

## Über Ordnungs–Unordnungsphänomene bei Sauerstoff perowskiten vom Typ $A_3^{2+}B^{2+}M_2^{5+}O_9$

U. TREIBER UND S. KEMMLER-SACK\*

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

Received July 13, 1981; in revised form October 7, 1981

Perovskites of the type  $A_3^{2+}B^{2+}M_2^{5+}O_9$ , where  $A^{2+} = \text{Ba, Sr}$ ;  $B^{2+} = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ ;  $M^{5+} = \text{Nb, Ta}$ , show order–disorder phenomena. At lower temperatures a thermodynamically unstable disordered cubic perovskite is formed ( $\frac{1}{3}$  formula unit— $AB_{1/3}M_{2/3}O_3$ —in the cell), which transforms irreversibly into a 1:2 ordered high-temperature form with  $3L$  structure (sequence  $(c)_3$ ). For  $A^{2+} = \text{Ba}$  this lattice is hexagonal (space group  $P\bar{3}m1$ ; one formula unit in the cell); with  $A^{2+} = \text{Sr}$  a triclinic distortion is observed. For  $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$  a second transformation into a cubic disordered perovskite takes place at  $1500^\circ\text{C}$ . This transition is reversible and of the order–disorder type. The vibrational and diffuse reflectance spectra are discussed.

### Einführung

Im Rahmen von Arbeiten über Ordnungs–Unordnungsphänomene in Perowskitstrukturen (1–9) wurden die Untersuchungen an den Verbindungen  $A_3^{2+}B^{2+}M_2^{5+}O_9$ ;  $A^{2+} = \text{Ba, Sr}$ ;  $B^{2+} = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ ;  $M^{5+} = \text{Nb, Ta}$  erneut aufgegriffen. Mit Ausnahme von  $\text{Ba}_3\text{MnNb}_2\text{O}_9$  sind alle Perowskite bereits in der Literatur beschrieben (Literaturangaben s. Tabelle I). Dabei wird die Struktur für einen Teil als kubisch ( $a \approx 4 \text{ \AA}$ ) und für einen anderen als hexagonal angegeben, wobei die letztere Zelle aus der kubischen über folgende Beziehung hervorgeht:  $a_{\text{hex}} \approx a_{\text{kub}} \cdot 2^{1/2}$ ;  $c_{\text{hex}} \approx a_{\text{kub}} \cdot 3^{1/2}$ . Im kubischen Perowskit (im folgenden mit  $K$  bezeichnet), der  $\frac{1}{3}$  Formeleinheit  $A_3BM_2O_9 \equiv AB_{1/3}M_{2/3}O_3$  enthält, sind die Oktaederlücken statistisch mit  $\frac{1}{3}B^{2+}$

und  $\frac{2}{3}M^{5+}$  besetzt. Die hexagonale Struktur (im folgenden mit  $H$  bezeichnet) enthält—wie die kubische Zelle—ausschließlich kubisch gepackte  $AO_3$ -Schichten ( $3L$ ; Sequenz  $(c)_3$ ). Sie entsteht bei Vorliegen einer 1:2 Ordnung von  $B$  und  $M$  (s. Abb. 1), dabei werden die Oktaederplätze in Schichten senkrecht zu  $c$  der hexagonalen bzw. zur Raumdiagonale der kubischen Zelle mit  $B^{2+}$  und  $M^{5+}$  in der Folge  $B^{2+}$ ,  $M^{5+}$ ,  $M^{5+}$  besetzt. Verbindungen des  $H$ -Typs kristallisieren in der R.G.  $P\bar{3}m1$  (14). Im Gegensatz zur  $K$ -Form, in der das Oktaedergerüst aus einem dreidimensional über Ecken verknüpften Verband aus  $(B_{1/3}M_{2/3})O_{6/2}$ -Oktaedern besteht, liegen in der  $H$ -Modifikation Oktaederschichten vor, in denen sich ausschliesslich hochgeladene  $M$ -Ionen befinden (Zusammensetzung  $M_2O_7O_{4/2}$ ); diese sind voneinander durch Schichten mit niedrig geladenen  $B$ -Ionen getrennt.

\* To whom inquiries should be addressed.

TABELLE I  
GITTERKONSTANTEN (Å) UND DICHTEWERTE (g/cm<sup>3</sup>)

