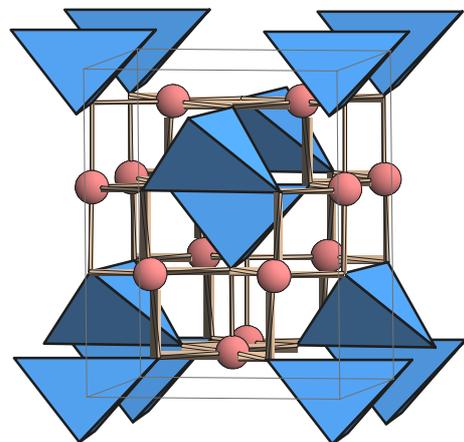
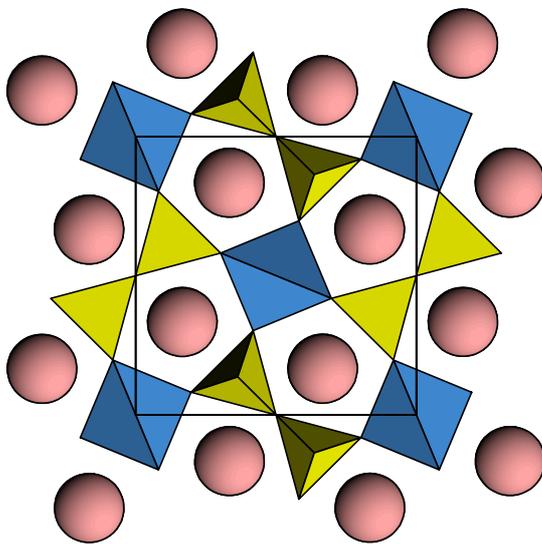


Michael Tovar

**Thermisches Verhalten von CuO_n -Polyedern in
ausgewählten Verbindungen: Wechselspiel zwischen
lokaler Strukturverzerrung und Kristalltopologie**



Heidelberg
2000

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Vorgelegt von Diplom-Mineraloge Michael Tovar
aus Isselburg-Anholt, NRW

Betreuer: Prof. Dr. W. Eysel (†)
Prof. Dr. H.J. Pentinghaus

Gutachter: Prof. Dr. H.J. Pentinghaus
HD A.B. Woodland (Ph.D.)

Tag der Disputation: 07.06.2000

Gewidmet meinem Doktorvater

Prof. Dr. W. Eysel (†)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg in der Arbeitsgruppe für Kristallographie.

Das Thema der Arbeit basiert auf einer gemeinsam mit meinem Doktorvater Herrn *Prof. W. Eysel* erarbeiteten Idee. Prof. Eysel betreute diese Arbeit in den wesentlichsten Zügen. Kurz vor Fertigstellung erlag er seiner schweren Erkrankung. Für die gemeinsam verbrachte Zeit, die mich stark prägte und während der ich von ihm viel lernen konnte, für seine unermüdliche wissenschaftliche und auch menschliche Unterstützung möchte ich ihm meinen großen Dank aussprechen. Er wird mir als Lehrer, Wissenschaftler und Mensch stets ein Vorbild sein.

Nach dem Verlust von Prof. Eysel erklärte sich Herr *Prof. H.J. Pentinghaus* sofort bereit, die Betreuung der Arbeit weiterzuführen. Er unterstützte mich in der Schlussphase mit vielen fruchtbaren Anregungen und Ratschlägen und gab mir so den zur Fertigstellung nötigen Rückenwind. Ich bin ihm dafür von Herzen dankbar.

Herrn *HD A.B. Woodland (Ph.D.)* danke ich für die Übernahme der nun freigewordenen Aufgabe des Zweitgutachters.

Ein ganz herzlicher Dank gebührt Frau *Ilse Glass* für die stets zuverlässige Präparation der Proben und Anfertigung von Röntgenaufnahmen. Herrn *Harald Maltry* bin ich für die Durchführung von Messungen mit Methoden der Thermischen Analyse sowie für die Mithilfe bei präsentativen Arbeiten dankbar. Frau *Ingrid Beck* danke ich für Ihre Unterstützung in verwaltungstechnischen Angelegenheiten und Herrn *Harry Kleinschmidt* für die Mitarbeit bei allen technischen Fragestellungen.

