



Gudrun Scholz (MLS)

Mechanochemie fluoridischer Festkörper – von der mechanischen Aktivierung zur mechanisch stimulierten Synthese

Herrn Professor Dr. Lothar Kolditz zum 90. Geburtstag gewidmet

Veröffentlicht: 23.08.2019

Vorbemerkungen

Während mechanisch induzierte Reaktionen seit Tausenden von Jahren bekannt sind, gehört die Mechanochemie wohl zu den am wenigsten verstandenen und bislang auch am wenigsten untersuchten Gebieten der Chemie. Trotzdem wurde gerade in den letzten 10 Jahren eine enorme Zahl mechanochemischer Synthesen erfolgreich durchgeführt. Das betrifft sowohl die Synthese anorganischer Materialien, die mechanische Legierungsbildung von Metallen, als auch zunehmend den Einsatz der Mechanochemie zur Synthese organischer Verbindungen, sowie anorganisch-organischer Hybridmaterialien. Die generelle Möglichkeit mechanochemischer Synthesen betrifft daher alle denkbaren lokalen Bindungsverhältnisse in den Feststoffen, d.h. mechanisch induzierter Bindungsbruch und Bildungsbildung bei kovalenter, ionischer, metallischer Bindung und auch bei schwachen Wechselwirkungen wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen.

Mechanisch induzierte festkörperchemische Reaktionen können vollständig ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, Nebenprodukte entweichen im Optimalfall über die Gasphase. Die Festkörpermechanochemie kann daher zur grünen Chemie gezählt werden und ist eine attraktive Alternative zu klassischen, lösungsmittelbasierten Syntheseverfahren. Hinzu kommt, dass auch metastabile Produkte oder Phasen erhalten werden können, die auf anderem Weg nicht zugänglich sind. Dabei sind *ball milling* Techniken ohne zusätzliche Lösungsmittel in der Mechanochemie weit verbreitet. Insgesamt steht man dem Phänomen gegenüber, dass trotz der zunächst stattfindenden Zerkleinerung der Partikel, je nach Mahlwerkzeug bis in den Nanometerbereich bzw. bis hin zur teilweisen Amorphisierung der Materialien, Verbindungen mit guter Kristallinität bei anhaltendem mechanischem Impact aufgebaut werden können. Ist eine neue Verbindung mit guter Kristallinität erst einmal entstanden, ist es teilweise sogar möglich, deren Kristallinität durch weiteren mechanischen Impact zu verbessern. Inzwischen ist die Mechanochemie ein etabliertes Forschungsgebiet und eröffnet zahlreiche potentielle Anwendungsmöglichkeiten der auf diese Weise erzeugten Materialien.

Der vorliegende Beitrag geht nach einem kurzen historischen Überblick zur Entwicklung der Mechanochemie zunächst auf die Besonderheiten mechanochemischer Reaktionen und die daraus resultierenden Konsequenzen, einschließlich der notwendigen apparativen Ausrüstung, ein.

Im Fokus dieses Beitrags stehen Beispiele zur mechanischen Aktivierung und mechanochemischen Synthese fluoridischer Festkörper, insbesondere von Erdalkalimetallfluoriden und fluorhaltigen Koordinationspolymeren.

Das Interesse an binären Fluoriden und nanostrukturierten festen Lösungen der Fluoride mit Fluorit-Struktur, insbesondere der Erdalkalimetallfluoride, ist in den letzten Jahren stark gestiegen, was vor allem durch zwei wesentliche Eigenschaften verursacht wird:

- a) durch ihre Fluoridionenleitfähigkeit, die deren Einsatz als Elektrolytmaterialien für Fluoridionen-Batterien bzw. Fluoridionenleiter in chemischen Sensoren ermöglicht, und
- b) mit den exzellenten Lumineszenzeigenschaften, wenn sie mit seltenen Erden dotiert werden. Die große Bandlücke der Fluoride und ihre optische Transparenz über einen weiten Bereich sind dabei ein großer Vorteil für die Dotierung mit Seltenerdionen und ermöglichen innovative Anwendungen in Displays, fluoreszierenden Keramiken, Solarzellen, bis hin zu biologischen Systemen.

Kurzer historischer Überblick

Das Mahlen kann mit seinem traditionellen Instrument, Mörser und Pistill, als erste ingenieurwissenschaftliche Technologie angesehen werden, die bis in die Steinzeit zurück reicht. Neben den offensichtlichen Zerkleinerungsprozessen konnte jedoch schon sehr früh beobachtet werden, dass dabei wesentlich mehr passieren muss. Erinnert sei an die Erzeugung von Feuer durch Reibung. Das älteste bekannte Dokument, das einen direkten Bezug zur Chemie hat, erschien im Jahr 315 v.u. Z. von Theophrastus von Eresus, einem Schüler von Aristoteles (Takacs 2013).

Das Verreiben von Zinnober (Quecksilbersulfid, HgS) in einem Kupfermörser führte zur Bildung von Quecksilber (Hg), und damit zur Reduktion von Quecksilberkationen.

Systematische Untersuchungen zu chemischen Reaktionen, ausgelöst durch Einwirkung mechanischer Energie, wurden jedoch erst etwa 2000 Jahre später veröffentlicht, am Ende des 19. Jahrhunderts. M. Carey Lea (1823-1897) gilt heute mit seinen systematischen Studien zu mechanisch induzierten Zersetzungsreaktionen von Silber- und Quecksilberhalogeniden als Begründer der Mechanochemie (Baláž (2008), Kipp et al. 2005, Takacs 2013, 2018). Lea konnte auch bereits feststellen, dass mechanisch induzierte chemische Reaktionen zu anderen Produkten führen können als thermisch induzierte Reaktionen.

Trotz dieser Entwicklungen war es in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts sehr ruhig um die Mechanochemie. Hier ist es jedoch das große Verdienst von Wilhelm Ostwald (1853-1932), der den Begriff der Mechanochemie erstmalig in die Systematik der Chemie eingeführt zu haben (Ostwald 1919). Erst in den 60-iger Jahren des 20. Jahrhunderts erfuhr die Mechanochemie einen deutlichen Aufschwung. Verschiedene Gruppen wurden vor allem in der Sowjetunion, in Osteuropa und in der DDR eingerichtet. Die Entwicklung der Mechanochemie in dieser Zeit ist in der Sowjetunion verbunden mit namhaften Wissenschaftlern wie Boldyrev und Avakumov (Novosibirsk), Butyagin (Moskau) und Zhurkov (Leningrad); in der DDR mit Thiessen und Heinicke (Berlin); in der Tschechoslowakei mit Tkáčova und Baláž (Košice), in Ungarn mit Juhász und in Japan mit Kubo und Senna (Takacs 2013). Die wissenschaftliche Ausrichtung betraf vor allem die mechanische Aktivierung und mechanochemische Reaktionen anorganischer Festkörper, d.h. vor allem von Oxiden, Silikaten bis hin zur Aufbereitung und Verarbeitung von Mineralen und Erzen. Parallel dazu und nahezu unabhängig davon entwickelte sich zeitgleich das Gebiet der mechanischen Legierungsbildung (*Mechanical Alloying*). Erst mit der Gründung der Internationalen Mechanochemie-Assoziation 1984, die auch die Internationale Konferenz zur Mechanochemie und mechanischen Legierungsbildung¹ ins Leben rief, wurden diese parallelen Entwicklungen zusammengeführt. Seit der ersten INCOME Konferenz 1993 in Košice finden diese regelmäßig meist alle drei Jahre statt, zuletzt im Jahr 2017 wieder in Košice.

Fragen der mechanischen und mechanochemischen Legierungsbildung, der Aufbereitung von Erzen, der Synthese komplexer Oxide (Keramiken, Dielektrika) und anderer anorganischer Materialien, von Pharmaka, aber auch zur Wasserstoffspeicherung und Batterien standen und stehen im Mittelpunkt.² Die letzte INCOME Konferenz 2017 hat nunmehr der Tatsache Rechnung tragen können, dass sich die Mechanochemie seit Beginn der 90-iger Jahre des 20. Jahrhunderts auch auf anderen chemischen Gebieten geradezu explosionsartig entwickelt hat und inzwischen auch gut mit Arbeitsgruppen in Westeuropa und den USA vertreten ist (Fuentes 2018).

Es ist sicherlich nicht zu weit gegriffen zu behaupten, dass die Mechanochemie neben den anorganischen Materialien inzwischen nahezu alle Gebiete der Chemie erfasst hat. Das reicht von der Polymerchemie, der Bildung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien, Zeolithen und metallorganischen Gerüstverbindungen, von pharmazeutisch relevanten organischen Verbindungen, Kokristallen, Fullerenen, dem Gebiet der heterogenen Katalyse, mechanochemischen Reaktionen unter Beteiligung gasförmiger Reaktanden (Bolm 2019), Organometallkomplexen, metall-katalysierten organischen Reaktionen, bis hin zu lösungsmittelfreien mechanochemischen Reaktionen in der gesamten

¹ INCOME: International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying

² Für detaillierte Ausführungen zur Geschichte der Mechanochemie sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Kipp et al. 2005, Takacs (2013, 2018) sowie die Monographie von Baláž 2008, einschließlich der dort aufgeführten Referenzen verwiesen.

