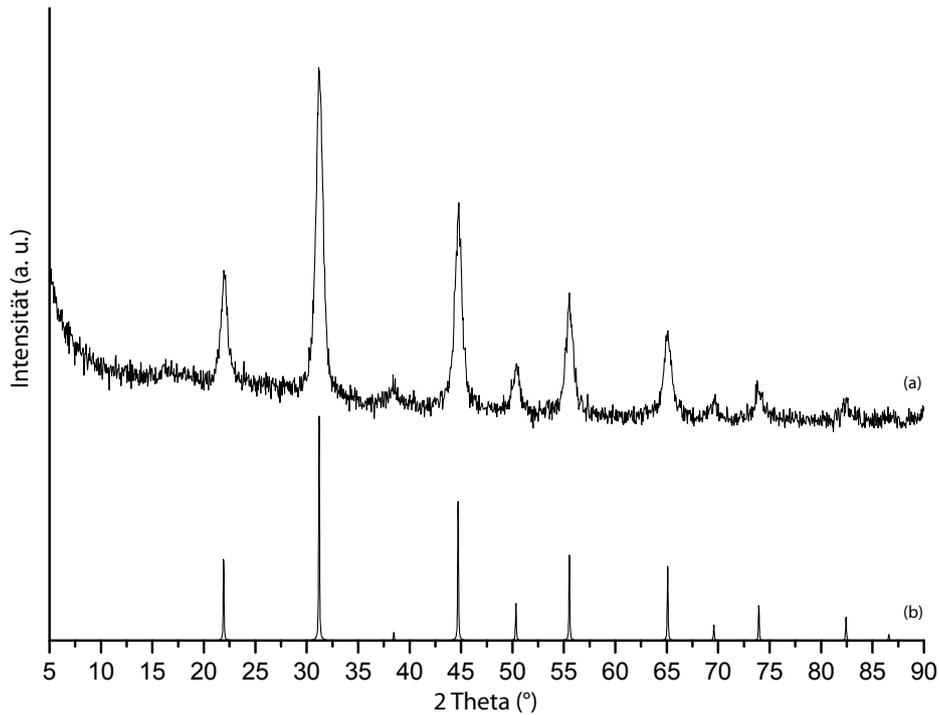


Abbildung 4.2: (a) Röntgendiffraktogramm von Kaliumfluorozinkat, hergestellt bei Raumtemperatur in Methanol bei einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. (b) Referenzdiffraktogramm Kaliumfluorozinkat (PDF-Nr.: 01-072-0113).

ratur ist,^[108] wurde der Einfluss dieser auf das Verhalten während der Bildung der Sole und der darin enthaltenen Partikel und der gebildeten Kristallite genauer untersucht. Durch das Absenken der Reaktionstemperatur ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern und dabei eventuell eine Verschiebung vom Kristallwachstum hin zu mehr Keimbildung zu forcieren. Deswegen wurde die Reaktion bei tieferen Temperaturen durchgeführt. Dazu wird die klare Eduktlösung auf -75°C abgekühlt und anschließend der Fluorwasserstoff zugegeben. Es bildet sich gleich nach der Reaktion ein klares Sol, dessen Viskosität über der der Eduktlösung liegt. Dieses bleibt auch über mehrere Stunden solange klar, bis das System durch Entfernen des Kältebades auf Raumtemperatur erwärmt wird. In Abbildung 4.3 ist die Veränderung des Soles dargestellt. Bild 4.3(a) zeigt das Sol bei -75°C gleich nach der Fluorierung. Das gleiche

4 Ternäre Metallfluoride

Sol 30 Minuten nach der Reaktion beim Aufwärmen auf Raumtemperatur ist in Bild 4.3(b) zu sehen. Es ist zu erkennen, dass das Sol langsam trüber wird. Das nun weiter eingetrübte Sol zwei Stunden nach der Fluorierung und erwärmt auf Raumtemperatur ist in Bild 4.3(c) dargestellt. Für die Synthesen bei Raumtemperatur ist erkennbar, dass die Reaktion sehr schnell abläuft. Wenn dies auch für die Reaktion bei tiefen Temperaturen angenommen wird, ist davon auszugehen, dass die verstärkte Trübung der Sole beim Aufwärmen auf Raumtemperatur von der verstärkten Agglomeration der einzelnen Kristallite herrührt. Um dieses zu überprüfen, wurde die Größe der Kristallite mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt.

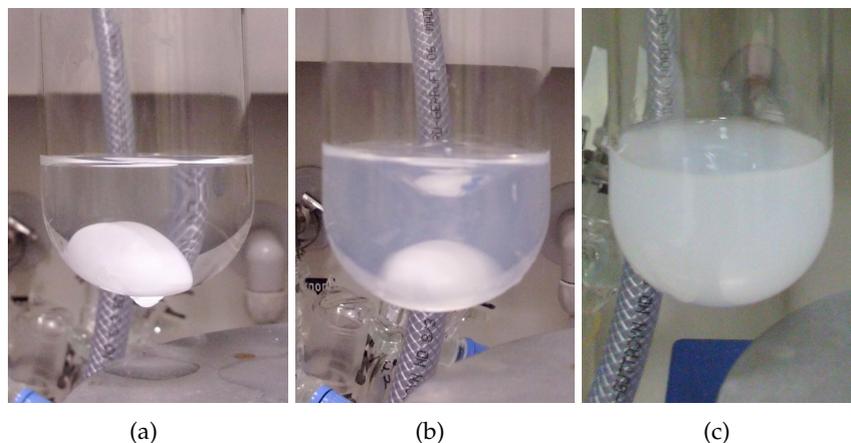


Abbildung 4.3: Veränderung der Trübung eines $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ KZnF_3 -Soles in Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit. (a) Sol gleich nach der Reaktion bei -75°C . (b) Dasselbe Sol nach 30 Minuten beim Erwärmen auf Raumtemperatur. (c) Sol zwei Stunden nach Erwärmung auf Raumtemperatur.

Das durch Entfernen des Lösungsmittels gebildete Kaliumfluorozinkat-Xerogel besitzt mit 9 nm eine um 5 nm geringere Kristallitgröße als das Xerogel, welches durch die Synthese bei Raumtemperatur gewonnen wurde (Tabelle 4.2). Somit findet bei geringeren Reaktionstemperaturen und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur weniger Kristallwachstum statt als bei der Reaktion, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Die geringere Trübung des Soles bei tiefen Temperaturen ist ebenfalls ein Hinweis auf einen geringeren Grad an Agglomeration der Kristallite (Abbildung 4.3).

4 Ternäre Metallfluoride

Beim Aufwärmen lässt sich aber das hohe Maß an Stabilisierung der Partikel nicht mehr aufrechterhalten.

Tabelle 4.2: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Kristallitgröße von Kaliumfluorozinkat hergestellt in Methanol bei einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$.

Temperatur [°C]	20	-75
Kristallitgröße [nm]	14	9

Aufgrund der Beobachtungen ist zu vermuten, dass die Temperaturverringering die Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu Gunsten der Keimbildungsgeschwindigkeit verringert und sich dadurch mehr Kristallite mit kleinerer Kristallitgröße bilden, die dann stabilisiert im Lösungsmittel vorliegen und erst bei Temperaturerhöhung verstärkt agglomerieren.

In Abbildung 4.4 sind zwei $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Sole gegenübergestellt, die einmal bei Raumtemperatur (Abbildung 4.4(a)) und einmal bei -75 °C (Abbildung 4.4(b)) hergestellt wurden. Zu erkennen ist, dass das Sol, welches bei Raumtemperatur hergestellt wurde, weniger stark getrübt ist als das Sol, welches bei -75 °C hergestellt wurde. Vergleicht man die Kristallitgröße dieser Ansätze mit der Trübung der Sole, so ist festzustellen, dass die kleineren Kristallite mehr zur Agglomeration neigen und sich dadurch trübere Sole bilden.

Um herauszufinden, welchen Einfluss die Konzentration auf die Ausbildung der Partikel und der darin enthaltenen Kristallite hat, wurden verschiedene Sole über den gleichen Syntheseweg, aber mit unterschiedlicher Konzentration der Sole hergestellt. Für den Vergleich der Kristallitgröße wurden aus den verschiedenen Solen die Xerogele gewonnen und anschließend mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie vermessen. Die Sole wurden alle in Methanol bei -75 °C hergestellt. Die Diffraktogramme der Xerogele aus den Solen mit verschiedenen Konzentrationen sind in Abbildung 4.5 dargestellt und die aus diesen ermittelten Kristallitgrößen in Tabelle 4.3 gezeigt. Die Kristallitgröße der Partikel aus einem leicht trüben $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ Kaliumfluorozinkat-Sol beträgt 15 nm (4.5 (a)). Die Kristallitgröße im Xerogel aus einem leicht getrübbten $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Sol beträgt 11 nm (4.5 (b)). Die Kristallite, die aus einem $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol, welches fast klar war,

4 Ternäre Metallfluoride

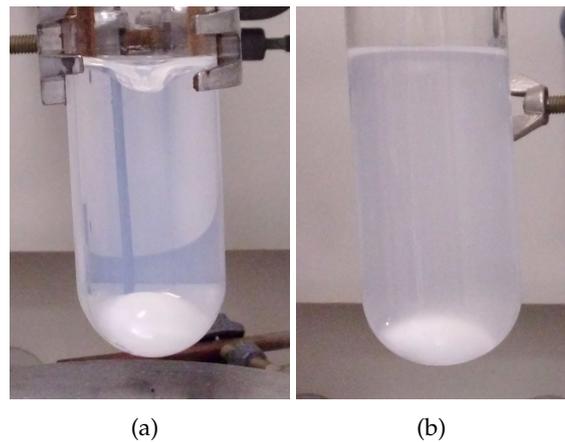


Abbildung 4.4: Unterschiedlich getrübbte $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Kaliumfluorozinkat-Sole in Methanol einen Tag nach der Herstellung. (a) Reaktion bei Raumtemperatur. (b) Reaktion bei $-75 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

gewonnen wurden, weisen eine Größe von 9 nm auf (4.5 (c)). Bei einer Konzentration von $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ist das Sol trüb und die Kristallite weisen mit 15 nm einen größeren Durchmesser auf (4.5 (d)). Wird die Konzentration noch weiter auf $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ erhöht, bildet sich ein noch trüberes Sol, welches eine Kristallitgröße von 8 nm aufweist (4.5 (e)).

Tabelle 4.3: Einfluss der Konzentration auf die Kristallitgröße von Kaliumfluorozinkat, hergestellt in Methanol

Konzentration [mol l^{-1}]	0,02	0,05	0,2	0,5	1,0
Kristallitgröße [nm]	15	11	9	15	8

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Kristallitgröße mit steigender Konzentration immer weiter abnimmt, mit Ausnahme vom Sol mit einer Konzentration von $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. Es ist anzunehmen, dass bei höheren Konzentrationen die sich rasch bildenden Kristallite schnell zu größeren Partikeln agglomerieren, da der mittlere Abstand bei zunehmender Konzentration zwischen den einzelnen Partikel kleiner wird und nach der Agglomeration das Wachstum der Kristallite gehemmt ist.

Um eine Aussage über die Stabilisierung der in Lösung befindlichen Partikel zu erhalten, ist es möglich, die Veränderung der Trübung des Soles sowie die Kristallitgröße der Partikel im Sol über einen längeren Zeitraum zu beobachten. Die Trübung wurde

4 Ternäre Metallfluoride

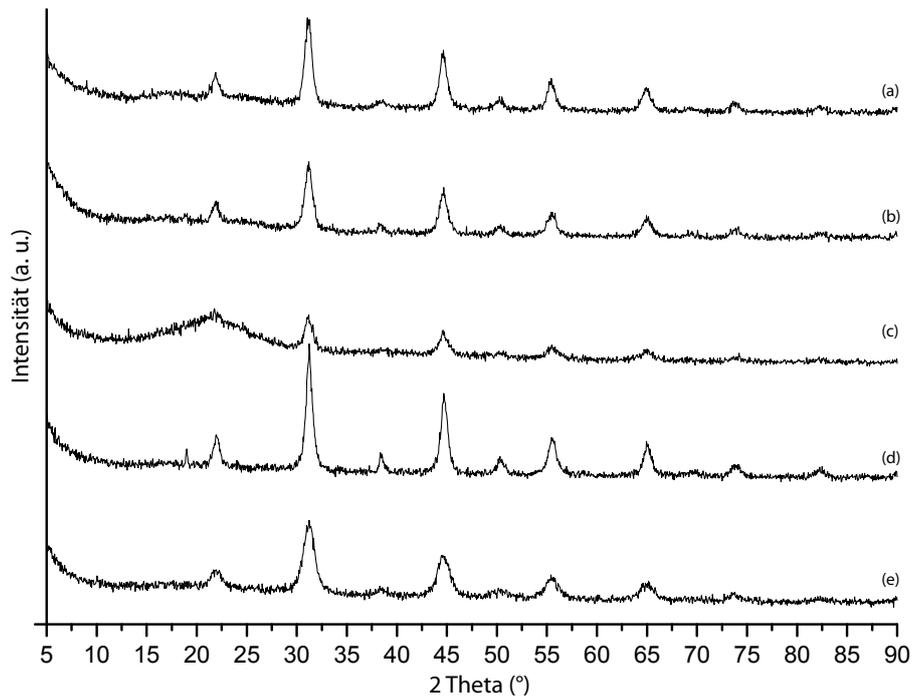


Abbildung 4.5: Einfluss der Konzentration von KZnF₃-Solen, die in Methanol bei -75 °C hergestellt wurden, auf die Diffraktogramme der Xerogele. (a) 0,02 mol l⁻¹; (b) 0,05 mol l⁻¹; (c) 0,2 mol l⁻¹; (d) 0,5 mol l⁻¹; (e) 1,0 mol l⁻¹.

über diesen Zeitraum immer stärker, was für eine Zunahme der Partikelgröße im Sol spricht. Um die Veränderung der Kristallitgröße zu bestimmen, wurden vom selben bei -75 °C dargestellten 0,2 mol l⁻¹ Sol ein Xerogel drei Tage und ein weiteres acht Wochen nach der Fluorierung hergestellt. Beim Vergleich der beiden Diffraktogramme in Abbildung 4.6 ist zu erkennen, dass es zu einer Verschmälerung der Reflexe kommt und somit zu einer Zunahme der Kristallitgröße. Über die Scherrer-Gleichung lässt sich eine Veränderung von 9 nm drei Tage nach der Reaktion auf 15 nm nach acht Wochen berechnen. Somit ist zu erkennen, dass es noch zu Veränderungen der Kristallitgröße und der Partikelgröße im Sol kommt.

Es konnte gezeigt werden, dass verschiedene Einflussfaktoren wie die Reaktionstemperatur, die Konzentration, aber auch die Reaktionszeit Auswirkungen auf die Bildung von Kaliumfluorozinkat in Methanol und dabei besonders auf die Trübung der erhal-

4 Ternäre Metallfluoride

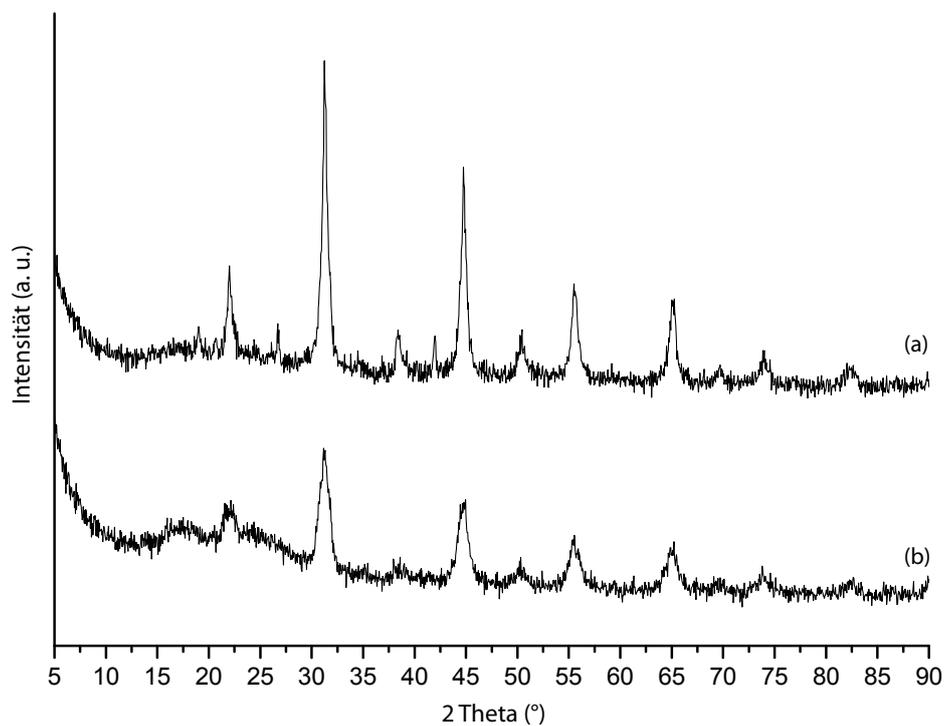


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramm von Kaliumfluorozinkat in Methanol, hergestellt bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Xerogel acht Wochen nach Reaktion. (b) Xerogel drei Tage nach Reaktion.

tenen Sole sowie auf die Kristallitgröße der in ihnen enthaltenen Partikel haben. Die Darstellung von klaren Solen ist dabei nur bei tiefen Temperaturen für eine kurze Zeit gelungen.

4.1.2 Reaktion in THF

Als weiteres Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Die Reaktionen wurden wie in Methanol bei Raumtemperatur und bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Im Gegensatz zum vorhergehenden Lösungsmittel sind in THF Kaliumacetat und Zinkacetat bei Raumtemperatur nicht löslich. Nach dem Zusammengeben der Edukte bilden diese eine trübe Suspension. Dadurch ist der Reaktionsverlauf gut zu erkennen. Bereits kurz nach der Zugabe des Fluorwasserstoffes beginnen sich die Edukte aufzulösen. Dies ist an dem fortlaufenden Verschwinden der Feststoffpartikel zu erkennen. Nach 20 Minuten ist der Vorgang abgeschlossen und es hat sich ein trübes Sol gebildet, welches keine Feststoffpartikel mehr enthält.

Wird die Reaktion bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, bildet sich, anders als in Methanol, sofort ein trübes Sol, welches sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur auch nicht mehr verändert. Die Trübung der bei Raumtemperatur und bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellten Sole war stärker als die der methanolischen Sole unter gleichen Bedingungen. Die THF-Sole enthielten somit Partikel, die einen größeren Durchmesser hatten.

Die Kristallitgröße der Partikel im Xerogel, welches aus dem bei Raumtemperatur hergestellten Sol gewonnen wurde, beträgt 10 nm. Die Kristallite aus dem bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellten Sol weisen eine Größe von 12 nm auf. Bei einem so geringen Unterschied ist davon auszugehen, dass die Temperatur, anders als bei der Synthese in Methanol, keinen weiteren Einfluss auf das Kristallwachstum hat. Im Vergleich zur Synthese in Methanol ist die Kristallitgröße bei Raumtemperatur in etwa gleich, bei der Synthese bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist sie etwas geringer.

Die Trübung des bei Raumtemperatur dargestellten Soles veränderte sich über einen Zeitraum von mehreren Wochen nicht mehr. Die gebildeten Partikel setzten sich auch nicht ab und verblieben im Sol. Anscheinend kommt es zu keiner weiteren Verände-

4 Ternäre Metallfluoride

rung der Partikelgröße im Sol. Dieses unterscheidet das Sol von denen, die in Methanol hergestellt wurden.

An der Trübung der Sole konnte keine Veränderung der im Sol vorhandenen Partikel beobachtet werden. Um weitere Aufschlüsse über mögliche Veränderungen, die in diesen Partikeln stattfinden, zu erhalten, wurde die Veränderung der Kristallite genauer untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass die Kristallitgröße, anders als die Partikelgröße, zunahm. Bei einem Sol, welches bei Raumtemperatur hergestellt wurde und anschließend über einen Zeitraum von acht Wochen „gereift“ ist, nahm die Kristallitgröße von 10 nm auf 16 nm zu.

Es konnte somit gezeigt werden, dass es zu weiteren Umorganisationsprozessen in den im Sol befindlichen Partikeln kommt. Diese Prozesse finden auch noch in einem Zeitraum von mehreren Wochen nach der Herstellung der Sole statt. In Methanol kommt es zur Änderung der Partikel- und der Kristallitgröße. Dagegen kommt es in THF nur zu einer Änderung der Kristallitgröße, wobei dieses Sol bereits von einer größeren Partikelgröße startet, welche dann aber konstant bleibt.

4.1.3 Stabilisierungszusätze

Wie sich bei den vorhergehenden Reaktionen gezeigt hat, neigen die gebildeten Primärpartikel, je nach Reaktionsbedingungen, über die Zeit zu Agglomeration und Kristallwachstum. Um dies zu unterdrücken, wurde der Einfluss verschiedener Zusätze auf die Stabilisierung der gebildeten Partikel sowie auf die Ausbildung der Kristallite untersucht. Wie gezeigt wurde, liegt die Kristallitgröße von Kaliumfluorozinkat in den verwendeten Lösungsmitteln Methanol und THF im Bereich von 9 bis 15 nm. Diese Kristallite agglomerieren zu größeren Partikeln, was zu einer Eintrübung der Sole führt. Um klare Sole und damit Partikel im Nanometerbereich zu erhalten, ist es nötig, eine Agglomeration zu verhindern, indem die Kristallite und die Primärpartikel stabilisiert werden. Als Menge an zugesetztem Reagenzien wurden 10 bis 15 Mol-% gewählt, um einerseits genügend stabilisierende Substanz im Sol zu haben, andererseits aber nicht zu viel, damit im fertigen Produkt nicht zu viele Nebenprodukte vorhanden

4 Ternäre Metallfluoride

sind, die bei einer weiteren Anwendung stören.

Um möglichst kleine Partikel und Kristallite zu erhalten, war es das Ziel, möglichst viele Keime zu bilden und deren Wachstum zu unterdrücken. Die aus den Kristalliten gebildeten Partikel mussten anschließend stabilisiert werden, um eine weitere Agglomeration zu verhindern.

Die Zugabe der Reagenzien erfolgte direkt nach der Fluorierung, um einem Einfluss auf die Edukte und damit auf die Fluorierung zu vermeiden und nur Einfluss auf die Stabilisierung der Kristallite und Partikel zu nehmen. Als Konzentration für die Sole wurden $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ gewählt. Bei dieser Konzentration ist der Gehalt an Kaliumfluorozinkat nicht zu gering für eine weitere Verwendung, es sind aber auch noch nicht zu viele Partikel enthalten, die zu vermehrter Agglomeration führen. In Methanol bildeten sich bei dieser Konzentration die klarsten Sole.

Eine Klasse von Stabilisierungsreagenzien, die untersucht wurden, waren solche, die koordinativ an die Oberfläche von den Kristalliten und den daraus gebildeten Partikeln binden. Dieses soll durch Veränderung der Ladungseigenschaften an der Oberfläche sowie durch sterische Abschirmung an der Partikeloberfläche deren Agglomerationsverhalten und Tendenz zum Kristallwachstum verändern. Durch den Einsatz von Substanzen mit mehreren freien Koordinationsstellen (mehrzählige Liganden) ist es möglich, diese fester an die Oberfläche zu binden und eine hohe Abschirmung zu erreichen. Zu diesen Reagenzien können Acetylaceton (acac) und das 1-Methoxy-2-Propanol (PGME) gezählt werden.

Werden diese Reagenzien in Methanol bei Raumtemperatur zugegeben, kommt es zu keiner Änderung bezüglich der Trübung und somit der Partikelgröße. Die über die Röntgendiffraktometrie bestimmte Kristallitgröße ist mit 15 nm bei der Zugabe von acac und 14 nm bei der Zugabe von PGME ebenfalls nahezu identisch mit der Kristallitgröße in den Xerogelen aus der Synthese ohne Zugabe eines Stabilisierungsreagenzes (14 nm). Bei -75°C führte Acetylaceton zu einem etwas klareren Sol, welches in Abbildung 4.7(a) gezeigt ist. Mit 1-Methoxy-2-propanol als Zusatz ist keine Veränderung der Trübung festzustellen. Die Kristallitgröße in den Partikeln ist in beiden Fällen mit

4 Ternäre Metallfluoride

10 nm nahezu unverändert.

Als Nächstes wird die Zugabe in THF betrachtet. Dabei ist keine Veränderung der Trübung der Sole zu erkennen, dagegen aber ein Einfluss auf die Ausbildung der in den Partikeln enthaltenen Kristallite. So nimmt die Kristallitgröße von 10 nm bei Raumtemperatur bei der Verwendung von Acetylaceton auf 13 nm, bei der Verwendung von 1-Methoxy-2-propanol auf 14 nm zu. Bei der Reaktionsführung bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ nimmt die Kristallitgröße mit Acetylaceton von 12 nm auf 10 nm etwas ab, bei der Verwendung von 1-Methoxy-2-propanol nimmt sie etwas zu auf 14 nm.

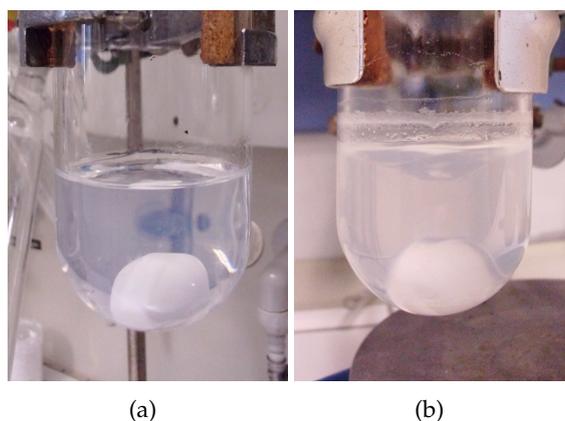


Abbildung 4.7: Einfluss von Stabilisierungsreagenzien auf die Bildung von KZnF_3 -Solen in Methanol und THF. (a) KZnF_3 in Methanol bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit acac. (b) KZnF_3 in THF bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit TFA.

Tabelle 4.4: Einfluss von Lösungsmittel, Temperatur und Zusätzen auf die Kristallitgröße von Kaliumfluorozinkat und auf die Trübung der Sole. Kristallitgröße der Xerogelee aus $0,2\text{ mol l}^{-1}$ Solen, die nach Reaktion 4.1 dargestellt wurden.

	ohne	acac	TFA	KNO_3	PGME
MeOH, RT	13 nm leicht trüb	14 nm leicht trüb	15 nm trüb	15 nm trüb	14 nm trüb
MeOH, $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$	9 nm trüb	10 nm trüb	9 nm trüb	10 nm trüb	10 nm trüb
THF, RT	10 nm trüb	13 nm milchig	16 nm leicht trüb	20 nm trüb	14 nm trüb
THF $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$	12 nm trüb	15 nm trüb	10 nm leicht trüb	20 nm trüb	14 nm trüb

4 Ternäre Metallfluoride

Eine weitere Klasse von Reagenzien, die zur Stabilisierung der Partikel und Kristallite im Sol sorgen können, sind solche, die die Säurestärke innerhalb des Lösungsmittels verändern und dadurch zu einer veränderten Anziehung bzw. Abstoßung der einzelnen Primärpartikel führen. Allgemein sind dies Säuren, die Protonen in das Lösungsmittel abgeben können. Verwendung in diesem System fanden als organische Säure die Trifluoressigsäure (TFA)¹² und als anorganische Säure die Salpetersäure¹³.

Erfolgt die Zugabe von TFA zu den frisch hergestellten Solen bei Raumtemperatur und bei -75 °C in Methanol, bilden sich trübe Sole, die stärker getrübt sind als die Sole ohne Zusatz. Die Kristallitgröße in den aus diesen Solen gewonnenen Xerogelen ist unverändert zu denen ohne Zusatz. Die TFA hat in diesen Fall einen eher destabilisierenden Charakter auf die Partikel, aber keinen Einfluss auf die Ausbildung der Kristallite.

Wird die TFA zu einem Sol in THF, welches bei Raumtemperatur synthetisiert wurde, dazugegeben, ist keine Veränderung zu einem Sol ohne Zusatz zu erkennen. Es kommt auch zu keiner Veränderung der Kristallitgröße.

Wurde direkt nach der Fluorierung TFA zu einem bei -75 °C in THF hergestellten Sol gegeben, so klarte dieses Sol, welches in Abbildung 4.7(b) gezeigt ist, stärker auf als ohne Verwendung von TFA. Die Partikelgröße ist somit geringer als in dem Sol ohne Zusatz. Die Kristallitgröße war mit 10 nm in etwa gleich groß wie bei der Synthese ohne Zusatz. Wird das Sol über einen Zeitraum von acht Wochen beobachtet, so ist festzustellen, dass es, im Gegensatz zu der Synthese ohne weitere Zugabe von stabilisierenden Reagenzien, zu keiner Veränderung der Trübung und auch zu keiner Veränderung der Kristallitgröße über diesen Zeitraum kommt. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die TFA bei der Bildung kleiner Partikel und ebenfalls bei der Langzeitstabilisierung der Sole in THF hilft.

Als weitere Säure wurde Salpetersäure zum sich bildenden Sol gegeben. Diese führte in Methanol zu einem trüben Sol, welches sehr viel größere Kristallite enthielt. Die über die Röntgendiffraktometrie bestimmte Kristallitgröße betrug 30 nm. Dieses lässt sich vermutlich auf den recht hohen Wasseranteil, der bei der Verwendung der wäss-

¹²pK_S = 0,23

¹³pK_S = -1,32

4 Ternäre Metallfluoride

rigen Säure in das System eingebracht wird, erklären. Dies führt zu einer verstärkten Oswald-Reifung in den Partikeln. Wegen der Bildung so großer Kristallite wurde dieser Syntheseweg nicht ausgeweitet auf THF als Lösungsmittel und die Synthese bei tieferen Temperaturen.

