

# Über den Jahn-Teller-Effekt des $\text{Cu}^{2+}$ -Ions in oxidischen Festkörpern

## I. In oktaedrischer Koordination \*

D. REINEN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **23 a**, 521—529 [1968]; eingegangen am 8. Januar 1968)

The remission spectra of a number of  $\text{Cu}^{2+}$ -containing oxidic solids in the region between 3500 and  $25\,000\text{ cm}^{-1}$  were found to show always — independent of the macroscopic lattice-symmetry — the typical three-band-structure expected for tetragonally distorted octahedra. It could be derived from the spectra of the perovskite-mixed-crystals  $\text{Sr}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Me})\text{O}_6$  [ $\text{Me}=\text{W}^{6+}, \text{Te}^{6+}$ ] ( $0 < x \leq 1$ ) that these three bands have to be assigned to the transitions  $\text{B}_{1g} \rightarrow \text{A}_{1g}$ ,  $\rightarrow \text{B}_{2g}$  and  $\rightarrow \text{E}_g$  with increasing energy. A crystal field formalism is developed, which allows a quantitative treatment of the spectra in correspondence with crystallographic data. The calculated ligand-field-parameters  $\Delta$  do not differ much from those of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  in the same host lattices.

## A. Einleitung und Problemstellung

Chemisch gebundene  $d^n$ -Kationen mit entarteten Grundzuständen können ihre Energiebilanz durch eine zumindest teilweise Aufhebung dieser Entartung verbessern, indem ein neuer tieferliegender einfacher Grundzustand entsteht (JAHN-TELLER-Effekt<sup>1</sup>). Hervorgerufen wird ein solcher Effekt durch eine Symmetrierniedrigung und Verzerrung der vorher hochsymmetrischen (z. B. oktaedrischen) Ligandenumgebung. Da eine derartige Verzerrung von Koordinationspolyedern etwa in einem Gitterverband Energie erfordert, dürfte sie nur dort beträchtlich sein, wo die durch diese Verzerrung hervorgerufene Aufspaltung des Grundterms und damit der elektronische Energiegewinn groß ist. So sollten bahnentartete Grundterme einen stärkeren Effekt bewirken als nur spin-entartete Terme, und zwar insbesondere solche, die durch eine enge Zentralion-Liganden-Wechselwirkung, d. h.  $\sigma$ -Bindung (in einer oktaedrischen Umgebung durch  $e_g$ -Orbitale vermittelt) zustandekommen. Tatsächlich sind für oktaedrisch koordinierte  $3d^n$ -Kationen mit  $E_g$ -Grundzuständen wie z. B. das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion ausgeprägte kristallographische Anomalien zu beobachten, die sich in einer gegenüber analog zusammengesetzten Verbindungen verminderten Gittersymmetrie oder zumindest in starken Un-

regelmäßigkeiten der Gitterparameter zeigen (Tab. 1). Die Aufspaltung des  $E_g$ -Grundzustandes in zwei einfache Terme (Abb. 1) kann im einfachsten Falle durch eine tetragonale Komponente, d. h. eine Weitung oder Stauchung des Oktaeders entlang einer vierzähligen Achse bewirkt werden. In allen bisher untersuchten Fällen ist stets eine Weitung beobachtet worden<sup>2</sup>. Für das  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  wurde zwar eine Stauchung berichtet<sup>3</sup>, doch führt die Berücksichtigung von einigen sehr schwachen, zunächst übersehenen und nur von den  $F^-$ -Lagen im Gitter abhängigen Röntgen-Reflexen in ganz analoger Weise wie beim  $\text{KCuF}_3$ <sup>4</sup> auch hier zu einem tetragonal geweiteten Koordinationsoktaeder<sup>5</sup>.

Für das Absorptionsspektrum oktaedrisch koordinierter  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen im Ligandenfeldbereich sind drei Banden zu erwarten, von denen — bei mäßigen tetragonalen Ligandenfeldkomponenten — die langwelligste in ihrer energetischen Lage ein direktes Maß für die Stärke der tetragonalen Zusatzkomponente sein sollte (Abb. 1). Dieses Spektrum ist eine empfindliche Sonde für die Geometrie der einzelnen  $\text{Cu}^{2+}$ -Zentren gerade dann, wenn sie nur sehr verdünnt in einer Festkörpermatrix vorliegen, d. h. wenn keine makroskopischen Symmetrie-Effekte auf Grund von kooperativen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen verzerrten  $\text{Cu}^{2+}$ -Polyedern resultieren

\* Auszugsweise vorgetragen auf dem Symposium für theoretische Chemie in Wien, März 1967, und auf der 10. Internationalen Konferenz für Koordinationschemie in Tokio und Nikko, September 1967.

<sup>1</sup> H. A. JAHN u. E. TELLER, Proc. Roy. Soc. London A **161**, 220 [1937].

<sup>2</sup> Auch bei niedrigeren Eigensymmetrien der  $\text{Cu}^{2+}$ -Oktaeder als tetragonal ist i. allg. die einer tetragonalen Weitung entsprechende Komponente dominant (vgl.  $\text{KCuF}_3$ , Tab. 1).

<sup>3</sup> K. KNOX, J. Chem. Phys. **30**, 991 [1959].

<sup>4</sup> A. OKAZAKI u. Y. SUEMUNE, J. Phys. Soc. Japan **16**, 176 [1961].

<sup>5</sup> D. BABEL, Structure and Bonding, Springer-Verlag 1967, Vol. III, S. 36, 43.



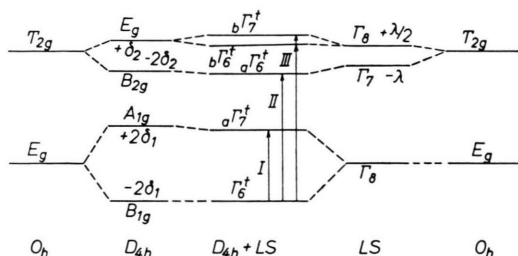


Abb. 1. Termschema eines d<sup>9</sup>-Kations im oktaedrischen Ligandenfeld (O<sub>h</sub>), unter Berücksichtigung einer mäßig starken tetragonalen Feldkomponente (Weitung entlang einer vierzähligen Achse) (D<sub>4h</sub>) bzw. der Spin-Bahn-Kopplung (LS) bzw. beider Störungen gleichzeitig (D<sub>4h</sub> + LS).

können. So nimmt MgO bis zu 20 Mol-Proz. CuO in sein Gitter auf, ohne daß sich die kubische Struktur des Wirtsgitters ändert<sup>6, 7</sup>. Das Spektrum deutet jedoch definitiv auf tetragonal verzernte Cu<sup>2+</sup>-Oktaeder hin (vgl. unten u. Abb. 8). Entweder liegen in solchen Fällen die tetragonalen Vorzugsachsen der Cu<sup>2+</sup>-Polyeder im Gitter statistisch verteilt oder aber es wechselt für jedes Cu<sup>2+</sup>-Polyeder die Vorzugsrichtung zwischen den drei vierzähligen Oktaederachsen, wobei dieser Wechsel durch eine Art innerer Rotation – mit einer bestimmten Energieschwelle gekoppelt – zustande kommt.