Zusammensetzung	Farbe	<i>a</i>	<i>c</i>	Dichte		Literatur		
				ber	gef	<i>a</i>	<i>c</i>	
Ba <sub>3</sub> MnNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	schwarz	4,11 <sub>2</sub>		6,34 <sub>3</sub>	6,1 <sub>0</sub>	—	
	<i>H</i>	schwarz	5,81 <sub>6</sub>	7,14 <sub>5</sub>	6,32 <sub>1</sub>	6,1 <sub>5</sub>	—	—
Ba <sub>3</sub> CoNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	braunschwarz	4,08 <sub>3</sub>		6,51 <sub>1</sub>	6,2 <sub>5</sub>	4,09( <i>K</i> )	(10)
	<i>H</i>	rotbraun	5,77 <sub>5</sub>	7,08 <sub>7</sub>	6,49 <sub>6</sub>	6,2 <sub>8</sub>	—	—
Ba <sub>3</sub> NiNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	helloliv	4,07 <sub>7</sub>		6,53 <sub>3</sub>	6,2 <sub>5</sub>	4,074( <i>K</i> )	(11)
	<i>H</i>	hellgelb	5,75 <sub>2</sub>	7,06 <sub>5</sub>	6,56 <sub>6</sub>	6,3 <sub>4</sub>	—	—
Ba <sub>3</sub> ZnNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	weiß	4,09 <sub>2</sub>		6,52 <sub>0</sub>	6,2 <sub>9</sub>	4,0958( <i>K</i> )	(12)
	<i>H</i> <sup>a</sup>	weiß	5,78 <sub>2</sub>	7,10 <sub>2</sub>	6,51 <sub>6</sub>	—	—	—
Ba <sub>3</sub> MnTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	schwarz	4,11 <sub>3</sub>		7,73 <sub>0</sub>	7,4 <sub>5</sub>	—	—
	<i>H</i>	schwarz	5,81 <sub>6</sub>	7,15 <sub>3</sub>	7,70 <sub>4</sub>	7,5 <sub>2</sub>	5,819	7,127( <i>H</i> ) (13)
Ba <sub>3</sub> CoTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	dunkelbraun	4,08 <sub>6</sub>		7,93 <sub>0</sub>	7,6 <sub>2</sub>	—	—
	<i>H</i>	rotbraun	5,77 <sub>5</sub>	7,09 <sub>6</sub>	7,91 <sub>4</sub>	7,7 <sub>3</sub>	5,776	7,082( <i>H</i> ) (13)
Ba <sub>3</sub> NiTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	helloliv	4,07 <sub>6</sub>		7,98 <sub>2</sub>	7,6 <sub>0</sub>	—	—
	<i>H</i> <sup>a</sup>	hellgelb	5,75 <sub>6</sub>	7,07 <sub>7</sub>	7,98 <sub>6</sub>	—	5,758	7,052( <i>H</i> ) (13)
Ba <sub>3</sub> ZnTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	weiß	4,09 <sub>6</sub>		7,92 <sub>0</sub>	7,6 <sub>4</sub>	4,0917(1)( <i>K</i> )	(14)
	<i>H</i> <sup>a</sup>	weiß	5,78 <sub>1</sub>	7,10 <sub>9</sub>	7,93 <sub>5</sub>	—	5,782	7,097( <i>H</i> ) (13)
							5,7807(1)	7,1047(1)( <i>H</i> ) (14)
Sr <sub>3</sub> CoNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	braunschwarz	3,99 <sub>2</sub>		5,66 <sub>9</sub>	5,5 <sub>2</sub>	8,01( <i>K</i> )	(15)
	<i>H</i> <sup>a</sup>	rotbraun	5,64 <sub>5</sub> <sup>b</sup>	6,94 <sub>8</sub>	5,64 <sub>3</sub>	—	—	—
Sr <sub>3</sub> NiNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	oliv	3,98 <sub>5</sub>		5,69 <sub>7</sub>	5,5 <sub>0</sub>	—	—
	<i>H</i>	hellgrün	5,62 <sub>8</sub> <sup>b</sup>	6,92 <sub>2</sub>	5,69 <sub>6</sub>	5,5 <sub>2</sub>	5,64	6,90( <i>H</i> ) (11)
Sr <sub>3</sub> ZnNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sup>c</sup> <sub>1</sub>	weiß	4,00 <sub>2</sub>		5,68 <sub>2</sub>	5,5 <sub>3</sub>	5,66	6,96( <i>H</i> ) (11)
Sr <sub>3</sub> CoTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sub>1</sub>	braunschwarz	3,99 <sub>4</sub>		7,19 <sub>0</sub>	6,9 <sub>4</sub>	—	—
	<i>H</i>	rotbraun	5,64 <sub>5</sub> <sup>b</sup>	6,96 <sub>0</sub>	7,16 <sub>6</sub>	6,9 <sub>7</sub>	5,630	6,937( <i>H</i> ) (13)
Sr <sub>3</sub> NiTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sup>c</sup> <sub>1</sub>	oliv	3,99 <sub>1</sub>		7,20 <sub>3</sub>	6,9 <sub>6</sub>	5,607	6,923( <i>H</i> ) (13)
Sr <sub>3</sub> ZnTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>K</i> <sup>c</sup> <sub>1</sub>	weiß	4,00 <sub>7</sub>		7,17 <sub>6</sub>	6,8 <sub>7</sub>	5,664	6,951( <i>H</i> ) (13)

<sup>a</sup> Leicht inhomogen.

<sup>b</sup>  $a = b$ ;  $\alpha = 90,3^\circ$ ;  $\beta = 89,7^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ .

<sup>c</sup> Bis 1300°C ( $B^{2+} = Zn$ ) bzw. 1350°C keine Phasenumwandlung, aber geringe Zersetzung.

### Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte waren BaCO<sub>3</sub> und ZnO (p.A.; Merck); SrCO<sub>3</sub> (Selectipur; Merck); NiCO<sub>3</sub> (rein; Riedel de Haen); MnO (durch Reduktion des Oxalats (aus Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (p.A.; Riedel de Haen) im H<sub>2</sub>-Strom bei 1050°C); Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Brunk; p.A. Riedel de Haen; das käufliche Oxid besitzt nach der analytischen Untersuchung die Zusammensetzung Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sowie Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99,9%;

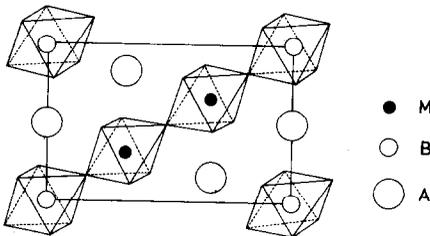


ABB. 1. Struktur der *H*-Modifikationen A<sub>3</sub>BM<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (3L; Sequenz (c)<sub>3</sub>; Schnitt durch die 110-Ebene).

Fluka). Tiegelmaterial war Sinterkorund, Degussit Al 23.

Die Dichten wurden pyknometrisch mit *n*-Octan als Sperrflüssigkeit bestimmt.

Für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen ( $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung) fand ein selbstregistrierendes Zählrohr goniometer der Firma Philips Verwendung. Die IR-Spektren (Bereich  $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ ) wurden mit einem Beckman-Spektograph IR 20A, die FIR-Spektren (Bereich  $650\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ ) mit einem Fouriergerät der Firma Bruker IFS 114c und die Ramanspektren (Bereich  $1000\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Coderg-Spektrographen PH 1 registriert. Für alle Mn-haltigen Verbindungen sowie die *K*-Formen mit  $B^{2+} = \text{Co}$  und für  $\text{Sr}_3\text{NiM}_2\text{O}_9$  ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) konnten wegen zu starker Eigenabsorption keine Ramanspektren erhalten werden. Zur Registrierung der diffusen Reflexionsspektren diente das Zeiss-Spektrophotometer DMR 21 in Verbindung mit dem Reflexionsansatz ZR 21. Als Standard fand im langwelligen Bereich ( $\leq 16\,667\text{ cm}^{-1}$ ) sublimierter Schwefel und im kurzwelligen ( $\geq 12\,500\text{ cm}^{-1}$ )  $\text{BaSO}_4$  Verwendung.

Die Intensitätsberechnungen konnten mit dem Programm "Lazy Pulverix" von Yvon *et al.* (16, 17) im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt werden.

### Darstellung und Struktur

Zur Darstellung wurde das in einer Achatreißschale innig verriebene, stöchiometrische Gemisch der Ausgangsprodukte in Korundtiegel an der Luft erhitzt (Glühzeiten und -temperaturen s. Tabelle II), zwischen den einzelnen Heizphasen erneut fein verrieben und der Reaktionsfortgang röntgenographisch verfolgt.

Für alle Präparate entstand zunächst eine kubische, röntgenographisch einheitliche Perowskitphase vom *K*-Typ (zur Unterscheidung von einer weiteren *K*-Phase ( $K_2$ ; s.u.) in den Tabellen I und II mit  $K_1$  be-

zeichnet). Die Gitterkonstanten und Dichtewerte sind in Tabelle I angeführt.

