

## 2 Untersuchungen bei Raumtemperatur

Die oktaedrische Sauerstoffkoordination des  $\text{Cu}^{2+}$  ist in vielen Verbindungen anzutreffen (LAMBERT, 1988). Die Art und Weise, wie die oktaedrische Koordination des  $\text{Cu}^{2+}$  durch den Jahn-Teller-Effekt verzerrt wird, war Gegenstand vieler systematischer Arbeiten. Nach FRIEBEL und REINEN (1974) sowie REINEN (1983, 1989) wird nahezu in allen Fällen eine Streckung des Oktaeders gefunden.

Dagegen sind auf Grund der Größe des zweiwertigen Kupfers Verbindungen mit  $\text{CuO}_4$ -Tetraedern sehr selten (dies gilt insbesondere für solche Verbindungen, in denen die Tetraederplätze *vollständig* von  $\text{Cu}^{2+}$  besetzt sind). Dementsprechend liegen auch nur wenige Arbeiten über diese spezielle Koordination vor (REINEN und GREFER (1973), REINEN et al. (1985), REINEN et al. (1987), REINEN (1989)). Ziel der Raumtemperaturuntersuchungen war daher, das Vorkommen sowie die strukturellen Eigenschaften von  $\text{CuO}_4$ -Tetraedern systematisch zu erfassen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse

- einer Literaturrecherche hinsichtlich des Vorkommens von  $\text{Cu}^{2+}$ -Tetraedern
- von Synthesversuchen hinsichtlich der Substituierbarkeit von  $\text{Cu}^{2+}$  auf Tetraederplätzen in oxidischen Verbindungen
- eigener Strukturanalysen von Verbindungen mit  $\text{CuO}_4$ -Tetraedern

vorge stellt. Basierend auf diesen Ergebnissen und auf den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten wird die Art und das Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung von  $\text{CuO}_4$ -Tetraedern diskutiert.

### 2.1 Der Jahn-Teller-Effekt für das zweiwertige Kupfer

Der Jahn-Teller-Effekt besagt, dass, wenn ein Ion in seinem Grundzustand energetisch entartet ist, die Koordinationssymmetrie dieses Ions erniedrigt wird, um die Entartung aufzuheben (RAO und RAO, 1978). Nach DUNITZ und ORGEL (1957, 1960) kann die Auswirkung des Jahn-Teller-Effekts auf ein Übergangsmetall-Polyeder mit Hilfe der Kristallfeldtheorie veranschaulicht werden:

In einem kugelsymmetrischen Feld haben alle d-Orbitale eines Übergangsmetallions die gleiche Energie, sie sind energetisch entartet (Bild 2.1). Bringt man dieses Ion in ein oktaedrisches oder tetraedrisches Feld, so spalten die d-Orbitale entsprechend ihrer geometrischen Ausrichtung in je zwei Energieniveaus auf. Im Oktaederfeld zeigen die Orbitale  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  (e-Orbitale) in Richtung der Liganden, sie werden daher energetisch angehoben. Die Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  ( $t_2$ -Orbitale) zeigen zwischen die Liganden und werden energetisch abgesenkt. Im Tetraederfeld ist die Aufspaltung auf Grund der geänderten Ligandenanordnung genau umgekehrt, weiterhin ist der Energieunterschied der beiden Niveaus geringer.

Die e- und  $t_2$ -Orbitale werden entsprechend der Hund'schen Regel mit Elektronen besetzt. Je nach Anzahl der d-Elektronen und Art des Koordinationspolyeders kommt es dabei zu einer weiteren energetischen Entartung, welche die Aufspaltung der e- und  $t_2$ -Orbitale zur Folge hat.

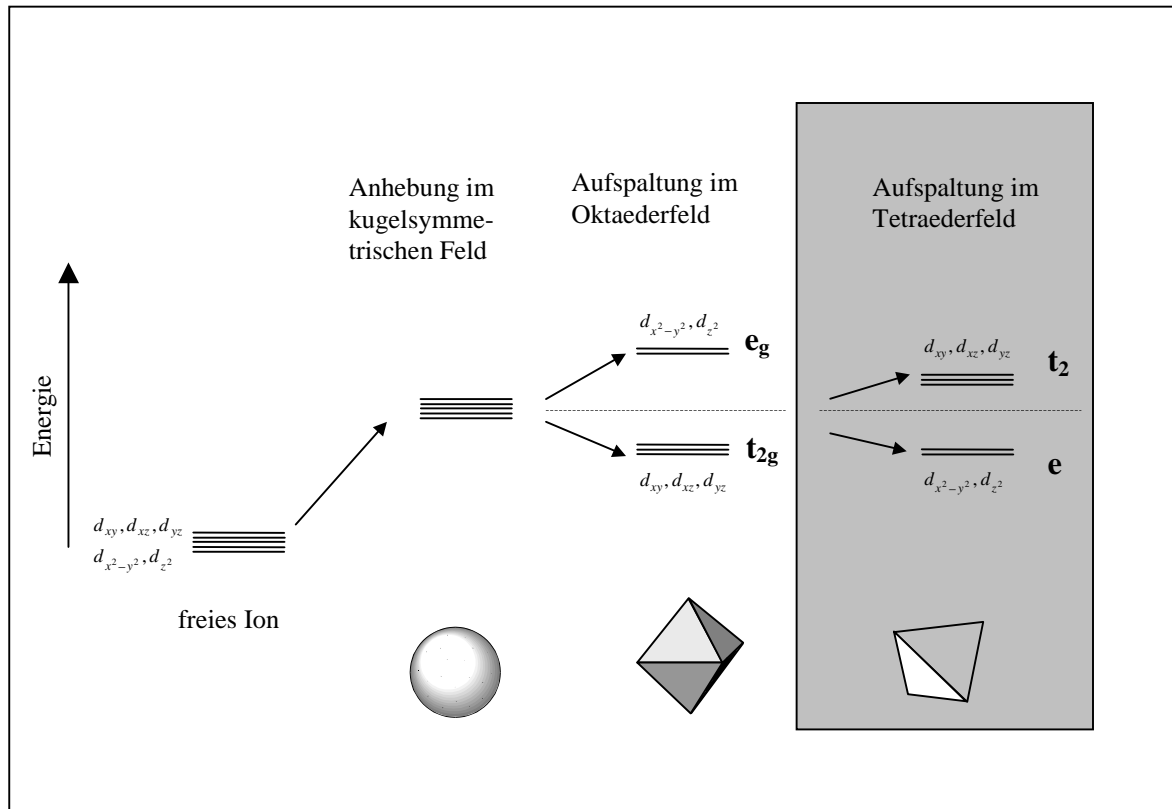
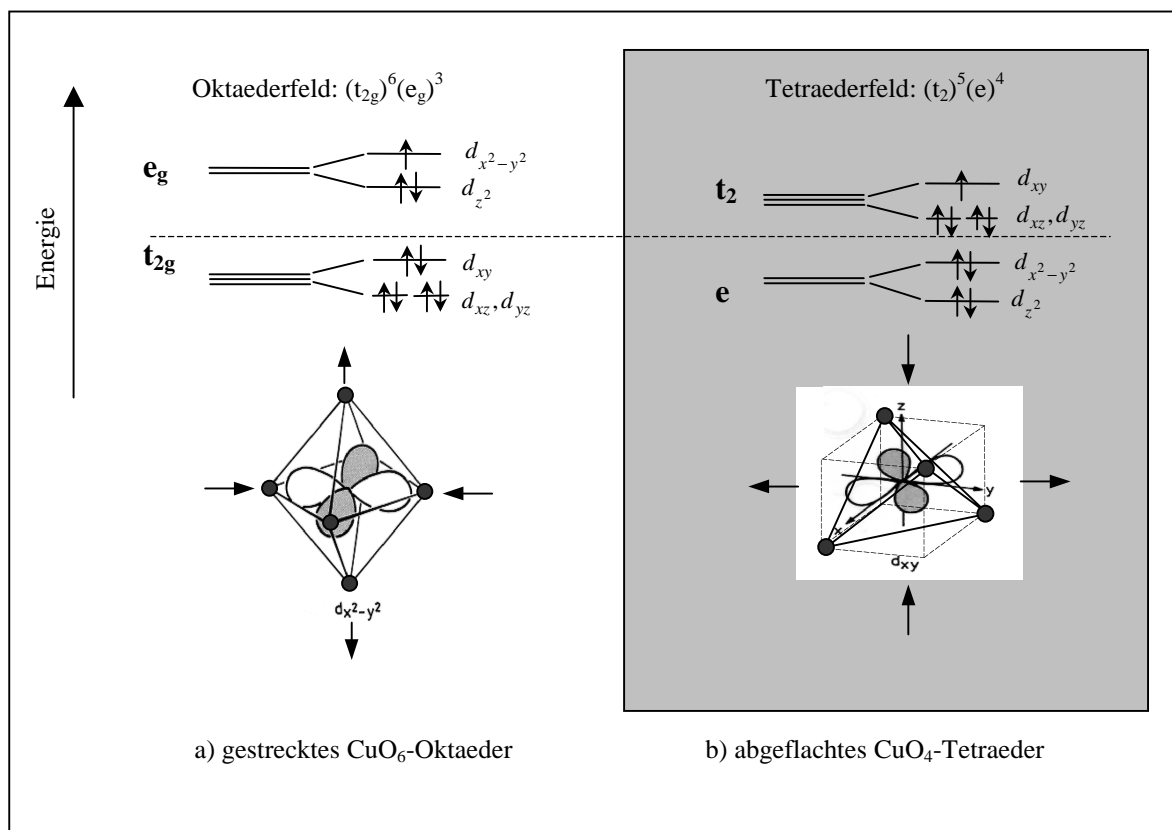


Bild 2.1 Energieaufspaltung der d-Orbitale in Abhängigkeit von der Feldsymmetrie

Bild 2.2 Aufhebung der energetischen Entartung durch den Jahn-Teller-Effekt a) im oktaedrischen und b) im tetraedrischen Feld für ein  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion

Die Situation ist für das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion (Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^9$ ) in Bild 2.2 dargestellt: im Falle des Oktaederfeldes (Bild 2.2a) lautet die Verteilung der neun d-Elektronen  $(t_{2g})^6(e_g)^3$ , im Tetraederfeld (Bild 2.2b) lautet sie  $(e)^4(t_2)^5$ . In beiden Fällen ist der Grundzustand des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions energetisch entartet, die Besetzung der d-Orbitale mit den neun Elektronen ist nicht eindeutig. Der Jahn-Teller-Effekt bedingt daher eine Symmetrierniedrigung, die diese Entartung aufhebt. Dies kann für das Oktaeder eine Streckung (wie in Bild 2.2a) *oder* eine Stauchung zur Folge haben. In beiden Fällen wird die Entartung aufgehoben, da die  $e_g$ -Orbitale aufspalten und die Besetzung mit drei Elektronen dann immer eindeutig ist. Im Falle des Tetraeders ermöglicht aber *nur* die Stauchung die Aufhebung der energetischen Entartung eines  $d^9$ -Elektronensystems. Nur bei einer Stauchung spalten die (energetisch bereits angehobenen)  $t_2$ -Orbitale in ein energetisch höheres  $d_{xy}$ -Orbital und zwei niedrigere  $d_{xz}, d_{yz}$ -Orbitale auf, wodurch die Besetzung der d-Orbitale des  $\text{Cu}^{2+}$  mit den neun Elektronen eindeutig wird. Im umgekehrten Fall (zwei energetisch angehobene Orbitale und ein energetisch abgesenktes Orbital) ist der Grundzustand weiterhin entartet, da dann zwar zwei Elektronen eindeutig das  $d_{xy}$ -Orbital, aber drei Elektronen *nicht* eindeutig die Orbitale  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  besetzen.

Je nachdem, wie hoch der Verzerrungsgrad der einzelnen Polyeder sowie deren Anzahl in der Struktur ist, kann sich die lokale Polyederverzerrung auch makroskopisch dem Gesamtgitter mitteilen (*kooperativer Jahn-Teller-Effekt*). DUNITZ und ORGEL konnten mit ihrer Theorie die Art und die Stärke von bekannten makroskopischen Strukturverzerrungen als Funktion der Elektronenkonfiguration des Zentralions und seiner Koordination begründen (Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1 Elektronenkonfiguration und Art der Jahn-Teller-Verzerrung als Funktion der Anzahl der d-Elektronen und des Koordinationspolyeders (nach DUNITZ und ORGEL, 1957, ergänzt)

| Anzahl d-Elektronen | Oktaeder            |            |                                       | Tetraeder      |            |  |
|---------------------|---------------------|------------|---------------------------------------|----------------|------------|--|
|                     | Konfiguration       | Verzerrung | Beispiel                              | Konfiguration  | Verzerrung | Beispiel   |
| 1                   | $(t_{2g})$          | a          |                                       | $(e)$          | a          |  |
| 2                   | $(t_{2g})^2$        | a          |                                       | $(e)^2$        | -          |  |
| 3                   | $(t_{2g})^3$        | -          | $\text{MgCr}^{3+}_2\text{O}_4$        | $(e)^2(t_2)$   | b          |  |
| 4                   | $(t_{2g})^3(e_g)$   | b          | $\text{MgMn}^{3+}_2\text{O}_4$        | $(e)^2(t_2)^2$ | c          |  |
| 5                   | $(t_{2g})^3(e_g)^2$ | -          | $\text{MgFe}^{3+}_2\text{O}_4$        | $(e)^2(t_2)^3$ | -          | $\text{Sr}_2\text{Mn}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$ |
| 6                   | $(t_{2g})^4(e_g)^2$ | a          |                                       | $(e)^3(t_2)^3$ | a          |  |
| 7                   | $(t_{2g})^5(e_g)^2$ | a          |                                       | $(e)^4(t_2)^3$ | -          | $\text{Co}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$            |
| 8                   | $(t_{2g})^6(e_g)^2$ | -          | $\text{K}_2\text{Ni}^{2+}\text{F}_4$  | $(e)^4(t_2)^4$ | b          | $\text{Ni}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$            |
| 9                   | $(t_{2g})^6(e_g)^3$ | b          | $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | $(e)^4(t_2)^5$ | c          | $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$            |

