Eine Verfeinerung der Ba_2CuF_6-Struktur – Neutronenbeugungsuntersuchung am Kristallpulver

A Refinement of the Ba_2CuF_6 Structure by Powder Neutron Diffraction

D. Reinen und H. Weitzel
Fachbereich Chemie der Universität Marburg und Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **32b**, 476–478 [1977]; eingegangen am 19. Januar 1977)

Cu^{2+}-Fluoride, Neutron Diffraction Study, Jahn-Teller Effect

A refinement of the Ba_2CuF_6-structure by neutron diffraction leads to improved site parameters of the F^--ligands. The CuF_6^{4-}-polyhedra are distinctly *ortho-rhombic*, in complete correspondence with EPR-spectroscopic results.

Cu^{2+}-Ionen besitzen in einer regulär-oktaedrischen Umgebung aus gleichen Liganden einen stark Jahn-Teller-instabilen ^2E_g-Grundzustand, der in der Regel zu einer tetragonalen Weitung des Koordinationsoktaeders (oftmals mit einer *ortho*-rhombischen Komponente) führt. Noch vor wenigen Jahren galten K_2CuF_4 [1] und Ba_2CuF_6 [2] als die einzigen Ausnahmen dieser Regel, da für sie tetragonal gestauchte CuF_6-Oktaeder berichtet wurden. Neuere strukturelle und spektroskopische Untersuchungen haben jedoch zu einer Korrektur im Sinne einer „antiferrodistortiven Ordnung tetragonal elongierter Oktaeder" geführt [3–5]. Bisher ist kein Beispiel einer *stöchiometrischen* Kupferverbindung mit Cu^{2+}-Ionen in einer tetragonal gestauchten Koordination aus gleichen Liganden bekannt. Diese Feststellung trifft auch auf Nitrokomplexe $A_2{}^{I}PbCu(NO_2)_6$ zu, in denen eine gestauchte Koordination nur im zeitlichen Mittel als „planar-dynamischer Jahn-Teller-Effekt" beobachtet wird [6, 7].

Die röntgenographische Strukturbestimmung des Ba_2CuF_6 ergab eine *tetragonal* geweitete CuF_6-Umgebung [4], während die EPR-spektroskopische Untersuchung eine deutliche *ortho*-rhombische Komponente nahelegte [5, 8] (Tab. II). Um diesen Widerspruch zu klären, wurde auf der Basis des Strukturvorschlags [4] eine Verfeinerung auf der Grundlage eines Neutronenbeugungspulverdiagramms gerechnet, da von der Neutronenstrahlung eine bessere Lokalisierung der F^--Ionen zu erhoffen war.

Die Messung wurde an dem Karlsruher Pulverdiffraktometer ($\lambda = 1{,}069$ Å) der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt. Die Auswertung geschah mittels Profilanalyse mit Hilfe des Pernod-Programmes [9]. In Abb. 1 ist das gemessene Diagramm zusammen mit den Ergebnissen der Verfeinerung dargestellt. Die für die Messung erforderliche, große Substanzmenge von 15 cm³ bedingte, daß die Probe nicht ganz sauber darstellbar war. Wie der Reflex 111 bei 17,1° zeigt, sind geringe Verunreinigungen von BaF_2 in der Substanz enthalten. Diese störten jedoch die weitere Auswertung nicht, da sich mit dem benutzten Programm alle BaF_2-Reflexe dem Untergrund zuschlagen ließen. Die Verfeinerung geschah in der Weise, daß die Raumgruppe Cmca und die Atomparameter von von Schnering [4] übernommen wurden; jedoch wurden die Punktlagen y, z des F2-Liganden durch die von Friebel [5] vorgeschlagenen Werte ersetzt. Die Verfeinerung konvergierte bei den in Tab. I angegebenen Werten. Wie der Vergleich mit den Parametersätzen von von Schnering [4] und Friebel [5] zeigt, fällt der Parametervorschlag der Röntgenbeugung gegenüber dem der EPR-Untersuchung ab. Dies zeigt nicht nur ein Vergleich der Gütefaktoren R und R_p,

Tab. I. Strukturdaten des Ba_2CuF_6 [in Cmca].

