

Strukturen, thermischer Abbau und mögliche Anwendungen
von Oxidnitraten

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2006

vorgelegt von

Simone Dill

Tag der mündlichen Prüfung:

17. Februar 2006

Dekan:

Prof. Dr. S. Laufer

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. H.-J. Meyer

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2002 bis Februar 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für die guten Arbeitsbedingungen, die weit reichenden Freiheiten bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten sowie die stete Diskussionsbereitschaft während meiner Promotionszeit.

Weiterer Dank gilt:

- Der Studienstiftung des deutschen Volkes für die ideelle und finanzielle Unterstützung dieser Arbeit
- Dr. Jochen Glaser für seine ständige Diskussionsbereitschaft, die vielen Anregungen, die Hilfe bei der Auswertung der Pulverdiffraktogramme und der magnetischen Messungen sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit
- Markus Ströbele für die unermüdliche Geduld bei Fragen zu Computerproblemen
- Katharina Gibson für ihre Diskussionsbereitschaft und ihre Hilfe bei organisatorischen Fragen
- Ruth Schmitt, Martina Weisser, Michael Neukirch und auch meinen ehemaligen Kollegen Dr. Björn Blaschkowski, Marco Häberlen und Dr. Peter Ziegler für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima
- Inga Grigoraviciute und Yoriko Kawamoto für die Unterstützung bei der Synthese der Oxidnitate
- Sonja Tragl für die Durchführung von Einkristallmessungen
- Heinz-Jürgen Kolb für die Durchführung der DTA/TG- und Einkristallmessungen
- Prof. Dr. Oliver Eibl für die Messungen am Transmissionselektronenmikroskop und Elke Nadler sowie Dorothea Adam für das Anfertigen von REM-Bildern
- allen hier nicht namentlich genannten Personen und Institutionen, deren Hilfe jedoch zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Allgemeiner Teil	5
2.1 Oxidnitate als Precursoren für Hochtemperatursupraleiter.....	5
2.2 Verwendung von Nitraten als NO _x -Speicher	7
3 Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Sr(NO₃)₂ und Ba(NO₃)₂	10
3.1 Einleitung	10
3.2.1 Synthese der Hydroxidnitate Sr ₂ (OH) ₃ NO ₃ und Ba ₂ (OH) ₃ NO ₃ durch thermische Zersetzung der Nitate.....	13
3.2.2 Direkte Synthese der Hydroxidnitate Sr ₂ (OH) ₃ NO ₃ und Ba ₂ (OH) ₃ NO ₃	15
3.3 Röntgenographische Untersuchungen.....	15
3.3.1 Einkristallstrukturanalyse.....	15
3.3.2 Pulverdiffraktometrie	16
3.4 Strukturbeschreibung	22
3.5 Thermoanalytische Untersuchungen	24
3.6 Infrarotspektroskopie	26
3.7 Zusammenfassung und Diskussion	29
4 Synthese und Untersuchung der Lanthanoidoxidnitate LnONO₃ mit Ln = Pr, Nd und Sm-Yb	30
4.1 Einleitung	30
4.2 Synthese	32
4.3 Röntgenographische Untersuchungen.....	34
4.4 Strukturbeschreibung und Diskussion.....	36
4.5 Thermoanalytische Untersuchungen	43
4.6 Magnetische Messungen	45
5 Synthese und Untersuchung der Lanthanoidbleioxidnitate LnPbO₂NO₃ mit Ln = La, Pr, Nd und Sm	49
5.1 Einleitung	49
5.2 Synthese	52
5.3 Röntgenographische Untersuchungen.....	53
5.4 Strukturbeschreibung und Diskussion.....	61
5.5 Thermoanalytische Untersuchungen	63
5.6 Magnetische Messungen	64
5.7 Verwendung von LaPbO ₂ NO ₃ als Precursor für La _{0,5} Pb _{0,5} MnO ₃	66

5.7.1 Synthese und röntgenographische Untersuchungen.....	67
5.7.2 Magnetische Messungen	68
5.8 Reversible NO _x -Abgabe und -Aufnahme bei LaPbO ₂ NO ₃	70
6 Synthese und Untersuchung des ternären Lanthanbleioxids LaPb₂O_{6-x}	72
6.1 Einleitung	72
6.2 Synthese	75
6.3 Röntgenographische Untersuchungen und Strukturbeschreibung	77
6.4 Mikroskopische Aufnahmen und Untersuchungen zur Zusammensetzung.....	82
6.4.1 Rasterelektronenmikroskopie.....	82
6.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	86
6.5 Thermoanalytische Untersuchungen	89
6.6 Mögliche Phasenumwandlung von LaPb ₂ O _{6-x}	90
6.7 Diskussion	91
7 Zusammenfassung	93
8 Abkürzungsverzeichnis.....	96
9 Literaturverzeichnis.....	98

1 Einleitung

Zu den wichtigen Eigenschaften der Nitratre und auch der Oxidnitratre zählen eine erhöhte Reaktivität, z.B. gegenüber Synthesen die von Oxiden oder auch Carbonaten ausgehen, und die Fähigkeit nitrose Gase (NO_x) abzugeben und wieder aufnehmen zu können. In dieser Verbindungsklasse steckt daher ein hohes Anwendungspotential, und Nitratre bzw. Oxidnitratre lassen sich z.B. als Precursoren für Synthesen von Materialien mit interessanten Eigenschaften oder als Speicher für nitrose Gase verwenden. Ein eindrucksvolles Beispiel für den Einsatz von Oxidnitraten als Precursoren ist die Synthese der Hochtemperatursupraleiter $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ mit $n = 2$ und 3 [1, 2, 3]. Im Bereich der NO_x -Speicher ist $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, das zurzeit in Abgaskatalysatoren verwendet wird, als wichtigstes Material zu nennen [4]. Das Verfahren zur Herstellung der supraleitenden Cuprate $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ und der Einsatz von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als NO_x -Speicherkatalysator in der Automobilindustrie wird im Rahmen dieser Arbeit in dem einführenden **Kapitel 2** ausführlich beschrieben.

Oxidnitratre sind, z.B. von den Lanthanoiden, schon seit längerer Zeit [5] bekannt und in zahlreichen Arbeiten wird die Bildung dieser Verbindungen durch Zersetzung von Nitraten bzw. Hydroxidnitraten oder über Hydrothermalsynthesen beschrieben. Bisherige Untersuchungen beschränkten sich jedoch hauptsächlich auf die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Verbindungen. Oxidnitratre, wie z.B. YONO_3 [6], LaONO_3 [7], BiMO_2NO_3 mit $M = \text{Pb, Ca, Sr, Ba}$ [8] oder $\text{LnBi}_2\text{O}_4\text{NO}_3$ mit $\text{Ln} = \text{Y, Sm-Dy, Er, Yb}$ [9] weisen einen schichtartigen Aufbau auf und ähneln somit stark den von Sillén untersuchten Oxidhalogeniden. Sie lassen sich formal durch Austausch der Halogenidschichten mit Schichten aus Nitratgruppen ineinander überführen. $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ konnte ebenfalls strukturell gut charakterisiert werden und in der Kristallstruktur liegen, wie auch in YONO_3 oder LaONO_3 $[\text{M}_2\text{O}_2]^+$ -Schichten vor, die jedoch durch Metalloxid-Einheiten miteinander verknüpft sind, so dass eine Netzwerkstruktur entsteht [10]. Die Ähnlichkeit zu den Sillén-Strukturen ist aber noch deutlich erkennbar. Im Unterschied dazu sind auch einige wenige gut charakterisierte Oxidnitratre, wie z.B. $\text{Cu}_{7,6}\text{O}_8\text{NO}_3$ [11], $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ [12], $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ [13], $\text{Hg}_4\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ [14] oder $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$ [15] bekannt, die keinen schichtartigen Aufbau aufweisen und sich daher auch nicht in dieses Schema einordnen lassen.

Ziele dieser Arbeit sind die Charakterisierung und Eigenschaftsuntersuchungen von Oxidnitraten sowie die Synthese von neuen Oxidnitraten, die zum einen als Precursoren für Synthesen von oxidischen Materialien, die technologisch von Bedeutung sind, und zum

anderen für die Synthese von metastabilen Oxiden verwendet werden könnten. Des Weiteren sollen die Nitratre und Oxidnitratre, da sie reversibel NO_x abgeben und wieder aufnehmen können, auf eine möglichen Verwendung als NO_x -Speicher hin untersucht werden.

Die thermische Zersetzung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, besonders in Hinblick auf den Zersetzungsmechanismus und ein mögliches Auftreten von Oxidnitraten als Zwischenprodukte bei der Zersetzung, wird in **Kapitel 3** untersucht. In **Kapitel 4** werden Lanthanoidoxidnitratre mit der Zusammensetzung LnONO_3 mit $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ und Sm-Yb vorgestellt, die zwar schon seit längerer Zeit bekannt sind, aber bis heute noch nicht vollständig strukturell charakterisiert werden konnten. In diesem Zusammenhang werden die Strukturen dieser Verbindungen genauer untersucht und die Fehlordnung der Nitratgruppen wird diskutiert. Des Weiteren werden thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt und die magnetischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen werden bestimmt, da zum Teil Lanthanoidverbindungen aufgrund ihrer ungepaarten Elektronen ungewöhnliche Kopplungsphänomene zeigen können. Anschließend wurde versucht neue Oxidnitratre mit den Lanthanoiden und Blei herzustellen, die als Ausgangsverbindungen für einfache Syntheserouten für oxidische Materialien dienen könnten. Mit diesen Oxidnitraten sollte im Idealfall bei den Reaktionen eine vollständige Umsetzung, die dazu noch bei möglichst niedrigen Temperaturen stattfindet, erreicht werden. In **Kapitel 5** sind die Ergebnisse dieser Versuche und die Umsetzung zu $\text{La}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$ [16, 17], ein Material das einen gigantischen Magnetwiderstand (GMR) aufweist und in Ausleseköpfen für z.B. Festplattenspeicher verwendet werden kann, beschrieben. Magnetische Messungen und thermoanalytische Untersuchungen zur Zersetzung der Verbindungen wurden durchgeführt und die, bei der Zersetzung entstandenen ternären Oxide charakterisiert (**Kapitel 5** und **Kapitel 6**). Anschließend wurde das Verhalten dieser ternären Oxide in einer NO_x -Atmosphäre untersucht.