- : keine Verzerrung

a : schwache Verzerrung, b : Streckung des Polyeders, c : Stauchung des Polyeders

## 2.2 Verbindungen mit tetraedrisch koordiniertem Cu<sup>2+</sup>

Man kann nach den Überlegungen von DUNITZ und ORGEL für ein tetraedrisch koordiniertes Cu<sup>2+</sup>-Ion eine Abflachung des ihn umgebenden Tetraeders erwarten (vorausgesetzt, die Topologie der Kristallstruktur hat auf die Tetraederposition nur einen vernachlässigbaren Einfluss). Obwohl die tetraedrische Koordination vor allem auf Grund des Ionenradius des Cu<sup>2+</sup> nicht begünstigt ist, konnten bis heute einige Verbindungen synthetisiert werden, in denen Cu<sup>2+</sup> vollständig auf Tetraederplätzen verteilt ist (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-2 Bisher bekannte Verbindungen mit CuX<sub>4</sub>-Tetraedern

| Verbindungen  | Struktur-typ | Li-gand (X)                        | Struktur-bestimmung      | Art der Verzerrung   | Literatur                     |
|---|--------------|------------------------------------|--------------------------|--|-------------------------------|
| CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>CuRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | Spinell      | O <sup>2-</sup>                    | ja<br>ja                 | stark abgeflacht   | [1], [2]<br>[3], [2]          |
| Sr <sub>2</sub> CuSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>Sr <sub>2</sub> CuGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>Ba <sub>2</sub> CuGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>Ba <sub>2</sub> CuSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ** | Åkermanit    | O <sup>2-</sup>                    | nein<br>nein<br>ja<br>ja | abgeflacht *<br>abgeflacht *<br>stark abgeflacht<br>leicht gestreckt | [4]<br>[5]<br>[6], [7]<br>[8] |
| Cs <sub>2</sub> CuSi <sub>5</sub> O <sub>12</sub><br>Cs <sub>2</sub> CuGe <sub>5</sub> O <sub>12</sub><br>Rb <sub>2</sub> CuSi <sub>5</sub> O <sub>12</sub>   | Pollucit     | O <sup>2-</sup>                    | ja<br>nein<br>nein       | leicht gestreckt<br>nicht bekannt<br>nicht bekannt                   | [9]<br>[10]<br>[10]           |
| CsCu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub><br>CsCu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>  | ibid.        | Cl <sup>-</sup><br>Br <sup>-</sup> | ja<br>ja                 | stark abgeflacht   | [11]<br>[12]                  |
| Cat [Cu(NCS) <sub>4</sub> ]<br>mit Cat = p-Xyly-len-bis<br>(triphenyl-phosphonium) <sup>2+</sup>  | ibid.        | N <sup>x-</sup>                    | ja                       | stark abgeflacht   | [13]                          |

Literatur: [1] Prince (1957), [2] Dollase, O'Neill (1997), [3] Dulac (1969), [4] Ito (1969), [5] Klockow (1988), [6] Oliveira (1989), [7] Dinnebier (1993), [8] Malinovskii (1984), [9] Heinrich, Baerlocher (1991), [10] Torres-Martinez, West (1989), [11] Helmholtz, Kruh (1952), [12] Morosin, Lingafelter (1967), [13] Reinen et al. (1987).

\* Das Verhältnis der Gitterparameter lässt bereits ohne eine Strukturbestimmung auf eine Abflachung der individuellen CuO<sub>4</sub>-Tetraeder schließen.

\*\* Die Verbindung Ba<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist nicht streng isotyp mit dem Mineral Åkermanit. Sie kristallisiert monoklin (Raumgruppe A2/a, vgl. auch Tabelle 2-4, S. 40).

Neben den Verbindungen, in denen Cu<sup>2+</sup> vollständig tetraedrisch koordiniert ist, existieren auch solche, in denen Cu<sup>2+</sup>-Ionen teilweise bzw. nur zu einem geringen Prozentsatz Tetraederplätze besetzen. Dazu gehören:

- (K/Na)<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub> (Milarit-Typ): 62 % der Tetraederplätze sind mit Cu<sup>2+</sup> besetzt (NGUYEN, 1980).

- KCuPO<sub>4</sub> (RbAlSiO<sub>4</sub>-Typ): Cu<sup>2+</sup> ist zur Hälfte quadratisch-planar und zur Hälfte in sehr stark abgeflachten Tetraedern koordiniert (SHOEMAKER et al., 1980). Die Abflachung ist dabei so stark, dass man bereits von einer verzerrt-quadratisch-planaren Koordination sprechen kann.
- sowie die Verbindungen Ca<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Åkermanit-Typ), Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Willemit), ZnO (Sphalerit-Typ) und Ca<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Granat-Typ), in denen zu einem allerdings sehr geringen Prozentsatz Cu<sup>2+</sup> gegen Zn<sup>2+</sup> auf den Tetraederplätzen ausgetauscht werden kann (REINEN, 1973).

Für *alle* genannten Verbindungen wurde röntgenographisch oder spektroskopisch eine Abflachung der CuO<sub>4</sub>-Tetraeder nachgewiesen.

## 2.3 Syntheseveruche von neuen Verbindungen mit CuO<sub>4</sub>-Tetraedern

Zwar ist die Zahl der bislang bekannten Verbindungen mit CuO<sub>4</sub>-Tetraedern klein, jedoch existiert eine große Anzahl von Verbindungen, in denen zweiwertige Kationen mit einem dem Cu<sup>2+</sup> ähnlichen Ionenradius (62 pm nach SHANNON and PREWITT, 1969) tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert sind: dies gilt insbesondere für die Kationen Zn<sup>2+</sup> (60 pm), Co<sup>2+</sup> (65 pm), Mn<sup>2+</sup> (67 pm) und Fe<sup>2+</sup> (63 pm), Cd<sup>2+</sup> (84 pm), und mit Einschränkungen auch noch für Mg<sup>2+</sup> (49 pm). Um die Auswirkungen des Jahn-Teller-Effekts auf das von Sauerstoff tetraedrisch koordinierte Cu<sup>2+</sup> möglichst vollständig beschreiben zu können, wurde daher in dieser Arbeit überprüft, ob weitere, bislang unbekannte Verbindungen mit CuO<sub>4</sub>-Tetraedern synthetisiert werden können.

Ausgangspunkt für die Syntheseveruche waren alle oxidischen Verbindungen bzw. Strukturfamilien, in denen eines der oben erwähnten Kationen tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert ist. Es wurde dann versucht, das entsprechende Cu<sup>2+</sup>-Analogon über die Festkörpersynthese aus den Ausgangsstoffen herzustellen (zur Synthese s. Kap. 1). Die Ergebnisse der Syntheseveruche sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst. Dort sind für jede in Frage kommende Verbindung der Strukturtyp (bzw. der Aristotyp), die allgemeine stöchiometrische Formel, alle bislang bekannten Substitutionsmöglichkeiten zweiwertiger Kationen auf einem Tetraederplatz (T), die Literaturstelle, die Formel der hypothetischen Cu<sup>2+</sup>-Verbindung sowie das Ergebnis des Syntheseveruchs aufgelistet.

Wie Tabelle 2-3 zu entnehmen ist, war es in keinem Falle möglich, mittels Festkörpersynthese an Luft eine neue Verbindung mit Cu<sup>2+</sup> in tetraedrischer Koordination herzustellen, die mit der Ausgangsverbindung isotyp ist. Dies ist um so bemerkenswerter, als dass in einigen Strukturfamilien sehr viele andere zweiwertige Metalle tetraedrisch koordiniert sein können (z.B. in der Cristobalit- und Tridymit-Familie). Da sich die Größen dieser Kationen vom Cu<sup>2+</sup> zum Teil nur sehr wenig unterscheiden, kann allein der Ionenradius von Cu<sup>2+</sup> die Nichtexistenz der Cu-Analoga nicht erklären. Die Ursache muss eher in den elektronischen Eigenschaften des Cu<sup>2+</sup>-Ions zu suchen sein. Die offensichtliche Eigenschaft des zweiwertigen Kupfers, seine tetraedrische Umgebung auf Grund des Jahn-Teller-Effekts stark zu verzerren, ist offensichtlich nur mit sehr wenigen Kristallstrukturen vereinbar.

Tabelle 2-3 Versuch der Synthese neuer Verbindungen mit CuO<sub>4</sub>-Tetraedern

| Strukturtyp<br>bzw. Ari-<br>stotyp | Formel  | bekannte Substitutions-<br>möglichkeiten |                           | Lit.                  | hypothetische Cu-<br>Verbindung                                   | Syntheseprodukte   |
|------------------------------------|---|--|---------------------------|-----------------------|---|--|
|                                    |   | M <sup>I</sup> M <sup>2</sup>            | T <sup>2+</sup>           |                       |   |  |
| Cristobalit                        | M <sup>I</sup> <sub>2</sub> TM <sup>II</sup> O <sub>4</sub>                 | LiSi                                     | Mg, Zn, Co, Cd,<br>Mn, Fe | [1], [2],<br>[3], [4] | Li <sub>2</sub> CuSiO <sub>4</sub>                                | CuO, Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>  |
|                                    |   | LiGe                                     | Mg, Zn, Co, Cd,<br>Mn, Fe |                       | Li <sub>2</sub> CuGeO <sub>4</sub>                                | CuO, Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>  |
|                                    |   | NaSi                                     | Mg, Zn, Ca                |                       | Na <sub>2</sub> CuSiO <sub>4</sub>                                | CuO, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                   |
|                                    |   | NaGe                                     | Mg, Zn                    |                       | Na <sub>2</sub> CuGeO <sub>4</sub>                                | CuO, Na <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>  |
|                                    | M <sup>I</sup> <sub>2</sub> TM <sup>II</sup> O <sub>4</sub>                 | KSi                                      | Mg, Zn, Co, Cd            | [5], [6]              | K <sub>2</sub> CuSiO <sub>4</sub>                                 | CuO, Glas  |
|                                    |   | KGe                                      | Mg, Zn, Cd                | [6], [7]              | K <sub>2</sub> CuGeO <sub>4</sub>                                 | CuO, K <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>9</sub>   |
|                                    |   | RbSi                                     | -                         | -                     | Rb <sub>2</sub> CuSiO <sub>4</sub>                                | CuO, Glas  |
|                                    |   | RbGe                                     | Zn                        | [7]                   | Rb <sub>2</sub> CuGeO <sub>4</sub>                                | CuO, Glas  |
|                                    |   | CsSi                                     | -                         | -                     | Cs <sub>2</sub> CuSiO <sub>4</sub>                                | CuO, unbekannte Phase, Glas  |
|                                    |   | CsGe                                     | -                         | -                     | Cs <sub>2</sub> CuGeO <sub>4</sub>                                |  |
|                                    |   | KTi                                      | Zn                        | [8]                   | K <sub>2</sub> CuTiO <sub>4</sub>                                 | CuO, K <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   |
|                                    |   | RbTi                                     | -                         | -                     | Rb <sub>2</sub> CuTiO <sub>4</sub>                                | neue nicht-isotype Phase,<br>Struktur konnte im Rahmen<br>der Arbeit nicht mehr geklärt<br>werden        |
|                                    |   | CsTi                                     | -                         | -                     | Cs <sub>2</sub> CuTiO <sub>4</sub>                                |  |
|                                    | M <sup>I</sup> <sub>4</sub> MgTM <sup>II</sup> <sub>3</sub> O <sub>10</sub> | NaSi                                     | Mg                        | [9]                   | Na <sub>4</sub> MgCu <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> | Na <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , CuO |
| Tridymit                           | M <sup>I</sup> TM <sup>II</sup> O <sub>4</sub>                              | BaSi                                     | Mg, Zn, Co                | [10], [11]            | BaCuSiO <sub>4</sub>  | CuO, BaSiO <sub>3</sub>  |
|                                    |   | BaGe                                     | Zn                        | [11]                  | BaCuGeO <sub>4</sub>  | CuO, GeO <sub>2</sub> , Ba <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>   |
|                                    |   | CaSi                                     | -                         | -                     | CaCuSiO <sub>4</sub>  | CuO, CaSiO <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   |