		v. Schnering [4]	Friebel [5, 8, *]	Neutronen
Ba	b	0,52	0,52	0,52
	x	0,1508	0,1508	0,1508(1)
	y	0,0	0,0	0,0
	z	0,0	0,0	0,0
	B	0,03	0,03	0,03(4)
Cu	b	0,76	0,76	0,76
	x	0,5	0,5	0,5
	y	0,0	0,0	0,0
	z	0,0	0,0	0,0
	B	0,36	0,36	0,36(4)
F1	b	0,56	0,56	0,56
	x	0,25	0,25	0,25
	y	0,2487	0,2487	0,2502(5)
	z	0,25	0,25	0,25
	B	0,51	0,51	0,51(4)
F2	b	0,56	0,56	0,56
	x	0,0	0,0	0,0
	y	0,6990	0,665	0,6729(4)
	z	0,2456	0,285	0,2811(5)
	B	0,74	0,74	0,74(5)
F3	b	0,56	0,56	0,56
	x	0,3822	0,3822	0,3832(2)
	y	0,0	0,0	0,0
	z	0,0	0,0	0,0
	B	0,79	0,79	0,79(4)
	R	0,158	0,049	0,033
	R_p	0,174	0,086	0,078
	a	$15{,}85_2$	$15{,}86_4$	15,792(3)
	b	$5{,}93_7$	$5{,}94_1$	5,915(1)
	c	$5{,}83_7$	$5{,}84_2$	5,814(1)

* EPR-spektroskopisch sind lediglich die F2- und F3-Lagen zugänglich [5, 8]. Alle anderen Angaben wurden übernommen [4].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Reinen, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, *D-3550 Marburg*.

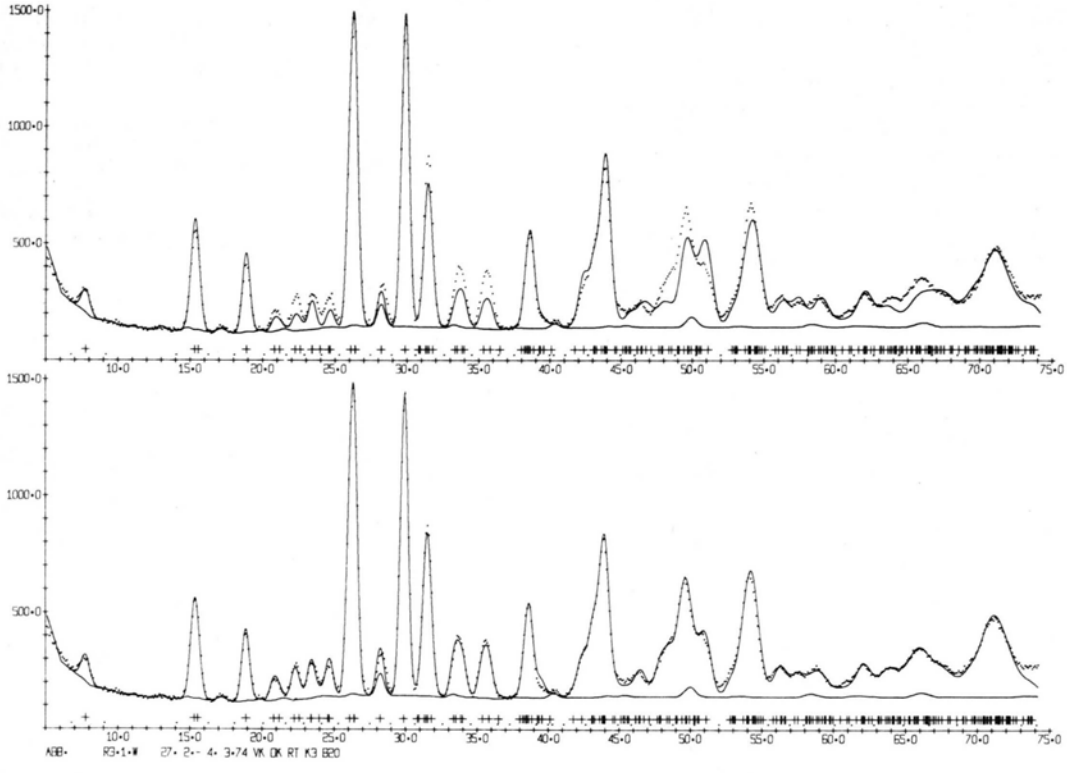

Abb. 1. Neutronenbeugungs-Pulverdiagramme des Ba_2CuF_6.

Angleichung an die Meßpunkte mit den Lage-Parametern nach Tab. I, zweite (oben) bzw. letzte Spalte (unten). [Die untere durchgezogene Linie gibt den Untergrund unter Einschluß der BaF_2- und $\lambda/2$-Reflexe wieder; in der Beschriftung entsprechen Kreuze den Reflexen, Punkte den Reflexgruppengrenzen.]

sondern auch die Gegenüberstellung der aus den Röntgenergebnissen und den Neutronendaten berechneten Diagramme (Abb. 1). Dagegen zeigt das nicht dargestellte, aus den EPR-Ergebnissen berechnete Diagramm nur geringe Unterschiede zum Ergebnis dieser Neutronenbeugungsuntersuchung.

