

Über geordnete Perowskite mit Kationenfehlstellen. V. Verbindungen der Zusammensetzung $A_2^{2+}B_6^{3+}U_{5/6}^{6+}\square_{1/6}O_6$

G. RAUSER UND S. KEMMLER-SACK*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der
Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Germany*

Received July 12, 1979; in revised form September 6, 1979

Ordered perovskites with octahedral vacancies have been obtained for a new series of composition $A_{12}^{2+}B_6^{3+}M_5^{6+}\square_{36}O_{36} \equiv A_2^{2+}B_6^{3+}M_{5/6}^{6+}\square_{1/6}O_6$ for $M^{6+} = U$ and $A^{2+} = Ba$; $B^{3+} = Sm-Lu, Sc, Y$ or $A^{2+} = Sr$; $B^{3+} = Yb, Lu$. With the exception of the cubic 1:1 ordered $Ba_{12}Sc_6U_3\square_{36}$ the perovskites crystallize in distorted orthorhombic structures. For the type $A_{12}^{2+}B_6^{3+}M_5^{6+}\square_{36}$ the cation/vacancy ratio (for the octahedral sites) is 11:1. This value integrates into the scheme of perovskites with octahedral vacancies and cubic stacking of the AO_3 sheets, where compounds with a cation/vacancy ratio of 5:1, 7:1, 9:1, and 15:1 are already known.

Einführung

In den Systemen $A^{2+}O-B_2^{3+}O_3-UO_3$ mit $A^{2+} = Ba, Sr$ waren bisher Perowskite der Zusammensetzung $Ba_2B_3^{3+}\square_{1/3}U^{6+}O_6 \equiv Ba_6B_2^{3+}\square U_3^{6+}O_{18}$ mit einem Kationen/Fehlstellen-Verhältnis (pro Oktaederplatz) von 5:1 bekannt (1, 2); die entsprechenden Sr-Verbindungen sind instabil (3). Im folgenden wird über weitere Perowskite aus den obengenannten Systemen berichtet, denen die Stöchiometrie $A_2^{2+}B_6^{3+}U_{5/6}^{6+}\square_{1/6}O_6 \equiv A_{12}^{2+}B_6^{3+}U_5^{6+}\square_{36}$ zukommt. Für diese Verbindungen liegt das Kationen/Fehlstellen-Verhältnis (pro Oktaederplatz) bei 11:1. Sie stellen einen neuen Verbindungstyp in der Gruppe der Sauerstoffperowskite mit oktaedrischen Kationenlücken dar. In dieser Stoffklasse konnten, bei kubischer Packung der AO_3 -Schichten, bisher Verbindungen für die

Verhältnisse 5:1, 7:1, 9:1 und 15:1 aufgefunden werden.

Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte waren $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (jeweils p.A.; Merck). Letzteres diente zur Darstellung von "Ammoniumdiuranat", aus dem durch Zersetzung im Platintiegel an der Luft bei 750°C das verwendete U_3O_8 entstand. Weiter fanden die Seltenerdoxide $B_2^{3+}O_3$ ($B^{3+} = La, Nd, Sm-Lu$), Sc_2O_3 , Y_2O_3 (jeweils 99,9%; Rasmus & Co.) und In_2O_3 (99,999%; Riedel de Haen) Verwendung. Die Oxide mit $B^{3+} = La, Nd, Sm-Gd$ wurden bei 800°C vorgeglüht.

Für die Röntgenaufnahmen fanden selbstregistrierende Zählrohrengeometrie der Firma Philips Verwendung.

Darstellung

Präparate der Stöchiometrie $A_{12}^{2+}B_6^{3+}$

* To whom inquiries should be addressed.

