

2 Untersuchungen bei Raumtemperatur

Die oktaedrische Sauerstoffkoordination des Cu^{2+} ist in vielen Verbindungen anzutreffen (LAMBERT, 1988). Die Art und Weise, wie die oktaedrische Koordination des 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 CuO_4 -Tetraedern sehr selten (dies gilt insbesondere für solche Verbindungen, in denen die Tetraederplätze *vollständig* von 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 CuO_4 -Tetraedern systematisch zu erfassen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse

- einer Literaturrecherche hinsichtlich des Vorkommens von Cu^{2+} -Tetraedern
- von Syntheseversuchen hinsichtlich der Substituierbarkeit von Cu^{2+} auf Tetraederplätzen in oxidischen Verbindungen
- eigener Strukturanalysen von Verbindungen mit CuO_4 -Tetraedern

vorgelegt. Basierend auf diesen Ergebnissen und auf den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten wird die Art und das Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung von 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.

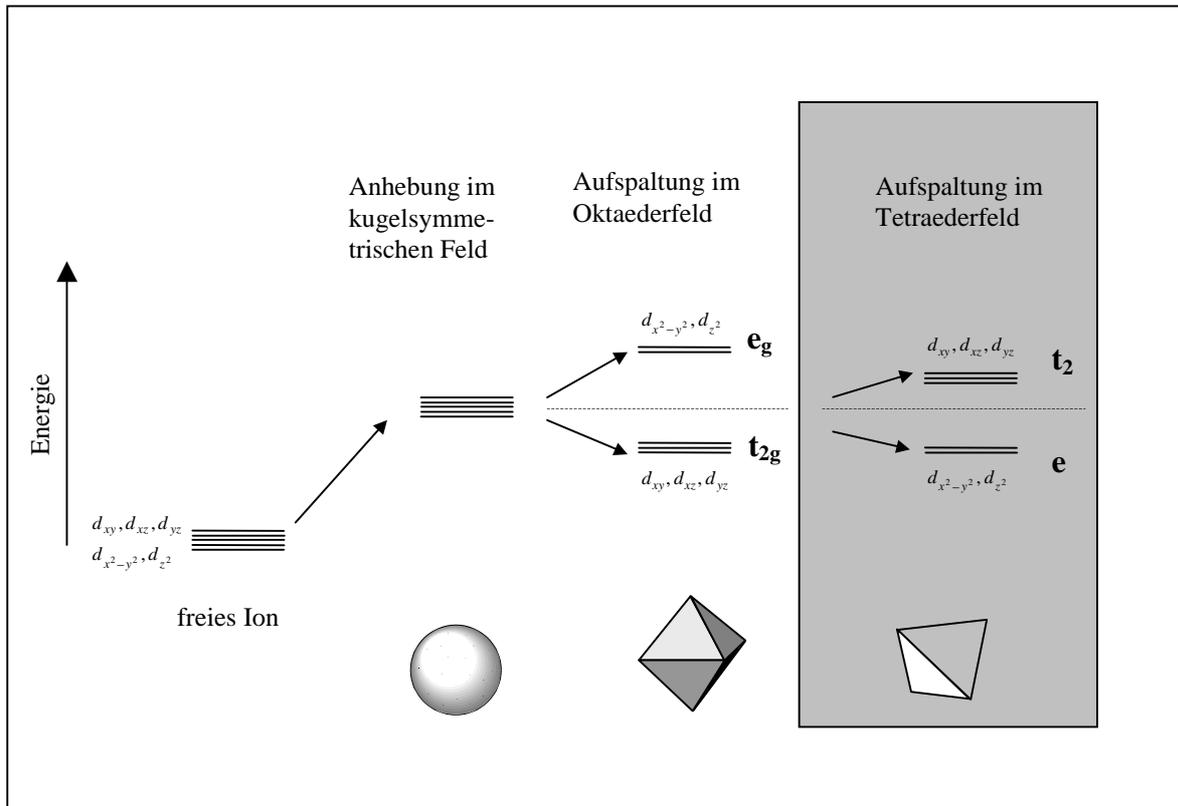
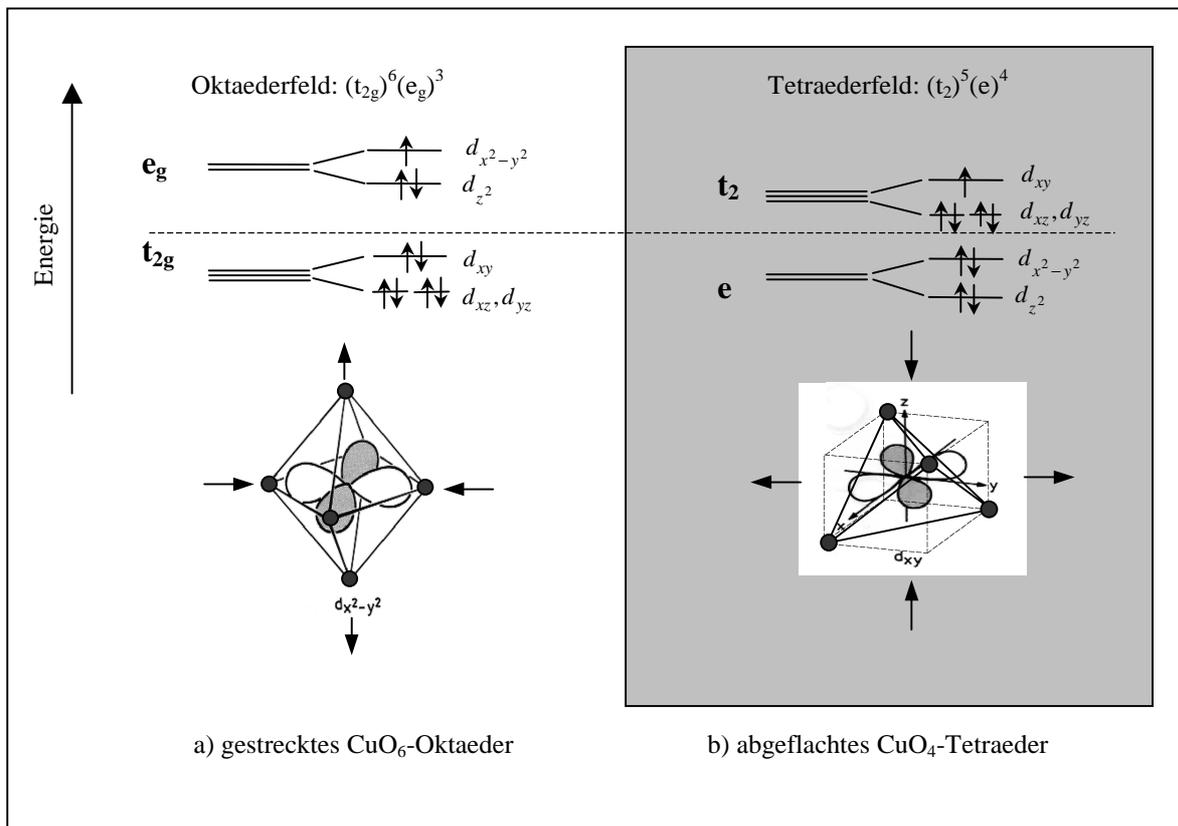


Bild 2.1 Energieaufspaltung der d-Orbitale in Abhängigkeit von der Feldsymmetrie

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

Die Situation ist für das 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 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 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^{2+}

Man kann nach den Überlegungen von DUNITZ und ORGEL für ein tetraedrisch koordiniertes Cu^{2+} -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^{2+} nicht begünstigt ist, konnten bis heute einige Verbindungen synthetisiert werden, in denen Cu^{2+} vollständig auf Tetraederplätzen verteilt ist (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-2 Bisher bekannte Verbindungen mit CuX_4 -Tetraedern

Verbindungen	Strukturtyp	Ligand (X)	Strukturbestimmung	Art der Verzerrung	Literatur
CuCr_2O_4 CuRh_2O_4	Spinell	O^{2-}	ja ja	stark abgeflacht	[1], [2] [3], [2]
$\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ $\text{Sr}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ $\text{Ba}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7^{**}$	Åkermanit	O^{2-}	nein nein ja ja	abgeflacht * abgeflacht * stark abgeflacht leicht gestreckt	[4] [5] [6], [7] [8]
$\text{Cs}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$ $\text{Cs}_2\text{CuGe}_5\text{O}_{12}$ $\text{Rb}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$	Pollucit	O^{2-}	ja nein nein	leicht gestreckt nicht bekannt nicht bekannt	[9] [10] [10]
CsCu_2Cl_4 CsCu_2Br_4	ibid.	Cl^- Br^-	ja ja	stark abgeflacht	[11] [12]
Cat $[\text{Cu}(\text{NCS})_4]$ mit Cat = p-Xylylen-bis (triphenyl-phosphonium) ²⁺	ibid.	$\text{N}^{\text{x-}}$	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_4 -Tetraeder schließen.