Signifikante Unterschiede zwischen den drei Resultaten (Tab. I) betreffen lediglich die F2-Lagen in den (001)-Ebenen des *ortho*-rhombischen Gitters.

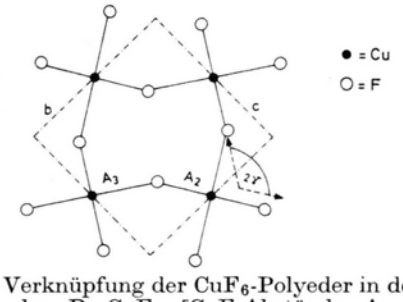

Abb. 2. Verknüpfung der CuF_6-Polyeder in den (001)-Ebenen des Ba_2CuF_6 [CuF-Abstände A_2 und A_3 (Tab. II) sowie Verknüpfungs-Winkel 2γ*].

* $2\gamma \equiv$ Winkel zwischen den kürzeren Achsen (A_2) benachbarter CuF_6-Polyeder in den (001)-Ebenen.

Die mit der Neutronenbeugung bestimmten CuF-Abstände sowie der Verknüpfungswinkel 2γ (Abb. 2) sind den entsprechenden EPR-spektroskopischen Größen[5] (Tab. II) sehr ähnlich. Die Berücksichtigung von Bahnmomentbeiträgen dritter Ordnung in den Ausdrücken für den g-Tensor führt zu einer fast völligen Übereinstimmung zwischen den spektroskopischen und Neutronenbeugungs-Daten.

Im dreidimensional eckenverknüpften Oktaedergerüst des tetragonalen Perowskits $KCuF_3$ ($c/a < 1$) findet man als Folge des JAHN-TELLER-Effekts eine *ortho*-rhombische Verzerrung der CuF_6-Oktaeder mit den CuF-Abständen:

Tab. II. Kupfer-Fluor-Abstände [Å]* und Verknüpfungswinkel 2γ (Abb. 2) im Ba_2CuF_6.

Lit.	4	5	**
A_1 (a)	1,87	–	1,85
A_2 ($\perp a$)	1,86	1,93	$1{,}93_5$
A_3 ($\perp a$)	2,32	2,35	$2{,}32_5$
2γ	101°	119°	116°

* Berechnet mit den Gitterkonstanten: $a = 15{,}86$ Å; $b = 5{,}94$ Å; $c = 5{,}84$ Å (Tab. I);
** diese Arbeit.

$A_1(||c) = 1{,}96$ Å; $A_2(\perp c) = 1{,}89$ Å;
$A_3(\perp c) = 2{,}25$ Å [10].

Im Ba_2CuF_6 überlagert sich dieser Verzerrung mit dem „*mittleren*" CuF-Abstand A_1 in Richtung der a-Vorzugsachse eine Kompression der CuF_6-Polyeder, die durch die Schichtstruktur des Gitters verursacht ist[8]. So sind bereits im Ba_2ZnF_6 die ZnF_6-Oktaeder tetragonal gestaucht

[$A_1(||a) = 1{,}96$ Å; $A_2(\perp a) = A_3(\perp a) = 2{,}05$ Å][2].

Es resultiert für das Ba_2CuF_6 eine *ortho*-rhombische Deformation der CuF_6-Polyeder, bei der im Unterschied zum $KCuF_3$ die *kürzesten* CuF-Abstände in der a-Vorzugsachse der Elementarzelle verlaufen.

Der Gesellschaft für Kernforschung, Abt. RBT/KTB, in Karlsruhe, danken wir vielmals für die kostenlose Bereitstellung eines Stahlrohres am FR2 sowie für einen Arbeitsplatz (H. W.).
Weiterhin danken wir dem BMFT sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung unserer Arbeit.

[1] K. Knox, J. Chem. Phys. **30**, 991 [1959].
[2] H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. **353**, 1 u. 13 [1967].
[3] C. Friebel und D. Reinen, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 193 [1974]; D. Babel und R. Haegele, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 11 [1974].
[4] H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. **400**, 201 [1973].
[5] C. Friebel, Z. Naturforsch. **29b**, 634 [1974].
[6] D. Mullen, G. Heger und D. Reinen, Solid State Commun. **17**, 1249 [1975].
[7] S. Takagi, M. D. Joesten und P. G. Lenhert, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 444 [1975].
[8] C. Friebel, V. Propach und D. Reinen, Z. Naturforsch. **31b**, 109 [1976].
[9] S. Klein und H. Weitzel, J. Appl. Crystallogr. **8**, 54 [1975].
[10] A. Okazaki und Y. Suemune, J. Phys. Soc. Japan **16**, 176 [1961].