Das Elektronenresonanzspektrum ist in besonderer Weise geeignet, Aussagen über die Geometrie der Cu<sup>2+</sup>-Polyeder zu machen, indem die Größe der gemessenen *g*-Faktoren zusätzlich Aufschluß gibt, ob eine tetragonale Weitung

$$\left[ g_{\perp} = 2,00 + \frac{2\lambda}{(B_{1g} \rightarrow E_g)} ; \quad g_{\parallel} = 2,00 + \frac{8\lambda}{(B_{1g} \rightarrow B_{2g})} \right]$$

oder Stauchung

$$\left[ g_{\perp} = 2,00 + \frac{6\lambda}{(A_{1g} \rightarrow E_g)} ; \quad g_{\parallel} = 2,00 \right]$$

vorliegt ( $\lambda$  = LS-Kopplungsparameter im Ligandenfeld; vgl. Abb. 1). So konnten aus den Pulverspektren des Sr<sub>2</sub>(CuTe)O<sub>6</sub> bzw. Sr<sub>2</sub>(CuW)O<sub>6</sub> *g*-Faktoren von 2,07 und 2,48 bzw. 2,06 und 2,41 entnommen und damit sichergestellt werden, daß die Cu<sup>2+</sup>-Ionen zumindest auch in den oxidischen Perowskiten (Tab. 1) wie erwartet in entlang einer vierzähligen Achse geweiteten Oktaedern vorliegen.

Im folgenden wird über die Ergebnisse von re-missionsspektrometrischen und röntgenographischen Messungen an oxidischen Cu<sup>2+</sup>-haltigen Mischkristallpulvern berichtet. Die quantitative Auswertung der Spektren soll nach einem Kristallfeldschema erfolgen, wobei die Ligandenfeldparameter semiempirisch den beobachteten Bandenlagen entnommen werden. Ein derartiges Vorgehen führt erfahrungsgemäß bei den zweiwertigen Übergangsmetallkationen der 1. Periode in einer oxidischen und fluoridischen Matrix zu einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment<sup>8</sup>. Die Rechtfertigung für den Erfolg des ionischen Modells in diesen Fällen gibt das Variationsprinzip<sup>9</sup>. Obwohl die e<sub>g</sub>- und t<sub>2g</sub>-Wellenfunktionen als reine Zentralion-d-Funktionen betrachtet werden, d. h. nur in nullter Näherung den wahren Verhältnissen entsprechen<sup>10</sup>, sind Energierechnungen auf dieser Grundlage auch quantitativ brauchbar.

## B. d<sup>9</sup>-Kationen im oktaedrischen Kristallfeld mit tetragonaler Komponente

Das Potential eines oktaedrischen Ligandenfeldes mit tetragonaler Komponente ist gegeben durch:

$$V_{\text{tetr.}} = 4 A_0 + 2 A'_0 - 2 (A_2 - A'_2) Y_2^0 + \left( \frac{3}{2} A_4 + 2 A'_4 \right) Y_4^0 + \sqrt{\frac{35}{8}} A_4 (Y_4^4 + Y_4^{-4}). \quad (1)$$

Hierin bedeuten die  $Y_l^m$  die winkelabhängigen Anteile des Potentials, während die  $A_l$  neben den Radialanteilen auch die Zentralion-Liganden-Abstände enthalten. Die ungestrichenen  $A_l$  beziehen sich auf die vier Liganden in der *xy*-Ebene (Abstand zum Zentralion *R*), die gestrichenen Größen auf die beiden Liganden auf der *z*-Achse (Abstand zum Zentralion *R* + *r*). Spaltet man  $V_{\text{tetr.}}$  in einen kubischen Anteil:

$$V_{\text{okt.}}^R = 6 A_0 + \frac{7}{2} A_4 Y_4^0 + \sqrt{\frac{35}{8}} A_4 (Y_4^4 + Y_4^{-4}), \quad (2)$$

der sich auf einen Oktaeder mit den Abständen *R* bezieht, und ein tetragonale Zusatzkomponente:

$$V'_{\text{tetr.}} = -2 (A_0 - A'_0) - 2 (A_2 - A'_2) Y_2^0 - 2 (A_4 - A'_4) Y_4^0 \quad (3)$$

<sup>6</sup> O. SCHMITZ-DUMONT u. H. FENDEL, Monatsh. Chem. **96**, 495 [1965].

<sup>7</sup> N. G. SCHMAHL, J. BARTHEL u. G. EIKERLING, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 230 [1964].

<sup>8</sup> D. REINEN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 76 [1965]; Monatsh. Chem. **96**, 730 [1965].

<sup>9</sup> H. HARTMANN, Z. Phys. Chem. Frankfurt **4**, 376 [1955].

<sup>10</sup> In einem MO-Schema entsprechen die genannten Funktionen antibindenden Orbitalen mit vorzugsweise Zentralionencharakter, denen Ligandenanteile beigemischt sind. Diese Beimischung ist jedoch für Kationen wie Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> oder Cu<sup>2+</sup> in oxidischen und fluoridischen Wirtsgittern klein (relativ geringe Kovalenz).

auf, so ergeben sich neben dem durch das oktaedrische Ausgangspotential  $V_{\text{okt.}}^R$  [zweiter und dritter Summand in (2)] festgelegten Parameter  $\Delta^R$  die tetragonalen Feldstärkenparameter  $D_s$  [aus dem zweiten Summanden in (3)] und  $D_t$  [aus dem dritten Summanden in (3)]<sup>11</sup> sowie ein zusätzlicher Energiebeitrag  $\varepsilon$  [erster Summand in (3)] (rechter Teil der Abb. 2). Wählt man jedoch den Ausgangsoktaeder in seinen Dimensionen so ( $R+x$ ; doppelt gestrichene  $A_l$ ), daß  $\varepsilon$  entfällt ( $4A_0 + 2A'_0 - 6A''_0 = 0$ ), dann lautet das tetragonale Zusatzpotential:

$$V''_{\text{tetr.}} = V_{\text{tetr.}} - V_{\text{okt.}}^{R+x} = -2(A_2 - A_2') Y_2^0 + (\frac{3}{2}A_4 + 2A_4' - \frac{7}{2}A_4'') Y_4^0 + \sqrt{\frac{35}{8}}(A_4 - A_4'') (Y_4^+ + Y_4^-). \quad (4)$$

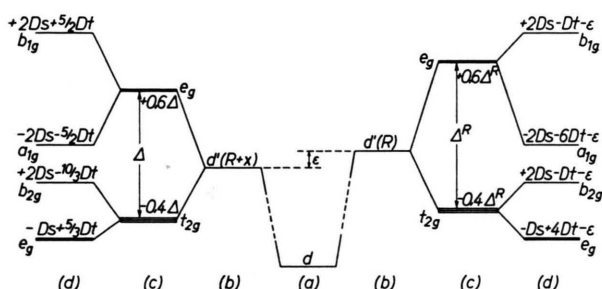


Abb. 2. Veränderungen des d-Niveaus eines freien Übergangsmetallions (a) beim Einbringen in ein oktaedrisches Ligandenfeld mit tetragonaler Komponente (Weitung entlang einer 4-zähligen Achse). (a)  $\rightarrow$  (b) Veränderung durch die kugelsymmetrischen  $A_0$ -Terme in  $V_{\text{okt.}}$  bzw.  $V_{\text{okt.}}^{\text{r+x}}$ . (b)  $\rightarrow$  (c) Aufspaltung durch die restlichen Terme in  $V_{\text{okt.}}$  bzw.  $V_{\text{okt.}}^{\text{r+x}}$ . (c)  $\rightarrow$  (d) Veränderungen durch die tetragonalen Zusatzkomponenten  $V'_{\text{tet.}}$  bzw.  $V''_{\text{tet.}}$  (linker Teil des Schemas nur exakt in der Näherung  $V'_{\text{tet.}} \ll V'_{\text{tet.}}$ ).