Herrn *Dr. Arnt Kern* (Bruker AXS, Karlsruhe) danke ich für die Hilfestellung bei der Einarbeitung in die Technik der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie. Frau *Dr. Jutta Herrmann* (MPI für Eisenforschung, Düsseldorf) danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes.

Mein besonderer Dank für die vielen anregenden Diskussionen, das freundschaftliche Arbeitsklima und die gegenseitige Unterstützung geht an die Kollegen der Arbeitsgruppe *Christof Renkenberger, Renate Dötzer* und *Andrea Wetzel*.

Zum Schluss möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit in welcher Weise auch immer unterstützt und begleitet haben, besonders aber bei meiner Frau Elke und bei meinen Eltern und Schwiegereltern.

Heidelberg, 1.5.2000

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Experimentelles	3
<i>1.1 Probensynthese</i>	3
<i>1.2 Thermische Analyse</i>	5
<i>1.3 Das Hochtemperaturdiffraktometer</i>	7
1.3.1 Das Röntgenpulverdiffraktometer Siemens D500.....	7
1.3.2 Hochtemperaturausrüstung (Bühler HDK 2.3).....	14
<i>1.4 Messoptimierung</i>	16
1.4.1 Messzeit	16
1.4.2 Probenträger.....	19
1.4.3 Temperaturgradient.....	21
1.4.4 Temperaturbestimmung und –kalibrierung	22
1.4.5 Probendicke	27
1.4.6 Probenpräparation.....	28
<i>1.5 Strukturanalyse: Software, Parameter, Strategie</i>	29
1.5.1 Rietveldsoftware	29
1.5.2 Darstellungssoftware	30
1.5.3 Verfeinerungsstrategie.....	31
2 Untersuchungen bei Raumtemperatur	33
<i>2.1 Der Jahn-Teller-Effekt für das zweiwertige Kupfer</i>	33
<i>2.2 Verbindungen mit tetraedrisch koordiniertem Cu²⁺</i>	36
<i>2.3 Syntheseversuche von neuen Verbindungen mit CuO₄-Tetraedern</i>	37
<i>2.4 Strukturanalyse von Verbindungen mit CuO₄-Tetraedern</i>	40
2.4.1 Mitglieder der Åkermanit familie: Sr ₂ CuSi ₂ O ₇ und Sr ₂ CuGe ₂ O ₇	41
2.4.2 Verbindungen der Spinell familie.....	50

3	Hochtemperaturuntersuchungen	61
3.1	<i>Sr₂CuSi₂O₇ (Åkermanit-Typ)</i>	62
3.1.1	Überblick	62
3.1.2	Gitterparameter	62
3.1.3	Das CuO ₄ -Tetraeder	63
3.1.4	Das SiO ₄ -Tetraeder und die Si ₂ O ₇ -Gruppe	65
3.1.5	Das SrO ₈ -Polyeder	67
3.1.6	Die thermischen Parameter	69
3.1.7	Qualität der Verfeinerungen	70
3.1.8	Diskussion	73
3.2	<i>CuRh₂O₄ und CuCr₂O₄ (Spinell-Typ)</i>	73
3.2.1	Überblick	73
3.2.2	Gitterparameter	78
3.2.3	Die Hochtemperaturstrukturen von CuRh ₂ O ₄ und CuCr ₂ O ₄	83
3.2.4	Die Atomlagen	85
3.2.5	Das CuO ₄ -Tetraeder	86
3.2.6	Das Rh/CrO ₆ -Oktaeder	89
3.2.7	Die thermischen Parameter	93
3.2.8	Qualität der Verfeinerungen	96
3.2.9	CuRh ₂ O ₄ und CuCr ₂ O ₄ : Abkühlverhalten	102
3.2.10	Strukturelle Diskussion des Phasenübergangs	108
3.2.11	Thermoanalytische Untersuchungen der Spinelle	112
3.3	<i>CaCuGe₂O₆ (Pyroxen-Typ)</i>	118
3.3.1	Übersicht	118
3.3.2	Gitterparameter	119
3.3.3	Die Struktur von β-CaCuGe ₂ O ₆	119
3.3.4	Das CuO ₆ -Oktaeder	123
3.3.5	Die GeO ₂₊₃ -Bipyramide	124
3.3.6	Die thermischen Parameter	125
3.3.7	Qualität der Verfeinerungen	126
4	Zusammenfassung	129
	Literaturverzeichnis	133
	Anhang	141