Zur Identifizierung und strukturellen Charakterisierung der Verbindungen wurden Pulver- und Einkristall-Röntgendiffraktometrie sowie Infrarotspektroskopie eingesetzt. Das Zersetzungsverhalten wurde mit DTA/TG-Messungen verfolgt und die magnetischen Eigenschaften wurden durch Messungen der Proben mit einem SQUID-Magnetometer untersucht. Für die Bestimmung von Teilchengrößen und der Zusammensetzungen wurden zusätzlich Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie verwendet.

2 Allgemeiner Teil

Nitrate und auch Oxidnitrate werden, da sie eine sehr hohe Reaktivität aufweisen und in der Lage sind NO_x sowohl abzugeben als auch wieder aufzunehmen, als Vorstufen, so genannte Precursoren, für effektive Reaktionsführungen und als NO_x -Speicher eingesetzt. Im diesem Kapitel soll dieses Anwendungspotential anhand von zwei Beispielen näher erläutert werden.

2.1 Oxidnitrate als Precursoren für Hochtemperatursupraleiter

Durch Zersetzung von Lösungen der entsprechenden Metallnitrate können die industriell wichtigen Hochtemperatursupraleiter $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+z}$ mit $n = 2$ und 3 [18] hergestellt werden. Diese Verbindungen werden kurz als Bi-2212, (Bi,Pb)-2212 und (Bi,Pb)-2223 bezeichnet. Bei der Synthese über verschiedene Trocknungstechniken (Spraytrocknen, Gefriertrocknen, Sprühyrolyse) und anschließendem Erhitzen (Kalzinierung) stellt die Kontrolle der Reaktivität ein großes Problem dar [19, 20, 21]. Es können dabei eine Reihe von unerwünschten Nebenprodukten entstehen, die die Reaktion hemmen oder sogar verhindern [22]. Eine neu entwickelte Syntheseroute [1, 2, 3] verläuft über eine Precursormischung, die aus Oxidnitraten und kupferhaltigen Nebenphasen besteht und unter einer NO_x -Atmosphäre stabilisiert werden kann. Dadurch kann die Bildung von Nebenphasen vermieden werden, und es liegen reaktive Zwischenphasen vor, die Bismut-, Blei-, Calcium- und Strontiumionen enthalten. Diese Oxidnitrate bilden dann über eine schnelle Zersetzung unter NO_x -Abgabe die erwünschten Produkte.

Bei der Durchführung einer solchen Reaktion wird ein Gemisch aus den Nitraten der entsprechenden Kationen in Korundtiegel in einem offenen Kieselglasrohr an Luft für zwei Stunden bei $200 - 250$ °C erhitzt. Dabei entweichen Wasser und NO_x , und die Zersetzung der Bismut- und Kupfernitrates beginnt. In einem zweiten Reaktionsschritt wird das Rohr geschlossen und die Temperatur auf ca. 800 °C erhöht. Durch die Zersetzung der Nitrate bildet sich eine braune NO_x -Atmosphäre mit einem Druck von ungefähr einem bar, in der die Oxidnitrate stabilisiert werden. Die Precursormischung enthält nun kupferhaltige Nebenphasen, wie z.B. schwarzes CuO und Oxidnitrate mit der allgemeinen Formel $(M_1-M_n)_2\text{O}_2\text{NO}_3$ mit $M_1-M_n = \text{Bi, Pb, Sr, Ca}$ [8, 23, 24], die flexibel alle Kationen, bis auf Kupfer, enthalten können. Diese Oxidnitrate, die in **Kapitel 5.1** ausführlicher beschrieben werden, weisen strukturelle Ähnlichkeiten zu den Schichtstrukturen der Supraleiter auf und ermöglichen daher eine schnelle und saubere Umsetzung. Dabei wird zum Beispiel bei der Synthese von (Bi,Pb)-2212 im Staurohr zunächst $\text{BiPb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_2\text{NO}_3$ ($x \approx 0,3$) gebildet. Der

Einbau von Strontium findet durch die größere thermische Stabilität von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ etwas verzögert statt, und es entsteht schließlich $(\text{Bi,Pb,Sr,Ca})_2\text{O}_2\text{NO}_3$. In einem dritten Reaktionsschritt wird bei Erreichen von ca. 800 °C das Reaktionsrohr geöffnet und die nitrosen Gase werden ausgeblasen. Nach Tempern des Produkts für einige Stunden bei dieser Temperatur wird wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion der Oxidnitate mit CuO führt über die Zwischenstufe (Bi,Pb)-2201 zur Bildung von (Bi,Pb)-2212.

Mit dieser Syntheseroute wird die Bildung von unerwünschten und reaktionshemmenden ternären Bismutstrontium- und Bismutcalciumoxiden vermieden, die ansonsten in den kritischen Temperaturbereichen bis 800 °C entstehen, und es können auch Mischungen aus Oxiden und Nitraten mit einem niedrigeren Nitratgehalt als Edukte eingesetzt werden, da unter NO_x -Atmosphäre ebenfalls die multinären Oxidnitate entstehen.

In **Kapitel 5** wird über neue, gemischte Oxidnitate mit Blei und den Lanthanoiden Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium berichtet, die den gleichen strukturellen Aufbau wie die hier eingesetzten Oxidnitate aufweisen. Ein möglicher Einsatz von $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$ als Precursor wird an der Stelle ebenfalls diskutiert.

2.2 Verwendung von Nitraten als NO_x-Speicher

Die Entwicklungen in der Automobilindustrie sind heute unter anderem von dem Streben nach einem möglichst geringen Kraftstoffverbrauch geprägt. Dadurch wird auch die CO₂-Emission, die proportional zur eingesetzten Kraftstoffmenge ansteigt und einen erheblichen Beitrag zur globalen Erwärmung liefert, reduziert. Zur Verringerung des Kraftstoffverbrauchs in Verbrennungsmotoren wird die Technologie der Direkteinspritzung [25, 26] angewendet und auch stetig weiterentwickelt. Auch stellen die gesetzlich vorgeschriebenen Abgasgrenzwerte große Anforderungen an die Entwicklung von neuen Katalysatortechniken und an ein optimiertes Zusammenwirken von Motorsteuerung und Katalysator [4].

Für die motorische Verbrennung ist ein Gemisch aus Luft und Kraftstoff erforderlich. Zur vollständigen Verbrennung werden pro kg Kraftstoff ca. 14,5 kg Luft benötigt. Das Luftverhältnis λ beschreibt das Verhältnis der zugeführten Luftmenge zu der, zur vollständigen Verbrennung benötigten Luftmenge. Bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 1$ entsprechen sich zugeführte und benötigte Luftmenge. Ein so genanntes mageres Gemisch entsteht bei Luftüberschuss ($\lambda > 1$) und ein fettes Gemisch bei Luftmangel ($\lambda < 1$). Theoretisch sollten bei vollständiger Verbrennung nur CO₂ und H₂O entstehen, in der Praxis liegen jedoch auch CO, schwer oxidierbare Kohlenwasserstoffe, nicht umgesetzter Sauerstoff und Stickoxide (NO_x) vor. CO entsteht bei Sauerstoffmangel („fettes Luftverhältnis“) durch unvollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe werden vermehrt bei einem fetten Gemisch, aber auch bei sehr mageren Gemischen durch schleppende Verbrennung, gebildet. Stickoxide entstehen bei hohen Temperaturen (ab ca. 1500 K) aus Sauerstoff und Stickstoff der Luft. Abgase eines Mittelklassefahrzeugs mit Ottomotor und ohne Katalysator enthalten ca. 0,13 % Stickoxide, die hauptsächlich aus NO (90 %), aber auch aus NO₂ und N₂O bestehen. NO wird in der Atmosphäre durch Ozon zu NO₂ umgesetzt und bewirkt Schleimhaut- sowie Lungenreizungen und schädigt in hoher Konzentration das zentrale Nervensystem. Mit Wasser bildet sich Salpetersäure, die als so genannter saurer Regen die Nährstoffe aus den Böden wäscht und die Wachsschicht auf Blättern und Nadeln zerstört.

Die Komponenten CO, Kohlenwasserstoffe und NO_x können mit einem Drei-Wege-Katalysator mit Hilfe einer Lambdaregelung ($\lambda = 1$) erheblich verringert werden. So kann ein geregelter Drei-Wege-Katalysator bei der Abgasnachbearbeitung bei konventionellen Ottomotoren erfolgreich eingesetzt werden. Bei den mit Luftüberschuss betriebenen Ottomotoren mit Direkteinspritzung ist dies nur eingeschränkt möglich.

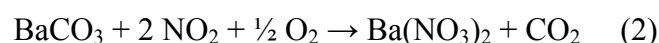
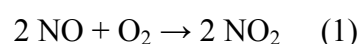
Bei der Direkteinspritzung wird zwischen einem homogenen Betrieb, mit einer Einspritzung während des Saughubs und einer Ladungsschichtung mit einer Kraftstoffeinspritzung während des Kompressionshubs unterschieden. Der homogene Betrieb ist mit der Betriebsart eines konventionellen Motors mit Saugrohreinspritzung zu vergleichen und bei Luftverhältnissen um $\lambda = 1$ können die Abgase mit einem Drei-Wege-Katalysator aufgearbeitet werden. Bei der Ladungsschichtung wird nur eine Wolke mit einem zündfähigen Gemisch erzeugt, im Raum befindet sich hauptsächlich Luft und Restgas. Wegen des hohen Luftüberschusses ($\lambda > 1$) können mit einem konventionellen Drei-Wege-Katalysator keine Stickoxide reduziert werden. Zur Abgasbehandlung müssen spezielle Systeme verwendet werden. Der Betrieb mit Ladungsschichtung ist nur bei niedriger Drehzahl und Last möglich, so dass bei Ottomotoren mit Direkteinspritzung je nach Anforderung (Last und Drehzahl) unterschiedliche Betriebsarten realisiert werden. Motoren, die nur in einem Teil ihres Betriebsbereichs unter mageren Bedingungen betrieben werden, werden als Mager-Mix-Motoren bezeichnet.