Als weiterer Zusatz wurde Wasser verwendet, um dessen Einfluss auf das System zu betrachten. Die Zugabe erfolgte direkt nach der Umsetzung der Präkursoren mit Fluorwasserstoff bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Methanol. Das sich dabei bildende Sol war zuerst klar, trübte beim Aufwärmen auf Raumtemperatur aber ein. Dieses Verhalten war bereits bei dem Sol ohne Wasserzugabe zu beobachten. Es war nach einem Tag im Vergleich weniger getrübt, die Kristallitgröße des Xerogels war aber gleich. Die Zugabe von Wasser alleine führte demnach zu etwas kleineren Partikeln, aber nicht zu einer verstärkten Oswald-Reifung.

Eine weitere Möglichkeit, um den Anteil an Protonen bei der Synthese zu erhöhen, ist die Zugabe eines Überschusses an Fluorwasserstoff. Dazu wurde die Reaktion in einem Teflonkolben durchgeführt und zehnfacher Überschuss Fluorwasserstoff zugegeben. Aus dem entstandenen Sol wurde nach mehreren Tagen das Lösungsmittel entfernt und das gebildete Pulver mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Reflexe, die sich im Diffraktogramm ausgebildet haben, sind nicht dem gewünschten Produkt Kaliumfluorozinkat zuordenbar (Abbildung A.5, 175).

Eine weitere Möglichkeit, die Stabilisierungseigenschaften des Lösungsmittels zu verändern, ist die Zugabe von Elektrolyten, die den Ladungstransport innerhalb des Soles verändern und somit zu einem veränderten Zeta-Potential führen. Dieses hat wiederum Einfluss auf das Agglomerationsverhalten der darin enthaltenen Partikel.^[109,110]

Als Elektrolyt wurde Kaliumnitrat ausgewählt. Das Kaliumsalz wurde verwendet, damit keine Fremdkation in das System eingebracht wird. Nitrate werden bereits in der Sol-Gel-Synthese oxidischer Systeme benutzt. Die Zugabe von Kaliumnitrat führte in Methanol bei Raumtemperatur und bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu trüben Solen. Die Kristallitgröße ist in beiden Fällen unverändert zur Kristallitgröße ohne Zusatz. In THF sind die Sole ebenfalls getrübt und die Kristallitgrößen etwa doppelt so groß wie ohne Zusatz von

4 Ternäre Metallfluoride

Kaliumnitrat. Somit bringt die Zugabe von Kaliumnitrat keine Verbesserungen beim Versuch, die Partikel- und Kristallitgröße zu verringern.

Für die Synthese in THF lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Zugabe von Stabilisierungsreagenzien zu Veränderungen der Eigenschaften der Sole geführt hat. Die einzige Kombination, die zu einer Verringerung der Partikelgröße, welche über die Trübung der Sole bestimmt wurde, geführt hat, war die Verwendung von TFA bei einem bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellten Sol in THF. Dabei führte die Zugabe auch zu einer Langzeitstabilisierung des Soles über mehrere Wochen. Die anderen Kombinationen führten zu keinen Verbesserungen, teilweise sogar zu Verschlechterung der Parameter.

In Abbildung 4.8 und Tabelle 4.4 (S. 127) ist die Abhängigkeit der Kristallitgröße von Kaliumfluorozinkat, von dem verwendeten Lösungsmittel, von der Reaktionstemperatur und von eingesetzten Zusätzen, wie sie zuvor beschrieben wurden, gezeigt. Allgemein ist zu sehen, dass bei den Synthesen, die bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Methanol durchgeführt wurden, die Kristallite die geringste Größe aufweisen, unabhängig davon, ob Zusätze zugegeben wurden oder nicht. In diesem Fall hat die Temperatur, bei der die Reaktion durchgeführt wurde den größeren Einfluss auf die Ausbildung der Kristallite.

Bei Raumtemperatur in Methanol oder in THF führen die hinzugegebenen Reagenzien eher zu größeren Kristalliten als bei Reaktionen ohne Zusätze. Sie haben demnach keinen positiven Einfluss auf die Unterdrückung des Wachstums der Kristallite. Daraus lässt sich aber noch auf keinen Einfluss auf das Agglomerationsverhalten der gebildeten Kristallite schließen. Auf das Agglomerationsverhalten lässt sich eher über die Trübung der Sole, die mit der Größe der in ihr enthaltenen Partikel korreliert, schließen. Demnach werden die klarsten Sole und damit die kleinsten Partikel in Methanol bei Raumtemperatur und ohne Verwendung eines Zusatzes und in THF bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter der Zugabe von Trifluoressigsäure erhalten. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten ist auf die unterschiedlichen Eigenschaften des protischen Methanols und des aprotischen THF zurückzuführen.

4 Ternäre Metallfluoride

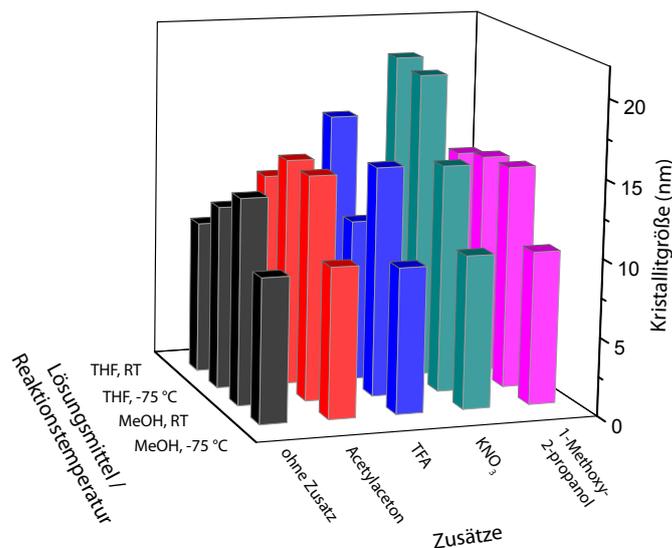


Abbildung 4.8: Einfluss von Lösungsmittel, Temperatur und Zusätzen auf die Kristallitgröße von Kaliumfluorozinkat. Kristallitgröße der Xerogele aus $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Solen, die nach Reaktion 4.1 dargestellt wurden. Daten aus Tabelle 4.4, S. 127.

4.1.4 Reaktion in Ethanol

Als weiteres protisches Lösungsmittel, in dem die Sol-Gel-Synthese von *nano*-Kaliumfluorozinkat durchgeführt werden sollte, wurde Ethanol gewählt. Die Zugabe von Stabilisierungsreagenzien, wie bei den Synthesen in Methanol und THF durchgeführt, sollte nicht untersucht werden, da es sich bei den vorhergehenden Synthesen gezeigt hat, dass deren Zugabe nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Parameter, zu denen die Trübung der Sole und somit die Partikelgröße, die Kristallitgröße und die Langzeitstabilität der Sole zählen, führt, sondern teilweise eher eine Verschlechterung der Eigenschaften zur Folge hat.

Es zeigte sich, dass bei einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ das Eduktgemisch in Ethanol nicht löslich ist. Wenn die Konzentration geringer ist ($\leq 0,1 \text{ mol l}^{-1}$), bildet sich dagegen eine klare Eduktlösung aus. Wird die $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Eduktsuspension für einige Minuten unter Rückfluss erhitzt, lösen sich die Edukte vollständig auf, fallen aber beim Abkühlen auf Raumtemperatur wieder aus. Bei Raumtemperatur liegt die Löslichkeit

4 Ternäre Metallfluoride

von Kaliumacetat in Ethanol bei $114,5 \text{ g l}^{-1}$ ($1,16 \text{ mol l}^{-1}$)^[111] und somit über den Konzentrationen, die bei der Synthese verwendet werden. Die Löslichkeit von Zinkacetat in Ethanol beträgt $5,7 \text{ g l}^{-1}$ ($0,03 \text{ mol l}^{-1}$)^[112] und liegt damit deutlich unter der von Kaliumacetat und im unteren Bereich der darzustellenden Sole. Da festgestellt werden konnte, dass das Gemisch eine Löslichkeit über der von Zinkacetat besitzt, ist anzunehmen, dass sich die Präkursoren in ihrer Löslichkeit gegenseitig beeinflussen.

Im Folgenden soll genauer auf den Einfluss, den die Löslichkeit der Edukte auf die Sol-Gel-Synthese von *nano*-Kaliumfluorozinkat hat, näher eingegangen werden. In Abbildung 4.9 sind Sole mit unterschiedlicher Konzentration nach der Fluorwasserstoffzugabe abgebildet. Das $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol, welches aus der nicht gelösten Eduktsuspension dargestellt wurde, weist eine starke Trübung auf (Abbildung 4.9(a)). Hingegen zeigt das $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol, dessen Edukte unter Rückfluss erhitzt wurden, dabei in Lösung gingen und anschließend im Warmen fluoriert wurden, eine geringere Trübung (Abbildung 4.9(b)). Die beiden rechten Sole in Abbildung 4.9 mit einer Konzentration von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ (Abbildung 4.9(c)) und $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ (Abbildung 4.9(d)), die aus Eduktlösungen dargestellt wurden, sind vollkommen klar.

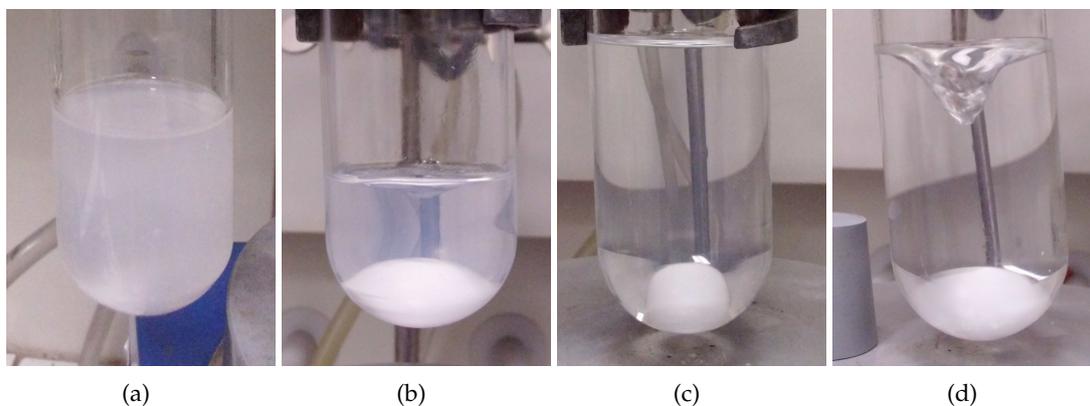


Abbildung 4.9: Einfluss der Löslichkeit der Edukte auf die Klarheit der gebildeten Kaliumfluorozinkat-Sole in Ethanol nach Zugabe von Fluorwasserstoff. a) $0,2 \text{ mol l}^{-1}$, Edukte nicht gelöst; b) $0,2 \text{ mol l}^{-1}$, Edukte im Warmen gelöst; c) $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, Edukte gelöst, d) $0,05 \text{ mol l}^{-1}$, Edukte gelöst.

An den beiden $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Solen konnte gezeigt werden, welchen Einfluss es hat, ob

4 Ternäre Metallfluoride

die Edukte bei der Synthese von Kaliumfluorozinkat gelöst oder teilweise noch als Feststoff vor der Fluorierung vorliegen. Konzentrationseinflüsse können hier ausgeschlossen werden, was den Unterschied zwischen dem $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Sol und dem $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol noch erklären könnte, da hier einerseits eine höhere Konzentration an Partikeln zur vermehrten Agglomeration führen könnte und andererseits eine geringere Konzentration zu einer geringen Trübung wegen verringerter Teilchenanzahl bei gleicher Partikelgröße führen könnte.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Größe der gebildeten Partikel in enger Abhängigkeit zum Lösungsverhalten der Edukte steht. Dieses steht wiederum in Abhängigkeit zur Konzentration, die das gewünschte Sol besitzt.

Es wurde ebenfalls untersucht, ob die mechanischen Kräfte, die durch das Rühren in das System eingebracht werden, eine Rolle spielen. Dazu wurde das Verhalten von identischen Solen darauf untersucht, wie diese reagieren, wenn sie gerührt bzw. nicht gerührt werden. So zeigte es sich, dass ein $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol, welches nur bis kurz nach der Zugabe vom Fluorwasserstoff gerührt wird, nach Beendigung dieses mechanischen Impacts anfängt zu gelieren. Dabei ist zu beobachten, dass das gebildete Gel nach kurzer Zeit aufklart, während ein Sol, bei welchem das Rühren nicht unterbrochen wird, auch über einen langen Zeitraum immer weiter eintrübt. In Abbildung 4.10 sind zwei Versuchsansätze abgebildet. Während im oberen Versuch über den gesamten Zeitraum gerührt wurde, wurde im unteren abgebildeten Versuch nach der Reaktion nicht mehr gerührt, worauf das Sol nach kurzer Zeit gelierte. Somit ist festzustellen, dass bei der Bildung von *nano*-Kaliumfluorozinkat die mechanischen Kräfte, die durch das Mischen in das sich ausbildende Sol eingetragen werden, eine entscheidende Rolle spielen.

Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu den Beobachtungen, die bei der Synthese von Magnesiumfluorid gemacht werden konnten, wo Sole nur dann aufklärten, wenn sie zwischenzeitlich nicht gelierten und immer gerührt wurden. Dies zeigt deutlich, dass die bei funktionierenden Syntheseansätzen nötigen Parameter nicht einfach auf andere Systeme übertragen werden können.

Die gebildeten klaren Gele konnten zwar durch Aufschütteln und anschließendes

4 Ternäre Metallfluoride

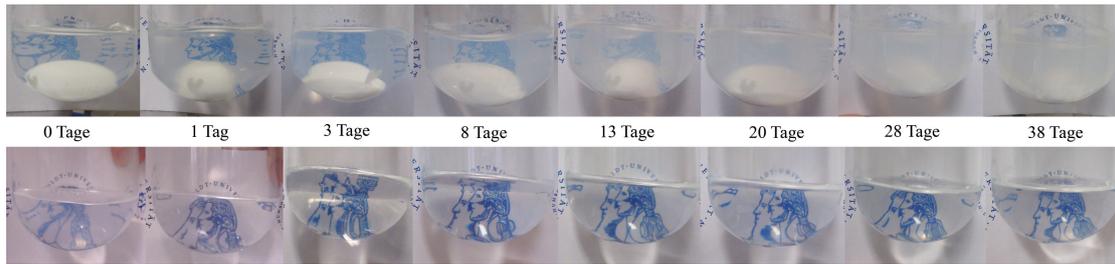


Abbildung 4.10: Veränderung von Kaliumfluorozinkat-Solen in Ethanol über einen Zeitraum von 38 Tagen. Oben: Sol über den gesamten Zeitraum gerührt; Unten: Sol, welches ab kurz nach der Reaktion nicht mehr gerührt wurde und gelierte.

Rühren wieder in ein Sol mit relativ hoher Viskosität überführt werden, neigten aber nach kurzer Zeit wieder zum Gelieren. Durch die Veränderung der Viskosität eignen sie sich nicht für Beschichtungen von Substraten. Dafür würden Sole benötigt, deren physikalische Eigenschaften sich nicht verändern, da nach diesen die optimalen Bedingungen für das *Dip-Coating* eingestellt werden, um möglichst homogene Schichten zu erhalten.

An den durch Aufschütteln gebildeten, klaren Solen wurde versucht, DLS Messungen durchzuführen, aber die Viskosität veränderte sich bei den Messungen. Dadurch war eine Auswertung der erhaltenen Daten nicht möglich, weil die Teilchenbewegung, über die der hydrodynamische Radius der Partikel bestimmt wird, von der Viskosität abhängig ist.

Wird von einem klaren Gel, wie es oben beschrieben wurde, das Lösungsmittel unter milden Bedingungen langsam entfernt, schrumpft dieses allmählich und zerfällt schließlich in mehrere transparente Bruchstücke. In Abbildung 4.11 ist der gebildete Feststoff zu sehen, der aus einem $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Gel hergestellt wurde. Die Netzwerkstruktur bleibt bei Kaliumfluorozinkat, wenn sie einmal ausgebildet wurde, wie bei der Gelierung auch nach dem Entfernen des Lösungsmittels weitestgehend erhalten. Werden hingegen niedrigviskose Sole getrocknet, bilden sich keine transparenten Feststoffe, sondern feine weiße Pulver.

An einem klaren $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Sol wurde mittels DLS der hydrodynamische Durch-



Abbildung 4.11: Transparentes Kaliumfluorozinkat-Gel nach dem Trocknen.

messer bestimmt. In Abbildung 4.12 sind die ermittelten Größenverteilungen von drei Messreihen von diesem Sol dargestellt. In der oberen Abbildung ist die Größenverteilung nach der Intensität gewichtet, in der unteren Abbildung nach dem Volumen der Partikel. Nach diesem konnte ein mittlerer hydrodynamischer Durchmesser von 30 nm für die im Sol enthaltenen Partikel bestimmt werden. Daneben liegen aber noch größere Partikel in geringerer Anzahl vor. Somit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, nanoskopisches Kaliumfluorozinkat in Ethanol darzustellen. Die bestimmte Viskosität des Soles lag bei 2,05 mPa s und damit etwa 70 % höher im Vergleich zu reinem Lösungsmittel.

Es ist festzustellen, dass diese klaren Sole über einen langen Zeitraum stabil sind und nicht eintrüben, es somit zu keinem feststellbaren Partikelwachstum kommt. Bei wässrigen Systemen wird davon ausgegangen, dass, wenn ein Zeta-Potential von größer 40 mV oder kleiner -40 mV vorliegt, die darin enthaltenen Partikel stabil sind. Das Zeta-Potential in diesem $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Sol beträgt 93 mV und liegt somit in einem Bereich, in dem Sole als gut stabilisiert gelten.^[109,110] Damit lässt sich auch erklären, warum dieses Sol in Ethanol über einen langen Zeitraum stabil ist und es zu keiner Agglomeration kommt.

4 Ternäre Metallfluoride

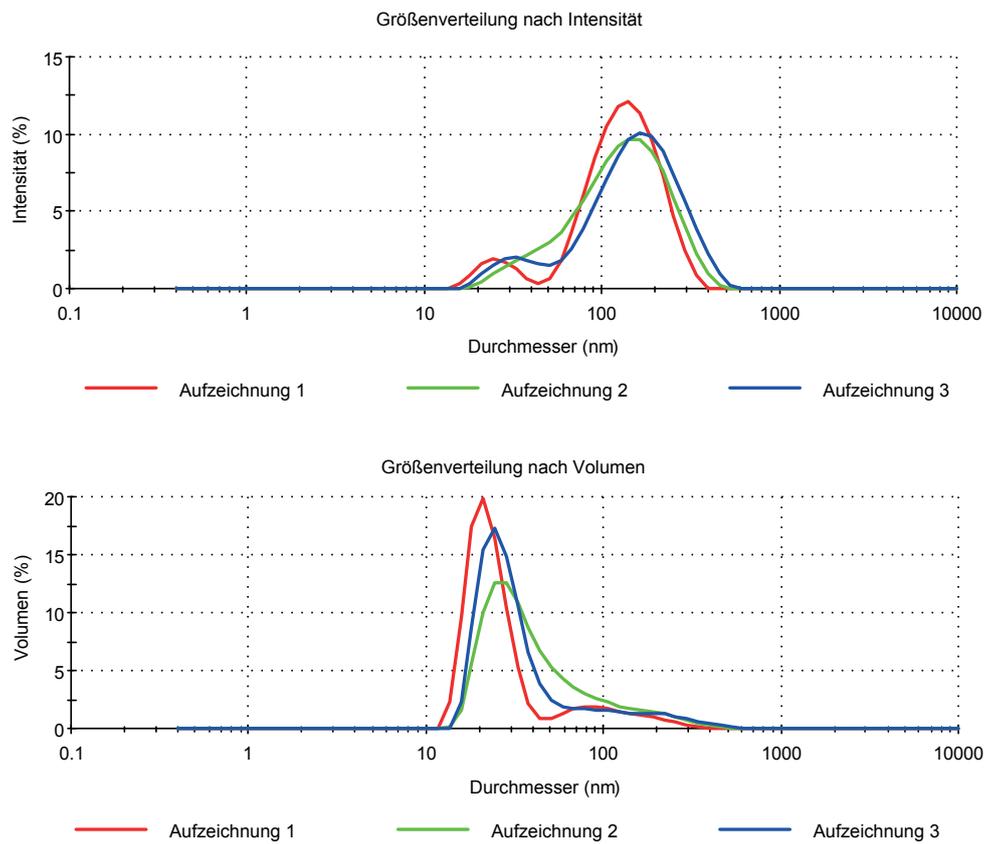


Abbildung 4.12: Größenverteilung ermittelt mittels DLS von Kaliumfluorozinkat-Partikeln in einem $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Sol in Ethanol. Oben: Gewichtet nach Intensität, Unten: Gewichtet nach Volumen.

4 Ternäre Metallfluoride

Die Kristallitgröße eines aus dem klaren $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Sol gewonnenen Xerogeles wurde mittels der Röntgendiffraktometrie bestimmt. Sie beträgt 17 nm und ist damit größer als bei den Xerogelen, die aus Reaktionen in Methanol oder THF stammen und getrübt waren.

Bisher wurde angenommen, dass die Partikel, die im Xerogel vermessen werden, bereits in dieser Form im Sol vorliegen. Da dieses bisher eine unbestätigte Vermutung war, wurde untersucht, inwieweit sich die Kristallite, die im Diffraktogramm zu erkennen sind, bereits im Sol bilden. Dazu wurde ein Kaliumfluorozinkat-Sol mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie vermessen. Durch die geringe Anzahl an Partikeln, die sich in einem Sol befinden, musste die Messzeit verlängert werden. Dies wurde durch Kumulation mehrerer Messungen über einen Zeitraum von 20 Stunden bewerkstelligt. Durch diese Veränderungen der Messparameter war es möglich, ein Diffraktogramm der Kristallite im Sol zu erhalten. In Abbildung 4.13 sind die Diffraktogramme eines Sols und eines Xerogels, welches aus dem vorherigen Sol gewonnen wurde, gegenübergestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Breite und Intensität der Reflexe vergleichbar sind. Das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist auf die verlängerte Messzeit zurückzuführen. Die nach der Scherrer-Gleichung berechnete Kristallitgröße beträgt 13 nm und liegt somit im Bereich der Kristallitgröße, die in den Xerogelen, die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden, bestimmt werden konnte. Somit lässt sich sagen, dass es durch den Trocknungsprozess nicht zu einem weiteren Wachstum der Kristallite in der Probe kommt und somit die gemessenen Kristallitgrößen im Xerogel auch die Kristallitgrößen im Sol widerspiegeln.

Bisher konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, klare Kaliumfluorozinkat-Sole zu erhalten, die Partikel im unteren Nanometerbereich enthalten.

Ein Ziel dieser Arbeit war auch die Durchführung von Beschichtungen mittels *Dip-Coating*. Die bisher dargestellten Sole enthielten hierfür allerdings eine zu geringe Konzentration an Kaliumfluorozinkat und ihre Viskosität war zu gering, um damit die gewünschte Schichtdicke zu erhalten. Deswegen musste nach Möglichkeiten gesucht werden, die Schichtdicke zu erhöhen.

4 Ternäre Metallfluoride

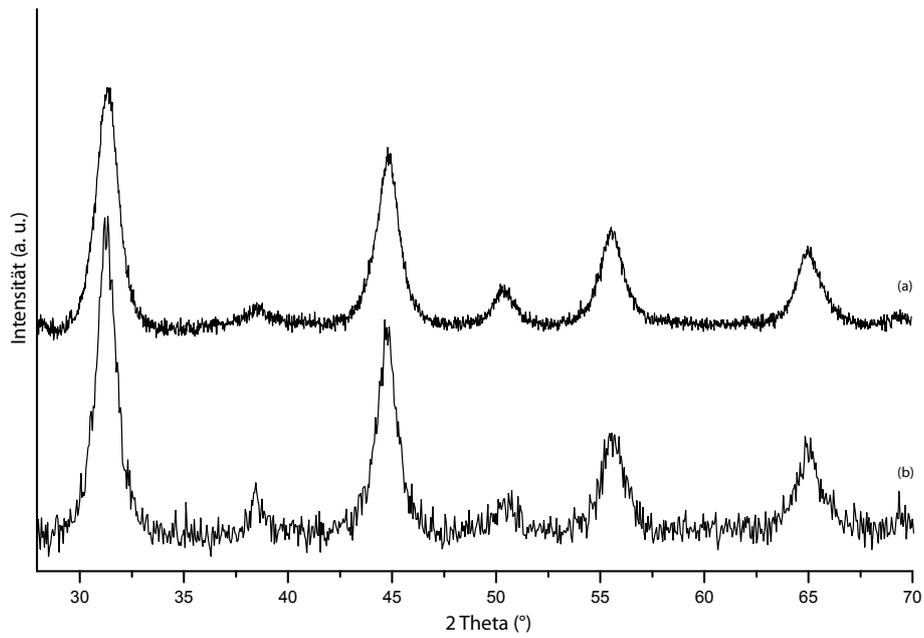


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramme von KZnF_3 . (a): Aufgenommen von einem $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ethanolischen Sol. (b): Aufgenommen von einem Xerogel, hergestellt aus einem $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ethanolischen Sol.

4 Ternäre Metallfluoride

Als ein möglicher Weg kam eine Erhöhung der Konzentration und damit der Menge an Kaliumfluorozinkat im Sol in Betracht. Ein Problem, welches sich bei den durchgeführten Synthesen, bei denen die Konzentration immer weiter erhöht wurde, zeigte, ist, dass die Partikel im Sol immer mehr agglomerieren und sich ab bestimmten Konzentrationen feste Gele bilden. Dies geschieht teilweise direkt bei der Zugabe von Fluorwasserstoff. Die Bildung von Kaliumfluorozinkat kann allerdings nicht mehr vollständig ablaufen, weil der Fluorwasserstoff nicht mehr an alle Edukte herankommt, die im Gel eingeschlossen sind. Somit verbleiben teilweise die Edukte und der Fluorwasserstoff im Gel. Dies geschieht in Ethanol bei Konzentrationen von mehr als $1,5 \text{ mol l}^{-1}$.

Ein weiteres Problem stellt die schlechte Löslichkeit der Edukte dar. Wie weiter oben gezeigt werden konnte, ist es von Vorteil, wenn diese gelöst vorliegen. Je höher die Konzentration gewählt wird, umso mehr ungelöstes Edukt liegt vor, welches erst in einem langsamen Lösungsprozess während der Umsetzung in Lösung geht. Dabei bilden sich von vornherein größere Partikel.

Beschichtungen, die mittels *Dip-Coating* durchgeführt werden sollen, sind mit diesen Gelen, die teilweise noch Edukt enthalten, nicht mehr möglich. Deswegen soll im weiteren Verlauf der Arbeit nach Alternativen zur Erhöhung der Konzentration gesucht werden, um eine höhere Schichtdicke bei gleichzeitig hoher Homogenität der Beschichtung zu erreichen.

4.1.5 Reaktion in höhersiedenden Lösungsmitteln

Eine Möglichkeit, mehr Kaliumfluorozinkat auf ein Substrat aufzubringen, ist die Verwendung von Lösungsmitteln mit einer höheren Viskosität. Mit diesen kann beim *Dip-Coating* mehr Sol auf die Oberfläche aufgebracht werden, da eine höhere Schichtdicke mit dem Sol erreicht wird, diese Schicht am Substrat besser haften bleibt und dadurch nicht abläuft. Eine weitere Eigenschaft, nach der die Lösungsmittel ausgewählt wurden, ist ihre Fähigkeit zur Stabilisierung der Partikel im Sol und somit auch das Ermöglichen einer höheren Konzentration im Sol bei gleichzeitiger Unterdrückung einer Agglomeration der Partikel. Den höhersiedenden Lösungsmitteln (engl.: high-boiling

4 Ternäre Metallfluoride

solvens^[23]) werden teilweise diese Eigenschaften zugesprochen.

Zu den Lösungsmitteln, die auf Nanopartikel stabilisierend wirken, gehören unter anderen 1,2-Propandiol und Diethylenglycol (DEG). Diesen hochsiedenden Polyalkoholen werden bei der Herstellung von nanoskaligen Oxiden stabilisierende Wirkungen zugesprochen.^[23–26,113]

Im Folgenden soll genauer auf die Auswirkungen, die einige von den ausgewählten höhersiedenden Lösungsmitteln auf die Bildung von nanoskopischen Kaliumfluorozinkaten besitzen, eingegangen werden. Zu diesen zählen 1,2-Propandiol, Benzylalkohol und dibasischer Ester (DBE).

Die Reaktionen in diesen Lösungsmitteln wurden alle bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei tieferen Temperaturen würde die Viskosität zu hoch werden, um noch eine gute Durchmischung zu gewährleisten, oder aber die Lösungsmittel würden sogar erstarren. Der Grund hierfür sind die hohen Schmelzpunkte von Benzylalkohol bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und von 1,2-Propandiol bei $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Eines der verwendeten Lösungsmittel war DBE, welches ein Gemisch aus Dimethylestern verschiedener Dicarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C4-C6 (Dimethylester von Glutarsäure, Adipinsäure und Bernsteinsäure) bezeichnet. Ein Vorteil dieses Lösungsmittels liegt darin, dass es nicht als Gefahrgut eingestuft ist und somit keine Gefahren bei Transport und Verarbeitung birgt. Deswegen wird DBE bereits industriell vielfältig eingesetzt.^[114] Dieses Lösungsmittel wird auch zum Aufbringen von Lötmitteln auf Aluminium genutzt, da sich in ihm der Binder, der für eine bessere Haftfähigkeit des anorganischen Lötmittels auf Aluminium sorgt, gut löst. Da damit gute Ergebnisse erzielt werden, sollte das Lösungsmittel auch für die Synthese von Kaliumfluorozinkat eingesetzt werden.