Breite der organischen Chemie. In dem Spezialband der *Chemical Society Reviews* (James, Friscic 2013) wurden aus nahezu allen aktuellen Gebieten der Mechanochemie Übersichtsartikel zusammengefasst, die dieser Entwicklung Rechnung tragen. Nicht enthalten ist in diesem Extraband das noch recht junge Gebiet der Mechanochemie fluoridischer Festkörper, das in diesem Beitrag im Mittelpunkt steht.

Was ist nun Mechanochemie? Bis heute gilt der von Ostwald 1919 eingeführte Begriff und die von Heinicke 1984 eingeführte Definition: *Es handelt sich um ein Gebiet der Chemie, das sich mit chemischen und physikalisch-chemischen Veränderungen von Substanzen in allen Aggregatzuständen befasst, die auf den Einfluss mechanischer Energie zurückzuführen sind.*

Der vorliegende Beitrag bezieht sich ausschließlich auf Substanzen im festen Aggregatzustand, also auf Feststoffe, die für mechanochemische Reaktionen überwiegend als Pulvermaterialien eingesetzt werden.

Die mechanische Energie kann auf unterschiedliche Art und Weise zugeführt werden. Dazu gehört das Mahlen, ebenso aber auch die Anwendung von Druck oder Schallwellen (Ultraschall), die zu Besonderheiten am und im Festkörper führen und Konsequenzen für die ablaufenden Reaktionen haben.

Besonderheiten und Konsequenzen der mechanischen Aktivierung

Das Vermahlen von Feststoffen führt erst einmal sichtbar zu einer Zerkleinerung der Partikel. Je nach Mahlwerkzeug und eingetragener Energie, kann die Partikelgröße bis in den Nanometerbereich verringert werden. Betrachtet man zunächst einen reinen Stoff als Mahlgut spricht man von einer **mechanischen Aktivierung**. Was passiert? Der ständige Kontakt zwischen Mahlwerkzeug und Mahlgut führt zur Generierung frischer, neuer Oberflächen und mit Verkleinerung der Partikel vergrößert sich das Verhältnis Oberfläche/Volumen. Es kommt zum Materialabrieb, zu plastischen Deformationen, zur möglichen Einlagerung von Verunreinigungen und zur Akkumulation von Defekten, die die Reaktivität des Festkörpers verändern. Der Mahlprozess hat Auswirkungen auf die Fern- aber auch Nahordnung des Materials und führt zu einem mechanisch gestörten Festkörper. Je nach Ausgangsmaterial kann die Störung so weit reichen, dass die Gitterperiodizität vollständig verloren geht und der Feststoff nach dem Mahlprozess röntgenamorph vorliegt, eine Situation, die vor allem bei oxidischen Feststoffen zu einem erheblichen Ausmaß auftritt. Bei der mechanischen Aktivierung harter anorganischer Materialien konnte die Emission von Photonen, Elektronen und Gitterkomponenten direkt nachgewiesen werden. Statische Aufladungen und elektrostatische Entladungen konnten beobachtet werden, bis hin zur lokalen Erwärmung (Thiessen 1979, Heinicke 1984). Als Ergebnis der mechanischen Bearbeitung insbesondere bei Benutzung von Hochleistungsmühlen erhält man Materialien mit veränderten chemischen und physikalischen Eigenschaften. Hervorzuheben sind an dieser Stelle die verbesserte katalytische Aktivität, die erhöhte Löslichkeit, das veränderte Sorptionsverhalten bis hin zu veränderten chemischen Reaktionen. Chemische Reaktionen, die in der klassischen Festkörperchemie nach Zufuhr thermischer Energie durch Diffusion begrenzt sind, werden durch Zufuhr mechanischer Energie ermöglicht, bzw. führen zu neuen, anderen Materialien oder auch zu metastabilen Verbindungen, die auf anderem Weg erst gar nicht zugänglich sind. Beispielsweise führt die thermische Behandlung von festem Silberchlorid zunächst zum Schmelzen und dann zum Verdampfen des Silberchlorids. Die mechanische Behandlung führt jedoch zu metallischem Silber und Chlor (Kipp et al., 2005). Letztere Reaktion, mit der sich schon Carey Lea beschäftigt hat (Kipp et al., 2005; Takacs, 2013, Baláz, 2008) kann heute bei Verwendung von Hochleistungsmühlen zur Erzeugung von Silber-Nanopartikeln genutzt werden. Für das veränderte kinetische und thermodynamische Verhalten mechanisch aktivierter Materialien gibt es inzwischen zahlreiche Beispiele. Diese Situation wirft viele Fragen zum Mechanismus mechanochemischer Festkörperreaktionen auf, der bis heute weitgehend unverstanden ist. Und inzwischen kann man auch sicher sagen, dass es **den** allgemeinen Mechanismus mechanochemischer Reaktionen allein auf Grund der sehr unterschiedlichen chemischen Bindungsverhältnisse in den bereits o.g. Materialien, die auch unterschiedliche Mahlbedingungen erfordern, nicht geben wird.

Trotzdem soll an dieser Stelle das bereits in den 1960igern insbesondere für harte und spröde anorganische Materialien entwickelte erste Modell in der Mechanochemie, das *Magma-Plasma-Modell* (Thiessen, 1960, Heinicke, 1984) erwähnt werden. Entsprechend diesem Modell wird an der Kontaktstelle der mit hoher Geschwindigkeit kollidierenden Partikel eine große Energiemenge freigesetzt, die

für die Bildung plasmaähnlicher Zustände verantwortlich ist. Nachgewiesen werden konnte diese Situation durch die Emission hochangeregter Fragmente der festen Substanz, durch die Emission von Photonen und Elektronen in einem extrem kurzen Zeitfenster (Thiessen 1960, Heinicke 1984, Baláž 2008). Die Oberfläche an der Kontaktstelle ist stark fehlgeordnet und lokal können Temperaturen bis 10000 K erreicht werden. In diesem Konzept spielt eine Vielzahl von Anregungsprozessen eine Rolle, die durch unterschiedliche Relaxationszeiten charakterisiert werden können (s. auch Thiessen 1979, Baláž 2008). Es gibt eine ganze Reihe weiterer Modelle und Versuche, mechanochemische Reaktionen zu erklären, die in der Monographie von Baláž 2008 Berücksichtigung fanden und auf die hier, einschließlich der dort enthaltenen weiterführenden Literatur, verwiesen sein soll. Die meisten wurden im ausgehenden 20. Jahrhundert entwickelt.

Apparative Ausrüstung zur Durchführung mechanochemischer Reaktionen

Da die Mehrzahl mechanochemischer Reaktionen durch Vermahlen der Komponenten initiiert wird, werden in diesem Beitrag ausschließlich entsprechende Mahlwerkzeuge kurz vorgestellt.

Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Mahlwerkzeuge, die für die mechanische Aktivierung oder mechanochemische Reaktionen genutzt werden können. Dazu gehören Mörser und Pistill ebenso wie einfache Mörsermühlen, Schwingmühlen, Kugelmühlen, Planetenmühlen, Attritoren (Kugelmühlen mit Rührwerk), oder Stiftmühlen (Baláž 2008, Heinicke 1984). Welche Mühle letztendlich benötigt wird, hängt von dem zu untersuchenden Material und dem damit verbundenen Energieeintrag ab.

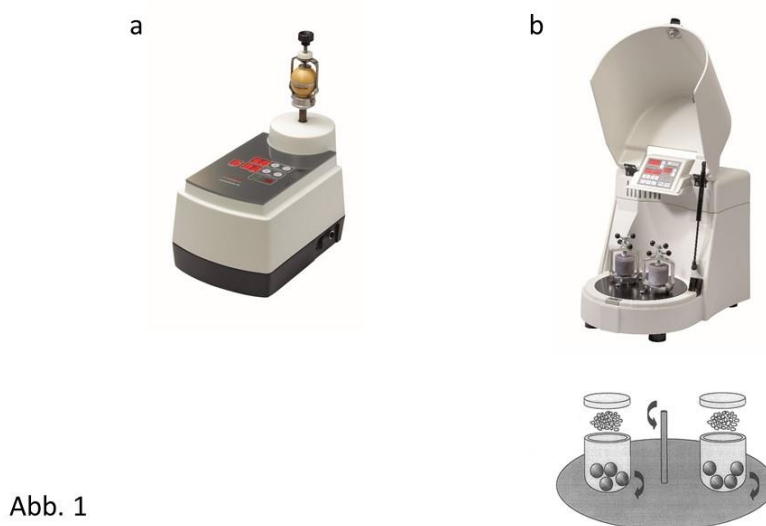


Abb. 1

Abb. 1: Häufig genutzte Mühlentypen der Firma Fritsch: a) Pulverisette 23 (Vibrator); b) Planetenmühle Pulverisette 7, classic line. (Reproduziert mit Erlaubnis der Fa. Fritsch.)