In einem Punktladungsmodell entspricht diese Annahme einem

$$x = \frac{r}{3 + 2r/R}. \quad (5)$$

Ist außerdem  $V''_{\text{tetr.}} \ll V_{\text{okt.}}^{R+x}$ , vereinfacht sich (5) weiter zu  $x=r/3$ , d. h. das Ausgangsoktaeder besitzt nach

$$\frac{2R + (r + R)}{3} = \frac{r}{3} \quad (6)$$

gemittelte Abstände. Unter diesen Bedingungen erhält man ein Termschema mit den gleichen Parametern  $D_s$  und  $D_t$ , in dem jedoch auch die Aufspaltungen für  $D_t$  dem Schwerpunktsatz entsprechen (linker Teil Abb. 2) <sup>12</sup>. Eine derartige Beschreibung

hat den Vorteil, daß die nach diesem Schema den Spektren entnommenen  $\Delta$ -Werte (z. B. für  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ) sich auf einen den kristallographischen Befunden eher entsprechenden Oktaeder mit Abständen  $R + \frac{1}{3}r$  beziehen und daher einen realistischeren Vergleich mit entsprechenden Werten anderer zweiwertiger  $3d^n$ -Kationen ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) in den gleichen Wirtsgittern (Tab. 2) zulassen. So extrapoliert man aus den Gitterkonstanten der kubischen  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ -Mischkristalle den  $a$ -Wert für ein hypothetisches  $\text{CuO}$  vom  $\text{NaCl}$ -Typ zu  $4,25_5 \pm 0,00_5 \text{ \AA}^7$ . Daraus errechnet sich ein mittlerer  $\text{Cu-O}$ -Abstand von  $2,12_5$  bis  $2,13 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 1<sup>a</sup>), d. h. gegenüber dem  $\text{Ni-O}$ -Abstand im  $\text{NiO}$  ( $2,088 \text{ \AA}$ ) eine Differenz von  $0,04 \text{ \AA}$ . Dieser Unterschied entspricht recht gut demjenigen, den man aus nach (6) gemittelten  $\text{Cu-F}$ - und  $\text{Ni-F}$ -Abständen (Tab. 1) erhält.

Obwohl die Näherung  $V''_{\text{tetr.}} \ll V_{\text{okt.}}^{R+x}$  bei den später diskutierten Spektren nicht immer erfüllt ist, ist sie auch in diesen Fällen zur Ermittlung von  $\Delta$ -Werten brauchbar. Rechnungen im Punktladungsmodell ergaben, daß die in der obigen Näherung erhaltenen  $\Delta$ -Werte bei großen tetragonalen Feldkomponenten stets etwas zu hoch gefunden werden. Da die oben angestellten, sich auf die Gültigkeit des Schwerpunktsatzes beziehenden Überlegungen nur den Parameter  $Dt$  angehen und dieser gegenüber  $Ds$  die weitaus kleinere Größe ist, bewegen sich diese „Fehler“ insbesondere bei weniger verzerrten Oktaedern im Bereich nur weniger hundert  $\text{cm}^{-1}$ .

Die elektrostatischen Energiematrizen für ein d-Elektron in kubischen Kristallfeldern mit tetragonaler Komponente und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung sind für die Verhältnisse (Abb. 2, rechts) von LIEHR angegeben worden<sup>11</sup>. Sie lauten für ein d<sup>9</sup>-Kation in einem tetragonal geweiteten Oktaeder und im Schema (Abb. 2, links), wenn

$$\delta_1 = Ds + \frac{5}{4}Dt \quad \text{und} \quad \delta_2 = Ds - \frac{5}{3}Dt \quad (7)$$

gesetzt wird <sup>13</sup>:

$$\begin{array}{ccc|c} \Gamma_7(^2T_{2g}) & \Gamma_8(^2T_{2g}) & \Gamma_8(^2E_g) & \\ \hline \Delta - \lambda - E & -\sqrt{2}\delta_2 & 0 & \\ -\sqrt{2}\delta_2 & \Delta - \delta_2 + \frac{1}{2}\lambda - E & -\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda & \\ 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda & -2\delta_1 - E & \end{array} = 0 \quad (\Gamma_6^t),$$

<sup>11</sup> A. D. LIEHR, J. Phys. Chem. **64**, 43 [1960].

<sup>12</sup> Analoge Überlegungen lassen sich auch für trigonale Kristallfelder durchführen: D. REINEN, Theoret. Chim. Acta **8**, 260 [1967].

<sup>13</sup>  $\Delta$ ,  $D_s$ ,  $D_t$  und  $\lambda$  sind als positive Größen definiert.

I			II			Lit.
NiF <sub>2</sub>	Rutil	tetrag.	1,98 (2×)	2,01 (4×)	2,00	14
CuF <sub>2</sub>		monokl.	2,27 (2×)	1,93 (4×)	2,04	15
KNiF <sub>3</sub>	Perowskit	kub.	2,00 <sub>5</sub> (6×)		2,00 <sub>5</sub>	16
KCuF <sub>3</sub>		tetrag.	2,25; 1,96; 1,89 (je 2×)		2,03 <sub>5</sub>	4
K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub>	perowskit-ähnlich	tetrag.	a=4,00 <sub>6</sub>	c=13,08	c/a=3,27	16
K <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub>		tetrag.	a=5,86 <sub>1</sub>	c=12,72	c/a=2,17	3, 5
NiSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Trirutil	tetrag.	a=4,62	c=9,16		17
CuSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		monokl.	a=b=4,62	c=9,28	β=88,5°	17
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Columbit	o-rhomb.	a=5,01 <sub>3</sub>	b=14,01	c=5,66 <sub>1</sub>	17
CuNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		o-rhomb.	a=5,12	b=14,63	c=5,60	18
Sr <sub>2</sub> NiWO <sub>6</sub>	Perowskit	tetrag.	a=7,86 <sub>4</sub>	c=7,92	c/a=1,00 <sub>7</sub>	19, 20
Sr <sub>2</sub> CuWO <sub>6</sub>		tetrag.	a=7,68 <sub>0</sub>	c=8,42	c/a=1,09 <sub>6</sub>	19, b
Sr <sub>2</sub> NiTeO <sub>6</sub>		(kub.)	(a=7,90)			20
Sr <sub>2</sub> CuTeO <sub>6</sub>		tetrag.	a=7,68 <sub>0</sub>	c=8,46 <sub>5</sub>	c/a=1,10 <sub>2</sub>	b
Ba <sub>2</sub> NiWO <sub>6</sub> <sup>a</sup>		kub.	a=8,06 <sub>6</sub>			20
Ba <sub>2</sub> CuWO <sub>6</sub> <sup>a</sup>		tetrag.	a=7,87 <sub>5</sub>	c=8,65	c/a=1,09 <sub>8</sub>	19, b
Sr <sub>3</sub> NiSb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		(kub.)	(a=7,96)			20
Sr <sub>3</sub> CuSb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		tetrag.	a=7,85 <sub>1</sub>	c=8,24 <sub>5</sub>	c/a=1,05 <sub>0</sub>	19, b