Fortsetzung von Tabelle 2-3

|             |  |      |            |            |  |   |
|-------------|--|------|------------|------------|--|---|
|             |  | CaGe | -          | -          | CaCuGeO <sub>4</sub>   | CuO, CaGeO <sub>3</sub>   |
|             |  | SrSi | -          | -          | SrCuSiO <sub>4</sub>   | CuO, Sr <sub>2</sub> CuSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   |
|             |  | SrGe | -          | -          | SrCuGeO <sub>4</sub>   | CuO, Sr <sub>2</sub> CuGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   |
|             |  | KP   | Zn         | [12]       | KCuPO <sub>4</sub>   | anderer Strukturtyp [13], [14]  |
|             |  | RbP  | Co         | [15]       | RbCuPO <sub>4</sub>  | CuO, RbPO <sub>3</sub>  |
|             |  | CsP  | Mg         | [15]       | CsCuPO <sub>4</sub>  | CuO, Cs <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  |
|             | M <sup>I</sup> <sub>2</sub> TM <sup>II</sup> <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                 | KSi  | Zn, Mg     | [16], [17] | K <sub>2</sub> CuSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                  | CuO, Glas   |
| Paracelsian | M <sup>I</sup> <sub>2</sub> TM <sup>II</sup> <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                 | NaSi | Zn         | [18]       | Na <sub>2</sub> CuSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                 | anderere, noch unbekannte Phase [19]  |
| Larsenit    | PbTM <sup>I</sup> O <sub>4</sub>   | Si   | Zn         | [20]       | PbCuSiO <sub>4</sub>   | CuO, Pb <sub>8</sub> Cu(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> , PbSiO <sub>3</sub>                    |
|             |  | Ge   |            |            | PbCuGeO <sub>4</sub>   | CuO, CuPb <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub> O <sub>14</sub> ,<br>CuPb <sub>8</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>21</sub> |
| Milarit     | M <sup>I</sup> <sub>2</sub> M <sup>II</sup> <sub>2</sub> T <sub>3</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>30</sub> | NaMg | Mg         | [21]       | Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>30</sub> | Na <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>30</sub> , CuO                        |
|             | M <sup>I</sup> <sub>2</sub> M <sup>II</sup> <sub>2</sub> T <sub>3</sub> Ge <sub>12</sub> O <sub>30</sub> | NaMg |            |            | Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Ge <sub>12</sub> O <sub>30</sub> | CuGeO <sub>3</sub> , MgGeO <sub>3</sub> ,<br>Na <sub>4</sub> Ge <sub>9</sub> O <sub>20</sub>                  |
| Åkermanit   | M <sup>I</sup> <sub>2</sub> TM <sup>II</sup> <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                 | NaP  | Zn, Co     | [22]       | Na <sub>2</sub> CuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                  | anderer Strukturtyp [23]  |
|             |  | NaAs |            |            | Na <sub>2</sub> CuAs <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                 | CuAs <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuAs <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CuO,<br>Glass                           |
|             |  | KP   | Zn, Co     | [22]       | K <sub>2</sub> CuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                   | anderer Strukturtyp [24]  |
|             |  | KAs  | Zn, Mg, Co | [22]       | K <sub>2</sub> CuAs <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                  | Isotypie mit K <sub>2</sub> MgV <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>konnte nicht nachgewiesen<br>werden*           |
|             |  | KV   | Mg, Zn     | [22], [25] | K <sub>2</sub> CuV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                   | KVO <sub>3</sub> , CuO, Cu <sub>5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>10</sub>  |

\* Das Pulverdiagramm deutet aber auf eine starke Strukturverwandtschaft hin

## Literatur zur Tabelle 2-3:

[1] O'Keefe, Hyde (1978), [2] Baur, Ohta, Shannon (1981), [3] Joubert-Bettan, Lachenal, Bertaut, Parthé (1969), [4] Barth, Posnjak (1932), [5] Dollase (1996), [6] Torrez-Martinez, West (1988), [7] Grins, Louer (1990), [8] Colbeau-Justin, Elfakir, Quarton (1994), [9] Shannon (1979), [10] Liu, Barbier (1993), [11] Do Dinh, Durif (1964), [12] Andratschenke, Range, Haase, Klement (1992), [13] Shoemaker (1980), [14] Effenberger (1984), [15] Masse, Durif (1988), [16] Dollase, Ross (1993), [17] Hughes (1966), [18] Hesse, Liebau, Böhm, Ribbe, Phillips (1977), [19] Perati, Guth, Jordan, Kalt, Wey (1978), [20] Prewitt, Kirchner, Preisinger (1967), [21] Nguyen, Choisnet, Raveau (1980), [22] Gabelica-Robert (1981), [23] Etheredge, Hwu (1995), [24] ElMaadi, Boukhari, Holt (1995), [25] Murashova, Velikodnyi, Trunov (1988)

## 2.4 Strukturanalyse von Verbindungen mit $\text{CuO}_4$ -Tetraedern

Man kann aus oben genannten Gründen für  $\text{Cu}^{2+}$  in tetraedrischer Sauerstoffkoordination ein abgeflachtes Tetraeder erwarten, solange strukturbedingte Verzerrungen eine untergeordnete Rolle spielen. Welche Art von Verzerrung tatsächlich auftritt, und wie stark die Verzerrung in den jeweiligen Verbindungen ist, soll an den Mitgliedern der Spinell- und der Åkermanitfamilie, die solche  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder aufweisen (Tabelle 2-4), quantitativ diskutiert werden. Grundlage für die Diskussion sind neben den bereits von anderen Autoren durchgeführten Arbeiten eigene Rietveld-Strukturverfeinerungen. Insbesondere von den Verbindungen  $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$  sowie  $\text{Sr}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  lagen zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch keine Strukturdaten vor. Die Ergebnisse der Rietveldanalysen werden auf den nachfolgenden Seiten vorgestellt und diskutiert.

Tabelle 2-4 Verbindungen mit  $\text{CuO}_4$ -Tetraedern für die Rietveldanalyse

| Strukturfamilie | Verbindungen                         | Raumgruppe     | Eigensymmetrie des $\text{Cu}^{2+}$ | Strukturbestimmung                       |
|-----------------|--------------------------------------|----------------|-------------------------------------|--|
| Åkermanite      | $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ | $P\bar{4}2_1m$ | $\bar{4}$                           | -  |
|                 | $\text{Sr}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ |                |                                     | -  |
|                 | $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ |                |                                     | DINNEBIER (1993)                         |
| Spinelle        | $\text{CuCr}_2\text{O}_4$            | $I4_1/amd$     | $\bar{4}m2$                         | PRINCE (1957)<br>DOLLASE, O'NEILL (1997) |
|                 | $\text{CuRh}_2\text{O}_4$            |                |                                     | DULAC (1969),<br>DOLLASE, O'NEILL (1997) |



## 2.4.1 Mitglieder der Åkermanitfamilie: Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

### 2.4.1.1 Die Åkermanitstruktur

Die Verbindungen der Åkermanitfamilie haben die allgemeine Formel A<sub>2</sub>BC<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und kristallisieren in der Raumgruppe  $P\bar{4}_2m$  (Tabelle 2-5). Die Formel des Minerals Åkermanit lautet Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Åkermanit bildet mit dem isotypen Mineral Gehlenit, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, die Mineralgruppe der Melilithe. WARREN (1930) konnte erstmals die Struktur eines natürlichen Meliliths bestimmen. KIMATA und II (1981) bestimmten die Struktur des synthetischen Åkermanits Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Tabelle 2-5 Die Raumgruppe  $P\bar{4}_2m$  (Nr. 113)

| Position | Wykoff-Lage | Eigen-symmetrie | x                       | y             | z             |
|----------|-------------|-----------------|-------------------------|---------------|---------------|
| A        | 4e          | ..m             | $\bar{x} + \frac{1}{2}$ | x             | $\bar{z}$     |
| B        | 2b          | $\bar{4}..$     | 0                       | 0             | $\frac{1}{2}$ |
| C        | 4e          | ..m             | $\bar{x} + \frac{1}{2}$ | x             | $\bar{z}$     |
| O(1)     | 2c          | 2.mm            | 0                       | $\frac{1}{2}$ | z             |
| O(2)     | 4e          | ..m             | $\bar{x} + \frac{1}{2}$ | x             | $\bar{z}$     |
| O(3)     | 8f          | 1               | x                       | y             | z             |

Die A-Position im Åkermanit (Bild 2.3) ist von großen zweiwertigen Kationen besetzt (Ca, Sr, Ba). Die umgebenen Sauerstoffe bilden ein verzerrtes tetragonales Antiprisma, die Koordinationszahl ist 8. Die B-Position ist von mittelgroßen zweiwertigen Kationen besetzt (Mg, Zn, Fe,...), die von vier Sauerstoffen tetraedrisch umgeben sind. Die Position C wird von kleinen vierwertigen Kationen besetzt (Si, Ge), die ebenfalls tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert sind.

Aus Sicht der Silikatchemie wird der Åkermanit zu den Sorosilikaten gezählt, da jeweils zwei [SiO<sub>4</sub>]-Tetraeder über einen gemeinsamen Brückensauerstoff zu einer [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Gruppe verbunden sind. Die [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Gruppe bildet zusammen mit dem [MgO<sub>4</sub>]-Tetraeder Schichten [MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>], die mit den Ca<sup>2+</sup>-Schichten alternieren. Aus dieser Sicht kann der Åkermanit daher auch zu den Schichtstrukturen gezählt werden.

Die B-Position kann auch durch das zweiwertige Kupfer besetzt werden, das dann tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert wird. Hierbei ist aber die A-Position nicht beliebig: bislang konnten nur die Cu-Åkermanite Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ITO, 1969), Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (KLOCKOW, 1988) sowie Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (OLIVEIRA, 1989) dargestellt werden. Die Verbindung Ba<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (MALINOVSKII, 1984) ist mit dem Åkermanit strukturverwandt (s.u.). Die Verbindungen Ca<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Ca<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> konnten bislang, auch in eigenen Versuchen (Festkörperreaktion bei 1000°C an Luft), nicht dargestellt werden.

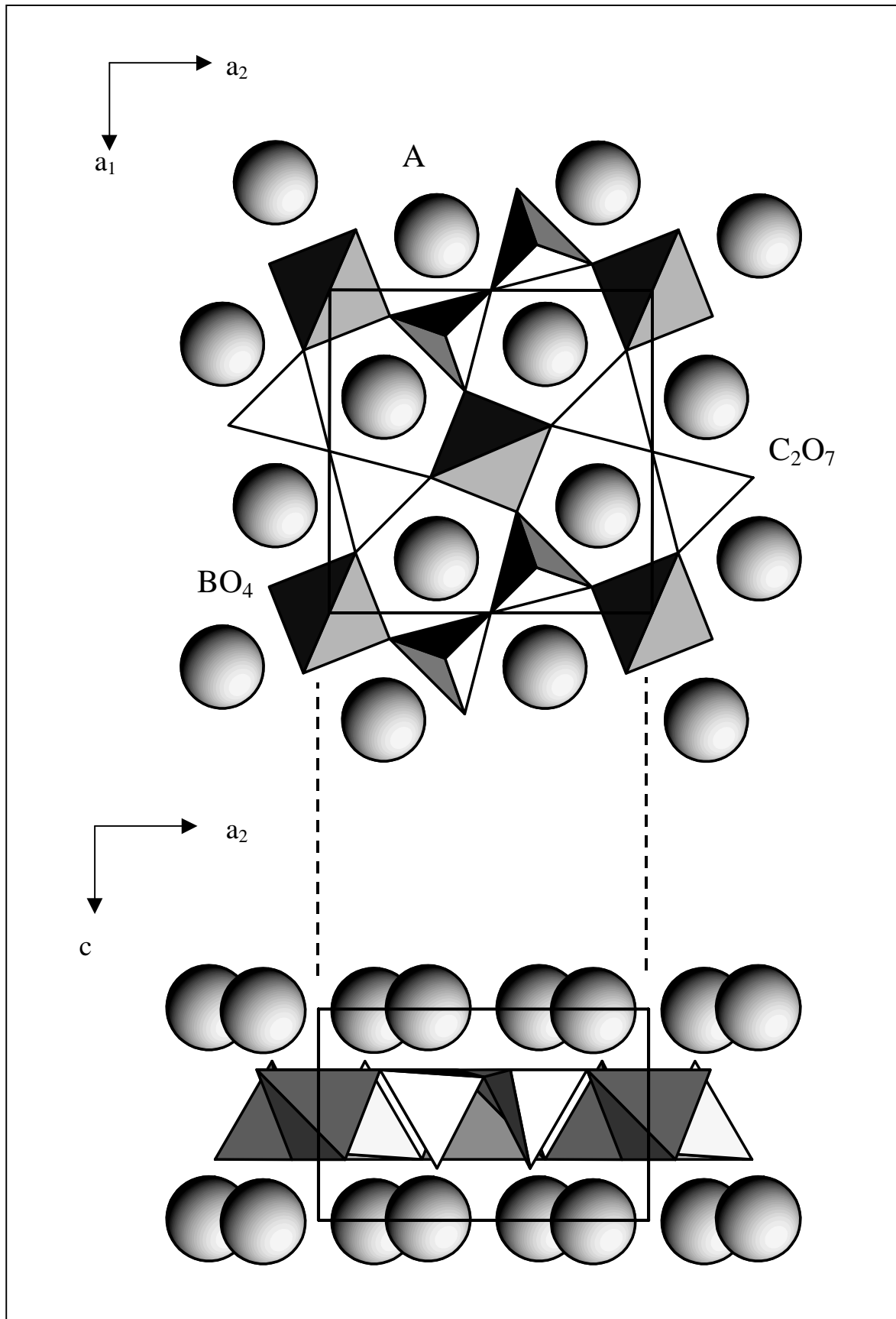


Bild 2.3 Die Struktur der Verbindungen der Åkermanitfamilie mit der Formel  $A_2BC_2O_7$

### 2.4.1.2 Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen

Die Rietveldverfeinerungen von Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Strukturdaten in Tabelle 2-6, Rietveldplots in Bild 2.5 und Bild 2.6) zeigen für beide Verbindungen deutlich in Richtung der tetragonalen c-Achse abgeflachte CuO<sub>4</sub>-Tetraeder (s.a. TOVAR et al., 1998). Während diese Abflachung in Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> etwas über 23 % beträgt, liegt sie in Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bei über 26 % (zur Bestimmung des Verzerrungsgrades s. Anhang). Die Abstände Cu-O liegen mit 1,94 Å in Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bzw. 1,91 Å in Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in einem Bereich, der für ein Cu<sup>2+</sup>-Ion erwartet werden kann (ICSD, 1999 sowie LAMBERT, 1988). Auch die Abstände Si/Ge-O bewegen sich in der zu erwartenden Größenordnung (Si-O: 1,58 bis 1,66 Å, Ge-O: 1,70 bis 1,77 Å). Auffallend ist, dass jeweils der Abstand Si/Ge-(O1) der größte ist. Hier macht sich die Funktion des O(1) als Brückensauerstoff in der T<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Gruppe bemerkbar: die T-O(1)-Bindung ist von der Abstoßung der beiden Tetraederionen überlagert, wodurch sich eine etwas höhere T-O-Bindungslänge ergibt (LIEBAU, 1985, S. 16-20).