Im akademischen Bereich, im Labormaßstab, sind es in der Regel oft einfache Vibratoren (Abb. 1a), die für viele chemische Reaktionen insbesondere aus dem Bereich der organischen Chemie bereits ausreichend sind, oder aber auch Planetenmühlen (Abb. 1b), um hochenergetisches Mahlen zu ermöglichen. Als Beispiel sind in Abb. 1 zwei Mühlentypen der Fa. Fritsch gezeigt (s. auch Webseiten der Firmen Fritsch und Retsch³). Im Fall des Vibrators (Abb. 1a) besteht das Mahlwerkzeug aus zwei Halbkugeln und 1-2 Mahlkugeln aus gleichem Material. Zusätzlich nimmt die Hohlkugel das Mahlgut auf. Die Vibration erfolgt nach Fixierung senkrecht nach oben und unten, in der Regel mit einer Frequenz von 50 Hz. Als Material wird häufig Edelstahl verwendet. Aber auch Polymermaterialien wurden erfolgreich eingesetzt, da so eine Kopplung an moderne Analysenverfahren in situ möglich wird (s. z. B.

³ <https://www.fritsch.de/probenaufbereitung/mahlen/>; <https://www.retsch.de/de/produkte/>.

Fischer 2016). Bei den Planetenmühlen sind die Mahlbecher drehbar auf der Grundplatte befestigt. Grundplatte und Becher bewegen sich in entgegengesetzter Richtung, daher der Name Planetenmühle (s. Abb. 1b, mit der Pulverisette 7 der Fa. Fritsch als Prototyp einer Planetenmühle). Auf Grund des hohen energetischen Impakts bestehen die Mahlbecher und -kugeln hier aus weitgehend abriebfesten, harten Materialien wie Siliziumnitrid, Zirkoniumoxid, Sinterkorund, Wolframcarbide oder auch gehärtetem Stahl.

Mechanochemie fluoridischer Festkörper

Literaturübersicht

Mechanochemische Arbeiten an fluoridischen Festkörpern haben im Vergleich zu anderen Stoffsystemen bis auf wenige Ausnahmen relativ spät, zu Beginn des 21. Jahrhunderts, begonnen. Zu erwähnen sind hier die Arbeiten zur Synthese a) ternärer Fluoride $AZnF_3$ (A: K, Na, NH_4) mit Perowskit-Struktur (Lee 2001a), b) komplexer Fluoride ARF_4 (A: Alkalimetallkationen, R: seltene Erden) (Lu, 2002), oder c) von Lanthanoxidfluorid aus LaF_3 und La_2O_3 (Lee, 2001b), die alle, wie bereits oben erwähnt, die herausragenden optischen Eigenschaften als möglichen Anwendungsaspekt sahen. Auf der anderen Seite hat man sich schnell den Fluoriden als Fluoridionenleiter zugewandt, die zum Einsatz von Fluoriden in elektrochemischen Geräten und Batterien führen. Die geringe Größe und die einfache negative Ladung ermöglichen eine schnelle Bewegung der Fluoridionen in Festkörpern.

Ausgehend von SnF_2 und PbF_2 , beide seit langem als sehr gute Fluoridionenleiter bekannt, wurden weitere ternäre und quarternäre Fluoride mechanochemisch erzeugt (Kavun 2017, 2018, Patro 2012). Die Systeme MF_2-SnF_2 ($MSnF_4$, M: Pb, Ba) sind die schnellsten Fluoridionenleiter, die heute bekannt sind (Patro 2013). Diese hohe Leitfähigkeit wird durch die mechanochemische Synthese noch erheblich verstärkt, da die hervorgerufenen strukturellen Fehlorderungen an den Grenzflächen, die erzeugten Defekte und die nur noch geringen Diffusionswege zusätzlich dazu beitragen (Kumar 2001, 2003, Fujisaki 2017, Murakami 2017). Schließlich konnten auch erfolgreich feste Lösungen der allgemeinen Zusammensetzung $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ mechanisch synthetisiert werden (Uno 2005).

Die mechanochemischen Synthesen blieben jedoch nicht auf das ohnehin erfolversprechende chemische System PbF_2-SnF_2 beschränkt. Vor allem Dank der erfolgreichen Arbeit der Arbeitsgruppen Prof. Heitjans (Leibniz Universität Hannover) und Prof. Wilkening (Universität Graz) wurde das Spektrum der mechano-synthetisierten Fluoride erheblich erweitert und die Ionendynamik in diesen Feststoffen mit der Festkörper-NMR und Impedanzspektroskopie umfangreich untersucht. Sehr erfolgreich wurde die mechanochemische Synthese von Fluoriden mit inverser Perowskit-Struktur wie $BaLiF_3$ (Düvel 2010a,b, 2011a, 2018), $(Ba, Sr)LiF_3$ (Düvel 2011b), von komplexen Fluoriden $BaMgF_4$ (Preishuber-Pflügl 2014, 2016) oder $RbSn_2F_5$ (Gombotz 2019), aber auch von festen Lösungen der Erdalkalimetallfluoride

$M^I_{1-x}M^{II}_xF_2$ (M: Ca, Sr, Ba, Pb) mit kubischer Symmetrie (Fluorit-Struktur) (Düvel 2011c, 2019; Ruprecht 2008), der Erdalkalimetallfluoride mit Seltenerdfluoriden oder YF_3 (Breuer 2018a,b, Düvel 2014, Sobolev 2008) bzw. SnF_2 mit Alkalimetallfluoriden (Slobodyuk 2019) durchgeführt.

Die Autoren konnten zeigen, dass der mechanochemische Weg, in einigen Fällen kombiniert mit thermischer Nachbehandlung, eine einfache Synthesemethode für nanokristalline fluoridische Festkörper ist, die sich nach mechanischer Behandlung ausnahmslos alle als schnelle Fluoridionenleiter erweisen. Bei allen oben aufgeführten Synthesen wurde von den kommerziell verfügbaren binären kristallinen Fluoriden MF_2 , MF und MF_3 ausgegangen, die, je nach gewünschter Zielzusammensetzung, im entsprechenden Molverhältnis eingesetzt wurden und als Ausgangsgemisch in die Mahlbecher gegeben wurden. Das bedeutet, es erfolgte ein Vermahlen der Fluoride, was zum Teil, abhängig von der Zielverbindung, einen erheblichen mechanischen Impakt, d.h. viele Stunden hochenergetischer Vermahlung, erforderte.

Mechanische Aktivierung

Neben der mechanisch induzierten Synthese der o.g. festen Lösungen und komplexen Fluoride gibt es wenige Arbeiten, die sich zunächst damit beschäftigt haben, was eigentlich bei der Vermahlung kristalliner Fluoride hinsichtlich Struktur und Eigenschaften passiert. Bekannt sind dazu Milling-Experimente am SnF_2 , CaF_2 und AlF_3 .

In der Publikation von Patro et al. (Patro 2012) konnte gezeigt werden, dass die Mahldauer unter Beibehaltung sonst identischer Mahlbedingungen einen erheblichen Einfluss auf die Kristallitgröße und die Mikrospannungen der SnF_2 Partikel hat. Impedanzmessungen haben gezeigt, dass sich die DC Leitfähigkeit umgekehrt proportional zur Kristallitgröße verhält und somit über *Ball-milling* Techniken eingestellt werden kann.

Der Einfluss des hochenergetischen Mahlens (*high-energy ball milling*) auf CaF_2 wurde sowohl von uns (Scholz 2006a) als auch später von Abdellatif et al. (2013) untersucht. Als Hauptuntersuchungsmethoden wurden die Röntgenbeugung und die ^{19}F Festkörper-NMR, aber auch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt. Wichtiges Ergebnis hierbei ist, dass es nicht – wie bei vielen oxidischen Verbindungen – zu einer messbaren Amorphisierung der Proben kommt, und wenn überhaupt, dann nur an den Korngrenzen der kleinen Partikel. Auch bei höchstem mechanischen Impact werden nanokristalline CaF_2 Partikel erhalten. Neben der Verbreiterung der Röntgenreflexe und der ^{19}F Resonanzen erweist sich die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der ^{19}F Kerne als empfindlicher Indikator für den Einfluss des mechanischen Impakts (Scholz 2006a, Abdellatif 2013). Während für das kommerzielle kristalline CaF_2 eine T_1 Zeit (^{19}F) von 91,2 s bestimmt wurde, sinkt diese nach vierstündigem Vermahlen in der Planetenmühle auf 3,9 s ab (Scholz 2006a).