Zur NO_x -Minderung bei sauerstoffhaltigem Abgas können passive und aktive SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) sowie NO_x -Speicher-Katalysatoren eingesetzt werden.

Bei den passiven SCR-Verfahren werden die Stickoxide mit den entstehenden Abgaskomponenten CO und Kohlenwasserstoffe trotz sauerstoffhaltiger Atmosphäre reduziert. Zum Einsatz kommen Zeolithe, edelmetallhaltige Katalysatoren und Iridium-Katalysatoren. Bei den aktiven SCR-Verfahren wird das Reduktionsmittel dem Abgas gezielt zugegeben. Es können einerseits Harnstoff, der sich zu Ammoniak zersetzt und als Reduktionsmittel dient oder auch Kohlenwasserstoffe zugegeben werden [4].

Als dritte Möglichkeit kommt der Einsatz von NO_x -Speicher-Katalysatoren in Frage [4, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Bei diesen Systemen handelt es sich im Prinzip um einen Drei-Wege-Katalysator mit zusätzlicher Speicherkomponente. Als Speicherkomponente können Oxide oder Carbonate der Alkalimetalle (z.B. Kalium, Natrium), der Erdalkalimetalle (z.B. Barium, Calcium) oder der Lanthanoide (z.B. Lanthan, Cer) verwendet werden.

Im Magerbetrieb ($\lambda > 1$) wird emittiertes NO an den Edelmetallkontakten zu NO_2 oxidiert (1) und in einem geeigneten Speichermaterial, z.B. BaCO_3 unter Nitratbildung aufgenommen (2).



Durch kurzen Wechsel zu fetten Bedingungen ($\lambda < 1$) werden dem NO_x -Speicher CO und Kohlenwasserstoffe zugeführt. Der Katalysator regeneriert sich unter Zerfall des Nitrates und unter Freisetzung von O_2 und NO (3), welches mit Hilfe der Reduktionsmittel H_2 , CO und Kohlenwasserstoffe (HC) an den Edelmetallkontakten (Rh) zu N_2 reduziert wird (4).



Optimale NO_x -Konversionsraten mit bis zu 90 % werden in einem Temperaturbereich zwischen 300 °C und 450 °C erreicht. Bei höheren Temperaturen verringert sich die thermodynamische Stabilität der Nitrates. Außerdem wird die Umwandlung von NO_2 zu NO begünstigt und damit eine Nitratbildung erschwert. Problematisch ist auch die Vergiftung der NO_x -Katalysatoren durch Schwefel, der im Kraftstoff enthalten ist.

Bei eigenen Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, die in **Kapitel 3** näher beschrieben werden, konnten zwei neue Verbindungen, deren Bildungstemperaturen in diesem optimalen Temperaturbereich zur NO_x -Konversion liegen, entdeckt und charakterisiert werden.

3 Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

3.1 Einleitung

Durch die Verwendung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in NO_x -Speicher-Katalysatoren stößt dieses in zahlreichen Veröffentlichungen sowie in der Praxis auf großes Interesse (siehe **Kapitel 2**). Bei eigenen Untersuchungen zur Zersetzung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ trat eine neue, unbekannte Phase beim Abkühlen der jeweiligen Nitratschmelzen an Luft auf. Dabei handelte es sich nicht, wie zunächst angenommen um Oxidnitate, sondern um die Verbindungen $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ bzw. $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Von Kupfer ist schon seit langer Zeit ein Mineral mit der gleichen Zusammensetzung bekannt. Das seltene Mineral Gerhardtit $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ wurde erstmals von Wells und Penfield [34] untersucht. Von dieser Verbindung existieren zwei strukturell ähnliche Modifikationen: eine natürlich vorkommende orthorhombische und eine, unter anderem von Gerhardt [35] untersuchte monokline Modifikation [36, 37]. Die Verfeinerung der monoklinen Struktur wurde von Effenberger [38], die der orthorhombischen Struktur von Bovio und Locchi [39] veröffentlicht. Im monoklinen $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ haben die beiden kristallographisch unterschiedlichen Kupferatome Cu(1) und Cu(2) eine verzerrt oktaedrische [4+2]-Koordination. **Abbildung 3.1** zeigt die Kristallstruktur von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$; die Koordination um die zwei unterschiedlichen Kupferatome ist hervorgehoben.

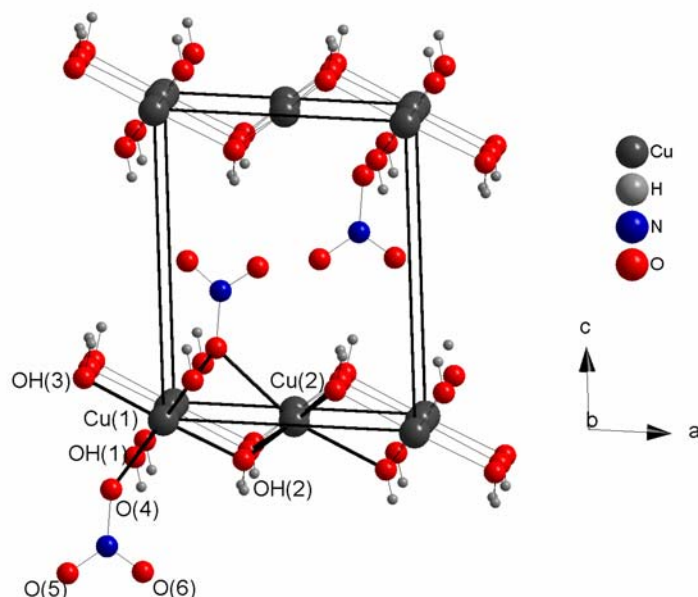


Abbildung 3.1 Kristallstruktur von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Die vier nächsten Nachbarn der Kupferatome sind Sauerstoffatome von Hydroxidgruppen. Ein Sauerstoffatom der Nitratgruppe ist am Koordinationspolyeder beteiligt. Die oktaedrische Koordination von $\text{Cu}(2)$ wird durch ein weiteres Sauerstoffatom der OH-Gruppe und einem Sauerstoffatom der Nitratgruppe vervollständigt. Im Fall von $\text{Cu}(1)$ ist das Sauerstoffatom O(4) der Nitratgruppe der fünft- und sechsnächste Nachbar.

R. Rabu et al. berichten über ein $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, welches isotyp zu dem monoklinen $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ kristallisiert und ferromagnetische Eigenschaften aufweist [40]. In anderen Arbeiten wird die Substitution der Kupferionen in $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ durch Cobaltionen untersucht [41]. Deutliche strukturelle Ähnlichkeiten zu den Erdalkaliverbindungen $\text{EA}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ mit $\text{EA} = \text{Sr}$ und Ba liegen jedoch nicht vor. Allerdings beschreiben Markov et al., dass $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ in einer hexagonalen Form mit den Gitterkonstanten $a = 3,17 \text{ \AA}$ und $c = 6,95 \text{ \AA}$ auftritt. Jedoch fehlt an dieser Stelle eine vollständige Strukturbestimmung [42].

Als weitere Beispiele basischer Nitrates sind die Verbindungen $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ und Gd [43, 44, 45, 46], $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3$ [47], $\text{M}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ mit $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ [48] und $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [49] zu nennen. Ähnlichkeiten in Bezug auf die Koordinationssphäre des Erdalkaliions in $\text{EA}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ findet man in dem monoklinen $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, in dessen Struktur das Lanthanoidion von neun Sauerstoffatomen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert wird (**Abbildung 3.2**). Zwei der drei Sauerstoffatome der Nitratgruppe sind an den Polyedern, die in der b-Richtung über die trigonale Fläche und in a-Richtung über Kanten zu Zickzack-Strängen verknüpft sind, beteiligt. Es liegt eine Schichtstruktur vor.

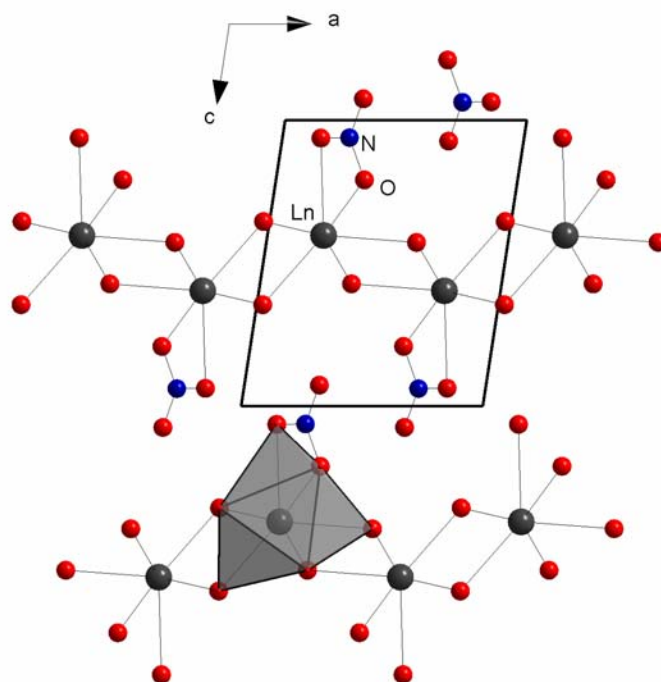


Abbildung 3.2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ und Gd . Die Koordinationssphäre des Lanthanoidions in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas ist grau hervorgehoben.