$U_5^{6+}O_{36}$ kamen in den folgenden Ionenkombinationen $A^{2+} = Ba; B^{3+} = La, Nd, Sm-Lu, Sc, Y$ und $A^{2+} = Sr; B^{3+} = Gd, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, In$ zur Darstellung: Die für 1/1200 Mol $A_{12}B_6^{3+}U_5O_{36}$ berechneten Ausgangssubstanzen $Ba(NO_3)_2, Sr(NO_3)_2, U_3O_8$ und $B_2^{3+}O_3$ wurden entweder zunächst mit etwa 20 ml konzentrierter HNO_3 versetzt, nach dem Eindampfen während 1/4 h bei 500°C geglüht und in einer Achatreibschale fein gepulvert oder direkt sorgfältig verrieben ($A^{2+} = Ba; B^{3+} = Gd, Lu$). Für die anschließende Wärmebehandlung (in Sinterkorundtieglern aus Degussit Al 23) erwiesen sich folgende Bedingungen als die günstigsten: 12 h bei 750°C, etwa 5 Tage bei 1000–1100°C und 3–10 Tage bei 1300–1450°C (unter Steigerung der Reaktionstemperatur); die längsten Umsetzungszeiten erforderten die Präparate mit den kleinen B^{3+} -Ionen. Die Reaktionen wurden mehrmals unterbrochen, die Produkte erneut fein verrieben und das Fortschreiten der Reaktion röntgenographisch verfolgt.

Mit $A^{2+} = Ba$ konnten röntgenographisch einheitliche Perowskite für $B^{3+} = Sm-Lu, Sc, Y$ erhalten werden, während die Darstellungsversuche für die Verbindungen mit den größeren B^{3+} -Ionen Neodym und Lanthan fehlschlugen.¹

In der Sr-Reihe gelang allein für $B^{3+} = Yb, Lu$ die Reindarstellung der Verbindungen $Sr_{12}B_6^{3+}U_5O_{36}$, während sowohl Ansätze mit größeren B^{3+} -Ionen (Gd, Y, Tm) als auch mit kleineren (Sc, In) zu inhomogenen Produkten führten.²

Die einheitlichen Perowskite wurden

¹ Die Zählrohraufnahme des Nd-Präparats läßt als Hauptprodukt die Interferenzen eines rhombischen Perowskites ($a = 6,2_4 \text{ \AA}; b = 6,2_3 \text{ \AA}; c = 8,8_1 \text{ \AA}$) erkennen, dessen Gitterkonstanten an diejenigen der übrigen Verbindungen mit kleinerem B^{3+} anschließen.

² Die Präparate mit $B^{3+} = Sc, In, Tm$ enthalten als Hauptprodukt einen geordneten Perowskit (Sc: $a \approx 8,2_6 \text{ \AA}; In: a \approx 5,9_3 \text{ \AA}; b = 5,8_7 \text{ \AA}; c = 8,3_4 \text{ \AA}; Tm: a \approx 6,0_4 \text{ \AA}; b = 5,9_6 \text{ \AA}; c = 8,4_6 \text{ \AA}$), dessen Gitterkonstanten sich in die mit $B^{3+} = Yb, Lu$ begonnene Reihe

dem Ofen bei der Maximaltemperatur entnommen, sowie ein Teil davon anschließend um 100°C/Tag von 1100°C auf 300°C abgekühlt.

Die Analysen der Verbindungen auf ihren Urangehalt (gravimetrisch als Oxinat) ergaben jeweils eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (s. Tabelle I).

Die Farben der Ba-Verbindungen ändern sich mit sinkender Größe des B^{3+} -Ions von hellorange (Sm, Eu, Gd) über ein mattes Orange (Dy, Ho, Er, Y) und ocker-orange (Tm, Yb, Lu) nach hellolive (Sc). Der Tb-Perowskit ist abweichend von dieser Reihe braun. Die abgeschreckten Präparate sind stets etwas dunkler als die langsam abgekühlten Produkte, was nach den spektroskopischen Messungen (diffuse Reflexionsspektren) auf einen geringen U^{5+} -Gehalt (in oktaedrischer Sauerstoffumgebung) zurückzuführen ist; dieser verschwindet beim langsamen Abkühlen vollständig (größere B-Ionen) oder teilweise (kleinere B-Ionen). Die beiden Sr-Verbindungen sind gelborange.