Die Hälfte der einzelnen  $K_1$ -Formen wurde anschließend bei höheren Temperaturen geglüht (s. Tabelle II); dabei wandelten sich für  $A^{2+} = \text{Ba}$  die  $K_1$ -Phase stets in einen hexagonalen  $3L$ -Perowskit (in den Tabellen I und II mit *H* bezeichnet) um. Die Präparate der Zusammensetzung  $\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ , und  $\text{Ba}_3\text{NiTa}_2\text{O}_9$  enthielten daneben gerade erkennbare Anteile an Zersetzungsprodukten. Bei den Sr-Verbindungen  $\text{Sr}_3\text{CoTa}_2\text{O}_9$  und  $\text{Sr}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$  konnte durch Anwendung höherer Temperaturen ebenfalls eine Umwandlung der ungeordneten  $K_1$ -Form in eine Ordnungsvariante vom *H*-Typ herbeigeführt werden. Im Gegensatz zu den entsprechenden hexagonalen Ba-Perowskiten ist das Gitter hier leicht triklin deformiert. Für  $\text{Sr}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$  war ein entsprechender Übergang zu beobachten, wobei neben der gebildeten *H*-Phase röntgenographisch geringe Mengen an Zerfallsprodukten erkennbar sind. Keine Phasenumwandlungen ließen die  $K_1$ -Modifikationen von  $\text{Sr}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$  und  $\text{Sr}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$  (bis  $1300^\circ\text{C}$ ) bzw.  $\text{Sr}_3\text{NiTa}_2\text{O}_9$  (bis  $1350^\circ\text{C}$ ) erkennen, statt dessen zeigten sich beginnende Zersetzungsreaktionen. Versuche zur Darstellung von  $\text{Sr}_3\text{MnM}_2^+\text{O}_9$  ( $M^{5+} = \text{Nb, Ta}$ ) schlugen fehl. Die Gitterkonstanten und Dichtewerte der *H*-Formen finden sich in Tabelle I.

Ein Vergleich der Zelldimensionen der  $K_1$ - und *H*-Typen für  $A^{2+} = \text{Ba}$  mit den vorhandenen Literaturdaten (Tabelle I) ergibt eine befriedigende Übereinstimmung. Dagegen werden die *H*-Formen  $\text{Sr}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$  und  $\text{Sr}_3\text{CoTa}_2\text{O}_9$  als von hexagonaler Symmetrie beschrieben. Für  $\text{Sr}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$  findet sich in (15) eine kubische Zelle mit  $a = 8,01\text{ \AA}$ , was etwa dem doppelten Wert des hier für  $K_1$ - $\text{Sr}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$  gefundenen Zellparameters ( $a = 3,99_2\text{ \AA}$ ) entspricht.

Bei den Gitterkonstanten der  $K_1$  und *H*-

TABELLE II  
GLÜHZEITEN (h) UND -TEMPERATUREN (°C)

Zusammensetzung	900°C	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C	1300°C	1350°C	1400°C
Ba <sub>9</sub> MnNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	1 × 12	5 × 27		5 × 71	2 × 80 (K <sub>1</sub> )		3 × 32 (H)		
Ba <sub>9</sub> CoNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		1 × 13				3 × 37 (K <sub>1</sub> )	3 × 33 (H)		
Ba <sub>9</sub> NiNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		10 × 62 (K <sub>1</sub> )				8 × 56 (H)			
Ba <sub>9</sub> ZnNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		1 × 30				4 × 34 (K <sub>1</sub> )	1 × 40	1 × 3 (H)	
Ba <sub>9</sub> MnTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	1 × 5	6 × 43	9 × 37	2 × 45 (K <sub>1</sub> )	5 × 25		5 × 24 (H)		
Ba <sub>9</sub> CoTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	1 × 5	2 × 21	2 × 39	1 × 24			3 × 31 (K <sub>1</sub> )	1 × 20	3 × 4 (H)
Ba <sub>9</sub> NiTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		8 × 36	3 × 30	3 × 36 (K <sub>1</sub> )		2 × 48	2 × 20	1 × 21 (H)	
Ba <sub>9</sub> ZnTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		8 × 36	3 × 30	3 × 36 (K <sub>1</sub> )		2 × 25	2 × 20 (H)		
Sr <sub>3</sub> CoNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		6 × 42	2 × 71	6 × 85	1 × 11	2 × 52 (K <sub>1</sub> )	1 × 36	2 × 31 (H)	
Sr <sub>3</sub> NiNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		6 × 46	2 × 59	2 × 30 (K <sub>1</sub> )		2 × 47	2 × 29	1 × 5 (H)	
Sr <sub>3</sub> ZnNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	3 × 85	1 × 122		3 × 45	1 × 35	1 × 43 (K <sub>1</sub> )			
Sr <sub>3</sub> CoTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		8 × 43	4 × 41	8 × 48	1 × 10	3 × 39 (K <sub>1</sub> )	1 × 13	3 × 27	2 × 3 (H)
Sr <sub>3</sub> NiTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	3 × 24	6 × 42	2 × 45 (K <sub>1</sub> )						
Sr <sub>3</sub> ZnTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		1 × 40 (K <sub>1</sub> )							

Modifikationen bestehen für gleiches  $A^{2+}$  und  $B^{2+}$  zwischen  $M^{5+} = \text{Nb}$  und  $\text{Ta}$  nur geringfügige Unterschiede, wie nach den übereinstimmenden Ionenradien von  $\text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$  (0,64 Å) (18) zu erwarten ist. Für die Abhängigkeit der Zelldimensionen vom  $B^{2+}$ -Radius (bei gleichem  $A^{2+}$  und  $M^{5+}$ ) sollte eine dem Gang der Radien ( $r_{\text{Ni}^{2+}} < r_{\text{Zn}^{2+}} < r_{\text{Co}^{2+}} < r_{\text{Mn}^{2+}}$ ) entsprechende Reihenfolge beobachtet werden. Die Tabelle I zeigt jedoch, daß die Werte der  $\text{Co}^{2+}$ -Perowskite stets unterhalb derjenigen der  $\text{Zn}^{2+}$ -Verbindungen liegen.

Am Beispiel von  $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ , und  $\text{Ba}_3\text{MnNb}_2\text{O}_9$  konnte nachgewiesen werden, daß die Umwandlung  $K_1 \rightarrow H$  irreversibel ist: Langsames Abkühlen der  $H$ -Modifikationen von der Reaktionstemperatur um täglich 100 auf  $500^\circ\text{C}$  erbrachte keine Änderung der Struktur.