In der Literatur [50, 51] wird auch über Verbindungen berichtet, in denen die Sauerstoffe der Nitratgruppen nur indirekt zur Koordinationssphäre der Kationen gerechnet werden. Im monoklinen $\text{Pb}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_4$ [50] liegen z.B. Clusterkationen vom Typ $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ und NO_3^- -Ionen vor und die Struktur von $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$ [51] wird über Hg-O-Hg-O-Zickzack-Ketten, die parallel zu (100) Schichten bilden und sich mit Schichten aus Nitratgruppen abwechseln, beschrieben. Betrachtet man jedoch die Metall-Sauerstoff-Abstände bei $\text{Pb}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_4$ oder auch $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$, so wird deutlich, dass die Sauerstoffatome der Nitratgruppen an den Koordinationspolyedern der jeweiligen Kationen beteiligt sind.

Die meisten Hydroxidnitratre wurden in wässriger bzw. salpetersaurer Lösung [50, 51], über Hydrothermalreaktionen [38, 44, 45] oder durch Zersetzung bzw. Entwässerung von basischen Nitrathydraten [43, 46, 47, 48, 49] dargestellt. Im Unterschied dazu konnten die hier berichteten Hydroxidnitratre $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ und $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ gezielt durch eine direkte Festkörperreaktion in Kieselglasampullen hergestellt werden. Beide Verbindungen wurden röntgenographisch vermessen, die Zersetzung von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ wurde mit Hilfe von DTA/TG-Messungen untersucht und von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen.

3.2 Experimentelles

Bei Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ im offenen Nickeltiegel an Luft wurden beim Erhitzen von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in einer DTA/TG-Apparatur mehrere endotherme Effekte beobachtet. **Abbildung 3.3** zeigt die DTA/TG von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Die Verbindung schmilzt bei ca. 550 °C unter gleichzeitig beginnender Zersetzung, und aus der TG-Kurve (schwarz gezeichnet) berechnet sich ein Massenverlust von etwa 50 %.

Um eventuell auftretende Zwischenstufen, bei denen es sich auch um Oxidnitate handeln könnte, zu isolieren, wurden die Nitratre von Barium und Strontium im Nickeltiegel an Luft nur kurz über ihren Schmelzpunkt auf etwa 600 °C erhitzt und sofort wieder abgekühlt. Die Röntgendiffraktogramme dieser Proben zeigten Reflexe einer unbekanntem Verbindung.

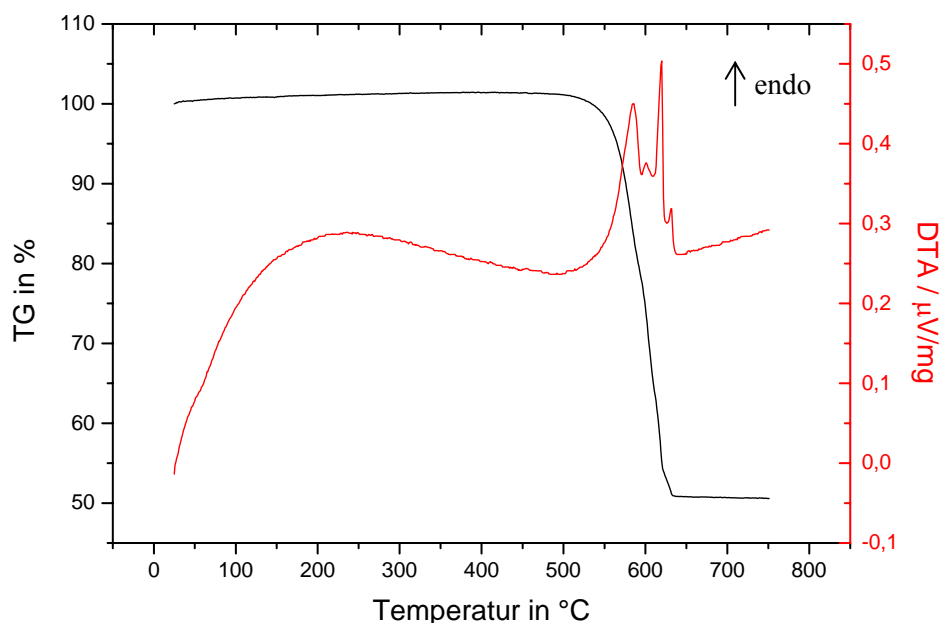


Abbildung 3.3 DTA/TG von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Die Aufheizkurve der TG ist schwarz und die Aufheizkurve der DTA rot gezeichnet.

3.2.1 Synthese der Hydroxidnitratre $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ und $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ durch thermische Zersetzung der Nitratre

Einkristalle von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ entstanden bei der Zersetzung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ an Luft. Dabei wurde $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ im Nickeltiegel auf 620 °C erhitzt. Die entstandene Schmelze wurde für eine bis zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch wiederholtes Erhitzen und Abkühlen lässt sich die

Ausbeute an $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ auf ca. 50 % erhöhen (**Abbildung 3.4**). In der harten, erstarrten Schmelze liegen jedoch stets $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ nebeneinander vor. Bereits nach wenigen Zyklen lässt sich die Ausbeute nicht mehr erhöhen, da dann die vollständige Zersetzung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ zu SrO stattfindet.

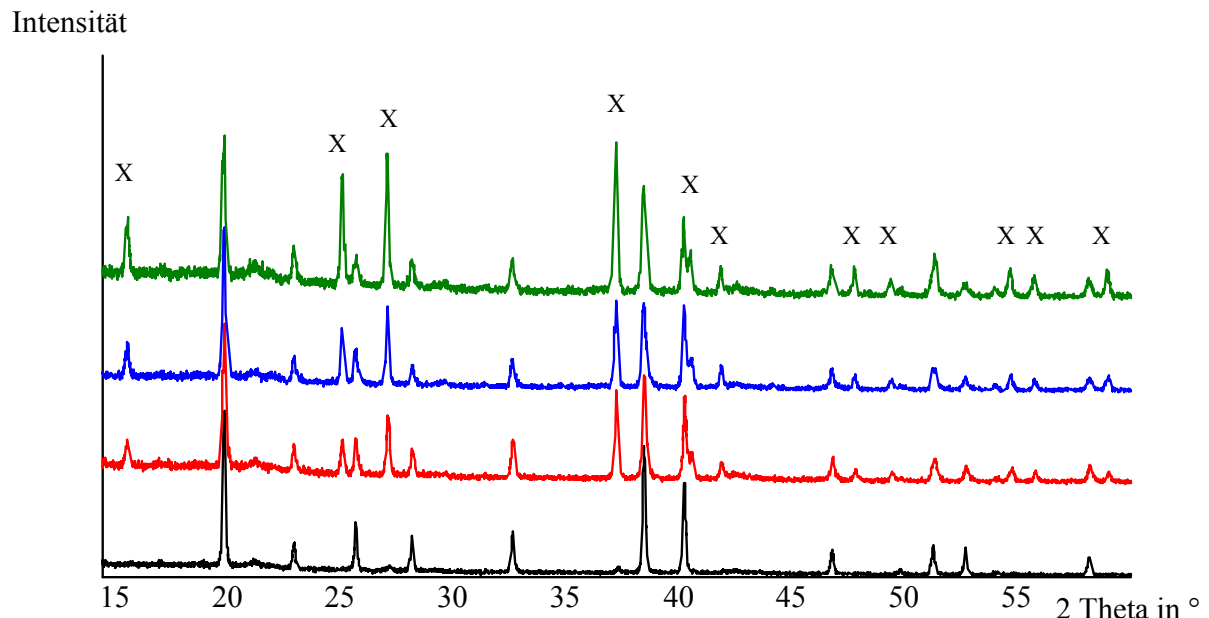


Abbildung 3.4 Röntgen-Pulverdiffraktogramme (von unten nach oben) zur Veranschaulichung des Reaktionsfortschritts: unzersetztes $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (schwarz), nach 1,5 + 1 h bei 620 °C (rot), nach 1,5 + 1 + 1 h bei 620 °C (blau) und nach 1,5 + 1 + 1 + 1,5 h bei 620 °C (dunkelgrün). Die Reflexe von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ sind mit X gekennzeichnet.

Auch bei der wiederholten Zersetzung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bei 600 °C für ein bis zwei Stunden bildete sich eine neue Verbindung mit einem Reflexmuster, wie es auch bei der Zersetzung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ beobachtet wurde. Die in der Schmelze gebildeten Kristalle eigneten sich jedoch, aufgrund der schlechten Kristallqualität (Intensität, Mehrlinge), nicht für eine Einkristallstrukturanalyse.

3.2.2 Direkte Synthese der Hydroxidnitate $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ und $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

$\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Pulver): Eine Mischung aus frisch hergestelltem $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (durch Entwässern von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck 99 %) wurde im molaren Verhältnis von 3:1 in einem Handschuhkasten unter Argon in eine Kieselglasampulle gefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wurde in zwei Stunden auf 420 °C erhitzt und nach drei Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei entstand röntgenreines $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ in Form eines farblosen, kristallinen Pulvers.

$\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Pulver): Die Bariumverbindung wurde ebenfalls durch Reaktion von frisch hergestelltem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (durch Entwässern von $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Merck 99 %) in einer Kieselglasampulle bei 360 °C synthetisiert. Neben dem Hauptprodukt $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ lagen noch BaCO_3 , welches als Verunreinigung in wasserhaltigem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ vorkommt und überschüssiges $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als Nebenprodukte vor.

3.3 Röntgenographische Untersuchungen

3.3.1 Einkristallstrukturanalyse

$\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

Ein geeigneter Einkristall von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ wurde auf einen Glasfaden aufgebracht und bei Raumtemperatur mit einem Röntgendiffraktometer (IPDS, Stoe) mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) untersucht. Die Strukturlösung über Direkte Methoden und die anschließende Strukturverfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL aus dem Programmpaket SHELX-97 [52] in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$. Mit Ausnahme der Position der Wasserstoffatome der Hydroxidionen, die anhand von Restelektronendichte lokalisiert und frei verfeinert wurden, konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Eine Überprüfung der Raumgruppe mit der Funktion CALC ADDSYM des Programms PLATON [53] ergab keine Hinweise auf zusätzliche Symmetrieelemente. Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ sind in **Tabelle 3.1** zusammengestellt. **Tabelle 3.2** enthält die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter, in **Tabelle 3.3** sind ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände und Bindungswinkel angegeben.