Während die Temperaturfaktoren der Metall- und Sauerstoffionen in Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ein normales Schwingungsverhalten aufzeigen (für die Kationen zwischen 0,4 und 0,7 Å<sup>2</sup>, für die Sauerstoffe zwischen 0,9 und 1 Å<sup>2</sup>), fallen bei Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> speziell die thermischen Parameter der Sauerstoffe O(1) und O(3) auf. Sie nehmen sehr hohe Werte von 4,5 bzw. 6,8 Å<sup>2</sup> an. Die Ursache für diese reproduzierbar hohen Werte konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr aufgedeckt werden. Eine mögliche Erklärung wäre eine Inkommensurabilität in der Struktur, wie sie bereits bei mehreren auch Sr-haltigen Verbindungen des Åkermanit-Typs gefunden wurde (SEIFERT et al. (1987), IISHI et al. (1989), RÖTHLISBERGER et al. (1990), HAGIYA und OHMASA (1993), TAMURA et al. (1996)). Diese Inkommensurabilität könnten kleine Verschiebungen der Atome (im Falle des Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> der Sauerstoffe) von ihrer idealen Position über mehrere Elementarzellen hinweg bedeuten und dadurch hohe Temperaturfaktoren verursachen.

Berücksichtigt man neben den hier aufgeführten Strukturdaten von Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auch die von Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (DINNEBIER, 1993), so treten in allen drei mit dem Åkermanit isotypen Verbindungen deutlich in c-Richtung abgeflachte CuO<sub>4</sub>-Tetraeder auf. Dabei ergibt sich ein mittlerer Verzerrungsgrad von 24,6 % und ein durchschnittlicher Cu-O-Abstand von 1,93 Å (Bild 2.4).

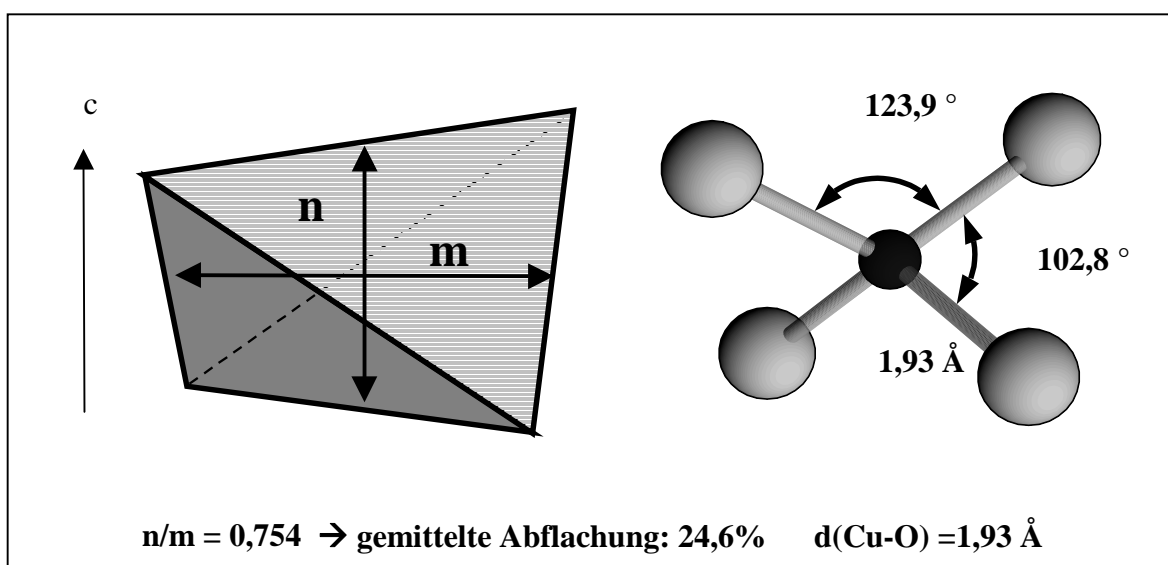


Bild 2.4 Aus den drei Åkermanit-isotypen Verbindungen Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gemitteltes CuO<sub>4</sub>-Tetraeder

Tabelle 2-6 Rietveldverfeinerungen der Äkermanitverbindungen

| Strukturdaten          |                   | Sr <sub>2</sub> CuSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Sr <sub>2</sub> CuGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Ba <sub>2</sub> CuGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [1] |
|------------------------|-------------------|--|--|--|
| Raumgruppe             |                   | $P\bar{4}2_1m$                                   |  |  |
| a [Å]<br>c [Å]         |                   | 8,0969 (1)<br>5,0785 (1)                         | 8,2198 (1)<br>5,2493 (1)                         | 8,4660 (1)<br>5,4450 (1)                             |
| Sr/Ba                  | x                 | 0,3340 (1)                                       | 0,3348 (1)                                       | 0,3340 (1)   |
|                        | y                 | 0,1660 (1)                                       | 0,1652 (1)                                       | 0,1660 (1)   |
|                        | z                 | -0,0052 (1)                                      | -0,0064 (4)                                      | -0,0080 (3)  |
| Cu                     | x, y, z           | 0, 0, ½  |  |  |
| Si/Ge                  | x                 | 0,1364 (3)                                       | 0,1394 (1)                                       | 0,1386 (2)   |
|                        | y                 | 0,3636 (2)                                       | 0,3606 (1)                                       | 0,3614 (2)   |
|                        | z                 | 0,5416 (6)                                       | 0,5227 (5)                                       | 0,5249 (6)   |
| O (1)                  | x, y              | 0, ½   |  |  |
|                        | z                 | 0,6521 (20)                                      | 0,6579 (32)                                      | 0,6459 (26)  |
| O (2)                  | x                 | 0,1366 (7)                                       | 0,1367 (9)                                       | 0,1373 (9)   |
|                        | y                 | 0,3634 (7)                                       | 0,3633 (9)                                       | 0,3627 (9)   |
|                        | z                 | 0,2200 (11)                                      | 0,1939 (16)                                      | 0,1957 (18)  |
| O (3)                  | x                 | 0,0813 (6)                                       | 0,0811 (11)                                      | 0,0847 (9)   |
|                        | y                 | 0,1961 (6)                                       | 0,1872 (13)                                      | 0,1845 (8)   |
|                        | z                 | 0,6756 (10)                                      | 0,6734 (21)                                      | 0,6694 (16)  |
| B (Sr)                 | [Å <sup>2</sup> ] | 0,67 (2)   | 1,49 (4)   | anisotrop<br>verfeinert                              |
| B (Cu)                 | [Å <sup>2</sup> ] | 0,58 (4)   | 1,36 (7)   |  |
| B (Si,Ge)              | [Å <sup>2</sup> ] | 0,41 (6)   | 1,05 (5)   |  |
| B (O(1))               | [Å <sup>2</sup> ] | 0,98 (24)  | 4,50 (54)  |  |
| B (O(2))               | [Å <sup>2</sup> ] | 0,93 (16)  | 1,42 (23)  |  |
| B (O(3))               | [Å <sup>2</sup> ] | 0,99 (12)  | 6,82 (32)  |  |
| <b>Cu-O</b>            | [Å] (4x)          | <b>1,94 (1)</b>                                  | <b>1,91 (1)</b>                                  | <b>1,95 (1)</b>                                      |
| Si/Ge-O(1)             | [Å]               | 1,66 (1)   | 1,77 (1)   | 1,79 (1)   |
| Si/Ge-O(2)             | [Å]               | 1,63 (1)   | 1,73 (1)   | 1,79 (1)   |
| Si/Ge-O(3)             | [Å] (2x)          | 1,58 (1)   | 1,70 (1)   | 1,75 (1)   |
| <b>O-Cu-O [°]</b>      | <b>(4x)</b>       | <b>102,3 (4)</b>                                 | <b>103,2 (8)</b>                                 | <b>102,9(3)</b>                                      |
|                        | <b>(2x)</b>       | <b>125,1 (4)</b>                                 | <b>123,0 (9)</b>                                 | <b>123,6(4)</b>                                      |
| <b>Abflachung</b>      |                   | <b>26,5 %</b>                                    | <b>23,2 %</b>                                    | <b>24,2 %</b>  |
| R <sub>wp</sub> [%]    |                   | 15,9   | 20,1   | 7,29   |
| GoF                    |                   | 1,49   | 1,43   | 6,05   |
| R <sub>Bragg</sub> [%] |                   | 4,47   | 5,94   | 4,35   |

[1] DINNEBIER, 1993

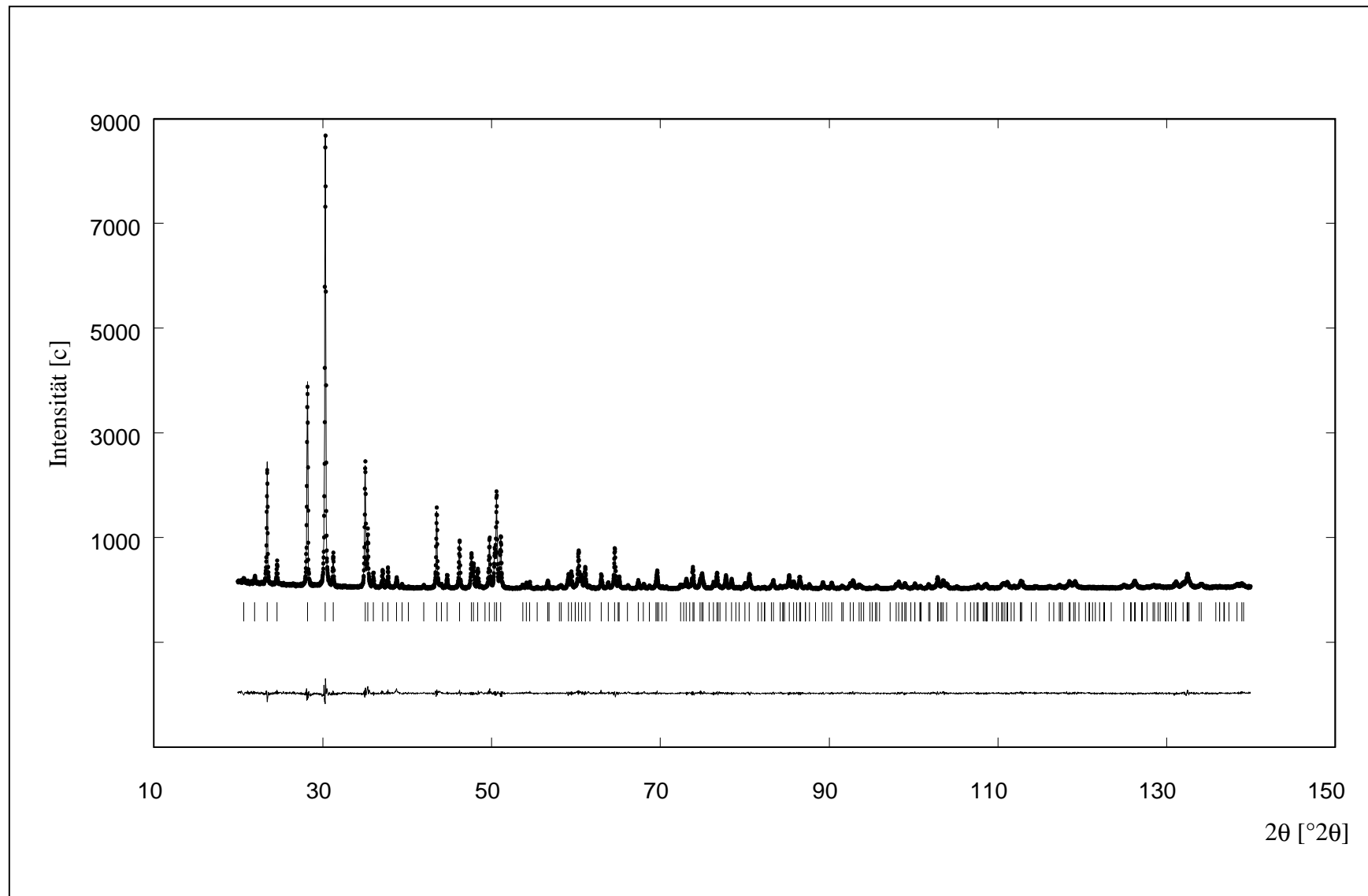


Bild 2.5 Rietveld-Plot der Verfeinerung von  $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$  (Cu- $\text{K}\alpha_1$ , Bragg-Brentano-Geometrie, Ortsempfindlicher Detektor, Si-Einkristallprobenträger)