Ein ähnlicher Effekt wurde bei der mechanischen Aktivierung von $\alpha\text{-AlF}_3$, der stabilen rhomboedrischen Phase von Aluminiumfluorid, beobachtet (Scholz 2008b). Die ^{19}F Spin-Gitter Relaxationszeit wird von 175,8 s für die kristalline Ausgangsprobe auf 5,4 s für die 16 h vermahlene, nanokristalline Probe reduziert. Offensichtlich ist auch hier der Zerkleinerungsprozess der Kristallite der dominierende Prozess beim Mahlen. Es konnte darüberhinaus gezeigt werden, dass als Konsequenz des mechanischen Impakts sowohl Bronsted- als auch Lewissaure Zentren generiert werden, und die nanokristalline $\alpha\text{-AlF}_3$ Probe, im Unterschied zur kristallinen Ausgangsprobe, damit katalytisch aktiv wird. Letzteres wurde anhand der Dismutierungsreaktion von CHClF_2 getestet. Hinzu kommt, dass das Verhältnis von Lewis – zu Bronsted Zentren über die Atmosphäre beim Mahlen gesteuert werden kann (Scholz 2008b).

Mechanochemische Synthese

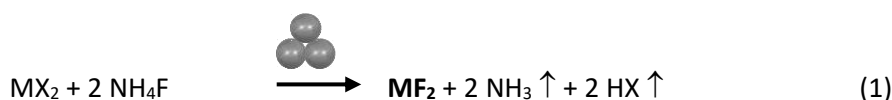
Während die in der Literaturübersicht zitierten Arbeiten bei der mechanochemischen Synthese von den jeweils binären Fluoriden ausgingen, hatten die Arbeiten an der Humboldt-Universität zu Berlin einen anderen Ansatz.

Ausnahmslos alle nachfolgend genannten Beispiele verfolgten als generelles Reaktionsprinzip die Fluorierung der Fluor-freien Metall-Ausgangsverbindungen wie Acetate, Carbonate, Hydroxide oder Alkoxide durch Vermahlen mit Ammoniumfluorid (NH_4F) in der Planetenmühle. Das bedeutet, die Fluorierung und damit die chemische Reaktion findet erst unter Einwirkung des mechanischen Impakts statt. Abweichend vom NH_4F wurden lediglich bei der Synthese der Koordinationspolymere auch perfluorierte organische Linker bei der Mechanosynthese eingesetzt.

Zunächst galt es jedoch zu klären, ob binäre Fluoride MF_2 oder MF_3 überhaupt durch einen mechanochemischen Ansatz zugänglich sind.

Binäre Fluoride: MF_2

Die mechanochemische Synthese, die von uns nach einem ersten Versuch am CaF_2 (Scholz 2006a) umfassend 2012 erstmalig publiziert wurde (Dreger 2012), bietet entsprechend Gl.(1) einen sehr einfachen, schnellen, direkten und lösungsmittelfreien Zugang zu nanokristallinen Erdalkalimetallfluoriden MF_2 .



Für Erdalkalimetallfluoride, die in Fluorit-Struktur kristallisieren (M: Ca, Sr, Ba), gelingt diese Synthese (Gl.(1)) nahezu unabhängig von der fluorfreien Ausgangsverbindung (Dreger 2012). Alle entstehenden Nebenprodukte verlassen die Mühle über die Gasphase und die erhaltenen Erdalkalimetallfluoride sind nanokristallin und phasenrein. Exemplarisch werden die Röntgenpulverdiffraktogramme für das so erzeugte BaF_2 gezeigt (Abb. 2).

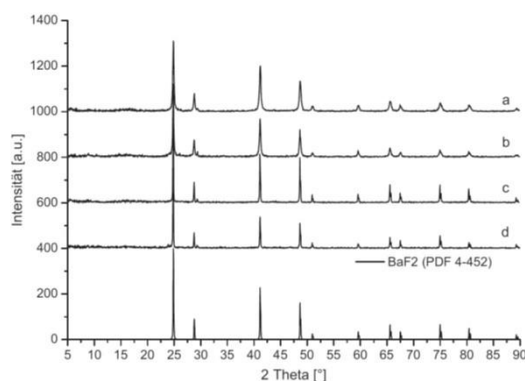


Abb. 2

Abb. 2: Röntgenpulverdiffraktogramme, aufgenommen nach der Reaktion von $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit NH_4F (Ba:F=1:2):

- Nach 4 h Vermahlen in der Planetenmühle, b) nach 30 s Schütteln,
- nach thermischer Behandlung im quasi geschlossenen Pt-Tiegel (Q-Tiegel),
- nach thermischer Behandlung im offenen Pt-Tiegel.

Zum Vergleich ist das Diffraktogramm von BaF_2 als Referenz gezeigt.

Reproduced from M.Dreger, G. Scholz, E. Kemnitz. An easy access to nanocrystalline alkaline earth metal fluorides-just by shaking. *Solid State Sciences* 2012; 14: 528-534. Copyright©2012 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Auch MgF_2 , das in der Rutilstruktur kristallisiert, kann auf diesem Weg hergestellt werden, allerdings gelingt das unmittelbar nur mit $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Ausgangsstoff und auch nicht phasenrein.

Besonders einfach wird die mechanochemische Synthese ausgehend von den Erdalkalimetallhydroxiden oder Hydroxidhydraten (M: Ca, Sr, Ba). Hierbei ist ein mechanischer Impact de facto nicht mehr erforderlich, sondern es reicht ein einfaches Schütteln der beiden festen pulverförmigen Ausgangsstoffe (s Gl. (1)) für nur 30 s (Dreger 2012). Später konnten wir zeigen, dass selbst ein Vermischen der beiden Ausgangsstoffe mit dem Spatel ausreichend ist (Scholz 2013a). Vermutlich führt der Kontakt der Hydroxylgruppen (Wasser) mit dem Ammoniumfluorid lokal zusätzlich zu einer HF-Bildung, die die Fluorierung der Ausgangsstoffe beschleunigen kann. Die so erzeugten nanokristallinen Proben besitzen erstaunlich hohe Fluoridionenleitfähigkeiten, deutlich höher als die vergleichbarer mikrokristalliner Proben (Scholz 2013a).

Auch Bleifluorid (PbF_2) kann entsprechend Gleichung (1) mechanochemisch synthetisiert werden (Heise 2017). Allerdings üben die fluorfreien Prekursorverbindungen einen dirigierenden Effekt aus, welche der beiden PbF_2 - Phasen entsteht. Die Verwendung von Bleioxid führt zur orthorhombischen α - PbF_2 - Phase, der Einsatz von Bleiacetat zur kubischen β - PbF_2 - Phase (Fluorit-Struktur). Ausgehend vom Bleicarbonat erhält man ein Gemisch aus beiden (Heise 2017).

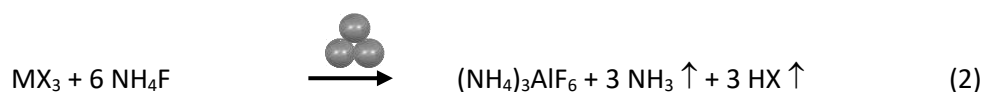
Ein ähnlicher chemischer Ansatz wurde von Subirana-Manzares et al. (2016) verfolgt. Die Ausgangsverbindungen $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und NH_4F wurden lediglich mit dem Mörser per Hand vermahlen und

organische Zusätze wie z.B. Zitronensäure oder Amine steuerten die Bildung der orthorhombischen oder kubischen Phase von PbF_2 .

Insgesamt ist es erwähnenswert, dass alle mechanochemischen Reaktionen unter Normalbedingungen stattfanden und sich eine erhöhte Luftfeuchtigkeit oder der Kristallwassergehalt der Ausgangsverbindungen positiv auf die Bildung der binären Fluoride MF_2 auswirkt.

Binäre Fluoride: MF_3 (AlF_3 , GaF_3)

Die erfolgreiche mechanochemische Synthese der Erdalkalimetallfluoride entsprechend Gl.(1) lässt sich leider nicht auf die Synthese der Erdmetallfluoride übertragen. Umfangreiche Versuche zur Synthese von Aluminiumfluorid analog Gl. (1) führten unabhängig von der Aluminium-Ausgangsverbindung ($\text{Al}(\text{OiPr})_3$, AlOOH , $\text{Al}(\text{OAc})_2\text{OH}$) immer zu dem gleichen Ergebnis: es bildet sich das thermodynamisch stabile Ammoniumhexafluoroaluminat ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$), solange bei der Reaktion Ammoniumionen angeboten werden (Scholz 2009), Gl.(2).



Auf ähnliche Weise konnten Lu et al. (Lu 2004) Ammoniumhexafluorogallat, $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$, mechanochemisch herstellen, zum Galliumfluorid gelangten sie ebenfalls nicht.