** Die Verbindung $\text{Ba}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ 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^{2+} vollständig tetraedrisch koordiniert ist, existieren auch solche, in denen Cu^{2+} -Ionen teilweise bzw. nur zu einem geringen Prozentsatz Tetraederplätze besetzen. Dazu gehören:

- $(\text{K}/\text{Na})_2\text{Mg}_3\text{Cu}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ (Milarit-Typ): 62% der Tetraederplätze sind mit Cu^{2+} besetzt (NGUYEN, 1980).

- KCuPO_4 (RbAlSiO₄-Typ): Cu^{2+} 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 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ (Åkermanit-Typ), Zn_2SiO_4 (Willemit), ZnO (Sphalerit-Typ) und $\text{Ca}_3\text{Te}_2\text{Zn}_3\text{O}_{12}$ (Granat-Typ), in denen zu einem allerdings sehr geringen Prozentsatz Cu^{2+} gegen Zn^{2+} auf den Tetraederplätzen ausgetauscht werden kann (REINEN, 1973).

Für *alle* genannten Verbindungen wurde röntgenographisch oder spektroskopisch eine Abflachung der CuO₄-Tetraeder nachgewiesen.

2.3 Syntheseversuche von neuen Verbindungen mit CuO₄-Tetraedern

Zwar ist die Zahl der bislang bekannten Verbindungen mit CuO₄-Tetraedern klein, jedoch existiert eine große Anzahl von Verbindungen, in denen zweiwertige Kationen mit einem dem Cu^{2+} ähnlichen Ionenradius (62 pm nach SHANNON and PREWITT, 1969) tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert sind: dies gilt insbesondere für die Kationen Zn^{2+} (60 pm), Co^{2+} (65 pm), Mn^{2+} (67 pm) und Fe^{2+} (63 pm), Cd^{2+} (84 pm), und mit Einschränkungen auch noch für Mg^{2+} (49 pm). Um die Auswirkungen des Jahn-Teller-Effekts auf das von Sauerstoff tetraedrisch koordinierte Cu^{2+} möglichst vollständig beschreiben zu können, wurde daher in dieser Arbeit überprüft, ob weitere, bislang unbekannte Verbindungen mit CuO₄-Tetraedern synthetisiert werden können.

Ausgangspunkt für die Syntheseversuche 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^{2+} -Analogon über die Festkörpersynthese aus den Ausgangsstoffen herzustellen (zur Synthese s. Kap. 1). Die Ergebnisse der Syntheseversuche 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^{2+} -Verbindung sowie das Ergebnis des Syntheseversuchs aufgelistet.

Wie Tabelle 2-3 zu entnehmen ist, war es in keinem Falle möglich, mittels Festkörpersynthese an Luft eine neue Verbindung mit Cu^{2+} 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^{2+} zum Teil nur sehr wenig unterscheiden, kann allein der Ionenradius von Cu^{2+} die Nichtexistenz der Cu-Analoga nicht erklären. Die Ursache muss eher in den elektronischen Eigenschaften des Cu^{2+} -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 CuO₄-Tetraedern

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

Fortsetzung von Tabelle 2-3

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

* 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 CuO₄-Tetraedern

Man kann aus oben genannten Gründen für Cu²⁺ 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 CuO₄-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 Sr₂CuSi₂O₇ sowie Sr₂CuGe₂O₇ 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 CuO₄-Tetraedern für die Rietveldanalyse

Strukturfamilie	Verbindungen	Raumgruppe	Eigensymmetrie des Cu ²⁺	Strukturbestimmung
Åkermanite	Sr ₂ CuSi ₂ O ₇	P $\bar{4}$ 2 ₁ m	$\bar{4}$	-
	Sr ₂ CuGe ₂ O ₇			-
	Ba ₂ CuGe ₂ O ₇			DINNEBIER (1993)
Spinelle	CuCr ₂ O ₄	I4 ₁ /amd	$\bar{4}m2$	PRINCE (1957) DOLLASE, O'NEILL (1997)
	CuRh ₂ O ₄			DULAC (1969), DOLLASE, O'NEILL (1997)

2.4.1 Mitglieder der Åkermanitfamilie: Sr₂CuSi₂O₇ und Sr₂CuGe₂O₇

2.4.1.1 Die Åkermanitstruktur

Die Verbindungen der Åkermanitfamilie haben die allgemeine Formel A₂BC₂O₇ und kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (Tabelle 2-5). Die Formel des Minerals Åkermanit lautet Ca₂MgSi₂O₇. Åkermanit bildet mit dem isotypen Mineral Gehlenit, Ca₂Al₂SiO₇, die Mineralgruppe der Melilithe. WARREN (1930) konnte erstmals die Struktur eines natürlichen Meliliths bestimmen. KIMATA und II (1981) bestimmten die Struktur des synthetischen Åkermanits Ca₂MgSi₂O₇.

Tabelle 2-5 Die Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (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 [SiO₄]-Tetraeder über einen gemeinsamen Brückensauerstoff zu einer [Si₂O₇]-Gruppe verbunden sind. Die [Si₂O₇]-Gruppe bildet zusammen mit dem [MgO₄]-Tetraeder Schichten [MgSi₂O₇], die mit den Ca²⁺-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 Sr₂CuSi₂O₇ (ITO, 1969), Sr₂CuGe₂O₇ (KLOCKOW, 1988) sowie Ba₂CuGe₂O₇ (OLIVEIRA, 1989) dargestellt werden. Die Verbindung Ba₂CuSi₂O₇ (MALINOVSKII, 1984) ist mit dem Åkermanit strukturverwandt (s.u.). Die Verbindungen Ca₂CuSi₂O₇ und Ca₂CuGe₂O₇ konnten bislang, auch in eigenen Versuchen (Festkörperreaktion bei 1000°C an Luft), nicht dargestellt werden.

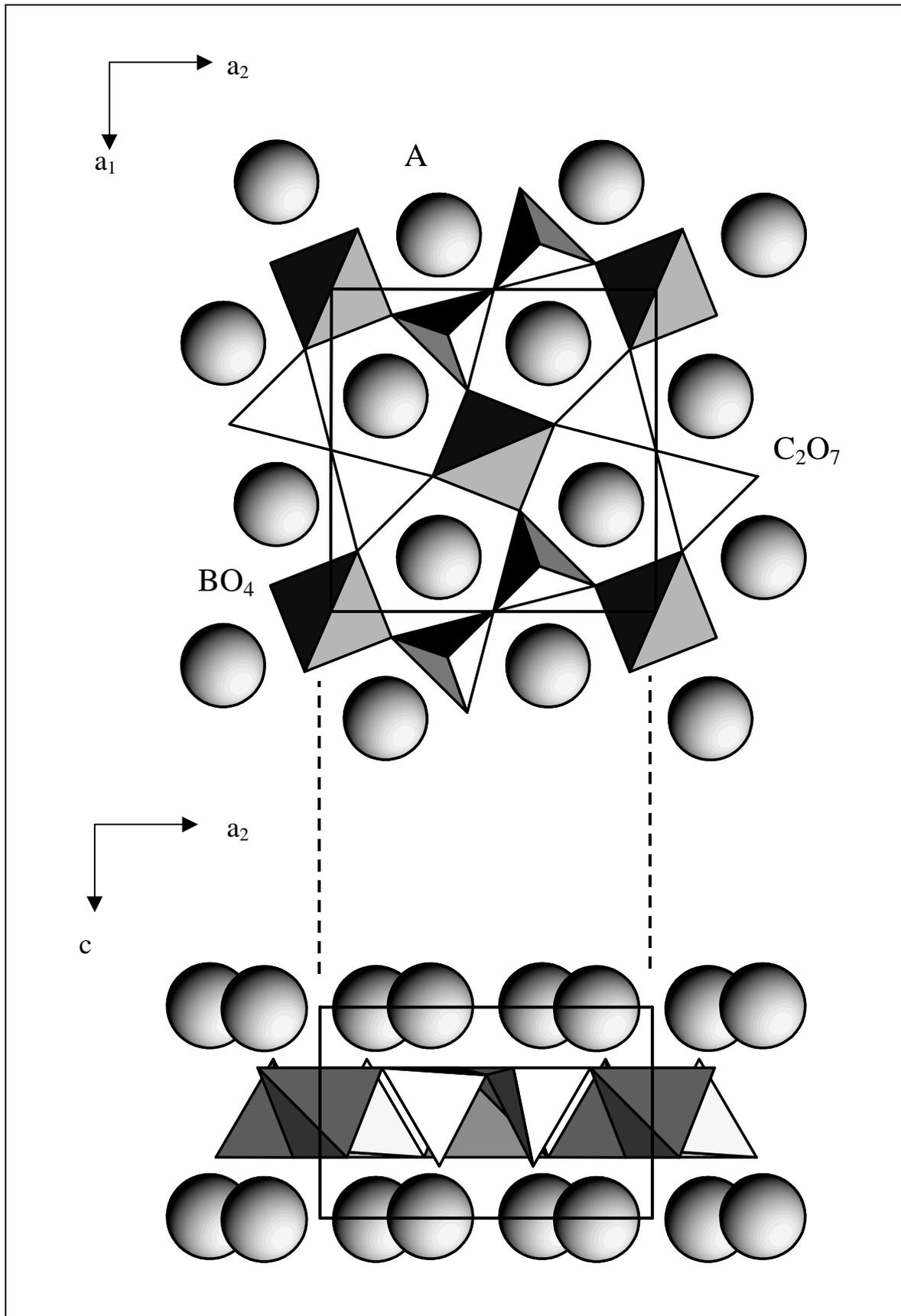


Bild 2.3 Die Struktur der Verbindungen der Äkermanitfamilie mit der Formel $A_2BC_2O_7$