Weiterhin wurde  $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$  einer zusätzlichen Behandlung bei höheren Temperaturen ausgesetzt (6 hr,  $1350^\circ\text{C}$ ; 11 hr,  $1400^\circ\text{C}$ ; 14 hr,  $1450^\circ\text{C}$ ), wobei zunächst die hexagonale Phase erhalten blieb. Nach weiteren 5 hr bei  $1500^\circ\text{C}$  konnte eine erneute Umwandlung in einen kubischen, ungeordneten Perowskit (im Unterschied zu der bei tiefen Temperaturen erhaltenen  $K_1$ -Form mit  $K_2$  bezeichnet) erreicht werden. Die Gitterkonstante der  $K_2$ -Phase liegt mit  $4,08_9$  Å nur wenig oberhalb vom  $K_1$ -Wert =  $4,08_3$  Å. Der Übergang  $H \rightarrow K_2$  ist weiterhin reversibel. Wird  $K_2$ - $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$  um täglich  $100^\circ\text{C}$  von  $1500$  auf  $500^\circ\text{C}$  abgekühlt, ist eine vollständige Umwandlung  $K_2 \rightarrow H$  zu beobachten. Die auf diese Weise entstandene  $H$ -Modifikation besitzt dabei mit  $a = 5,77_2$  Å;  $c = 7,08_6$  Å praktisch die gleichen Zelldimensionen wie diejenige, die bei der Überführung  $K_1 \rightarrow H$  erhalten wurde ( $a = 5,77_5$  Å;  $c = 7,08_7$  Å). Bei den einzelnen Phasenübergängen sind nur kleinere Änderungen der Zellvolumina zu beobachten:  $K_1$  ( $1200^\circ\text{C}$ ;  $68,0_7$  Å<sup>3</sup>)  $\rightarrow H$  ( $1300^\circ\text{C}$ ;  $68,2_3$  Å<sup>3</sup>)  $\rightarrow K_2$  ( $1500^\circ\text{C}$ ;  $68,3_7$

Å<sup>3</sup>)  $\rightarrow H$  ( $500^\circ\text{C}$ ;  $68,1_5$  Å<sup>3</sup>). Die Umwandlung  $K_1 \rightarrow H$  ist für  $B^{2+} = \text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  mit einer Farbaufhellung verbunden (s. Tabelle I; sowie Abb. 4 und 5).

### Intensitätsberechnungen

Um für die  $H$ -Modifikationen  $A_3^{2+}B^{2+}M_2^{5+}O_9$  ( $M^{5+} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) den Nachweis auf das Vorliegen einer geordneten Verteilung von  $B^{2+}$  und  $M^{5+}$  (1:2 Ordnung) zu erbringen, wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten am Beispiel von  $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_3\text{MnNb}_2\text{O}_9$ , und  $\text{Ba}_3\text{MnTa}_2\text{O}_9$  durchgeführt. Dazu fanden alle beobachteten Reflexe bis  $2\theta = 90^\circ$  sowie die berechneten  $I_c \geq 1$  Verwendung (Intensität des stärksten Reflexes auf 1000 normiert; fielen mehrere Reflexe in einem Winkelbereich zusammen, so wurden sie dann in die Rechnung mit einbezogen, wenn ihre Gesamtintensität  $\geq 1$  betrug). Mit den idealen Lagen (s. Tabelle III) sowie einem isotropen Temperaturfaktor  $B = 0$  für alle Atome ergibt sich der Zuverlässigkeitsfaktor  $R' = \sum |I_c - I_0| / \sum I_c$  zu 3,7% ( $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ ); 3,1% ( $\text{Ba}_3\text{MnNb}_2\text{O}_9$ ) bzw. 4,5% ( $\text{Ba}_3\text{MnTa}_2\text{O}_9$ ). Diese niedrigen  $R'$ -Werte bestätigen das vorgegebene Strukturmodell. Wegen der guten Übereinstimmung wurde auf eine Verfeinerung verzichtet. Die berechneten ( $I_c$ ) und beobachteten ( $I_0$ ) Intensitäten sind in Tabelle IV angeführt. Hinweise auf die Vollständigkeit der Ordnung von  $B^{2+}$  und  $M^{5+}$  liefert ein

TABELLE III  
ATOMLAGEN FÜR DIE  $H$ -MODIFIKATION  
 $A_3^{2+}B^{2+}M_2^{5+}O_9$  (HEXAGONALE 3L-STRUKTUR; R.G.  
 $P3m1-D_{3d}$ )

		x	y	z	
1A(1)	in	1b	0	0	$\frac{1}{2}$
2A(2)	in	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	z = $\frac{1}{3}$
1B	in	1a	0	0	0
2M	in	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	z = $\frac{2}{3}$
3O(1)	in	3f	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
6O(2)	in	6i	x	$\bar{x}$	z = $\frac{2}{3}$ ; z = $\frac{1}{3}$

Vergleich von  $I_c$  und  $I_0$  der durch die Kationenordnung hervorgerufenen Ordnungsreflexe (in Tabelle IV jeweils kursiv Gedruckt), da für eine partielle Ordnung bei diesen Interferenzen  $I_0 < I_c$  (bzw. für eine Statistik  $I_0 = 0$ ) zu erwarten wäre. Dieser Effekt läßt sich bei den Werten in Tabelle IV jedoch nicht erkennen, so daß mit keinen nennenswerten Abweichungen von

der 1:2 Ordnung zu rechnen ist. Zum gleichen Ergebnis kommen die an hexagonalem  $Ba_3ZnTa_2O_9$  von Jacobson *et al.* (14) durchgeführten Intensitätsberechnungen.