Für die Herstellung der binären Fluoride MF_3 wäre daher eine Änderung des Fluorierungsmittels erforderlich, ohne Ammoniumionen. Das erweist sich jedoch als problematisch, da zusätzlich entstehende Verbindungen über die Gasphase entweichen sollen. Verwendet man statt NH_4F Natriumfluorid NaF , verbleiben die Na^+ -Ionen natürlich in der Matrix und diese Kombination führt letztlich zur Bildung von Kryolith (Na_3AlF_6) oder Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), also zu komplexen Fluoriden (Scholz 2006b, 2008a). Wie bereits bei der Bildung der binären Fluoride MF_2 erwähnt, erweist sich auch für die Bildung der komplexen Fluoride Luftfeuchtigkeit bzw. ein gesteuerter Wassergehalt der Ausgangsverbindungen begünstigend auf die Produktbildung aus.

Theoretisch ist daher eine mechanochemische AlF_3 -Synthese nur möglich, wenn weitere Kationen in den Ausgangsstoffen vermieden werden. Das Vermahlen von $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit dem Ziel der Beseitigung des Kristallwassers und der AlF_3 -Synthese gelingt nicht, im Unterschied zur klassischen thermischen Behandlung im Ofen.

Verwendet man jedoch $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Fluorierungsmittel so erlaubt dessen mechanochemische Reaktion mit Aluminiumhydroxiden die Bildung von Aluminiumhydroxidfluoriden $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, die je nach eingesetztem Al:F Molverhältnis kristallin oder röntgenamorph vorliegen können (Scholz 2010, Scalise 2016, 2018a, 2018b).

Die mechanochemische Synthese von Aluminiumfluorid AlF_3 gelingt jedoch nicht.

Komplexe Fluoride: $\text{MF}_2\text{-MgF}_2$ (MMgF_4 , M: Ca, Sr, Ba)

Die bereits oben erwähnte mechanochemische Synthese von BaMgF_2 (Preishuber-Pflügl 2016) aus den binären Fluoriden BaF_2 und MgF_2 gelingt ebenfalls über die Fluorierung der fluorfreien Ausgangsverbindungen im entsprechenden Molverhältnis mit Ammoniumfluorid direkt in der Mühle (Scholz 2015). Die direkte und stabile Bildung der Tetrafluoromagnesate MMgF_4 wird jedoch mit abnehmendem Radius des Kations M^{2+} ($\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$) immer schwieriger (Scholz 2015). Die dabei ausgebildeten Kristallstrukturen der Strontium- und Bariumtetrafluoromagnesate sind in Abb. 3 gezeigt.

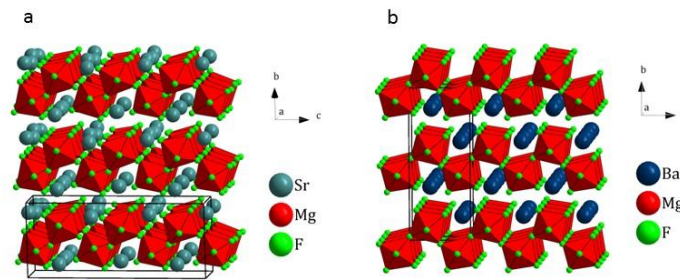


Abb. 3.

Abb. 3: Kristallstruktur von SrMgF_4 (a) und BaMgF_4 (b).

Reproduced from G. Scholz, S. Breitfeld, T. Krahl, A. Düvel, P. Heitjans, E. Kemnitz. Mechanochemical synthesis of MgF_2 - MF_2 composite systems (M=Ca, Sr, Ba). *Solid State Sciences* 2015; 50: 32-41. Copyright©2015 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Feste Lösungen:

$\text{M}^a_x\text{M}^b_{1-x}\text{F}_2$ (M^a, M^b : Ca, Sr, Ba, Pb); $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ (M: Ca, Sr; Ln: Y, Eu)

Die mechanochemische Synthese von festen Lösungen der Erdalkalimetallfluoride mit Fluorit-Struktur gelingt - entsprechend Gleichung (3) - sehr gut, solange die beteiligten binären Fluoride selbst in Fluorit-Struktur kristallisieren (Heise 2016, 2018).



Mit Hilfe der ^{19}F Festkörper-NMR Spektroskopie konnte die gegenseitige Substitution der Kationen auf ihren Gitterpositionen direkt nachgewiesen werden. Fluor ist in der kubischen Fluorit-Struktur tetraedrisch von vier Kationen umgeben ($[\text{FM}_4]$). Bei der Bildung der festen Lösungen (Gl.(3)) gibt es daher für die lokale Koordination von Fluor fünf Möglichkeiten: $[\text{FM}^{a_{4-x}}\text{M}^b_x]$, mit $0 \leq x \leq 4$. Abb. 4 zeigt exemplarisch ein ^{19}F MAS NMR Spektrum mit allen fünf möglichen Fluor-Koordinationen und der entsprechenden Zuordnung.

Bereits aus der Literatur war bekannt, dass die Anionenleitfähigkeiten zusätzlich beeinflusst werden wenn es gelingt, feste Lösungen verschiedener Fluoride herzustellen. Diese Situation konnten wir auch über diesen mechanochemischen Weg (Gl.(3)) zeigen. Die in Abb. 5 dargestellten DC-Leitfähigkeiten liegen für die Kationen-Kombination Ba-Pb sogar noch deutlich über denen des nanokristallinen PbF_2 , das ja für seine exzellente F^- - Ionenleitfähigkeit bekannt ist.

Ebenso erfolgreich gelingt über die mechanochemische Fluorierung mit NH_4F die Dotierung mit seltenen Erden (Ritter 2016, Heise 2019). Für die Dotierung mit Eu^{3+} konnte gezeigt werden, dass der lösungsmittelfreie mechanochemische Syntheseweg zu nanokristallinen Fluoriden führt, die sich durch bemerkenswert lange Lumineszenz-Lebensdauern auszeichnen und somit für optische Anwendungen von Interesse sein können (Heise 2019).

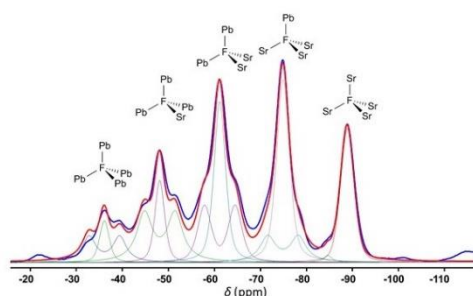


Abb. 4.

Abb. 4: Experimentelles und berechnetes ^{19}F MAS NMR Spektrum von $\text{Sr}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{F}_2$ sowie die Zuordnung der ^{19}F Resonanzen zu den fünf möglichen lokalen strukturellen Einheiten $[\text{FM}_x\text{Pb}_{4-x}]$. Die Dublett-Signale werden durch die vorhandene, sichtbare skalare Kopplung $J_{\text{F-Pb}}$ hervorgerufen. Reproduced from M.Heise, G. Scholz, A. Düvel, P. Heitjans, E. Kemnitz. Mechanochemical synthesis, structure and properties of lead containing alkaline earth metal fluoride solid solutions $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{F}_2$ (M=Ca, Sr, Ba). Solid State Sciences 2018; 77: 45-53. Copyright@2018 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

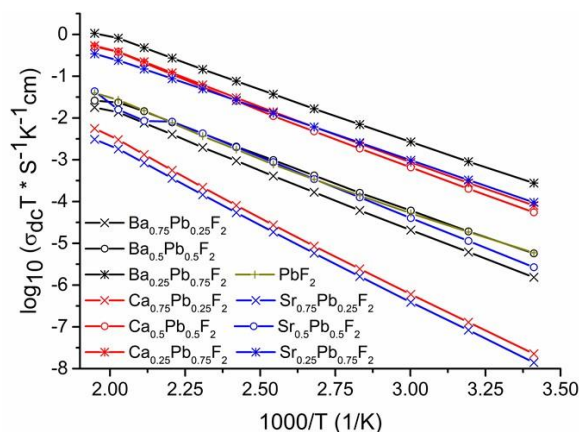


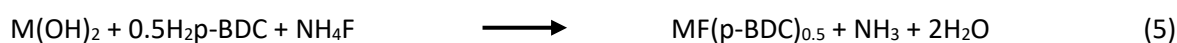
Abb. 5

Abb. 5: Arrhenius-Plot der DC-Leitfähigkeiten von $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{F}_2$ Proben, hergestellt durch Vermahlen (8 h) mit unterschiedlichen Kationenverhältnissen aus den Metallacetaten und Ammoniumfluorid. PbF_2 wurde durch Vermahlen (4 h) von $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit NH_4F erzeugt. Reproduced from M.Heise, G. Scholz, A. Düvel, P. Heitjans, E. Kemnitz. Mechanochemical synthesis, structure and properties of lead containing alkaline earth metal fluoride solid solutions $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{F}_2$ (M=Ca, Sr, Ba). Solid State Sciences 2018; 77: 45-53. Copyright@2018 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Fluorhaltige Koordinationspolymere der Erdalkalimetalle

Abschließend wird ein Ausblick auf laufende Arbeiten zur mechanochemischen Synthese von fluorhaltigen Koordinationspolymeren der Erdalkalimetalle gegeben.