Die Präkursoren sind in diesem Lösungsmittel unlöslich, sie bilden zusammen mit dem Lösungsmittel ein Gel. Das erschwert die anschließende Fluorierung, da sich das Eduktgemisch nicht aufrühren lässt. An den Eintropfstellen bildet sich eine flüssige Phase, die das sie umgebende Gel mit einbezieht, bis alles Edukt umgesetzt ist. Es bildet sich eine milchige Suspension mit relativ hoher Viskosität. Bei der Synthese in Ethanol

4 Ternäre Metallfluoride

hatte sich gezeigt, dass eine Löslichkeit der Edukte für die Sol-Gel-Synthese von nanoskopischen Kaliumfluorozinkat von Vorteil ist. Da in DBE die Edukte noch relativ fest gebunden als Gel vorliegen, erschwert dies die Reaktion noch zusätzlich. Deswegen wurde die Verwendung von DBE als Lösungsmittel für die Sol-Gel-Synthese nicht weiter verfolgt.

Ein weiteres höher siedendes Lösungsmittel ist 1,2-Propandiol. Die Viskosität dieses Lösungsmittels liegt bei 45 mPa s bei 20 °C, der Siedepunkt bei 188,2 °C. Durch seine zwei Alkoholgruppen kann man ihn zu den mehrzähligen Liganden zählen, was für eine Stabilisierung von Partikeln in Lösung von Vorteil ist.

Im Gegensatz zum dibasischen Ester lösen sich die Edukte in einem Zeitraum von mehreren Stunden in diesem Lösungsmittel, so dass die Sol-Gel-Synthese von einer klaren Präkursorlösung gestartet werden kann. Als Fluorierungsreagenz wurden für die Reaktion einerseits wässriger Fluorwasserstoff, andererseits Fluorwasserstoff gelöst in Ethanol verwendet.

Wurde der wässrige Fluorwasserstoff zu der klaren Eduktlösung hinzugegeben, trübte sich diese innerhalb kurzer Zeit ein und es wurden trübe Sole erhalten. Die Konzentration der hergestellten Sole lag in einem Bereich von 0,2 mol l⁻¹ bis 2,0 mol l⁻¹. Je höher die Konzentration der fertigen Sole gewählt wurde, umso trüber waren diese Sole. Die Kristallitgröße, die über die Röntgendiffraktometrie der gewonnenen Xerogele bestimmt wurde, betrug bei einem Xerogel aus einem 0,2 mol l⁻¹ Sol 17 nm. Bei einem Xerogel aus einem 1,0 mol l⁻¹ Sol betrug sie 24 nm. Es konnte somit festgestellt werden, dass die Kristallitgröße mit steigender Konzentration der Sole zunimmt. Die Viskosität bei der Verwendung von wässrigem Fluorwasserstoff ist über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. Sie orientiert sich an der Viskosität des Lösungsmittels und liegt ebenfalls bei 45 mPa s.

Bei der Verwendung von wässrigem Fluorwasserstoff wird durch dieses Wasser mit in das System eingebracht. Um dieses zu vermeiden, wurde versucht, das Kaliumfluorozinkat mittels wasserfreiem Fluorwasserstoff darzustellen. Deswegen wurde für die weiteren Sol-Gel-Synthesen Fluorwasserstoff, welcher gelöst in Ethanol vorlag, ver-

4 Ternäre Metallfluoride

wendet. Bei einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ blieb die Eduktlösung auch nach der Zugabe vom Fluorwasserstoff klar und es bildete sich ein klares Sol, welches in Abbildung 4.14 gezeigt ist.



Abbildung 4.14: Abbildung eines klaren Kaliumfluorozinkat-Soles in 1,2-Propandiol mit einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$.

Von dem klaren Sol wurden DLS-Messungen durchgeführt. In Abbildung 4.15 sind die ermittelten Größenverteilungen von zwei Messreihen aus diesem Sol dargestellt. In der oberen Abbildung ist die Größenverteilung gewichtet nach der Intensität, in der unteren Abbildung ist die Verteilung gewichtet nach dem Volumen der Partikel abgebildet. Nach diesem konnte ein mittlerer hydrodynamischer Durchmesser von 16 nm für die im Sol enthaltenen Partikel bestimmt werden.

Von dem klaren Sol wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 180°C entfernt, um daraus ein Xerogel zu erhalten. Diese drastischen Bedingungen sind nötig, da 1,2-Propandiol einen sehr hohen Siedepunkt und einen hohen Dampfdruck besitzt und sich somit nur schlecht entfernen lässt. Das Diffraktogramm dieses Xerogels ist in Abbildung 4.16 (b) gezeigt. Aus diesem lässt sich eine Kristallitgröße von 25 nm berechnen. Ein Kristallwachstum durch die hohen Temperaturen beim Entfernen des Lösungsmittels lässt sich nicht ausschließen.

Vergleicht man zwei Sole, die mit wässrigem bzw. wasserfreiem Fluorwasserstoff synthetisiert wurden, zeigt sich, dass die Verwendung von wässrigem Fluorwasserstoff zu trüberen Solen führt als die Verwendung von wasserfreiem Fluorwasserstoff. Werden die Röntgendiffraktogramme der aus diesen Solen hergestellten Xerogele mit-

4 Ternäre Metallfluoride

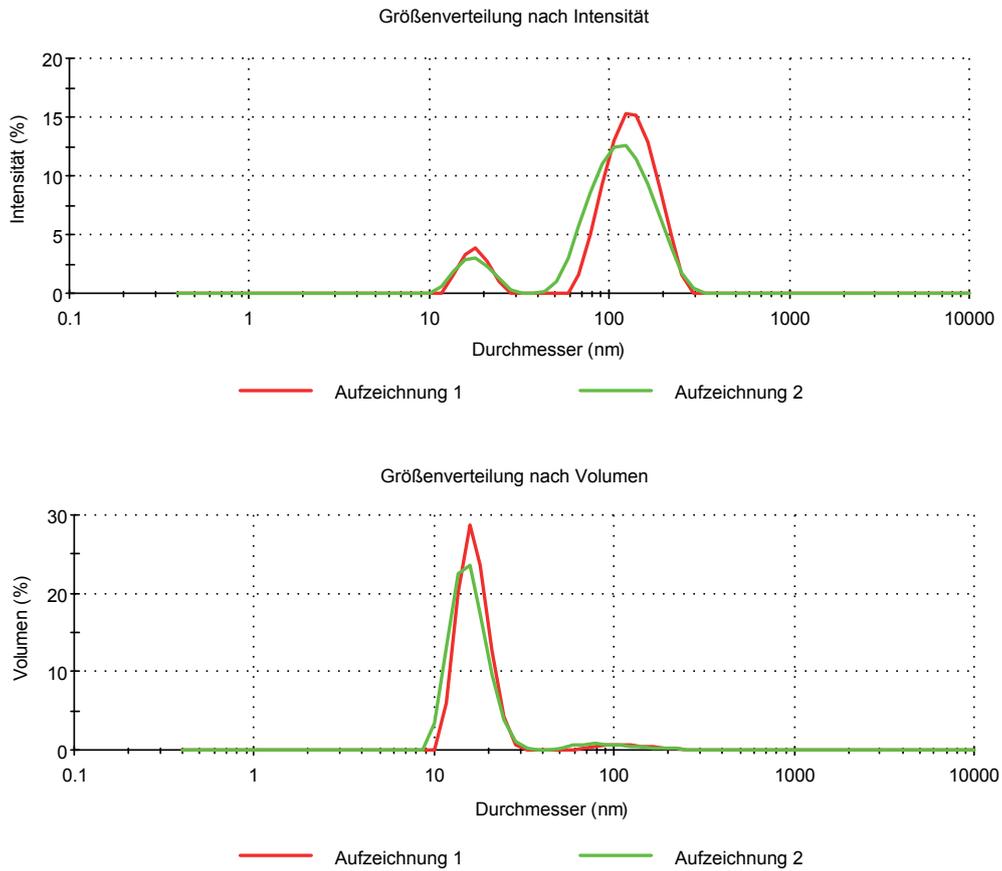


Abbildung 4.15: Größenverteilung ermittelt mittels DLS von Kaliumfluorozinkat-Partikeln in einem $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol in 1,2-Propandiol. Oben: Gewichtet nach Intensität, Unten: Gewichtet nach Volumen.

4 Ternäre Metallfluoride

einander verglichen, so ist festzustellen, dass der wässrige Fluorwasserstoff zu kleineren Kristalliten führt (Abbildung 4.16). Es ist somit anzunehmen, dass das zugegebene Wasser bei Beginn der Reaktion zu mehr und gleichzeitig kleineren Primärpartikeln führt, welche dann im weiteren Verlauf stärker agglomerieren als bei der Verwendung von wasserfreiem Fluorwasserstoff. Durch die Wahl des Fluorierungsmittels ist es möglich zu entscheiden, ob ein Sol mit größeren Partikeln und kleineren Kristalliten oder ein Sol mit kleineren Partikeln aber größeren Kristalliten erzeugt wird.

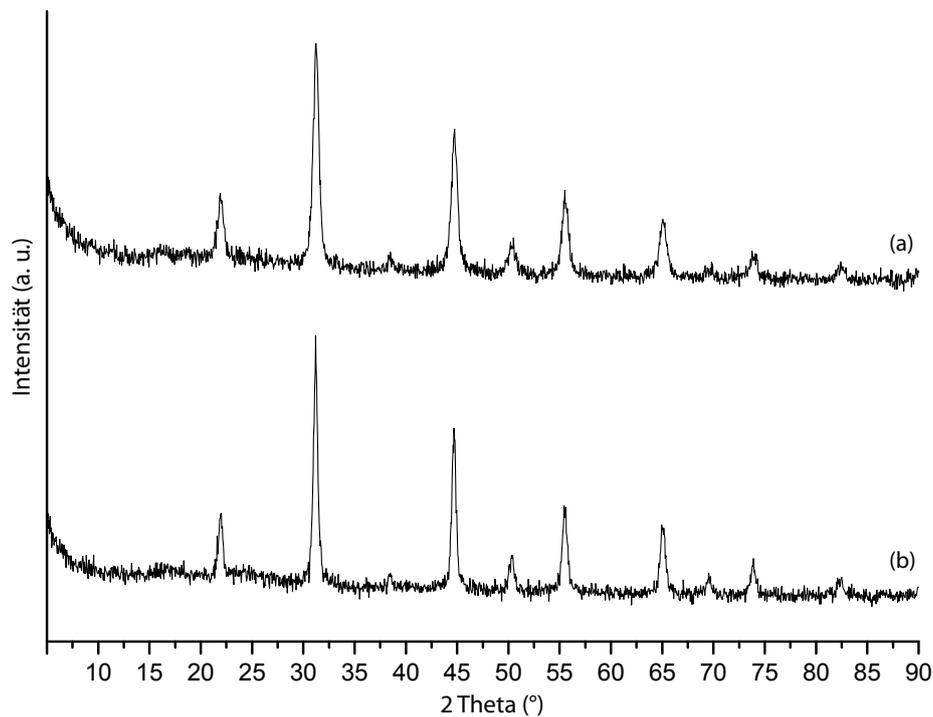


Abbildung 4.16: Röntgendiffraktogramm von Kaliumfluorozinkat in 1,2-Propandiol. (a) Dargestellt mit wässrigem Fluorwasserstoff. (b) Dargestellt mit ethanolischem Fluorwasserstoff.

Weil der Binder, der für eine bessere Haftfähigkeit auf Aluminium sorgt, in 1,2-Propandiol nicht löslich ist, wurde versucht, zu den fertigen Solen anschließend dibasischer Ester, in dem der Binder gelöst war, hinzu zugeben. Dabei zeigte es sich, dass sich in dem Sol weiße Klümpchen bildeten, die aus Kaliumfluorozinkat in Tropfen aus dibasischen Ester bestanden. Es ist anzunehmen, dass der dibasische Ester für die

4 Ternäre Metallfluoride

Agglomeration der im Sol befindlichen Partikel sorgt. Somit ist es nicht möglich, eine Verbesserung der Haftfähigkeit von Kaliumfluorozinkat in 1,2-Propandiol auf Aluminiumoberflächen mit Hilfe des Binders zu erreichen. Deswegen wurde im Weiteren ein Lösungsmittel verwendet, in welchem der Binder löslich ist.

Als Lösungsmittel, welches erst bei höheren Temperaturen siedet und in dem sich der Binder, der für eine bessere Haftfähigkeit von Kaliumfluorozinkat auf Aluminium sorgt, fand Benzylalkohol Verwendung. Dieses Lösungsmittel besitzt eine Viskosität von 6,6 mPa s bei 20 °C, der Siedepunkt liegt mit 205 °C etwas höher als der von 1,2-Propandiol. Von Vorteil für eventuelle Anwendungen ist die geringere Viskosität im Vergleich zu 1,2-Propandiol.

Die Löslichkeit der Edukte in Benzylalkohol ist etwas geringer als in 1,2-Propandiol, weswegen sie sich nicht vollständig auflösen und eine milchig-weiße Suspension bilden. Die Sol-Gel-Synthese wurde bei Konzentrationen von 0,2 mol l⁻¹ und 1,0 mol l⁻¹ durchgeführt. Nach der Umsetzung mit wässrigem Fluorwasserstoff bilden sich innerhalb kurzer Zeit fast klare Sole. Bei einer Konzentration von 0,2 mol l⁻¹ bildet sich ein niedrigviskoses Sol. Bei einer Konzentration von 1,0 mol l⁻¹ geliert das Sol innerhalb von 16 Stunden. Eine Ausbildung von Netzwerkstrukturen, die zur Gelierung führen, ist in Benzylalkohol demnach leichter möglich als in 1,2-Propandiol, in dem selbst bei 2,0 mol l⁻¹ die Sole nicht gelierten.

Das fast klare 0,2 mol l⁻¹ Sol wurde mittels DLS vermessen. In Abbildung 4.17 sind die Größenverteilungen von zwei Messreihen gezeigt. Die obere Darstellung gibt die Größenverteilung gewichtet nach der Intensität wieder, die untere Abbildung zeigt die Gewichtung nach der Größe. Daraus lässt sich der mittlere hydrodynamische Durchmesser der im Sol enthaltenen Partikel mit 18 nm bestimmen. Daneben liegen noch größere Partikel in geringerer Anzahl vor.

Wie in 1,2-Propandiol wurde die Sol-Gel-Synthese auch mit ethanolischem Fluorwasserstoff anstelle des wässrigen Fluorwasserstoffes durchgeführt. Die anfänglich trübe Eduktsuspension klart nach der Zugabe des Fluorwasserstoffes nur wenig auf. Im Vergleich zur Synthese mit wässrigem Fluorwasserstoff ist das Sol deutlich trüber und ent-

4 Ternäre Metallfluoride

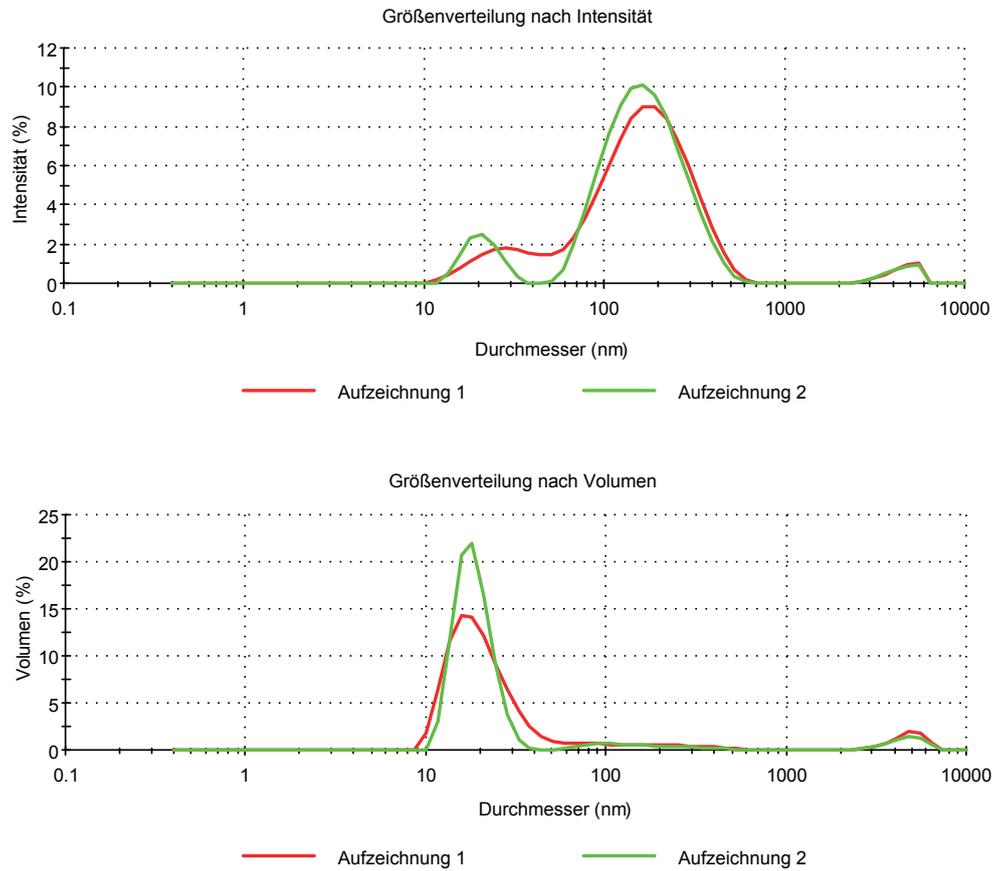


Abbildung 4.17: Größenverteilung ermittelt mittels DLS von Kaliumfluorozinkat-Partikeln in einem $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Sol in Benzylalkohol. Oben: Gewichtet nach Intensität, Unten: Gewichtet nach Volumen.

4 Ternäre Metallfluoride

hält somit vermutlich größere Partikel.

Bei den durchgeführten Sol-Gel-Synthesen in den höher siedenden Lösungsmitteln konnte gezeigt werden, dass eine Synthese von *nano*-Kaliumfluorozinkat möglich ist.

Bei der Synthese in 1,2-Propandiol war die Synthese von klaren Solen, die Partikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 44 nm enthielten, möglich.

In Benzylalkohol hat sich gezeigt, dass die Synthese mit wässrigem Fluorwasserstoff zu klaren Solen und damit zu kleineren Partikeln im Sol führt als die Synthese mit ethanolischem Fluorwasserstoff. Bei diesem Lösungsmittel ist das Agglomerations- und Kristallisationsverhalten umgekehrt zu dem in 1,2-Propandiol.

Ein Nachteil, der festgestellt werden konnte, ist die zum Entfernen des Lösungsmittels nötige hohe Temperatur. Dies ist auf der einen Seite nachteilig für die Analyse der erhaltenen Feststoffe und ist gleichzeitig ungünstig, wenn mit dem Kaliumfluorozinkat Oberflächen beschichtet werden sollen. In diesem Fall muss das Trocknen der Oberfläche bei höheren Temperaturen erfolgen, um möglichst viel vom Lösungsmittel zu entfernen. Und selbst dann verbleibt ein gewisser Rest an organischen Material im Feststoff, welcher bei technischer Weiterverarbeitung, zum Beispiel als Lötmedium, von Nachteil sein kann.

Bei den Synthesen von Kaliumfluorozinkat konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Kristallitgröße der gebildeten Partikel über einen Bereich von 9 bis 30 nm zu steuern. Dies konnte anhand von Synthesen in Methanol und in Tetrahydrofuran gezeigt werden. Des Weiteren war es auch möglich, die Größe der gebildeten Agglomerate zu beeinflussen. Dies konnte über den Grad der Trübung der gebildeten Sole bzw. der Suspensionen beobachtet werden. Die Größe der gebildeten Agglomerate konnte durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel sowie durch die Zugabe von unterschiedlichen Reagenzien beeinflusst werden.

In Ethanol war es möglich, klare Sole darzustellen, die Partikel mit einer Größe von 30 nm enthielten.

In THF konnten langzeitstabile Sole hergestellt werden, in denen sich die Größe der gebildeten Agglomerate und die Partikel nicht änderten, wenn die Zugabe von

4 Ternäre Metallfluoride

10 Mol% TFA nach der Fluorierung erfolgte. Aus der Trübung ethanolischer Kaliumfluorozinkat-Sole lässt sich schlussfolgern, dass die Partikelgröße mit der Zeit zunahm. Bildete sich gleich nach der Reaktion ein Gel, veränderte sich die Partikelgröße in dem Netzwerk nicht mehr und das Gel bleibt klar.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die fluorolytische Sol-Gel-Synthese auch in Verbindung mit höher siedenden Lösungsmitteln, in diesem Fall mit 1,2-Propandiol und Benzylalkohol, angewendet werden kann. In 1,2-Propandiol war es auch möglich, klare Sole, die Partikel mit einer Größe von 16 nm enthielten, herzustellen.

4.1.6 Beschichtungs- und Lötversuche

Eine mögliche Verwendung von Kaliumfluorozinkat ist als Lötmedium für Aluminium.^[51,115] Für bestimmte Anwendungen ist es dabei nötig, das Aluminium bereits vor der Weiterverarbeitung mit dem Lötmedium zu beschichten. In diesem Abschnitt soll dabei auf die besonderen Anforderungen an Kaliumfluorozinkat für die Beschichtung von Aluminium eingegangen werden.

Zum Verlöten werden die zusammengefügte Aluminiumkomponenten, die zuvor mit dem Lötmedium beschichtet wurden, auf die Löttemperatur von ca. 600 °C erhitzt. Dabei kommt es zu einer Reaktion von Kaliumfluorozinkat mit Aluminium nach Reaktion 4.2. Es bilden sich Kaliumtetrafluoroaluminat, Kaliumhexafluoroaluminat und Zink.



Die Reaktion findet unterhalb der Schmelztemperatur von Aluminium (660 °C) und Kaliumfluorozinkat (870 °C) statt.

Das bei dieser Reaktion gebildete Zink hat die Aufgabe, in die obersten Schichten des Aluminiums hinein zu diffundieren und an dieser Stelle für einen Korrosionsschutz zu sorgen. Damit nach der Reaktion das Zink homogen im Aluminium verteilt ist, ist eine gleichmäßige Verteilung möglichst kleiner Partikel gewünscht.

Der Vorteil bei der Verwendung von Kaliumfluorozinkat als Sol ist, dass dieses ohne weitere Bearbeitungsschritte mittels *Dip-Coating* auf die Oberfläche aufgebracht werden kann. Damit steht eine, ohne großen technischen Aufwand durchzuführende Methode zur Verfügung, um homogene Schichten zu erhalten.

Weil die Untersuchung auf die Eignung als Lötmedium sehr praxisbezogen sein soll, wurden die Beschichtungen auf Aluminium-Mehrkanalprofilen (*Multi Port Extrusions*) der Firma *Norsk Hydro ASA* durchgeführt.

Für die Beschichtung der Aluminium-Mehrkanalprofile wurden die in Abschnitt 4.1 näher beschriebenen Kaliumfluorozinkat-Sole verwendet. Die Synthesen waren be-

4 Ternäre Metallfluoride

reits auf die Anforderungen für die Beschichtung mittels *Dip-Coating* angepasst.

Wie sich in Vorversuchen herausgestellt hat, besitzt reines Kaliumfluorozinkat selbst keine befriedigende Haftfähigkeit auf Aluminium. Eine Möglichkeit, die Haftfähigkeit zu erhöhen, ist die Zugabe eines Bindemittels, welches dem fertigen Sol beigemischt wird. Das für die hier gezeigten Versuche verwendete Bindemittel war der *Binder B 67*, ein Isopropyl-Metacrylat-Polymer. Dieser wird für ähnliche Anwendungen von der Industrie im großen Maßstab verwendet.

Für eine Verwendung als Lötmedium muss eine ungefähre Schichtdicke von circa 5 g m^{-2} erzielt werden. Um diese einzustellen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die Parameter, die zu einer Veränderung der Schichtdicke führen, können einerseits bei der Herstellung des Soles oder andererseits durch Anpassungen beim Beschichten verändert werden. Zu den Varianten, die beim Sol ansetzen, zählt die Veränderung der Konzentration an Kaliumfluorozinkat in diesem. Dies hat Einfluss auf die Menge an aufgetragenen Kaliumfluorozinkat und auf die Viskosität des Soles. Des Weiteren kann die Viskosität ebenfalls durch die Wahl des Lösungsmittels verändert werden. Beim Beschichten mittels *Dip-Coating* besteht weiterhin die Möglichkeit, die Schichtdicke über die Ziehgeschwindigkeit, mit der das zu beschichtende Medium aus dem Sol gezogen wird, zu verändern.

Um die Haftfähigkeit der Kaliumfluorozinkat-Schicht auf den Aluminium-Mehrkanalprofilen zu testen, wurden diese mit einem definierten Radius von 25 mm (1,0 Zoll) gebogen. Dabei darf die aufgetragene Schicht nicht abplatzen. Dies ist nötig, damit die beschichteten Mehrkanalprofile für die industrielle Anwendung auf Rollen aufgewickelt werden können. In Abbildung 4.18 sind exemplarisch mehrere beschichtete Aluminium-Mehrkanalprofile nach dem Biegen abgebildet.

Es zeigte sich allgemein, dass die Beschichtungen, die nach dem Trocknungsprozess fest auf dem Aluminium hafteten und nicht abplatzten, auch den Biegeprozess überstanden.

Die verschiedenen Sole, deren Synthese in Abschnitt 4.1 erläutert wurde, weisen unterschiedliche Eigenschaften bei der Beschichtung der Aluminium-Mehrkanalprofile

4 Ternäre Metallfluoride



Abbildung 4.18: Mit Kaliumfluorozinkat beschichtete Aluminium-Mehrkanalprofile nach dem Biegen.

auf. Die Erfolgversprechendsten sollen hier dargestellt werden. In Abbildung 4.19 sind mit verschiedenen Solen beschichtete Aluminium-Mehrkanalprofile gezeigt.

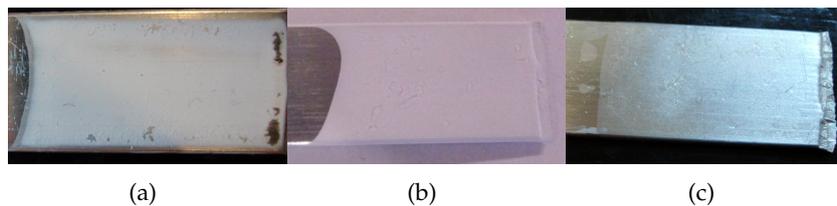


Abbildung 4.19: Mit Kaliumfluorozinkat beschichtete Aluminium-Mehrkanalprofile. (a) Ethanol, $1,5 \text{ mol l}^{-1}$, 15 % B67, $1,5 \text{ g m}^{-2}$. (b) 1,2-Propandiol, $2,0 \text{ mol l}^{-1}$, 15 % B67, $4,9 \text{ g m}^{-2}$. (c) Benzylalkohol, $0,8 \text{ mol l}^{-1}$, 25 % B67, $4,3 \text{ g m}^{-2}$.

Wird Aluminium mit Kaliumfluorozinkat beschichtet, welches in Methanol, Ethanol oder auch THF vorliegt, dann ist es damit möglich, homogene Schichten, die auch eine hohe Haftfähigkeit besitzen, herzustellen. Diese weisen aber eine zu geringe Schichtdicke auf. Wird versucht durch Erhöhung der Konzentration der Sole mehr Kaliumfluorozinkat auf das Aluminium zu bringen, verringert sich die Haftfähigkeit, so dass die Schichten bereits beim Trocknen wieder abplatzen.

Abbildung 4.19(a) zeigt die Schicht, die aus einem Kaliumfluorozinkat-Sol mit einer Konzentration von $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ in Ethanol mit der Zugabe von 15 % Binder B67 hergestellt wurde. Die Oberfläche ist zwar wischfest, aber es kommt bereits zu leichten

4 Ternäre Metallfluoride

Abplatzungen. Die Schichtdicke ist mit $1,5 \text{ g m}^{-2}$ zu gering zum Löten. Versuche, diese durch Erhöhung der Konzentration im Sol zu verstärken, führte zu einer noch schlechteren Haftung auf der Oberfläche.

Aus Kaliumfluorozinkat-Solen in 1,2-Propandiol hergestellte Schichten, wie in Abbildung 4.19(b) dargestellt, haben sich mit einer Schichtdicke von bis zu $4,9 \text{ g m}^{-2}$ als ausreichend stark herausgestellt. Sie neigen aber zur Rissbildung beim Trocknen und weisen eine geringe Haftfähigkeit auf.

Eine Kaliumfluorozinkat-Schicht, die aus einem Sol in Benzylalkohol hergestellt wurde, ist in Abbildung 4.19(c) gezeigt. Das zugrunde liegende Sol hatte eine Konzentration von $0,8 \text{ mol l}^{-1}$. Die Schicht ist wischfest und weist eine hohe Haftfähigkeit auf. Die in der Abbildung gezeigte Schicht hat eine Stärke von $4,3 \text{ g m}^{-2}$, aber es waren auch Schichtdicken mit bis zu $4,9 \text{ g m}^{-2}$ möglich. Diese Kombination hat sich bei allen Versuchen als die am besten geeignet herausgestellt.