3.3.2 Pulverdiffraktometrie



Ein Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, 14 h, STOE Stadi-P, Ge-Monochromator, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) wurde hexagonal primitiv indiziert. Für die anschließende isotrope Strukturverfeinerung mit dem Programm Fullprof [54] in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Nr. 189) wurden die Atomlagen aus der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ verwendet. Bei Freigabe der Besetzungsparameter konvergierte die Verfeinerung gegen Vollbesetzung. **Abbildung 3.5** zeigt einen Vergleich zwischen dem gemessenen und berechneten Diffraktogramm von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, die Lage der Bragg-Reflexe und die Differenzkurve. Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ sind in **Tabelle 3.1** zusammengestellt. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter können **Tabelle 3.2**, ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände und Bindungswinkel **Tabelle 3.3** entnommen werden.

Die Ergebnisse der Pulververfeinerung stimmen dabei sehr gut mit den Daten aus der Einkristallstrukturanalyse überein.

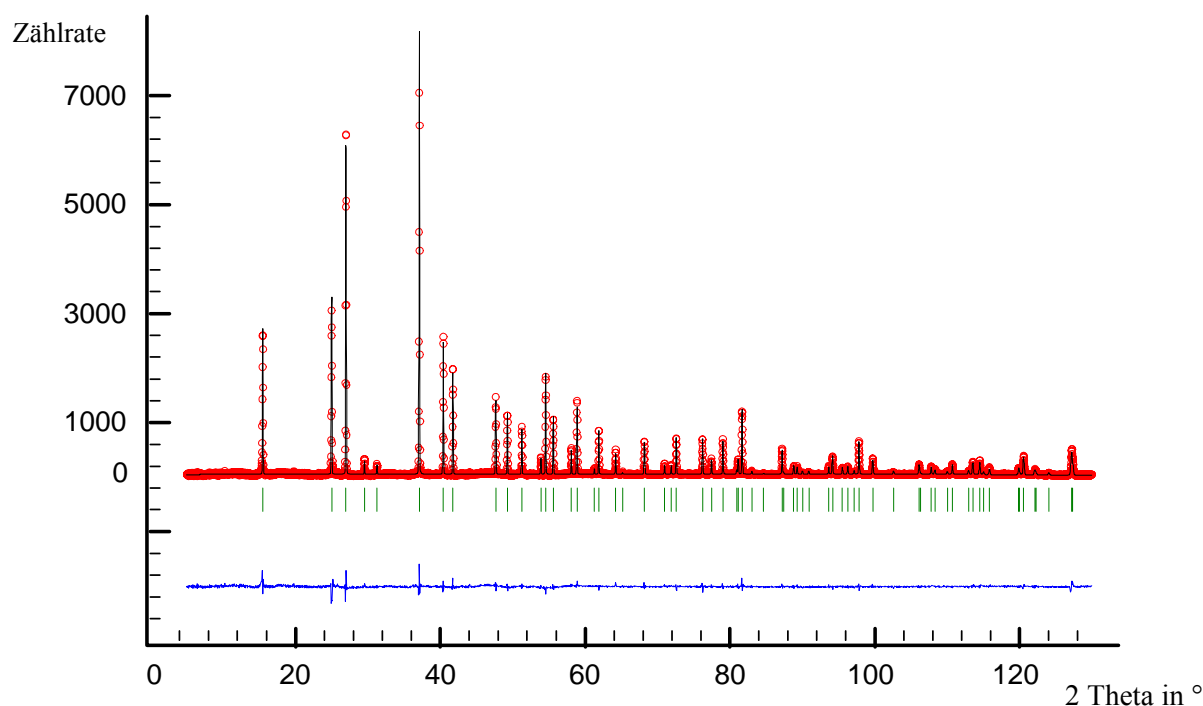


Abbildung 3.5 Gemessenes (o) und berechnetes (-) Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Reflexlagen von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ wieder.

Tabelle 3.1 Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ aus Pulver- und Einkristallmessungen.

Summenformel, Z	$\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Pulver), 1	$\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Einkristall), 1
Molmasse	288,27 g/mol	288,27 g/mol
Temperatur	298 K	293(2) K
Diffraktometer	Stoe Stadi-P	Stoe IPDS-I
Wellenlänge	1,540598 Å (Cu- $K_{\alpha 1}$)	0,71073 Å (Mo- K_{α})
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P \bar{6}2m$ (Nr. 189)	$P \bar{6}2m$ (Nr. 189)
Gitterkonstanten	$a = b = 6,60485(5)$ Å $c = 3,56047(4)$ Å	$a = b = 6,624(2)$ Å $c = 3,560(1)$ Å
Zellvolumen	134,513(2) Å ³	135,26(7) Å ³
Winkelbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$	$3,55^\circ \leq \theta \leq 27,24^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	65	141 ($R_{\text{int}} = 0,1474$)
Zahl der verfeinerten Parameter	22	15
R_{Bragg} oder R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	6,55 %	1,92 %
R_{wp} oder wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	13,7 %	3,97 %
R_p	9,3 %	-

Tabelle 3.2 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) für $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Einkristall- und Pulverdaten).

Einkristall	x	y	z	U_{eq}^*
Sr	1/3	2/3	0	0,0118(2)
N	0	0	0	0,014(1)
O(1)	-0,1900(7)	0	0	0,030(1)
O(2)	0,4549(5)	0	0,5	0,0127(9)
H	0,35(1)	0	0,5	0,00(2)

Pulver	x	y	z	U_{iso}
Sr	1/3	2/3	0	0,0075(3)
N	0	0	0	0,024(4)
O(1)	-0,1987(9)	0	0	0,041(3)
O(2)	0,451(1)	0	0,5	0,015(2)

* U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tabelle 3.3 Ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände (in \AA) und Bindungswinkel (in $^\circ$) in $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

$\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	Einkristalldaten	Pulverdaten
Sr-O(2)	2,6293(7)	2,629(3)
Sr-O(1)	2,806(3)	2,756(4)
Sr-Sr (in c-Richtung)	3,560(1)	3,5605(1)
Sr-Sr (in der ab-Ebene)	3,824(1)	3,8133(1)
N-O(1)	1,259(4)	1,312(4)
O(2)-O(2) (Dreieckskante des trigonalen Prismas)	3,352(1)	3,350(5)
O(2)-O(2) (Höhe des trigonalen Prismas)	3,560(1)	3,5605(1)
O(2)-H	0,704(1)	-
O(1)-N-O(1)	120,0	120,0(5)
O(2)-Sr-O(2)	79,20(2)	79,1(1)
O(2)-O(2)-O(2) (trigonales Prisma)	60,0	60,0(2)
O(2)-O(2)-O(2)	102,18	100,7(1)
O(2)-O(2)-O(2)	137,82	139,3(9)

$\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

Ein Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, 14 h, STOE Stadi-P, Ge-Monochromator, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) konnte isotyp zu $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ mit den Gitterkonstanten $a = b = 6,9260(6) \text{ \AA}$ und $c = 3,8086(3) \text{ \AA}$ indiziert werden. Für die Strukturverfeinerung mit dem Programm Fullprof [54] wurden als Startparameter die Lagen der Strontiumverbindung verwendet. **Abbildung 3.6** zeigt einen Vergleich zwischen dem gemessenen und berechneten Diffraktogramm von $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und BaCO_3 , die Lage der Bragg-Reflexe der drei Verbindungen (von oben nach unten) und die Differenzkurve. Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ sind in **Tabelle 3.4**, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter in **Tabelle 3.5** und ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände und Bindungswinkel in **Tabelle 3.6** aufgeführt.

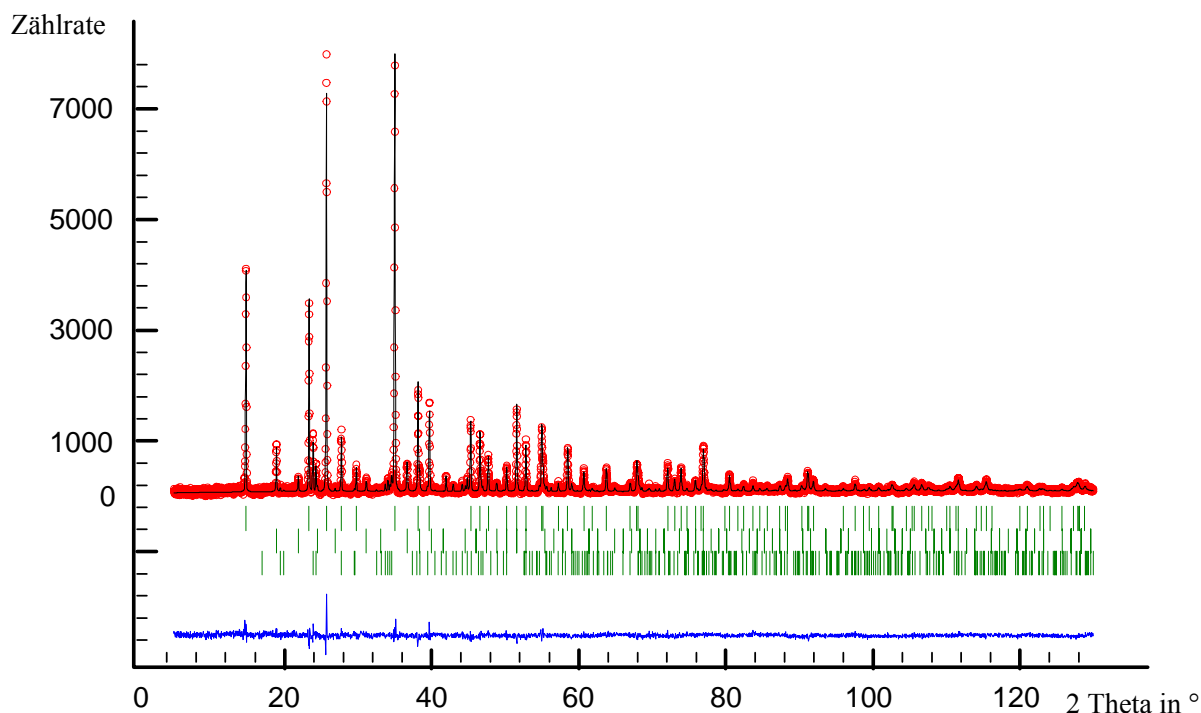


Abbildung 3.6 Gemessenes (o) und berechnetes (-) Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Reflexlagen von $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und BaCO_3 (von oben nach unten) wieder.