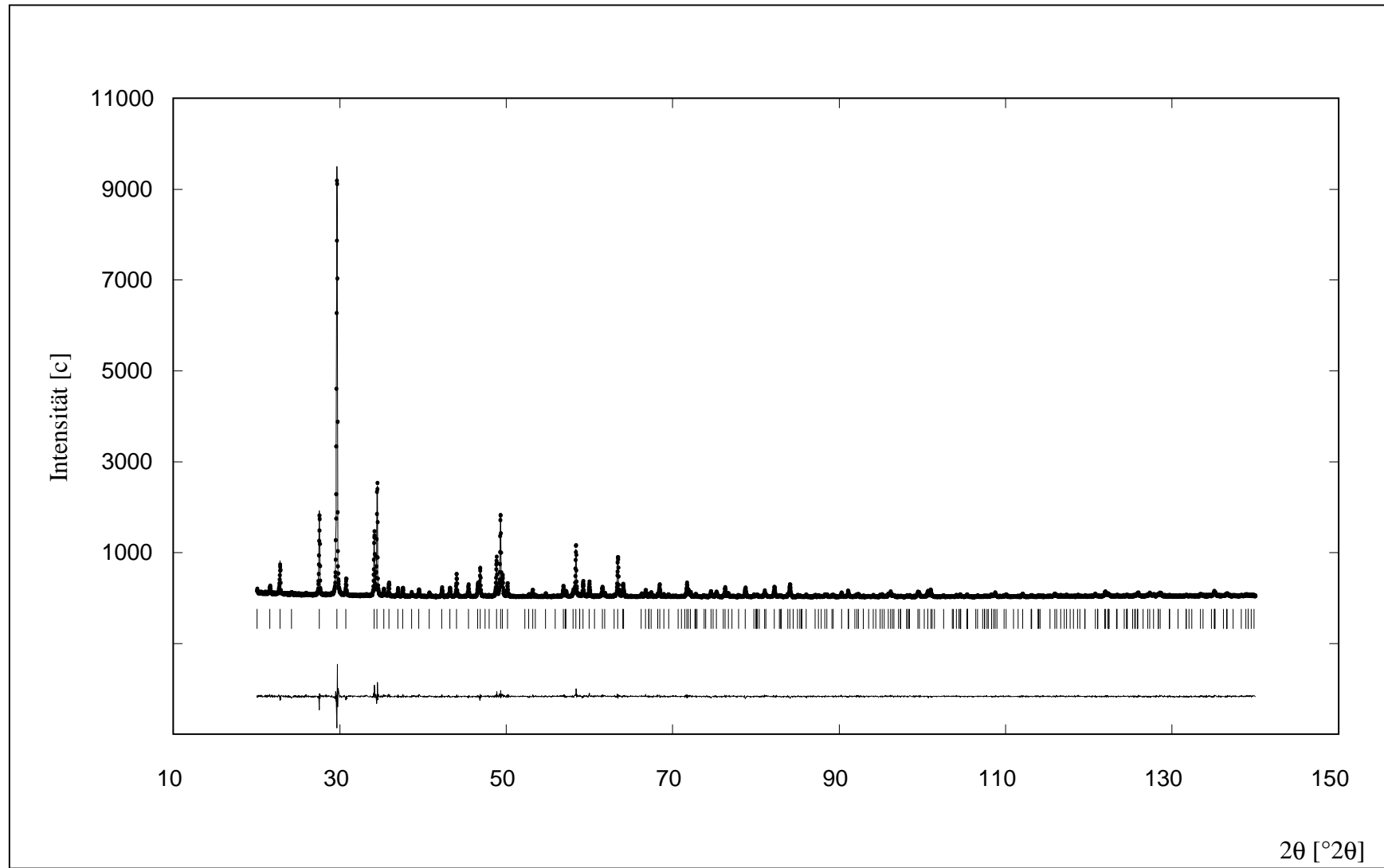


Bild 2.6 Rietveld-Plot der Verfeinerung von  $\text{Sr}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  (Cu-K $\alpha_1$ , Bragg-Brentano-Geometrie, Ortsempfindlicher Detektor, Si-Einkristallprobenträger)

### 2.4.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die starke Abflachung der  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder in den Cu-Åkermaniten läßt sich visuell gut durch den Vergleich mit der Struktur des Åkermanits  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  verdeutlichen, in der die mit  $\text{Mg}^{2+}$  besetzten Tetraeder nahezu unverzerrt sind (Bild 2.7).

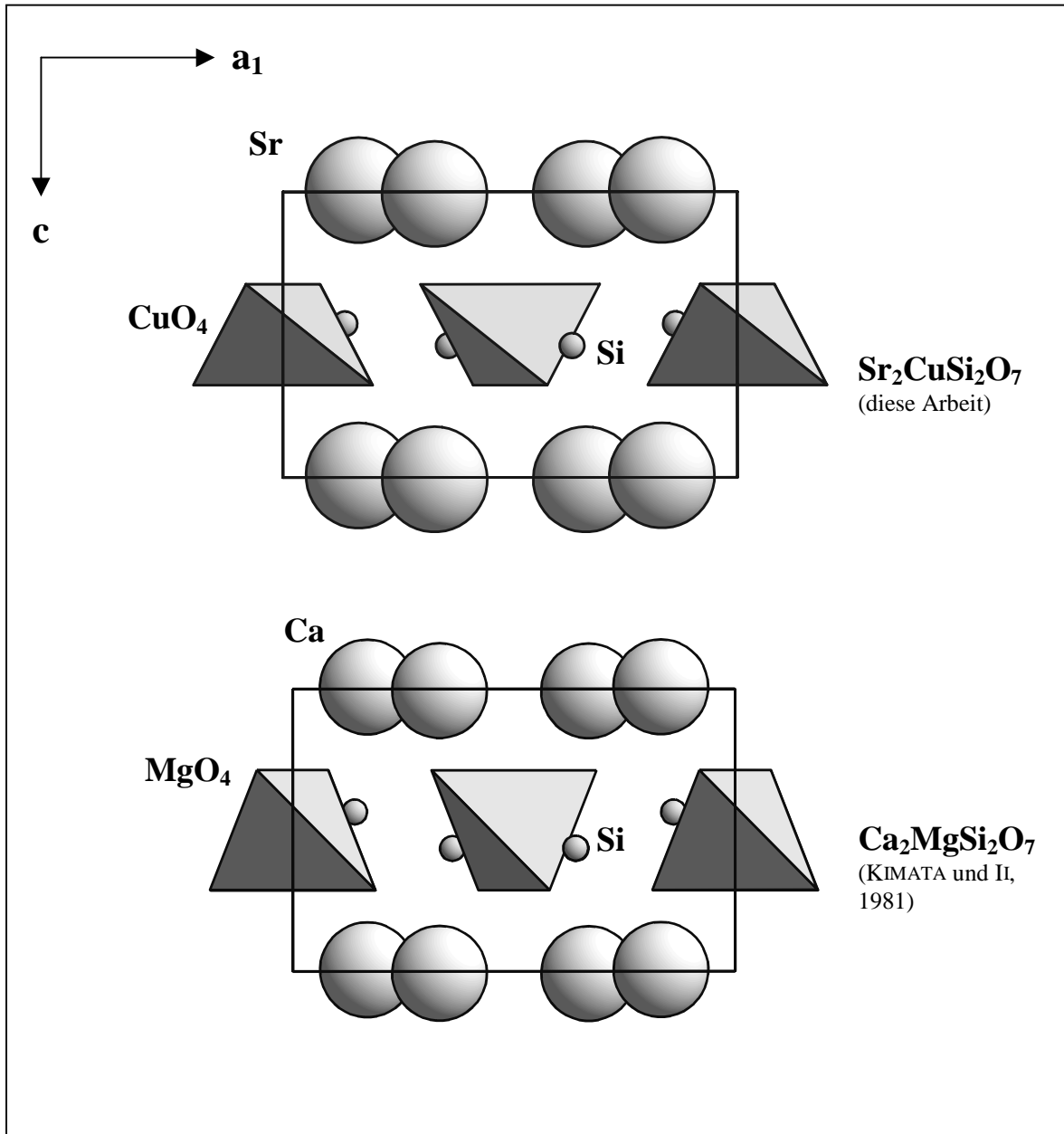


Bild 2.7 Vergleich der Struktur von  $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$  mit der von  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Um den tatsächlichen Einfluss des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions auf die Kristallstruktur des Åkermanits auch quantitativ beurteilen zu können, ist der Vergleich der Cu-Åkermanite mit isotypen Verbindungen *ohne* Jahn-Teller-Ion nützlich. Hier bieten sich vor allem die Zn-Åkermanite an, da  $\text{Zn}^{2+}$  auf Grund seiner Elektronenkonfiguration ( $[\text{Ar}]\text{d}^{10}$ ) keine Jahn-Teller-Verzerrung induziert (Tabelle 2-1, S. 35) und es in vierfacher Koordination einen mit  $\text{Cu}^{2+}$  ähnlichen Ionenradius aufweist.

Die Struktur von  $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$  wurde von AGARWALA (1961) bestimmt, für  $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$  lagen zum Zeitpunkt dieser Arbeit nur die makroskopischen Kristalldaten (PDF-No. 36-1453) vor. Daher wurde die Verbindung  $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$  erneut synthetisiert (1000°C, an Luft)

und eine Rietveld-Strukturverfeinerung durchgeführt<sup>1</sup>. In Tabelle 2-7 sind die wichtigsten strukturellen Daten der vier Verbindungen gegenübergestellt.

Tabelle 2-7 Ausgewählte Strukturdaten von isotypen Sr-Cu/Zn-Äkermaniten (Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$ ) im Vergleich, wobei T(1) = Cu, Zn, T(2) = Si, Ge

| Strukturdaten     | Sr <sub>2</sub> CuSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Sr <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Sr <sub>2</sub> CuGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Sr <sub>2</sub> ZnGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> * |
|-------------------|--|--|--|--|
| a [Å]             | 8,097  | 8,006  | 8,220  | 8,155  |
| c [Å]             | 5,079  | 5,171  | 5,250  | 5,327  |
| <b>c/a</b>        | <b>0,627</b>                                     | <b>0,646</b>                                     | <b>0,639</b>                                     | <b>0,653</b>                                       |
| T(1)-O [Å]        | 1,94   | 1,98   | 1,91   | 1,95   |
| O-T(1)-O [°]      | 102,3 (2x)<br>125,1 (4x)                         | 105,7 (2x)<br>117,2 (4x)                         | 103,2 (2x)<br>123,0 (4x)                         | 108,3 (2x)<br>111,9 (4x)                           |
| <b>Abflachung</b> | <b>26,5 %</b>                                    | <b>13,7 %</b>                                    | <b>23,2 %</b>                                    | <b>4,4 %</b>                                       |
| T(2)-O(1) [Å]     | 1,66   | 1,65   | 1,77   | 1,78   |
| T(2)-O(2) [Å]     | 1,63   | 1,58   | 1,73   | 1,72   |
| T(2)-O(3) [Å]     | 1,58 (2x)  | 1,61 (2x)  | 1,70 (2x)  | 1,75 (2x)  |
| T(2)-O-T(2) [°]   | 140,5  | 142,3  | 132,7  | 134,6  |

\* AGARWALA (1961)

Zunächst zeigt der Vergleich der Gitterparameter, dass sich die Abflachung des individuellen CuO<sub>4</sub>-Tetraeders in der jeweiligen Verbindung auch makroskopisch äußert: beide Cu-Äkermanite haben im Vergleich mit den isotypen Zn-Äkermaniten ein kleineres c/a Verhältnis (Unterschied bei den Silikaten ~3%, bei den Germanaten ~4%). Überraschenderweise ergab die Rietveldanalyse von Sr<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, dass auch das ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder in Sr<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> abgeflacht ist. Diese Abflachung ist mit 13,7% allerdings deutlich kleiner als die der CuO<sub>4</sub>-Tetraeder in den Sr/Ba-Cu-Äkermaniten. Nur Sr<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> weist annähernd regulär ausgebildete Tetraederplätze auf.

Die Abflachung des ZnO<sub>4</sub>-Tetraeders in Sr<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kann nur topologisch bedingt sein, da Zn<sup>2+</sup> keine elektronische Verzerrung verursacht. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist der Größenunterschied von Zn<sup>2+</sup> und Si<sup>4+</sup>: weil das größere ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder mit jeweils zwei kleineren SiO<sub>4</sub>-Tetraedern in einer Tetraederschicht eingebunden ist, wird es etwas abgeflacht. Da aber Ge<sup>4+</sup> und Zn<sup>2+</sup> einen ähnlichen Ionenradius und somit die GeO<sub>4</sub>- und die ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder eine ähnliche Größe aufweisen, ist die Tetraederposition im analogen Germanat Sr<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> annähernd regulär ausgebildet.

Unter der Annahme einer bereits abgeflachten Position lässt sich dann auch die stärkere Abflachung des CuO<sub>4</sub>-Tetraeders in Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gegenüber der in Sr<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (und Ba<sub>2</sub>CuGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) erklären: die topologische und die elektronische Komponente addieren sich in Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zu einer insgesamt stärkeren Abflachung.

Das [Si/Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Doppeltetraeder ist von der Jahn-Teller-bedingten Abflachung der CuO<sub>4</sub>-Tetraeder ebenfalls leicht beeinflusst: in allen Verbindungen der Tabelle 2-7 ist der Abstand zum Brückensauerstoff O(1) zwar einheitlich der größte, der Winkel zwischen

<sup>1</sup> Zu den allgemeinen Synthesebedingungen s. Kap. 1, ausführliche Ergebnisse der Strukturverfeinerungen im Anhang



den Tetraederzentren (T-O-T-Winkel) ist aber bei den Cu-Åkermaniten kleiner als bei den Zn-Åkermaniten. Dieser Unterschied kann als eine Folge der Abflachung der CuO<sub>4</sub>-Tetraeder gesehen werden, die zu einer stärkeren Verkipfung der Si/Ge<sub>4</sub>-Tetraeder gegeneinander und somit zu einer Verkleinerung des T-O-T-Winkels führt.

Der im Vergleich mit den Silikaten deutlich kleinere T-O-T-Winkel bei den Germananten (ca. 133° bzw. 141°) kann auf die weniger starke Abstoßung der Ge<sup>4+</sup>-Zentralionen zurückgeführt werden.

Eine weitere Verbindung des Åkermanit-Typs mit tetraedrisch koordiniertem Cu<sup>2+</sup> ist Ba<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, es zeigt aber nur eine Strukturverwandschaft zum Åkermanit, keine echte Isotypie (MALINOVSKII, 1984). Ba<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kristallisiert monoklin in der Raumgruppe A2/a (Tabelle 2-8). Bauprinzip ist wie beim Åkermanit die alternierende Stapelung von Tetraederschichten und Schichten eines großen zweiwertigen Kations. Jedoch verliert die Tetraederschicht auf Grund der Größenverhältnisse der Kationen (Ba:Cu:Si) ihre tetragonale Symmetrie.

Das CuO<sub>4</sub>-Tetraeder in Ba<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist verzerrt: vier der sechs Tetraederwinkel sind größer als der ideale Tetraederwinkel von 109,5°, zwei sind kleiner (Tabelle 2-9). Es handelt sich demnach um ein *gestrecktes* Tetraeder (s.a. Anhang). Aus der Mittelung der vier großen und der zwei kleinen Winkel (114,6° und 99,6°) ergibt sich eine Streckung von etwa 19,5%. Ein Vergleich mit dem isotypen Ba<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ADAMS et al., 1996) deutet darauf hin, dass diese Streckung nicht elektronischer Natur ist, denn für das CoO<sub>4</sub>-Tetraeder in Ba<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wurden ähnliche Dimensionen wie für das CuO<sub>4</sub>-Tetraeder in Ba<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gefunden, und Co<sup>2+</sup> verursacht in tetraedrischer Koordination keine Jahn-Teller-Verzerrung (Tabelle 2-1, S. 35).