Für diese Verbindungen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, um Fluor in den Verbindungsaufbau einzubeziehen. Entweder Fluor steht mit einer perfluorierten organischen Verbindung (Linker) zur Verfügung (Gl.(4)), oder die Fluorierung erfolgt auch hier über Ammoniumfluorid (Gl.(5)).



(H₂p-BDC-F₄: Tetrafluoroterephthalsäure (Tetrafluoro-para-benzendicarboxylsäure))

Mit den Erdalkalimetallhydroxiden und der fluorfreien Terephthalsäure (H₂-pBDC) als Ausgangsstoffe konnte zunächst gezeigt werden, dass diese einfache mechanochemische Synthese erfolgreich ist und auf diesem Weg Ca-, Sr-, und Ba-terephthalathydrate, zum Teil auch neue Verbindungen, dabei entstehen (Scholz 2013b, 2014). Wie bei der mechanochemischen Synthese der binären Fluoride erwiesen sich auch hier die Hydroxide bzw. Hydroxidhydrate als ideale Ausgangsstoffe. Darüberhinaus war damit auch ein Syntheseprotokoll vorhanden, welches sich vollständig auf die Synthese mit den perfluorierten Linkern übertragen ließ. Unter Verwendung von unterschiedlichen Tetrafluorobenzendicarboxylsäuren mit den Carboxylgruppen in para- meta- und ortho-Stellung (H₂p-BDC-F₄, H₂m-BDC-F₄, H₂o-BDC-F₄) konnte die unterschiedliche Position der Carboxylgruppen ausgenutzt und eine Vielzahl bis dahin unbekannter fluorhaltiger Koordinationspolymere mechanochemisch hergestellt werden. Struktur und Eigenschaften dieser neuen Verbindungen wurden umfassend charakterisiert, standardmäßig über strukturanalytische Methoden wie die Röntgenbeugung, die Festkörper-NMR- und FT-IR Spektroskopien, aber auch Methoden der thermischen Analyse, die Elementaranalyse, BET-Messungen und Untersuchungen zur dynamische Gasabsorption (DVS-Dynamic Vapour Sorption) kamen zum Einsatz. Die Strukturbestimmungen erfolgten jeweils aus den Röntgenpulverdaten, da über die mechanochemische Synthese keine Einkristalle entstehen können (Al-Terkawi 2016, 2017a, 2017b, 2018a-c). Stellvertretend für die zahlreichen neuen Verbindungen gibt Abb. 6 einen Einblick in die Struktur des Ca (Sr) (pBDC-F₄)·4H₂O mit der jeweils lokalen 9-fachen Sauerstoffkoordination der Erdalkalimetallkationen (Ca(Sr)O₉) (Al-Terkawi 2016).

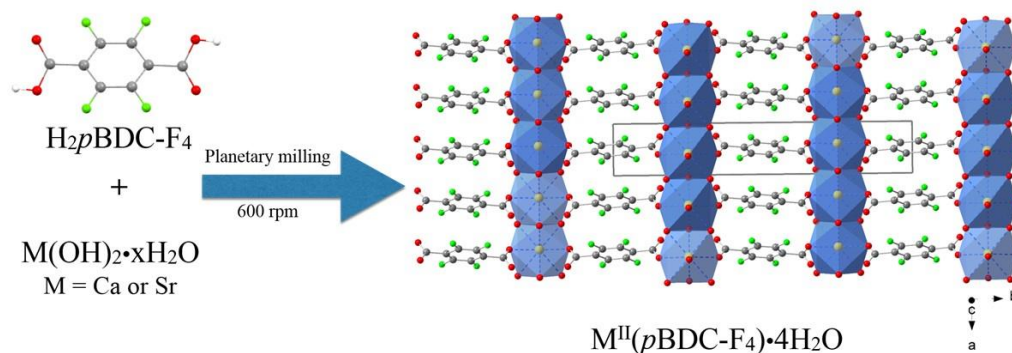


Abb. 6

Abb. 6.: Graphische Übersicht zur mechanochemischen Synthese von Ca(Sr)-Tetrafluoroterephthalat-tetrahydraten, sowie Ausschnitt aus der Struktur.

Reprinted with permission from A. Al-Terkawi, G. Scholz, F. Emmerling, E. Kemnitz. Mechanochemical synthesis, characterization, and structure determination of new alkaline earth metal-tetrafluoroterephthalate frameworks: Ca(pBDC-F₄)·4H₂O, Sr(pBDC-F₄)·4H₂O, and Ba(pBDC-F₄). *Crystal Growth & Design* 2016; 16: 1923-1933. Copyright (2016) American Chemical Society.

Schließlich konnten wir im vergangenen Jahr über die erste mechanochemische Synthese eines Koordinationspolymers mit direkter Barium-Fluor-Bindung berichten, über das BaF-benzendicarboxylat

BaF(pBDC)_{0.5} (Breitfeld 2018). Als Bariumquelle kommen das Bariumhydroxid oder das Bariumacetat in Frage (s. Gl.(5)), die bei zusätzlicher Anwesenheit eines organischen Linkers durch NH₄F anteilig fluoriert werden. Abb. 7 zeigt im Vergleich schematisch die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten beim Vermahlen von Ba(OH)₂ mit organischen Linkern und / oder NH₄F.

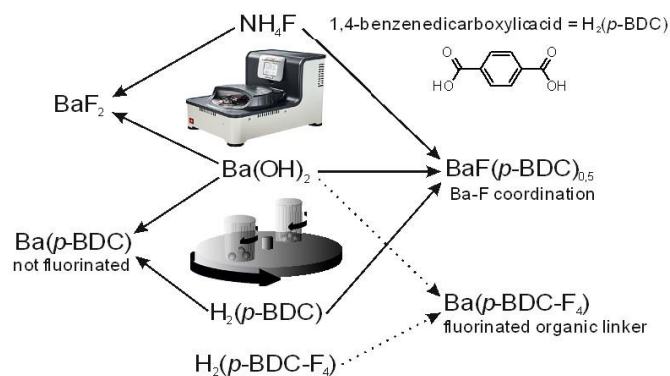


Abb. 7

Abb. 7. Überblick über mögliche Reaktionsprodukte, die durch Vermahlen von Ba(OH)₂ mit Terephthalsäure und / oder Ammoniumfluorid erhalten werden können.

Reprinted with permission from Springer Nature: Journal of Materials Science 2018; 53: 13682-13689; BaF-benzenedicarboxylate: the first mechanochemical synthesis of a new coordination polymer with a direct Ba-F bond, S. Breitfeld, G. Scholz, F. Emmerling, E. Kemnitz, Copyright (2018).

Weitere neue 2D-Netzwerke mit direkter Metall-Fluor-Bindung (MF(CH₃COO), M: Ca, Sr, Ba, Pb) wurden aus den Acetaten, Ammoniumfluorid, und im Fall der Erdalkalimetallkationen unter Zusatz von H₂pBDC mechanochemisch hergestellt. Mit Ausnahme der Ca-Verbindung, die nicht phasenrein erhalten werden kann, wurden auch hier die Kristallstrukturen aus den Pulverdaten gelöst (Breitfeld 2019). Wie in den kubischen Erdalkalimetallfluoriden ist Fluor auch in den Acetatfluoriden vierfach von den Kationen koordiniert (Breitfeld 2019).

Sowohl die einfache mechanochemische Synthese der binären Fluoride, der komplexen Fluoride, der festen Lösungen, aber auch der fluorhaltigen Koordinationspolymere haben gezeigt, dass diese lösungsmittelfreie, einfache Syntheseroute über die Zerkleinerung der Partikel erfolgreich zum Aufbau neuer Verbindungen eingesetzt werden kann. Die daraus resultierenden interessanten Eigenschaften der Verbindungen, vor allem bezogen auf die Fluoridionenleitfähigkeiten und Luminszenzeigenschaften im Fall der Dotierung, lassen in der Zukunft interessante Anwendungen erwarten. Für die neuen fluorhaltigen Koordinationspolymere steht die Untersuchung dieser Verbindungen hinsichtlich ihrer katalytischen, optischen, elektrochemischen oder auch Gasspeichereigenschaften erst am Anfang.

Literatur

Historischer Überblick, Besonderheiten und Konsequenzen, Apparative Ausrüstung

Baláž, P. (2008), Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, 413 S., Springer-verlag Berlin-Heidelberg.

Bolm, C.; Hernández, J. G. (2019), Mechanochemie gasförmiger Reaktanten, *Angew. Chem.* 131, S. 3320-3335.

Fischer, F.; Greiser, S.; Pfeifer, D.; Jäger, C.; Rademann, K.; Emmerling, F. (2016), Mechanochemically induced conversion of crystalline benzamide polymorphs by seeding, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 14282-14285.