*Schwingungsspektroskopische Untersuchungen*

Für die in der Raumgruppe (R.G.)  $P\bar{3}m1-$

TABELLE IV  
BERECHNETE ( $I_c$ ) UND BEOBACHTETE ( $I_0$ ) INTENSITÄTEN VON HEXAGONALEN 3L-VERBINDUNGEN

hkl	$Ba_3CoNb_2O_9$		$Ba_3MnNb_2O_9$		$Ba_3MnTa_2O_9$		hkl	$Ba_3CoNb_2O_9$		$Ba_3MnNb_2O_9$		$Ba_3MnTa_2O_9$	
	$I_c$	$I_0$	$I_c$	$I_0$	$I_c$	$I_0$		$I_c$	$I_0$	$I_c$	$I_0$	$I_c$	$I_0$
001	13	16	13	10	58	29	130}						
100	17	17	18	11	81	76	310}	1	—	1	—	2	9
101	59}		61}		16}		015	5		5		1	
011	11}	77	11}	77	52}	81	105	1		1		2	
002	3	7	3	5	12	15	303	4	18	4	20	1	17
102	4		5		23}		033	4		4		1	
012	1000}	1972	1000}	1973	1000}	1999	131, 13 $\bar{1}$	5		5		3	
110	997}		994}		993}		311, 31 $\bar{1}$	5		5		3	
111, 11 $\bar{1}$	7	6	8	3	37	21	222, 22 $\bar{2}$	1	—	1	—	5	8
200	3	7	3	3	15	10	124, 12 $\bar{4}$	85		85		89	
003	47}		48}		9}		214, 21 $\bar{4}$	85	346	85	351	89	354
021	141}	199	142}	198	26}	49	312, 31 $\bar{2}$	85		85		88	
201	3}		3}		13}		132, 13 $\bar{2}$	84		85		88	
112, 11 $\bar{2}$	5	13	5	7	23	19	115, 11 $\bar{5}$	1	—	1	3	4	15
103	2}	13	2}	6	10}	17	400	—	—	—	—	2	—
013	2}		2}		10}		025	1		1		2	—
022	2}	634	2}	628	9}	600	205	14		14		2	13
202	641}		644}		593}		223, 22 $\bar{3}$	28	48	28	54	4	
120	1}		1}	7	7}	14	401	14		14		2	
210	2}		2}	7	7}		041	1		1		2	—
113, 11 $\bar{3}$	18}		19}	4	4}		304	—	—	—	—	2	14
121, 12 $\bar{1}$	11}	36	11}	38	8}	31	034	—	—	—	—	2	
211, 21 $\bar{1}$	11}		11}		8}	8	313, 31 $\bar{3}$	1	—	1	—	3	12
004	—	—	—	—	2}		133, 13 $\bar{3}$	1	—	1	—	4	
203	1}	5	1}	5	5}	22	006	32		32		31	125
023	1}		1}		6}		402	1	121	1	136	2	
014	1}		1}		5}		042	96}		97}		91	
104	197}		197}		201}		106}					1	4
212, 21 $\bar{2}$	196}	803	196}	805	205}	826	016}	1	10	1	—	2	
122, 12 $\bar{2}$	196}		196}		205}		320}					1	
300	195}		196}		199}		230}	1				2	—
301	1}		1}		4}	12	125, 12 $\bar{5}$	3		3		2	13
031	1}		1}		5}		215, 21 $\bar{5}$	4	29	3	11	2	
114, 11 $\bar{4}$	1}		1}		7}		231, 23 $\bar{1}$	3		3		1	
302	1}		1}	5	3}	17	321, 32 $\bar{1}$	4		4		2	5
032	1}		1}		4}		224, 22 $\bar{4}$	—	—	—	—	3	
213, 21 $\bar{3}$	1}	9	1}	7	6}	16	043	—	—	—	—	1	5
123, 12 $\bar{3}$	2}		2}		7}		034	—	—	—	—	2	
204	1}		1}		3}		116, 11 $\bar{6}$	107}		107}		107	410
024	193}	383	195}	391	183}	362	314, 31 $\bar{4}$	53		53		55	
220	192}		193}		182}		314, 31 $\bar{4}$	53	416	53	436	55	
005	—	—	—	—	1}	5	232, 23 $\bar{2}$	53		53		55	
221, 22 $\bar{1}$	1	—	1	—	6}		322, 32 $\bar{2}$	53		53		55	
							140	53		53		53	
							410	53		53		53	

$D_{3d}^3$  (Punktlagen s. Tabelle III) kristallisierenden 1:2 geordneten  $H$ -Modifikationen  $A_3B^{2+}M_2^{5+}O_9$  und einer Formeleinheit pro Zelle liefert die Faktorgruppenanalyse für  $k = 0$  (19) die irreduziblen Darstellungen:

$$\Gamma_{\text{tot}} = 4A_{1g} + A_{2g} + 5E_g + 2A_{1u} + 8A_{2u} + 10E_u.$$

Nach Abzug der Translationen der  $A$ -Ionen ( $A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u$ ) and  $B$ -Ionen ( $A_{2u} +$

$E_u$ ) sowie der akustischen Schwingungen ( $A_{2u} + E_u$ ) verbleiben für die  $M_2O_7O_{4/2}$ -Schichten

$$\Gamma_{M_2O_7O_{4/2}} = 3A_{1g} + A_{2g} + 4E_g + 2A_{1u} + 4A_{2u} + 6E_u.$$

Diese lassen sich über eine Schwingungs- bildanalyse (20) mit den Frequenzen von isolierten  $MO_6$ -Oktaedern der Symmetrie  $O_h$  in Beziehung setzen:

$MO_6 (O_h)$	$M_2O_7O_{4/2} (D_{3d})$
$A_{1g} (\nu_1) \rightarrow$	$A_{1g}(R) + A_{2u}(IR)$
$E_g (\nu_2) \rightarrow$	$E_g(R) + E_u(IR)$
$T_{2g} (\nu_5) \rightarrow$	$A_{1g}(R) + E_g(R) + A_{2u}(IR) + E_u(IR)$
$T_{1g} (R) \rightarrow$	$A_{2g}(ia) + E_g(R) + A_{1u}(ia) + E_u(IR)$
$T_{1u} (\nu_3) \rightarrow$	$A_{2u}(IR) + E_u(IR)$
$T_{1u} (\nu_4) \rightarrow$	$A_{2u}(IR) + E_u(IR)$
$T_{2u} (\nu_6) \rightarrow$	$A_{1u}(ia) + E_u(IR)$
$T_{1u} (T) \rightarrow$	$A_{1g}(R) + E_g(R)$
	+ $((A_{2u} + E_u)$ : akustische Schwingungen)

Insgesamt sind für die  $M_2O_7O_{4/2}$ -Gruppen sieben raman- und zehn IR-aktive Schwingungen zu erwarten, wovon vier ramanaktive Frequenzen (aus dem  $\nu_1$ -,  $\nu_2$ -, und  $\nu_5$ -Gebiet) in den hier zugänglichen Meßbereich fallen sollten.

Für die  $K$ -Modifikationen  $A_3B^{2+}M_2^{5+}O_9$  mit statistischer Verteilung von  $B^{2+}$  und  $M^{5+}$  und  $\frac{1}{3}$  Formeleinheit pro Zelle ( $R.G. Pm3m = O_h^k$  (1A in 1b; ( $\frac{1}{3}B + \frac{2}{3}M$ ) in 1a; 3O in 3d)) werden die  $B$ - und  $M$ -Ionen bei der Faktorgruppenanalyse als identisch betrachtet, da sie gemeinsam eine Punktlage besetzen; es resultieren die irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{tot}} = 4T_{1u} + T_{2u},$$

sowie nach Abzug der Translation von  $A$  ( $T_{1u}$ ) und des akustischen Zweigs ( $T_{1u}$ ) folgende Schwingungen innerhalb des  $(B_{1/3}M_{2/3})O_{6/2}$ -Oktaedergerüsts

$$(B_{1/3}M_{2/3})O_{6/2} = 2T_{1u}(IR) + T_{2u}(ia).$$

Damit sind für die  $K$ -Formen zunächst allein zwei IR-aktive Frequenzen zu erwarten; alle symmetrischen Schwingungen sollten dagegen fehlen.