Röntgenographische Untersuchung

Alle röntgenographisch einheitlichen Verbindungen $A_{12}^{2+}B_6^{3+}U_5^{6+}O_{36}$ kristallisieren in Perowskitgittern. Die thermische Behandlung ergab, daß sie im untersuchten Temperaturbereich von 1450–300°C keine Polymorphie aufweisen.

Von den Ba-Verbindungen besitzt der Perowskit mit dem kleinsten B^{3+} -Ion, $Ba_{12}Sc_6U_5O_{36}$, ein kubisches 1:1 geordnetes Gitter; zusätzliche Reflexe, die auf eine Ordnung der Fehlstellen hindeuteten, werden nicht beobachtet. Die Zählrohraufnahme zeigt, ebenso wie diejenige der übrigen Verbindungen, eine α_1, α_2 -Aufspaltung bei höheren Winkelmarken. Die Ba-Perowskite mit den größeren B^{3+} -

einfügen, während die Röntgenaufnahmen für $B^{3+} = Y, Gd$ keine Anzeichen für die Bildung der gewünschten Perowskitphase aufweisen.

TABELLE I

GITTERKONSTANTEN (Å), DICHTEWERTE (g/cm³)^a UND ANALYSEDATEN DER VERBINDUNGEN A₁₂²⁺B₆³⁺U₅O₃₆

	a	b	c	ρ			U(%)	
				gef.	ber.(I)	ber.(II)	gef.	ber.
A ²⁺ = Ba; B ³⁺ = Sm	6,22 ₂	6,19 ₆	8,74 ₈	6,8 ₉	7,08 ₄	7,39 ₂	27,6	27,58
Eu	6,21 ₆	6,19 ₂	8,73 ₀	7,0 ₅	7,12 ₆	7,43 ₆	27,3	27,52
Gd	6,19 ₇	6,17 ₂	8,71 ₄	7,0 ₉	7,24 ₈	7,56 ₃	27,5	27,32
Tb	6,17 ₂	6,14 ₂	8,68 ₀	7,1 ₅	7,34 ₈	7,66 ₇	27,2	27,25
Dy	6,17 ₅	6,14 ₈	8,67 ₅	7,2 ₇	7,38 ₂	7,70 ₃	27,1	27,12
Ho	6,16 ₀	6,13 ₃	8,66 ₀	7,4 ₁	7,45 ₁	7,77 ₅	26,8	27,03
Er	6,14 ₈	6,11 ₅	8,63 ₀	7,4 ₀	7,54 ₀	7,86 ₈	26,6	26,94
Tm	6,14 ₅	6,11 ₂	8,61 ₆	7,5 ₄	7,57 ₄	7,90 ₃	27,1	26,88
Yb	6,13 ₁	6,09 ₈	8,61 ₀	7,5 ₀	7,65 ₆	7,98 ₉	26,7	26,73
Lu	6,11 ₉	6,09 ₃	8,60 ₀	7,7 ₁	7,75 ₁	8,08 ₁	27,0	26,66
Y	6,15 ₆	6,12 ₈	8,65 ₀	6,5 ₁	6,69 ₇	6,98 ₈	30,2	30,15
Sc	8,46 ₂			6,6 ₀	6,73 ₁	7,02 ₃	32,4	32,31
A ²⁺ = Sr; B ³⁺ = Yb	6,00 ₈	5,93 ₂	8,43 ₄	6,9 ₇	7,10 ₁	7,40 ₀	30,6	30,87
Lu	5,99 ₅	5,91 ₉	8,42 ₂	7,0 ₉	7,16 ₃	7,47 ₄	30,6	30,78

^a Mit Ausnahme von Ba₁₂LuU₅O₃₆ (langsam abgekühlt; V = 318,77 Å³) für die abgeschreckten Perowskite bestimmt und berechnet.