2.4.1.2 Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen

Die Rietveldverfeinerungen von Sr₂CuSi₂O₇ und Sr₂CuGe₂O₇ (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 CuO₄-Tetraeder (s.a. TOVAR et al., 1998). Während diese Abflachung in Sr₂CuGe₂O₇ etwas über 23 % beträgt, liegt sie in Sr₂CuSi₂O₇ bei über 26% (zur Bestimmung des Verzerrungsgrades s. Anhang). Die Abstände Cu-O liegen mit 1,94 Å in Sr₂CuSi₂O₇ bzw. 1,91 Å in Sr₂CuGe₂O₇ in einem Bereich, der für ein Cu²⁺-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 T₂O₇-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 Sr₂CuSi₂O₇ ein normales Schwingungsverhalten aufzeigen (für die Kationen zwischen 0,4 und 0,7 Å², für die Sauerstoffe zwischen 0,9 und 1 Å²), fallen bei Sr₂CuGe₂O₇ speziell die thermischen Parameter der Sauerstoffe O(1) und O(3) auf. Sie nehmen sehr hohe Werte von 4,5 bzw. 6,8 Å² 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 Sr₂CuGe₂O₇ der Sauerstoffe) von ihrer idealen Position über mehrere Elementarzellen hinweg bedeuten und dadurch hohe Temperaturfaktoren verursachen.

Berücksichtigt man neben den hier aufgeführten Strukturdaten von Sr₂CuSi₂O₇ und Sr₂CuGe₂O₇ auch die von Ba₂CuGe₂O₇ (DINNEBIER, 1993), so treten in allen drei mit dem Åkermanit isotypen Verbindungen deutlich in c-Richtung abgeflachte CuO₄-Tetraeder auf. Dabei ergibt sich ein mittlerer Verzerrungsgrad von 24,6% und ein durchschnittlicher Cu-O-Abstand von 1,93 Å (Bild 2.4).

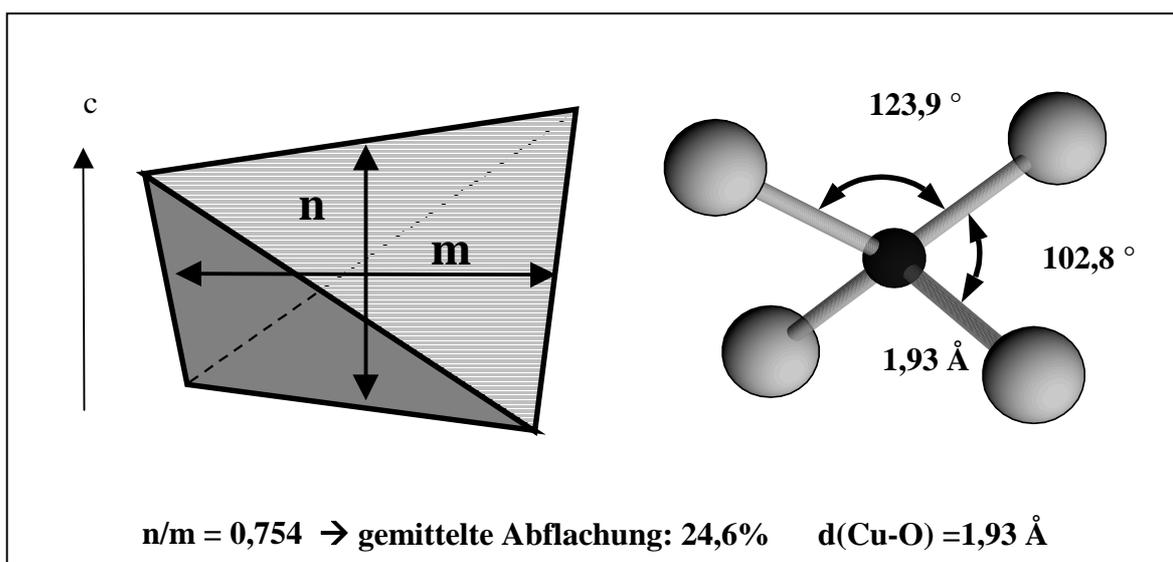


Bild 2.4 Aus den drei Åkermanit-isotypen Verbindungen Sr₂CuSi₂O₇, Sr₂CuGe₂O₇ und Ba₂CuGe₂O₇ gemitteltes CuO₄-Tetraeder

Tabelle 2-6 Rietveldverfeinerungen der Äkermanitverbindungen

Strukturdaten		Sr ₂ CuSi ₂ O ₇	Sr ₂ CuGe ₂ O ₇	Ba ₂ CuGe ₂ O ₇ [1]
Raumgruppe		$P\bar{4}2_1m$		
a [Å]		8,0969 (1)	8,2198 (1)	8,4660 (1)
c [Å]		5,0785 (1)	5,2493 (1)	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 ²]	0,67 (2)	1,49 (4)	anisotrop verfeinert
B (Cu)	[Å ²]	0,58 (4)	1,36 (7)	
B (Si,Ge)	[Å ²]	0,41 (6)	1,05 (5)	
B (O(1))	[Å ²]	0,98 (24)	4,50 (54)	
B (O(2))	[Å ²]	0,93 (16)	1,42 (23)	
B (O(3))	[Å ²]	0,99 (12)	6,82 (32)	
Cu-O	[Å] (4x)	1,94 (1)	1,91 (1)	1,95 (1)
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)
O-Cu-O [°]	(4x)	102,3 (4)	103,2 (8)	102,9(3)
	(2x)	125,1 (4)	123,0 (9)	123,6(4)
Abflachung		26,5 %	23,2 %	24,2 %
R _{wp} [%]		15,9	20,1	7,29
GoF		1,49	1,43	6,05
R _{Bragg} [%]		4,47	5,94	4,35