Einleitung

In der anorganischen Kristallchemie existieren verschiedene Modelle zur Veranschaulichung der vielfältigen Kristallstrukturen. So lassen sich z.B. die meisten Metalle und viele Oxide, Sulfide und Halogenide auf die Vorstellung dreidimensional dichtest gepackter Kugeln (mit Zwickelfüllung) zurückführen. Oftmals gehorcht die Anordnung der Atome auch der Radienquotientenregel, nach der für ein gegebenes Verhältnis des Kationen- zum Anionenradius ein bestimmtes Koordinationspolyeder erwartet werden kann. Die Silikatstrukturen wiederum basieren auf dem SiO_4 -Tetraeder und seinen verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten. Pauling hat verschiedene Regeln für die Strukturen von Ionenkristallen aufgestellt. Dabei wird die Koordinationszahl eines Kations bzw. Anions zu seiner elektrostatischen Valenz in Bezug gesetzt und die unterschiedliche Art der Polyederverknüpfungen begründet.

Die genannten Modelle haben gemein, dass sie die Kristallstrukturen bzw. die zu Grunde liegenden Polyeder idealisieren. In der Realität findet man aber weniger ideal ausgebildete Polyeder als solche, die mehr oder weniger stark verzerrt sind. Ursache hierfür kann z.B. das Größenverhältnis der beteiligten Atome bzw. der miteinander verknüpften Polyeder (Kristalltopologie) oder die elektronischen Eigenschaften der Ionen (Jahn-Teller-Effekt) sein. Oft kommt es auch zu einer Überlagerung der Effekte. Die Abweichungen vom Idealpolyeder können lokal als einzelne Polyederverzerrung vorliegen, oder sich auch makroskopisch dem Gesamtkristall mitteilen und dadurch seine Symmetrie erniedrigen (kooperativer Effekt).

Zielsetzung dieser Arbeit war es, den Einfluss der Jahn-Teller-bedingten Polyederverzerrung auf die Topologie einer Kristallstruktur zu untersuchen. Dafür wurden Verbindungen der Spinell-, Åkermanit- und Pyroxenfamilie mit Cu^{2+} in tetraedrischer bzw. oktaedrischer Koordination ausgewählt. Nach dem Jahn-Teller-Theorem verursacht das zweiwertige Kupfer auf Grund seiner asymmetrischen Elektronenverteilung eine Verzerrung seiner lokalen Umgebung. Hauptaugenmerk der Arbeit lag auf dem sehr seltenen CuO_4 -Tetraeder, da dieses bislang noch nicht Gegenstand einer systematischen Untersuchung war. Die Art und Stärke der individuellen Tetraederverzerrung sollte erfasst werden.

Die Stärke einer Polyederverzerrung und deren Einfluss auf die Umgebung zeigt sich sehr gut, wenn man die Temperaturabhängigkeit untersucht. Ein Großteil der vorliegenden Arbeit befasst sich daher mit der Hochtemperatur-Strukturanalyse der ausgewählten Verbindungen. Dabei sollte geklärt werden, ob die Art und Stärke einer Polyederverzerrung von der Temperatur abhängt und wenn ja, in welcher Weise.

Als Hauptuntersuchungsmethode kam die Röntgenstrukturanalyse an Kristallpulvern nach der Rietveldmethode zum Einsatz. Für temperaturabhängige Untersuchungen stand ein Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer zur Verfügung sowie verschiedene Methoden der Thermischen Analyse (DTA, DSC).