Um festzustellen, ob die Verwendung von über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese hergestelltem Kaliumfluorozinkat einen Einfluss auf den Lötprozess hat, wurde diese untersucht. Dafür wurde das Erhitzen von pulverförmigen Aluminium, welches mit Kaliumfluorozinkat beschichtet ist, mittels DTA betrachtet. In Abbildung 4.20 sind die DTA und die TG Kurve dargestellt.

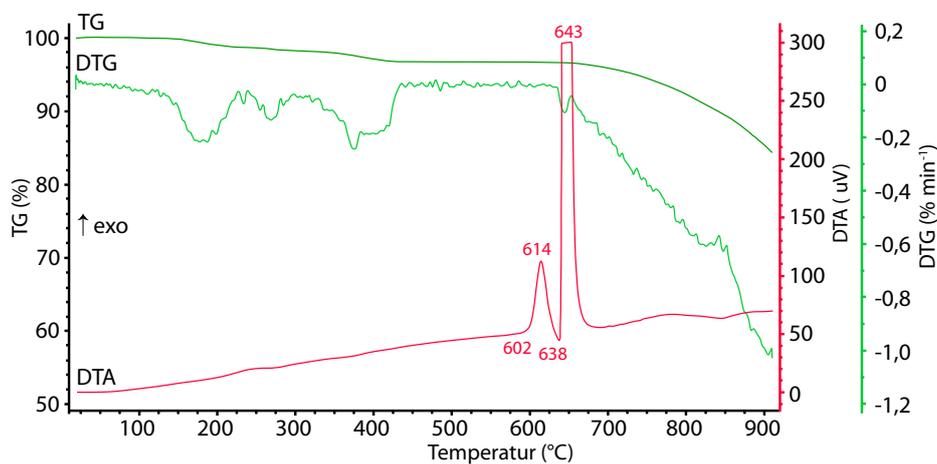


Abbildung 4.20: DTA von Aluminium mit Kaliumfluorozinkat.

4 Ternäre Metallfluoride

Aus der TG Kurve lässt sich während des Aufheizens bis 640 °C ein Masseverlust von 3,4 % bestimmen. Dieser Verlust kann auf noch vorhandene Organik in der Schicht zurückgeführt werden. In der DTA Kurve ist ein Peak für einen exothermen Vorgang zu erkennen, der bei 614 °C sein Maximum besitzt. Dieser beschreibt den Lötvorgang, bei dem es zur weiter oben beschriebenen Reaktion zwischen Aluminium und Kaliumfluorozinkat kommt. Wird die Probe weiter aufgeheizt, kommt es zu einer weiteren exothermen Reaktion, die nicht mehr vollständig erfasst werden kann. Bei dieser Reaktion wird so viel Energie frei, dass dabei selbst der Platintiegel, in dem die Analyse stattfand, geschmolzen ist.

In Abbildung 4.21 ist ein Aluminium-Mehrkanalprofil nach dem Erhitzen auf 650 °C abgebildet, auf welches Kaliumfluorozinkat aufgetragen wurde. Das Loch im Aluminiumrohr wurde durch die darauf stattgefundene alumothermische Reaktion hinein gebrannt.



Abbildung 4.21: Aluminium-Mehrkanalprofil mit Kaliumfluorozinkat beschichtet, nach dem Erwärmen auf 650 °C.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, homogene Beschichtungen von Kaliumfluorozinkat auf Aluminium herzustellen. Bei der Verwendung von Solen in Benzylalkohol und der Zugabe von Bindemittel gelingen dabei auch Schichtdicken von bis zu 5 g m⁻², die eine hohe Haftfähigkeit aufweisen.

4.2 Lithiumfluoroberyllat

In diesem Abschnitt soll die Darstellung von Lithiumfluoroberyllat mittels der fluoro-lytischen Sol-Gel-Synthese genauer untersucht werden.

Berylliumfluorid, wie es im Abschnitt 3.3 hergestellt wurde, ist eine Lewis-Säure. Diese bilden mit anderen Fluoriden Fluoroberyllate vom Typ BeF_4^{2-} , $\text{Be}_2\text{F}_7^{3-}$, BeF_3^- sowie Be_2F_5^- . Diese Verbindungen sind isoelektronisch zu den Silicaten vom Typ SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, SiO_3^{2-} sowie $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. So besteht eine Isotypie zwischen $\text{Li}[\text{BeF}_3]$ und $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$.^[87,91]

Neben der Bedeutung von Lithiumfluoroberyllat als Modellverbindung für verschiedenste Silicate finden besonders dessen Schmelzen Beachtung, weil diese in der Reaktortechnik als geeignetes Lösungsmittel für Urantetrafluorid gelten.^[116]

In Abbildung 4.22 ist das Phasendiagramm von Lithiumfluorid und Berylliumfluorid abgebildet. Wie aus diesem ersichtlich ist, können unterhalb von 280 °C zwei verschiedene Komplexverbindungen vorliegen. Dies sind Monolithiumfluoroberyllat (LiBeF_3) und Dilithiumfluoroberyllat (Li_2BeF_4). Beide bilden sich in Abhängigkeit von der Stöchiometrie, mit der Lithiumfluorid und Berylliumfluorid zusammengegeben werden.

Als Präkursoren für die Sol-Gel-Synthesen wurden basisches Berylliumacetat ($\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$), welches bereits für die Darstellung von Berylliumfluorid verwendet wurde (siehe Kapitel 3.3), sowie Lithiumacetat ($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$) eingesetzt.

4.2.1 Sol-Gel-Synthese von Lithiumfluoroberyllat

Die Sol-Gel-Synthese von Lithiumfluoroberyllat wurde durch die Fluorierung beider Edukte in den Lösungsmitteln Ethanol und THF mittels alkoholischem Fluorwasserstoff durchgeführt. Bei den Synthesen wurde versucht, die beiden stabilen Phasen LiBeF_3 und Li_2BeF_4 durch Anpassung der Stöchiometrie der eingesetzten Präkursoren zueinander darzustellen. Die beiden Varianten sind in Reaktion 4.3 und Reaktion

4 Ternäre Metallfluoride

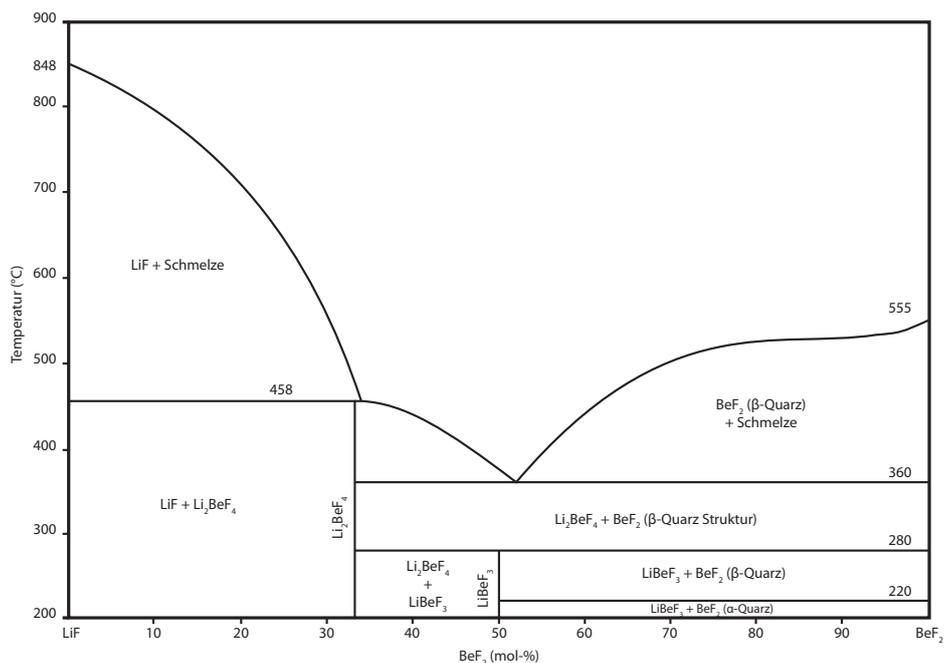
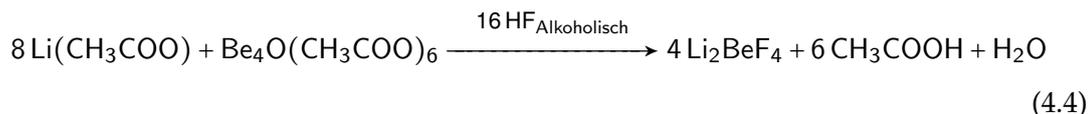


Abbildung 4.22: Phasendiagramm des Systems LiF-BeF₂ nach Quelle Thoma^[117].

4.4 gezeigt.



Bei der Synthese in THF bildeten sich in beiden Fällen sehr stark getrübt Sole, was auf das Vorhandensein von großen Partikeln schließen lässt. THF hatte sich bereits bei der Sol-Gel-Synthese von *nano*-Berylliumfluorid als wenig hilfreich gezeigt (vgl. Kapitel 3.3). Deswegen wird im Weiteren nur auf die Synthese in Ethanol eingegangen.

In Abbildung 4.23 sind zwei nach diesen Reaktionen hergestellte 0,2-molare Sole vier Tage nach der Fluorierung gezeigt. Die Synthese erfolgte in Ethanol unter Verwendung

4 Ternäre Metallfluoride

von ethanolischem Fluorwasserstoff. Das Sol in Abbildung 4.23(a) wurde nach Reaktion 4.3 hergestellt. Es weist nur eine sehr geringe Trübung auf. Das Sol in Abbildung 4.23(b) hingegen, welches nach Reaktion 4.4 hergestellt wurde, weist eine starke Trübung auf. Dies spricht dafür, dass sich bei der ersten Reaktion Partikel mit einer Größe im Nanometerbereich gebildet haben.

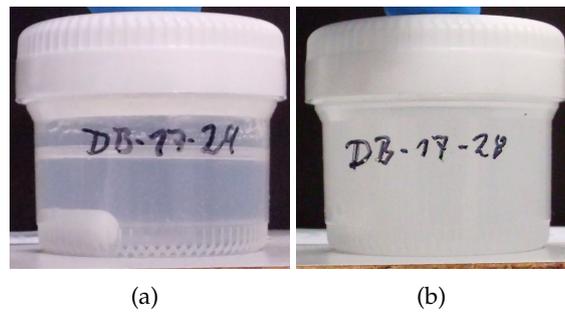


Abbildung 4.23: Zwei Lithiumfluoroberyllat-Sole, hergestellt aus unterschiedlichen Verhältnissen der Präkursoren mit einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. (a) Nach Reaktion 4.3. (b) Nach Reaktion 4.4.

Im Weiteren soll untersucht werden, welche Phasen sich durch die fluorolytische Sol-Gel-Synthese gebildet haben und inwieweit ein Rückschluss auf die Kristallitgröße der gebildeten Partikel möglich ist. Dazu wurden von den in Abbildung 4.23 gezeigten Solen durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck Xerogele hergestellt und diese anschließend mittels Röntgendiffraktometrie vermessen. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 4.24 dargestellt.

Das obere Diffraktogramm 4.24 (a) ist das nach Reaktion 4.3 hergestellte und in Abbildung 4.23(a) gezeigte Sol. Es sind dabei keine scharfen Reflexe zu erkennen, sondern nur breite Signale. Die Reflexberge stimmen mit den Reflexen für Li_2BeF_4 , dessen Referenzdiffraktogramm in 4.24 (c) gezeigt ist, überein. Dies war eigentlich durch die Stöchiometrie der Edukte, die im Verhältnis 1:1 zusammen gegeben wurden, nicht zu erwarten. Die Breite der Reflexe deutet auf einen geringen Grad der Kristallisation hin und damit auf Primärpartikel im unteren Nanometerbereich. Das zur Bildung dieses Produktes nicht verbrauchte Beryllium müsste weiterhin in Form von Berylliumfluorid im Sol vorhanden sein. Anzeichen dafür sind aber im Diffraktogramm nicht zu er-

4 Ternäre Metallfluoride

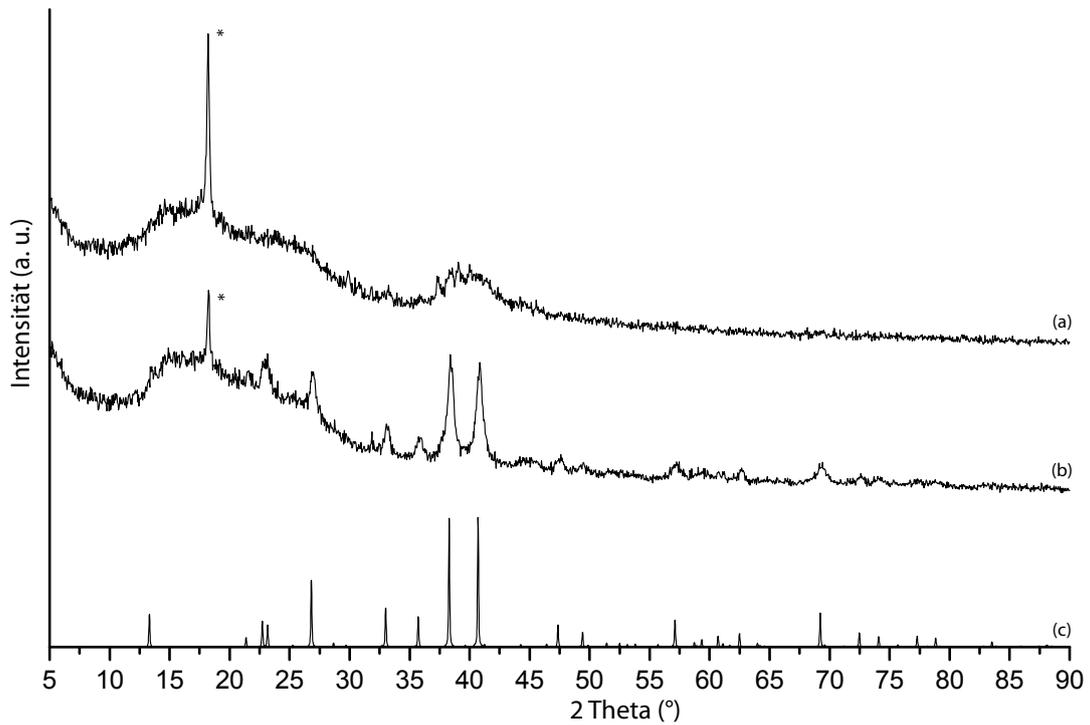


Abbildung 4.24: Röntgendiffraktogramm vom System LiF-BeF₂ aus Sol-Gel-Synthese. (a) Nach Reaktion 4.3. (b) Nach Reaktion 4.4. (c) Vergleichsdiffraktogramm von Li₂BeF₄ nach PDF-Nr. 23-725. *Abdeckfolie.

4 Ternäre Metallfluoride

kennen. Dies könnte an der geringen Kristallinität liegen, die Berylliumfluorid bei der Darstellung mittels der Sol-Gel-Synthese zeigt (siehe Abbildung 3.44).

Das Diffraktogramm in Abbildung 4.24 (b) stammt von dem nach Reaktion 4.4 hergestellten und in Abbildung 4.23(b) gezeigten Sol. Dieses weist deutlich ausgeprägtere Reflexe als das Diffraktogramm 4.24 (a) auf. Die Lage der Reflexe stimmt mit denen aus dem Referenzdiffraktogramm überein. Somit hat sich in diesem Fall das erwartete Li_2BeF_4 gebildet. Über die Scherrer-Gleichung lässt sich eine Kristallitgröße von 55 nm bestimmen.

Versuche, die dargestellten Sole mittels DLS zu vermessen, führten zu keinem Ergebnis. Somit konnte die Partikelgröße der in dem Sol vorhandenen Sekundärpartikel nicht bestimmt werden.

Bei der Sol-Gel-Synthese von Berylliumfluorid hat sich Li_2BeF_4 als die Phase herausgestellt, die sich unabhängig vom Verhältnis der Edukte bildet. Über die Trübung der Sole und über die Breite der Reflexe in den Diffraktogrammen lässt sich feststellen, dass in den Solen, die durch Reaktion 4.3 hergestellt wurden, kleinere Partikel mit kleineren Kristalliten enthalten sind als in den Solen nach Reaktion 4.4, in welcher das stöchiometrische Verhältnis bereits exakt durch die Edukte vorgegeben wurde.

4.2.2 Sol-Sol-Synthese von Lithiumfluoroberyllat

Es ist bekannt, dass Berylliumfluorid mit anderen Fluoriden Fluoroberyllate bilden kann. Diese Eigenschaft ist die Grundlage für die folgenden Reaktionen. Dabei wurde versucht, Lithiumfluoroberyllat durch die direkte Reaktion von einem Lithiumfluorid-Sol mit einem Berylliumfluorid-Sol zu bilden. Durch die geringe Größe, der in den verwendeten Solen vorhandenen Partikeln, ist eine hohe Reaktivität dieser zu erwarten, was eine Reaktion begünstigt.

Wie bei der zuvor beschriebenen fluorolytischen Sol-Gel-Synthese von Lithiumfluoroberyllat wurde das Verhältnis zwischen den beiden Edukten variiert, um die Reaktion zu dem jeweiligen stabilen Edukt zu lenken. Die beiden Varianten sind in Reaktion

4 Ternäre Metallfluoride

4.5 und Reaktion 4.6 gezeigt.



Die Konzentration der verwendeten Edukt-Sole lag bei $0,4 \text{ mol l}^{-1}$. Somit ergab sich durch die unterschiedlichen Verhältnisse, in denen die Edukte zusammengegeben wurden, eine Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ bei dem Sol nach Reaktion 4.5 und eine Konzentration von $0,13 \text{ mol l}^{-1}$ bei dem Sol nach Reaktion 4.6. Die verwendeten Lithiumfluorid- und Berylliumfluorid-Sole wurden nach einer Reifungszeit von vier Tagen für die Sol-Sol-Synthese eingesetzt.

In Abbildung 4.25 sind die Edukte und die fertigen Produkte der Reaktion in Ethanol gezeigt. Die Bilder zeigen die Sole vier Tage nach der Reaktion. Das verwendete Lithiumfluorid in Abbildung 4.25(a) weist eine leichte und das verwendete Berylliumfluorid in Abbildung 4.25(b) eine starke Trübung auf. Das Sol, bei welchem die Edukt-Sole im Verhältnis 1:1 nach Reaktion 4.5 zusammengegeben wurden, ist in Abbildung 4.25(c) gezeigt. Aus den teilweise stark getrübbten Edukt-Solen bildete sich innerhalb von einem Tag ein klares Sol. Wurden die Edukt-Sole im Verhältnis 2:1 nach Reaktion 4.6 vermennt, dann klarte das sich bildende Sol innerhalb von zwei Tagen auf. Dieses Sol ist in Abbildung 4.25(d) zu sehen.

Durch das Aufklaren der Sole ist davon auszugehen, dass bei der Zusammengabe von Lithiumfluorid- und Berylliumfluorid-Solen eine Reaktion stattfindet. Um weitere Aufschlüsse über die bei dieser Reaktion gebildeten Produkte zu erhalten, wurden aus den entstandenen Solen Xerogele hergestellt und mittels Röntgendiffraktometrie vermessen. In Abbildung 4.26 sind die Diffraktogramme der beiden Xerogele und Vergleichsdiffraktogramme gezeigt.

Das Diffraktogramm (a) in Abbildung 4.26 stammt vom Xerogel nach Reaktion 4.5, bei dem die Edukte im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden. Das Diffraktogramm passt

4 Ternäre Metallfluoride

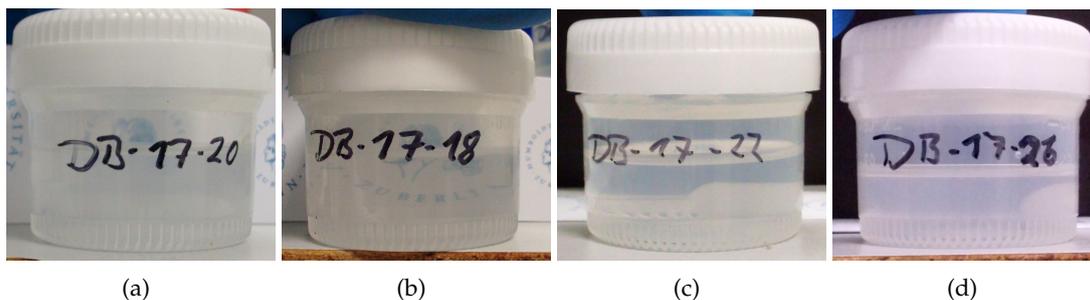


Abbildung 4.25: Edukte und Produkte der Sol-Sol-Synthese von Lithiumfluoroberyllat. (a) Lithiumfluorid ($0,4 \text{ mol l}^{-1}$). (b) Berylliumfluorid ($0,4 \text{ mol l}^{-1}$). (c) Mischungsverhältnis Lithiumfluorid zu Berylliumfluorid von 1:1 ($0,20 \text{ mol l}^{-1}$). (d) Mischungsverhältnis Lithiumfluorid zu Berylliumfluorid von 2:1 ($0,13 \text{ mol l}^{-1}$).

aber zu dem Vergleichsdiffraktogramm 4.26 (d) von Li_2BeF_4 , bei dem Lithium und Beryllium in Verhältnis 2:1 vorliegen. Wie bereits bei der Sol-Gel-Synthese hat sich als stabilstes Produkt das Dilithiumfluoroberyllat gebildet. Weil Lithiumfluorid nicht im Überschuss zugegeben wurde, muss das nicht verbrauchte Berylliumfluorid im Xerogel vorhanden sein. Dieses ist aber, wie bereits bei der Sol-Gel-Synthese von Lithiumfluoroberyllat, im Röntgendiffraktogramm nicht detektierbar.

Das Diffraktogramm vom Xerogel, welches über Reaktion 4.6 hergestellt wurde, ist in Abbildung 4.26 (b) gezeigt. Bei diesem lassen sich nur Reflexe für Lithiumfluorid finden, dessen Vergleichsdiffraktogramm in Abbildung 4.26 (d) gezeigt ist. Weitere Verbindungen sind nicht feststellbar. Nach den vorhergehenden Reaktionen wäre zu erwarten gewesen, dass sich auch bei dieser Reaktion Dilithiumfluoroberyllat bildet. Es ist möglich, dass ein gewisser Überschuss an Berylliumfluorid für die Sol-Sol-Reaktion von Nöten ist. In diesem Fall würde nur ein Teil vom Lithiumfluorid bei Reaktion 4.6 umgesetzt und noch unverbrauchtes Lithiumfluorid zurückbleiben, welches im Röntgendiffraktogramm ein starkes Signal gibt. Das in geringen Mengen gebildete Dilithiumfluoroberyllat ist dadurch nicht detektierbar.

Es konnte somit gezeigt werden, dass es zu einer Reaktion von Lithiumfluorid-Sol mit einem Berylliumfluorid-Sol kommt. Dieses führt aber nur dann zu Li_2BeF_4 , wenn

4 Ternäre Metallfluoride

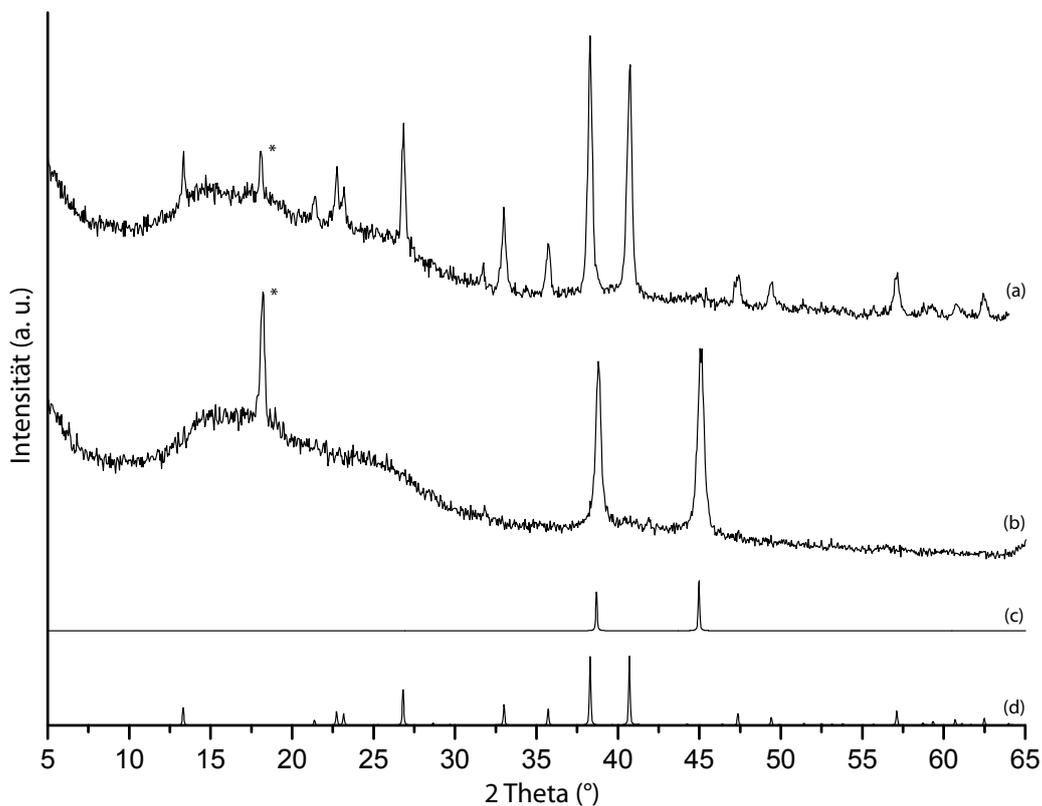


Abbildung 4.26: Röntgendiffraktogramm vom System LiF-BeF₂ aus Sol-Sol-Synthese. (a) Nach Reaktion 4.5. (b) Nach Reaktion 4.6. (c) Vergleichsdiffraktogramm von LiF nach PDF-Nr. 1-1270. (d) Vergleichsdiffraktogramm von Li₂BeF₄ nach PDF-Nr. 23-725. *Abdeckfolie.

das Verhältnis zwischen Lithiumfluorid und Berylliumfluorid 1:1 beträgt und somit ein Überschuss an Berylliumfluorid bei der Reaktion vorhanden ist. Eine mögliche Erklärung für den benötigten Überschuss von Berylliumfluorid bei der Synthese könnte sein, dass die Reaktion von Berylliumfluorid mit Lithiumfluorid nur an der Oberfläche der Edukt-Nanopartikel stattfindet und dass das Innere der Nanopartikel für eine weitere Reaktion nicht zur Verfügung steht.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese klare Sole darzustellen, die Lithiumfluoroberyllat enthalten. Es bildet sich dabei immer Li₂BeF₄, unabhängig davon, ob die Stöchiometrie der Eduk-

4 Ternäre Metallfluoride

te so gewählt wurde, dass das Verhältnis von Lithium zu Beryllium 1:1 oder 2:1 beträgt.

Ebenfalls ist es möglich, Lithiumfluoroberyllat (Li_2BeF_4) durch die Reaktion von Lithiumfluorid-Sol mit Berylliumfluorid-Sol darzustellen. Dies erfordert aber einen Überschuss an Berylliumfluorid.

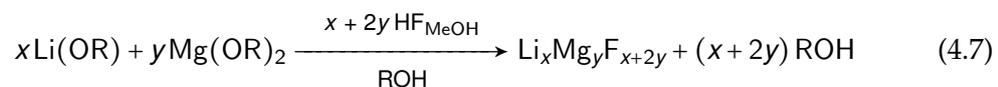
4.3 Lithiumfluoromagnesat

Bisher gibt es noch keine Erkenntnisse zur Herstellung von ternären Metallfluoriden mit Lithium und Magnesium als Zentralatome. Das kleinste Alkalimetall, mit welchem Fluoromagnesate bisher dargestellt wurden, ist Natrium.^[118] Deswegen soll im Weiteren untersucht werden, ob es möglich ist, mittels der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese auch Lithiumfluoromagnesat herzustellen.

Das System, welches Lithiumfluorid und Magnesiumfluorid bilden, besitzt Ähnlichkeiten mit dem System, in welchem Lithiumfluorid und Zinkfluorid zusammen vorliegen. Dies spiegelt sich auch in den Phasendiagrammen wieder, die sich weitgehend ähneln.^[119,120]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde angenommen, dass es möglich sein könnte, durch die milden Bedingungen, die bei der Sol-Gel-Synthese vorliegen, auch andere Verbindungen herzustellen als durch die üblichen Synthesewege, die meist eine thermische Behandlung der Verbindungen mit einschließt.

Für die Reaktion 4.7 wurden als Präkursor Magnesiummethanolat und als Lithiumsalze Lithiummethanolat, Lithiumacetat oder Lithiumtrifluoracetat verwendet. Magnesiummethanolat wurde in einem ersten Schritt durch Auflösen von Magnesium in Methanol hergestellt. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Lithium und Magnesium wurde variiert, um eventuell unterschiedliche Modifikationen von Lithiumfluoromagnesat erhalten zu können. Es wurden ebenfalls Versuche unternommen, die Bildung von Nanopartikeln durch die Zugabe verschiedener Stabilisierungsreagenzien zu steuern.



Aus den dargestellten Solen wurden, durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, Xerogele hergestellt und anschließend mittels Röntgendiffraktometrie vermessen. In Abbildung 4.27 sind beispielhaft einige Röntgendiffraktogramme von unterschiedlichen Xerogelen dargestellt. Bei allen Synthesen konnte festgestellt

4 Ternäre Metallfluoride

werden, dass sich bei den Reaktionen immer Lithiumfluorid und Magnesiumfluorid nebeneinander gebildet haben. Reflexe, die sich nicht einer der beiden Verbindungen zuordnen lassen, konnten nicht identifiziert werden.