Tabelle 2-8 Gitterparameter von Ba<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (MALINOVSKII, 1984) und Ba<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ADAMS et al., 1996)

| Verbindung                                       | Raumgruppe | a [Å] | b [Å] | c [Å]  | β        |
|--|------------|-------|-------|--------|----------|
| Ba <sub>2</sub> CuSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | C 2/c *    | 8,461 | 8,437 | 10,712 | 111,12 ° |
| Ba <sub>2</sub> CoSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | C 2/c      | 8,450 | 8,474 | 10,729 | 111,40°  |

\*zu Vergleichszwecken von A2/a nach C2/c umgestellt

Tabelle 2-9 Bindungslängen und –winkel des Cu/CoO<sub>4</sub>-Tetraeders in Ba<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (MALINOVSKII, 1984) bzw. Ba<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ADAMS et al., 1996)

| Verbindung                                       | Cu/Co-O [Å]   |               | O-Cu/Co-O     |        |             |        |
|--|---------------|---------------|---------------|--------|-------------|--------|
| Ba <sub>2</sub> CuSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 1,959<br>(2x) | 1,988<br>(2x) | 99,6°<br>(2x) | 112,8° | 113,6° (2x) | 118,4° |
| Ba <sub>2</sub> CoSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 1,963<br>(2x) | 1,978<br>(2x) | 99,1°<br>(2x) | 113,0° | 114,3° (2x) | 118,0° |

## 2.4.2 Mitglieder der Spinellfamilie: $\text{CuRh}_2\text{O}_4$ und $\text{CuCr}_2\text{O}_4$

### 2.4.2.1 Die Spinellstruktur

Die Kristallstruktur des Spinells (Bild 2.8) wurde bereits im Jahre 1915 von W.H. BRAGG aufgeklärt. Die allgemeine Formel für die Mitglieder der Spinellfamilie ist  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227. Die Anionen X, in der Regel Sauerstoff, bilden im Idealfall eine kubisch dichteste Packung, deren tetraedrische Lücken zu einem Achtel von den Kationen A, und deren oktaedrische Lücken zur Hälfte von Kation B besetzt sind. In diesem Fall spricht man auch von einem *Normalspinell*. Falls die Kationen A oktaedrisch koordiniert sind und die Kationen B sich jeweils zur Hälfte auf oktaedrische und tetraedrische Lücken verteilen, spricht man von einem *inversen Spinell*. Die Kationen A sind in der Regel zweiwertig, B dreiwertig, aber auch andere, z.T. gemischte Wertigkeiten sind möglich (z.B.  $\text{Li}_2\text{CuTi}_3\text{O}_8$ ). Das namensgebende Mineral „Spinell“ hat die Formel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und eine normale Kationenverteilung.

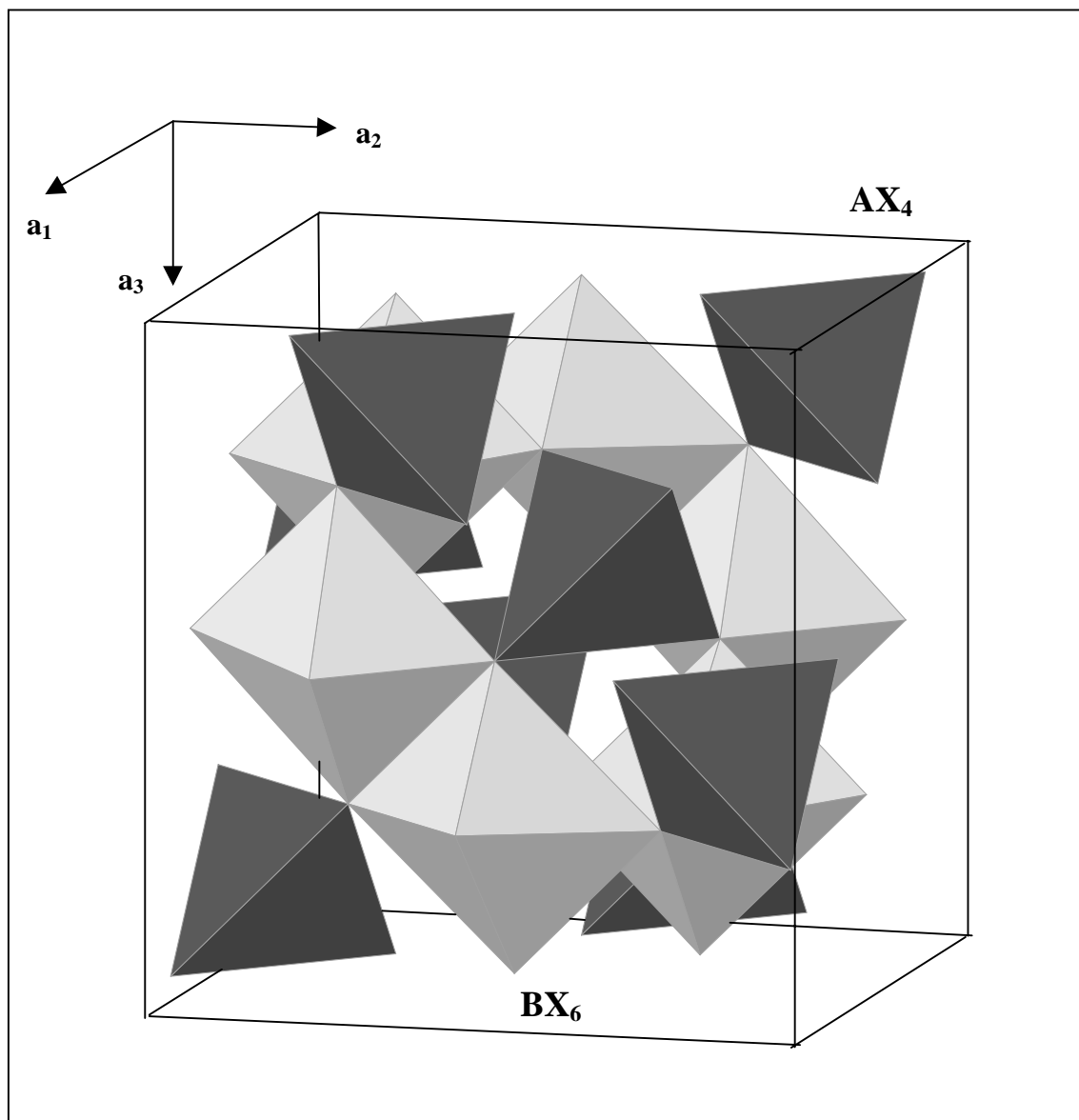


Bild 2.8 Ausschnitt aus der Spinellstruktur, Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  (nach BRAGG, 1915)

### 2.4.2.2 Die Verbindungen CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Durch die Besetzung der Oktaederposition durch ein großes dreiwertiges Kation (wie Cr<sup>3+</sup> oder Rh<sup>3+</sup>) wird die Spinellstruktur aufgeweitet und die Besetzung von Cu<sup>2+</sup> auf einer Tetraederposition ermöglicht. Die entsprechenden Verbindungen lauten CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BERTAUT, 1961, KHANOLKAR, 1961) und CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PRINCE, 1957). Wegen ihrer Größe besetzen Cr<sup>3+</sup> bzw. Rh<sup>3+</sup> ausschließlich oktaedrisch koordinierte Plätze, d.h. die Kationenverteilung ist normal (DULAC, 1969, MOLTER, 1992 sowie PRINCE, 1957, DOLLASE und O'NEILL, 1997).

CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> war auf Grund seiner magnetischen Eigenschaften Gegenstand intensiver Forschung (BLASSE, 1963). CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hat katalytische Eigenschaften, die es als Platinersatz in Fahrzeugkatalysatoren (YU YAO, 1975), als Katalysator für eine effizientere Treibstoffverbrennung (RASTOGI et al., 1980) oder für die Hydrolyse aromatischer Kohlenwasserstoffe (JENCK und GERMAIN, 1980) interessant machen.

In beiden Verbindungen sind die CuO<sub>4</sub>-Tetraeder stark abgeflacht. Die Jahn-Teller-Verzerrung der einzelnen Tetraeder äußert sich im Gegensatz zu den Åkermanitverbindungen nicht nur lokal, sondern auch makroskopisch: die ursprünglich kubische Spinellstruktur wird durch die Abflachung der individuellen CuO<sub>4</sub>-Tetraeder tetragonal verzerrt. In der Literatur werden als Raumgruppe der tetragonalen Spinelle sowohl  $\bar{I}4_2d$ , als auch die höhersymmetrische Raumgruppe I4<sub>1</sub>/amd angegeben. Nach Untersuchungen von DOLLASE und O'NEILL (1997) führt die Verwendung der niedersymmetrischen Raumgruppe und damit die Einführung eines weiteren Kation- und Anion-Freiheitsgrades (Tabelle 2-10) zu keinerlei Verbesserung in der Kristallstrukturanalyse, weshalb die Autoren I4<sub>1</sub>/amd als letztlich korrekte Raumgruppe vorschlagen.

Tabelle 2-10 Vergleich der beiden Raumgruppen  $\bar{I}4_2d$  (Nr. 122) und I4<sub>1</sub>/amd (Nr. 141, in 2. Aufstellung)

|            | Wyckoff-Lage |     | Eigensymmetrie |             | x   |     | y   |     | z   |     |
|------------|--------------|-----|----------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Raumgruppe | 122          | 141 | 122            | 141         | 122 | 141 | 122 | 141 | 122 | 141 |
| Cu         | 4a           | 4a  | $\bar{4}$      | $\bar{4}m2$ | 0   | 0   | 0   | 3/4 | 0   | 1/8 |
| Cr / Rh    | 8d           | 8d  | .2.            | .2/m.       | x   | 0   | 1/4 | 0   | 1/8 | 1/2 |
| O          | 16e          | 16h | 1              | .m.         | x   | 0   | y   | y   | z   | z   |

Die Verzerrung des CuO<sub>4</sub>-Tetraeders in CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bzw. CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erfolgt, wie bei den Cu-Åkermaniten entlang der tetragonalen c-Achse. Diese wird durch die Tetraederabflachung verkürzt, die a-Achsen werden etwas verlängert. Es resultiert ein Achsenverhältnis c/a < 1 (a-Achse pseudokubisch, s. a. Kap. 3)<sup>2</sup>. CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hat ein c/a-Verhältnis von 0,905, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> von 0,912, d.h. CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> weist eine etwas stärkere makroskopische Verzerrung auf (es ist „tetragonal“).

<sup>2</sup> Tabelle 2-1 (S. 35) kann entnommen werden, dass für eine [Ar]d<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration eine Tetraederstreckung erwartet werden kann. Dies ist bei den Verbindungen NiRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auch der Fall. Das c/a-Verhältnis ist dann grösser als eins (DULAC, 1969, PRINCE, 1961)

Die Verbindungen  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  und  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  bilden eine Mischkristallreihe (PADMANABAN, 1990, NEININGER, 1991). Entsprechend den Größenverhältnissen von  $\text{Rh}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  fallen die Gitterparameter vom Rh-Endglied zum Cr-Endglied ab (Bild 2.9). Der Verlauf erfolgt bis zum 1:1-Mischkristall linear und in der Weise, dass das  $c/a$ -Verhältnis annähernd gleich bleibt. Mit zunehmenden Cr-Gehalt nimmt aber die  $c$ -Achse weniger stark ab, als die  $a$ -Achse, was einen Anstieg des  $c/a$ -Verhältnisses zur Folge hat.

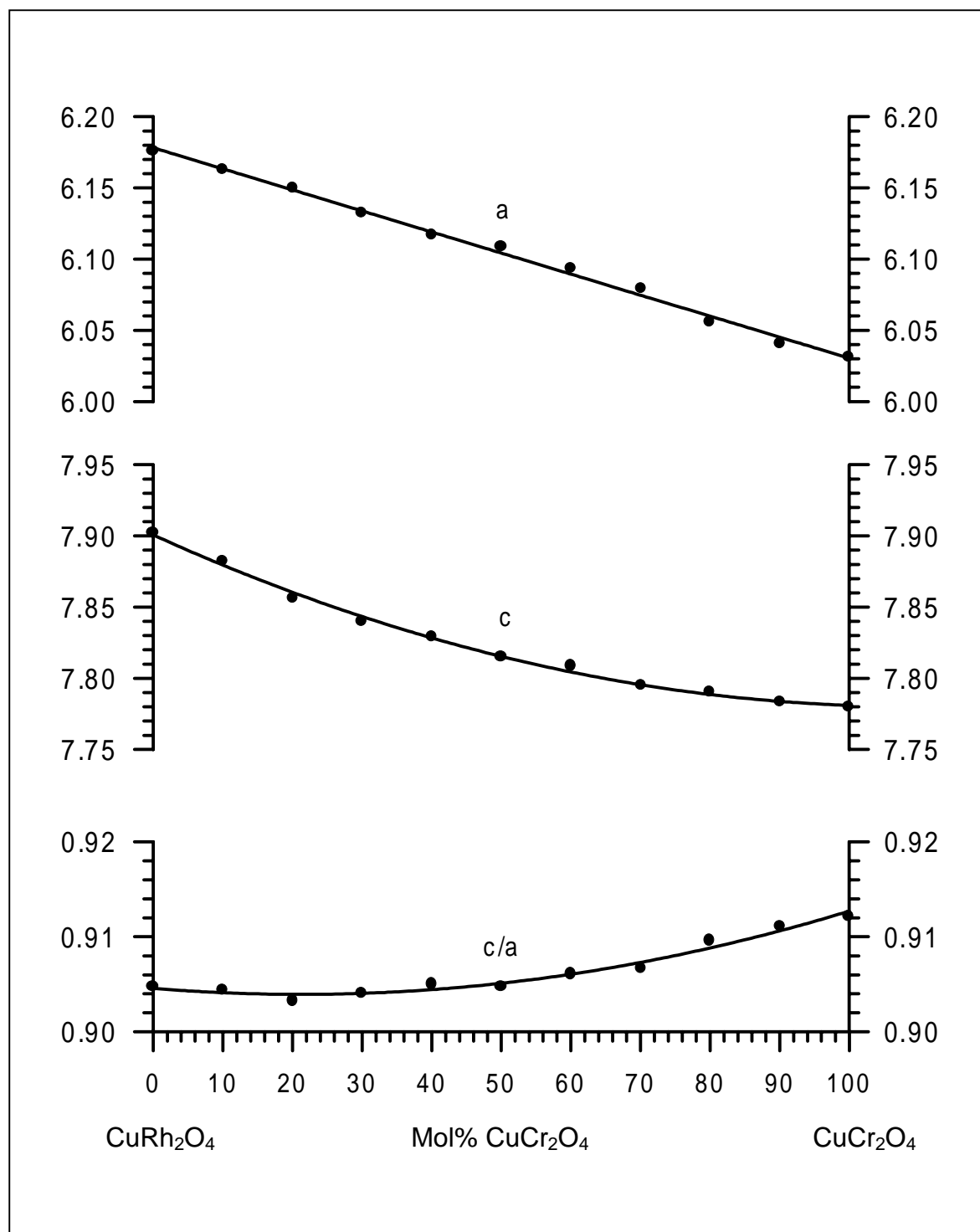


Bild 2.9 Gitterparameter in der Mischkristallreihe  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$ - $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (nach NEININGER (1991), in dieser Arbeit ergänzt)