Fuentes, A. (Gasteditor, 2018), Special section: Mechanochemical synthesis, *J. Mater. Science* 53 (19), S. 13319-14001.

Heinicke, G. (1984), *Tribochemistry*, 495 S., Akademie-Verlag Berlin.

Kipp, S.; Šepelák, V.; Becker, K.-D. (2005), Chemie mit dem Hammer – Mechanochemie, *Chem. unserer Zeit* 39, S. 384-392.

Ostwald, W. (1919), Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft, in *Handbuch der Allgemeinen Chemie*, (Hrsg. W. Ostwald, C. Drucker), Band I, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig.

Takacs, L. (2013), The historical development of mechanochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42, S. 7649-7659.

Takacs, L. (2018), Two important periods in the history of mechanochemistry, *J. Mater. Sci.* 53, S. 133243-13330.

Thiessen, K. P. (1979), Energetische Randbedingungen tribochemischer Prozesse, *Z. phys. Chemie (Leipzig)* 260, 403-409.

James, S.; Friscic, T. (Hrsg.) (2013), Mechanochemistry themed issue of *Chem. Soc. Rev.* 42 (18), S. 7487-7740.

Mechano-Fluoride

Abdellatif, M.; Abele, M.; Leoni, M.; Scardi, P. (2013), Solid State magnetic resonance and X-ray diffraction line profile analysis of heavily deformed fluorite, *Thin Solid Films* 530, S. 44-48.

Al-Terkawi, A.; Scholz, G.; Emmerling, F.; Kemnitz, E. (2016), Mechanochemical Synthesis, Characterization, and Structure Determination of New Alkaline Earth Metal-Tetrafluoroterephthalate Frameworks: Ca(pBDC-F4)·4H₂O, Sr(pBDC-F4)·4H₂O, and Ba(pBDC-F4), *Crystal Growth & Design*. S. 1923–1933.

Al-Terkawi, A.; Scholz, G.; Buzanich, A.-G.; Reinsch, S.; Emmerling, F.; Kemnitz, E. (2017a), Ca- and Sr-Tetrafluoroisophthalates: Mechanochemical Synthesis, Characterization, and *ab initio* Structure Determination, *Dalton Trans.* 46, S. 6003-6012.

Al-Terkawi, A.; Scholz, G.; Emmerling, F.; Kemnitz, E. (2017b), Strontium-Coordination Polymers based on Tetrafluorophthalic and Phthalic acids: Mechanochemical Synthesis, *ab initio* Structures Determination, and Spectroscopic Characterization, *Dalton Trans.* 46, S. 12574-12587.

Al-Terkawi, A.; Scholz, G.; Prinz, C.; Ziemathies, A.; Emmerling, F.; Kemnitz, E. (2018a), Hydrated and dehydrated Ca-coordination polymers based on benzene-dicarboxylates: mechanochemical synthesis, structure refinement, and spectroscopic characterization, *Cryst. Eng. Comm.* 20, S. 946-961.

Al-Terkawi, A.; Scholz, G.; Emmerling, F.; Kemnitz, E. (2018b), Barium Coordination Polymers based on Fluorinated and Fluorine-free Benzene-Dicarboxylates: Mechanochemical Synthesis and Spectroscopic Characterization, *Solid State Sciences* 79, S. 99-108.

Al-Terkawi, A.; Scholz, G.; Emmerling, F.; Kemnitz, E. (2018c), Ca-Tetrafluorophthalate and Sr-Isophthalate: Mechanochemical Synthesis and Characterization in Comparison with other Ca- and Sr-Coordination Polymers, *Dalton Trans.*, 47 (2018c) 5743-5754.

Al-Terkawi, A.; Scholz, G.; Prinz, C.; Emmerling, F.; Kemnitz, E. (2019), Ca-, Sr-, and Ba-Coordination Polymers based on Anthranilic acid via Mechanochemistry, *Dalton Trans.* 48, S. 6513-6521.

- Breitfeld, S., Scholz, G., Emmerling, F., Kemnitz, E. (2018), BaF-benzenedicarboxylate: the first mechanochemical synthesis of a new coordination polymer with a direct Ba-F bond, *J. Mater. Sci.* 53 (19), S. 13682-13689.
- Breitfeld, S., Scholz, G., Heise, M.; Emmerling, F., Kemnitz, E. (2019), New 2D networks with a direct fluorine-metal bond: MF(CH₃COO) (M: Sr, Ba, Pb), *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- Breuer, S.; Stanje, B.; Pregartner, V.; Lunghammer, S.; Hanzu, I.; Wilkening, Martin (2018a), Fluorine translational anion dynamics in nanocrystalline ceramics: SrF₂-YF₃ solid solutions, *Crystals* 8, 122.
- Breuer, S.; Lunghammer, S.; Kiesl, A.; Wilkening, M. (2018b), F anion dynamics in cation-mixed nanocrystalline LaF₃: SrF₂, *J. Mater. Sci.* 53, S. 13669-13681.
- Dreger, M., Scholz, G., Kemnitz, E. (2012), An easy access to nanocrystalline alkaline earth metal fluorides – just by shaking, *Solid State Sciences* 14, S. 528-534.
- Düvel, A.; Wilkening, M.; Uecker, R.; Heitjans, P. (2010a), Ion Transport Properties of the Inverse Perovskite BaLiF₃ Prepared by High-Energy Ball Milling, *Diffusion Fundamentals* 12, S. 104- 105.
- Düvel, A.; Wilkening, M.; Uecker, R.; Feldhoff, A.; Heitjans, P. (2010b), Mechanosynthesized nanocrystalline BaLiF₃: The impact of grain boundaries and structural disorder on ionic transport, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, S. 11251-11262.
- Düvel, A.; Wilkening, M.; Wegner, S.; Feldhoff, A.; Sepelak, V.; Heitjans, P. (2011a), Ion conduction and dynamics in mechanosynthesized nanocrystalline BaLiF₃, *Solid State Ionics* 184, S. 65- 69.
- Düvel, A.; Wegner, S.; Efimov, K.; Feldhoff, A.; Heitjans, P.; Wilkening, M. (2011b), Access to metastable complex ion conductors via mechanosynthesis: preparation, microstructure and conductivity of (Ba, Sr)LiF₃ with inverse perovskite structure, *J. Mater. Chem.* 21, S. 6238-6250.
- Düvel, A.; Ruprecht, B.; Heitjans, P.; Wilkening, M. (2011c), Mixed alkaline earth effect in the metastable anion conductor Ba_{1-x}Ca_xF₂ (0 ≤ x ≤ 1): correlating long-range ion transport with local structures revealed by ultrafast ¹⁹F MAS NMR, *J. Phys. Chem. C* 115, S. 23784-23789.
- Düvel, A.; Bednarcik, J.; Sepelak, V.; Heitjans, P. (2014), Mechanosynthesis of the fast fluoride ion conductor Ba_{1-x}La_xF_{2+x}: from the fluorite to the tysonite structure, *J. Phys. Chem. C* 118, S. 7117-7129.
- Düvel, A.; Morgan L.M.; Cibir, G.; Pickup, D.; Chadwick, A.V.; Heitjans, P.; Sayle, D.C. (2018), Tuning antisite defect density in perovskite-BaLiF₃ via cycling between ball milling and heating, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, S. 5121-5124.
- Düvel, A. (2019), Ionic conductivity and structure of M_{1-x}Pb_xF₂ (M= Ca, Sr, Ba) solid solutions prepared by ball milling, *Dalton Trans.* 48(3), S. 859-871.
- Fujisaki, F.; Mori, K.; Yonemure, M.; Ishikawa, Y.; Kamiyama, T.; Otomo, T.; Matsubara, E.;
- Fukunaga, T. (2017), Mechanical synthesis and structural properties of the fast fluoride-ion conductor PbSnF₄, *J. Solid State Chem.* 253, S. 287-293.
- Gombotz, M.; Lunghammer, S.; Breuer, S.; Hanzu, I.; Preishuber-Pflügl, F.; Wilkening, M. (2019), Spatial confinement – rapid 2D F diffusion in micro- and nanocrystalline RbSn₂F₅, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, S. 1872-1883.
- Heise, M.; Scholz, G.; Düvel, A.; Heitjans, P.; Kemnitz, E. (2016), Mechanochemical synthesis, structure and properties of solid solutions of alkaline earth metal fluorides: M^a_{1-x}M^b_xF₂ (M: Ca, Sr, Ba), *Solid State Sciences* 60, S. 65-74.
- Heise, M.; Scholz, G.; Kemnitz, E. (2017), Mechanochemical synthesis of PbF₂ by high energy ball milling, *Solid State Sciences* 72, S. 41-46.

