

Kooperative Jahn-Teller Effekte des Cu^{2+} -Ions in Hexanitro-Komplexen vom Typ $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}](\text{NO}_2)_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Tl, Rb, Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$) und Untersuchungen der Ni^{2+} -Analoge

D. REINEN, C. FRIEBEL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg,
Bundesrepublik Deutschland*

UND

K. P. REETZ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Bundesrepublik Deutschland*

Received March 22, 1971

Cooperative interactions between Jahn-Teller-distorted $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_6$ octahedra in compounds $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}](\text{NO}_2)_6$ ($\text{M}^{\text{I}}: \text{K, Tl, Rb, Cs}$; $\text{M}^{\text{II}}: \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$) are studied by ligand field and ESR spectroscopy as well as by X-ray techniques. Though the $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_6$ polyhedra are isolated within the structure [perovskite analog with an ordered distribution of M^{II} and Cu^{II} (elpasolite type)], macroscopic tetragonal Jahn-Teller distortions characterized by $c/a > 1$ with M^{II} being an alkaline earth ion and $c/a < 1$ with $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pb}^{\text{II}}$ are observed, respectively. Looking at the $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{N})_6$ group as being one "extended" ligand L, it is suggested, that elastic interactions across shared edges of neighbored Cu^{II} polyhedra dominate in the first case, leading to all the "long axes" of the Jahn-Teller-distorted octahedra aligned along the tetragonal c axis and the "short axes" aligned along the a axes. A macroscopic distortion with $c/a < 1$, however, may result, if elastic interactions along the ... $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L-Cu}^{\text{II}}$... directions are the energetically determining factors. The geometric pattern suggested for this class of compounds is described by "long" and "short" distances alternating along the two a axes and by a c axis determined by "short" distances exclusively. This interpretation is supported particularly by the ESR signals, which are quite different in the two cases. The compounds with $c/a < 1$ exhibit discontinuous phase transitions to cubic structures between 250 and 400°K, characterized by dynamically Jahn-Teller distorted Cu^{II} polyhedra. These transitions as well as the extent of the Jahn-Teller distortions in the static cases are discussed on the basis of the ligand field spectra. Spectroscopic and X-ray data of the Ni^{II} analogs are reported for comparison.

I. Einleitung und einführende Diskussion

Wir haben uns eingehend mit den spektroskopischen und röntgenographischen Eigenschaften von Cu^{2+} -Ionen in Wirtsgittern $\text{Sr}_2[\text{ZnM}^{\text{VI}}]\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{VI}} = \text{Te, W}$) befaßt (1, 2), die die Struktur von in den Oktaederlücken geordneten Perowskiten (Elpasolith-Typ) besitzen (Abb. 1). Bei sehr kleinen Cu^{2+} -Konzentrationen findet man bei Raumtemperatur dynamisch Jahn-Teller-verzerrte CuO_6 -Polyeder als Folge einer linearen Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung. Bei sehr tiefer Temperatur kommen Kopplungsterme höherer Ordnung ins Spiel, die das "Einfrieren" des dynamischen in einen statischen Jahn-Teller-Effekt (tetragonal

geweitete Oktaeder mit zwei langen und vier kurzen CuO -Abständen) ermöglichen. Erhöht man den Cu^{2+} -Gehalt, so findet man oberhalb einer gewissen Grenzkonzentration schon bei Raumtemperatur eine Jahn-Teller-Verzerrung des Gesamtgitters mit $c/a > 1$. Kooperative elastische Wechselwirkungen zwischen den dynamisch Jahn-Teller-verzerrten CuO_6 -Polyedern im Gitterverband haben vermutlich die Kopplungsterme höherer Ordnung bedeutsamer werden lassen, so daß statische Verzerrungen schon bei 300°K ermöglicht werden. Ueberdies sind diese Wechselwirkungen vom long-range-Typ, so daß makroskopische Symmetrieeffekte resultieren. Das c/a -Verhältnis

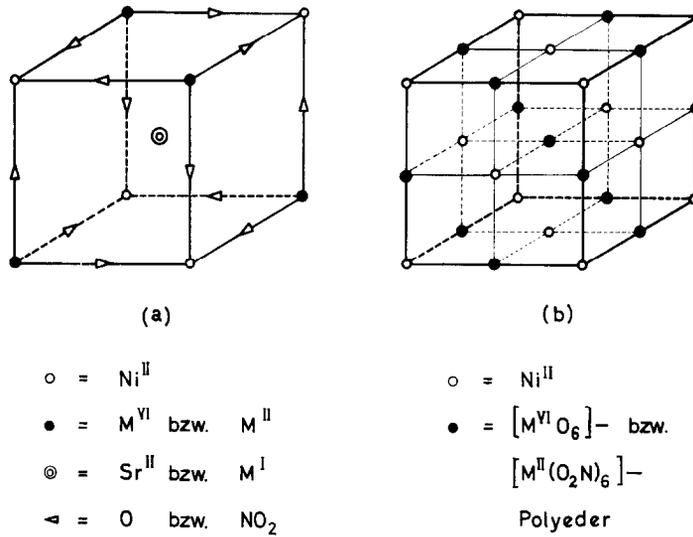


ABB. 1. Struktur von auf den Oktaederplätzen geordneten Perowskiten der Zusammensetzungen $Sr_2[M^{VI}Ni]O_6$ (idealisiert) bzw. $M_2^I[M^{II}Ni](NO_2)_6$: (a) 1/8 Elementarzelle (im Falle der NO_2^- -Gruppe symbolisiert die Pfeilspitze den Stickstoff); (b) Elementarzelle in vereinfachter Darstellung (Sr^{II} bzw. M^I weggelassen).

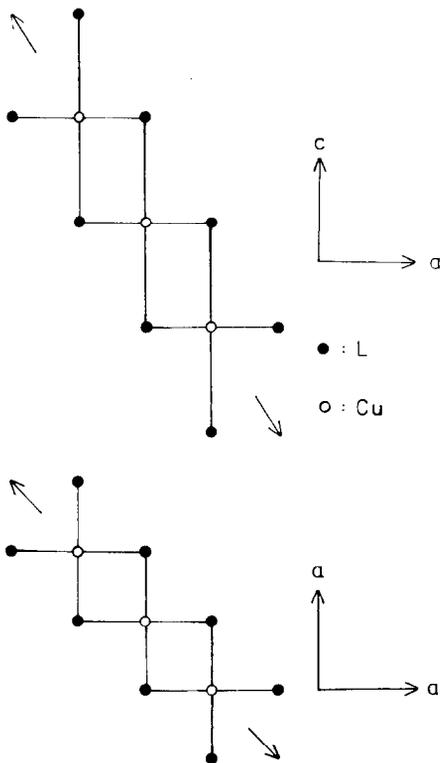


ABB. 2. Elastische, zu einer tetragonalen Gitterverzerrung mit $c/a > 1$ führende Wechselwirkungen zwischen kantenverknüpften "tetragonal erweiterten" CuL_6 -Oktaedern, z.B. in Spinellen AB_2X_4 und Verbindungen $Sr_2[M^{VI}Cu]O_6$ oder $M_2^I[M^{II}Cu](NO_2)_6$ [L: X bzw. $M^{VI}O_6$ bzw. $M^{II}(O_2N)_6$].

nimmt mit weiter steigendem Cu^{2+} -Gehalt ebenso wie die tetragonale Verzerrung eines jeden CuO_6 -Polyeders zu, wie die röntgenographischen und ligandenfeldspektroskopischen Untersuchungen eindeutig ergaben.