[1] DINNEBIER, 1993

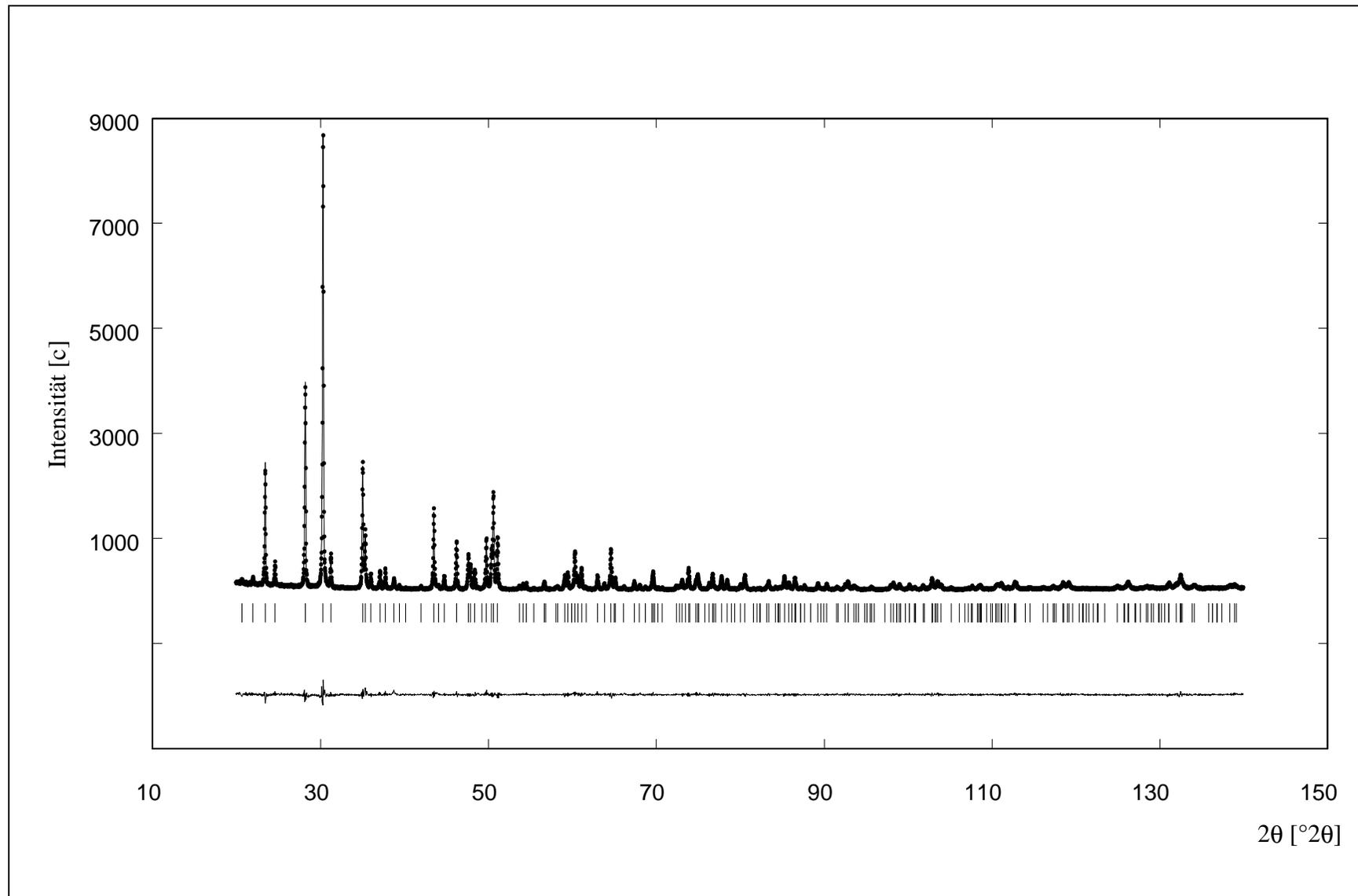


Bild 2.5 Rietveld-Plot der Verfeinerung von $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ (Cu- $K\alpha_1$, Bragg-Brentano-Geometrie, Ortsempfindlicher Detektor, Si-Einkristallprobenträger)

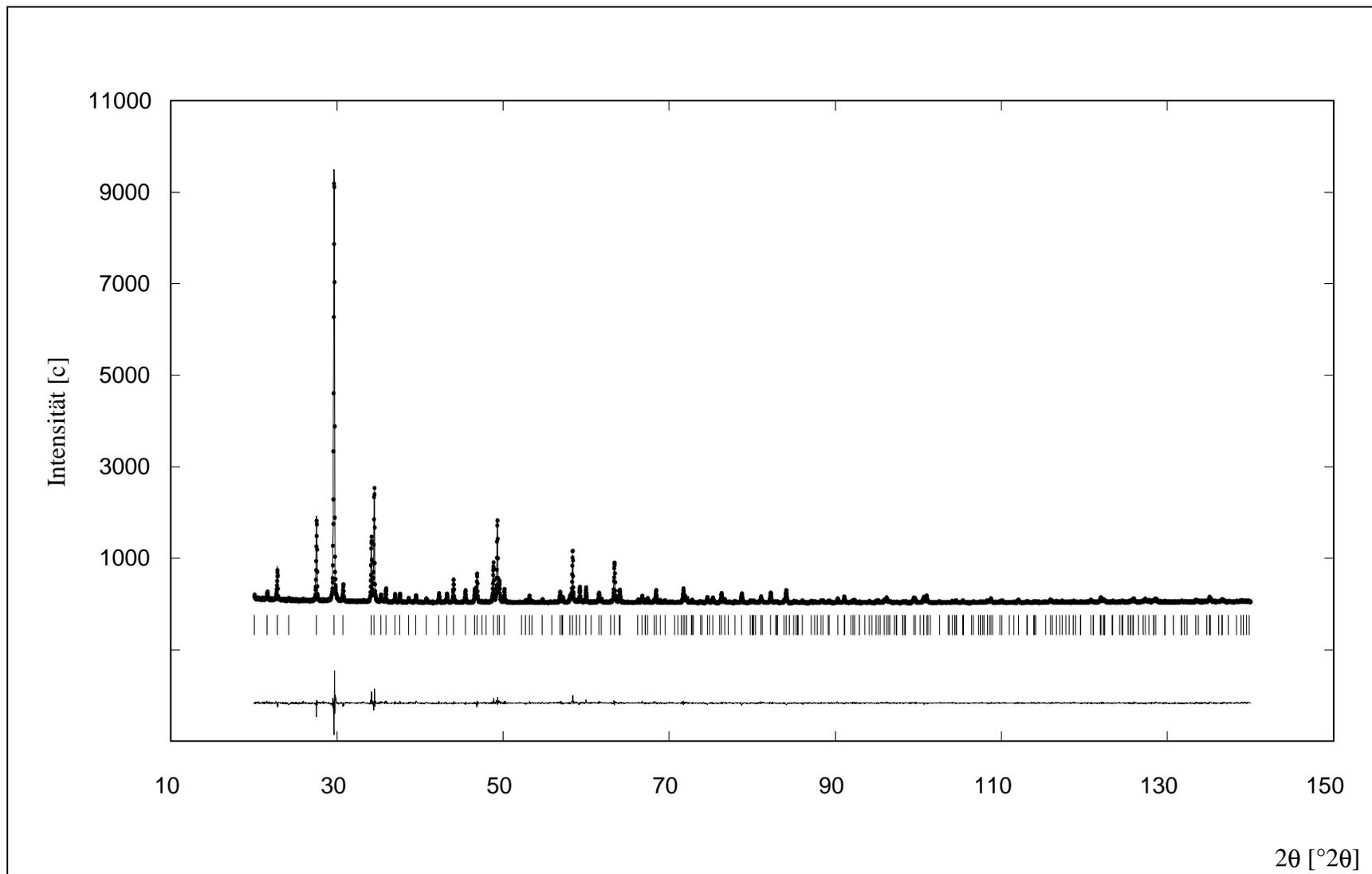


Bild 2.6 Rietveld-Plot der Verfeinerung von Sr₂CuGe₂O₇ (Cu-K α ₁, Bragg-Brentano-Geometrie, Ortsempfindlicher Detektor, Si-Einkristallprobenträger)

2.4.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die starke Abflachung der 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 Mg^{2+} besetzten Tetraeder nahezu unverzerrt sind (Bild 2.7).