Tabelle 3.4 Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Summenformel, Z	$\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Pulver), 1
Molmasse	387,68 g/mol
Temperatur	298 K
Diffraktometer	Stoe Stadi-P
Wellenlänge	1,540598 Å (Cu- $K_{\alpha 1}$)
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{6}2m$ (Nr. 189)
Gitterkonstanten	$a = b = 6,9260(1)$ Å $c = 3,80858(8)$ Å
Zellvolumen	158,217(5) Å ³
Winkelbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	526 (für alle drei Phasen)
Zahl der verfeinerten Parameter	40 (für alle drei Phasen)
R_{Bragg}	8,39 %
R_{wp}	17,7 %
R_{p}	12,5 %

Tabelle 3.5 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) für $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

$\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Pulver)	x	y	z	U_{iso}
Ba	1/3	2/3	0	0,0108(5)
N	0	0	0	0,08(1)
O(1)	-0,185(2)	0	0	0,079(7)
O(2)	0,444(2)	0	0,5	0,017(4)

Tabelle 3.6 Ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände (in \AA) und Bindungswinkel (in $^\circ$) in $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Pulverdaten).

	$\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (Pulver)
<i>EA</i> -O(2)	2,788(6)
<i>EA</i> -O(1)	2,961(7)
<i>EA-EA</i> (in c-Richtung)	3,8086(1)
<i>EA-EA</i> (in der ab-Ebene)	3,9987(1)
N-O(1)	1,280(8)
O(2)-O(2) (Dreieckskante des trigonalen Prismas)	3,5277(9)
O(2)-O(2) (Höhe des trigonalen Prismas)	3,8086(1)
O(2)-H	-
O(1)-N-O(1)	120,0(4)
O(2)- <i>EA</i> -O(2)	78,4(2)
O(2)-O(2)-O(2) (trigonales Prisma)	60,0(4)
O(2)-O(2)-O(2)	98,0(3)
O(2)-O(2)-O(2)	142,0(1)

3.4 Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von $\text{EA}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ mit $\text{EA} = \text{Sr}$ und Ba (**Abbildung 3.7**), gezeichnet anhand der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, liegen die Erdalkaliionen auf der speziellen Position $2c$ ($1/3, 2/3, 0$), d.h. auf den Basisflächen und die Stickstoffatome der Nitratgruppen auf den Ecken der hexagonalen Elementarzelle. Zwischen diesen Schichten befinden sich die Sauerstoffatome O(1) ($0,451(1), 0, 1/2$) der Hydroxidionen, die geringfügig aus den Flächenmitten herausgerückt sind.

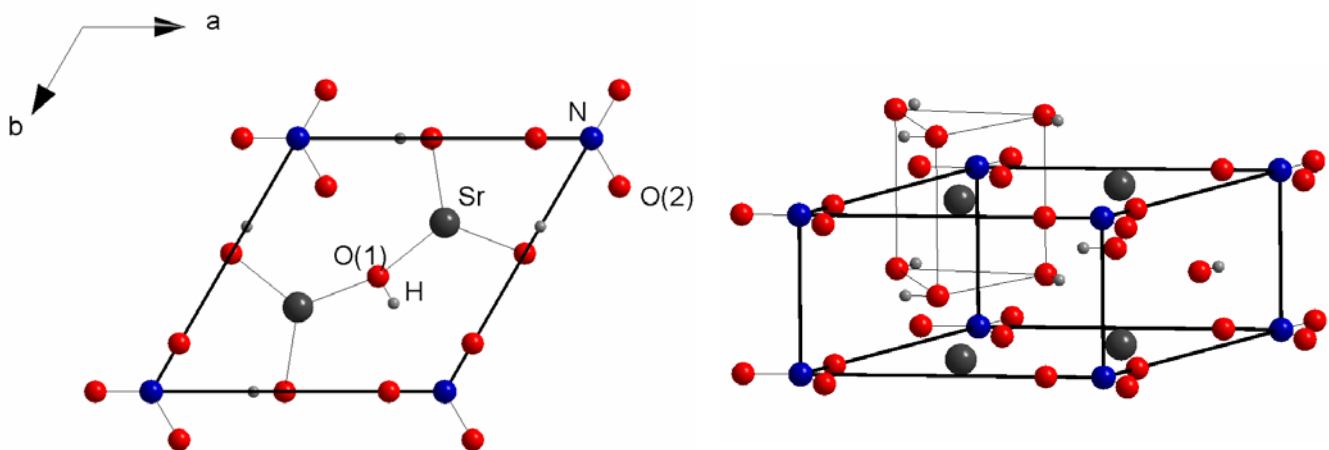


Abbildung 3.7 Projektion der Elementarzelle von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ auf die ab -Ebene (links). In der Seitenansicht (rechte Abbildung) ist ein trigonales Prisma aus Hydroxidionen eingezeichnet. Die Struktur ist anhand der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ gezeichnet.

Die Erdalkaliionen sind von den Hydroxidionen in Form eines trigonalen Prismas (**Abbildung 3.7**, rechts) umgeben. Der Winkel zwischen den Sauerstoffen O(2)-O(2)-O(2) beträgt 60° , die Höhe des Prismas $3,560(1) \text{ \AA}$ und die Kantenlänge $3,352(1) \text{ \AA}$. Diese Prismen sind über die trigonalen Flächen entlang der c -Richtung und über Kanten in der ab -Ebene verknüpft. Sie bilden sechseckige Röhren, in denen sich die Nitratgruppen befinden (**Abbildung 3.8**).

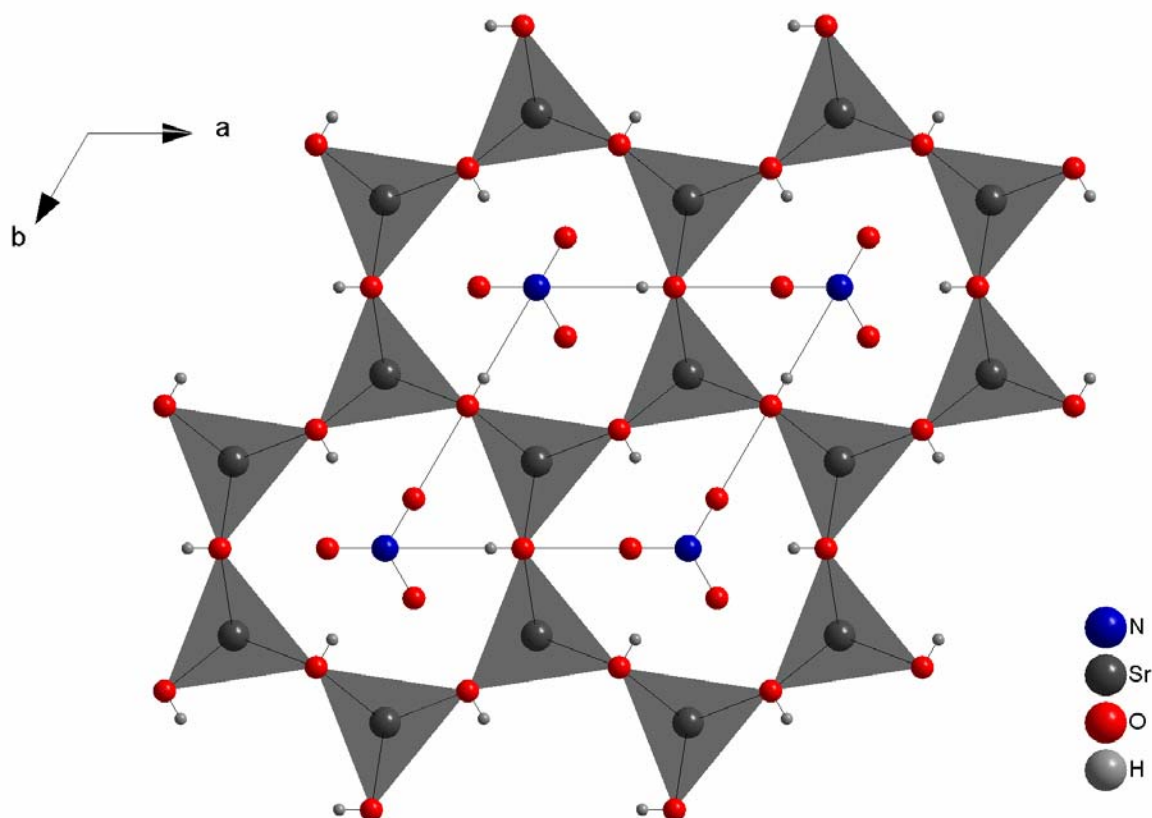


Abbildung 3.8 Projektion der Struktur von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ entlang $[001]$. Die Stränge aus flächenverknüpften Prismen sind über Kanten zu sechseckigen Röhren verknüpft, im Innern befinden sich die Nitratgruppen.

Die Abstände der Strontiumionen zu den Sauerstoffatomen O(2) der Hydroxidionen betragen $2,6293(7)$ Å und zu den Sauerstoffatomen der Nitratgruppen $2,806(3)$ Å. Unter Berücksichtigung des Sr-O(1)-Abstands zur Nitratgruppe ist jedes Strontiumion in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von Sauerstoffatomen umgeben. Die Prismen sind über die trigonalen Flächen in c-Richtung und über jeweils drei Flächen, die aus zwei O(2) und einem O(1) gebildet werden, in der ab-Ebene verknüpft.