Ionen und die beiden Sr-Verbindungen sind rhombisch. Die an den abgeschreckten Perowskiten bestimmten Gitterkonstanten finden sich in Tabelle I; die Zellabmessungen der langsam abgekühlten Verbindungen sind erwartungsgemäß geringfügig kleiner, stimmen jedoch im Rahmen der Fehlergrenze mit ersteren überein (z.B. Ba₁₂Gd₆U₅O₃₆ (langsam abgekühlt): a = 6,19₂ Å; b = 6,16₈ Å; c = 8,71₁ Å), so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet wird. Nach den Auslöschungen liegt in allen Fällen eine Kationenordnung vor. Die Ba- und Sr-Perowskite unterscheiden sich in der Achsenabfolge: c/2^{1/2} < b < a (A²⁺ = Ba); b < c/2^{1/2} < a (A²⁺ = Sr). Für die Sr-Verbindungen sind die Abweichungen von der kubischen Symmetrie etwas größer (a/b ≈ 1,013; a2^{1/2}/c ≈ 1,008) als mit A²⁺ = Ba (a/b ≈ 1,004; a2^{1/2}/c ≈ 1,007); wobei für die Ba-Reihe, trotz sinkender B³⁺-Ionengrößen (r_{Sm³⁺} = 0,958 Å; r_{Lu³⁺} = 0,861 Å), kein Gang dieser Quotienten festzustellen ist.

Die Gitterkonstanten bzw. Zellvolumina der Ba-Verbindungen nehmen mit fallendem B³⁺-Radius monoton ab (Das Zellvolumen von Ba₁₂Sc₆U₅O₃₆ (bezogen auf Z = 2) fügt sich ebenfalls in die Reihe ein). Eine Sonderstellung besitzt die braune Tb-Verbindung, deren Zellabmessungen eine negative Abweichung zeigen, was—gemeinsam mit der dunklen Farbe—auf einen teilweisen Ladungswechsel Tb³⁺, U⁶⁺ → Tb⁴⁺, U⁵⁺ (r_{Tb³⁺} = 0,923 Å; r_{U⁶⁺} = 0,73 Å; r_{Tb⁴⁺} = 0,76 Å; r_{U⁵⁺} = 0,76 Å) hindeutet.

Für die Besetzung der Gitterplätze sind aufgrund der Zusammensetzung A₁₂B₆³⁺U₅O₃₆ zwei Verteilungsmöglichkeiten denkbar:

I. Das Kationengitter ist unvollständig besetzt, die Elementarzelle enthält 1/3 Formeleinheiten A₁₂B₆³⁺U₅O₃₆ ≡ A₄B₂U_{5/3}O₁₂.

II. Das Kationengitter ist vollständig besetzt, die Elementarzelle enthält 8/23 Formeleinheiten A₁₂B₆³⁺U₅O₃₆ ≡ A_{96/23}B_{48/23}U_{40/23}O_{288/23}.

(Für das kubische $Ba_{12}Sc_6U_5O_{36}$ ist die Zahl der Formeleinheiten jeweils zu verdoppeln).

Die für I und II berechneten Werte finden sich gemeinsam mit den Pyknometerdichten in Tabelle I. Ein Vergleich ergibt eine gute Übereinstimmung mit den Daten für I, während die Werte für II außerhalb der Fehlergrenze liegen. Damit bleibt in den Verbindungen vom Typ $A_{12}^{2+}B_6^{3+}U_5^{6+}\square O_{36}$ —ebenso wie in zahlreichen anderen Perowskiten mit oktaedrischen Kationenlücken—die dichteste Packung der AO_3 -Schichten erhalten und die Fehlstellen befinden sich in den Oktaederlücken.