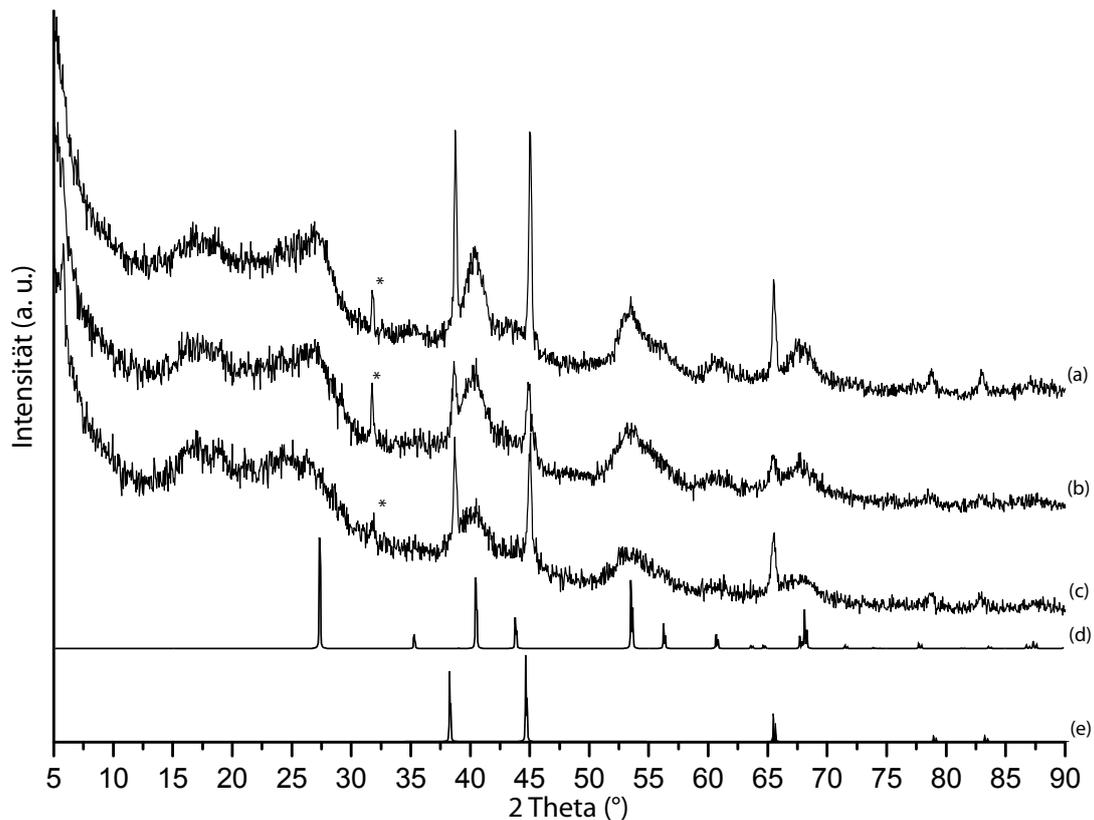


Abbildung 4.27: Röntgendiffraktogramme im System Lithiumfluorid-Magnesiumfluorid aus verschiedenen Präkursoren und in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt. (a) $\text{Mg}(\text{OMe})_2 + \text{Li}(\text{OAc})$ in MeOH. (b) $\text{Mg}(\text{OMe})_2 + \text{Li}(\text{OTFA})$ in MeOH. (c) $\text{Mg}(\text{OMe})_2 + \text{Li}(\text{OTFA})$ in MeOH/MeAc. (d) Referenz MgF_2 , PDF-Nr. 01 072 2231. (e) Referenz LiF PDF-Nr. 01 070 1031. *Probenhalter

Bei der Synthese in Methanol konnten Unterschiede in der Klarheit der gebildeten Sole festgestellt werden. So sind Sole, bei denen Lithiumtrifluoracetat als Präkursor verwendet wurde klarer als Sole, bei denen Lithiummethanolat oder Lithiumacetat Verwendung fand.

4 Ternäre Metallfluoride

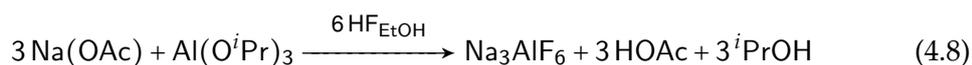
Als ein Reagenz, das das fertige Sol stabilisieren sollte, wurde 1-Methoxy-2-propylacetat (MeAc) verwendet. Dazu wurde Lithiumtrifluoracetat in MeAc vorgelegt und Magnesiummethanolat in Methanol zugegeben. Nach dem Fluorieren dieser trüben Suspension klarte diese innerhalb eines Tages auf. Das Röntgendiffraktogramm dieser Probe ist in Abbildung 4.27 (c) gezeigt. Es bildeten sich demnach bei der Reaktion Nanopartikel von Lithiumfluorid und Magnesiumfluorid nebeneinander.

Es ist möglich, klare Sole im System Lithiumfluorid-Magnesiumfluorid darzustellen. Dies gelingt unter Verwendung von Lithiumtrifluoracetat und Magnesiummethanolat als Präkursoren und einem Gemisch aus Methanol und 1-Methoxy-2-propylacetat als Lösungsmittel. Dabei lassen sich aber keine Hinweise darauf finden, dass sich gemischte Lithiumfluoromagnesate bilden. Es ist davon auszugehen, dass sich Magnesiumfluorid neben Lithiumfluorid bildet. Dies lässt sich aus den Röntgenanalysen ableiten.

4.4 Natriumfluoroaluminat

Ziel der Synthese war es, *nano*-Natriumfluoroaluminat (Na_3AlF_6) mittels der fluoro-lytischen Sol-Gel-Synthese darzustellen. Im Arbeitskreis Kemnitz wurden bereits einige Synthesen zu Natriumfluoroaluminat durchgeführt. Diese beschränkten sich jedoch auf die Synthese aus Aluminiumisopropoxid ($\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) und Natriumtertbutoxid ($\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})$) in Tetrahydrofuran (THF) mittels isopropanolischem Fluorwasserstoff.^[32,36]

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von Natriumfluoroaluminat wurden die Präkursoren Natriumacetat und Aluminiumisopropoxid nach Reaktion 4.8 umgesetzt. Als Lösungsmittel wurden Ethanol, *iso*-Propanol, Benzylalkohol sowie 1,2-Propandiol und als Fluorierungsmittel ethanolischer Fluorwasserstoff verwendet.



Bei den meisten Synthesen bildeten sich stark getrübe Sole oder Suspensionen. Eine Ausnahme stellte dabei die Synthese in Ethanol unter Verwendung von ethanolischem Fluorwasserstoff dar. Bei dieser bildete sich innerhalb eines Tages ein leicht getrübes Sol. Vollkommenes Aufklaren konnte aber nicht erreicht werden.

In Abbildung 4.28 (a) ist das Röntgendiffraktogramm von Natriumfluoroaluminat dargestellt. Das untersuchte Xerogel wurde aus dem leicht getrüben ethanolischen Sol hergestellt. Zu erkennen ist, dass die Reflexe sehr breit sind. Sie passen zu der in Abbildung 4.28 (b) gezeigten Referenz (PDF-Nr. 25-772).

Die breiten Reflexe sprechen dafür, dass sich sehr kleine Primärpartikel gebildet haben. Eine Abschätzung der Kristallitgröße mittels der Scherrer-Gleichung ist durch die nicht klar separierbaren Reflexe nicht möglich. Die gefundenen Reflexe sind breiter als in den bisher publizierten Arbeiten (Abbildung 4.28 (c)).^[32] Somit ist davon auszugehen, dass es möglich war, Primärpartikel zu synthetisieren, die eine geringere Kristallitgröße aufwiesen.

4 Ternäre Metallfluoride

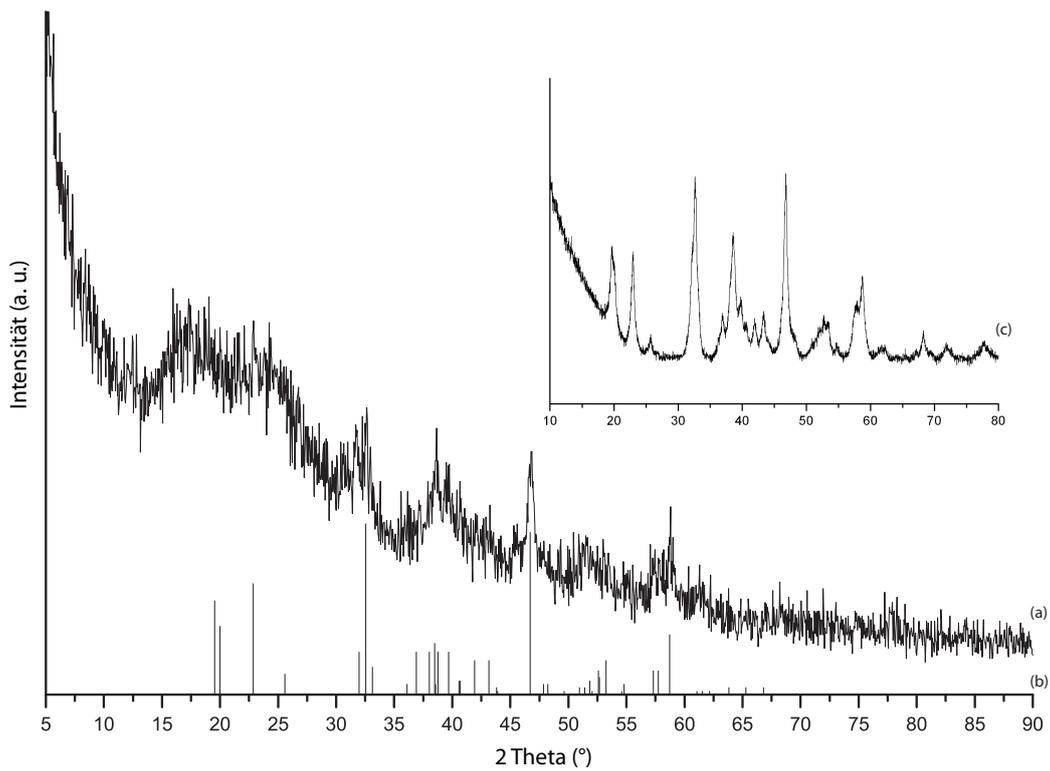


Abbildung 4.28: Röntgendiffraktogramme von Natriumfluoroaluminat. (a) Nach Reaktion 4.8. (b) Referenz Na₃AlF₆ PDF-Nr. 25-772. (c) Vergleichsdiffraktogramm von Na₃AlF₆ aus Quelle^[32].

Es konnte somit gezeigt werden, dass die Synthese von Natriumfluoroaluminat aus Natriumacetat und Aluminiumisopropoxid in Ethanol gelingt und eine geringere Kristallitgröße als bei bisherigen Synthesen erreicht werden kann.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse und deren Besonderheiten bei der Einordnung in die fluorolytische Sol-Gel-Synthese zusammengefasst. Des Weiteren erfolgt ein Ausblick auf weitere Fragestellungen, die im Verlauf dieser Arbeit entwickelt wurden und die einer weiteren Bearbeitung bedürfen.

Das erste Themengebiet, mit dem sich diese Arbeit beschäftigt, sind ausgewählte binäre Metallfluoride. Bei diesen sollte die Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid aus leicht erhältlichen Präkursoren optimiert und für eventuelle Beschichtungen angepasst werden. Ein weiteres Ziel war die Synthese von *nano*-Lithiumfluorid. Dabei sollte ein Syntheseweg entwickelt werden, um Nanopartikel zu erhalten, die geeignet für Infiltrationskeramiken sind. Einen weiteren Schwerpunkt stellte die Entwicklung einer Darstellungsmethode von *nano*-Berylliumfluorid über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese dar.

Der Fokus bei der Synthese von *nano*-Magnesiumfluorid unter Verwendung der fluorolytischen Sol-Gel-Synthese lag auf der Darstellung aus Magnesiummethoxid in Alkohol mit Fluorwasserstoff. In der Vergangenheit konnten hierbei keine zufriedenstellenden Ergebnisse aus diesem Edukt erzielt werden. Eine in dieser Arbeit beschriebene Möglichkeit der Aktivierung von Magnesiummethanolat war die Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid. Dabei bildete sich *in situ* Magnesiumdiethoxycarbonat, welches genauer charakterisiert werden konnte. Die Darstellung von klaren Magnesiumfluorid-Solen, die Nanopartikel mit einer Größe von unter 10 nm enthielten, konnte in Methanol erfolgreich durchgeführt werden. In Ethanol gelang diese Synthese, wenn noch geringe Mengen an Methanol und Trifluoressigsäure zugesetzt wurden. Weiterhin konnte ge-

5 Zusammenfassung und Ausblick

zeigt werden, dass die Synthese von klarem *nano*-Magnesiumfluorid-Sol aus Magnesiummethoxid möglich ist, wenn bei den Synthesen Magnesiumchlorid als Zusatz verwendet wird. Diese Aktivierung war auch mit Magnesiumbromid und Magnesiumnitrat möglich. Somit konnte die Synthese effektiv mit Präkursoren durchgeführt werden, die im großen Maßstab verfügbar sind. Die mit Hilfe der vorgenannten Synthesen hergestellten Magnesiumfluorid-Sole konnten erfolgreich für die Herstellung von anti-reflektiven Schichten eingesetzt werden.

Bei den Sol-Gel-Synthesen von *nano*-Lithiumfluorid konnte der Einfluss, den die Löslichkeit auf die Ausbildung von klaren Solen besitzt, gezeigt werden. So waren die Sole, die aus Präkursoren hergestellt wurden, welche sich im verwendeten Lösungsmittel lösten, klarer als solche aus ungelösten Präkursoren. Es konnten ebenfalls klare Lithiumfluorid-Sole unter Verwendung von, *in situ* aus Lithiumacetat und Trifluoressigsäure hergestelltem, Lithiumtrifluoracetat erzeugt werden. Mittels der dargestellten Lithiumfluorid-Sole war eine Infiltration von Keramiken möglich. Insbesondere konnten durch den Einbau von Lithiumfluorid Keramiken mit erhöhter Porosität hergestellt werden.

Erstmalig konnte gezeigt werden, dass die Darstellung von klaren Berylliumfluorid-Solen mittels der fluorolytischen Sol-Gel Synthese möglich ist, in dem basisches Berylliumoxid in Ethanol als Lösungsmittel verwendet wurde.

Neben den binären Metallfluoriden wurden ebenfalls Synthesen zur Herstellung von nanoskopischen ternären Metallfluoriden durchgeführt. Die Synthesen zur Herstellung von nanoskopischem Kaliumfluorozinkat für die Verwendung als Lötmedium wurden deutlich verbessert. Synthesen zur Herstellung von Lithiumfluoroberyllat über die fluorolytische Sol-Gel-Synthese wurden, wie auch die Synthesen im System Lithiumfluorid-Magnesiumfluorid, erstmalig durchgeführt. Darüber hinaus wurde die Darstellung von Natriumfluoroaluminat optimiert.

Es war möglich, die Synthese von Kaliumfluorozinkat in Methanol und THF soweit zu steuern, dass Kristallitgrößen im Bereich von 9 bis 30 nm erreicht werden konnten. Weiterhin waren klare Sole, die Nanopartikel mit einer Größe von 30 nm enthalten, in

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ethanol darstellbar. Die Größe der gebildeten Agglomerate konnte durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel sowie durch die Zugabe von unterschiedlichen Reagenzien beeinflusst werden. Die Synthese von Kaliumfluorozinkat in höhersiedenden Lösungsmitteln wurde ebenfalls untersucht. Dabei konnten klare Sole in 1,2-Propandiol hergestellt werden, welche Partikel mit einer Größe von 16 nm enthielten. Mit den hergestellten Kaliumfluorozinkat-Solen war es möglich, Aluminium homogen zu beschichten, wie es für die Anwendung als Lötmedium nötig ist. Es konnten dabei Schichtdicken von bis zu 5 g m^{-2} erzielt werden.

Es war ebenso möglich, klare Lithiumfluoroberyllat-Sole aus basischem Berylliumacetat und Lithiumacetat in Ethanol darzustellen. Bei den Synthesen bildete sich das Li_2BeF_4 , unabhängig vom Verhältnis der Präkursoren. Des Weiteren war es auch möglich, Lithiumfluoroberyllat durch die Reaktion eines Lithiumfluorid-Sols mit einem Berylliumfluorid-Sol herzustellen.

Im System Lithiumfluorid-Magnesiumfluorid war es möglich, klare Sole herzustellen, die Lithiumfluorid und Magnesiumfluorid enthalten. Die Synthese fand dabei, mit Lithiumtrifluoracetat und Magnesiummethanolat als Präkursoren, in einem Gemisch aus Methanol und 1-Methoxy-2-propylacetat statt.

Bei der Synthese von Natriumfluoroaluminat konnten leicht getrübe Sole hergestellt werden. Dabei ist eine Verringerung der Kristallitgröße im Vergleich zu früheren Synthesen gelungen.

In dieser Arbeit konnte die Bandbreite der fluorolytischen Sol-Gel Synthese eindrucksvoll gezeigt werden. So konnte die Synthese auf bisher noch nicht untersuchte Verbindungen ausgedehnt werden. Ebenso konnten einige Synthesen entscheidend verbessert werden. Dies wurde durch die Variation der verwendeten Präkursoren, den Einsatz von verschiedenen Lösungsmitteln und die Verwendung verschiedener Zusätze, die zur Aktivierung der Edukte oder zur Stabilisierung der Nanopartikel beitragen, erreicht. Ebenso konnten die Synthesen von einigen Systemen für die industrielle Anwendung verbessert werden.

Die Forschungen zur Sol-Gel-Synthese von binären und ternären Metallfluoriden,

5 Zusammenfassung und Ausblick

die in dieser Arbeit behandelt wurden, sind bei Weitem noch nicht abgeschlossen. So wurden einige Systeme nur am Rande angeschnitten. Bei diesen ist eine genauere Untersuchung im Hinblick auf die Verwendung weiterer Präkursoren, anderer Lösungsmittel oder den Einsatz von Stabilisierungsreagenzien empfehlenswert. Auch die Verwendung, der durch die fluorolytische Sol-Gel-Synthese hergestellten Sole, für die akademische Forschung kann noch weiter vorangetrieben werden.

A Anhang

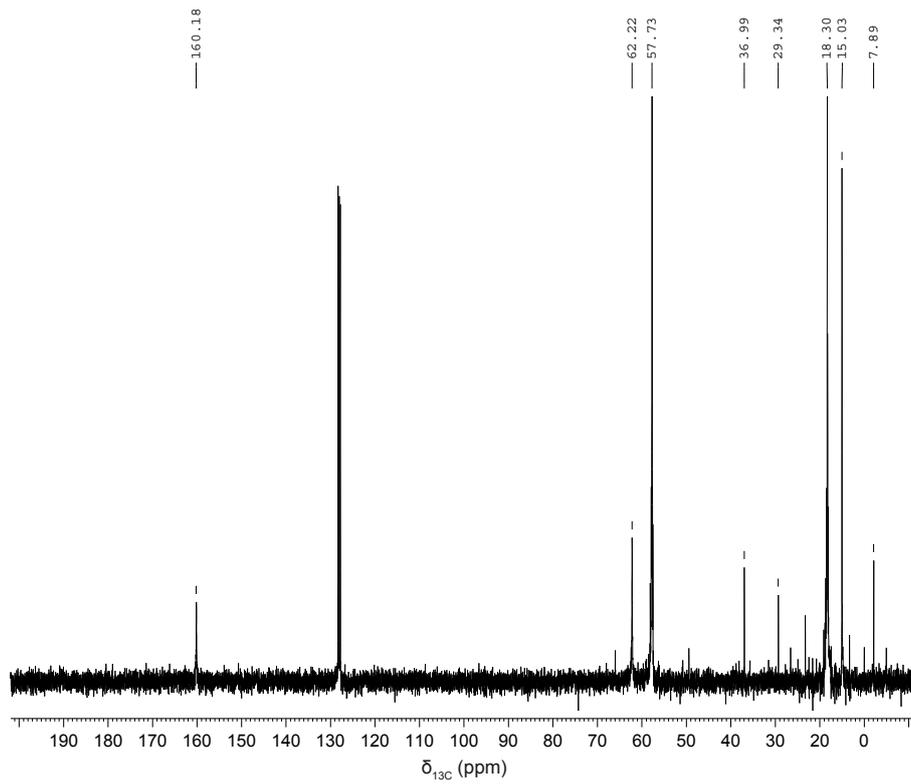


Abbildung A.1: ^{13}C -NMR von Magnesiumdiethoxycarbonat aus Magnesium und Kohlenstoffdioxid in Ethanol (vergällt mit MEK).

A Anhang

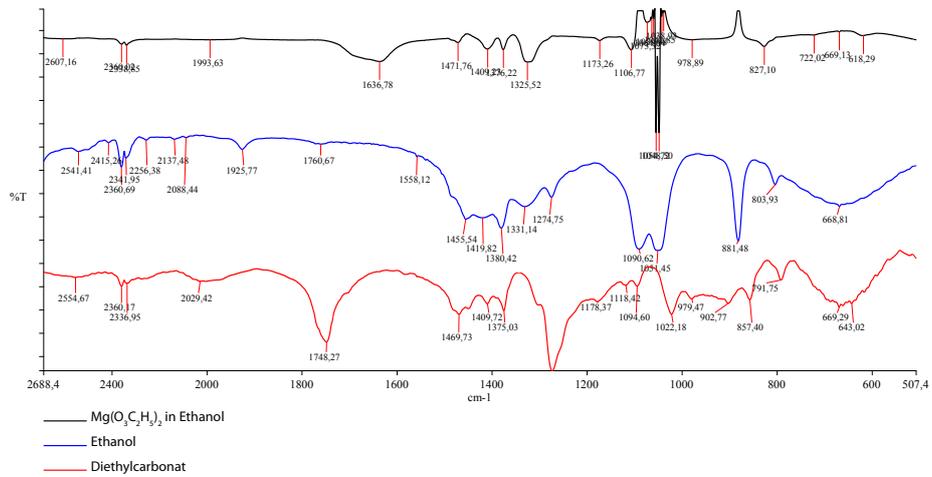


Abbildung A.2: Infrarotspektrum von $\text{Mg}(\text{OCO}(\text{OEt}))_2$ aus Mg und CO_2 in EtOH, Vergleich mit Ethanol und Diethylcarbonat.

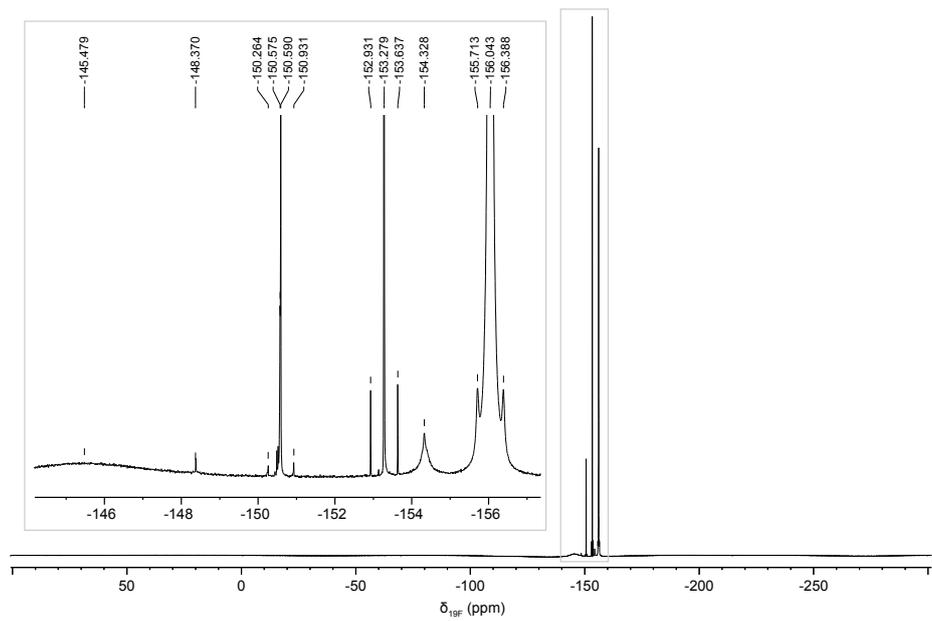


Abbildung A.3: ^{19}F -NMR von TEOS umgesetzt mit zwei Äquivalenten Fluorwasserstoff.

A Anhang

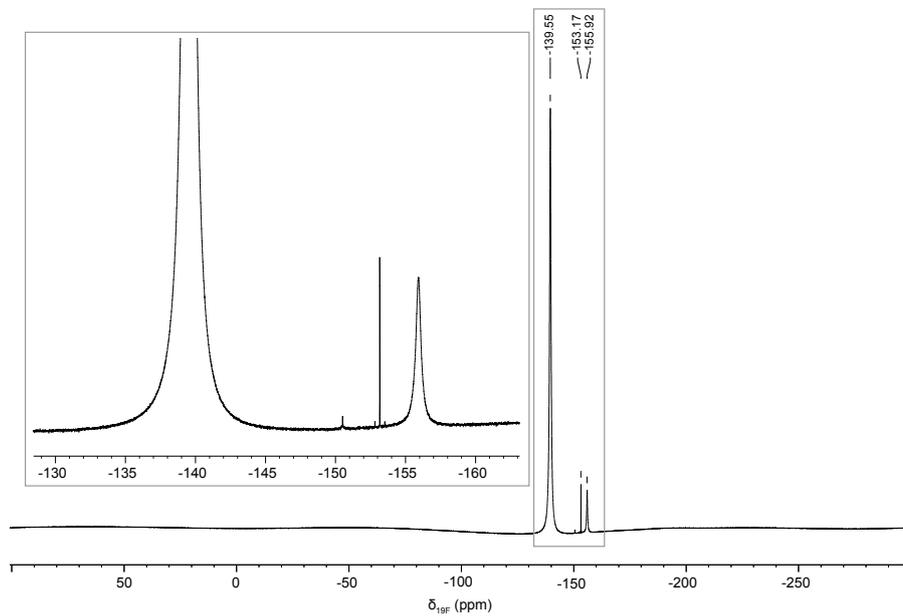


Abbildung A.4: ^{19}F -NMR von TEOS umgesetzt mit vier Äquivalenten Fluorwasserstoff.

Tabelle A.1: Löslichkeit von Lithiumverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösemittel	LOAc	LiOMe	LiOTFA
Ethanol	löslich	löslich	löslich
Methanol	löslich	löslich	löslich
<i>iso</i> -Propanol	schwer löslich	schwer löslich	löslich
Benzylalkohol	schwer löslich	löslich	löslich
1,4-Butandiol	schwer löslich	schwer löslich	löslich
1,2-Propandiol	löslich	schwer löslich	löslich

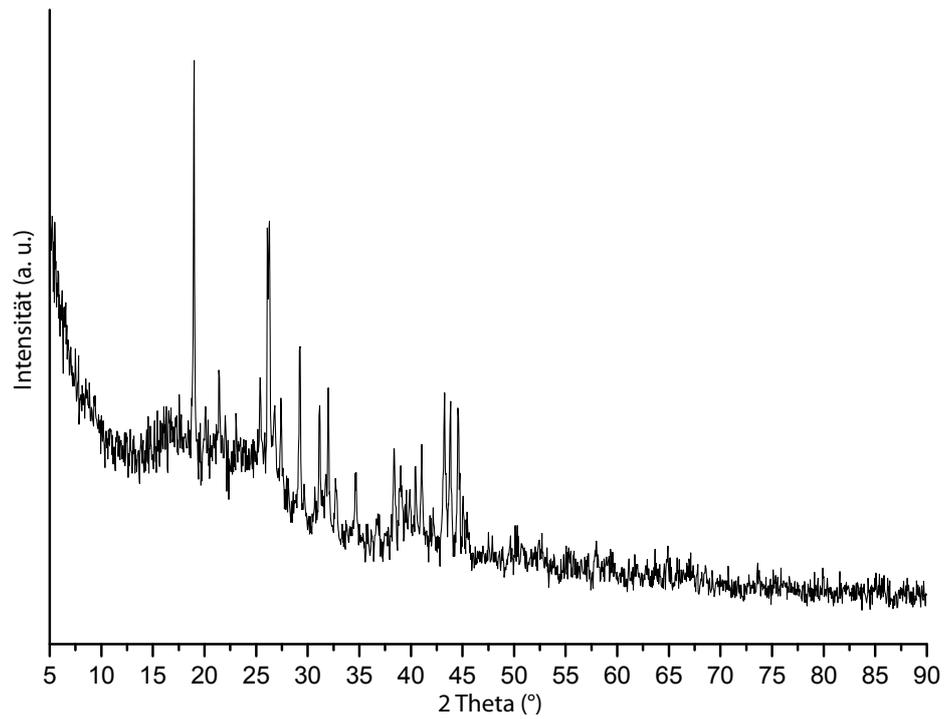


Abbildung A.5: Röntgendiffraktogramm von Kaliumfluorozinkat in Methanol mit zehnfachem Überschuss an Fluorwasserstoff.

B Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylaceton (Pentan-2,4-dion)
a.u.	willkürliche Einheit (<i>engl.</i> : arbitrary unit)
DBE	Dibasischer Ester
DEG	Diethylenglycol
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differenz-Thermogravimetrie
FIR	fernes Infrarot; 400 bis 10 cm^{-1}
FK-NMR	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie
HF_{aq}	Fluorwasserstoff gelöst in Wasser, Flusssäure
HF_{EtOH}	Fluorwasserstoff gelöst in Ethanol
HF_{MeOH}	Fluorwasserstoff gelöst in Methanol
HF_{ROH}	Fluorwasserstoff gelöst in Alkohol
IR	Infrarotspektroskopie
LM	Lösungsmittel
KRS-5	Industrielle Codebezeichnung für Thalliumbromidiodid
MeAc	1-Methoxy-2-propylacetat
MEK	Methylethylketon (Butanon)
MIR	mittleres Infrarot; 4000 bis 400 cm^{-1}
MS	Massenspektroskopie
NIR	nahes Infrarot; 12500 bis 4000 cm^{-1}
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>engl.</i> : nuclear magnetic resonance)
PDF	<i>engl.</i> : powder diffraction file
PGME	1-Methoxy-2-propanol (Propylenglycolmonomethylether)
$^i\text{PrOH}$	iso-Propanol (2-Propanol)
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TFA	Trifluoressigsäure ($\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$)
THF	Tetrahydrofuran
TG	Thermogravimetrie
TMOS	Tetramethylorthosilicat
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>engl.</i> : X-Ray Diffraction)

C Experimenteller Teil

Verwendete analytische Methoden

Röntgenbeugung

Die Messungen wurden am „SEIFERT XRD 3003 TT“ durchgeführt (Cu $K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung mit $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$; 40 kV, 40 mA). Die Zuordnung der gemessenen Reflexe erfolgte durch den Vergleich mit bekannten kristallinen Verbindungen aus der ICCD-PDF-Datenbank.^[121]

Kernspinresonanzspektroskopie

Die Messungen wurden am „Brucker AVANCE II 300“ und am „Brucker AVANCE II 400“ durchgeführt.

Dynamische Lichtstreuung

Die Messungen wurden am „Zetasizer Nano“ unter Verwendung eines He-Ne Lasers ($\lambda = 633 \text{ nm}$, 4 mW) und einer Messtemperatur von 25°C in PMMA Küvetten durchgeführt.

Thermische Analyse

Die Messungen wurden am „NETZSCH STA 409C/CD“ durchgeführt.

Infrarotspektroskopie

Die Messungen wurden an einem „Perkin Elmer Spectrum 2000“ durchgeführt.

Synthesevorschriften

Magnesiumfluorid

Für die Synthese von Magnesiummethoxycarbonat wurde entweder Magnesium (Reaktion C.1) oder Magnesiummethoxid (Reaktion C.2) im Reaktionsgefäß vorgelegt. Anschließend wurde Kohlenstoffdioxid bis zum Auflösen des Eduktes hindurchgeleitet. Die Ansätze sind in Tabelle C.1 gezeigt. Die Synthese von Magnesiumfluorid wurde gleich in Lösung weitergeführt.

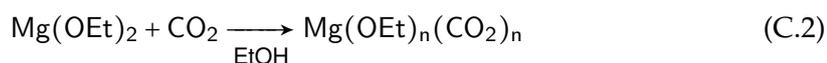
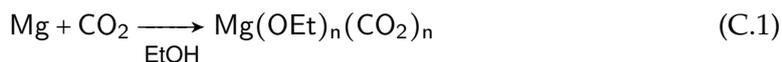
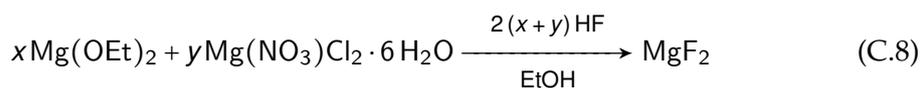
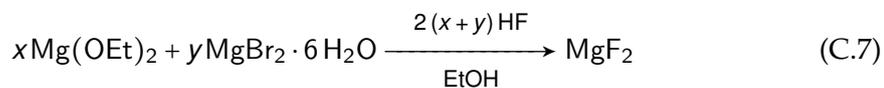
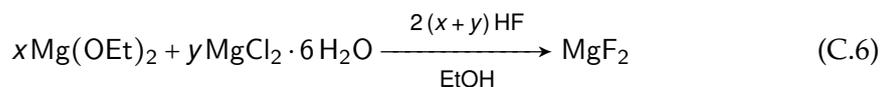
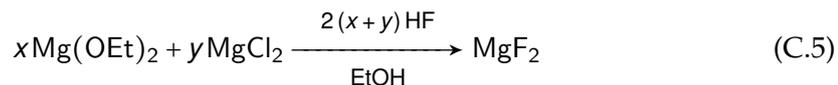
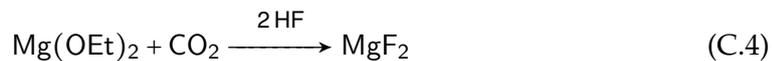
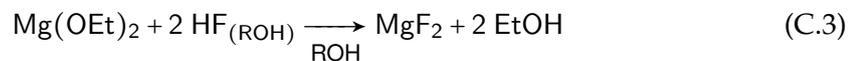


Tabelle C.1: Ansätze zur Darstellung von Magnesiumdiethoxycarbonat nach Reaktion C.1 und C.2.

Ansatz	Edukt	V [ml]	c [mol/l]	LM
DB-20-01	Mg(OEt) ₂	100	0,5	EtOH _{MEK}
DB-20-02	Mg	100	0,5	EtOH _{MEK}
DB-20-03	Mg(OEt) ₂	100	0,5	MeOH
DB-20-04	Mg(OEt) ₂	100	0,4	EtOH _{MEK}
DB-20-05	Mg(OEt) ₂	250	0,2	MeOH
DB-20-06	Mg(OEt) ₂	350	0,8	MeOH
DB-20-07	Mg(OEt) ₂	50	0,2	MeOH
DB-20-08	Mg(OEt) ₂	200	0,6	MeOH
DB-20-09	Mg(OEt) ₂	250	0,5	EtOH _{MEK}
DB-20-10	Mg(OEt) ₂	500	0,9	MeOH
DB-20-11	Mg(OEt) ₂	200	0,75	MeOH
DB-20-13	Mg(OEt) ₂	100	0,5	EtOH _{MEK}
DB-20-14	Mg(OEt) ₂	100	0,5	EtOH _{ab}
DB-20-15	Mg(OEt) ₂	500	0,6	EtOH _{MEK}
DB-20-16	Mg(OEt) ₂	200	0,5	EtOH _{MEK}
DB-20-17	Mg(OEt) ₂	220	0,6	EtOH _{MEK}
DB-20-18	Mg(OEt) ₂	200	0,75	EtOH _{MEK}
DB-20-19	Mg(OEt) ₂	250	0,7	EtOH _{MEK}
DB-20-20	Mg	150	0,5	EtOH _{ab}

C Experimenteller Teil

Für die Darstellung von Magnesiumfluorid wurden die Edukte nach den folgenden Reaktionen im Reaktionsgefäß vorgelegt und anschließend fluoriert. Die Zugabe der Zusätze erfolgte entweder vor oder nach der Fluorierung (v/n). Die Ansätze sind auf den nächsten Seiten tabellarisch dargestellt.



C Experimenteller Teil

Ansatz	Edukt	V	M	LM	HF	eq	Zusatz 1	eq	v/n	Zusatz 2	eq	v/n	Klarheit	Bemerkung
DB-21-01	Ethoxycarbonat	Glas	20	0,5 EtOH	MeOH	2,0	-	-	-	-	-	-	trüb	Sedimentation
DB-21-02	Magnesium	Glas	20	0,5 EtOH	MeOH	2,0	-	-	-	-	-	-	milchig	
DB-21-03	Magnesium	Glas	20	0,5 EtOH	MeOH	1,8	-	-	-	-	-	-	leichte Trübung	
DB-21-04	Magnesium	Glas	20	0,5 EtOH	MeOH	2,0	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-21-04-TFA	Magnesium	Glas	20	0,5 EtOH	MeOH	2,0	TFA	1,5 nach	-	-	-	-	erst klar, dann trüb	21-04 geteilt
DB-21-05	Magnesium	Glas	20	0,5 EtOH	MeOH	2,0	-	-	-	-	-	-	trüb	Gel
DB-21-06	Magnesium	Glas	20	0,5 EtOH	aq75	2,0	-	-	-	-	-	-	trüb	Gel
DB-21-07	Magnesium	KS	20	0,5 EtOH	aq75	2,0	TFA	1,3 nach	-	-	-	-	klar	Gel
DB-21-08	Ethoxycarbonat	KS	20	0,2 MeOH	aq75	1,8	-	-	-	-	-	-	klar	Swebeteilchen
DB-21-09	Ethoxycarbonat	KS	20	0,2 MeOH	aq75	2,0	-	-	-	-	-	-	klar	hochviskos
DB-21-10	Ethoxycarbonat	KS	20	0,2 MeOH	aq75	2,0	MgCl ₂	1sp nach	-	-	-	-	klar	hochviskos
DB-21-11	Ethoxycarbonat	KS	800	0,2 MeOH	aq75	2,0	-	-	-	-	-	-	klar	hochviskos
DB-21-12	Ethoxid	KS	20	0,2 MeOH	aq75	2,0	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-21-13	Ethoxycarbonat	KS	300	0,3 MeOH	aq75	2,0	-	-	-	-	-	-	klar	
DB-21-14	Ethoxycarbonat	KS	200	0,3 MeOH	aq75	2,0	H ₂ O ₂	44 mol% nach	-	-	-	-	klar	tempern 700°C, Oxidbildung
DB-21-15	Ethoxycarbonat	KS	5000	0,5 MeOH	aq75	2,0	H ₂ O ₂	35 mol% nach	-	-	-	-	klar	
DB-21-16-a	Ethoxycarbonat	KS	20	0,2 EtOH	aq75	1,8	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-21-16-b	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	aq75	1,8	-	-	-	-	-	klar	
DB-21-16-c	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	aq75	1,8	TFA	0,6 eq nach	-	-	-	klar	
DB-21-16-d	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	aq75	1,9	H ₂ O ₂	44 mol% nach	-	-	-	trüb	
DB-21-16-e	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	aq75	1,9	TFA	0,6 eq nach	-	-	-	klar	
DB-21-16-f	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	aq75	1,9	H ₂ O ₂	44 mol% nach	-	-	-	trüb	
DB-21-16-g	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	aq75	2,0	-	-	-	-	-	trüb	
DB-21-16-h	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	aq75	2,0	TFA	0,6 eq nach	-	-	-	fast klar	
DB-21-16-i	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	aq75	2,0	H ₂ O ₂	44 mol% nach	-	-	-	trüb	
DB-21-16-j	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	MeOH	1,8	-	-	-	-	-	klar	
DB-21-16-k	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	MeOH	1,8	TFA	0,6 eq nach	-	-	-	klar	
DB-21-16-l	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	MeOH	1,8	H ₂ O ₂	44 mol% nach	-	-	-	trüb	
DB-21-16-m	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	MeOH	1,9	-	-	-	-	-	trüb	
DB-21-16-n	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	MeOH	1,9	TFA	0,6 eq nach	-	-	-	klar	
DB-21-16-o	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	MeOH	1,9	H ₂ O ₂	44 mol% nach	-	-	-	trüb	
DB-21-16-p	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	MeOH	2,0	-	-	-	-	-	trüb	
DB-21-16-q	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	MeOH	2,0	TFA	0,6 eq nach	-	-	-	klar	
DB-21-16-r	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	20	0,2 EtOH	MeOH	2,0	H ₂ O ₂	44 mol% nach	-	-	-	trüb	
DB-21-18	Ethoxid	KS	25	0,2 MeOH	MeOH	2,0	TFA	10 mol% vor	-	-	-	-	trüb	
DB-21-19	Ethoxycarbonat	Alfa + CO ₂	KS	500	0,3 MeOH	aq75	2,0	TFA	2 mol% nach	-	-	-	trüb	erst klar dann trüb, nach 4 Monaten FS
DB-21-20	Ethoxycarbonat	Alfa + CO ₂	KS	500	0,3 MeOH	MeOH	2,0	TFA	2 mol% nach	-	-	-	klar	antireflexive Schicht
DB-21-21	Ethoxycarbonat	Alfa + CO ₂	KS	500	0,3 MeOH	MeOH	2,0	H ₂ O	75 mol% vor	TFA	2 mol% nach	-	klar	
DB-21-22	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	500	0,3 MeOH	MeOH	2,0	H ₂ O	1 eq mit	TFA	2 mol% nach	-	klar	
DB-21-23-a	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	640	0,3 EtOH	MeOH	2,0	TFA	10 mol% nach	-	-	-	trüb	
DB-21-23-b	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	80	0,3 EtOH	MeOH	2,0	TFA	10 mol% nach	-	-	-	trüb	
DB-21-23-c	Ethoxycarbonat	ABCRC 98% + CO ₂	KS	80	0,3 EtOH	MeOH	2,0	-	-	-	-	-	trüb	
DB-21-24	Ethoxycarbonat	ABCRC 95% + CO ₂	KS	100	0,2 EtOH	EtOH	2,0	TFA	10 mol% mit	-	-	-	leichte Trübung	1,8 eq HF, TFA, 0,2eq HF
DB-21-25	Ethoxycarbonat	ABCRC 95% + CO ₂	KS	100	0,2 EtOH	MeOH	2,0	TFA	20 mol% nach	-	-	-	klar	

C Experimenteller Teil

DB-21-36-a	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	MeOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	klar	
DB-21-36-b	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,4 EtOH	MeOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	klar	
DB-21-36-c	Ethoxid	ABCR 95%	Glas	1000	0,4 EtOH	MeOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	klar	1 L
DB-21-36-c2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	1000	0,4 EtOH	MeOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	klar	
DB-21-37-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	MeOH	2,0 TEOS	5 mol%	vor	trüb	
DB-21-37-a2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	MeOH	2,2 TEOS	5 mol%	vor	trüb	
DB-21-37-b1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	klar	erst trüb, (nach 2Wo. klar)
DB-21-37-b2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	EtOH	2,2 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	erst klar (nach 2Wo trüb)
DB-21-37-c	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	MeOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-d	Ethoxid	ABCR 95%	KS	1000	0,1 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	2 mol%	vor	TEOS	leichte Trübung
DB-21-37-e1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-e2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	EtOH	2,2 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-f	Ethoxid	ABCR 95%	KS	1000	0,1 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	nach 5 Tagen klar
DB-21-37-g	Ethoxid	ABCR 95%	KS	1000	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	trüb (zwischenzeitlich leicht trüb)
DB-21-37-h	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,4 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-i1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,1 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-i2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-i3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,3 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-i4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,4 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-i5	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,1 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	2 Tage trüb, 5 d: fast klar
DB-21-37-j2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	klar
DB-21-37-j3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,3 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	2d: fast klar, 5d: klar
DB-21-37-k1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	2d: trüb, 5d: fast klar
DB-21-37-k2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	1,8 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-k3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	1,9 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-k4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	2,1 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-l1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,4 EtOH	EtOH	1,8 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-l2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,4 EtOH	EtOH	1,9 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-l3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,4 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-l4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,4 EtOH	EtOH	2,1 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-l5	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,4 EtOH	EtOH	2,2 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-37-m	Ethoxid	ABCR 95%	KS	2500	0,1 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-38-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-38-a2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	EtOH	2,2 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	TEOS	
DB-21-38-a3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	10 mol%	vor	TEOS	fast klar
DB-21-38-a	Ethoxid	ABCR 95%	KS	50	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	5 mol%	vor	Al(OiPr) ₃	
DB-21-40-a1	Chlorid 6 H ₂ O	Fluka	Glas	30	0,2 MeOH	MeOH	2,0			klar	
DB-21-40-a2	Chlorid 6 H ₂ O	Fluka	Glas	30	0,2 MeOH	MeOH	1,0			klar	
DB-21-40-b1	Chlorid 6 H ₂ O	Fluka	Glas	30	0,2 EtOH	EtOH	2,0			leichte Trübung	
DB-21-40-b2	Chlorid 6 H ₂ O	Fluka	Glas	30	0,2 EtOH	EtOH	1,0			leichte Trübung	
DB-21-40-c1	Chlorid 6 H ₂ O	Fluka	Glas	30	0,2 EtOH	MeOH	2,0			leichte Trübung	
DB-21-40-c2	Chlorid 6 H ₂ O	Fluka	Glas	30	0,2 EtOH	MeOH	1,0			klar	
DB-21-41-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ ·6 H ₂ O	10 mol%	vor	klar	

C Experimenteller Teil

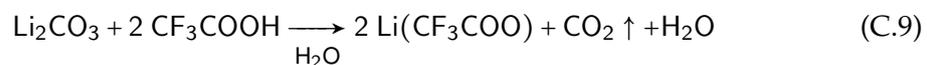
DB-21-41-a2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	15 mol% vor			Klar		
DB-21-41-a3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	20 mol% vor			Klar		
DB-21-41-a4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	30	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	25 mol% vor			Klar		
DB-21-42-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	2 mol% vor			trüb		
DB-21-42-a2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	5 mol% vor			3d: leicht trüb; 7d: klar		
DB-21-42-a3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor			Klar, gelblich		
DB-21-42-a4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	10 mol% vor			Klar, farblos		
DB-21-42-b1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂	2 mol% vor			trüb; 14d: FS		
DB-21-42-b2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂	5 mol% vor			Trüb + FS; 14d: klar+FS		
DB-21-42-b3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂	7 mol% vor			leichte Trübung		
DB-21-42-b4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂	10 mol% vor			Klar		
DB-21-42-c1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 HCl	4 mol% vor			trüb		
DB-21-42-c2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 HCl	10 mol% vor			leicht trüb		
DB-21-42-c3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 HCl	14 mol% vor			3d: trüb; 6d: klar		
DB-21-42-c4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 HCl	20 mol% vor			Klar		
DB-21-42-d1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂	5 mol% vor	H ₂ O	0 eq	vor	3 Tage: trüb 10 Tage: klar (? Vgl. zu b2)	Wasser bezogen auf MgCl ₂
DB-21-42-d2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂	5 mol% vor	H ₂ O	2 eq	vor	3 Tage: trüb Schwebel.	Wasser bezogen auf MgCl ₂
DB-21-42-d3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂	5 mol% vor	H ₂ O	4 eq	vor	3 Tage: leicht trüb 10 Tage: I. Trübung	Wasser bezogen auf MgCl ₂
DB-21-42-d4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂	5 mol% vor	H ₂ O	6 eq	vor	3 Tage: fast klar 10 Tage: klar (Schlieren)	Wasser bezogen auf MgCl ₂
DB-21-42-d4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂	5 mol% vor	H ₂ O	8 eq	vor	3 Tage: klar 10 Tage: klar mit kleinen Teilchen	Wasser bezogen auf MgCl ₂
DB-21-43-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	1 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	5 mol% vor			Klar		
DB-21-43-a2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	1 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor			Klar		
DB-21-43-a3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	1 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	10 mol% vor			Klar		
DB-21-43-b1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor			Klar		
DB-21-43-b2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,4 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor			Klar		
DB-21-43-b3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,6 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor			Klar		
DB-21-43-b4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,8 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor			Klar		
DB-21-43-b5	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	1 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor			Klar		
DB-21-44-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 TFA	10 mol% vor			leicht trüb + Agglomerate		
DB-21-44-a2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 TFA	20 mol% vor			Klar mit schwarzen Schwebeteilchen		
DB-21-44-a3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 TFA	20 mol% mit			Klar mit schwarzen Schwebeteilchen		
DB-21-44-a4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 TFA	20 mol% nach			Klar mit schwarzen Schwebeteilchen		
DB-21-45-a0	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	2,5 mol% vor	LiCl	5 mol%	vor	trüb	
DB-21-45-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	5 mol% vor	LiCl	5 mol%	vor	Klar	
DB-21-45-a2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor	LiCl	5 mol%	vor	Klar	
DB-21-45-a3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	10 mol% vor	LiCl	5 mol%	vor	Klar	
DB-21-45-b0	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,05 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	2,5 mol% vor	LiCl	5 mol%	vor	trüb	

C Experimenteller Teil

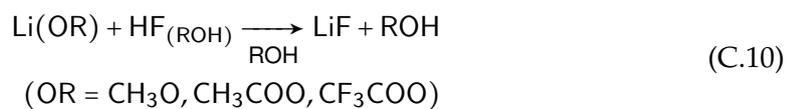
DB-21-45-b1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,05 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	5 mol% vor	LiCl	5 mol% vor	klar	
DB-21-45-b2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,05 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor	LiCl	5 mol% vor	klar	
DB-21-45-b3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,05 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	10 mol% vor	LiCl	5 mol% vor	klar	
DB-21-45-c1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	5 mol% vor	LiCl	2 mol% vor	fast klar	
DB-21-45-c2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor	LiCl	5 mol% vor	klar + FS	
DB-21-45-d1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,02 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	5 mol% vor	LiCl	2 mol% vor	leicht trüb	
DB-21-45-d2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,05 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor	LiCl	5 mol% vor	klar	
DB-21-45-d3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	600	0,2 EtOH	EtOH	2,05 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor	LiCl	5 mol% vor	klar	
DB-21-45-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	40	0,2 EtOH	-	0,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor	LiF	1 eq	m	LiF im XRD -> keine Reaktion
DB-21-47-a	Ethoxid	ABCR 95%	KS	600	0,4 EtOH	EtOH	2,0 MgCl ₂ , 6 H ₂ O	7 mol% vor			klar	
DB-21-48-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 Mg(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	2 mol% vor			trüb	
DB-21-48-a2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 Mg(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	5 mol% vor			trüb	
DB-21-48-a3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 Mg(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	10 mol% vor			klar	farblos
DB-21-48-a4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 Mg(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	25 mol% vor			klar	gelb
DB-21-48-b	Ethoxid	ABCR 95%	KS	300	0,4 EtOH	EtOH	2,0 Mg(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	30 mol% vor			klar	
DB-21-49-a1	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgBr ₂ , 6 H ₂ O	2 mol% vor			trüb	
DB-21-49-a2	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgBr ₂ , 6 H ₂ O	5 mol% vor			trüb	
DB-21-49-a3	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgBr ₂ , 6 H ₂ O	10 mol% vor			klar	
DB-21-49-a4	Ethoxid	ABCR 95%	KS	80	0,2 EtOH	EtOH	2,0 MgBr ₂ , 6 H ₂ O	25 mol% vor			klar	
DB-21-49-b	Ethoxid	ABCR 95%	KS	300	0,4 EtOH	EtOH	2,0 MgBr ₂ , 6 H ₂ O	30 mol% vor			klar	

Lithiumfluorid

Für die Darstellung von Lithiumtrifluoracetat nach Reaktion C.9 wurde Lithiumcarbonat in Wasser vorgelegt und mit Trifluoressigsäure umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und die Probe getrocknet.



Die Darstellung von Lithiumfluorid erfolgte durch Umsetzung des Lithium-Präkursors mit Fluorwasserstoff nach Reaktion C.10. Die verschiedenen Ansätze sind auf den folgenden Seiten tabellarisch dargestellt.



C Experimenteller Teil

Ansatz	Produkt	Edukt	RK-Geräß	T	M	V [ml]	LM	HF	eq	Zusatz 1	eq	v/n	Klarheit
DB-17-01	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	20	EtOH	EtOH	1	-	-	-	leicht trüb
DB-17-12	LiF	Li(OAc)		RT	0,4	10	EtOH	PROH	1	-	-	-	fast klar
DB-17-20	LiF	Li(OAc)		RT	0,4	20	EtOH _{MEK}	PROH	1	-	-	-	trüb
DB-17-21	LiF	Li(OAc)		RT	0,4	20	THF	PROH	1	-	-	-	leicht trüb
DB-17-30	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	30	EtOH _{MEK}	PROH	1	-	-	-	trüb
DB-17-31	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	30	THF	PROH	1	-	-	-	leicht trüb
DB-17-32	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	25	EtOH _{MEK}	MeOH	1	-	-	-	trüb
DB-17-33	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	30	EtOH _{MEK}	MeOH	1	TFA	0,1 ml	v	leicht trüb
DB-17-34	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	27	EtOH _{MEK}	aq	1	-	-	-	trüb
DB-17-35	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	40	EtOH _{MEK}	aq	1	TFA	0,1 ml	v	trüb
DB-17-36	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	500	EtOH _{MEK}	MeOH	1	TFA	1 ml	v	leicht trüb
DB-17-37	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	100	PROH	PROH	1	TFA	1 eq	v	fast klar
DB-17-38	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	100	PROH	PROH	1	TFA	2 eq	v	trüb
DB-17-40	LiF	LiF		RT	0,1	500	H ₂ O	-	-	-	-	-	trüb
DB-17-41	LiF	Li(OAc)		RT	0,1	500	PROH	PROH	1	TFA	2 eq	-	trüb
DB-17-42	LiF	Li(OAc)		RT	-	500	H ₂ O	-	1	-	-	-	trüb
DB-17-43	LiF	Li(OAc)		RT	0,2	1000	EtOH _{MEK}	MeOH	1	TFA	1 ml	v	fast klar
RB-01	LiF	Li(OAc)	Glas	RT	0,2	50	EtOH _{MEK}	EtOH	1	-	-	-	fast klar
RB-02	LiF	Li(OMe)	Glas	RT	0,2	50	EtOH _{MEK}	EtOH	1	-	-	-	leicht getrübt
RB-03	LiF	Li(OTFA)	Glas	RT	0,2	50	EtOH _{MEK}	EtOH	1	-	-	-	sehr trüb
RB-04	LiF	Li(OAc)	Glas	RT	0,2	50	MeOH	MeOH	1	-	-	-	sehr trüb
RB-05	LiF	Li(OMe)	Glas	RT	0,2	50	MeOH	MeOH	1	-	-	-	sehr trüb
RB-06	LiF	Li(OTFA)	Glas	RT	0,2	50	MeOH	MeOH	1	-	-	-	trüb
RB-07	LiF	Li(OAc)	Glas	RT	0,2	50	BzOH	EtOH	1	-	-	-	trüb
RB-08	LiF	Li(OMe)	Glas	RT	0,2	50	BzOH	EtOH	1	-	-	-	sehr trüb
RB-09	LiF	Li(OTFA)	Glas	RT	0,2	50	BzOH	EtOH	1	-	-	-	sehr trüb
RB-10	LiF	Li(OAc)	Glas	RT	0,2	50	PROH	EtOH	1	-	-	-	leicht getrübt
RB-11	LiF	Li(OMe)	Glas	RT	0,2	50	PROH	EtOH	1	-	-	-	leicht getrübt
RB-12	LiF	Li(OTFA)	Glas	RT	0,2	50	PROH	EtOH	1	-	-	-	klar
RB-13	LiF	Li(OAc)	KS	RT	0,2	50	PROH	EtOH	1	TFA	2 eq	v	klar
RB-14	LiF	Li(OAc)	Glas	RT	0,2	50	1,4-Butandiol	EtOH	1	-	-	-	trüb
RB-15	LiF	Li(OMe)	Glas	RT	0,2	50	1,4-Butandiol	EtOH	1	-	-	-	trüb
RB-16	LiF	Li(OTFA)	Glas	RT	0,2	50	1,4-Butandiol	EtOH	1	-	-	-	trüb
RB-17	LiF	Li(OAc)	Glas	RT	0,2	50	1,2-Propandiol	EtOH	1	-	-	-	leicht getrübt
RB-18	LiF	Li(OMe)	Glas	RT	0,2	50	1,2-Propandiol	EtOH	1	-	-	-	trüb
RB-19	LiF	Li(OTFA)	Glas	RT	0,2	50	1,2-Propandiol	EtOH	1	-	-	-	trüb

C Experimenteller Teil

Berylliumfluorid

Zur Darstellung von Berylliumfluorid wurde basisches Berylliumacetat im Lösungsmittel vorgelegt und anschließend mit isopropanolischem Fluorwasserstoff nach Reaktion C.11 umgesetzt.



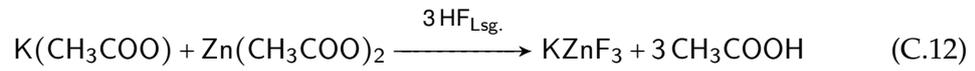
Tabelle C.2: Ansätze zur Darstellung von Berylliumfluorid nach Reaktion C.11.

Ansatz	Produkt	Edukt	M	V [ml]	LM	HF	Klarheit
DB-17-11	BeF ₂	Be ₄ O(OAc) ₆	0,2	10	ETOH _{MEK}	ⁱ PrOH	klar
DB-17-16	BeF ₂	Be ₄ O(OAc) ₆	0,2	20	ETOH _{MEK}	ⁱ PrOH	klar
DB-17-17	BeF ₂	Be ₄ O(OAc) ₆	0,2	30	THF	ⁱ PrOH	trüb
DB-17-18	BeF ₂	Be ₄ O(OAc) ₆	0,4	20	ETOH _{MEK}	ⁱ PrOH	klar
DB-17-19	BeF ₂	Be ₄ O(OAc) ₆	0,4	20	THF	ⁱ PrOH	trüb

C Experimenteller Teil

Kaliumfluorozinkat

Für die Darstellung von Kaliumfluorozinkat wurden der Kalium-Präkursor und Zinkacetat im Lösungsmittel vorgelegt und anschließend nach Reaktion C.12 fluoriert. Der Kaliumpräkursor, das Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur, die Konzentration, der verwendete Fluorwasserstoff und eventuelle Zusätze sind den Tabellen auf den folgenden Seiten zu entnehmen.



