

4 Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit war es, den Einfluss von individueller Jahn-Teller-bedingter Polyederverzerrung auf die Topologie der Kristallstruktur ausgewählter oxidischer Cu^{2+} -Verbindungen zu bestimmen. Dabei waren Verbindungen mit dem bislang wenig untersuchten Jahn-Teller-Tetraeder CuO_4 von vorrangigem Interesse. Mittels Hochtemperatur-Strukturanalyse bis 1000°C wurde die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Polyederverzerrung und deren Auswirkung auf die Kristallstruktur untersucht. Das temperaturabhängige Verhalten von CuO_n -Polyedern gibt dabei Auskunft über das Kräftegleichgewicht zwischen Polyederverzerrung und Kristalltopologie.

Untersuchungen des CuO_4 -Tetraeders bei Raumtemperatur

Eine Literaturrecherche sowie eigene systematische Syntheseversuche bezüglich des Vorkommens tetraedrisch koordinierten zweiwertigen Kupfers bestätigte die Seltenheit dieses Polyeders. Die stöchiometrische Besetzung von Sauerstoffkoordinierten Tetraederplätzen mit Cu^{2+} konnte nur in Verbindungen der Åkermanit- ($\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ und das verwandte $\text{Ba}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$), der Spinell- (CuRh_2O_4 , CuCr_2O_4) und der Pollucitfamilie ($\text{Cs}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$) gefunden werden. Wie schon früh kristallfeldtheoretisch begründet ist für ein zweiwertiges Kupferion in tetraedrischer Umgebung eine Abflachung des umgebenden Tetraeders zu erwarten. Die Ergebnisse dieser Arbeit und aus der Literatur bestätigen bis auf zwei Ausnahmen diese Vorhersage. Das CuO_4 -Tetraeder liegt, abgesehen von den Verbindungen $\text{Cs}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Ba}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$, stets deutlich abgeflacht vor. Die individuelle Abflachung der CuO_4 -Tetraeder in Richtung der tetragonalen c-Achse äußert sich makroskopisch bei den Cu-Åkermaniten durch ein vergleichsweise deutlich kleineres c/a-Verhältnis. Während aber bei den Åkermanit-Verbindungen die Gesamtsymmetrie erhalten bleibt, verursachen die abgeflachten Cu^{2+} -Jahn-Teller-Tetraeder in der Spinellstruktur eine tetragonale Strukturverzerrung durch eine Komprimierung der Elementarzelle in Richtung der tetragonalen c-Achse ($c/a < 1$).

Aus den Ergebnissen der Strukturanalysen konnte die Art und Stärke dieser Tetraederabflachung und ein „durchschnittliches“ Jahn-Teller-Tetraeder CuO_4 ermittelt werden. Der Abflachungsgrad beträgt im Mittel etwa 23,5%. Aus der Analyse der Bindungslängen Cu-O ergibt sich ein mittlerer Cu-O-Abstand von $1,95 \text{ \AA}$ und, basierend auf einem Sauerstoff-Ionenradius von $1,40 \text{ \AA}$, ein Radius für das Cu^{2+} -Ion in tetraedrischer Koordination von 55 pm . Wie sich zeigte, ist die Verzerrung der CuO_4 -Tetraeder in der Åkermanitstruktur durch die Verknüpfung mit der T_2O_7 -Doppelgruppe von topologischen Effekten überlagert und dadurch stärker ausgeprägt.

Nach Literaturangaben ist aber das Koordinationstetraeder des Cu^{2+} in der Pollucit-Verbindung $\text{Cs}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$ ein gestrecktes Tetraeder. Die strukturellen Analysen der Cu-Spinelle und -Åkermanite dieser Arbeit sowie die Arbeiten an verschiedenen anderen CuX_4 -Tetraedern belegen eindeutig das Bestreben des Cu^{2+} nach der quadratisch-planaren Koordination. Daher können für den Befund nur topologische Ursachen, die den Jahn-Teller-Effekt überdecken, in Betracht gezogen werden. Dasselbe gilt für die Åkermanit-

ähnliche Verbindung $\text{Ba}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$, in der ebenfalls ein gestrecktes CuO_4 -Tetraeder gefunden wurde. Ein Vergleich mit der isotypen Verbindung $\text{Ba}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ liefert ein klares Indiz für eine topologisch begründete Tetraederstreckung, da auch das CoO_4 -Tetraeder in $\text{Ba}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ gestreckt vorliegt und Co^{2+} in tetraedrischer Koordination keinem Jahn-Teller-Effekt unterliegt.