Kooperative Jahn-Teller-Effekte mit $c/a > 1$ findet man auch im Spinellgitter $A^{(4)}B_2^{(6)}X_4$, wenn ein Jahn-Teller-Kation wie Cu^{2+} oder Mn^{3+} die B-Position besetzt. In diesem Strukturtyp sind die BX_6 -Oktaeder ausschließlich über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, so daß auch die elastisch-kooperativen Jahn-Teller-Wechselwirkungen über diese Kanten verlaufen müssen. Modellrechnungen (3, 4) haben ergeben, daß von den dabei resultierenden verschiedenen Kopplungssymmetrien tatsächlich diejenige die energetisch günstigste ist, die der Ausrichtung aller langen Achsen in eine gemeinsame kristallographische Vorzugsrichtung entspricht (Abb. 2). Hat man dagegen in einem Gittertyp ausschließlich eckenverknüpfte Oktaeder mit Jahn-Teller-instabilen Kationen, wie etwa in der Perowskitstruktur (Repräsentativbeispiel $KCuF_3$; (5)), so stellen sich makroskopische tetragonale Verzerrungen mit dem Achsenverhältnis $c/a < 1$ ein. Abb. 3 veranschaulicht die Kopplungsverhältnisse für diejenige Anordnung mit $c/a < 1$, die sich nach Modellrechnungen wiederum als die energetisch günstigste erweist (4).

Betrachtet man nun die Gitterstruktur der eingangs diskutierten Perowskite vom Elpasolith-Typ (Abb. 1) formal in der Weise, daß man die

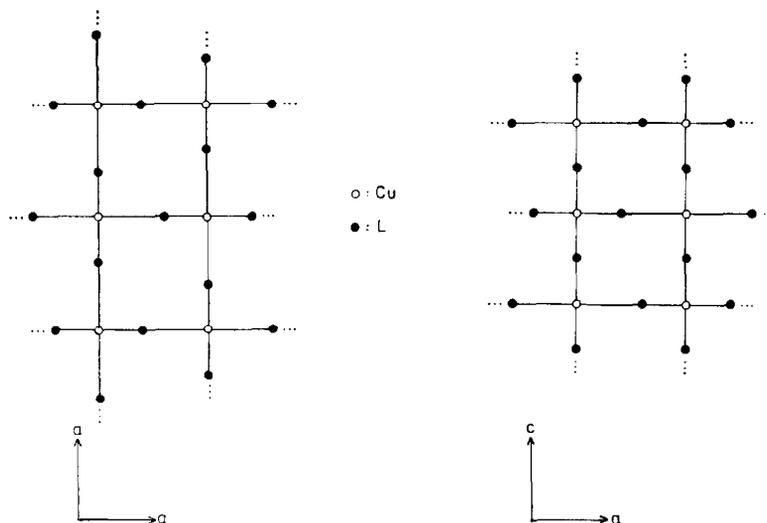


ABB 3. Elastische, zu einer tetragonalen Gitterverzerrung mit $c/a < 1$ führende Wechselwirkungen zwischen eckenverknüpften "tetragonal geweiteten" CuL_6 -Oktaedern, z.B. im Perowskit KCuF_3 und Verbindungen $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{PbCu}](\text{NO}_2)_6$ [L: F bzw. $\text{Pb}(\text{O}_2\text{N})_6$].

gesamte $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6$ -Gruppe als einen Liganden L auffaßt, so resultiert ein NaCl-Gitter, wenn man von den "Füllionen" Sr^{2+} absieht. In dieser Struktur sind die Oktaeder kanten- und eckenverknüpft, so daß, an die vorangegangene Diskussion anknüpfend, die Möglichkeit zu tetragonalen Verzerrungen $c/a > 1$ oder $c/a < 1$ bestehen sollte. In den von uns untersuchten Verbindungen $\text{Sr}_2\text{CuM}^{\text{VI}}\text{O}_6$ dominieren offenbar die Wechselwirkungen vom Typ Abb. 2 gegenüber denen von der Art Abb. 3, da tetragonale Gitter mit $c/a > 1$ resultieren-immer im Strukturbild mit $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6 = \text{L}$.

Nun sind seit langem Verbindungen der Stöchiometrie $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{M}^{\text{II}}\text{Ni}](\text{NO}_2)_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Tl, Rb, Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd, Ca, Sr, Pb, Ba}$; $\text{Ni} = \text{Co, Ni, Cu}$) bekannt (6–8), deren Struktur dem Aufbau der geordneten Perowskite (Abb. 1) äquivalent ist. Strukturuntersuchungen an zwei Verbindungen dieses Typs (9, 10) zeigen, daß die NO_2^- -Gruppe das Verbindungsmitglied zwischen dem Übergangsmetallion und dem M^{II} -Ion ist, wobei der Stickstoff an das erstere Ion gebunden ist. Wir haben nun röntgenographisch, ligandenfeld- und ESR-spektroskopisch untersucht, ob es möglich ist, in diesem Gittertyp durch geeignete chemische Substitutionen beide Arten von kooperativen Jahn-Teller-Verzerrungen (Abb. 2 und 3) zu verifizieren. Um insbesondere die ligandenfeld-spektroskopischen Daten der Cu^{2+} -Verbindungen adäquat interpretieren zu können (1, 2), wurde zunächst eine Reihe von Ni^{2+} -Verbindungen dieses Typs untersucht.

II. Verbindungen des Typs $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{M}^{\text{II}}\text{Ni}](\text{NO}_2)_6$

Experimentelles

Wir folgten im wesentlichen den experimentellen Angaben der Literatur (6, 7). Die Kaliumsalze $\text{K}_2[\text{M}^{\text{II}}\text{Ni}](\text{NO}_2)_6$ fielen beim Zusammengeben gleicher Volumenteile zweier Lösungen aus, die 2m an $\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd, Ca, Sr, Ba}$) bzw. an $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und jeweils etwa 8m an KNO_2 waren. Da $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit KNO_2 schwerlösliche Doppelsalze bildet, wurde die Bleiverbindung durch Zugabe von KNO_2 -Lösung zu einem äquimolaren Gemisch der Nitratlösungen von Pb^{2+} und Ni^{2+} hergestellt, wobei außerdem in stärkerer Verdünnung gearbeitet wurde. Zur Präparation der Verbindungen mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{Tl, Rb, Cs}$ wurden 0.02 Mol der schwerer löslichen Nitrats dieser Metalle in möglichst wenig Wasser (Tl: 50 ml, Rb: 25 ml, Cs: 20 ml) bei etwa 50°C gelöst und zu einer ebenfalls 50°C warmen Lösung von 0.01 Mol $\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$, 0.01 Mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und 0.08 Mol NaNO_2 in 15 ml H_2O hinzugesetzt. Die ausgefallenen Salze wurden in einem Glasfiltertiegel abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Es wurde stets aus 70–80°C warmen Wasser umkristallisiert, um eventuell mitgefälltes $\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3$ zu entfernen und durch eine langsame Fällung kristallinere Substanzen zu erhalten. Während die Umkristallisationen keine merklichen Änderungen der Ligandenfeldspektren zur Folge hatten, verringerten sich die durch das Gesamtgitter (kooperative Effekte) beeinflussten Halbwertsbreiten

der ESR-Signale erheblich. Ueberdies verbesserten sich die Analysenergebnisse deutlich und ergaben fast immer innerhalb der Fehlergrenzen die theoretischen Werte:

ANALYSENERGEBNISSE VON VERBINDUNGEN
Cs₂[M^{II}Ni](NO₂)₆

M ^{II}	% gefunden			% berechnet		
	Cs	M ^{II}	Ni	Cs	M ^{II}	Ni
Ca	41.1	6.3	9.3	41.5	6.2 ₅	9.2
Sr	38.4	12.8	8.6	38.6	12.7	8.5
Ba	35.3	18.9	8.1	36.0	18.6	7.9 ₅
Pb	33.0	25.4	7.3 ₅	32.9	25.6	7.3