Tab. 1. Verzerzte Cu<sup>2+</sup>-Oktaeder in fluoridischen und oxidischen Festkörpern. Spalte I: Gitterstruktur und Symmetrie, Spalte II: Abstände innerhalb der Cu<sup>2+</sup> (Ni<sup>2+</sup>)-Oktaeder und deren Mittel nach Gl. (6) bzw. Gitterparameter (in Å). (In Klammern gesetzte Angaben vernachlässigen kleine Abweichungen von der kubischen Struktur.) <sup>a</sup> Aus den angegebenen Gitterparametern errechnen sich mit  $a(\text{W}^{6+}-\text{O}^{2-})=1,94_5$  Å <sup>20</sup> die Abstände  $a(\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-})=2,09$  Å;  $\bar{a}(\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-})=2,12_5$  Å (aus 1,99<sub>5</sub> und 2,38 Å). <sup>b</sup> Eigene Untersuchungen.

$$\begin{vmatrix} \Gamma_8(^2T_{2g}) & \Gamma_8(^2E_g) \\ \Delta + \delta_2 + \frac{1}{2}\lambda - E & -V\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda \\ -V\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & 2\delta_1 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\Gamma_7^t).$$

Da  $\lambda$  für Cu<sup>2+</sup> in oxidischen Wirtsgittern etwa 600 cm<sup>-1</sup> oder kleiner (freies Ion: 830 cm<sup>-1</sup>) sein dürfte und damit vernachlässigbar gegenüber dem energetischen Abstand zwischen den aus  $\Gamma_8$  hervorgehenden  $\Gamma_6^t$ -Termen ist, erhält man explizit die in Tab. 2, Spalte I, gegebenen, auf den  $\Gamma_6^t(E_g)$ -Grundterm bezogenen Energien (Abb. 1). Für die im folgenden zu diskutierenden Spektren werden mäßig starke tetragonale Feldkomponenten mit  $\delta_1 > \delta_2 \approx \lambda$  gefunden, so daß ohne merklichen Fehler alle Nichtdiagonalelemente in  $\lambda$  unberücksichtigt bleiben können und die Angaben in Tab. 2, Spalte II, resultieren.

Da die Energien der beiden letzten Terme nur etwa 600 cm<sup>-1</sup> auseinanderliegen und im Pulverspektrum wohl kaum auflösbar sein sollten, sind

drei Absorptionsbanden zu erwarten. Als Zuordnungsindiz kann dienen, daß der Übergang zwischen den aus dem  $E_g$ -Grundterm hervorgehenden Spalttermen im Gegensatz zu den anderen Banden unabhängig von  $\Delta$  sein müßte. Unter Zugrundelegung der Verhältnisse in Abb. 1 läßt sich demnach der Parameter  $\delta_1$  aus der Lage der ersten ( $= 4\delta_1$ ) und  $\delta_2$  aus der Differenz der Lagen der zweiten und dritten Hauptbanden ( $= 3\delta_2$ ) ermitteln.

Eine MO-Behandlung des Cu<sup>2+</sup>-Ions in einem tetragonal geweiteten Oktaeder würde zu äquivalenten Ergebnissen führen. Die Parameter  $\delta_1$  und  $\delta_2$  wären jedoch völlig verschieden zu definieren. Während  $4\delta_1$  die Aufspaltung des  $\sigma$ -antibindenden  $e_g$ -Niveaus mißt, ist  $3\delta_2$  das Maß für die Aufspaltung des  $\pi$ -antibindenden  $t_{2g}$ -Niveaus.  $3\delta_2$  sollte vergleichsweise gering verglichen mit  $4\delta_1$  sein, da eine Verzerrung der Ligandenumgebung bei einer  $\pi$ -Bindungskopplung zwischen Zentralion und Ligan-

<sup>14</sup> W. H. BAUR, Acta Cryst. **11**, 488 [1958].

<sup>15</sup> C. BILLY u. H. M. HAENDLER, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1049 [1957].

<sup>16</sup> W. RÜDORFF u. D. BABEL, Z. Anorg. Allgem. Chem. **317**, 261 [1962].

<sup>17</sup> G. BAYER, J. Amer. Ceram. Soc. **46**, 604 [1963] (zusammenfass. Artikel).

<sup>18</sup> E. J. FELTEN, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1168 [1967].

<sup>19</sup> G. BLASSE, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 993 [1965].

<sup>20</sup> D. REINEN, Theoret. Chim. Acta **5**, 312 [1966].



	I	II
$\Gamma_6^t(\text{E}_g) \rightarrow {}_a\Gamma_7^t(\text{E}_g)$	$\frac{1}{2} \Delta + 3 \delta_1 + \frac{1}{2} \delta_2 + \frac{1}{4} \lambda - \sqrt{(\frac{1}{2} \Delta + \frac{1}{2} \delta_2 - \delta_1 + \frac{1}{4} \lambda)^2 + \frac{3}{2} \lambda^2}$	$4 \delta_1$
$\rightarrow {}_a\Gamma_6^t(\text{T}_{2g})$	$\Delta + 2 \delta_1 - \frac{1}{2} \delta_2 - \frac{1}{4} \lambda - \sqrt{(\frac{3}{2} \delta_2 - \frac{1}{4} \lambda)^2 + \frac{1}{2} \lambda^2}$	$\Delta + 2 \delta_1 - 2 \delta_2$
$\rightarrow {}_b\Gamma_6^t(\text{T}_{2g})$	$\Delta + 2 \delta_1 - \frac{1}{2} \delta_2 - \frac{1}{4} \lambda + \sqrt{(\frac{3}{2} \delta_2 - \frac{1}{4} \lambda)^2 + \frac{1}{2} \lambda^2}$	$\Delta + 2 \delta_1 + \delta_2 - \frac{1}{2} \lambda$
$\rightarrow {}_b\Gamma_7^t(\text{T}_{2g})$	$\frac{1}{2} \Delta + 3 \delta_1 + \frac{1}{2} \delta_2 + \frac{1}{4} \lambda + \sqrt{(\frac{1}{2} \Delta + \frac{1}{2} \delta_2 - \delta_1 + \frac{1}{4} \lambda)^2 + \frac{3}{2} \lambda^2}$	$\Delta + 2 \delta_1 + \delta_2 + \frac{1}{2} \lambda$

Tab. 2. Theoretische Bandenlagen für  $d^9$ -Kationen in tetragonal geweiteten Oktaedern unter Einschluß der LS-Kopplung (Spalte I) bzw. bei Vernachlässigung aller Nichtdiagonalenergien in  $\lambda$  (Spalte II).

den einen schwächeren energetischen Effekt hervorgerufen sollte als bei  $\sigma$ -Bindungen. Der dritte Parameter  $\Delta$  schließlich ließe sich nicht so übersichtlich mit einem unverzerrten Bezugsoktaeder bestimmter Dimension korrelieren, wie das bei einer Kristallfeldbehandlung der Fall war.