C Experimenteller Teil

Ansatz	Produkt	Edukt 1	Edukt 2	Verh.	RK-Geräß	T	M	V [ml]	LM	HF	eq	Zusatz 1	eq	v/n	Zusatz 2	eq	v/n	Klarheit	Bemerkung
DB-11-02	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	20	PROH	PROH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	NS: 2,5 bei 900°C getempert auf Probenteller getrocknet
DB-12-07	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	10	MeOH	NH ₄ F	3	-	-	-	-	-	-	trüb	trübe Edukt suspension
DB-12-08	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	20	EtOH	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	milchig	-75 °C für Solvay, Hydro Alunova
DB-13-02	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	20	EtOH	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	1eq NH ₄ F nach K, dann Zn, Dann 2eq NH ₄ F
DB-13-03	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	100	MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	erst K + 3 F (klar), dann Zn
DB-12-11	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	20	MeOH	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	opak	für Solvay, Hydro Alunova
DB-13-04	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	100	EtOH	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	Nach 2 h klar (bis - 38 °C), Kältebad weg,
DB-12-13	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	20	MeOH	NH ₄ F	3	-	-	-	-	-	-	trüb	Wurde trüb (30 min)
DB-13-05	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	25	MeOH	MeOH	3	3 H ₂ O	0,3 v	-	-	-	-	trüb	Nach 2 h klar (bis - 38 °C), Kältebad weg,
DB-13-06	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	25	MeOH	MeOH	3	3 H ₂ O	0,6 v	-	-	-	-	trüb	Wurde trüb (30 min)
DB-12-15	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,5	20	MeOH	NH ₄ F	3	-	-	-	-	-	-	trüb	gelbe Edukte zusammengeben
DB-12-16	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	1,0	20	MeOH	NH ₄ F	3	-	-	-	-	-	-	trüb	gelbe Edukte zusammengeben
DB-13-13	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	1,0	20	MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	F u KZn gekühlt zusammen
DB-13-15	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,5	1000	MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	nach HF trübes Gel
DB-13-16	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,5	1000	EtOH	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	milchig	für Solvay, Hydro Alunova
DB-13-17	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,02	100	MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	Bei - 75 °C klar, nach aufleuen eingetrübt
DB-13-18	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,05	100	MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	Ohne Röhren absetzen
DB-13-19	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,02	100	MeOH	MeOH	3	3 H ₂ O	1 Tr.	iv	-	-	-	leicht trüb	Bei - 75 °C klar, nach aufleuen eingetrübt
DB-13-20	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	100	MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	Ohne Röhren absetzen
DB-13-21	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	20	MeOH	MeOH	3	PEG	4 eq	iv	-	-	-	milchig	nach HF aufgeteilt und PEG dazu ???
DB-13-22	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Teflon	RT	0,2	20	MeOH	MeOH	30	-	-	-	-	-	-	---	PEG zu Edukten, dann MeOH
DB-13-25	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	20	MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	Feststoff als Paste
DB-13-26	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,05	50	MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	XRD: explodierte Apotheke
DB-13-27	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,05	50	EtOH	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	klar	Edukte gelöst
DB-13-29	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	20	EtOH _{MEK}	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	93 mV Zapopotential
DB-13-30	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,05	60	EtOH _{MEK}	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	klar	Edukte nicht gelöst
DB-14-01	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	78 °C	0,2	20	EtOH _{MEK}	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	Wie T3-27
DB-14-02	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,1	40	EtOH _{MEK}	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	klar	unter Rückfluss klare Eduktlösung
DB-12-18	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	-	40	EtOH _{MEK}	NH ₄ F	3	-	-	-	-	-	-	trüb	Edukte gelöst
DB-14-05	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	78 °C	0,2	100	EtOH _{MEK}	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	Nach 30 min erhitzt
DB-14-06	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,5	20	EtOH _{MEK}	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	Ansatz geteilt
DB-14-03	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,05	20	EtOH _{MEK}	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	fast klar	A: Röhren, 16 h leicht trübes Sol (BET: 67 m ² /g)
DB-14-07	KZnF ₃	K ₂ O, CCH ₃	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	35	EtOH _{MEK}	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	B: nicht Röhren, 16 h trübes Gel

C Experimenteller Teil

DB-14-08	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	40	0,2	20 EtOH ₁₀₀	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	Edukte Rückfluss bis klar, auf 40 °C abkühlen lassen, dann HF → weniger trüb als 14-09, Geleiert
DB-14-09	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	40	0,2	35 EtOH ₁₀₀	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	leicht trüb	Edukte Rückfluss bis klar, auf 40 °C abkühlen lassen, dann HF → trüber als 14-08, Geleiert
DB-14-10	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	40	0,5	20 EtOH ₁₀₀	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	Kristalle auch schon im Sol ausgebildet
DB-14-11	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	0,2	20 EtOH ₁₀₀	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	geleiert: a: rühren b: nicht rühren
DB-13-32	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1,0	20 Glycol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	nach 2h, geleiert.
DB-13-33	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1,0	20 1,4-Butandiol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-13-34	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Teflon	RT	1,0	50 EtOH ₁₀₀	aq	3	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-13-35	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1,0	20 Glycol	aq	3	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-13-36	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1,0	20 1,4-Butandiol	aq	3	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-13-37	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1,0	20 DBE	aq	3	-	-	-	-	-	-	milchig	Edukte in DBE ein Gel, mit HF löst sich Gel w
DB-13-38	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1,0	20 1,2-Propanandiol	aq	3	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-13-39	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	2,0	20 1,2-Propanandiol	aq	3	DBE	20 ml in	B67	10gew% n	-	-	milchig	für Beschichtung DBE dazu
DB-13-40	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	2,0	20 Glycol	aq	3	DBE	20 ml in	B67	20gew% n	-	-	trüb	
DB-13-41	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1,0	20 1,2-Propanandiol	aq	3	DBE	1 ml in	B67	10gew% n	-	-	FS	nach HF trüb, nach B67 / DBE weiße Tropfen
DB-13-42	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	2,0	20 1,2-Propanandiol	aq	3	DBE	1,5ml in	B67	10gew% n	-	-	milchig	
DB-13-43	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	2,0	20 Glycol	aq	3	DBE	1,5ml in	B67	10gew% n	-	-	milchig	
DB-13-44	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1,0	10 H ₂ O	aq	3	-	-	-	-	-	-	milchig	bisher schmalsten Reflexe im XRD
DB-13-45	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	2	20 1,2-Propanandiol	aq	3	DBE	-	-	-	-	-	trüb	Binder B67 in Propanandiol nicht löslich
DB-13-46	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	2	20 1,2-Propanandiol	aq	3	DBE	-	-	-	-	-	trüb	
DB-13-47	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	2	20 1,2-Propanandiol	aq	3	DBE	-	-	-	-	-	trüb	
DB-14-12	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	2	300 EtOH ₁₀₀	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	milchig	Gel, für Beschichtung
DB-13-48	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	0,2	20 1,2-Propanandiol	aq	3	-	-	-	-	-	-	fast klar	
DB-13-49	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	0,2	20 1,2-Propanandiol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	klar	BET: 31,8 m ² /g
DB-13-50	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	0,2	20 Benzylalkohol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	klar	
DB-13-51	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1	20 Benzylalkohol	aq	3	-	-	-	-	-	-	fast klar	über Nacht geleiert
DB-13-52	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	0,5	20 Benzylalkohol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	für Beschichtung
DB-13-53	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	1,5	20 Benzylalkohol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-13-54	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	2	20 Benzylalkohol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	für Beschichtung, gute dicke Schichten (X96)
DB-13-55	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	0,8	20 Benzylalkohol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	
DB-13-56	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	KS	RT	0,8	300 Benzylalkohol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	BET: 18 m ² /g, mehrere Ansätze??
DB-13-52	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,5	50 Benzylalkohol	EtOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	leicht trübes Sol, wurde mit der Zeit etwas klarer
NS-1	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	20 MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	trüb	-75°C: 20 ml, ohne Zusatz nach HF klar, nach 10 min bei -75°C dann leicht trüb bei -30°C fast klares Gel (nach 2h), dann komplett auftauen lassen bei RT trübes Gel -> wird niedrig viskos 20 ml, 0,05 ml Acetylaceton vor HF, RT wurde über die Zeit etwas klaren, dann nach wieder trüb
NS-2.1	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	20 MeOH	MeOH	3	-	-	-	-	-	-	fast klar	
NS-2.2	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃) ₂	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	20 MeOH	MeOH	3	AA	0,12 v	-	-	-	-	trüb	

C Experimenteller Teil

NS-2.3	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2		MeOH	MeOH	3AA	0,12"n	-	-	-	leicht trüb	20 ml, 0,05 ml Acetylaceton nach HF Zugabe (15:00) leicht trübes Gel wurde mit der Zeit etwas klarer
NS-2.4	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2		MeOH	MeOH	3AA	0,12"n	-	-	-		20 ml, 0,05 ml Acetylaceton nach HF bei -75°C (9:35) trübes Sol kurz nach dem Herausnehmen aus dem Kühlbad bildete sich ein klares Gel (10:45), trübe aber im weiteren Verlauf wieder ein (10:55)
NS-2.5	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2		MeOH	MeOH	3AA	0,12"n	-	-	-		20 ml, 0,05 ml TFA nach HF bei -75°C (11:05) -> fast klares Sol nach dem Aufwärmen trüb XRD -> 23 nm
NS-4.1	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2		MeOH	MeOH	3TFA	0,16"n	-	-	-		TFA, RT, nach HF XRD -> 15 nm
NS-4.2	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2		MeOH	MeOH	3HNO ₃	0,3"n	-	-	-		HNO ₃ , RT, nach HF trüb XRD -> 28,7 nm
NS-4.3	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2		MeOH	MeOH	3KNO ₃	0,1"n	-	-	-		KNO ₃ vor HF, RT trüb XRD -> 14,6 nm
NS-4.4	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2		MeOH	MeOH	3KNO ₃	0,1"n	-	-	-		KNO ₃ vor HF, -75°C klares Sol, nach ein paar Minuten klares Gel, beim Erwärmen auf RT wurde es trüb am nächsten Tag hatte sich ein weißer Bodensatz gebildet
NS-4.5	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2		MeOH	MeOH	1-Ethoxy-2-Propanol	0,13	-	-	-		1-Ethoxy-2-Propanol nach HF, RT nach Fluorierung bildet sich leicht trübes Sol, klare noch etwas auf über Nacht wurde es trüb XRD -> 14 nm
NS-5	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2		THF	THF	3-	-	-	-	-		ohne Zusatz trüb XRD -> 10 nm
NS-6	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2		THF	THF	3-	-	-	-	-		ohne Zusatz, -75°C Edukte lösen sich nicht nach der HF-Zugabe, trübe milchige Suspension über Nacht, alles gelöst, trübes Sol
NS-7	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2		THF	THF	3AA	0,12"n	-	-	-		Acetylaceton nach HF, RT nach HF, milchig, keine Veränderung nach AA Zugabe
NS-8	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2		THF	THF	3AA	0,12"n	-	-	-		Acetylaceton vor HF, -75°C Edukt nach HF-Zugabe nicht vollständig gelöst, weiter Rühren
NS-9	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2		THF	THF	3TFA	0,16"n	-	-	-		TFA (0,05 ml, 0,16 eq) vor HF, -75°C Edukt nach HF-Zugabe nicht vollständig gelöst, weiter Rühren über Nacht klarer geworden, leichte Trübung XRD -> 10,3
NS-10	KZnF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zn(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2		THF	THF	3TFA	0,16"n	-	-	-		TFA, RT nach HF-Zugabe nicht alles vom Edukt gelöst, leicht trüb

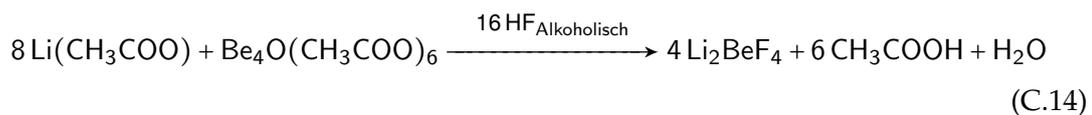
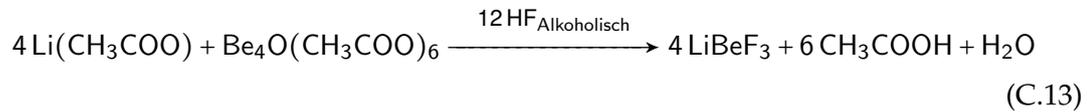
C Experimenteller Teil

NS-11	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	THF	THF	3 KNO ₃	0,1 n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	KNO ₃ , -75°C Edukte nach HF Zugabe nicht ganz gelöst, übers WE auftauen lassen -> trüb, am Rand noch Flocken -> Edukt??
NS-12	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	THF	THF	3 KNO ₃	0,1 n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	KNO ₃ , RT milchig flockig nach HF Zugabe XRD -> 20,0 nm
NS-13	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	THF	THF	1-Ethoxy- 2-Propanol	0,13 n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1-Methoxy-2-Propanol, -75°C nach HF zugabe noch Edukt vorhanden -> übers WE gelöst, trüb XRD -> 14,1
NS-14	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	THF	THF	1-Ethoxy- 2-Propanol	0,13 n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1-Methoxy-2-Propanol, RT trüb nach HF, keine Veränderung durch 1-M- 2-P Zugabe
NS-15	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	MeOH	MeOH	1-Ethoxy- 2-Propanol	0,13 n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1-Methoxy-2-Propanol, -75°C trüb nach HF, keine Veränderung nach 1-M- 2-P Zugabe
NS-20	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	RT	0,2	THF	THF	3 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ohne, RT, Schicht (wie 5, 16) XRD -> 12,4 (leicht schlechter als 5)
NS-21	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	MeOH	MeOH	3 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ohne, -75°C, Schicht (wie 2,1, 17) XRD -> 8,8 nm (wie 2,1 -> 9,2 nm)
NS-22	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	THF	THF	3 TFA	0,16 n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	TFA, -75°C, Schicht (wie 9, 18) nicht so klar wie NS_19 -> wahrscheinlich schlechteres THF
NS-23	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	MeOH	MeOH	3 AA	0,12 n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	XRD -> 12,4 nm 9 -> 10,3 nm) AA, -75°C, Schicht (wie 2,4, 19) relativ klar über Nacht XRD -> 12,7 nm (2,4 -> 10 nm)
NS-24	KZrF ₃	K(O ₂ CCH ₃)	Zr(O ₂ CCH ₃) ₂	1:1	Glas	-75 °C	0,2	MeOH	MeOH	3 TFA	0,16 n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	TFA, -75°C trübes Sol -> Vergleich 2.5 XRD -> 9,3 (besser als 2,5 -> 23 nm)

C Experimenteller Teil

Lithiumfluoroberyllat

Für die Sol-Gel-Synthese von Lithiumfluoroberyllat wurden Lithiumacetat und basisches Berylliumacetat im Lösungsmittel vorgelegt und anschließend mittels isopropanolischem Fluorwasserstoff nach Reaktion C.13 und C.14 fluoriert.



Für die Sol-Sol Synthese wurden ein Lithiumfluorid-Sol und ein Berylliumfluorid-Sol nach Reaktion C.15 und C.16 vermischt.



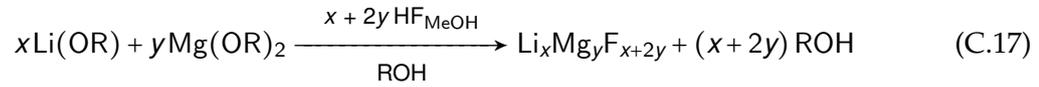
Die stöchiometrischen Verhältnisse der Präkursoren, das Lösungsmittel und die verwendeten Sole für die Sol-Sol-Synthese sind auf der folgenden Seite tabellarisch dargestellt.

C Experimenteller Teil

Ansatz	Produkt	Edukt 1	Edukt 2	Verh.	RK-Gefäß	T	M	V [ml]	LM	HF	eq	Klarheit	Bemerkung
DB-17-13	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	BeF_2 (DB-17-11)	LiF (DB-17-12)	1:1	KS	RT	0,13	1	EtOH_{MEK}	-	-	klar	Sol-Sol-Reaktion
DB-17-14	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	$\text{Be}_2\text{O}(\text{OAc})_6$	$\text{Li}(\text{OAc})$	1:1	KS	RT	0,15	15	EtOH_{MEK}	/PROH	3	leicht trüb	
DB-17-22	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	BeF_2 (DB-17-11)	LiF (DB-17-12)	1:1	KS	RT	0,20	20	EtOH_{MEK}	-	-	klar	Sol-Sol-Reaktion Eduktssole leicht trüb, nach einem Tag klar
DB-17-23	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	BeF_2 (DB-17-19)	LiF (DB-17-21)	1:1	KS	RT	0,20	20	THF	-	-	trüb	Sol-Sol-Reaktion
DB-17-24	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	$\text{Be}_2\text{O}(\text{OAc})_6$	$\text{Li}(\text{OAc})$	1:1	KS	RT	0,20	20	EtOH_{MEK}	/PROH	3	leicht trüb	
DB-17-25	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	$\text{Be}_2\text{O}(\text{OAc})_6$	$\text{Li}(\text{OAc})$	1:1	KS	RT	0,20	20	THF	/PROH	3	trüb	
DB-17-26	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	BeF_2 (DB-17-11)	LiF (DB-17-12)	1:2	KS	RT	0,13	15	EtOH_{MEK}	-	-	klar	Sol-Sol-Reaktion
DB-17-27	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	BeF_2 (DB-17-19)	LiF (DB-17-21)	1:2	KS	RT	0,13	15	THF	-	-	trüb	Sol-Sol-Reaktion
DB-17-28	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	$\text{Be}_2\text{O}(\text{OAc})_6$	$\text{Li}(\text{OAc})$	1:2	KS	RT	0,20	30	EtOH_{MEK}	/PROH	4	trüb	
DB-17-29	$\text{Li}_x\text{Be}_y\text{F}_{x+y}$	$\text{Be}_2\text{O}(\text{OAc})_6$	$\text{Li}(\text{OAc})$	1:2	KS	RT	0,20	20	THF	/PROH	4	trüb	

Lithiumfluoromagnesat

Zur Darstellung von Lithiumfluoromagnesat wurden der Lithium-Präkursor und Magnesiummethanolat, gelöst in Ethanol, im Lösungsmittel vorgelegt und anschließend nach Reaktion C.18 mit ethanolischem Fluorwasserstoff fluoriert. Als Lösungsmittel wurden Methanol und 1-Methoxy-2-propylacetat (MeAc) verwendet.



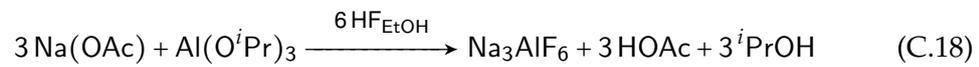
C Experimenteller Teil

Ansatz	Li(OR)	MgF ₂ :LiF	Lösungsmittel	Volumen (ml)	Mg(OMe) ₂ 0,4M (mL)	Li(OMe) 0,4 (mL)
6	Li(CH ₃ COO)	01:01	Methanol	100	100.00 (40.0 mmol)	100.00 (40.0 mmol)
7	Li(CH ₃ COO)	04:01	Methanol	20	10.00 (4.0 mmol)	2.50 (1.0 mmol)
8	Li(CH ₃ COO)	09:01	Methanol	20	10.00 (4.0 mmol)	1.10 (0.4 mmol)
9	Li(CH ₃ COO)	01:01	Methanol	20	10.00 (4.0 mmol)	263.96 (4.0 mmol)
10	Li(CF ₃ COO)	01:01	MeAc	20	10.00 (4.0 mmol)	479.76 (4.0 mmol)
11	Li(CF ₃ COO)	01:01	MeAc	20	10.00 (4.0 mmol)	480.42 (4.0 mmol)
12	Li(CH ₃ COO)	01:01	Methanol	20	10.00 (4.0 mmol)	264.03 (4.0 mmol)
13	Li(CH ₃ COO)	01:01	Methanol	60	30.40 (12.2 mmol)	1.456 (12.2 mmol)
14	Li(CH ₃ COO)	1:1.05	Methanol	50	24.50 (9.8 mmol)	1.238 (10.3 mmol)
15	Li(CH ₃ COO)	01:01	Methanol	50	28.97 (11.6 mmol)	1.390 (11.6 mmol)
16	Li(CH ₃ COO)	04:01	Methanol	60	27.20 (10.9 mmol)	0.326 (2.7 mmol)
17	Li(CH ₃ COO)	09:01	Methanol	60	25.00 (10 mmol)	0.133 (1.1 mmol)

C Experimenteller Teil

Lithiumfluoroaluminat

Zur Darstellung von Lithiumfluoroaluminat wurden Natriumacetat und Aluminiumisopropoxid im Lösungsmittel vorgelegt und anschließend nach Reaktion C.18 mit ethanolischem Fluorwasserstoff fluoriert. Als Lösungsmittel wurden Ethanol, *iso*-Propanol, Benzylalkohol sowie 1,2-Propandiol verwendet.



Literaturverzeichnis

- [1] TRESSAUD, A. (Hrsg.): *Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids*. 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [2] FEDOROV, P. P. ; LUGININA, A. A. ; KUZNETSOV, S. V. ; OSIKO, V. V.: Nanofluorides. In: *J. Fluorine Chem.* 132 (2011), Dezember, Nr. 12, S. 1012–1039.
- [3] GARCIA JUAN, P. ; SWIDERSKY, H.-W. ; SCHWARZE, T. ; EICHER, J.: Inorganic Fluoride Materials from Solvay Fluor and their Industrial Applications. In: TRESSAUD, A. (Hrsg.): *Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids*. John Wiley & Sons, Ltd., 2010, S. 205–228.
- [4] RÜDIGER, S. ; GROSS, U. ; KEMNITZ, E.: Non-aqueous sol-gel synthesis of nanostructured metal fluorides. In: *J. Fluorine Chem.* 128 (2007), Nr. 4, S. 353–368.
- [5] YAN, Z.-G. ; YAN, C.-H.: Controlled synthesis of rare earth nanostructures. In: *J. Mater. Chem.* 18 (2008), Nr. 42, S. 5046–5059.
- [6] SHEN, J. ; SUN, L.-D. ; YAN, C.-H.: Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications. In: *Dalton Trans.* (2008), Nr. 42, S. 5687–5697.
- [7] FENG, W. ; SUN, L.-D. ; ZHANG, Y.-W. ; YAN, C.-H.: Synthesis and assembly of rare earth nanostructures directed by the principle of coordination chemistry in solution-based process. In: *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010), Nr. 9-10, S. 1038–1053.
- [8] DU, Y.-P. ; SUN, X. ; ZHANG, Y.-W. ; YAN, Z.-G. ; SUN, L.-D. ; YAN, C.-H.: Uniform Alkaline Earth Fluoride Nanocrystals with Diverse Shapes Grown from Thermolysis of Metal Trifluoroacetates in Hot Surfactant Solutions. In: *Crys. Growth Des.* 9 (2009), März, Nr. 4, S. 2013–2019.
- [9] WANG, M. ; HUANG, Q.-L. ; HONG, J.-M. ; CHEN, X.-T. ; XUE, Z.-L.: Controlled synthesis and characterization of nanostructured EuF_3 with different crystalline phases and morphologies. In: *Crys. Growth Des.* 6 (2006), Nr. 9, S. 2169–2173.
- [10] ZHU, L. ; LI, Q. ; LIU, X. ; LI, J. ; ZHANG, Y. ; MENG, J. ; CAO, X.: Morphological Control and Luminescent Properties of CeF_3 Nanocrystals. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), April, Nr. 16, S. 5898–5903.
- [11] YI, G. ; LU, H. ; ZHAO, S. ; GE, Y. ; YANG, W. ; CHEN, D. ; GUO, L.-H.: Synthesis, Characterization, and Biological Application of Size-Controlled Nanocrystalline $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ Infrared-to-Visible Up-Conversion Phosphors. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Oktober, Nr. 11, S. 2191–2196.

Literaturverzeichnis

- [12] CROSS, A. M. ; STANLEY MAY, P. S. ; VEGGEL, F. C. J. M. v. ; BERRY, M. T.: Dipicolinate Sensitization of Europium Luminescence in Dispersible 5 %Eu:LaF₃ Nanoparticles. In: *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), August, Nr. 35, S. 14740–14747.
- [13] WANG, Z.-L. ; HAO, J. H. ; CHAN, H. L. W.: Down- and up-conversion photoluminescence, cathodoluminescence and paramagnetic properties of NaGdF₄ : Yb³⁺, Er³⁺ submicron disks assembled from primary nanocrystals. In: *J. Mater. Chem.* 20 (2010), Nr. 16, S. 3178–3185.
- [14] ALHARBI, N. D. ; SALAH, N. ; HABIB, S. S. ; ALARFAJ, E.: Synthesis and characterization of nano- and microcrystalline cubes of pure and Ag-doped LiF. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013), Nr. 3, S. 035305–035310.
- [15] FEDOROV, P. P. ; KUZNETSOV, S. V. ; VORONOV, V. V. ; YAROTSKAYA, I. V. ; ARBENINA, V. V.: Soft chemical synthesis of NaYF₄ nanopowders. In: *Russ. J. Inorg. Chem.* 53 (2008), Nr. 11, S. 1681–1685.
- [16] KUZNETSOV, S. V. ; FEDOROV, P. P. ; VORONOV, V. V. ; SAMARINA, K. S. ; ERMAKOV, R. P. ; OSIKO, V. V.: Synthesis of Ba₄R₃F₁₇ (R stands for rare-earth elements) powders and transparent compacts on their base. In: *Russ. J. of Inorg. Chem.* 55 (2010), Nr. 4, S. 484–493.
- [17] ZHANG, F. ; LI, J. ; SHAN, J. ; XU, L. ; ZHAO, D.: Shape, size, and phase-controlled rare-earth fluoride nanocrystals with optical up-conversion properties. In: *Chem. Eur. J.* 15 (2009), Nr. 41, S. 11010–11019.
- [18] ZHANG, J. Z. ; NOGUEZ, C.: Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. In: *Plasmonics* 3 (2008), Nr. 4, S. 127–150.
- [19] BENSALAH, A. ; MORTIER, M. ; PATRIARCHE, G. ; GREDIN, P. ; VIVIEN, D.: Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF₂ nanoparticles. In: *J. Solid State Chem.* 179 (2006), August, Nr. 8, S. 2636–2644.
- [20] AUBRY, P. ; BENSALAH, A. ; GREDIN, P. ; PATRIARCHE, G. ; VIVIEN, D. ; MORTIER, M.: Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF₂ ceramics. In: *Opt. Mater.* 31 (2009), Nr. 5, S. 750–753.
- [21] KRISTIANPOLLER, N. ; CHEN, W. ; KHAIDUKOV, N. ; CHEN, R.: Optical properties of some fluoride compounds and their application to dosimetry. In: *Radiat. Meas.* 45 (2010), März, S. 566–568.
- [22] MOLINA, P. ; MARCAZZÓ, J. ; CASELLI, E. ; KHAIDUKOV, N. M. ; SANTIAGO, M.: CsTb₂F₇: An efficient radioluminescent material for fiberoptic radiation detection. In: *Radiat Eff. Defects Solids* 166 (2011), Nr. 1, S. 35–39.
- [23] FELDMANN, C. ; ROMING, M. ; TRAMPERT, K.: Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale CaF₂ and CaF₂:Ce, Tb. In: *Small* 2 (2006), Nr. 11, S. 1248–1250.

Literaturverzeichnis

- [24] FELDMANN, C. ; JUNGK, H.-O.: Polyol-vermittelte Präparation nanoskaliger Oxidpartikel. In: *Angew. Chem.* 113 (2001), Nr. 2, S. 372–374.
- [25] FELDMANN, C.: Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials. In: *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003), Nr. 2, S. 101–107.
- [26] FELDMANN, C. ; JUNGK, H.-O.: Polyol-Mediated Preparation of Nanoscale Oxide Particles. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001), Nr. 2, S. 359–362.
- [27] HEER, S. ; KÖMPE, K. ; GÜDEL, H.-U. ; HAASE, M.: Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals. In: *Adv. Mater.* 16 (2004), Nr. 23-24, S. 2102–2105.
- [28] WEI, Y. ; LU, F. ; ZHANG, X. ; CHEN, D.: Synthesis of oil-dispersible hexagonal-phase and hexagonal-shaped NaYF₄:Yb,Er nanoplates. In: *Chem. Mater.* 18 (2006), Nr. 24, S. 5733–5737.
- [29] WANG, Leyu ; ZHANG, Yi ; ZHU, Yanyu: One-pot synthesis and strong near-infrared upconversion luminescence of poly(acrylic acid)-functionalized YF₃:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals. In: *Nano Res.* 3 (2010), Nr. 5, S. 317–325.
- [30] KEMNITZ, E. ; GROSS, U. ; RUEDIGER, S. K. ; SHEKAR, C. S.: Amorphe Metallfluoride mit außergewöhnlich großer spezifischer Oberfläche. In: *Angew. Chem.* 115 (2003), S. 4383–86.
- [31] MURTHY, J. K. ; GROSS, U. ; RÜDIGER, S. ; KEMNITZ, E. ; WINFIELD, J. M.: Sol-gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride. In: *J. Solid State Chem.* 179 (2006), Nr. 3, S. 739–746.
- [32] AHRENS, M. ; SCHOLZ, G. ; FEIST, M. ; KEMNITZ, E.: Application of an alkoxide sol-gel route for the preparation of complex fluorides of the MAIF₄ (M=K, Cs), M₃AlF₆ (M=Li, Na, K), and Na₅Al₃F₁₄ type. In: *Solid State Sci.* 8 (2006), Nr. 7, S. 798–806.
- [33] WUTTKE, S. ; SCHOLZ, G. ; RÜDIGER, S. ; KEMNITZ, E.: Variation of sol-gel synthesis parameters and their consequence for the surface area and structure of magnesium fluoride. In: *J. Mater. Chem.* 17 (2007), Nr. 47, S. 4980–4988.
- [34] RÜDIGER, S. ; KEMNITZ, E.: The fluorolytic sol-gel route to metal fluorides—a versatile process opening a variety of application fields. In: *Dalton Trans.* 9 (2008), S. 1117–1127.
- [35] AHRENS, M. ; SCHOLZ, G. ; KEMNITZ, E.: Synthesis and Crystal Structure of RbKLiAlF₆ the First Al-Elpasolite with Three Different Alkali Metals. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008), Nr. 15, S. 2978–2981.
- [36] AHRENS, M.: *Direkte Sol-Gel Synthese komplexer Al-basierter Metallfluoride des Tetra- und Hexafluoroaluminat-Typs: Strukturelle Charakterisierung und Erschließung möglicher Anwendungsgebiete*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2008.