Spektroskopische und röntgenographische Ergebnisse

Die Ligandenfeldspektren der Nickelverbindungen, von denen einige in Abb. 4 wiedergegeben sind, zeigen zwei Hauptbanden im sichtbaren Bereich und eine der ersten Bande vorgelagerte Schulter. In Uebereinstimmung mit Hathaway et al. (8, 11) ordnen wir die bei 11 000–11 500 cm⁻¹ zu findende Schulter dem multiplizitätsverbotenen Uebergang ³A_{2g} → ¹A_{1g}, der nahezu unabhängig vom Ligandenfeldparameter Δ ist, und die erste Hauptbande dem Uebergang ³A_{2g} → ³T_{2g} zu, dessen Lage durch Δ gegeben ist. Wie man der Tabelle I entnehmen kann, sinken die Δ-Werte ab, wenn das Größenverhältnis M^I/M^{II} zunimmt. Dieser geometrische Effekt mit den extremen Kombinationen K/Ba und Cs/Ca ist verständlich, da die großen Alkaliionen die Achteiwürfel der Elementarzelle (Abb. 1a) dehnen und damit—bei genügend kleinem M^{II}-Ion—die Ni-N-Abstände vergrößern können. Auch ein Austausch von Sr²⁺ (... 4s²p⁶) durch das fast gleich große Pb²⁺ (... 5s²p⁶d¹⁰6s²) beeinflusst Δ nicht (Tab. I). Ein Einfluß der Elektronenkonfiguration der über die NO₂-Gruppen benachbarten Kationen auf die Bindungsverhältnisse im NiL₆-Oktaeder, wie wir ihn in einer Reihe von Strukturtypen untersucht und gefunden haben (12), liegt demnach offenbar nicht vor.

Aus der der ersten Bande vorgelagerten Schulter errechnet sich ein B (exakter: B₃₃¹) von ca. 700 cm⁻¹, d.h. ein für Stickstoffliganden erstaunlich niedriger Wert (13). Eine Evaluierung von B aus der zweiten (³A_{2g} → ³T_{1g}) und dritten Hauptbande stößt auf

¹ Die Indizes 33, 35 und 55 geben an, ob die entsprechenden Wechselwirkungsintegrale (interelektronische Abstoßung) ausschließlich e_g*- (γ₃-Symmetrie), je zwei e_g*- und t_{2g}*- oder nur t_{2g}*-Funktionen (γ₅-Symmetrie) enthalten. Es sollte gelten: B₃₃ < B₃₅ < B₅₅ (13).

TABELLE I

GITTERKONSTANTEN (a), LIGANDENFELD- (Δ) UND ESR-PARAMETER (g, k BEI 298° U. 77°K) VON VERBINDUNGEN M₂^I[M^{II}Ni](NO₂)₆

M ^I	M ^{II}	a (Å)	Δ (cm ⁻¹)	g ₂₉₈	k ₂₉₈	g ₇₇
K	Cd	10.32	13 200	2.14 ₃	0.85	2.13 ₇
K	Ca ^a	10.35	13 500	2.14 ₆	0.87	2.13 ₉
K	Sr ^b	10.53	13 700	2.14 ₃	0.86	2.13 ₅
K	Pb ^c	10.58	13 700	2.13 ₉	0.85	2.13 ₂
K	Ba ^d	10.77	13 800	2.14 ₂	0.86	2.13 ₂
Tl	Sr	10.61	13 400	2.14 ₉	0.87	2.14 ₀
Rb	Sr	10.63	13 200	2.15 ₀	0.87	2.14 ₃
Cs	Ca	10.68	12 100	2.17 ₂	0.89	2.16 ₂
Cs	Sr	10.80	12 500	2.16 ₄	0.88	2.15 ₃
Cs	Pb	10.84	12 500	2.16 ₀	0.87	2.15 ₁
Cs	Ba	11.00	12 300	2.15 ₈	0.88	2.14 ₅

^a a = 10.31 Å; Δ = 13 700 cm⁻¹; g = 2.15; k = 0.89 (11)

^b 10.49 Å; 13 700 „ ; 2.15; 0.89 (11)

^c 10.60 Å; } 13 600 „ ; 2.18; (8)

10.58 Å; } 2.13₅; 0.85 (11)

^d 10.81 Å; 13 600 „ ; 2.19; (8)

10.73 Å; 13 700 „ ; 2.15; 0.89 (11)

Schwierigkeiten, da das Charge-Transfer-Spektrum sehr langwellig liegt. Es überdeckt nicht nur den Uebergang ³A_{2g} → ³T_{1g} (dritte Hauptbande) völlig, sondern verfälscht in vielen Fällen auch die Lage der zweiten Hauptbande, wie die folgende Diskussion zeigt. Die Spektren der Abb. 4 lassen erkennen, daß sich von der intensitätsstarken zweiten Hauptbande auf der längerwelligen Seite ein intensitätsschwächerer Uebergang abtrennt, wenn man von großen zu kleineren Δ-Werten übergeht. Wir ordnen die Bande schwächerer Intensität dem Uebergang ³A_{2g} → ³T_{1g} und die starke Bande einem tiefliegenden Charge-Transfer-Uebergang zu. Bei Δ-Werten um 13 700 cm⁻¹ fallen beide Banden praktisch zusammen. Die Konsistenz dieser Interpretation zeigt sich etwa darin, daß die Lage des Uebergangs ³A_{2g} → ³T_{1g} und seine Verschiebung mit sich änderndem Δ durch einen B-Wert von 750 cm⁻¹ gut wiedergegeben wird (Abb. 4).²

² B errechnet sich aus den Lagen der ersten (Δ) und zweiten Hauptbande (II) nach:

$$B = \frac{(2\Delta - \text{II})(\text{II} - \Delta)}{3(9\Delta - 5\text{II})}$$

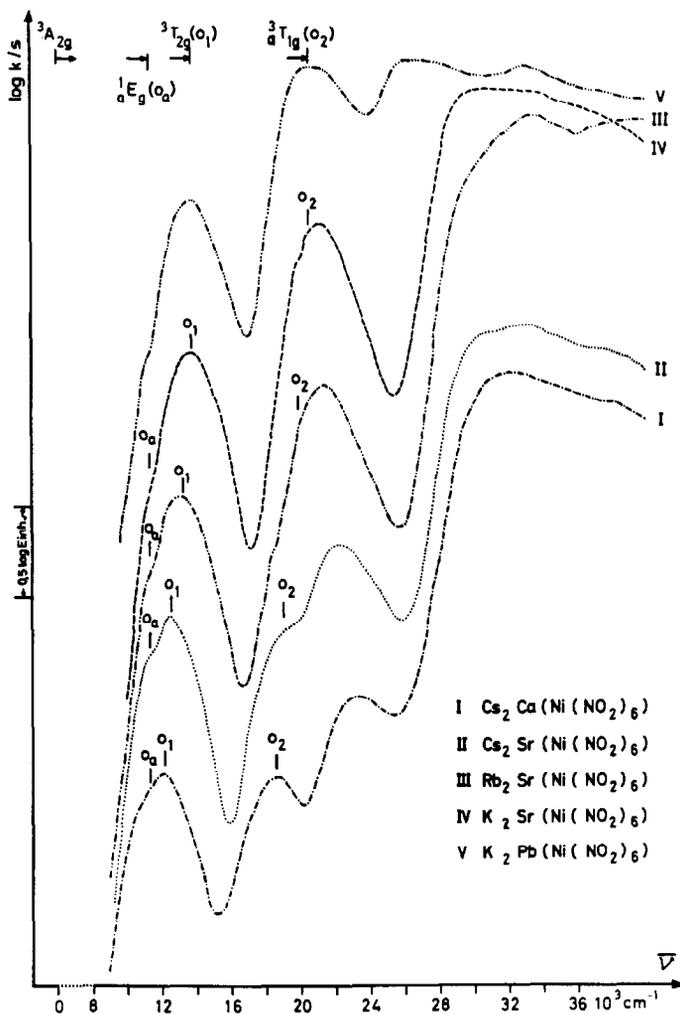


ABB. 4. Remissionsspektren oktaedrisch koordinierter Ni²⁺-Ionen in Verbindungen M₂[M^{VI}Ni(NO₂)₆] (Bandenlagen o₁ und o₂ berechnet mit den Δ -Werten der Tab. I und mit $B = 750 \text{ cm}^{-1}$, o_a mit $B = 700 \text{ cm}^{-1}$).