Diskussion

Die Perowskitstruktur (ABO_3) bietet sowohl die Möglichkeit zur Einführung von Kationenlücken im A- (Bronzen und verwandte Verbindungen) als auch im B-Teilgitter. Bei Verbindungen mit oktaedrisch koordinierten Fehlstellen erweist sich eine Unterteilung in diejenigen mit ausschließlich kubisch gepackten AO_3 -Schichten und solche mit hexagonal oder kubisch und hexagonal gepackten AO_3 -Schichten als zweckmäßig.

Die hier beschriebenen Verbindungen $A_{12}^{2+}B_6^{3+}U_5^{6+}\square O_{36} \equiv A_2^{2+}B^3+U_5^{6+}\square_{1/6}O_6$ gehören zu der Gruppe mit oktaedrischen Fehlstellen und kubischer Packungsfolge der AO_3 -Schichten. Eine Zusammenstellung der bisher bekannten Perowskite dieser Gruppe gibt Tabelle II. Die Übersicht zeigt, daß bereits Verbindungen mit einem Kationen/Fehlstellen-Verhältnis (pro Oktaederplatz) von 5:1, 7:1, 9:1 und 15:1 bekannt sind. Mit einem Verhältnis von 11:1 fügen sich die neuen Perowskite vom Typ $A_{12}^{2+}B_6^{3+}U_5^{6+}\square O_{36}$ in das begonnene Schema ein.

Während die Verbindungen mit einem Kationen/Fehlstellen-Verhältnis von 7:1 und 15:1 zusätzliche Überstrukturreflexe

zeigen, die eine Verachtfachung der ursprünglichen Zelle bedingen ($Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2Ba_{7/8}\square_{1/8}UO_{47/8}\square_{1/8}$), liegt für die hier erhaltenen Perowskite, ebenso wie für die Verbindungen mit 5:1³ und 9:1, keine vergrößerte Zelle vor. Im Gegensatz zu den Verhältnissen 7:1 (4 \square pro verachtfachter Zelle) und 15:1 (2 \square pro verachtfachter Zelle) ist für 5:1, 9:1 und 11:1 keine ganze Zahl von Fehlstellen pro Zelle erreichbar und damit auch mit keiner Ordnung der oktaedrischen Lücken zu rechnen.

Die Verbindungen vom Typ $A_{12}B_6^{3+}U_5\square O_{36}$ zeigen, ebenso wie die anderen Perowskite mit oktaedrischen Fehlstellen und kubischer Packungsfolge der AO_3 -Schichten, eine Volumendilatation um etwa 4% gegenüber den entsprechenden fehlstellenfreien Perowskiten mit B-Ionen vergleichbarer Größe (z.B. $V_{Ba_{12}Gd_6U_5\square O_{36}} = 333,29 \text{ \AA}^3$; $V_{BaCdUO_6} = 319,41 \text{ \AA}^3$).

Nachdem in den Systemen $A^{2+}O-B_2^{3+}O_3-UO_3$ zwei verschiedene Typen von Sauerstoffperowskiten mit oktaedrischen Fehlstellen vorkommen: $A_{12}B_6^{3+}U_5^{6+}\square O_{36}$ und $A_6B_2^{3+}\square U_3^{6+}O_{18}$, sollen die Unterschiede und Gemeinsamkeiten aufgezeigt werden. Für $A^{2+} = Ba$ ist das Spektrum an B^{3+} -Ionen, in dessen Bereich die Verbindungen stabil sind, fast identisch: Beide Typen treten mit $B^{3+} = Sm-Lu, Y$ auf; mit $B^{3+} = Sc$ liegt jedoch allein ein fehlstellenärmerer Perowskit, $Ba_{12}Sc_6U_5\square O_{36}$, vor. Dieser bildet sich auch als Hauptprodukt bei Versuchen zur Darstellung von $Ba_6Sc_2\square U_3O_{18}$. Mit dem kleineren Strontium sind allein die fehlstellenärmeren Verbindungen $Sr_{12}B_6^{3+}U_5\square O_{36}$ beständig, gegenüber den entsprechenden Ba-Verbindungen ist der Existenzbereich auf die