Die Faktorgruppenanalyse kann jedoch in diesem Fall die Verhältnisse nur unvollständig wiedergeben, weil sie zwischen den statistisch verteilten, unterschiedlich geladenen  $B$ - und  $M$ -Ionen nicht zu unterscheiden vermag. Im Gegensatz zur Besetzung identischer Gitterplätze mit einer Ionensorte führt jedoch die regellose Verteilung der zwei Ionensorten  $B$  und  $M$  über dieselben kristallographischen Plätze im Gitter zur Ausbildung verschiedenartiger, aus  $MO_6$ -Oktaedern zusammengesetzter  $M_xO_y$ -Aggregate, deren Anzahl und Größe der Statistik unterworfen ist und die voneinander durch mit  $B^{2+}$  besetzte Oktaeder getrennt sind. Jede der  $M_xO_y$ -Einheiten für sich ist in der Lage, neben den asymmetrischen auch symmetrische Schwingungen

auszuführen, weil sich die an die  $B^{2+}$ -Ionen grenzenden, von dieser Seite nur wenig beanspruchten  $M-O$ -Bindungen nicht nur asynchron sondern auch synchron bewegen können. Da die  $M_2O_7$ -Aggregate aus  $MO_6$ -Oktaedern aufgebaut sind, lassen sich die Schwingungen in erster Näherung den Bereichen der  $MO_6$  ( $O_h$ )-Oktaederschwingungen ( $\nu_1-\nu_6$ ) zuordnen.

Die Schwingungsspektren der  $H$ -Modifikationen  $Ba_3B^{2+}M_2^{3+}O_9$  ( $M^{3+} = Nb, Ta$ ) entsprechen sich einander hinsichtlich der Frequenzlage und Bandenaufspaltung; dies trifft auch auf die leicht triklin deformierten Sr-Verbindungen zu, durch Symmetrierniedrigung bedingte Bandenaufspaltungen werden dort nicht beobachtet. In Tabelle V sind die Bandenlagen am Beispiel von  $Ba_3CoTa_2O_9$  und  $Ba_3NiNb_2O_9$  angeführt. Ein Teil der Spektren ist in den Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Im niederfrequenten FIR-Bereich liegen die Translationen der  $A$ -Ion ( $\sim 140\text{ cm}^{-1}$ ) und  $B$ -Ion ( $\sim 170-200\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Deformationen der  $M_2O_7O_{4/2}$ -Einheiten nahe beieinander, was die Auswertung z.T. erschwert. Die Bandenzuordnung findet sich in Tabelle V.

Die IR/FIR- und Raman-Spektren der  $K$ -Formen entsprechen denjenigen der  $H$ -Modifikationen weitgehend (s. Abb. 2 und 3) und unterscheiden sich allein durch eine weniger ausgeprägte Bandenstrukturierung im Valenzbereich ( $>450\text{ cm}^{-1}$ ; s. Abb. 3). Zum Vergleich sind in Tabelle V die an  $K_1$ - $Ba_3ZnTa_2O_9$  und  $K_1$ - $Sr_3ZnTa_2O_9$  bestimmten Frequenzlagen mit aufgenommen. Neben der aus der Faktorgruppenanalyse hervorgehenden asymmetrischen Valenz- und Deformationsfrequenz, die sich im  $\nu_3$ - bzw.  $\nu_4$ -Bereich befindet, werden auch intensive ramanaktive d.h. symmetrische Schwingungen beobachtet, was beim Vorliegen von  $M_2O_7$ -Aggregaten zu erwarten ist (s.o.). Weiterhin erscheinen die beiden IR-aktiven Frequenzen nicht als Einzelbanden (Rasse  $T_{1u}$ ), sondern zeigen eine Aufspaltung (s. Tabelle V).

TABELLE V

BANDENLAGEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) UND BEREICHSWEISE ZUORDNUNG DER IR/FIR- UND RAMAN-SPEKTREN

Verbindung	$\nu_1$ -Bereich	$\nu_2$ -Bereich	$\nu_3$ -Bereich	$\nu_4$ -Bereich	$\nu_5$ -Bereich	$\nu_6$ -Bereich	$\nu_7$ -Bereich	$\nu_8$ -Bereich	$R^*$	$T(B^{2+})$	$T(A^{3+})$	
$Ba_3CoTa_2O_9$ (H)	770 sh	700 sh	625 vst	430 w	400 sh	330 sh	305 vst	270 sh	235 m	195 sh	170 w	140 vst
	Raman: 795 vst	—	—	435 w	395 sh	320 vst	290 st	240 vst	210 vst	180 st	—	145 vst
$Ba_3NiNb_2O_9$ (H)	795 sh	670 sh	610 vst	435 m	435 sh	340 sh	310 vst	260 sh	235 sh	200 st	165 w	145 vst
	Raman: 790 vst	—	—	435 vst	400 sh	340 sh	310 vst	260 sh	235 sh	200 st	165 w	145 vst
$Ba_3ZnTa_2O_9$ ( $K_1$ )	820 sh	670 sh	630 vst	425 m	425 sh	340 sh	310 vst	260 sh	235 sh	200 st	165 w	145 vst
	Raman: 805 vst	—	—	425 m	400 sh	340 sh	310 vst	260 sh	235 sh	200 st	165 w	145 vst
$Sr_3ZnTa_2O_9$ ( $K_1$ )	825 sh	700 sh	665 vst	430 sh	430 sh	340 sh	305 vst	280 sh	230 sh	205 m	180 sh	145 st
	Raman: 840 vst	—	—	440 sh	380 m	340 sh	305 vst	280 sh	230 sh	205 m	180 sh	145 st

\* Aus der Rotation  $T_{1g}(R)$  der  $MO_6$  ( $O_h$ )-Oktaeder hervorgehende IR-aktive Komponente.

• Fehlender Meßbereich.

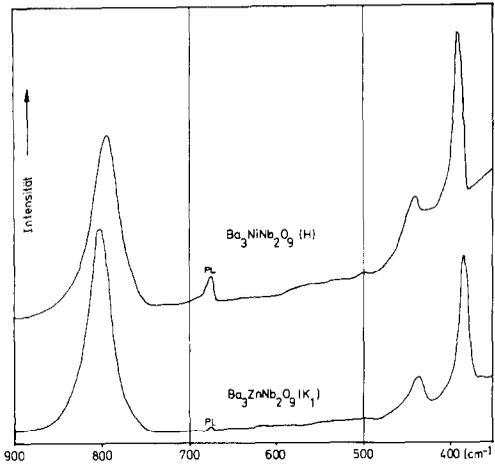


ABB. 2. Ramanspektren von  $Ba_3NiNb_2O_9$  ( $H$ ) und  $Ba_3ZnNb_2O_9$  ( $K_1$ ). PL = Plasmalinie.