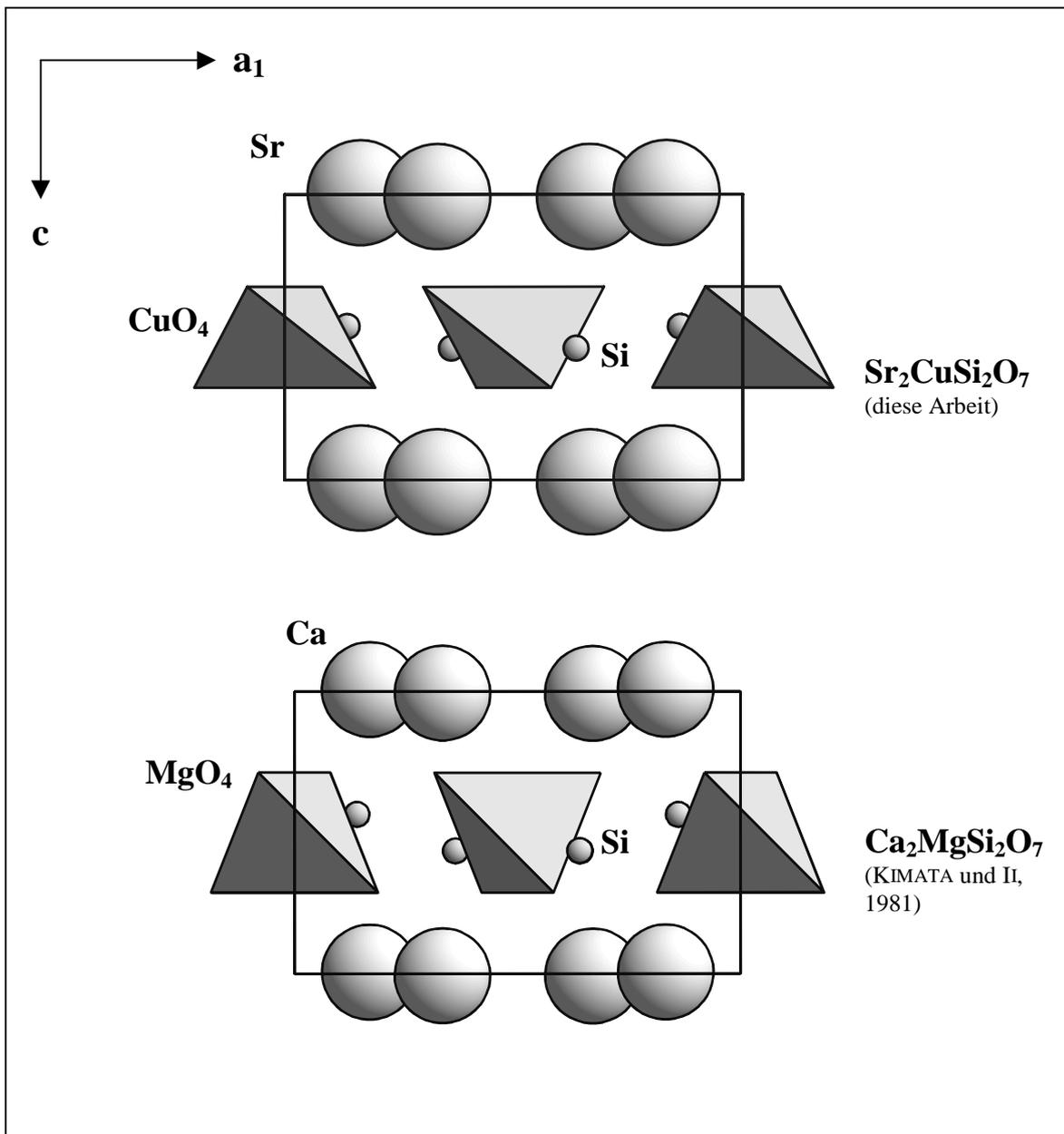


Bild 2.7 Vergleich der Struktur von $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ mit der von $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Um den tatsächlichen Einfluss des 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 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 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 durchgeführt¹. 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 ₂ CuSi ₂ O ₇	Sr ₂ ZnSi ₂ O ₇	Sr ₂ CuGe ₂ O ₇	Sr ₂ ZnGe ₂ O ₇ *
a [Å]	8,097	8,006	8,220	8,155
c [Å]	5,079	5,171	5,250	5,327
c/a	0,627	0,646	0,639	0,653
T(1)-O [Å]	1,94	1,98	1,91	1,95
O-T(1)-O [°]	102,3 (2x) 125,1 (4x)	105,7 (2x) 117,2 (4x)	103,2 (2x) 123,0 (4x)	108,3 (2x) 111,9 (4x)
Abflachung	26,5 %	13,7 %	23,2 %	4,4 %
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 CuO₄-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 Sr₂ZnSi₂O₇, dass auch das ZnO₄-Tetraeder in Sr₂ZnSi₂O₇ abgeflacht ist. Diese Abflachung ist mit 13,7% allerdings deutlich kleiner als die der CuO₄-Tetraeder in den Sr/Ba-Cu-Äkermaniten. Nur Sr₂ZnGe₂O₇ weist annähernd regulär ausgebildete Tetraederplätze auf.

Die Abflachung des ZnO₄-Tetraeders in Sr₂ZnSi₂O₇ kann nur topologisch bedingt sein, da Zn²⁺ keine elektronische Verzerrung verursacht. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist der Größenunterschied von Zn²⁺ und Si⁴⁺: weil das größere ZnO₄-Tetraeder mit jeweils zwei kleineren SiO₄-Tetraedern in einer Tetraederschicht eingebunden ist, wird es etwas abgeflacht. Da aber Ge⁴⁺ und Zn²⁺ einen ähnlichen Ionenradius und somit die GeO₄- und die ZnO₄-Tetraeder eine ähnliche Größe aufweisen, ist die Tetraederposition im analogen Germanat Sr₂ZnGe₂O₇ annähernd regulär ausgebildet.

Unter der Annahme einer bereits abgeflachten Position läßt sich dann auch die stärkere Abflachung des CuO₄-Tetraeders in Sr₂CuSi₂O₇ gegenüber der in Sr₂CuGe₂O₇ (und Ba₂CuGe₂O₇) erklären: die topologische und die elektronische Komponente addieren sich in Sr₂CuSi₂O₇ zu einer insgesamt stärkeren Abflachung.

Das [Si/Ge₂O₇]-Doppeltetraeder ist von der Jahn-Teller-bedingten Abflachung der CuO₄-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

¹ 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 CuO₄-Tetraeder gesehen werden, die zu einer stärkeren Verkipfung der Si/Ge₄-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 Germananen (ca. 133° bzw. 141°) kann auf die weniger starke Abstoßung der Ge⁴⁺-Zentralionen zurückgeführt werden.

Eine weitere Verbindung des Åkermanit-Typs mit tetraedrisch koordiniertem Cu²⁺ ist Ba₂CuSi₂O₇, es zeigt aber nur eine Strukturverwandschaft zum Åkermanit, keine echte Isotypie (MALINOVSKII, 1984). Ba₂CuSi₂O₇ 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 CuO₄-Tetraeder in Ba₂CuSi₂O₇ 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 Ba₂CoSi₂O₇ (ADAMS et al., 1996) deutet darauf hin, dass diese Streckung nicht elektronischer Natur ist, denn für das CoO₄-Tetraeder in Ba₂CoSi₂O₇ wurden ähnliche Dimensionen wie für das CuO₄-Tetraeder in Ba₂CuSi₂O₇ gefunden, und Co²⁺ verursacht in tetraedrischer Koordination keine Jahn-Teller-Verzerrung (Tabelle 2-1, S. 35).

Tabelle 2-8 Gitterparameter von Ba₂CuSi₂O₇ (MALINOVSKII, 1984) und Ba₂CoSi₂O₇ (ADAMS et al., 1996)

Verbindung	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β
Ba ₂ CuSi ₂ O ₇	C2/c *	8,461	8,437	10,712	111,12 °
Ba ₂ CoSi ₂ O ₇	C2/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/CoO₄-Tetraeders in Ba₂CuSi₂O₇ (MALINOVSKII, 1984) bzw. Ba₂CoSi₂O₇ (ADAMS et al., 1996)

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

2.4.2 Mitglieder der Spinellfamilie: CuRh_2O_4 und CuCr_2O_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 AB_2X_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 MgAl_2O_4 und eine normale Kationenverteilung.

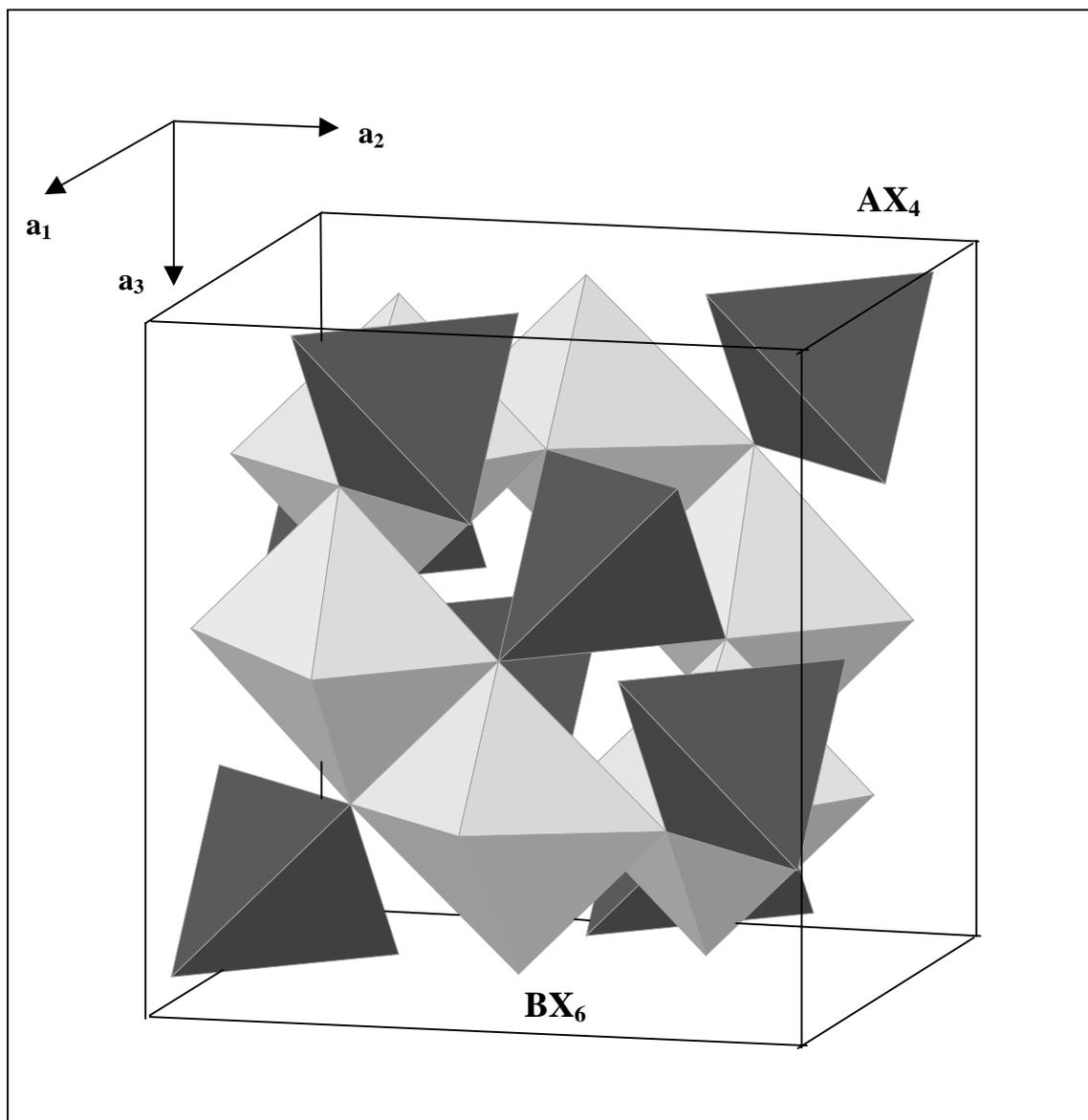


Bild 2.8 Ausschnitt aus der Spinellstruktur, Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (nach BRAGG, 1915)