Während normalerweise die Spektren oktaedrisch koordinierter Ni²⁺-Ionen durch einen einzigen B-Wert beschrieben werden können, ist in diesem Fall B_{33} etwas verschieden von dem aus der zweiten Bande errechneten B ($\approx B_{35}$). Ein Absinken von B_{35} nach B_{33} ist typisch für höhergeladene Übergangsmetallionen wie z.B. Cr³⁺ (14). Da jedoch die hier gefundenen hohen Ligandenfeldparameter schon fast Werte erreichen, wie sie bei dreiwertigen dⁿ-Kationen beobachtet werden, erscheint der experimentelle Befund etwas unterschiedlicher B-Werte durchaus plausibel.

Die ESR-Daten der Nickelverbindungen sind ebenfalls in Tabelle I mitgeteilt. Während die zunächst gefüllten Nitrokomplexe sehr breite Signale mit Halbwertsbreiten (298°K) von 400 bis über 1000 Oe

lieferten, bewirkten sukzessive Umkristallisationen der Verbindungen beträchtliche Linienverschmälerungen, verbunden mit einem Absinken des g -Faktors um 0.005 bis zu etwa 0.02. Die von Hathaway et al. (11) berichteten auffallenden Unterschiede zwischen den ESR-Daten der Kaliumverbindungen des Strontiums und Bleis, die gleiche Δ -Werte und fast übereinstimmende Gitterkonstanten besitzen, können wir nicht bestätigen (Tab. I). Ob die von uns gefundenen g -Wert-Differenzen von lediglich 0.004 (Sr- und Pb-Substanzen der K- und Cs-Reihe) signifikant sind, bleibt eine offene Frage. Die aus den g -Faktoren errechneten Kovalenz-Parameter k (Kap. III u. Tab. II) besitzen Werte um 0.87, d.h. sie sind von einer Größe, wie wir sie für oxidische Perowskite Sr₂NiM^{VI}O₆ (M^{VI}:Te, W) gefunden

haben (2). Die bei Raumtemperatur gemessenen Halbwertsbreiten der ESR-Signale liegen zwischen 150 und 250 Oe. Die Abkühlung auf 77°K führt zu einer Signal-Verschmälerung auf 30 bis 80 Oe und zu *g*-Wert-Erniedrigungen um *ca.* 0.01 (Tab. I). Bei weiterer Abkühlung auf 4.2°K nimmt die Signalbreite etwa um den Faktor 2.5 wieder zu, während die *g*-Faktoren sich praktisch nicht mehr ändern.

III. Verbindungen des Typs $M_2^I[M^{II}Cu](NO_2)_6$

Experimentelles

Die Kaliumsalze $K_2[M^{II}Cu](NO_2)_6$ ($M^{II} = Ca, Sr, Pb, Ba$), die wie alle Kupfersalze dieser Verbindungsklasse leichter löslich sind als die entsprechenden Nickelsalze, wurden analog zu diesen hergestellt mit dem Unterschied, daß zu jedem Ansatz einige Tropfen Eisessig hinzugefügt wurden, um eine Hydrolyse zu basischen Kupfersalzen zu verhindern; außerdem wurde bei allen Strontiumverbindungen—wie in der Literatur (7) beschrieben—die doppelte Menge an $Sr(NO_3)_2$ verwendet. Bei den Calciumverbindungen mit $M^I = Tl, Rb, Cs$ gingen wir von einer Lösung von 0.01 Mol $Ca(NO_3)_2$, 0.01 Mol $Cu(NO_3)_2$ und 0.06 Mol $NaNO_2$ in 10 ml H_2O aus und versetzten diese bei etwa 40°C mit einer Lösung von 0.02 Mol. $M^I NO_3$ ($M^I = Rb, Cs$) bzw. 0.006 Mol $M^I NO_3$ (im Falle des schwerlöslichen $TlNO_3$) in jeweils 20 ml H_2O . Beim langsamen Abkühlen kristallisierten die Nitrokomplexe aus. Die Strontiumverbindungen mit $M^I = Tl, Rb, Cs$ erhielten wir durch Umsetzung einer Lösung von 0.02 Mol $Sr(NO_3)_2$, 0.01 Mol $Cu(NO_3)_2$ und 0.07 Mol $NaNO_2$ in 10 ml H_2O mit 0.02 Mol festem $M^I NO_3$, das bei Raumtemperatur in die Lösung eingetragen und etwa 1 h verrührt wurde. Bei den Bleiverbindungen mit $M^I = Tl, Rb, Cs$ schließlich wurden zur Lösung von 0.01 Mol $Pb(NO_3)_2$ und 0.01 Mol. $Cu(NO_3)_2$ in 25 ml H_2O die Lösungen von 0.02 Mol $M^I NO_3$ und 0.08 Mol $NaNO_2$ in 20 ml H_2O (nötigenfalls bei etwa 40°C) hinzugegeben. Durch langsame Abkühlung (2°/h) von etwa 50°C warmen konzentrierten wässrigen Lösungen der Nitrokomplexe erhielten wir von allen Strontium- und Bleiverbindungen kleine würfelige Einkristalle mit 0.1 bis zu 2 mm Kantenlänge. Im Gegensatz zu den sehr stabilen Nickelverbindungen zersetzen sich viele der Kupferverbindungen im Laufe der Zeit unter Abgabe von nitrosen Gasen und Verfärbung, wenn sie in sehr feinkristalliner Form angefallen sind. Die nachstehend gegebene Auswahl von Analysendaten

zeigt eine befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten:

ANALYSENERGEBNISSE VON VERBINDUNGEN
 $M_2^I[M^{II}Cu](NO_2)_6$

M^I	M^{II}	% gefunden			% berechnet		
		M^I	M^{II}	Cu	M^I	M^{II}	Cu
K	Ca	17.4	8.5	13.9	17.1	8.7 ₅	13.9
Tl	Sr	48.7	10.6	7.6	48.9	10.5	7.6
Tl	Pb	43.0	21.5	6.4	42.8	21.7	6.6 ₅
Cs	Sr	38.0	13.0	9.1	38.4	12.6	9.2
Cs	Pb	33.2	25.4	7.5 ₅	32.7	25.5	7.8

Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen

In den Tabellen II und III sind die röntgenographischen Daten der von uns dargestellten Cu^{2+} -Komplexe zusammengefaßt. Mit Ausnahme der K-Pb- und Tl-Pb-Verbindung werden bei Raumtemperatur in allen Fällen makroskopische Jahn-Teller-Verzerrungen tetragonaler Natur gefunden. Während jedoch die Verbindungen mit Erdalkalien als M^{II} -Ionen kooperative Gitterverzerrungen mit $c/a > 1$ induzieren, verzerren sich die Pb^{2+} -haltigen Substanzen mit $c/a < 1$. Faßt man nun—in Analogie zu den eingangs angestellten Betrachtungen an den

TABELLE II
RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN (298°K)
VON VERBINDUNGEN $M_2^I[M^{II}Cu](NO_2)_6$

M^I	M^{II}	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	\bar{a} (Å) ^a	<i>c/a</i>
K	Ca	10.30	10.72	10.44	1.04 ₀
Tl	Ca	10.40	10.81	10.54	1.04 ₀
Cs	Ca	10.58	11.11	10.76	1.05 ₁
K	Sr	10.45	10.92	10.61	1.04 ₅
Tl	Sr	10.54	10.97	10.68	1.04 ₁
Rb	Sr	10.55	11.00	10.70	1.04 ₃
Cs	Sr	10.69	11.29	10.89	1.05 ₆
K	Ba ^b	10.71	11.18	10.87	1.04 ₄
K	Pb ^c		10.68	10.68	1.00 ₀
Tl	Pb		10.74	10.74	1.00 ₀
Rb	Pb	10.83	10.62	10.76	0.98 ₀
Cs	Pb	11.03	10.75	10.94	0.97 ₅

$$^a \bar{a} = \frac{2a + c}{3}$$

^b Lit. (15): *a* = 10.7; *c* = 11.25 Å.