Der röntgenographisch ermittelte O-H Abstand mit $0,704(1)$ Å ist gut mit den aus Röntgendaten berechneten O-H-Abständen von $0,69$ Å, $0,74$ Å bzw. $0,79$ Å in $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [38] vergleichbar. Auch liegt der N-O-Abstand der Nitratgruppe (O(1)-N-O(1)-Winkel von 60° , D_{3h} -Symmetrie) mit $1,259(4)$ Å im Bereich der N-O-Abstände gut belegter anorganischen Verbindungen [55], deren mittlere Abstände zwischen $1,23$ Å und $1,26$ Å angegeben werden.

3.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Um Aussagen über den Reaktionsablauf und der Bildungstemperatur zu treffen, wurden die Ausgangsverbindungen $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in eine Kieselglasampulle gefüllt, unter Vakuum abgeschmolzen und in einer DTA/TG-Apparatur (Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429) mit einer Aufheizrate von 2 K/min bis auf 420 °C erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens wurde $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (ca. 50 mg) mit einer Aufheizrate von 1 K/min in einem Korundtiegel unter Stickstoff bis auf 800 °C erhitzt.

Die DTA-Kurve (**Abbildung 3.9**) der Reaktion zwischen $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in einer evakuierten Kieselglasampulle zeigt in der Aufheizkurve einen schwachen exothermen Effekt bei 408 °C, dem die Bildung von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (und einer Schmelze) zugeordnet werden kann. Beim Abkühlen tritt ein exothermer Effekt bei 398 °C auf, der die Kristallisation einer $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ -Schmelze kennzeichnet.

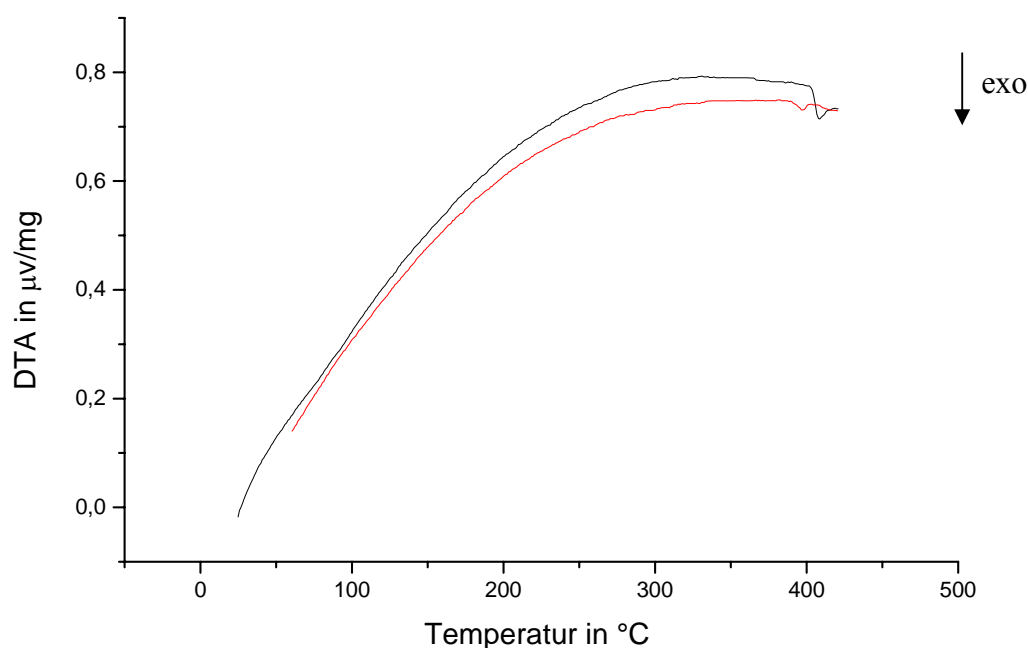


Abbildung 3.9 DTA-Kurve der Reaktion zwischen $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Die Aufheizkurve ist schwarz, die Abkühlkurve rot gezeichnet. Der steile Anstieg ist auf den gerätebedingten Untergrund zurückzuführen.

DTA/TG-Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ zeigen in der Aufheizkurve (**Abbildung 3.10**) einen schwachen endothermen Peak bei 412 °C: $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ schmilzt zunächst ohne sich zu zersetzen.

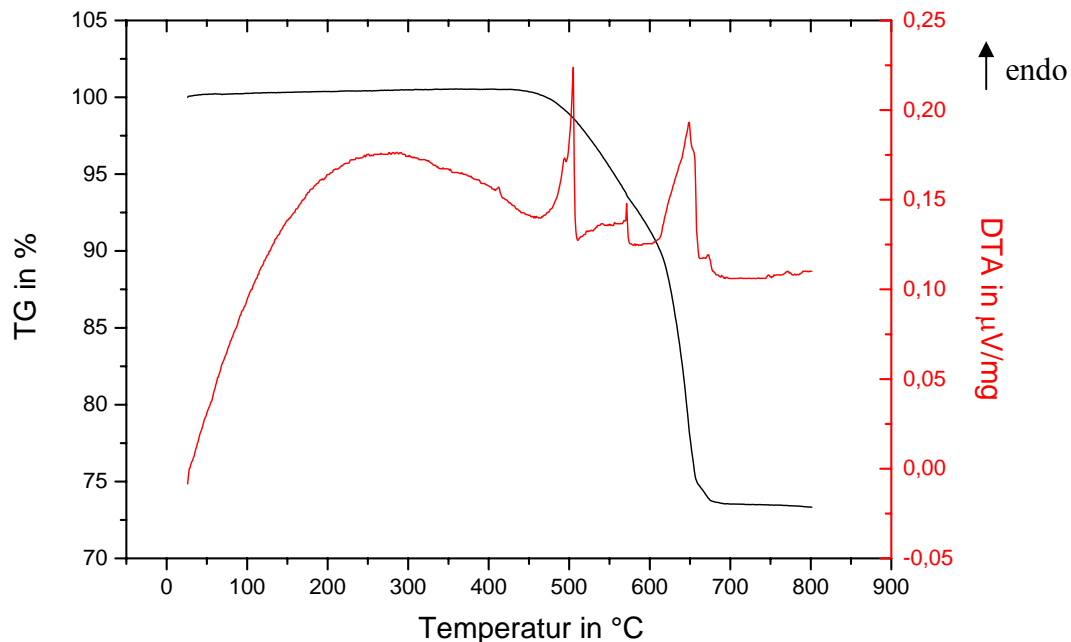
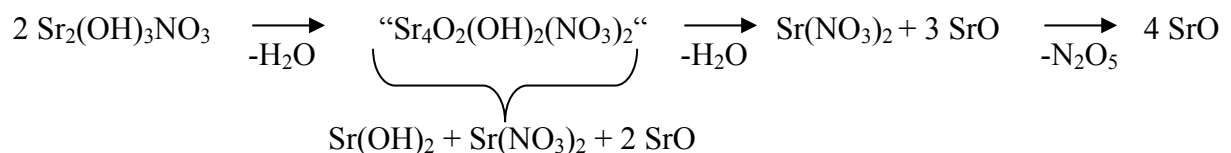


Abbildung 3.10 Aufheizkurven der TG (schwarze Linie) und der DTA (rote Linie) von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Die endotherme Zersetzung beginnt dann bei 481 °C (onset-Punkt) und verläuft über drei Stufen mit endothermen Effekten bei 505 °C, 571 °C und 649 °C, sowie Massenverlusten von zweimal drei und einmal zwanzig Prozent. Denkbar wäre folgender Reaktionsverlauf:



Nach dem ersten endothermen Effekt mit einem Massenverlust von 3% könnten durch Zersetzung unter Abspaltung von Wasser die Verbindungen $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und SrO vorliegen.

Der zweite Effekt bei 571 °C wird mit der Zersetzung von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ in Verbindung gebracht. Die Zersetzungstemperatur von reinem $\text{Sr}(\text{OH})_2$ zu SrO liegt bei 480 °C (separate Messung unter gleichen Bedingungen) und somit um 90 °C unter dem hier beobachteten zweiten starken Massenverlust von 3 %. Die Zersetzung von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ tritt verzögert ein.

Die dritte Stufe der Zersetzung von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ zeigt im Aussehen der DTA-Kurve und dem ermittelten Zersetzungsbereich (610 °C - 660 °C) eine gewisse Übereinstimmung mit der Zersetzung von reinem Strontiumnitrat. Dies könnte für den oben postulierten Reaktionsverlauf sprechen. Allerdings beobachtet man auch hier eine leicht verzögertes Eintreten der Zersetzung: Die Oxidbildung ist bei reinem $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bereits ab 630 °C, bei $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ erst ab 670 °C abgeschlossen.

Die dem postulierten Reaktionsverlauf entsprechenden Massenverluste (3 %, 3 % und 20 %) stimmen mit den gemessenen Massenverlusten überein. Auch konnte durch einen Abbruch der DTA/TG bei 500 °C die Zersetzung auf der zweiten Stufe (Massenverlust von $2 \cdot 3 = 6$ %) angehalten werden. Röntgenographische Untersuchungen ergaben, dass es sich bei dem Zersetzungsprodukt um ein Gemisch aus $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, SrO und noch unzersetztem $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ handelt.

3.6 Infrarotspektroskopie

Ein IR-Pressling wurde aus $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ und KBr in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre hergestellt und mit einem FTIR-Spektrometer (Spectrum 1000, Perkin und Elmer) vermessen. **Abbildung 3.11** zeigt das Infrarotspektrum von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ im Wellenzahlenbereich von 4000 $1/\text{cm}$ bis 200 $1/\text{cm}$. In **Tabelle 3.7** sind die charakteristischen Banden der Hydroxid- und der Nitratgruppen von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ und $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [56] sowie die für $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ berichtete Zuordnung angegeben.