Die Raumtemperaturexperimente dieser Arbeit zeigen, dass

- Cu^{2+} in tetraedrischer Koordination eine quadratisch-planare Koordination anstrebt und dabei sein umgebendes Koordinationstetraeder abflacht. Der Abflachungsgrad beträgt dabei im Mittel etwa 23,5 %, der Cu-O-Abstand 1,95 Å
- die Analyse einer Jahn-Teller-Polyederverzerrung stets vor dem Hintergrund einer möglichen topologischen Komponente gesehen werden muss, welche die Jahn-Teller-Verzerrung verstärken, schwächen oder gänzlich überdecken kann
- das Kräfteverhältnis von Jahn-Teller-Effekt und Kristalltopologie von der Art der Verknüpfung der Polyeder untereinander und der Stärke der Bindungen, oder vereinfacht, von der „Verformbarkeit“ der Kristallstruktur abhängt. Die nach dem Prinzip der kubisch dichtesten Kugelpackung aufgebaute Spinellstruktur lässt sich dabei vom Jahn-Teller-Effekt deutlich mehr beeinflussen, als die Åkermanitstruktur, in der das CuO_4 -Tetraeder fest mit Si_2O_7 -Baugruppen in einer Tetraederschicht eingebunden ist.

Thermische Eigenschaften von CuO_n -Polyedern

Temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen, wie unterschiedlich sich die Jahn-Teller-verzerrten Cu-O-Polyeder auf eine Kristallstruktur auswirken können:

Åkermanitstruktur

Repräsentativ für die Verbindung der Åkermanitfamilie wurde $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$ für die Hochtemperatur-Röntgenstrukturanalyse ausgewählt. Die Verbindung zeigt eine annähernd lineare thermische Ausdehnung. Die individuelle Abflachung des CuO_4 -Tetraeders bleibt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich erhalten und ist offensichtlich von der Temperatur unabhängig. Sie hat keinen merklichen Einfluss auf die anderen Baugruppen (Si_2O_7 -Doppelgruppe, SrO_8 -Antiprisma). Die Schwingung der Atome um ihre Ruhelage, repräsentiert durch die isotropen Temperaturfaktoren, nimmt linear mit der Temperatur zu und liegt in der für anorganische Kristalle üblichen Größenordnung.

Spinellstruktur

Ganz anders verhalten sich die beiden bei Raumtemperatur tetragonal verzerrt vorliegenden Spinelle CuRh_2O_4 und CuCr_2O_4 . Die Kristallachsen zeigen eine deutlich anisotrope nicht-lineare thermische Ausdehnung. Während die c-Achse mit der Temperatur zunächst langsam, dann immer stärker anwächst, schrumpft gleichzeitig die a-Achse. Dadurch nähern sich die Längen der beiden Achsen einander an. Bei etwa 600°C erfolgt der Übergang zur kubischen Symmetrie. Der tetragonal-kubischen Phasenübergang wurde für beide Cu-Spinelle erstmals in dieser Arbeit in struktureller und thermodynamischer Hinsicht detail-

liert untersucht und charakterisiert. Er verläuft sprunghaft unter Zunahme des Gesamtvolumens und weist über beide Verbindungen gemittelt die vergleichsweise kleine Umwandlungsenthalpie von etwa 3kJ/Mol auf. Somit kann der Phasenübergang als Typ erster Ordnung, dilatativ und spontan charakterisiert werden.

Experimente unter kühlenden Bedingungen zeigen, dass der Phasenübergang vollständig reversibel ist. Auch die Rückumwandlung in die tetragonale Form erfolgt spontan. Dabei weisen die jeweiligen Phasenübergänge eine Hysterese von etwa 20K auf. Die mit sehr hoher Temperaturauflösung durchgeführten Heiz- und Kühlläufe zeigen, dass bestimmte Zustandsbereiche der Spinelle im Bereich der Phasenumwandlung entweder nur heizend, oder nur kühlend erhalten werden können, d.h. durch die Hysterese des Phasenübergangs wird jeweils ein bestimmter Zustandsbereich übersprungen. Für alle anderen Zustandsbereiche gilt, dass die Spinelle bei der gleichen Temperatur stets auch exakt den gleichen Zustand einnehmen, unabhängig davon, ob die jeweilige Temperatur von höheren oder niedrigeren Temperaturen her angesteuert wird. Die Gitterparameter, bestimmt aus Heiz- und Kühlläufen, fallen exakt zusammen.