³ Die TT-Modifikationen vom Typ $Ba_2B_{2/3}^3+\square_{1/3}U^{6+}O_6$ nehmen eine Sonderstellung ein, da sie als Ordnungsvarianten vom Typ $Ba_2(B_{3/12}^3+\square_{1/12})\square_{1/4}U^{6+}O_6$ mit einem Kationen/Fehlstellen-Verhältnis (pro Oktaederplatz) von 7:1 aufzufassen sind, deren Kationenteilgitter partiell ungeordnet ist.

TABELLE II

ÜBERSICHT ÜBER GEORDNETE PEROWSKITE MIT OKTAEDRISCHEN KATIONENFEHLSTELLEN UND KUBISCHER PACKUNG DER AO_F -SCHICHTEN

Kationen/Fehlstellenverhältnis (pro Oktaederplatz)	Verbindungsstyp	Struktur	Literatur
5 : 1	$Ba_2B_2^{\frac{2}{3}}\square_{1/3}U^{6+}O_6 \equiv Ba_6B_2^{3+}\square U_3^{6+}O_{18}$	$B^{3+} = Sm-Er, Y$: polymorph HT: rhombischer Perowskit ($Z = 2$) TT: triklone Perowskit-Überstruktur ($Z = 16$) $B^{3+} = Tm-Lu$: monoklin ($Z = 2$)	(1, 2, 4)
	$Ba_2B_2^{\frac{2}{3}}\square_{1/3}W^{6+}O_6 \equiv Ba_6B_2^{3+}\square W_3^{6+}O_{18}$	$B^{3+} = Nd, Sm, Eu$: kubischer 1 : 1 geordneter Perowskit $B^{3+} = Gd-Lu, Y$: polymorph kubischer 1 : 1 geordneter Perowskit, rhomboedrischer 18 L-Typ (R.G. $R\bar{3}m$; Stapelfolge $(hcccc)_3$: gehört nicht zu dieser Gruppe von Perowskiten)	(4-8)
7 : 1	$Ba_2B_2^{\frac{2}{3}}\square_{1/3}Te^{6+}O_6 \equiv Ba_6B_2^{3+}\square Te_3^{6+}O_{18}$	$B^{3+} = Pr, Nd, Sm-Lu, Y$: kubischer 1 : 1 geordneter Perowskit	(4, 9)
	$Ba_2Ce_4^{\frac{4}{3}}\square_{1/4}Sb^{5+}O_6 \equiv Ba_6Ce_3^{4+}\square Sb_4^{5+}O_{24}$	tetragonale Perowskit-Überstruktur ($Z = 16$; R.G. $P4/mmm - D_{4h}^1$)	(10, 11)
	$Ba_2Ba_3^{\frac{3}{4}}\square_{1/4}Os^{6+}O_6 \equiv Ba_6Ba_3^{\frac{3}{4}}\square Os_4^{6+}O_{24}$	tetragonale Perowskit-Überstruktur ($Z = 16$)	(12)
9 : 1	$Ba_2Ce^{4+}Sb_4^{\frac{4}{3}}\square_{1/3}O_6 \equiv Ba_{10}Ce_5^{4+}Sb_4^{5+}\square O_{30}$	polymorpher Perowskit HT: kubisch flächenzentriert TT: kubisch primitiv	(13)
11 : 1	$Ba_2B^{3+}U_5^{\frac{5}{6}}\square_{1/6}O_6 \equiv Ba_{12}B_6^{3+}U_5^{6+}\square O_{36}$	$B^{3+} = Sm-Lu, Y$: rhombischer Perowskit ($Z = 2$) $B^{3+} = Sc$: kubischer 1 : 1 geordneter Perowskit	(diese Arbeit)
15 : 1	$Sr_2B^{3+}U_8^{\frac{8}{3}}\square_{1/6}O_6 \equiv Sr_{12}B_6^{3+}U_8^{6+}\square O_{36}$	$B^{3+} = Yb, Lu$: rhombischer Perowskit ($Z = 2$)	(diese Arbeit)
	$Ba_2Ba_{7/6}\square_{1/8}U^{6+}O_{47/8}\square_{1/8} \equiv Ba_{16}Ba_4\square U_8^{6+}O_{47}\square$	tetragonale Perowskit-Überstruktur ($Z = 16$; R.G. $(14/mmm-D_{4h}^1)$)	(14, 15)