2.4.2.2 Die Verbindungen CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄

Durch die Besetzung der Oktaederposition durch ein großes dreiwertiges Kation (wie Cr³⁺ oder Rh³⁺) wird die Spinellstruktur aufgeweitet und die Besetzung von Cu²⁺ auf einer Tetraederposition ermöglicht. Die entsprechenden Verbindungen lauten CuRh₂O₄ (BERTAUT, 1961, KHANOLKAR, 1961) und CuCr₂O₄ (PRINCE, 1957). Wegen ihrer Größe besetzen Cr³⁺ bzw. Rh³⁺ ausschließlich oktaedrisch koordinierte Plätze, d.h. die Kationenverteilung ist normal (DULAC, 1969, MOLTER, 1992 sowie PRINCE, 1957, DOLLASE und O'NEILL, 1997).

CuRh₂O₄ war auf Grund seiner magnetischen Eigenschaften Gegenstand intensiver Forschung (BLASSE, 1963). CuCr₂O₄ 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 CuO₄-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 CuO₄-Tetraeder tetragonal verzerrt. In der Literatur werden als Raumgruppe der tetragonalen Spinelle sowohl I $\bar{4}2d$, als auch die höhersymmetrische Raumgruppe I4₁/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 I4₁/amd als letztlich korrekte Raumgruppe vorschlagen.

Tabelle 2-10 Vergleich der beiden Raumgruppen I $\bar{4}2d$ (Nr. 122) und I4₁/amd (Nr. 141, in 2. Aufstellung)

Raumgruppe	Wyckoff-Lage		Eigensymmetrie		x		y		z	
	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 CuO₄-Tetraeders in CuRh₂O₄ bzw. CuCr₂O₄ 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)². CuRh₂O₄ hat ein c/a-Verhältnis von 0,905, CuCr₂O₄ von 0,912, d.h. CuRh₂O₄ weist eine etwas stärkere makroskopische Verzerrung auf (es ist „tetragonal“).

² Tabelle 2-1 (S. 35) kann entnommen werden, dass für eine [Ar]d⁸-Elektronenkonfiguration eine Tetraederstreckung erwartet werden kann. Dies ist bei den Verbindungen NiRh₂O₄ und NiCr₂O₄ auch der Fall. Das c/a-Verhältnis ist dann größer als eins (DULAC, 1969, PRINCE, 1961)

Die Verbindungen CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 bilden eine Mischkristallreihe (PADMANABAN, 1990, NEININGER, 1991). Entsprechend den Größenverhältnissen von Rh^{3+} und 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.

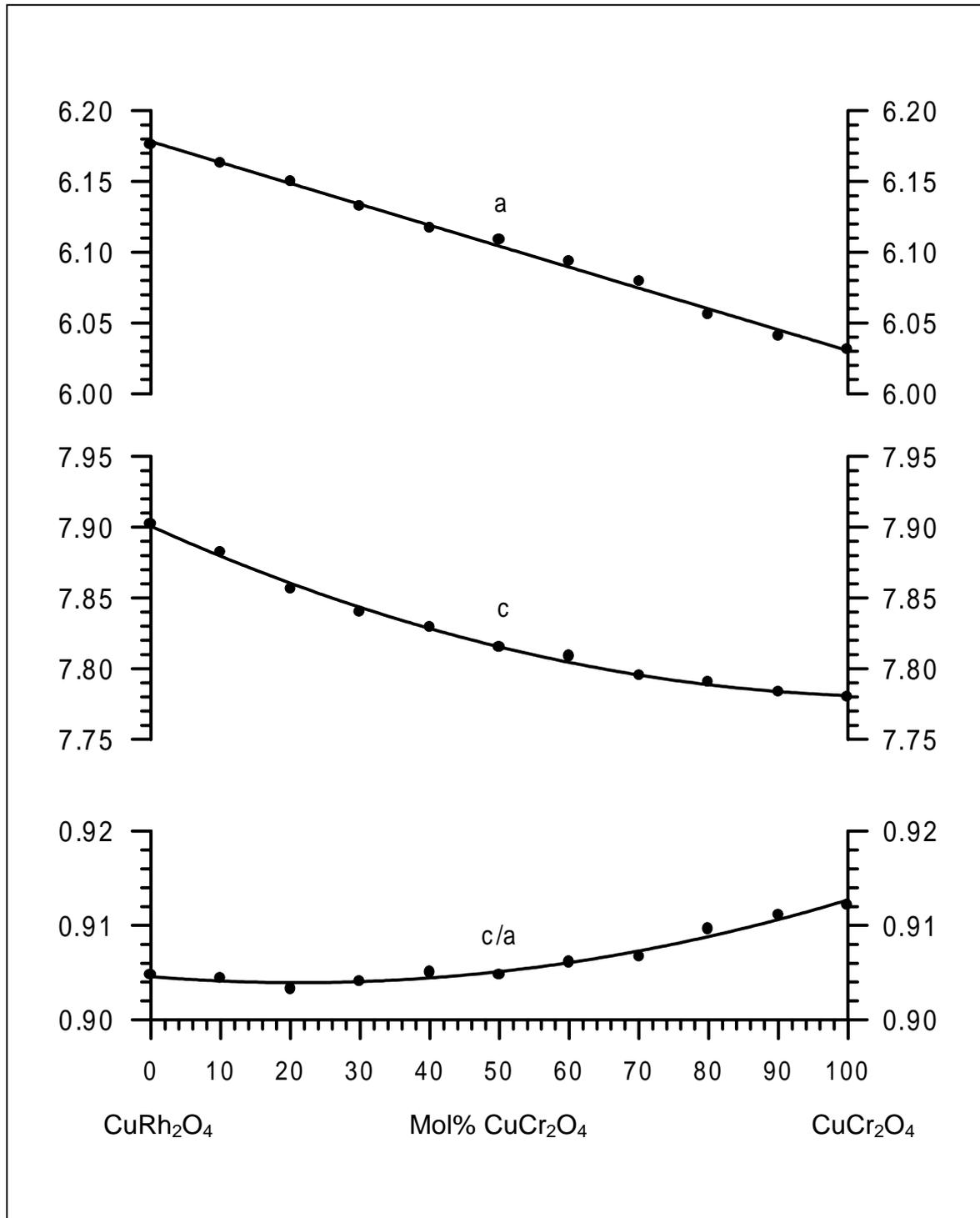


Bild 2.9 Gitterparameter in der Mischkristallreihe CuRh_2O_4 - CuCr_2O_4 (nach NEININGER (1991), in dieser Arbeit ergänzt)

2.4.2.3 Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen

Für die beiden Spinelle CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ 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 CuO₄-Tetraeder zu untersuchen, wurde ebenfalls die Struktur des Mischkristalls Cu[RhCr]O₄ verfeinert.

Bei allen Strukturverfeinerungen konnte die von DOLLASE und O'NEILL (1997) vorgeschlagene Raumgruppe $I4_1/amd$ bestätigt werden. Die Verwendung der niedersymmetrischen Raumgruppe $I42d$ 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 CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄, als auch im Mischkristall Cu[RhCr]O₄, das CuO₄-Tetraeder stark abgeflacht. Der aus den Strukturdaten der beiden Endglieder gemittelte Verzerrungsgrad beträgt 22,4% (Bild 2.10). Der Mischkristall Cu[RhCr]O₄ weist mit einem Verzerrungsgrad von 23,7% ein etwas stärker abgeflachtes CuO₄-Tetraeder auf. Im Vergleich zu den Cu-Äkermaniten ist die Abflachung der CuO₄-Tetraeder in den Spinellen also weniger stark (vgl. Bild 2.4, S. 43). Die etwas „stärkere“ Tetragonalität von CuRh₂O₄ (vgl. c/a-Verhältnis) kommt im Verzerrungsgrad der CuO₄-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 Rh³⁺ und Cr³⁺ von CuRh₂O₄ nach CuCr₂O₄ 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.