- Heise, M.; Scholz, G.; Düvel, A.; Heitjans, P.; Kemnitz, E. (2018), Mechanochemical synthesis, structure and properties of lead containing alkaline earth metal fluoride solid solutions $M_xPb_{1-x}F_2$ (M: Ca, Sr, Ba), *Solid State Sciences* 77, S. 45-53.
- Heise, M.; Scholz, G.; Krahl, T.; Kemnitz, E. (2019), Luminescent properties of Eu^{3+} doped CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 and PbF_2 powders prepared by high-energy ball milling, *Solid State Sciences* 91, 113-118.
- Kavun, V. Ya; Uvarov, N.F.; Slobodyuk, A.B.; Ulikhin, A.S.; Telin, I.A.; Goncharuk, V.K. (2017), Ionic mobility and electrophysical properties of Solid solutions in PbF_2 - SbF_3 and PbF_2 - SnF_2 - SbF_3 systems, *Russ. J. Electrochem.* 53(8), S. 884-892.
- Kavun, V. Ya; Uvarov, N.F.; Slobodyuk, A.B.; Merkulov, E.B.; Polyantsev, M.M. (2018), Ion mobility and transport properties of bismuth fluoride-containing solid solutions with tysonite-type structure, *J. Solid State Chem.* 263, S. 203-207.
- Kumar, M. ; Yamada K. ; Okuda T. ; Sekhon, S.S. (2003), Temperature dependence of F-19 NMR and ion transport parameters of fluoride ion conductors SnF_2 - PbF_2 and $2 SnF_2$ - NH_4F prepared by mechanical milling. *Phys. Stat. Sol. B* 239 (2), S. 432-438.
- Kumar, M.; Sekhon, S.S. (2001), Mixed fluoride ion conductors prepared by a mechanical milling technique: effect of grain size and strain on the ionic conductivity *J. Phys. D Appl. Phys.* 34 (19), S. 2995-3002.
- Lu, J.; Zhang, Q.; Saito, F. (2002), Mechanochemical Synthesis of Nano-sized Complex Fluorides from Pair of Different Constituent Fluoride Compounds, *Chemistry Letters* 31(12), S. 1176-1177.
- Lu, J.; Zhang, Q.; Wang, J.; Saito, F. (2004), Mechanochemical Synthesis of AmmoniumHexafluorogallate, *J. Am. Ceram. Soc.* 87, S. 1814-1816.
- Lee, J.; Zhang, Q.; Saito, F. (2001a), Mechanochemical Synthesis of Ternary Fluorides with Perovskite Structures, *Chemistry Letters* 30(7), S. 700-701.
- Lee, J.; Zhang, Q.; Saito, F. (2001b), Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Oxyfluoride by Grinding Lanthanum Oxide with Poly (Vinylidene Fluoride), *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40, S. 4785-4788.
- Murakami, M.; Morita, Y.; Mizuno, M. (2017), $^{19}F/^{119}Sn/^{207}Pb$ NMR studies in ion dynamics in tetragonal $PbSnF_4$: spectroscopic evidence for defect-driven conductivity, *J. Phys. Chem. C* 121, S. 2677-2634.
- Patro, L.N.; Hariharan, K. (2012), Mechanical milling: An alternative approach for enhancing the conductivity of SnF_2 , *Mater. Lett.* 80, S. 26-28.
- Patro, L.N.; Hariharan, K. (2013), Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview, *Solid State Ionics* 239, S. 41-49.
- Preishuber-Pflügl, F.; Wilkening, M. (2014), Evidence of low dimensional ion transport in mechano-synthesized nanocrystalline $BaMgF_4$, *Dalton Trans.* 43, S. 9901-9908.
- Preishuber-Pflügl, F.; Wilkening, M. (2016), Mechanochemically synthesized fluorides: local structures and ion transport, *Dalton Trans.* 45, S. 8675-8687.
- Ritter, B.; Krahl, T., Scholz, G., Kemnitz, E. (2016), Local Structures of Solid Solutions $Sr_{1-x}Y_xF_{2+x}$ with Fluorite Structure Prepared by Sol-Gel and Mechanochemical Syntheses, *J. Phys. Chem. C* 120, S. 8992-8999.
- Ruprecht, B.; Wilkening, M.; Steuernagel, S.; Heitjans, P. (2008), Anion diffusivity in highly conductive nanocrystalline BaF_2 : CaF_2 composites prepared by high-energy ball milling, *J. Mater. Chem.* 18, S. 5412-5416.
- Scalise, V.; Scholz, G.; Kemnitz, E. (2016), Mechanochemical Synthesis of Low-Fluorine Doped Aluminium Hydroxide Fluorides, *J. Solid State Chem.*, 243, S. 154-161.

- Scalise, V.; Scholz, G.; Bertram, R.; Kemnitz, E. (2018a), Identification of F⁻ species after adsorption at the surface of milled and unmilled γ -Al₂O₃, *Surfaces and Interfaces* 10, S. 117-122.
- Scalise, V.; Scholz, G.; Kemnitz, E. (2018b), On the influence of water on the mechanochemical synthesis of low F⁻ doped Al- hydroxide fluorides, *J. Mater. Sci.* 53 (19), S. 13660-13668.
- Scholz, G.; Dörfel, I.; Heidemann, D.; Feist, M., Stösser, R. (2006a), Nanocrystalline CaF₂ particles obtained by high-energy ball milling, *J. Solid State Chem.* 179(4), S. 1119-1128.
- Scholz, G., Korup, O. (2006b), High-energy ball milling – a possible synthesis route for cryolite and chiolite, *Solid State Sciences*, 8, S. 678–684.
- Scholz, G., Feist, M., Kemnitz, E. (2008a), On the influence of humidity on the mechanochemical reaction of NaF with AlF₃, *Solid State Sciences* 10, S. 1640–1650.
- Scholz, G.; König, R.; Petersen, J.; Angelow, B.; Dörfel, I.; Kemnitz, E. (2008b), Mechanical activation of α -AlF₃: changes in structure and reactivity, *Chemistry of Materials* 10(16), S. 5406–5431.
- Scholz, G., Kemnitz, E. (2009), Mechanochemical synthesis of AlF₃ using NH₄F as fluorinating agent – does it work? *Solid State Sciences* 11, S. 676–682.
- Scholz, G., Brehme, S.; Balski, M.; König, R.; Kemnitz, E. (2010), Structure and properties of mechanochemically synthesized aluminium hydroxide fluoride phases AlF_x(OH)_{3-x}nH₂O, *Solid State Sciences* 12, S. 1500–1506.
- Scholz, G.; Meyer, K.; Düvel, A.; Heitjans, P.; Kemnitz, E. (2013a), Fast ion conducting nanocrystalline alkaline earth fluorides simply prepared by mixing or manual shaking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639 (6), S. 960-966.
- Scholz, G., Emmerling, F.; Dreger, M.; Kemnitz, E. (2013b), Mechanochemical Synthesis and Characterization of Hydrated and Dehydrated Crystalline Strontium Terephthalates, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639, S. 689-693.
- Scholz, G., Abdulkader, A.; Kemnitz, E. (2014), Mechanochemical Synthesis and Characterization of Alkaline Earth Metal Terephthalates: M(C₈H₄O₄)_n H₂O (M: Ca, Sr, Ba), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 640, S. 317-324.
- Scholz, G.; Breitfeld, S.; Krahl, T.; Düvel, A.; Heitjans, P.; Kemnitz, E. (2015), Mechanochemical synthesis of MgF₂-MF₂ composite systems (M: Ca, Sr, Ba), *Solid State Sciences* 50, S. 32-41.
- Slobodyuk, A.B.; Usoltseva, T.I., Polyantsev, M.M.; Kavun, V.Y. (2019), Ionic mobility in Li_xK_{1-x}Sn₂F₅ (x=0-0.15) solid solutions obtained by mechanochemical synthesis, *Ionics* 25, S. 1481-1486.
- Sobolev, B.P.; Sviridov, I.A.; Fadeeva, V.I.; Sul'yanov, S.N.; Sorokin, N.I.; Zhmurova, Z.I., Khodos, I.I.; Avilov, A.S.; Zaporozhets, M.A. (2008), Mechanochemical synthesis of nonstoichiometric nanocrystals La_{1-y}Ca_yF_{3-y} with a Tysonite structure and nanoceramic materials from CaF₂ and LaF₃ crystals, *Crystallogr. Reports* 53, S. 868-880.
- Subirana-Manzanares, M. A.; Sanchez-Sala, M.; Pons, J.; Domingo, C.; Ayllón, J. (2016), Lead(II) fluoride particles synthesized by a straightforward mechanochemical route, *Mater. Lett.* 163, S. 76-80.
- Uno, M.; Onitsuka, M.; Ito, Y.; Yoshikado, S. (2005), Synthesis and evaluation of Pb_{1-x}Sn_xF₂ by mechanical milling, *Solid State Ionics* 176, S. 2493-2498.
- Zhang, J.; Riesen, N.; Kasim, L. T.; Badek, K.; Riesen, H. (2018), Mechanochemical preparation of nanocrystalline metal halide phosphors, *J. Mater. Sci.* 53, S. 13643-13659.