Aus der Ähnlichkeit der Schwingungsspektren von  $H$ - und  $K$ -Formen läßt sich schliessen, daß der Bau der  $M_xO_y$ -Aggregate in  $K$  zumindest teilweise demjenigen der  $M_2O_7O_{4/2}$ -Einheiten von  $H$  entspricht, was Hinweise auf das Vorliegen einer Nahordnung in den  $K$ -Modifikationen liefert.

*Diffuse Reflexionsspektren*

Von den  $K$ - und  $H$ -Modifikationen

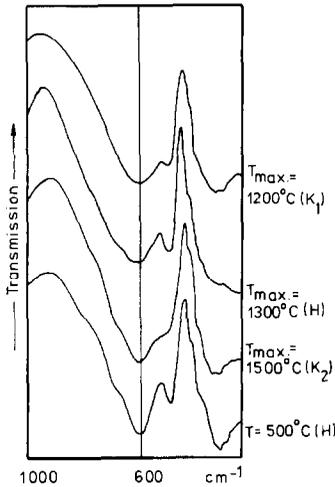


ABB. 3. IR-Spektren der einzelnen Modifikationen von  $Ba_3CoNb_2O_9$ .

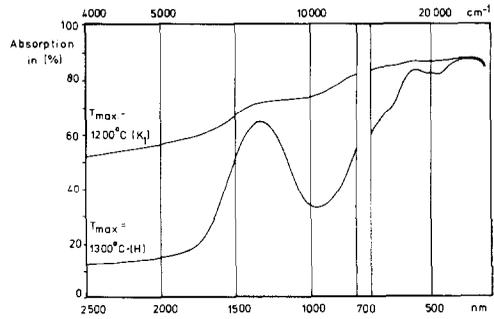


ABB. 4. Diffuse Reflexionsspektren von  $K_1$ - und  $H$ - $Ba_3CoNb_2O_9$ .

$A_3B^{2+}M_3^{5+}O_9$  mit  $B^{2+} = Co, Ni$  wurden die diffusen Reflexionsspektren aufgenommen,<sup>1</sup> die in Abb. 4 und 5 am Beispiel von  $Ba_3CoNb_2O_9$  und  $Sr_3NiNb_2O_9$  dargestellt sind. Ebenso wie für die anderen Perowskite zeigen die jeweils tiefer farbigen  $K$ -Formen über den gesamten Spektralbereich eine stärkere Absorption als die entsprechenden  $H$ -Modifikationen, so daß sich die  $d \rightarrow d$  Übergänge im Termssystem von  $Co^{2+}$  bzw.  $Ni^{2+}$  z.T. undeutlich zu erkennen geben.

Die Bandenlagen finden sich in Tabelle VI; die Zuordnung sowie die Berechnung von  $10 Dq$  und  $B$  wurde nach (21) vorgenommen. Wie ein Vergleich der Werte in Tabelle VI ergibt, treten zwischen

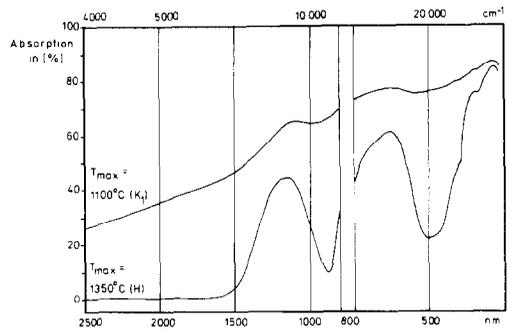


ABB. 5. Diffuse Reflexionsspektren von  $K_1$ - und  $H$ - $Sr_3NiNb_2O_9$ .

<sup>1</sup> Die Spektren der schwarzen Mn-Verbindungen weisen keine diskreten  $d \rightarrow d$  Übergänge auf.

TABELLE VI  
 BANDENLAGEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) UND ZUORDNUNG DER DIFFUSEN REFLEXIONSSPEKTREN SOWIE LIGANDENFELD-  
 UND RACAHPARAMETER 10 Dq bzw.  $B$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	$a$	$b$	10 Dq <sup>f</sup>	$B$
$\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ ( $K_1$ )	7355 b	~15400 sh	18150 b	—	26595 b	9200	840
(H)	7445 vst	15625 sh	18050 m	19800 sh	26595 b	9300	830
$\text{Ba}_3\text{CoTa}_2\text{O}_9$ ( $K_1$ )	7545 b	—	18180 b	—	26880 b	9400	840
(H)	7420 vst	15675 sh	18180 st	19960 sh	28985 vst	9300	840
$\text{Sr}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ ( $K_1$ )	7700 sh	~17000 sh	18180 sh	—	26880 b	9600	830
$\text{Sr}_3\text{CoTa}_2\text{O}_9$ ( $K_1$ )	7700 sh	~16500 sh	18520 sh	—	27390 b	9600	850
(H)	7960 sh	16695 sh	18905 m	20660 sh	29155 vst	9900	865
			${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	CT	
			${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$				
$\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ ( $K_1$ ) <sup>d</sup>	7570 sh	8080 sh	12805 st	13315 sh	23200 sh	7800	840
(H) <sup>d</sup>	7570 sh	8145 sh	13005 vst	13475 sh	23200 st	7800	865
$\text{Ba}_3\text{NiTa}_2\text{O}_9$ ( $K_1$ )	7195 sh	8040 sh	12675 st	13890 m	23255 st	7600	860
$\text{Sr}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ ( $K_1$ )	8850 b	8850 b	14500 b	22220 sh	24630 b	8850	855
(H)	8140 sh	9165 sh	14085 sh	14750 vst	25000 st	8800	840
$\text{Sr}_3\text{NiTa}_2\text{O}_9$ ( $K_1$ )	8850 b	8850 b	14300 b	21785 sh	25000 b	8850	855

<sup>a</sup> Zuordnung unsicher; versuchsweise dem spinverbotenen Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  oder  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}$  zugeordnet.

<sup>b</sup> Zuordnung unsicher; spinverbotener Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}$  + CT-Komponente.

<sup>c</sup> Aus  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} \approx \sim 8$  Dq berechnet.

<sup>d</sup> Zusätzliche schwache Schulter bei  $\sim 18\,000\text{ cm}^{-1}$ .