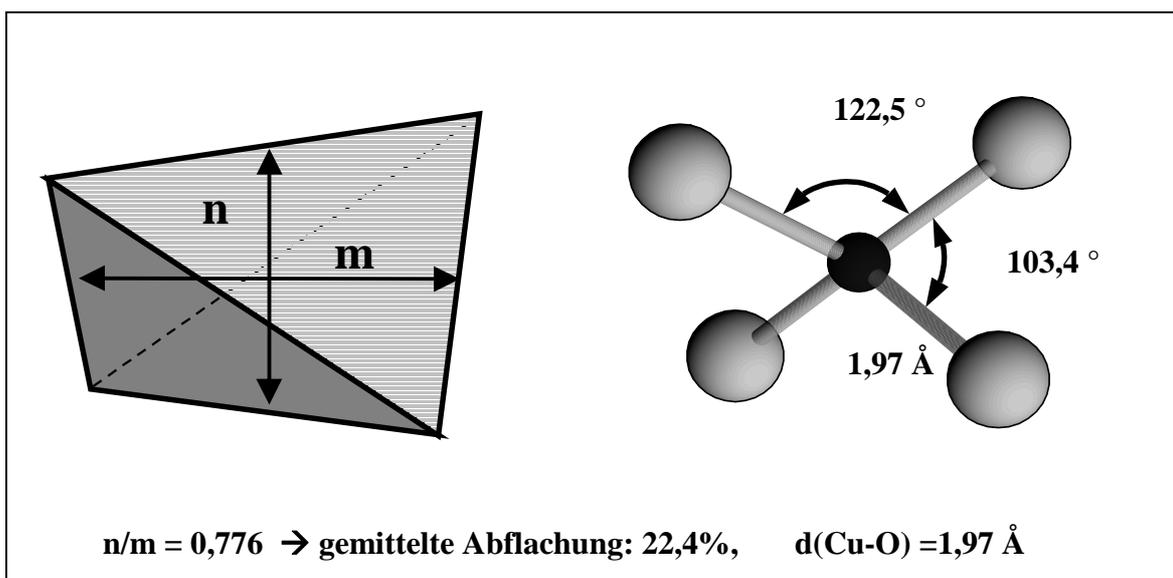


Bild 2.10 Aus den beiden Cu-Spinellen CuCr₂O₄ und CuRh₂O₄ gemitteltes CuO₄-Tetraeder.

Tabelle 2-11 Rietveldverfeinerungen der Spinellverbindungen mit CuO₄-Tetraedern

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

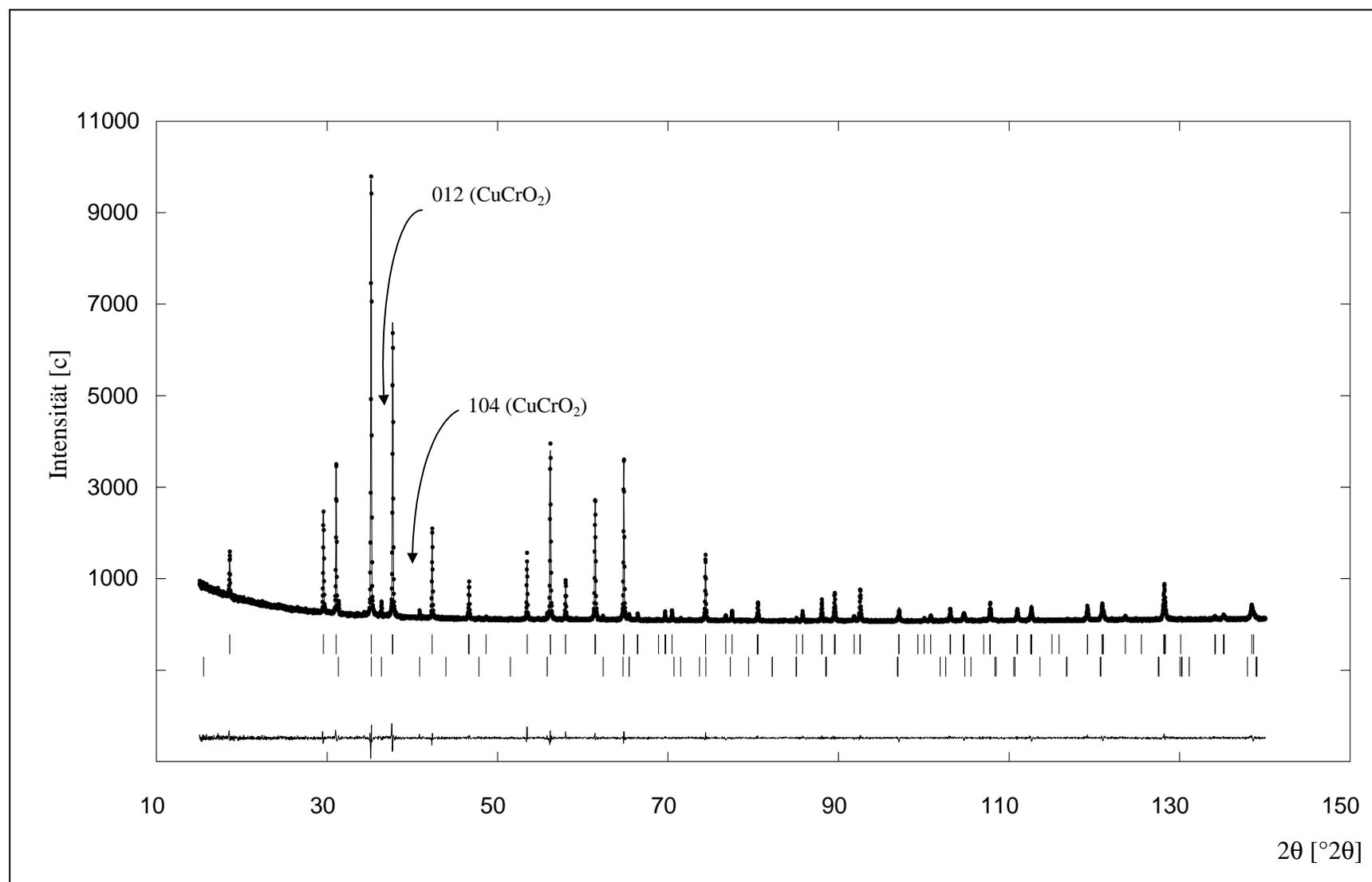


Bild 2.11 Rietveldplot von CuCr_2O_4 (Cu-K α_1 , Bragg-Brentano-Geometrie, Ortsempfindlicher Detektor, Si-Einkristallprobenträger)
Als sehr untergeordnete Phase tritt CuCrO_2 (Mcconnellit, PDF-Nr. 39-247) auf, dessen Profil parallel zur Rietveldverfeinerung mitangepasst wurde.
Im Rietveldplot sind nur die stärksten Linien 012 ($36,4^\circ 2\theta$) und 104 ($40,9^\circ 2\theta$) zu erkennen.