### C. $\text{Cu}^{2+}$ -haltige oxidische Perowskite und andere Verbindungen

$\text{Cu}^{2+}$ -haltige Perowskite  $\text{Sr}_2(\text{Cu Me}^{\text{VI}})\text{O}_6$  [ $\text{Me}^{\text{VI}} = \text{W, Te}$ ] und ähnlicher Zusammensetzungen sind stark tetragonal verzerrt mit  $c/a > 1$  (Tab. 1). In diesen Verbindungen besetzen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Me}^{6+}$  oktaedrische Gitterpositionen in geordneter Verteilung und zwar so, daß sich parallel zu verzerrt kubisch dichtest gepackten ( $3 \text{O}^{2-} + \text{Sr}^{2+}$ )-Schichten voneinander getrennte  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Me}^{6+}$ -Schichten ausbilden (Abb. 3b) <sup>20</sup>. Jedes  $\text{Cu}^{2+}$ -Polyeder ist über seine sechs Ecken mit sechs  $\text{Me}^{6+}$ -Oktaedern verknüpft, so daß die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen weitgehend isoliert voneinander liegen (Abb. 3a). Während eine merkliche Mischkristallbildung der  $\text{Cu}^{2+}$ - mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen mißlang, existieren wohl lückenlose <sup>21</sup> Mischkristallreihen mit dem größeren und in der Elektronenkonfiguration ähnlicheren  $\text{Zn}^{2+}$  (ebenso wie mit  $\text{Ni}^{2+}$ ). Diese Verbindungen  $\text{Sr}_2(\text{Me}^{\text{VI}}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sind bei kleinen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen kubisch [ $x < 0,1$  (Te) bzw.  $x < 0,2$  (W)], bevor sie sich tetragonal verzerren. Die Tetragonalität des Gitters nimmt linear mit steigendem  $x$  zu, wobei die W-Mischkristalle, verglichen mit den Te-Mischkristallen, einen etwas geringeren  $c/a$ -Wert besitzen (Abb. 4). Die Remissionsspektren zeigen die erwartete Dreibandstruktur im Ligandenfeldbereich zwischen 3000 und

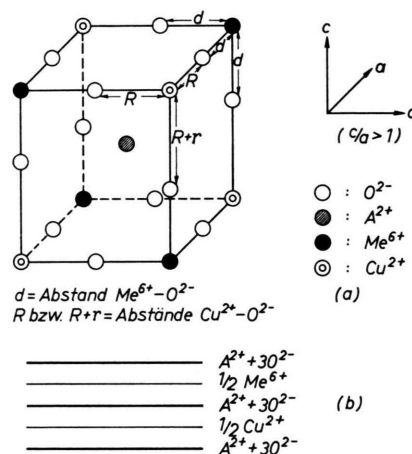


Abb. 3.

Die  $\frac{1}{2}$ -Elementarzelle eines Perowskites  $A_2\text{II}(\text{CuII MeVI})\text{O}_6$  (a) und die Schichtenfolge bei hexagonaler Aufstellung [Schichten senkrecht zur 111-Richtung von (a)] (b) (idealisierte Darstellung, da die Schichten wegen der verzerrten  $\text{Cu}^{2+}$ -Oktaeder [vgl. (a)] stark gewellt sind).

15 000  $\text{cm}^{-1}$  <sup>22</sup> (Abb. 5 bzw. 6; insbes. für  $x = 1,0$  bzw.  $x = 0,5$ ). Das Charge-Transfer-Spektrum ( $\bar{\nu} > 15\,000 \text{ cm}^{-1}$ ) soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Nun wurde für die analogen Perowskite  $\text{Sr}_2(\text{Ni Me}^{\text{VI}})\text{O}_6$  gefunden, daß die Te-Verbindung gegenüber der W-Verbindung einen um mehr als 20% niedrigeren  $\Delta$ -Wert besitzt <sup>20</sup> (Tab. 3). Dies ermöglicht die Bandenzuordnung in den  $\text{Cu}^{2+}$ -Spektren, denn nur die beiden kürzerwelligen Banden reagieren durch eine deutliche Rotverschiebung um ca. 1500  $\text{cm}^{-1}$  auf die Substitution des  $\text{W}^{6+}$  durch  $\text{Te}^{6+}$  (z. B. für  $x = 0,5$  in Abb. 5 und 6 gut sichtbar). So entspricht also die intensitätsschwache langwellige Bande infolge ihrer  $\Delta$ -Unabhängigkeit der Aufspaltung des  $\text{E}_g$ -Grundzustandes (wie in Abb. 1

<sup>21</sup> Wenn ein Zweiphasengebiet zwischen der kubischen und tetragonalen Struktur existieren sollte, so ist es sicherlich sehr wenig ausgedehnt ( $\delta x < 0,05$ ).

<sup>22</sup> Die bei kleinen  $x$  zu beobachtende Feinstruktur der intensitätsschwachen IR-Bande ist meßtechnisch bedingt (vgl. Abschnitt E).

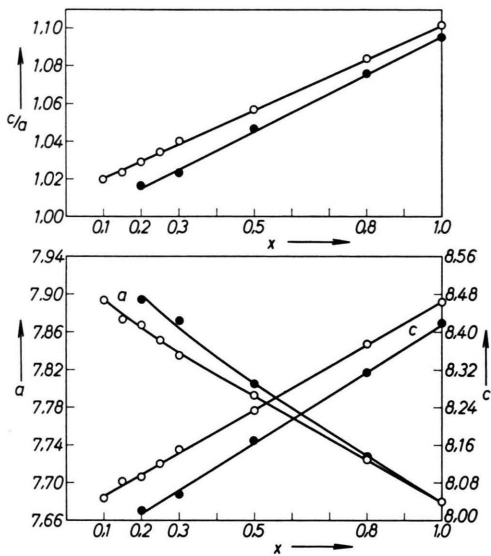


Abb. 4.  $c/a$ -Werte und Gitterkonstanten (in Å) der Mischkristalle  $\text{Sr}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{W})\text{O}_6$  (●) und  $\text{Sr}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Te})\text{O}_6$  (○).

und 2 bereits vorausgesetzt) und ist demgemäß ein gutes quantitatives Maß für die Tetragonalität der  $\text{Cu}^{2+}$ -Polyeder im Gitterverband. Bereits in den makroskopisch noch kubischen Perowskiten liegt diese Bande bei mehr als  $4000\text{ cm}^{-1}$  und zeigt damit eine deutliche tetragonale Kristallfeldkomponente an. Bei einsetzender tetragonaler Verzerrung des Gesamtgitters verschiebt sie sich mit steigendem  $x$  stark nach Ultraviolett, bis sie schließlich im Anstieg der beiden kürzerwelligen Banden fast verschwindet.