kleineren B^{3+} -Ionen Ytterbium und Lutetium beschränkt. Die bei den fehlerstellenreicheren Perowskiten $Ba_6B_2^{3+}\square U_3O_{18}$ auftretenden Polymorphieerscheinungen (s. Tabelle II) fehlen im Typ $A_{12}B_6^{3+}U_3\square O_{36}$, was seine Ursache in dem für eine Ordnung der Defekte ungünstigen Kationen/Fehlerstellen-Verhältnis haben dürfte. Die Zellabmessungen beider Verbindungstypen liegen in ähnlichen Bereichen, unterscheiden sich jedoch deutlich. Z.B.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$Ba_{12}Gd_6U_3\square O_{36}$	6,19 ₇	6,17 ₂	8,71 ₄
$Ba_6Gd_2\square U_3O_{18}$ (HT)	6,18 ₂	6,14 ₈	8,70 ₅
(TT)	$2 \times 6,16_8$	$2 \times 6,14_8$	$2 \times 8,76_8$
	$(\alpha = 90,2^\circ; \beta = 90,2^\circ; \gamma = 90,1^\circ (2))$		

Die elektronen- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ergeben für die beiden Typen an U^{6+} -Perowskiten mit oktaedrischen Fehlerstellen eine Reihe von charakteristischen Abweichungen gegenüber den fehlerstellenfreien Verbindungen $A_2BU^{6+}O_6$, die im Wesentlichen auf eine, durch die Defekte bedingte Verzerrung der UO_6 -Oktaeder zurückzuführen sind. Die Eigenschaftsänderungen weisen für beide Defekt-Typen in die gleiche Richtung, zeigen jedoch deutlich quantitative Abstufungen (16); dies ist aufgrund des unterschiedlichen Kationen/Fehlerstellen-Verhältnisses zu erwarten.

Anmerkung

Herrn cand.chem. H. Rauleder danken wir für seine Mithilfe bei dieser Untersuchung. Weiterhin gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

Literaturverzeichnis

1. S. KEMMLER-SACK UND I. HOFELICH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 4 (1972).
2. S. KEMMLER-SACK UND I. JOOSS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 203 (1978).
3. S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 232 (1973).
4. G. RAUSER UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 181 (1977).
5. H.-J. SCHITTENHELM UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 175 (1976).
6. H.-J. SCHITTENHELM UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **431**, 134 (1977).
7. W. WISCHERT, H.-J. SCHITTENHELM, UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 250 (1978).
8. W. WISCHERT, H.-J. SCHITTENHELM, UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **448**, 119 (1979).
9. H.-J. SCHITTENHELM UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **654**, 43 (1979).
10. G. RAUSER UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 255 (1978).
11. U. TREIBER UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
12. U. TREIBER, unveröffentlichte Ergebnisse.
13. G. RAUSER UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 177 (1978).
14. A. J. GRIFFITHS UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **457**, 161 (1979).
15. A. J. GRIFFITHS UND S. KEMMLER-SACK, U. TREIBER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
16. G. RAUSER, Dissertation, Tübingen (1978).