^c Lit. (8, 10): 10.65–10.70 Å.

Verbindungen Sr₂CuM^{VI}O₆ – die M^{II}(O₂N)₆-Gruppe als *einen* Liganden auf, so erhält man wiederum formal eine NaCl-Struktur, wenn man von den hier nicht interessierenden Alkali-Ionen absieht (Abb. 1).

Ist M^{II} ein Erdalkali-Ion, dominieren offenbar die kooperativen Wechselwirkungen über die gemeinsamen Kanten Jahn-Teller-verzerrter CuL₆-Oktaeder [kürzester Cu–Cu-Abstand] (Abb. 2). Diese Annahme ist in Uebereinstimmung mit der Vermutung Blasses (16), daß die bei sehr tiefen Temperaturen einsetzenden magnetischen Anomalien in geordneten oxidischen Perowskiten der genannten Art durch magnetische Wechselwirkungen verursacht sind, die ebenfalls über gemeinsame Oktaederkanten verlaufen. Werden dagegen die Erdalkali-Ionen durch Pb²⁺ substituiert, so resultieren Verzerrungen mit *c/a* < 1. Dieser experimentelle Befund läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß das stark zu kovalenten Bindungen neigende Pb²⁺-Ion die Cu²⁺-Ionen entlang den Pb–O-Bindungsrichtungen, d.h. in Richtung der die Kanten der Elementarzellen repräsentierenden

Brücken: ··· Cu–N<O>Pb<O>N–Cu ··· koppelt.

Anscheinend dominiert in diesem Falle ein Kopplungsmechanismus nach Abb. 3 gegenüber dem der Abb.2 – trotz größerer Cu²⁺–Cu²⁺-Abstände.

Die röntgenographischen Untersuchungen mit einer Guinier-Kamera oberhalb und unterhalb von 298°K (Tab. III) ergaben, daß sich auch die K–Pb- und Tl–Pb-Verbindungen bei tieferer Temperatur tetragonal (*c/a* < 1) verzerren, während andererseits die entsprechenden Rb- und Cs-Substanzen oberhalb von Raumtemperatur einen Phasenübergang (jeweils diskontinuierlicher Natur) von tetragonal (*c/a* < 1) nach kubisch zeigen. Bei den Erdalkaliverbindungen mit *c/a* > 1 hingegen waren bis zu den Zersetzungstemperaturen (500–600°K) keinerlei Anzeichen von Phasenübergängen zu beobachten.

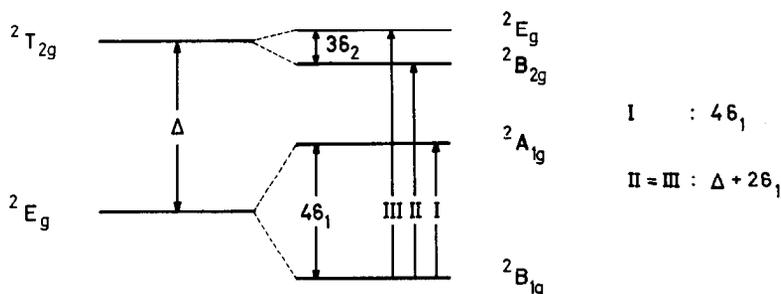


ABB. 5. Aufspaltung der oktaedrischen Cu²⁺-Terme durch eine mäßige tetragonale Komponente ("tetragonale Weitung"; vernachlässigbare π -Bindungsanteile).

TABELLE III

UMWANDLUNGSTEMPERATUREN T_u (PHASENÜBERGANG
KUBISCH \rightarrow TETRAGONAL MIT $c/a < 1$) SOWIE
GITTERPARAMETER VON VERBINDUNGEN
 $M_2^{II}[PbCu](NO_2)_6$ [NACH (17)]

M ^I	T_u (°K)	$a_{\text{kub.}}$ (Å)	a (Å)	c (Å)	
K	277 ^a	10.68 [298°K]	10.76	10.55	[262°K]
Tl	282	10.74 [298°K]	10.81	10.59	[254°K]
Rb	306	10.77 [350°K]	10.83	10.62	[298°K]
Cs	391	10.97 [420°K]	11.03 ^b	10.75 ^b	[298°K]

^a Von einem nicht näher definierten Phasenübergang zwischen 298° und 235°K wird schon in (8) berichtet.

^b Kleine Aufspaltungen einiger tetragonaler Röntgenlinien –so etwa des 440-Reflexes– weisen auf eine monokline Komponente ($a = b, c, \gamma$) mit sehr wenig von 90° abweichendem κ γ hin.

Die Ligandenfeldspektren der Cu²⁺-haltigen Verbindungen (Abb. 6, 7) zeigen das typische Bild mäßig Jahn-Teller-verzerrter CuL₆-Oktaeder (I). Während die intensitätsschwächere langwellige Bande dem Uebergang innerhalb des aufgespaltenen ²E_g-Grundzustandes entspricht, ist die starke Bande bei ca. 16 000 cm⁻¹ dem Uebergang ²B_{1g}(²E_g) \rightarrow ²B_{2g}, ²E_g(²T_{2g}) zuzuordnen (Abb. 5). Da diese Bande kein Anzeichen einer über die Bandenbreite hinausgehenden Aufspaltung zeigt, ist anzunehmen, daß π -Bindungsanteile innerhalb der CuL₆-Oktaeder energetisch vernachlässigbar sind.³ Mit dieser

³ Im Gegensatz dazu ist der ²T_{2g}-Zustand bei den Perowskiten Sr₂CuM^{VI}O₆ (M^{VI} = Te, W) deutlich aufgespalten (I). Während der O²⁻-Ligand mit *zwei* Orbitalen in aufeinander senkrecht stehenden Ebenen π -Bindungen eingehen kann, hat der NO₂⁻-Ligand nur *ein* auf der [Ü^{II}-N<O>]-Ebene senkrecht stehendes Orbital für π -Bindungen zum Uebergangsmetallion zur Verfügung; dieses Orbital dürfte überdies von den stark elektronegativen Sauerstoffatomen sehr viel stärker beansprucht werden als vom Uebergangsmetallion.

Interpretation befinden wir uns in Übereinstimmung mit Hathaway et al., die die drei Komplexe $K_2[M^{II}Cu](NO_2)_6$ ($M^{II} = Ca, Ba, Pb$) untersuchten (8). Bei dieser Betrachtung (Abb. 5, 6, 7) ist vorausgesetzt, daß die tetragonale Ligandenfeldkomponente zu zwei erweiterten und vier gestauchten Abständen innerhalb der Koordinationsoktaeder führt (ESR-spektroskopischer Befund, vergl. unten). Während die Ligandenfeldbanden, die Uebergängen zwischen weitgehend am Cu^{2+} lokalisierten antibindenden Orbitalen mit d-Symmetrie entsprechen, von den erwähnten unterschiedlichen Kopplungsmechanismen im Falle der Erdalkali- bzw. Bleikomplexe innerhalb der Fehlergrenze nichts sehen (vgl. unten), findet man in den Charge-Transfer-Spektren (Abb. 4, 6, 7 und (8)) eine deutliche Rotverschiebung der Banden beim Uebergang von den Erdalkali- zu den Bleiverbindungen.