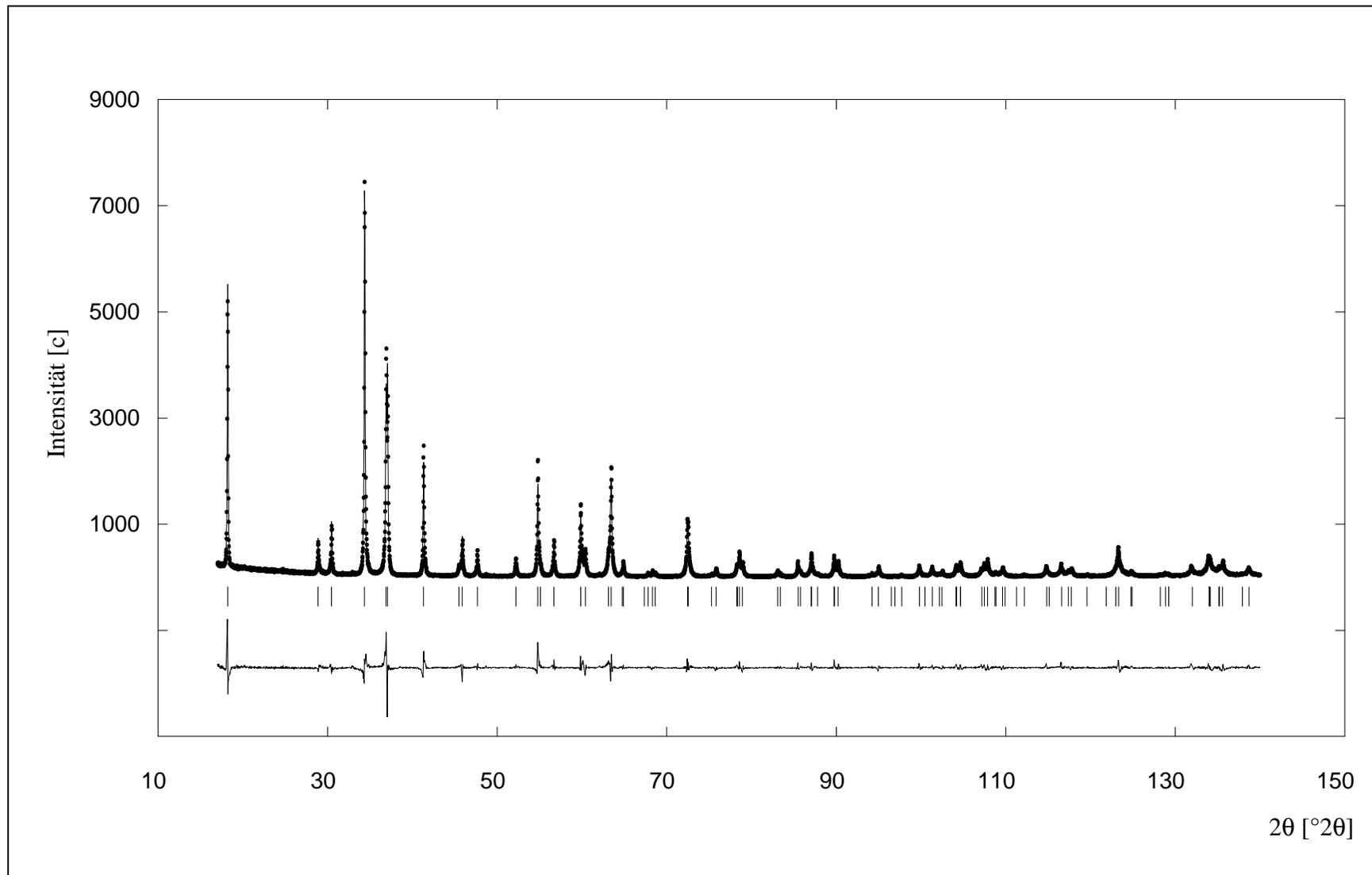


Bild 2.12 Rietveldplot von CuRh_2O_4 ($\text{Cu-K}\alpha_1$, Bragg-Brentano-Geometrie, Ortsempfindlicher Detektor, Si-Einkristallprobenträger)

2.4.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Vergleich der Strukturen von CuRh_2O_4 bzw. CuCr_2O_4 mit der idealen Spinellstruktur (Bild 2.13) wird die starke Abflachung der 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 CuO_4 -Tetraeder in CuRh_2O_4 und CuCr_2O_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 CuO_4 -Tetraeder ist praktisch unabhängig von dem oktaedrisch koordinierten Kation.

Das Achsenverhältnis c/a in der Mischkristallreihe CuRh_2O_4 - CuCr_2O_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/CrO_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 M^{3+} -Oktaeder in CuCr_2O_4 weist zunächst in alle Raumrichtungen identische Abstände auf ($\sim 1,99 \text{ \AA}$). Mit zunehmendem Ersatz von Cr^{3+} durch Rh^{3+} wächst der 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 CuCr_2O_4 kleineren c/a -Verhältnis von CuRh_2O_4 .

Zu Vergleichszwecken sind die von anderen Autoren ermittelten Strukturdaten der Spinelle CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 in Tabelle 2-12 und Tabelle 2-13 (beide S. 59) zusammen mit den Ergebnissen dieser Arbeit aufgelistet. Abgesehen von zwei Ausnahmen ($d(\text{Cu-O})$ in CuCr_2O_4 von YE et al. und der Verzerrungsgrad des CuO_4 -Tetraeders in CuRh_2O_4 von DOLLASE und O'NEILL) liegen die Resultate in engen Grenzen und bekräftigen die Aussage, dass die Dimension der 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 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 CuO_4 -Tetraeder auf die Åkermanit- und die Spinellstruktur wird im Kapitel 3 im Rahmen der Ergebnisse der Hochtemperatur-Strukturverfeinerungen geführt.

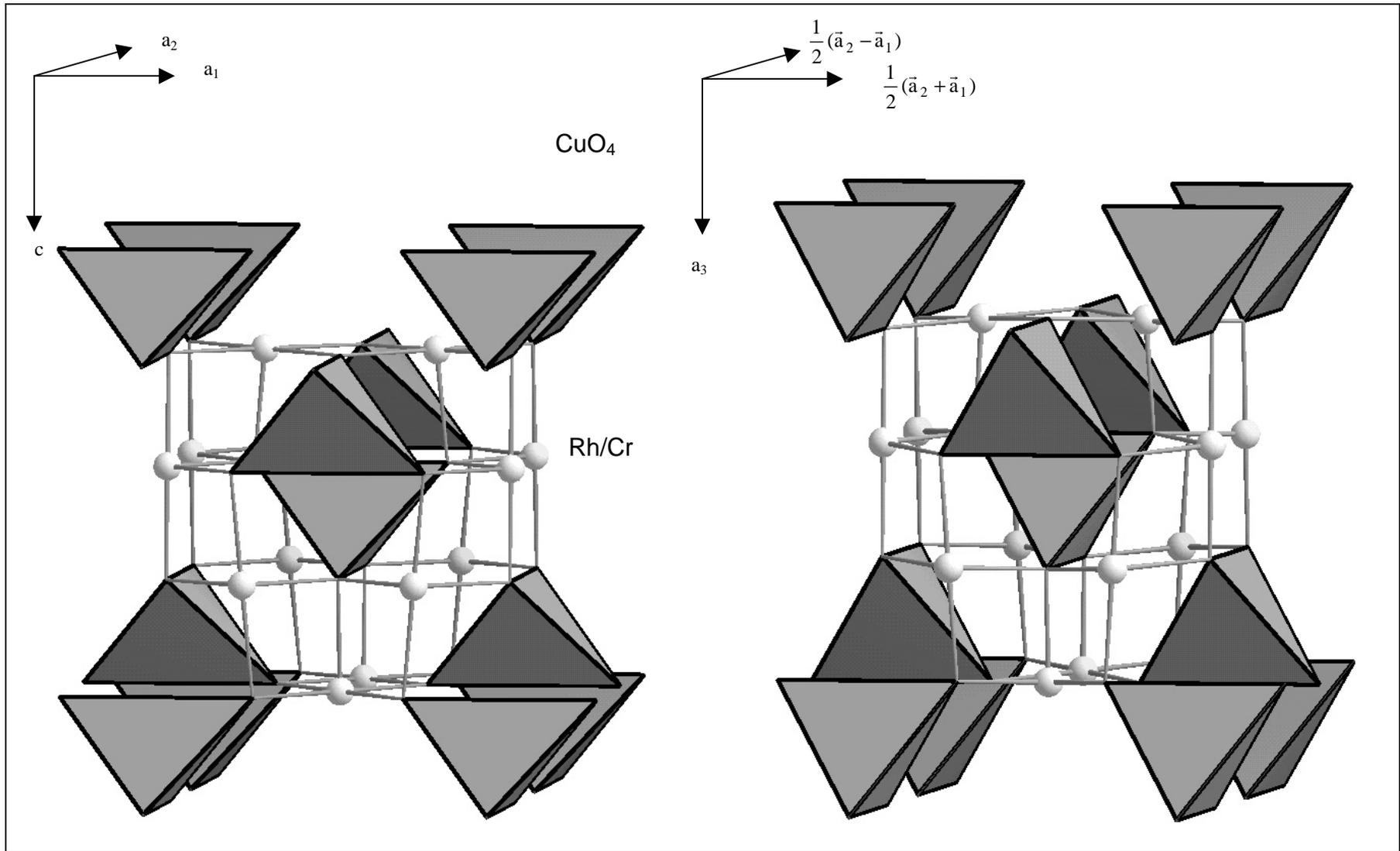


Bild 2.13 Vergleich der tetragonal verzerrten Spinellstruktur von $\text{CuCr/Rh}_2\text{O}_4$ (Elementarzelle) mit der idealen Spinellstruktur (Ausschnitt)

Tabelle 2-12 Ausgewählte Strukturdaten verschiedener Autoren für CuCr_2O_4

Autor	PRINCE (1957)	YE et al. (1991)	DOLLASE, 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]	1,94	1,91	1,96	1,96
O-Cu-O [°]	103,4 / 122,4	103,8 / 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- grad [%]	22,3	20,8	20,6	22,7
R Bragg [%]	keine Ang.	6	3,9	2,9

Tabelle 2-13 Ausgewählte Strukturdaten verschiedener Autoren für CuRh_2O_4

Autor	DULAC (1969)	DOLLASE, O'NEILL (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]	1,98	1,96	1,98
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- grad [%]	22,3	25,1	21,9
R Bragg [%]	9,6	4,7	5,0