### 2.4.2.3 Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen

Für die beiden Spinelle CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lagen bereits Strukturbestimmungen bzw. -verfeinerungen vor. Als Grundlage für die Hochtemperaturanalysen (Kap. 3) wurden aber erneut Rietveld-Strukturverfeinerungen durchgeführt (Strukturdaten in Tabelle 2-11, Rietveldplots in Bild 2.11, S. 55, und Bild 2.12, S. 56). Um den Einfluss der Mischkristallbildung auf die CuO<sub>4</sub>-Tetraeder zu untersuchen, wurde ebenfalls die Struktur des Mischkristalls Cu[RhCr]O<sub>4</sub> verfeinert.

Bei allen Strukturverfeinerungen konnte die von DOLLASE und O'NEILL (1997) vorgeschlagene Raumgruppe I4<sub>1</sub>/amd bestätigt werden. Die Verwendung der niedersymmetrischen Raumgruppe I4<sub>2</sub>d resultierte in keinem Falle in einer Änderung oder Verbesserung der Verfeinerungsergebnisse; die Einführung zusätzlicher Freiheitsgrade ist somit nicht gerechtfertigt.

Wie man Tabelle 2-11 entnehmen kann, ist sowohl in den beiden Endgliedern CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, als auch im Mischkristall Cu[RhCr]O<sub>4</sub>, das CuO<sub>4</sub>-Tetraeder stark abgeflacht. Der aus den Strukturdaten der beiden Endglieder gemittelte Verzerrungsgrad beträgt 22,4% (Bild 2.10). Der Mischkristall Cu[RhCr]O<sub>4</sub> weist mit einem Verzerrungsgrad von 23,7% ein etwas stärker abgeflachtes CuO<sub>4</sub>-Tetraeder auf. Im Vergleich zu den Cu-Äkermaniten ist die Abflachung der CuO<sub>4</sub>-Tetraeder in den Spinellen also weniger stark (vgl. Bild 2.4, S. 43). Die etwas „stärkere“ Tetragonalität von CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (vgl. c/a-Verhältnis) kommt im Verzerrungsgrad der CuO<sub>4</sub>-Tetraeder nicht zum Ausdruck.

Der Abstand Cu-O beträgt im Mittel 1,97 Å. Er ist somit deutlich grösser als der in den Cu-Äkermaniten (mittlerer Cu-O-Abstand: 1,93 Å). Die Abweichungen von diesem Mittelwert sind bei den Endgliedern bzw. bei dem Mischkristall so gering, dass man von einem annähernd gleichen Cu-O-Abstand in allen drei Verbindungen sprechen kann. Die Abstände innerhalb der Oktaederplätze nehmen aber bedingt durch die unterschiedlichen Grössen von Rh<sup>3+</sup> und Cr<sup>3+</sup> von CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nach CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zum Teil deutlich ab (s. Kap. 2.4.2.4). Die thermischen Parameter der Atome in den Verbindungen zeigen kein außergewöhnliches Verhalten. Sie liegen in etwa in der zu erwartenden Größenordnung.

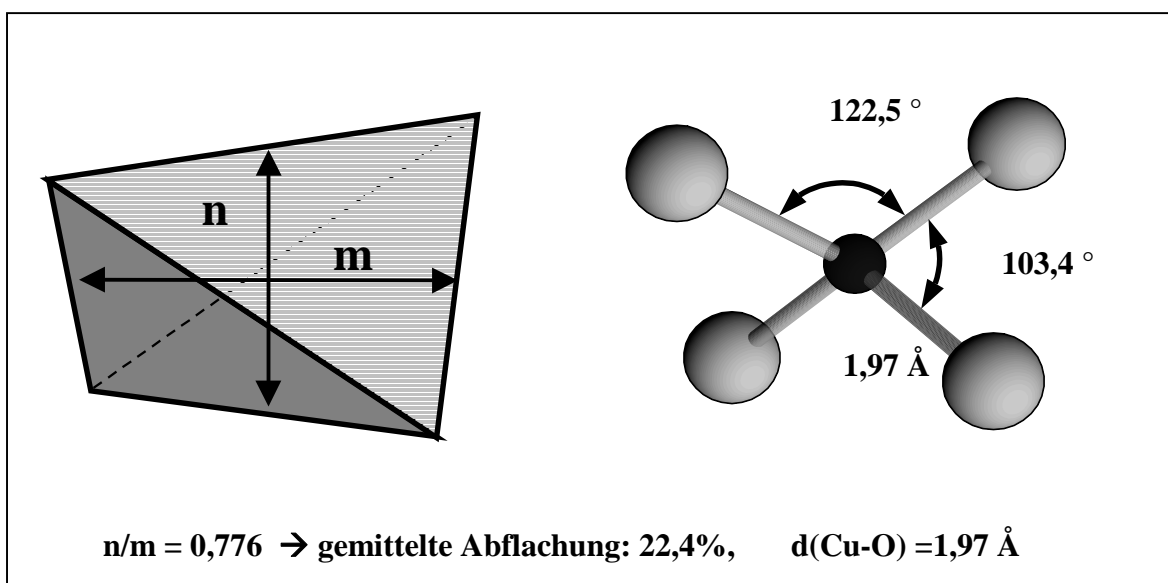


Bild 2.10 Aus den beiden Cu-Spinellen CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gemitteltes CuO<sub>4</sub>-Tetraeder.

Tabelle 2-11 Rietveldverfeinerungen der Spinellverbindungen mit CuO<sub>4</sub>-Tetraedern

| Strukturdaten  |                              | CuRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>         | Cu[RhCr]O <sub>4</sub>                   | CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>         |
|--|------------------------------|--|--|--|
| Raumgruppe   |                              | I 4 <sub>1</sub> /a md                   |  |  |
| a [Å]<br>c [Å]                                       |                              | 6,1740(1)<br>7,9023(2)                   | 6,1084(1)<br>7,8149(1)                   | 6,0314(1)<br>7,7805(1)                   |
| c/a  |                              | <b>0,9050</b>                            | <b>0,9047</b>                            | <b>0,912</b>                             |
| Cu, Rh/Cr  | x, y, z                      | 0, 3/4, 1/8                              |  |  |
| O  | x<br>y<br>z                  | 0<br>0,0306(8)<br>0,2458(6)              | 0<br>0,0337(4)<br>0,2446(3)              | 0<br>0,0357(4)<br>0,2460(3)              |
| B (Cu)   | [Å <sup>2</sup> ]            | 0,65(5)                                  | 0,65(4)                                  | 0,68(3)                                  |
| B (Rh/Cr)  | [Å <sup>2</sup> ]            | 0,01(2)                                  | 0,05(2)                                  | 0,43(2)                                  |
| B (O)  | [Å <sup>2</sup> ]            | 1,09(12)                                 | 0,84(7)                                  | 0,38(7)                                  |
| <b>Cu-O</b>  | <b>[Å] (4x)</b>              | <b>1,978(3)</b>                          | <b>1,969(2)</b>                          | <b>1,963(1)</b>                          |
| <b>O-Cu-O [°]</b>                                    | <b>(4x)<br/>(2x)</b>         | <b>103,5(3)<br/>122,3(4)</b>             | <b>103,0(2)<br/>123,3(2)</b>             | <b>103,3(2)<br/>122,7(1)</b>             |
| Rh/Cr-O  | [Å] (4x)<br>[Å] (2x)         | 2,054(4)<br>2,018(5)                     | 2,020(2)<br>2,007(3)                     | 1,986(2)<br>1,988(3)                     |
| O-Rh/Cr-O[°]   | (4x)<br>(4x)<br>(2x)<br>(2x) | 93,1(3)<br>86,9(3)<br>82,5(2)<br>97,5(3) | 93,3(1)<br>86,8(1)<br>81,7(1)<br>98,3(1) | 93,8(1)<br>86,2(1)<br>81,2(1)<br>98,8(1) |
| n/m  |                              | 0,779                                    | 0,763                                    | 0,769                                    |
| <b>Verzerrung</b>                                    |                              | <b>22,1%</b>                             | <b>23,7%</b>                             | <b>22,7%</b>                             |
| R <sub>wp</sub> [%]<br>GoF<br>R <sub>Bragg</sub> [%] |                              | 20,7<br>1,81<br>5,0                      | 13,5<br>1,36<br>3,9                      | 17,8<br>1,15<br>2,93                     |

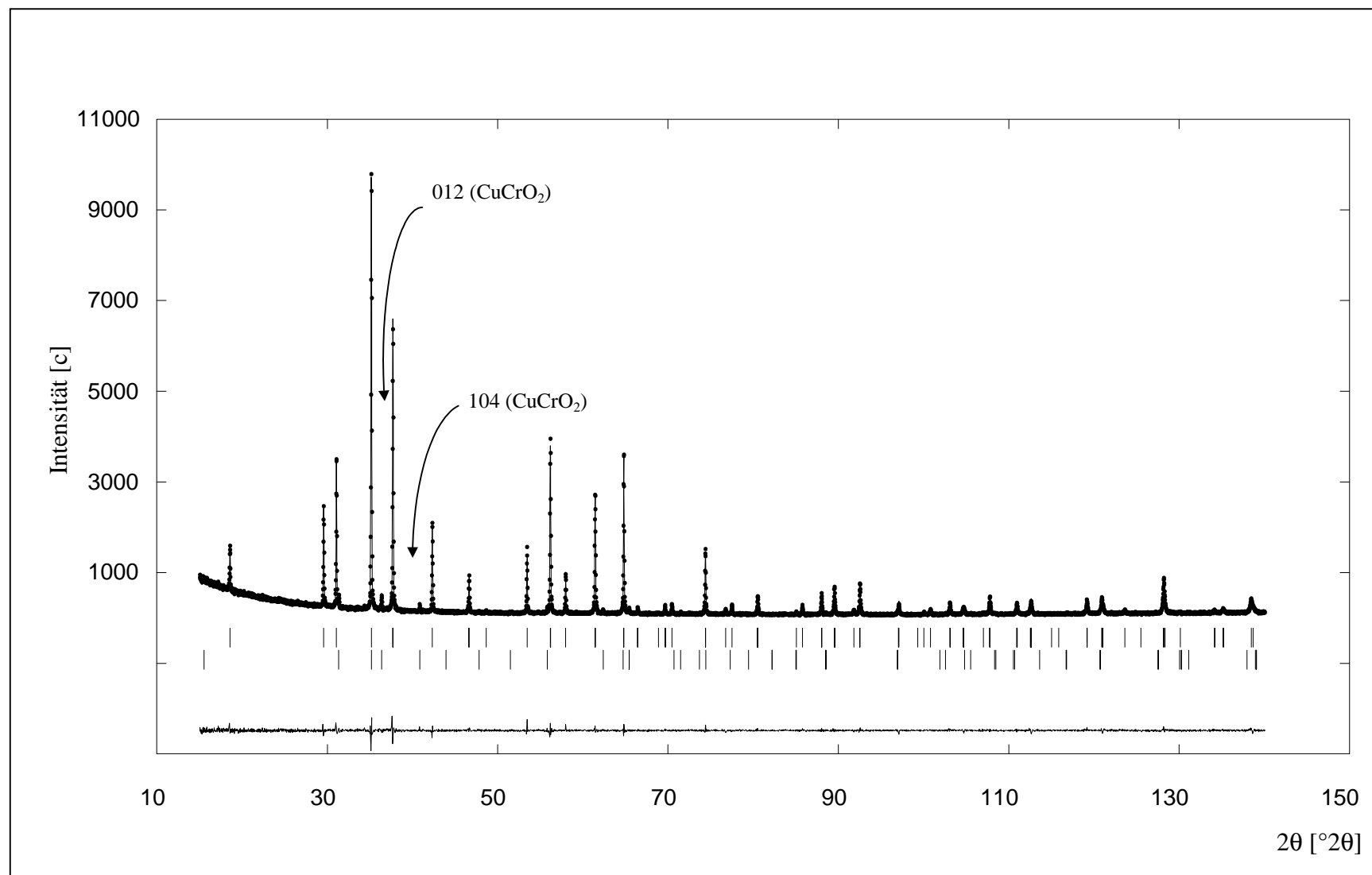


Bild 2.11 Rietveldplot von CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Cu-K $\alpha$ <sub>1</sub>, Bragg-Brentano-Geometrie, Ortsempfindlicher Detektor, Si-Einkristallprobenträger)  
 Als sehr untergeordnete Phase tritt CuCrO<sub>2</sub> (Mcconnellit, PDF-Nr. 39-247) auf, dessen Profil parallel zur Rietveldverfeinerung mitangepasst wurde.  
 Im Rietveldplot sind nur die stärksten Linien 012 (36,4°2 $\theta$ ) und 104 (40,9°2 $\theta$ ) zu erkennen.