Die Ligandenfeldparameter Δ sind erwartungsgemäß (1, 2) ein wenig kleiner als die entsprechenden Δ -Werte der Ni^{2+} -Verbindungen (Tab. I, IV),

zeigen jedoch äquivalente Abstufungen. Interessant ist, daß das durch die Größe der Aufspaltung des 2E_g -Grundzustands und durch den c/a -Wert (vgl. unten) ausgewiesene Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung der einzelnen Cu^{2+} -Oktaeder ansteigt, wenn Δ absinkt. Diese Beobachtung machten wir auch bei einer Reihe anderer Wirtsgitterstrukturen (18). Offenbar ist die tetragonale Ligandenfeldkomponente um so ausgeprägter, je schwächer die Bindungen zwischen Cu^{2+} und den Liganden sind. Wählt man den für die K-Pb-Verbindung gefundenen Cu-N-Abstand von 2.11, Å (10) als Grundlage, so folgen aus den c/a -Verhältnissen in einer groben Ueberschlagsrechnung (Tab. II, IV)⁴ für $\Delta \approx 12\,500\text{ cm}^{-1}$ und $4\delta_1 \approx 7700\text{ cm}^{-1}$ "tetragonale" Cu-N-Abstände von 2.04 Å (4x) und 2.26 Å (2x); für

⁴ Unter der Voraussetzung, daß die N-Atome auf den Kanten der Elementarzelle liegen (9, 10), beträgt die Differenz zwischen "langen" ($2.11_5\text{Å} + 2\rho$) und "kurzen" Cu-N-Abständen ($2.11_5\text{Å} - \rho$) im Fall $c/a > 1$: $3\rho = (c - a)/2$ und im Fall $c/a < 1$: $3\rho = a - c$.

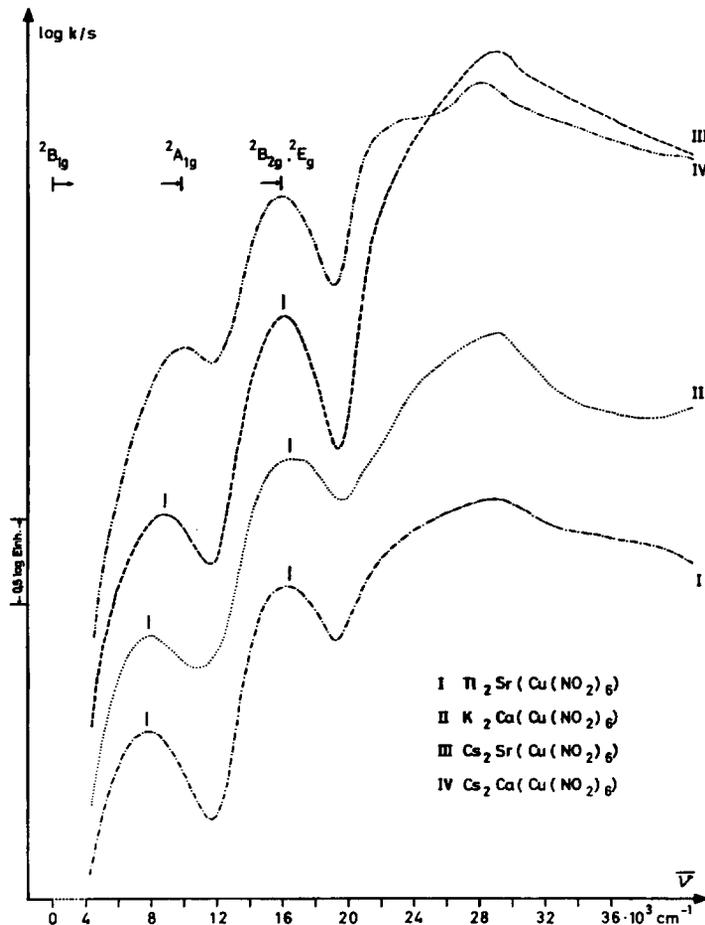


ABB. 6. Remissionsspektren des Cu^{2+} -Ions in Verbindungen $M_2[M^{II}Cu](NO_2)_6$ [M^{II} : Ca, Sr].

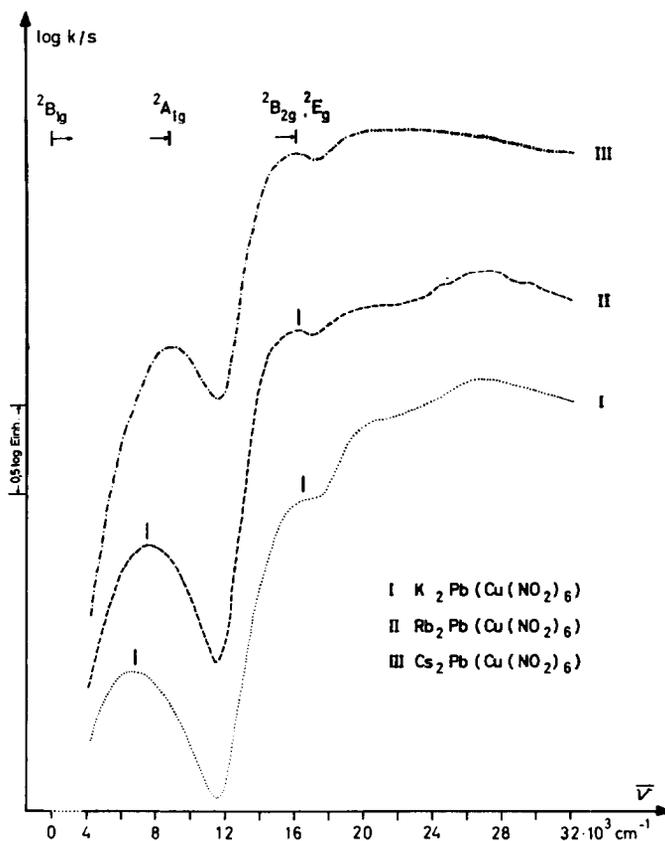


ABB. 7. Remissionsspektren des Cu²⁺-Ions in Verbindungen M₂¹[PbCu](NO₂)₆.

$\Delta \approx 11\,500\text{ cm}^{-1}$ und $4\delta_1 \approx 8800\text{ cm}^{-1}$ (Cs-Verbindungen) hingegen ergibt sich eine Differenz zwischen langen und kurzen Cu–N-Abständen von ca. 0.29 Å. Schließlich fällt auf, daß für die beiden Verbindungen M₂¹[PbCu](NO₂)₆ [M¹: K, Tl], in denen bei Raumtemperatur ein dynamischer Jahn–Teller-Effekt gefunden wird (vgl. unten), mit ca. 7000 cm⁻¹ eine deutlich kleinere Aufspaltung $4\delta_1$ beobachtet wird als für die analogen statisch Jahn–Teller-verzerrten Verbindungen M₂¹[SrCu](NO₂)₆ [M¹: K, Tl] mit vergleichbaren Δ -Werten (Tab. I, IV). Die Tieftemperatur-Remissionsspektren (ca. 10°K) der beiden genannten Pb-Verbindungen zeigen jedoch die erwartete deutliche UV-Verschiebung der ersten Hauptbande auf etwa die für die Sr-Substanzen charakteristischen $\tilde{\nu}$ -Werte. Der statische Jahn–Teller-Effekt ist hier demnach durch eine um ca. 10% größere Aufspaltung des ²E_g-Zustandes gekennzeichnet als der dynamische.