Die makroskopische tetragonale Verzerrung ist eine Folge elastischer Wechselwirkungen zwischen den einzelnen verzerrten  $\text{Cu}^{2+}$ -Oktaedern innerhalb des Gitterverbandes in der Weise, daß sich alle langen Achsen in eine gemeinsame Vorzugsrichtung einstellen. Die UV-Verschiebung der ersten Bande mit steigendem  $x$  im Bereich der tetragonalen Phasen (Abb. 5 und 6) zeigt weiter an, daß diese elastischen Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen  $\text{Cu}^{2+}$ -Oktaedern auch deren tetragonale Verzerrung vergrößern. Die sich in diesen beiden Befunden äußernden energetischen Effekte kann man durch einen zusätzlich zu  $V_{\text{tetr}}$  in die Schrödinger-Gleichung aufzunehmenden kooperativen Term berücksichtigen. Offenbar wehren sich also die „verdünnten“  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen gegen eine tetragonale Verzerrung ihrer Umgebung. Geschieht die Verdünnung durch ein höhergeladenes Kation wie z. B.  $\text{Sb}^{5+}$ , so ist dieser Widerstand noch größer. So wird für den Perowskit  $\text{Sr}_3(\text{CuSb}_2)\text{O}_9$  (Tab. 1) ebenfalls eine

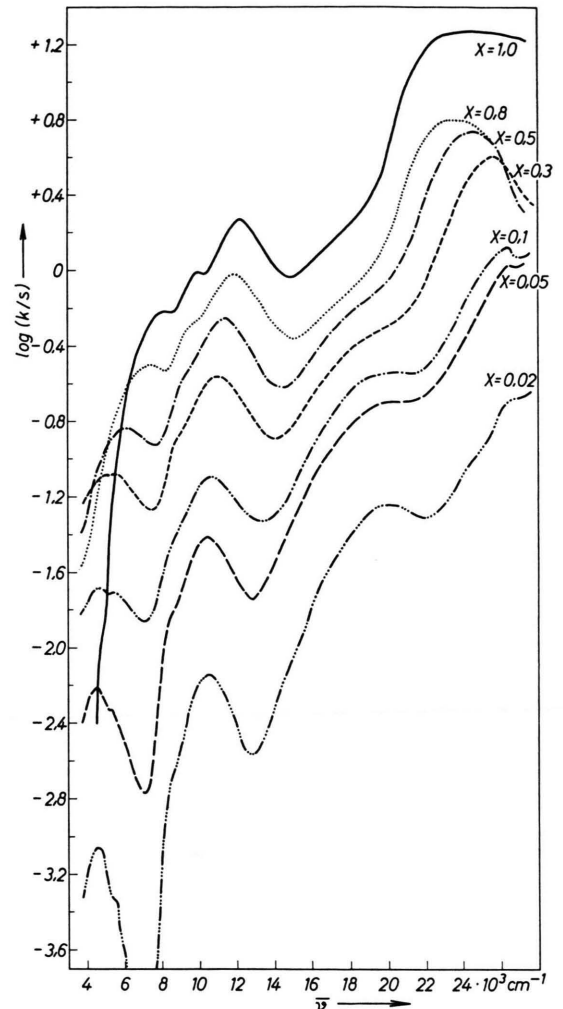


Abb. 5. Remissionsspektren der Perowskit-Mischkristalle  $\text{Sr}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{W})\text{O}_6$ .

1:1-Ordnung in den Oktaederpositionen gefunden, wobei die  $\text{Me}^{6+}$ -Position durch  $\frac{2}{3}$  der  $\text{Sb}^{5+}$ - und die  $\text{Me}^{2+}$ -Position durch die  $\text{Cu}^{2+}$ - und die restlichen  $\text{Sb}^{5+}$ -Ionen besetzt sein sollte gemäß  $\text{Sr}_2([\text{Cu}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{Sb})\text{O}_6$  (Abb. 3). Der  $c/a$ -Wert und die Lage der ersten Hauptbande entsprechen jedoch etwa einem Perowskit  $\text{Sr}_2(\text{Cu}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Te})\text{O}_6$  (Abb. 4, 6 und 7; Tab. 1).

Um eine Vorstellung darüber zu gewinnen, wie groß etwa das Verhältnis der langen zu den kurzen Achsen der verzerrten  $\text{Cu}^{2+}$ -Oktaeder in den makroskopisch kubischen Perowskitphasen noch sein mag verglichen mit dem z. B. für die Verbindung  $\text{Ba}_2(\text{CuW})\text{O}_6$  gefundenen Wert von 1,20 (Tab. 1<sup>a</sup>), wurden in einem Punktladungsmodell die  $\delta_1$ - und

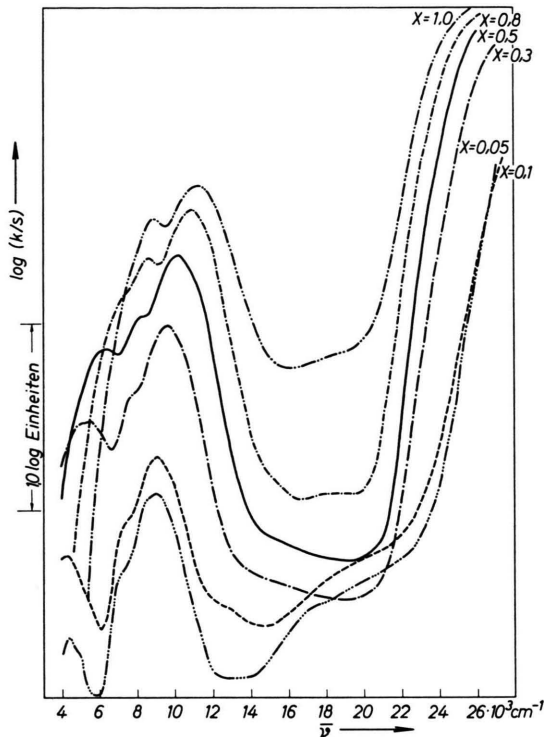


Abb. 6. Remissionsspektren der Perowskit-Mischkristalle  $\text{Sr}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te})\text{O}_6$ .

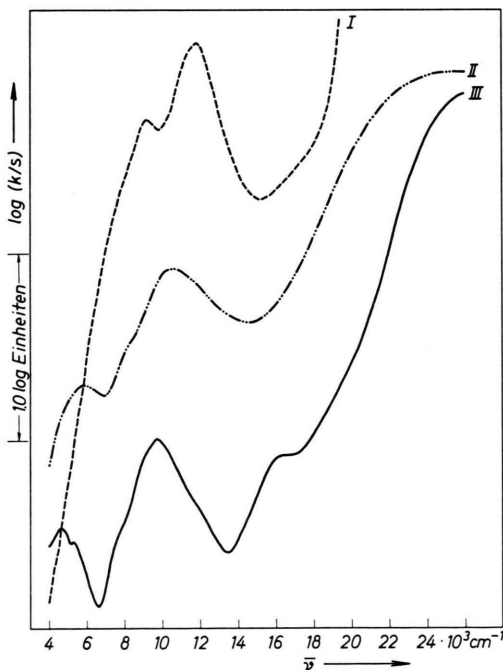


Abb. 7. Remissionsspektren der Perowskite  $\text{Ba}_2(\text{CuW})\text{O}_6$  (I),  $\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{W})\text{O}_6$  (III) und  $\text{Sr}_2(\text{Cu}_{2/3}\text{Sb}_{4/3})\text{O}_6$  (II).

$\delta_2$ -Werte dieser Verbindung und des kubischen Perowskites  $\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{W})\text{O}_6$  (Tab. 3; Abb. 7) in Relation zu den Achsenverhältnissen gesetzt. Danach sollten die  $\text{Cu}^{2+}$ -Oktaeder in den kubischen Perowskiten noch immer ein Achsenverhältnis von etwa 1,1 besitzen.

Für die kubischen Mischkristalle  $\text{Mg}_{0.7-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.3}\text{O}$  vom NaCl-Typ ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) wird ebenfalls ein typisch tetragonales Absorptionsspektrum gefunden (Abb. 8). Die erste Bande wandert bis zu fast  $8000 \text{ cm}^{-1}$  mit steigendem  $x$ , ohne daß makroskopische Symmetrieänderungen auftreten. Die zweite ist offenbar durch die dritte Hauptbande weitgehend verdeckt und nur durch eine Asymmetrie der letzteren erkennbar.