Literaturverzeichnis

- [37] KRÜGER, H. ; KEMNITZ, E. ; HERTWIG, A. ; BECK, U.: Moderate temperature sol gel deposition of magnesium fluoride films for optical UV applications: A study on homogeneity using spectroscopic ellipsometry. In: *Phys. Stat. Sol.* 205 (2008), S. 821–824.
- [38] WUTTKE, S. ; LEHMANN, A. ; SCHOLZ, G. ; FEIST, M. ; DIMITROV, A. ; TROYANOV, S. I. ; KEMNITZ, E.: Investigation of the fluorolysis of magnesium methoxide. In: *Dalton Trans.* (2009), Nr. 24, S. 4729–4734.
- [39] WUTTKE, S.: *Sol-Gel-Synthese und Charakterisierung nanoskopischer Magnesiumfluorid-Phasen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2009.
- [40] KRÜGER, H. ; KEMNITZ, E. ; HERTWIG, A. ; BECK, U.: Transparent MgF₂ films by sol gel coating: Synthesis and optical properties. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), S. 4175–4177.
- [41] KEMNITZ, E. ; SCHOLZ, G. ; RÜDIGER, S.: Sol-Gel Synthesis of Nano-Scaled Metal Fluorides – Mechanism and Properties. In: TRESSAUD, A. (Hrsg.): *Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids*. John Wiley & Sons, Ltd., 2010, S. 1–38.
- [42] NOACK, J. ; EMMERLING, F. ; KIRMSE, H. ; KEMNITZ, E.: Sols of nanosized magnesium fluoride: formation and stabilisation of nanoparticles. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), Nr. 38, S. 15015–15021.
- [43] KEMNITZ, E. ; WUTTKE, S. ; COMAN, S. M.: Tailor-Made MgF₂-Based Catalysts by Sol-Gel Synthesis. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011 (2011), Nr. 31, S. 4773–4794.
- [44] NOACK, J. ; TEINZ, K. ; SCHAUMBERG, C. ; FRITZ, C. ; RÜDIGER, S. ; KEMNITZ, E.: Metal fluoride materials with complex pore structure and organic functionality. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), Nr. 2, S. 334–338.
- [45] SCHOLZ, G. ; STOSIEK, C. ; NOACK, J. ; KEMNITZ, E.: Local fluorine environments in nanoscopic magnesium hydr(oxide) fluorides studied by ¹⁹F MAS NMR. In: *J. Fluorine Chem.* 132 (2011), Nr. 12, S. 1079 – 1085.
- [46] KARG, M. ; SCHOLZ, G. ; KÖNIG, R. ; KEMNITZ, E.: Mechanistic insight into formation and changes of nanoparticles in MgF₂ sols evidenced by liquid and solid state NMR. In: *Dalton Trans.* 41 (2012), Nr. 8, S. 2360–2366.
- [47] NOACK, J. ; SCHEURELL, K. ; KEMNITZ, E. ; GARCIA-JUAN, P. ; RAU, H. ; LACROIX, M. ; EICHER, J. ; LINTNER, B. ; SONTHEIMER, T. ; HOFMANN, T. ; HEGMANN, J. ; JAHN, R. ; LOBMANN, P.: MgF₂ antireflective coatings by sol-gel processing: film preparation and thermal densification. In: *J. Mater. Chem.* 22 (2012), Nr. 35, S. 18535–18541.
- [48] NOACK, J.: *Über die Sol-Gel Synthese von Magnesiumfluorid und anorganisch-organische Nanokomposite*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2011.

Literaturverzeichnis

- [49] PEDROTTI, F. L.: *Optik für Ingenieure : Grundlagen ; mit 28 Tabellen*. Berlin; Heidelberg; New York : Springer, 2005.
- [50] STOSIEK, C. ; LUDWIG, H. ; REICHEL, U. ; SCHOLZ, G. ; KEMNITZ, E.: Nanoscopic metal fluorides as promising sintering aids for high-performance alumina ceramics. In: *J. Ceram. Sci. Technol.* 2 (2011), S. 31–38.
- [51] HASEGAWA, Y. ; MIYACHI, H. ; YAMASHITA, N. ; ITOH, Y.: *Verfahren zum Hartlöten einer Aluminium-Magnesium-Legierung mit einem Kalium-Fluorozinkat enthaltenden Flussmittel*. 2004.
- [52] BERNE, B. J. ; PECORA, R.: *Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology, and physics*. Mineola, N.Y. : Dover Publications, 2000.
- [53] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Göttinger Nachrichten* 2 (1918), S. 98.
- [54] HOLZWARTH, U. ; GIBSON, N.: The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. In: *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011), September, Nr. 9, S. 534–534.
- [55] WEIDLEIN, J. ; DEHNICKE, K. ; MÜLLER, U.: *Schwingungsspektroskopie: eine Einführung*. Georg Thieme Verlag, 1988.
- [56] *DIN EN 51005-08: Thermische Analyse (TA) - Begriffe*. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2005.
- [57] COATS, A. W. ; REDFERN, J. P.: Thermogravimetric analysis. A review. In: *Analyst* 88 (1963), Nr. 1053, S. 906–924.
- [58] BOUDOT, M. ; GAUD, V. ; LOUARN, M. ; SELMANE, M. ; GROSSO, D.: Sol-Gel Based Hydrophobic Antireflective Coatings on Organic Substrates: A Detailed Investigation of Ammonia Vapor Treatment (AVT). In: *Chem. Mater.* 26 (2014), Februar, Nr. 5, S. 1822–1833.
- [59] THOMS, H. ; EPPLE, M. ; VIEBROCK, H. ; RELLER, A.: Magnesium alcoholates as precursors for magnesia. In: *J. Mater. Chem.* 5 (1995), Nr. 4, S. 589–594.
- [60] LUTZ, H. D.: Zur Kenntnis der Erdalkalimethylate. IR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 356 (1968), Nr. 3-4, S. 132–139.
- [61] DONGARE, M. K. ; SINHA, A. P. B.: Thermal analysis of some metal alkoxides. In: *Thermochim. Acta* 57 (1982), August, Nr. 1, S. 37–45.
- [62] TUROVA, N. Y. ; TUREVSKA, E. P.: Alkoxymagnesium Halides. In: *J. Organomet. Chem.* 42 (1972), Nr. 1, S. 9–17.
- [63] TUROVA, N. Y. ; POPOWKIN, B. A. ; NOWOSELOWA, A. W.: Physikalisch-chemische Untersuchungen an Magnesium-und Erdalkalimetallalkoholaten. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 365 (1969), Nr. 1-2, S. 100–112.

Literaturverzeichnis

- [64] HÜLS AG, DE 45772 M. 45772 Marl: *Lagerstabile Lösungen von carbonisiertem Magnesiummethylat in Ethanol sowie deren Herstellung und Verwendung*. 1994.
- [65] DUMAS, J. ; PELIGOT, E.: Über die chemischen Typen. In: *Liebigs Ann. Chem.* 35 (1840), Nr. 3, S. 281–292.
- [66] BEILSTEIN, F.: Über die Einwirkung verschiedener Aetherarten auf Aether-Natron und über die Aethylkohlenensäure. In: *Liebigs Ann. Chem.* 112 (1859), Nr. 1, S. 121–125.
- [67] BEHRENDT, W. ; GATTOW, G. ; ENGLER, R.: Über Chalkogenolate. LXIII Untersuchungen über Halbester der Kohlensäure 3. Verhalten von $[\text{O}_3\text{COR}]^-$ mit $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ in wässriger Lösung. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 399 (1973), Nr. 2, S. 193–198.
- [68] BEHRENDT, W. ; GATTOW, G. ; DRÄGER, M.: Über Chalkogenolate. LXI. Untersuchungen über Halbester der Kohlensäure. 1. Darstellung und Eigenschaften von Monomethyl- und Monoäthylcarbonaten. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 397 (1973), Nr. 3, S. 237–246.
- [69] KUNERT, M. ; WIEGELEBEN, P. ; GORLS, H. ; DINJUS, E.: Novel arrangement of methyl carbonate units: X-ray crystal structure of sodium methyl carbonate. In: *Inorg. Chem. Commun.* 1 (1998), April, Nr. 4, S. 131–133.
- [70] ADAM, A. ; CIRPUS, V.: Die Kristallstruktur von Kaliummonomethylcarbonat. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 620 (1994), Nr. 10, S. 1702–1706.
- [71] KANG, K. K. ; KIM, K. S. ; LEE, D. H. ; JEONG, Y. T.: Propylene polymerization by using TiCl_4 catalyst supported an solvent-activated $\text{Mg}(\text{OEt})_2$. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001), Juli, Nr. 2, S. 460–467.
- [72] SAILÁRD, B.: Über die elektrolytische Darstellung der Alkoholate und der Alkoholat-Carbonsäureester. In: *Z. Elektrochem. angew. phys. Chem.* 12 (1906), Nr. 22, S. 393–395.
- [73] FREUNBERGER, S. A. ; CHEN, Y. ; PENG, Z. ; GRIFFIN, J. M. ; HARDWICK, L. J. ; BARDÉ, F. ; NOVÁK, P. ; BRUCE, P. G.: Reactions in the Rechargeable Lithium– O_2 Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), Nr. 20, S. 8040–8047.
- [74] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Oktober, Nr. 18, S. 3865–3868.
- [75] DITCHFIELD, R. ; HEHRE, W. J. ; POPLE, J. A.: Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. In: *J. Chem. Phys.* 54 (1971), Nr. 2, S. 724–728.

Literaturverzeichnis

- [76] HEHRE, W. J. ; DITCHFIELD, R. ; POPLE, J. A.: Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. In: *J. Chem. Phys.* 56 (1972), Nr. 5, S. 2257–2261.
- [77] FRANCL, M. M. ; PIETRO, W. J. ; HEHRE, W. J. ; BINKLEY, J. S. ; GORDON, M. S. ; DEFREES, D. J. ; POPLE, J. A.: Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. In: *J. Chem. Phys.* 77 (1982), Nr. 7, S. 3654–3665.
- [78] SCHMIDT, M. W. ; BALDRIDGE, K. K. ; BOATZ, J. A. ; ELBERT, S. T. ; GORDON, M. S. ; JENSEN, J. H. ; KOSEKI, S. ; MATSUNAGA, N. ; NGUYEN, K. A. ; SU, S. ; WINDUS, T. L. ; DUPUIS, M. ; MONTGOMERY, J. A.: General atomic and molecular electronic structure system. In: *J. Comput. Chem.* 14 (1993), Nr. 11, S. 1347–1363.
- [79] KOCH, W. ; HOLTHAUSEN, M. C.: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [80] MATTES, R. ; SCHOLTEN, K.: Schwingungsspektren und Kraftkonstanten in Monoalkylcarbonaten und Monoalkylthiocarbonaten. In: *Spectrochim. Acta A-M*. 31 (1975), Nr. 9–10, S. 1307–1315.
- [81] TARBUTTON, G. ; EGAN, E. P. ; FRARY, S. G.: The Solubility of Silicon Tetrafluoride in Organic Solvents. Behavior of Such Solutions. In: *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939), Nr. 9, S. 2555–2556.
- [82] VORONKOV, M. ; BOYARKINA, E. ; GEBEL', I. ; ALBANOV, A. ; BASENKO, S.: Cleavage of the C-Si bond in Trifluoro(phenyl)silane with Aliphatic Alcohols. In: *Russ. J. Gen. Chem.* 75 (2005), S. 1927–1929.
- [83] GELMBOLDT, V. O. ; GANIN, E. V. ; FONARI, M. S. ; SIMONOV, Y. A. ; KOROEVA, L. V. ; ENNAN, A. A. ; BASOK, S. S. ; SHOVA, S. ; KAHLIG, H. ; ARION, V. B. ; KEPPLER, B. K.: Two new "onium" fluorosilicates, the products of interaction of fluorosilicic acid with 12-membered macrocycles: structures and spectroscopic properties. In: *Dalton Trans.* (2007), Nr. 27, S. 2915–2924.
- [84] KRÜGER, H.: *Niedertemperatur Sol-Gel Verfahren für optische Schichtsysteme auf Basis von Magnesiumfluorid und Titandioxid*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2008.
- [85] HIRAI, T. ; CHEN, L.: Recent and Prospective Development of Functionally Graded Materials in Japan. In: *Mater. Sci. Forum* 308–311 (1998), S. 509–514.
- [86] CLAUSSEN, N. ; PRIELIPP, H. ; RÖDEL, J.: Metalle verbessern mechanische Eigenschaften von Keramiken. In: *Spektrum der Wissenschaft* 34 (1993), Nr. 1, S. 107.
- [87] BELL, N. A.: Beryllium Halides and Pseudohalides. In: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 14 (1972), S. 255–332.

Literaturverzeichnis

- [88] ADAMOLI, C. ; PANEBIANCO, G.: Anhydrous Beryllium Fluoride Manufacture. Patent (1939.), Nr. 383,440.
- [89] ADAMOLI, C.: Beryllium Fluoride Production. Patent (1939), Nr. 383,438.
- [90] GOLDSCHMIDT, V. M.: Die Gesetze der Krystallochemie. 14 (1926), Nr. 21, S. 477–485.
- [91] WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin, Boston : Walter de Gruyter, 2008, S. 1220.
- [92] WRIGHT, A. F. ; FITCH, A. N. ; WRIGHT, A. C.: The preparation and structure of the α - and β -quartz polymorphs of beryllium fluoride. In: *J. Solid State Chem.* 73 (1988), April, Nr. 2, S. 298–304.
- [93] NTP: *Report on Carcinogens, Twelfth Edition*. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program, 2011.
- [94] MEYER, J. ; MANTEL, E.: Zur Kenntnis einiger Berylliumverbindungen. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 123 (1922), Nr. 1, S. 43–55.
- [95] MOELLER, T.: Basic Beryllium Derivatives of Organic Acids. In: *Inorg. Syn.* 3 (1950), S. 4–9.
- [96] WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin, Boston : Walter de Gruyter, 2008, S. 1223.
- [97] ANTTILA, R. ; GRENTHE, I. ; GLASER, J. ; BRUNO, J. ; LAGERMAN, B.: Ternary Metal Complexes. 1. the Be(II)-F⁻-H₂O System. In: *Acta Chem. Scand.* 45 (1991), Mai, Nr. 5, S. 523–525.
- [98] SCHMIDT, M. ; SCHMIDBAUR, H.: Ligand redistribution equilibria in aqueous fluoroberyllate solutions. In: *Z. Naturforsch. B* 53 (1998), November, Nr. 11, S. 1294–1300.
- [99] ZWIJNENBURG, M. A. ; CORÀ, F. ; BELL, R. G.: Isomorphism of Anhydrous Tetrahedral Halides and Silicon Chalcogenides: Energy Landscape of Crystalline BeF₂, BeCl₂, SiO₂, and SiS₂. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), Juli, Nr. 33, S. 11082–11087.
- [100] BROSSKE, D.: *Beschichtungen mittels nanoskopischer Fluorometallate*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2010.
- [101] SOMIYA, S. ; HIRANO, S. ; YOSHIMURA, M. ; YANAGISAWA, K.: Hydrothermal Crystal-growth of Perovskite-type Fluorides. In: *J. Mater. Sci.* 16 (1981), Nr. 3, S. 813–816.
- [102] HUANG, B. ; HONG, J.-M. ; CHEN, X.-T. ; Y., Z. ; YOU, X.-Z.: Mild solvothermal synthesis of KZnF₃ and KCdF₃ nanocrystals. In: *Mater. Lett.* 59 (2005), Nr. 4, S. 430 – 433.

Literaturverzeichnis

- [103] LEE, J. ; ZHANG, Q. W. ; SAITO, F.: Mechanochemical synthesis of ternary fluorides with perovskite structures. In: *Chem. Lett.* 30 (2001), Juli, Nr. 7, S. 700–701.
- [104] TYAGI, N. ; GHANTI, E. ; GUPTA, N. ; LALLA, N. ; NAGARAJAN, R.: Synthesis of nanocrystalline mixed metal fluorides in nonaqueous medium. In: *Bull. Mater. Sci.* 32 (2009), S. 583–587.
- [105] PARHI, P. ; KRAMER, J. ; MANIVANNAN, V.: Microwave initiated hydrothermal synthesis of nano-sized complex fluorides, KMF_3 (K = Zn, Mn, Co, and Fe). In: *J. Mater. Sci.* 43 (2008), August, Nr. 16, S. 5540–5545.
- [106] PARHI, P. ; MANIVANNAN, V.: Novel microwave assisted solid state metathesis synthesis of KMF_3 (M = Zn, Mn, Mg, and Co). In: *Mater. Lett.* 62 (2008), Juli, Nr. 19, S. 3468–3470.
- [107] BÖHLAND, H.: Zur präparativen Darstellung und zur Kenntnis der Alkalifluorozinkate und der Alkalifluorocadmate. In: *Z. Chem.* 3 (1963), Nr. 10, S. 395–396.
- [108] WEDLER, G. ; FREUND, H.J.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley VCH Verlag GmbH, 1997.
- [109] SCHMIDT, H. K.: Das Sol-Gel-Verfahren: Anorganische Synthesemethoden. In: *Chem. unserer Zeit* 35 (2001), Nr. 3, S. 176–184.
- [110] NOVAK, B. M.: Hybrid Nanocomposite Materials—between inorganic glasses and organic polymers. In: *Adv. Mater.* 5 (1993), Nr. 6, S. 422–433.
- [111] SEIDELL, A.: In: *Treasury Depart. public Health U.S. hygien. Labor. Bl.* 67 (1910), 19. S.
- [112] GOLUBCHIKOV, O. A. ; BEREZIN, B. D.: In: *Zh. Fiz. Khim.* 60 (1986), 2113–2126. S.
- [113] MAO, Y. ; PARK, T.-J. ; ZHANG, F. ; ZHOU, H. ; WONG, S. S.: Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis. In: *Small* 3 (2007), Nr. 7, S. 1122–1139.
- [114] ALTNAU, G.: MAK-Wert allein reicht nicht. In: *Chemie Technik* 30 (2001), Nr. 5, S. 60–62.
- [115] SESEKE-KOYRO, U. ; FREHSE, J. ; BECKER, A.: *New fluxing agents*. 2003.
- [116] BUDDERY, G. E. ; DARWIN, J. H.: *Metallurgy of the rarer Metals: Beryllium*. Butterworths Publications Limited, 1960.
- [117] THOMA, R.E. ; INSLEY, H. ; FRIEDMAN, H.A. ; HEBERT, G.M.: Equilibrium phase diagram of the lithium fluoride–beryllium fluoride–zirconium fluoride system. In: *J. Nucl. Mater.* 27 (1968), August, Nr. 2, S. 166–180.

Literaturverzeichnis

- [118] LÜTGERT, B. ; BABEL, D.: Kristallstrukturverfeinerungen an Natriumtrifluorometallaten NaMF_3 (M = Mg, Co, Ni, Zn): Oktaederkippung und Toleranzfaktor orthorhombischer Fluorperowskite. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 616 (1992), Nr. 10, S. 133–140.
- [119] SCHMITZ-DUMONT, O. ; BORNEFELD, H.: Über den Einfluß des Kationenradius auf die Bildungsenergie von Anlagerungsverbindungen. VIII. Die Systemreihe Alkalifluorid/Zinkfluorid. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 287 (1956), Nr. 3, S. 120–137.
- [120] COUNTS, W. E. ; ROY, R ; OSBORN, E. F.: Fluoride Model Systems: II, The Binary Systems $\text{CaF}_2\text{-BeF}_2$, $\text{MgF}_2\text{-BeF}_2$, and LiF-MgF_2 . In: *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953), Nr. 1, S. 12–17.
- [121] *PDF-2 Database (Sets 1-51 plus 70-89), PA 19073-3273*. USA : JCPDS-ICCD International Center for Diffraction Data, 2001.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Beschichtung von Objekten mittels <i>Dip-Coating</i>	14
3.1	Röntgendiffraktogramm von MgF_2 aus $Mg(OEt)_2$	30
3.2	Verschiedene Lösungen von Magnesiummethoxycarbonat in Ethanol.	33
3.3	Struktur von Magnesiumdiethoxycarbonat.	36
3.4	Thermische Analyse von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid nach Entfernung des Lösungsmittels.	38
3.5	^{13}C -NMR von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Ethanol.	40
3.6	^{13}C -NMR von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Methanol.	41
3.7	^{13}C -NMR von Magnesiummethoxid umgesetzt mit Kohlenstoffdioxid in Ethanol. Vergleich nach der Zugabe verschiedener Mengen Methanol.	42
3.8	Infrarotspektrum von Magnesiummethoxycarbonat in Ethanol.	44
3.9	Optimierte Struktur von Magnesiumdiethoxycarbonat.	46
3.10	Berechnetes Infrarotspektrum von Magnesiummethoxycarbonat in Ethanol.	46
3.11	Infrarotspektrum von Magnesiumdiethoxycarbonat in Methanol.	47
3.12	Reaktionsverlauf von der Präkursorlösung zum klaren Magnesiumfluorid-Sol in Methanol.	51
3.13	Röntgendiffraktogramme von MgF_2 in MeOH.	52
3.14	Größenverteilung von MgF_2 in Methanol.	53
3.15	MgF_2 -Sole in MeOH mit H_2O_2 als Zusatz.	54
3.16	Röntgendiffraktogramme von mit Fluorwasserstoff umgesetztem Magnesiumdimethoxycarbonat unter Zugabe von Wasserstoffperoxid.	55
3.17	MgF_2 -Sol aus $Mg(OCO(OEt))_2$ in EtOH.	57
3.18	MgF_2 -Sole in EtOH mit 1,2-Propandiol als Zusatz.	59
3.19	MgF_2 -Sole aus $Mg(O_3C_3H_5)_2$ mit unterschiedlicher Mengen Benzylalkohol als Zusatz.	60
3.20	Größenverteilung von MgF_2 aus $Mg(O_3C_3H_5)_2$ in Ethanol.	63
3.21	Autokatalysezyklus der Fluorierung von Magnesiummethoxid und Magnesiumchlorid.	65
3.22	Klare MgF_2 -Sole in EtOH aus $Mg(OEt)_2$, $MgCl_2$ und HF_{MeOH}	67
3.23	DLS von MgF_2 -Solen nach Reaktion 3.9 mit 10 Mol-% $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ in EtOH	70
3.24	DLS von MgF_2 -Solen nach Reaktion 3.9 mit 25 Mol-% $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ in EtOH	71

Abbildungsverzeichnis

3.25 ^{19}F -NMR von Solen nach Reaktion 3.9 mit verschiedenen Anteilen an $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in EtOH.	72
3.26 ^{19}F -NMR der Fluorierung von TEOS mit 1 äq HF.	76
3.27 ^{19}F -NMR von MgF_2 unter Anwesenheit von TEOS bei der Synthese. (1) .	78
3.28 ^{19}F -NMR von MgF_2 unter Anwesenheit von TEOS bei der Synthese. (2) .	79
3.29 XRD von MgF_2 aus $\text{Mg}(\text{OEt})_2$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und LiCl in EtOH.	81
3.30 MgF_2 -Sole aus $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ und $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in EtOH.	83
3.31 ^{19}F -NMR von MgF_2 aus $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ und $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in EtOH.	84
3.32 MgF_2 -Sole aus $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in EtOH.	86
3.33 ^{19}F -NMR von MgF_2 aus $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in EtOH.	86
3.34 Halbseitig antireflexiv beschichtete Glasscheibe.	89
3.35 Gläser mit MgF_2 beschichtet nach dem Crockmeter-Test.	90
3.36 Bilder verschiedener LiF-Sole in EtOH.	96
3.37 Klares Lithiumfluorid-Sol.	96
3.38 DLS eines LiF-Soles in <i>i</i> -PrOH.	98
3.39 XRD von LiF-Xerogelen synthetisiert in <i>i</i> -PrOH.	99
3.40 XRD von Lithiumfluorid als Sol und Xerogel.	101
3.41 Quarz-Strukturen von BeF_2	107
3.42 BeF_2 -Sole in EtOH und THF.	108
3.43 ^{19}F -NMR von BeF_2 -Sol in EtOH.	109
3.44 XRD von BeF_2	110
4.1 KZnF_3 -Sol in Methanol.	117
4.2 Röntgendiffraktogramm von KZnF_3 in MeOH.	118
4.3 Temperaturabhängigkeit der Trübung eines KZnF_3 Soles in Methanol. . .	119
4.4 Temperaturabhängigkeit der Trübung eines KZnF_3 Soles in Methanol. . .	121
4.5 Einfluss der Konzentration von KZnF_3 -Solen auf die Diffraktogramme der Xerogele.	122
4.6 XRD von KZnF_3 in Methanol (Alterung).	123
4.7 Einfluss von Stabilisierungsreagenzien auf die Bildung von KZnF_3 -Solen in Methanol und THF.	127
4.8 Einfluss von Lösungsmittel, Temperatur und Zusätzen auf die Kristallitgröße von KZnF_3	131
4.9 Einfluss der Löslichkeit der Edukte auf die Klarheit von KZnF_3 -Solen in Ethanol.	132
4.10 Langzeitverhalten von KZnF_3 Sol bzw. Gel.	134
4.11 Transparentes KZnF_3 -Gel nach dem Trocknen.	135
4.12 Größenverteilung von KZnF_3 in Ethanol.	136
4.13 Röntgendiffraktogramm von KZnF_3 - Sol und -Xerogel.	138
4.14 Klares KZnF_3 -Sol in 1,2-Propandiol	142
4.15 Größenverteilung von KZnF_3 in 1,2-Propandiol	143
4.16 XRD von KZnF_3 in 1,2-Propandiol.	144
4.17 Größenverteilung und Sol von KZnF_3 in Benzylalkohol.	146

Abbildungsverzeichnis

4.18	Mit Kaliumfluorozinkat beschichtete Aluminium-Mehrkanalprofile nach dem Biegen.	151
4.19	Beschichtete Aluminium-Mehrkanalprofile.	151
4.20	DTA von Aluminium mit Kaliumfluorozinkat.	152
4.21	Aluminium-Mehrkanalprofil mit Kaliumfluorozinkat beschichtet, nach dem Erwärmen auf 650 °C.	153
4.22	Phasendiagramm des Systems LiF-BeF ₂	155
4.23	Zwei Lithiumfluoroberyllat-Sole.	156
4.24	XRD vom System LiF-BeF ₂ aus Sol-Gel-Synthese.	157
4.25	Edukte und Produkte der Sol-Sol-Synthese von Lithiumfluoroberyllat.	160
4.26	XRD vom System LiF-BeF ₂ aus Sol-Sol-Synthese.	161
4.27	XRD im System LiF-MgF ₂	164
4.28	XRD von Na ₃ AlF ₆	167
A.1	¹³ C-NMR von Mg(OCO(OEt)) ₂ aus Mg und CO ₂ in EtOH	172
A.2	IR von Mg(OCO(OEt)) ₂ aus Mg und CO ₂ in EtOH.	173
A.3	¹⁹ F-NMR der Fluorierung von TEOS mit 2 äq HF.	173
A.4	¹⁹ F-NMR der Fluorierung von TEOS mit 4 äq HF.	174
A.5	Röntgendiffraktogramm von KZnF ₃ in MeOH mit zehnfachem HF Überschuss.	175

Tabellenverzeichnis

3.1	Klarheit von MgF_2 -Solen aus $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ und MgCl_2	68
3.2	Klarheit von MgF_2 -Solen aus $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	69
3.3	Klarheit von MgF_2 -Solen aus $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ und HCl	73
3.4	Kristallitgröße von LiF	100
4.1	Löslichkeit von $\text{K}(\text{OAc})$ und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln.	116
4.2	Einfluss der Temperatur auf die Kristallitgröße von KZnF_3 in MeOH	120
4.3	Einfluss der Konzentration auf die Kristallitgröße von KZnF_3 in MeOH	121
4.4	Einfluss von Lösungsmittel, Temperatur und Zusätzen auf die Kristallitgröße von KZnF_3 und die Trübung der Sole.	127
A.1	Löslichkeit von Lithiumverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln.	174
C.1	Ansätze zur Darstellung von Magnesiumdiethoxycarbonat nach Reaktion C.1 und C.2.	178
C.2	Ansätze zur Darstellung von Berylliumfluorid nach Reaktion C.11.	188

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Erhard Kemnitz für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses interessanten Themas sowie seine Unterstützung, Anregungen und Beratung, die meine Arbeit erst ermöglichten. Auch für die Geduld, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit entgegengebracht wurde, gilt mein Dank.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich an Frau Prof. Dr. Monika Bauer von der Brandenburgisch Technischen Universität Cottbus und von der Fraunhofer-Einrichtung für Polymermaterialien und Composite PYCO richten, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Bei Dr. Thoralf Krahl möchte ich mich für die sehr inspirierenden Diskussionen und die intensive Unterstützung bedanken.

Weiterhin möchte ich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Kemnitz für das angenehme Arbeitsklima und die fortwährende fachliche Unterstützung danken.

Für die Unterstützung bei den theoretischen Berechnungen danke ich Frau Dr. Ute Werner von der Humboldt-Universität zu Berlin. Sie unterstützte mich auch seelisch und moralisch über die gesamte Zeit bei der Erstellung dieser Arbeit.

Ebenso Danke ich Kathi, die mich durch das Lektorieren dieser Arbeit unterstützt hat.