*K*- und *H*-Form für gleiches  $A^{2+}$  und  $B^{2+}$  keine systematischen Unterschiede auf, so daß sich die auf die  $B^{2+}$ -Ionen wirkenden Ligandenfeldstärke jeweils entspricht. Beim Übergang von den Ba- zu den Sr-Verbindungen nimmt 10 Dq jeweils zu, was—bedingt durch die kleineren Zellvolumina—auf eine Abnahme der  $B^{2+}$ -O-Abstände mit  $A^{2+} = \text{Sr}$  schliessen läßt. Die Racah-Parameter fallen für alle Verbindungen in den schmalen Bereich von 830–865  $\text{cm}^{-1}$ .

### Diskussion

Perowskite vom Typ  $A_3^{2+}B^{2+}M_3^{5+}O_9$  ( $A^{2+} = \text{Ba, Sr}$ ;  $B^{2+} = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ ;  $M^{5+} = \text{Nb, Ta}$ ) zeigen Polymorphie, die auf Ordnungs–Unordnungsphänomene zurückzuführen ist. Für derartige Polymorphieerscheinungen ist zu erwarten, daß die Tieftemperaturform (TT) die geordnete und die Hochtemperaturmodifikation (HT) die ungeordnete Phase darstellt. Bei den hier untersuchten Verbindungen wandelt sich jedoch in einem ersten Schritt eine ungeordnete  $K_1$ -Form in eine geordnete Modifikation vom *H*-Typ um, was zunächst ungewöhnlich erscheint. Allerdings erweist sich der Übergang  $K_1 \rightarrow H$  als irreversibel. Die Ursache des anfänglichen Auftretens der ungeordneten  $K_1$ -Form dürfte daher kinetisch bedingt sein: Für die Ausbildung einer vollständigen 1:2 Ordnung sind Platzwechselforgänge zwischen  $B^{2+}$ - und  $M^{5+}$ -Ionen erforderlich, der hierzu notwendige Energiebetrag kann bei der Bildungstemperatur der jeweiligen  $K_1$ -Form offenbar noch nicht aufgebracht werden, so daß keine Fernordnung entsteht. Für das Vorliegen einer gewissen Nahordnung sprechen z.B. die ähnlichen schwingungsspektroskopischen Eigenschaften von  $K_1$  und *H*.

Bei der Umwandlung  $K_1 \rightarrow H$  wird—wie mit Intensitätsberechnungen gezeigt werden konnte—ein hoher Ordnungsgrad er-

reicht: Anzeichen für nennenswerte Abweichungen von einer 1:2 Ordnung liegen nicht vor. Damit unterscheiden sich diese Perowskite von denjenigen der Zusammensetzung  $A_2^{2+}B^{3+}M^{5+}O_6$  ( $A^{2+} = \text{Ba, Sr}$ ;  $M^{5+} = \text{Nb, Ta}$ ), die in einer nur partiell geordneten Struktur kristallisieren (8). Für dieses abweichende Verhalten dürften die dort vorliegende geringere Ladungsdifferenz zwischen den *B*- und *M*-Ionen maßgeblich sein.

Die in den 1:2 geordneten *H*-Formen einmal erzielte Ordnung läßt sich—wie für  $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$  bei Temperaturerhöhung auf 1500°C gezeigt werden konnte—erneut zerstören ( $H \rightarrow K_2$ ), durch Abschrecken auf Zimmertemperatur kann der ungeordnete Zustand eingefroren werden. Die Umwandlung  $H \rightarrow K_2$  stellt einen Übergang vom Ordnungs–Unordnungstyp dar (s.o.). Bei der geordneten *H*-Phase handelt es sich um die thermodynamisch stabile TT-Modifikation, die sich in die ungeordnete HT-Form vom  $K_2$ -Typ umwandelt. Der Übergang  $H \rightarrow K_2$  erweist sich—wie für Ordnungs–Unordnungsphänomene typisch ist—als reversibel.

Die Ähnlichkeit der am Beispiel der  $K_1$ - und  $K_2$ -Form von  $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$  erhaltenen Schwingungsspektren (s. Abb.3) liefert weiterhin Hinweise auf eine enge Verwandtschaft im strukturellen Aufbau der beiden kubischen Phasen. Da zu den Spektren der *H*-Form ebenfalls eine weitgehende Analogie besteht, dürften sowohl in der  $K_1$ - als auch in der  $K_2$ -Modifikation Bezirke mit Nahordnung vorhanden sein, deren fehlende Orientierung zueinander auf eine kubische Gittersymmetrie führt.

### Anmerkung

Wir danken Frau R. Hüpper und Frau A. Ehmman für ihre Hilfe. Für die Aufnahme der FIR- und Raman-Spektren danken wir Herrn Prof. Dr. E. Lindner und Herrn E. Farag. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Unterstützung der Arbeit.

**Bibliographie**

1. S. KEMMLER-SACK, I. SEEMANN, UND H.-J. SCHITTENHELM, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 115 (1976).
2. S. KEMMLER-SACK UND I. SEEMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424**, 39 (1976).
3. S. KEMMLER-SACK UND I. JOOSS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **431**, 153 (1977).
4. W. WISCHERT, H.-J. SCHITTENHELM, UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 250 (1978).
5. S. KEMMLER-SACK UND I. JOOSS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 203 (1978).
6. G. RAUSER UND S. KEMMLER-SACK, *J. Solid State Chem.* **33**, 135 (1980).
7. S. KEMMLER-SACK UND A. EHMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 184 (1981).
8. U. WITTMANN, G. RAUSER, UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **482**, 143 (1981).
9. B. BETZ, H.-J. SCHITTENHELM, UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
10. F. GALASSO, L. KATZ, UND R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 820 (1959).
11. F. GALASSO UND J. PYLE, *J. Phys. Chem.* **67**, 1561 (1963).
12. V. J. TENNERY UND K. W. HANG, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 118 (1970).
13. F. GALASSO UND J. PYLE, *Inorg. Chem.* **2**, 482 (1963).
14. A. J. JACOBSON, B. M. COLLINS, UND B. E. F. FENDER, *Acta Crystallog. B* **32**, 1083 (1976).
15. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 993 (1965).
16. Lazy pulverix, Program to Calculate Theoretical X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns, Geneva 1/12/1977, from K. Yvon, W. Jeitschko, und E. Parthé.
17. K. YVON, W. JEITSCHKO, UND E. PARTHÉ, *J. Appl. Crystallog.* **10**, 73 (1977).
18. R. D. SHANNON, *Acta Crystallog. A* **32**, 751 (1976).
19. D. M. ADAMS UND D. C. NEWTON, "Tables for Factor Group and Point Group Analysis," Beckmann-RIIC, Sunley House, Croydon 1970.
20. U. TREIBER, Dissertation Tübingen, 1981.
21. A. B. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy," Elsevier, Amsterdam/London/New York, 1968.