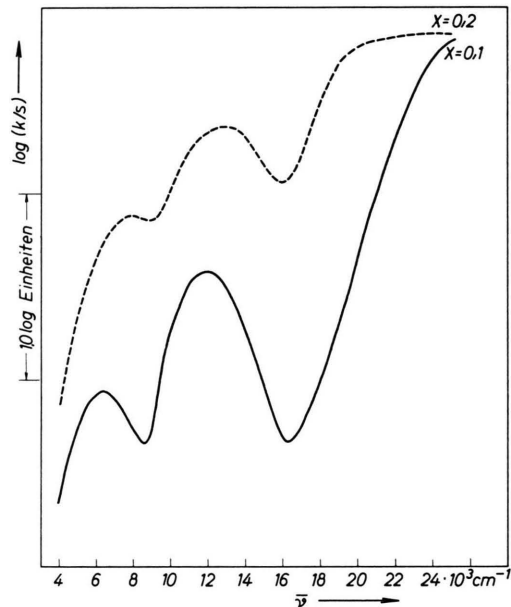


Abb. 8. Remissionsspektren von Mischkristallen  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$ .

#### D. Diskussion der Ergebnisse

In der Tab. 3 sind die  $\Delta$ -Werte einer Reihe oxidischer und fluoridischer  $\text{Cu}^{2+}$ -haltiger Festkörper (berechnet nach Tab. 2, Spalte II) angegeben und denen der entsprechenden  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen Verbindungen gegenübergestellt. Sie unterscheiden sich kaum voneinander, doch liegen die Abweichungen in allen Fällen in Richtung kleinerer Werte für die  $\text{Cu}^{2+}$ -Verbindungen. Die in der Literatur angegebenen  $\Delta$ -Werte für  $\text{Cu}^{2+}$  (und ebenso  $\text{Cr}^{2+}$ ) in oktaedri-

	$\delta_1$	$\delta_2$	$\Delta$	$\Delta(\text{Ni}^{2+})$
$\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{W})\text{O}_6$	1100	(600)	(6800)	7250
$\text{Ba}_2(\text{CuW})\text{O}_6$	(1900)	700	(7200)	7400
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{W})\text{O}_6$	1150	(500)	(7700)	—
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0,10}\text{Zn}_{0,90}\text{W})\text{O}_6$	1150	(500)	(7900)	8250
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{W})\text{O}_6$	1500	(600)	(7700)	—
$\text{Sr}_2(\text{CuW})\text{O}_6$	2050	800	7400	8500
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{Te})\text{O}_6$	1100	(500)	(6200)	—
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0,10}\text{Zn}_{0,90}\text{Te})\text{O}_6$	1100	(500)	(6400)	6500
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Te})\text{O}_6$	1550	600	6400	—
$\text{Sr}_2(\text{CuTe})\text{O}_6$	(2000)	800	(6300)	6600
$\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,6}\text{Cu}_{0,1}\text{O}$	1600	—	(8100) <sup>a</sup>	8600
$\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{O}$	1900	—	(8400) <sup>a</sup>	8600
$\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_3$	1000	(400)	(7200) <sup>b</sup>	7400
$\text{Cd}_{0,98}\text{Cu}_{0,02}\text{TiO}_3$	1100	—	(5800) <sup>b,c</sup>	6000
$\text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$	1250	(600)	(6700) <sup>d</sup>	7400
$\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{F}_2$	1500	(700)	(6700) <sup>d</sup>	7400
$\text{KZn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_3$	1300	(600)	(6500) <sup>d</sup>	7400
$\text{KZn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{F}_3$	1700	(700)	(6800) <sup>d</sup>	7400

Tab. 3. Kristallfeldparameter (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in oktaedrischen Kristallfeldern mit tetragonaler Komponente (Weitung entlang einer vierzähligen Achse) [ $\Delta(\text{Ni}^{2+}) = \Delta$ -Werte der entsprechenden  $\text{Ni}^{2+}$ -Verbindungen]. <sup>a</sup> Berechnet mit  $\delta_2 = 700 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>b</sup> Berechnet aus den Angaben in <sup>23</sup>. <sup>c</sup> Berechnet mit  $\delta_2 = 500 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>d</sup> Berechnet aus den Angaben in <sup>24</sup> bzw. nach Abb. 9. [Angaben in Klammern basieren auf  $\bar{\nu}$ -Werten von nur als Schultern sichtbaren Banden.]

scher Sauerstoff- oder Fluor-Umgebung liegen dagegen zumeist über  $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ursache dieser Diskrepanz ist zweifacher Art. Vielfach behandelte man das Ligandenfeld kubisch, d. h. man entnahm den  $\Delta$ -Wert der Lage der intensitätsstarken Doppelbande, weil entweder die intensitätsschwache erste Bande nicht gefunden wurde<sup>25</sup> oder aber in dieser Doppelbande unterging. Oftmals aber auch wurde zwar die tetragonale Komponente explizit berücksichtigt, doch bezieht sich das errechnete  $\Delta$  auf einen Oktaeder mit den Abständen  $R$ <sup>26</sup> an Stelle von  $R + \frac{1}{3}r$ , wie es den kristallographischen Befunden eher entspricht (vgl. oben).

In der Tab. 4 sind Ligandenfeldparameter für die  $3d^n$ -Kationen von  $\text{V}^{2+}$  bis  $\text{Cu}^{2+}$  in oktaedrischer Sauerstoff- und Fluor-Koordination zusammengestellt. Die nach Tab. 2, Spalte II, berechneten  $\Delta$ -Werte für  $\text{Cr}^{2+}(\text{d}^4)$  und  $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$  fügen sich gut ein. Während beim Übergang vom  $\text{V}^{2+}$  zu den anderen Kationen ein deutliches Absinken von  $\Delta$  beobachtet wird, unterscheiden sich deren  $\Delta$ -Werte nur

relativ wenig voneinander. Wählt man eine Beschreibung im MO-Modell, so ist dieser Befund sicherlich der Besetzung des  $\sigma$ -antibindenden  $e_g$ -Niveaus mit dem ersten Elektron und dem damit verbundenen starken Destabilisierungseffekt zuzuschreiben. Die  $\Delta$ -Änderungen, die durch die Besetzung dieses Niveaus mit weiteren Elektronen verursacht werden ( $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ), sind erwartungsgemäß kleiner und nicht ohne weiteres aus der Tabelle zu entnehmen, wenn man eine gewisse Unsicherheit der berechneten  $\Delta$ -Werte infolge des Näherungscharakters der Kristallfeldtheorie in Betracht zieht.