Die ESR-Pulverspektren der Verbindungen mit $c/a > 1$ zeigen im wesentlichen das für Cu²⁺-Ionen in tetragonal erweiterten Oktaedern typische Bild (Abb. 8). Die Messungen bei 77°K lassen jedoch durchweg eine schon bei Raumtemperatur ange-

deutete Aufspaltung des g_{\perp} -Signals, d.h. eine rhombische Komponente, erkennen. Die aus den g -Werten [mit $\frac{1}{2}(g_x + g_y) = g_{\perp}$] errechneten Parameter k_{\parallel} und k_{\perp} (Tab. IV), die mit den "orbital reduction factors" in engem Zusammenhang stehen (2), zeigen mit Ausnahme der K–Ca-Verbindung innerhalb der Fehlergrenzen keine Anisotropie ($\approx 0.78 \pm 0.01$)—eine Stützung Hathaways und unserer Vermutung, daß π -Bindungsanteile innerhalb der CuN₆-Polyeder keine merkliche Bedeutung haben. Im Gegensatz zu den Beobachtungen an den Nickelverbindungen sind beim Uebergang von 298°K auf 77°K keine merklichen Änderungen der g -Werte zu beobachten. Da jedoch die ESR-Signale bei 77°K deutlich schärfer sind als bei Raumtemperatur, wurden die k -Parameter aus den 298°K-Ligandenfelddaten und den g_{77} -Werten berechnet. Die ESR-Pulverspektren der Verbindungen mit $c/a < 1$ zeigen auf den ersten Blick ein für tetragonal gestauchte Cu²⁺-Oktaeder charakteristisches Bild (Abb. 8). Da jedoch der kleine g -Wert deutlich über 2.00 liegt und damit eine solche Deutung ausschließt, bietet sich die folgende Interpretation an: $g_{\perp} \approx 2.15$ ergibt sich als Mittelwert

TABELLE IV
LIGANDENFELDPARAMETER (298°K) SOWIE ESR-PARAMETER (77°K) VON VERBINDUNGEN
 $M_2^I[M^{II}Cu](NO_2)_6$ (VGL. ABB. 5)

M^I	M^{II}	Δ (cm ⁻¹)	$4\delta_1$ (cm ⁻¹)	g_{\parallel}	g_{\perp}	k_{\parallel}	k_{\perp}
K	Ca	12 500 ^a	7800 ^a	2.23 ₈	2.06 ₆	0.76	0.80
Tl	Ca	≈ 12 200	≈ 8500	2.25 ₂	2.07 ₁ 2.05 ₆	0.79	0.78
Cs	Ca	≈ 11 100	≈ 9800	2.26 ₂	2.07 ₅ 2.05 ₉	0.79	0.79
K	Sr	12 700	7600	2.25 ₀	2.07 ₀ 2.05 ₇	0.79	0.78
Tl	Sr	12 400	7800	2.25 ₁	2.06 ₄	0.78	0.78
Rb	Sr	12 400	7800	2.25 ₇	2.07 ₃ 2.05 ₅	0.79	0.78
Cs	Sr	11 600	8800	2.26 ₅	2.07 ₀ 2.05 ₈	0.80	0.77
K	Ba	12 700 ^b	7700 ^b	2.24 ₂ ^b	2.06 ₆ ^b 2.05 ₂ ^b	0.77	0.76
K	Pb	12 500 -13 000 ^c	6800 ^c	2.06 ₀ ^e	2.15 ₀ ^e	(0.76) ^f	(0.77) ^f
Tl	Pb	— ^d	7100	2.06 ₂ ^e	2.15 ₁ ^e	(0.77) ^f	(0.76) ^f
Rb	Pb	— ^d	7700	2.06 ₄	2.15 ₅	(0.77)	(0.78)
Cs	Pb	— ^d	8900	2.06 ₆	2.15 ₆	(0.77)	(0.79)

^a Lit. (8): 12 600, 7900 cm⁻¹.

^b Lit. (8, 15): 12 600, 7900 cm⁻¹; 2.23₈, 2.07₁, 2.06₀.

^c Lit. (8): 13 100, 7000 cm⁻¹.

^d Zweite Bande vom Charge-Transfer-Spektrum überlagert (Abb. 7); die Δ -Werte sollten jedoch denen der analogen Sr-Verbindungen entsprechen (vgl. Tab. I).

^e Bei 298°K: $g_{\text{isotrop}} = 2.12_4$ (dynamischer Jahn-Teller-Effekt).

^f Mit den bei 77°K beobachteten Werten $4\delta_1 \approx 7500$ bzw. 7700 cm⁻¹ berechnet.

über die in Richtung der a -Achsen der Elementarzelle alternierenden langen und kurzen Cu-N-Abstände (Abb. 3), so daß sich aus den experimentellen g -Werten $g_{\perp} \approx 2.15$ und $g_{\parallel} \approx 2.06$ die Größen $g_{\parallel}^* = g_{\perp} + (g_{\perp} - g_{\parallel}) \approx 2.24$ und $g_{\perp}^* = g_{\parallel} \approx 2.06$ für die Einzeloktaeder konstruieren lassen; die aus diesen (idealisierten) g^* -Werten errechneten k -Faktoren stehen mit den entsprechenden für $c/a > 1$ gefundenen Parametern in guter Uebereinstimmung (Tab. IV). Offenbar sind die Cu²⁺-Ionen über die (NO₂-Pb-O₂N)-Brücken entlang den Kanten der Elementarzelle elektronisch so stark gekoppelt, daß die ESR-Technik einen summarischen Effekt registriert. Ähnliche Verhältnisse findet man bei den perowskitähnlich kristallisierenden Verbindungen K₂CuF₄ und Rb₂CuF₄ (2). Bei den Substanzen mit $c/a > 1$ ist eine solche Kopplung nicht nachweisbar, da sie das für tetragonal geweitete Cu²⁺-Oktaeder charakteristische Bild nicht ändern würde (Abb. 8). Die Konsistenz der gegebenen Interpretation der ESR-Spektren zeigt sich auch in der Konstanz der k -Faktoren, die um 0.78 liegen. Sehr ähnliche Werte werden z.B. auch für oxidische Verbindungen

gefunden (2), bei denen sich die k -Werte für Cu²⁺ und Ni²⁺ ebenfalls um ca. 0.1 unterscheiden.

Die verschiedentlich auftretenden "Zwischensignale" in den ESR-Pulverspektren (Abb. 8; I, III, IV) sind – wie Einkristallmessungen ergeben haben – oftmals durch unterschiedliche Linienbreiten der ESR-Signale in Abhängigkeit von der Orientierung des Magnetfelds relativ zu den Kristallachsen bedingt. In einem zweiten Teil dieser Arbeit, in dem über die ESR-Spektren von Einkristallen des K₂[SrCu](NO₂)₆ sowie der Verbindungen M₂^I[PbCu](NO₂)₆ (M^I = K, Rb, Cs) und deren Temperaturabhängigkeit berichtet wird, soll hierauf näher eingegangen werden.

Schließlich sind wir der Frage nachgegangen, welchen Einfluß die Besetzung der M^{II}-Position durch ein d¹⁰-Kation wie Cd²⁺ (oder Hg²⁺) auf die elastisch-kooperativen Jahn-Teller-Kräfte hat. Die Präparation von Verbindungen der gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzung M₂^I[CdCu](NO₂)₆ ist jedoch schwierig, da die relativ kleinen Cd²⁺-Ionen dazu neigen, zusätzlich zu den M^{II} – auch die Cu-Positionen mit zu besetzen. Ein interessantes Ergebnis sei bereits mitgeteilt. Eine Substanz