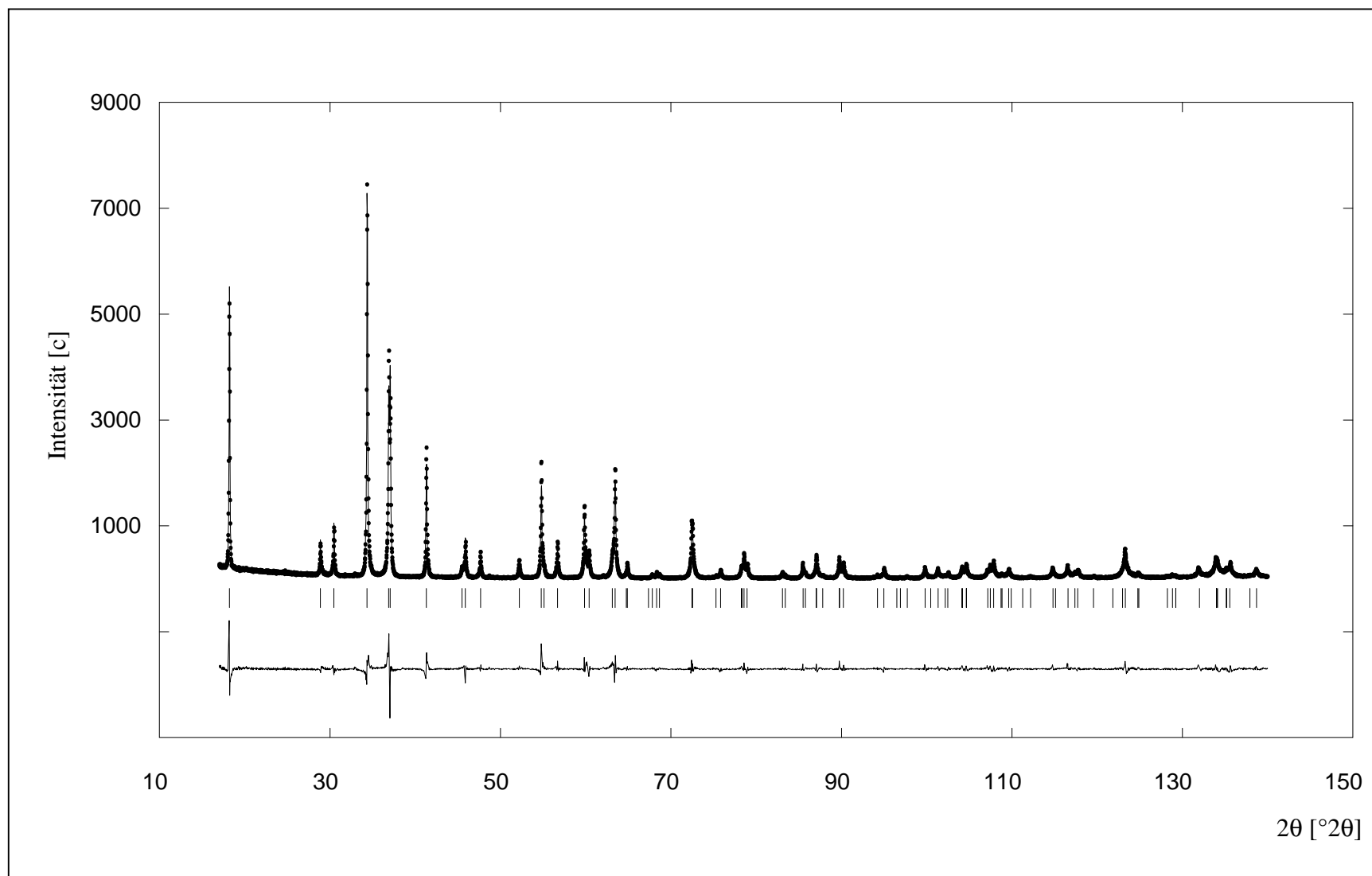


Bild 2.12 Rietveldplot von  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ , Bragg-Brentano-Geometrie, Ortsempfindlicher Detektor, Si-Einkristallprobenträger)



#### 2.4.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Vergleich der Strukturen von  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  mit der idealen Spinellstruktur (Bild 2.13) wird die starke Abflachung der  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder in Richtung der tetragonalen c-Achse und die damit verbundene Schrumpfung der c-Achse deutlich.

Die Bindungslängen und -winkel, d.h. die Dimensionen der  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder in  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  und  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (und auch im 1:1-Mischkristall) sind im Rahmen der erzielbaren Absolutgenauigkeit der Rietveldanalyse (YOUNG, 1996) annähernd gleich. Die Art und Größe der Verzerrung der  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder ist praktisch unabhängig von dem oktaedrisch koordinierten Kation.

Das Achsenverhältnis c/a in der Mischkristallreihe  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$ - $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  zeigt aber eine solche Abhängigkeit von der Zusammensetzung (s. Bild 2.9, S. 52). Die Ursache hierfür muss in den Bindungslängen und -winkeln der Rh/Cr $\text{O}_6$ -Oktaeder gesucht werden. So ergaben die Rietveldanalysen dieser Arbeit, dass die Winkel O-Rh/Cr-O in der Mischkristallreihe annähernd konstant sind, während sich die Abstände Rh/Cr-O je nach Raumrichtung (entsprechend der verschiedenen Ionenradien) deutlich ändern. Das  $\text{M}^{3+}$ -Oktaeder in  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  weist zunächst in alle Raumrichtungen identische Abstände auf ( $\sim 1,99 \text{ \AA}$ ). Mit zunehmendem Ersatz von  $\text{Cr}^{3+}$  durch  $\text{Rh}^{3+}$  wächst der  $\text{M}^{3+}$ -O-Abstand in der  $a_1a_2$ -Ebene deutlich an (von 1,986 auf 2,054  $\text{\AA}$ ) während derjenige in c-Richtung nur schwach ansteigt (von 1,988 auf 2,018). Dies steht in direktem Zusammenhang mit dem im Vergleich zu  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  kleineren c/a-Verhältnis von  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$ .

Zu Vergleichszwecken sind die von anderen Autoren ermittelten Strukturdaten der Spinelle  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  und  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  in Tabelle 2-12 und Tabelle 2-13 (beide S. 59) zusammen mit den Ergebnissen dieser Arbeit aufgelistet. Abgesehen von zwei Ausnahmen (d(Cu-O) in  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  von YE et al. und der Verzerrungsgrad des  $\text{CuO}_4$ -Tetraeders in  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  von DOLLASE und O'NEILL) liegen die Resultate in engen Grenzen und bekräftigen die Aussage, dass die Dimension der  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder in den tetragonalen Cu-Spinellen unabhängig von der Besetzung des Oktaederplatzes ist.

Aus den Bindungslängen und -winkeln *aller* Strukturverfeinerungen ergibt sich für das  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder in der Spinellstruktur ein mittlerer Cu-O-Abstand von 1,96  $\text{\AA}$  und ein mittlerer Verzerrungsgrad von 22,2%.

Eine weitergehende Diskussion des Einflusses der Jahn-Teller-verzerrten  $\text{CuO}_4$ -Tetraeder auf die Åkermanit- und die Spinellstruktur wird im Kapitel 3 im Rahmen der Ergebnisse der Hochtemperatur-Strukturverfeinerungen geführt.

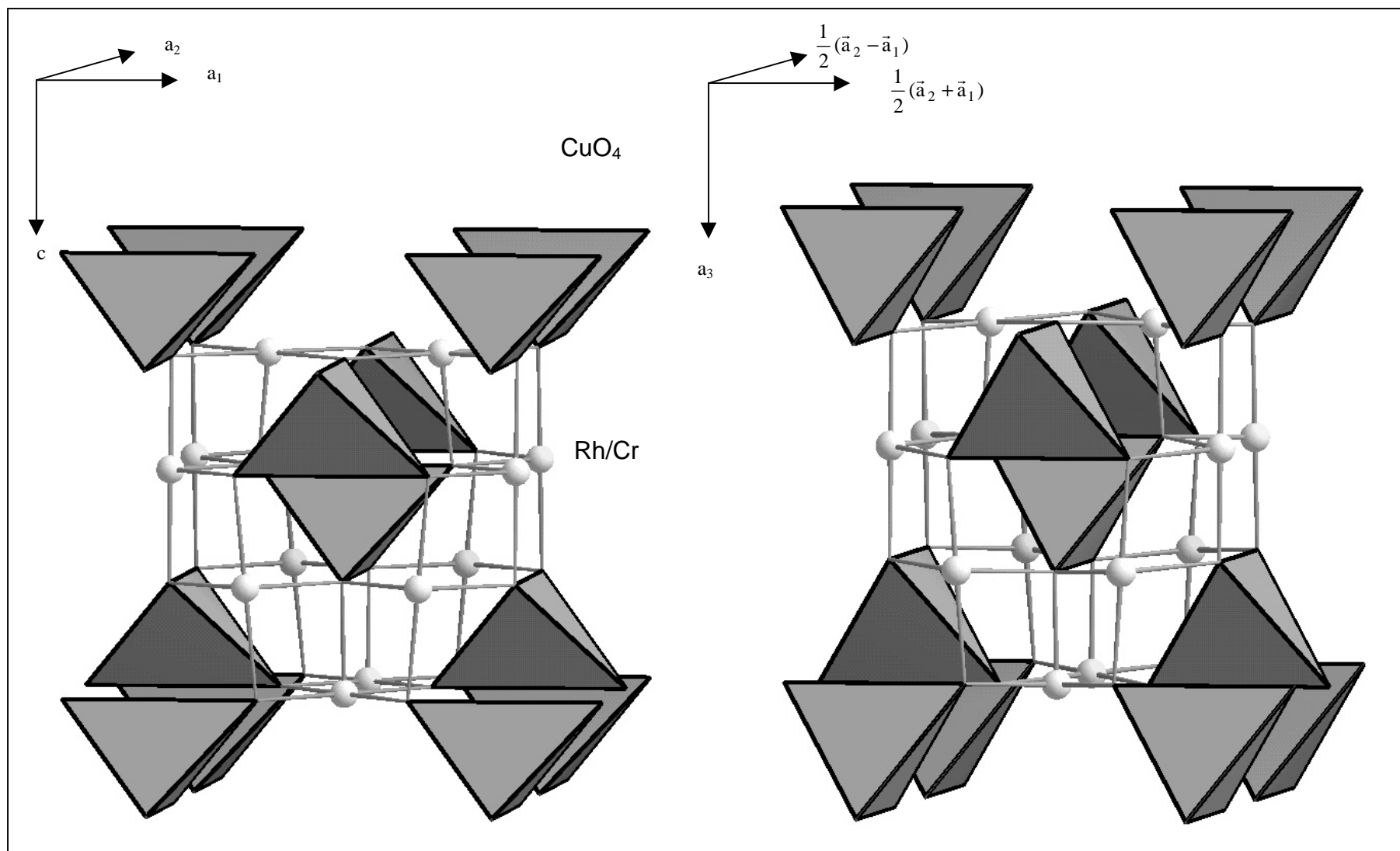


Bild 2.13 Vergleich der tetragonal verzerrten Spinellstruktur von  $\text{CuCr/Rh}_2\text{O}_4$  (Elementarzelle) mit der idealen Spinellstruktur (Ausschnitt)

Tabelle 2-12 Ausgewählte Strukturdaten verschiedener Autoren für  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 

| Autor                    | PRINCE<br>(1957) | YE et al.<br>(1991) | DOLLASE,<br>O'NEILL (1997) | Diese Arbeit  |
|--------------------------|------------------|---------------------|----------------------------|---------------|
| Jahr                     | 1957             | 1994                | 1997                       | 1999          |
| Methode                  | Pulver           | Einkristall         | Pulver                     | Pulver        |
| Raumgruppe               | $I \bar{4}2d$    | $I 4_1/amd$         |                            |               |
| c/a                      | 0,911            | 0,912               | 0,913                      | 0,912         |
| Cu-O [Å]                 | <b>1,94</b>      | <b>1,91</b>         | <b>1,96</b>                | <b>1,96</b>   |
| O-Cu-O [°]               | 103,4 /<br>122,4 | 103,8 /<br>121,5    | 103,9 / 121,4              | 103,3 / 122,7 |
| Cr/Rh-O [Å]              | 2,00 / 2,05      | 2,02 / 1,99         | 2,00 / 1,97                | 1,99 / 1,99   |
| Verzerrungs-<br>grad [%] | <b>22,3</b>      | <b>20,8</b>         | <b>20,6</b>                | <b>22,7</b>   |
| R Bragg [%]              | keine Ang.       | 6                   | 3,9                        | 2,9           |

Tabelle 2-13 Ausgewählte Strukturdaten verschiedener Autoren für  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$ 

| Autor                    | DULAC (1969)  | DOLLASE, O'NEILL<br>(1997) | Diese Arbeit  |
|--------------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| Jahr                     | 1969          | 1997                       | 1999          |
| Methode                  | Pulver        | Pulver                     | Pulver        |
| Raumgruppe               | $I \bar{4}2d$ | $I 4_1/amd$                |               |
| c/a                      | 0,909         | 0,905                      | 0,905         |
| Cu-O [Å]                 | <b>1,98</b>   | <b>1,96</b>                | <b>1,98</b>   |
| O-Cu-O [°]               | 103,4 / 122,4 | 102,7 / 124,2              | 103,5 / 122,3 |
| Cr/Rh-O [Å]              | 2,03 / 2,09   | 2,06 / 2,05                | 2,05 / 2,02   |
| Verzerrungs-<br>grad [%] | <b>22,3</b>   | <b>25,1</b>                | <b>21,9</b>   |
| R Bragg [%]              | 9,6           | 4,7                        | 5,0           |