Aus der strukturellen Analyse der beiden Spinelle geht weiter hervor, dass das extrem anisotrope thermische Verhalten auf die Jahn-Teller-Verzerrung der CuO_4 -Tetraeder zurückzuführen ist. Sie zeigen mit zunehmender Temperatur zunächst eine schwache und dann kontinuierlich stärker werdende Annäherung an die kubische Metrik. Dabei wird die bei Raumtemperatur in Richtung der tetragonalen c-Achse vorliegende starke Tetraederabflachung mehr und mehr und schließlich beim Phasenübergang sprunghaft aufgehoben. Es zeigt sich, dass unter dem Einfluss des CuO_4 -Tetraeders auch die Rh/CrO₆-Oktaeder verzerrt vorliegen und diese ebenfalls mit dem Phasenübergang diskontinuierlich in die kubische Metrik übergehen.

Die thermischen Parameter verhalten sich ebenso ungewöhnlich: sie steigen bis zum Phasenübergang relativ stark an, um dann in der kubischen Form nur noch entweder schwach anzusteigen (CuRh_2O_4) oder sogar wieder etwas abnehmen (CuCr_2O_4). Dies deutet auf starke Unruhen innerhalb der tetragonalen Modifikation hin, die erst durch die Phasenumwandlung aufgehoben werden. Von Interesse ist, dass die isotropen thermischen Parameter des Cu^{2+} in den kubischen Hochformen jeweils über denen der Sauerstoffe liegen und somit relativ hoch sind. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die CuO_4 -Tetraeder in der kubischen Form nicht ideal, sondern weiterhin individuell verzerrt, aber statistisch fehlorientiert vorliegen und dadurch eine kubische Symmetrie vortäuschen (auf Grund theoretischer Überlegungen (REINEN und GREFER, 1973) kann ein dynamischer Effekt ausgeschlossen werden). Die Schwingungsellipsoide der Cu^{2+} -Ionen, von denen eine Orientierung an die Tetraederabflachung erwartet werden kann, lägen dann entsprechend in verschiedenen Richtungen vor und würden in der Überlagerung den vergleichsweise hohen isotropen Temperaturfaktor erzeugen.

Diopsidstruktur

Auch die Verbindung $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ ist ein Beispiel dafür, wie sich elektronisch bedingte Polyederverzerrung und Kristalltopologie gegenseitig beeinflussen. Bei Raumtemperatur liegt die Verbindung mit gestrecktem CuO_6 -Jahn-Teller-Oktaeder in einer Pyroxenverwandten Struktur vor. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, nimmt die Verbindung oberhalb des bei etwa 400°C stattfindenden polymorphen Phasenübergangs die Diop-

sidstruktur an. Dabei zeigt das CuO_6 -Oktaeder in der Hochform von $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$ mit vier großen und zwei kleinen Cu-O-Abständen eine leichte Stauchung. Da für ein oktaedrisch koordiniertes Cu^{2+} -Ion aber fast stets eine Streckung des umgebenden Oktaeders gefunden wird, liegt der Schluss nahe, dass die Abflachung topologische Ursachen hat. Ein Hinweis darauf ist die Beobachtung, dass mit zunehmender Temperatur zwei der vier großen Abstände gekürzt werden und dadurch die Stauchung des Oktaeders nach und nach in eine Streckung überführt wird.

Schlussfolgerung

Diese Arbeit zeigt, dass sich elektronisch bedingte Polyederverzerrungen völlig unterschiedlich auf eine Kristallstruktur auswirken können. Je nach Art der Verknüpfung der Polyeder innerhalb der Struktur und der Stärke der Bindungen teilt sich die Verzerrung nur lokal oder auch makroskopisch dem Gesamtkristall mit. Die individuelle elektronisch bedingte Verzerrung eines Polyeders kann temperatur- und topologieunabhängig sein, durch beide Einflüsse geschwächt, verstärkt oder aufgehoben werden.