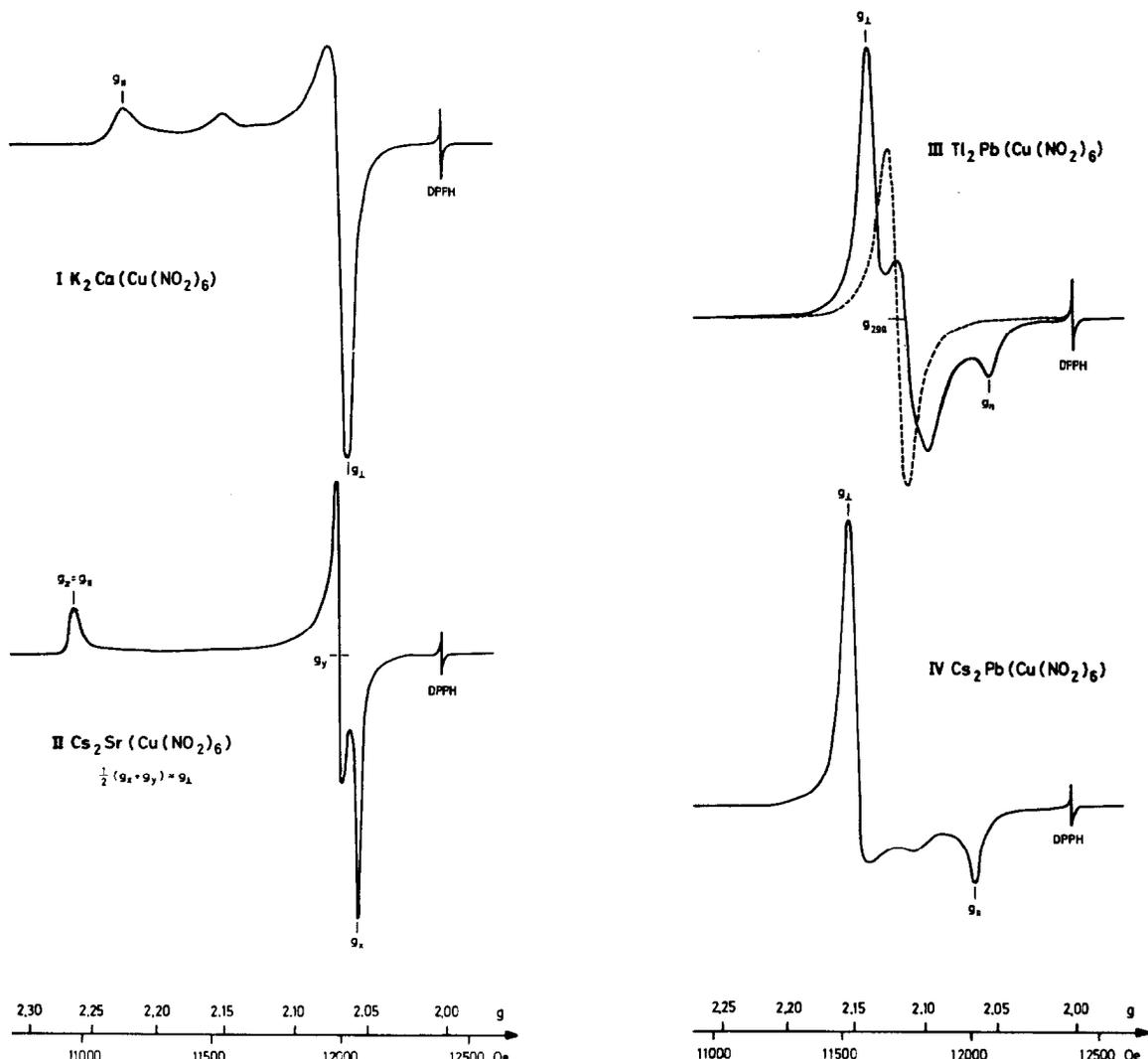


ABB. 8. ESR-Pulverspektren von Verbindungen $M_2[M^{II}Cu](NO_2)_6$ ($\nu = 34.75$ GHz); — 77°K, - - - - 298°K.

etwa der Zusammensetzung $Tl_2[Cd_{4/3}Cu_{2/3}](NO_2)_6$ zeigt bis hinunter zu 4.2°K ein völlig isotropes ESR-Signal, das vermutlich nicht als Folge eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes zu deuten ist. Auf unsere Untersuchungen an Verbindungen dieser Art soll detaillierter in einem dritten Teil eingegangen werden.

IV. Meßtechnische Angaben

Die röntgenographische Untersuchung der Substanzen erfolgte über Diffraktometeraufnahmen (Eichsubstanzen: Au und $Pb(NO_3)_2$). Nach Indizierung der Röntgenogramme wurden die Gitterkonstanten über ein "least-square"-Rechenprogramm verfeinert.

Zur spektralphotometrischen Messung in Remission diente ein Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Remissionsansatz RA2 (Infrasil-Optik), wobei zwischen 4000 und 15 000 cm^{-1} eine PbS-Zelle und zwischen 15 000 und 40 000 cm^{-1} ein Photomultiplier die diffus reflektierte Strahlung registrierte. Der Lichteinfall erfolgte unter 45° zur Pulveroberfläche. Die Remissionswerte wurden nach Schuster-Kubelka-Munk in Absorptionswerte $\log k/s$ umgerechnet. Als Weißstandard diente MgO , im Wellenzahlbereich unter 8000 cm^{-1} jedoch Sr_2ZnWO_6 , da letztere Substanz keine Hydroxyl- oder Wasserbanden zeigt.

Die ESR-Spektren der Kristallpulver – mit wenig DPPH ($g = 2.0037$) zur Magnetfeldbestimmung vermischt – wurden mit einem Varian-Spektrometer

im Q-Band-Bereich (35 GHz) bei 298, 77 und 4.2°K aufgenommen. Die angenäherten g -Faktoren der Kupferverbindungen – g_{\parallel} von geringer, g_{\perp} von hoher Intensität – wurden nach (19) den äußeren Extremwerten der differenzierten Absorptionskurven (Abb. 8) entnommen. Im Falle einer Aufspaltung des g_{\perp} -Signals in g_x und g_y entspricht der letztere g -Wert der Nullstelle der ersten Ableitung der Absorptionskurve, (Abb. 8, II; (19)).

Anerkennung

Wir haben der DFG für die Bereitstellung von Sachmitteln und den Herren J. Grefer und H. O. Wellern für Diskussionen sehr zu danken.

References

1. D. REINEN, *Z. Naturforsch.* **23a**, 521 (1968).
2. C. FRIEBEL U. D. REINEN, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1518 (1969).
3. J. KANAMORI, *J. Appl. Phys.* **31**, 14 (1960).
4. P. NOVÁK, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2357 (1969); **31**, 125 (1970).
5. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond" p. 222 ff., John Wiley and Sons, New York, 1963.
6. A. FERRARI E. C. COLLA, *Atti Accad. Lincei. Nazl. Rend. Cl. Sci. Fis., Mat. Natur.* **11**, 755 (1930); **14**, 435, 511 (1931).
7. C. PRZIBYLLA, *Z. Anorg. Chem.* **15**, 419 (1897); **18**, 448 (1898).
8. H. ELLIOT, B. J. HATHAWAY A. R. C. SLADE, *Inorg. Chem.* **5**, 669 (1966).
9. L. CAMBI E. A. FERRARI, *Gazz. Chim. Ital.* **81**, 982 (1951).
10. N. W. ISAACS A. C. H. L. KENNARD, *J. Chem. Soc. A*, 386 (1969).
11. B. J. HATHAWAY A. R. C. SLADE, *J. Chem. Soc. A*, 85 (1968).
12. D. REINEN, *Theor. Chim. Acta* **5**, 312 (1966).
13. Z. B. C. K. JØRGENSEN, "Oxidation Numbers and Oxidation States," p. 83–119, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
14. z.B. D. REINEN, "Structure and Bonding," Vol. 6, p. 30 ff., Springer-Verlag, Berlin, 1969.
15. B. J. HATHAWAY, R. J. DUDLEY A. P. NICHOLLS, *J. Chem. Soc. A*, 1845 (1969).
16. G. BLASSE, *Philips Res. Rep.* **20**, 327 (1965).
17. H. O. WELLERN U. D. REINEN, unveröffentl. Ergebnisse.
18. V. PROPACH U. D. REINEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 278 (1969).
19. F. K. KNEUBUEHL, *J. Chem. Phys.* **33**, 1074 (1960).