	$\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ $\Delta(\text{cm}^{-1})$	$\text{MeO}(\text{NaCl-Typ})$ $\Delta(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_{\text{Me-O}}(\text{\AA})$	$\text{MeF}_2(\text{Rutil-Typ})$ $\Delta(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_{\text{Me-F}}(\text{\AA})$
$\text{V}^{2+}$	11800 <sup>a</sup>	13200 <sup>b</sup>	( $\sim 2,1_5$ )	—	—
$\text{Cr}^{2+}$	—	—	—	8500 <sup>d</sup>	2,14
$\text{Mn}^{2+}$	$\sim 8400$ <sup>a</sup>	$\sim 9300$ <sup>a</sup>	2,21 <sub>5</sub>	$\sim 8100$ <sup>a</sup>	2,12
$\text{Fe}^{2+}$	(<9000) <sup>a</sup>	—	$\sim 2,16$	<8500 <sup>c</sup>	2,08
$\text{Co}^{2+}$	8650 <sup>a</sup>	8400 <sup>a</sup>	2,13	7550 <sup>24</sup>	2,04
$\text{Ni}^{2+}$	8500 <sup>a</sup>	8750 <sup>a</sup>	2,09	7400 <sup>28</sup>	2,00
$\text{Cu}^{2+}$	—	$\sim 8100$ <sup>c</sup>	2,12 <sub>5</sub>	$\sim 6700$ <sup>f</sup>	2,04
$\text{Zn}^{2+}$	—	—	2,13 <sub>5</sub>	—	2,03

Tab. 4. Ligandenfeldstärkewerte zweiwertiger  $3d^n$ -Kationen in den Hexaquo-Komplexen, in ihren Oxiden und Fluoriden sowie Me-O- und Me-F-Abstände in den beiden letzteren Gittern. <sup>a</sup> Berechnet nach Tab. 27, 28 in C. K. JØRGENSEN, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press 1962. <sup>b</sup> Wert für  $\text{V}^{2+}$ -haltiges  $\text{MgO}$ <sup>27</sup>. <sup>c</sup> Wert für  $\text{Cu}^{2+}$ -haltiges  $\text{MgO}$  [ $\alpha_{\text{Mg-O}} = 2,10$ ]. <sup>d</sup> Berechnet nach <sup>26</sup>. <sup>e</sup> Eigene Messungen. <sup>f</sup> Werte für  $\text{Cu}^{2+}$ -haltiges  $\text{ZnF}_2$ <sup>24</sup>.

Über das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion in einer Umgebung der Koordinationszahl 4 wird in Teil II dieser Arbeit berichtet.

## E. Experimentelle Angaben

Die Darstellung der oxidischen Festkörper geschah wie üblich<sup>20</sup> aus den Nitratlösungen. Lediglich Antimon, Wolfram und Tellur wurden als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  und Te in einem späten Stadium des Eindampfens als Festsubstanzen zugesetzt. Die nach dem Zersetzen der Nitrats erhaltenen feinverteilten Oxidgemische wurden — sofern sie Antimon und Tellur enthielten — zunächst im  $\text{O}_2$ -Strom über etwa 3 Tage von  $400^\circ\text{C}$  auf  $950^\circ\text{C}$  gebracht, um einen Übergang des Sb und Te in die höchsten Oxidationsstufen zu gewährleisten. Die so vorbehandelten Pro-

<sup>23</sup> O. SCHMITZ-DUMONT, H. FENDEL, M. HASSANEIN u. H. WEISSENFELD, Monatsh. Chem. **97**, 1660 [1966].

<sup>24</sup> O. SCHMITZ-DUMONT u. D. GRIMM, Z. Anorg. Allg. Chem. **355**, 280 [1967].

<sup>25</sup> R. PAPPALARDO, J. Mol. Spectr. **6**, 554 [1961].

<sup>26</sup> D. OELKRUG, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 736 [1967].

<sup>27</sup> M. D. STURGE, Phys. Rev. **130**, 639 [1963].

<sup>28</sup> A. LULÉ, Dissertation, Bonn 1968.



dukte wurden ebenso wie die Sb- und Te-freien Oxidgemische etwa zwei Wochen bei  $950 - 1000^\circ\text{C}$  wiederum im  $\text{O}_2$ -Strom, um einen Einbau des Kupfers als  $\text{Cu}^{2+}$  zu garantieren, gesintert, mehrmals durch homogenisierendes Mörsern unterbrochen. Die Mischkristalle  $\text{Sr}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te})\text{O}_6$  mit  $x \leq 0,15$  mußten bei  $850 - 900^\circ\text{C}$  und verlängerter Sinterzeit dargestellt werden, da oberhalb dieser Temperatur nur durch Fremdphasen mehr oder weniger stark verunreinigte Substanzen erhalten wurden. Die erhaltenen Festkörper wurden polarisationsmikroskopisch und röntgenographisch – mit der Guinier-Kamera und nach Debye-Scherrer – auf Einheitlichkeit sowie ihre Gittersymmetrien und Gitterkonstanten hin untersucht, bevor sie spektralphotometrisch in Remission vermessen wurden. Zur Messung diente ein ZEISS-Spektralphotometer PMQ II mit Remissionssatz RA2 (Infrasil-Optik), wobei zwischen  $3500$  und  $15000\text{ cm}^{-1}$  eine PbS-Zelle, zwischen  $15000$  und  $26000\text{ cm}^{-1}$  ein Photomultiplier die diffus reflektierte Strahlung registrierte. Der Lichteinfall erfolgte unter  $45^\circ$  zur Pulveroberfläche. Die Meßdaten wurden nach Schuster-Kubelka-Munk in Absorptionswerte  $\log(k/s)$  umgerechnet. Das normalerweise als Weiß-Standard verwendete  $\text{MgO}$  wurde nur im Bereich von  $8000\text{ cm}^{-1}$  aufwärts verwendet, da es unterhalb dieser Wellenzahl nicht gleichmäßig remittiert (Hydroxyl- bzw. Wasserbanden). Die im Bereich zwischen  $3500$  und  $8000\text{ cm}^{-1}$  zu findende schwache 1.  $\text{Cu}^{2+}$ -Bande geht bei kleinen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen in dieser spektralen Struktur des Standards völlig unter<sup>6, 24</sup>. Verwendet man dagegen das farblose perowskitische Wirtsgitter  $\text{Sr}_2(\text{ZnW})\text{O}_6$  oder noch

besser  $\text{Sr}_2(\text{ZnTe})\text{O}_6$  als Weiß-Standard, so ist die erwähnte Bande auch bei kleinen  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen deutlich erkennbar (Abb. 5 bis 9). Das in sol-

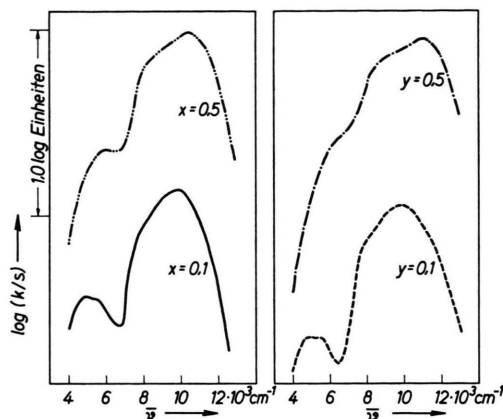


Abb. 9. Remissionsspektren von fluoridischen Mischkristallphasen  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$  und  $\text{KCu}_y\text{Zn}_{1-y}\text{F}_3$  (nach <sup>24</sup>).

chen Fällen oftmals noch sichtbare kleine Minimum bei  $5200\text{ cm}^{-1}$  ist ein verbliebener Rest des Standardeinflusses und gehört nicht zum Spektrum des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions. Alle abgebildeten Farbkurven sind oberhalb  $8000\text{ cm}^{-1}$  auf die jeweiligen farblosen Wirtsgitter oder  $\text{MgO}$ , unterhalb  $8000\text{ cm}^{-1}$  auf eine der genannten perowskitischen Phasen als Weiß-Standard bezogen.

Frl. STEINBACH und Frl. BOCK habe ich für ihre experimentelle Mitarbeit, Herrn Dr. FRIEBEL für die Elektronen-Resonanz-Messungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachbeihilfen sehr zu danken.