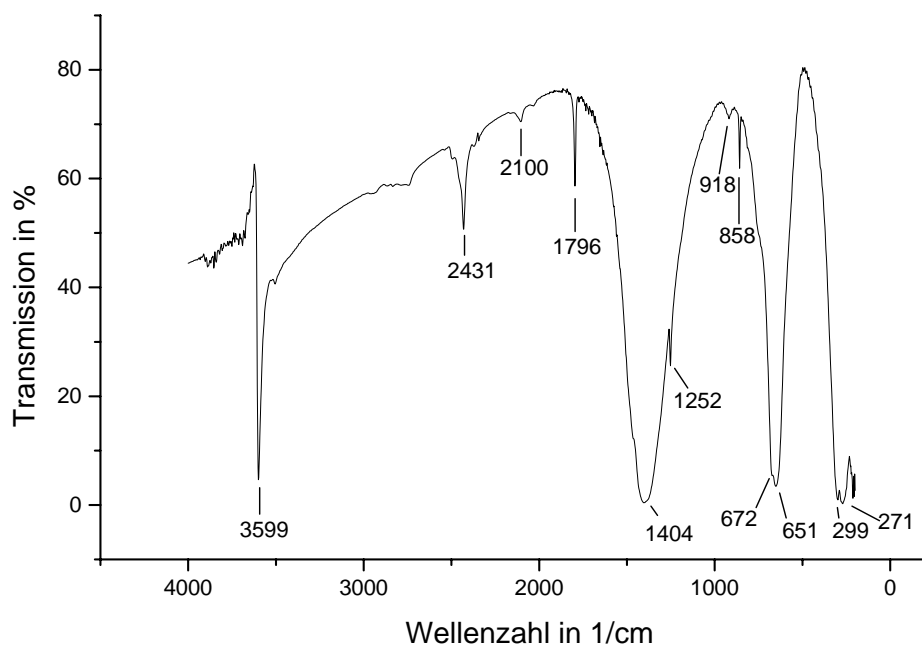


Abbildung 3.11 Infrarotspektrum von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ im Wellenzahlenbereich von 4000 $1/\text{cm}$ bis 200 $1/\text{cm}$.

Die Valenzschwingung der Hydroxidgruppe tritt im Allgemeinen je nach Stärke der Bindung zwischen 3600 und 3200 $1/\text{cm}$ auf. Das Infrarotspektrum von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (**Abbildung 3.11**) zeigt eine scharfe Bande bei 3599 $1/\text{cm}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [56] hingegen drei Banden bei 3550 $1/\text{cm}$, 3475 $1/\text{cm}$ und 3415 $1/\text{cm}$. In der Kristallstruktur von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ liegt, im Vergleich zu $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ mit drei kristallographisch unterschiedlichen Hydroxidgruppen, nur eine Hydroxidgruppe vor. So zeigt auch das IR-Spektrum für $\text{Sm}(\text{OH})\text{NO}_3$ [46] zwei deutliche Banden mit Schwingungsfrequenzen von 3557 $1/\text{cm}$ und 3534 $1/\text{cm}$, die den zwei kristallographisch unterschiedlichen Hydroxidgruppen zugeordnet werden können. Die Abweichung der O-H-Schwingungsfrequenz von 3600 $1/\text{cm}$ kann mit dem Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen ist umso größer, je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist. Da für $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ eine scharfe Bande bei 3599 $1/\text{cm}$ auftritt, liegen keine bzw. nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen vor. Im Allgemeinen [45, 57] treten starke Bindungen bei einem idealen O-H \cdots O-Winkel von 180 ° und O \cdots O-Abständen zwischen 2,4 Å und 2,7 Å, schwache Bindungen hingegen bei einem Winkel von 130 ° und Abständen zwischen 2,7 Å und 3,1 Å, auf. Die aus der Einkristallstrukturanalyse für $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ermittelten Werte liegen bei 128,79(2) ° (O(2)-H-O(1)) und 3,168(1) Å (O(2)-O(1)).

Für die Nitratgruppe mit D_{3h} -Symmetrie liegen die charakteristischen Schwingungsfrequenzen [58] bei ~ 1400 1/cm (E'), ~ 1050 1/cm (A'_1), ~ 830 1/cm (A''_2) und ~ 720 1/cm (E'), wobei E' und A''_2 IR-aktive Schwingungen sind. Reduziert sich die Symmetrie der Nitratgruppe, wie das bei der Struktur von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ der Fall ist, so können alle Schwingungen (ν_1 (A'_1), ν_2 (A''_2), ν_3 (E') und ν_4 (E')) beobachtet werden. Erwartungsgemäß tritt in dem IR-Spektrum von $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, in dessen Kristallstruktur die Nitratgruppe mit D_{3h} -Symmetrie vorliegt, keine Schwingung bei ~ 1050 1/cm auf.

Tabelle 3.7 Charakteristische Banden der Hydroxid- und der Nitratgruppen (ν_n) von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ und $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (in 1/cm)

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [56]	Zuordnung [56]	$\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	
3550, 3475, 3415	O-H (Valenzschwingung)	3599	ss
2465, 2425	$\nu_1 + \nu_3$	2431	s
2140	$\nu_3 + \nu_4$ oder $\nu_2 + \nu_3$	-	-
2090	$2\nu_1$ oder $\nu_3 + \nu_4$	2100	sschw
1764, 1753	$\nu_1 + \nu_4$	1796	s
1429, 1424, 1421, 1417, 1384, 1344, 1340, 1322	ν_3	1404, 1252	ss
1047	ν_1	-	-
890	ν_2	918	sschw
878, 780, 675	Cu-O-H (Deformation)	858	m
717, 708	ν_4	672, 651	ss
292, 282, 268, 255	O-H (Torsion)	299, 271	ss

ss = sehr stark; s = stark, m = mittel, schw = schwach, sschw = sehr schwach

3.7 Zusammenfassung und Diskussion

Bei Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ an Luft wurde ein neuer Verbindungstyp beobachtet. Dabei handelt es sich nicht, wie zunächst angenommen um ein Oxidnitrat, sondern um die neuen Hydroxidnitratre $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ und $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Nachdem die Verbindungen charakterisiert worden sind, wird folgender Bildungsmechanismus angenommen: Beim Erhitzen von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft zersetzt sich ein Teil des Nitrats zum Oxid, das aus der Luft CO_2 aufnimmt und das entsprechende Carbonat bildet. Mit Luftfeuchtigkeit entstehen vermutlich auch die jeweiligen Hydroxide $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Die frisch gebildeten Hydroxide könnten zusammen mit noch nicht zersetztem $\text{EA}(\text{NO}_3)_2$ mit $\text{EA} = \text{Sr}$ oder Ba zu den hier berichteten Verbindungen $\text{Sr}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ und $\text{Ba}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ reagieren. Die Ausbeute an Hydroxidnitrat lässt sich solange durch wiederholtes Erhitzen und Abkühlen erhöhen, solange noch unzersetztes Nitrat in der Schmelze vorliegt. Weiteres Erhitzen führt zum Erdalkalimetalloxid bzw. -carbonat. Die direkte und glatt verlaufende Synthese der Hydroxidnitratre aus den Erdalkalimetallhydroxiden und ihren korrespondierenden Nitraten in evakuierten Kieselglasampullen unterstützt den postulierten Reaktionsablauf über $\text{EA}(\text{OH})_2$ als Intermediat.

4 Synthese und Untersuchung der Lanthanoidoxidnitrate $LnONO_3$ mit $Ln = Pr, Nd$ und $Sm-Yb$

4.1 Einleitung

Zersetzungen wasserhaltiger Lanthanoidnitrate zu Oxiden, die über Oxidnitrate als Zwischenstufen verlaufen, wurden bereits in den 1960er Jahren näher untersucht [5]. Im Allgemeinen weisen viele Vertreter der Oxidnitrate eine enge Verwandtschaft zu den Oxidhalogeniden auf. Sillén [59, 60], der eine Reihe von Oxidhalogeniden mit schichtartigem Aufbau entdeckte, führte eine Einteilung gemäß der Zahl an Halogenidschichten ein, die die Metalloxidschichten voneinander trennen. Die Oxidnitrate lassen sich weitgehend in dieses Schema einordnen, indem formal die Halogenidionen durch Nitratgruppen ersetzt werden (siehe **Kapitel 5**).

$YONO_3$ [6] lässt sich dementsprechend dem X_2 -Typ zuordnen, da in der Kristallstruktur doppelte Nitratschichten auftreten und weist eine enge Verwandtschaft zum $PbFCI$ -Typ (Matlockit) auf. Die Verbindung wurde in der Raumgruppe $P4/nmm$ verfeinert und besteht aus alternierenden doppelten Nitratschichten und $[Y_2O_2]^+$ -Schichten entlang $[001]$ [6]. Die Struktur von $LaONO_3$ wurde im Rahmen von in-situ-pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Zersetzung von $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ bzw. $La(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ ebenfalls anhand von Pulverdaten isotyp zu $YONO_3$ verfeinert [7]. Für $LaONO_3$ wird die Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 123) angegeben. Als Startparameter wurden die Atomlagen von $YONO_3$ (Raumgruppe $P4/nmm$, Nr. 129) verwendet [7]. **Abbildung 4.1** zeigt die Struktur von $YONO_3$ (links) in der Raumgruppe $P4/nmm$ und $LaONO_3$ (rechts) in der Raumgruppe $P4/nmm$. Symmetriebedingt kommt es in $LaONO_3$ zu einer Überlappung zweier Nitratgruppen und die N-O-Abstände der Nitratgruppen werden ungewöhnlich lange (2,410(9) Å). Außerdem ergeben sich drei unterschiedliche Orientierungen für die Nitratgruppe, wohingegen im Artikel nur zwei Orientierungen berichtet werden. Vermutlich handelt es sich um einen Übertragungsfehler, die richtige Raumgruppe ist für beide Verbindungen $P4/nmm$ (Nr. 129).

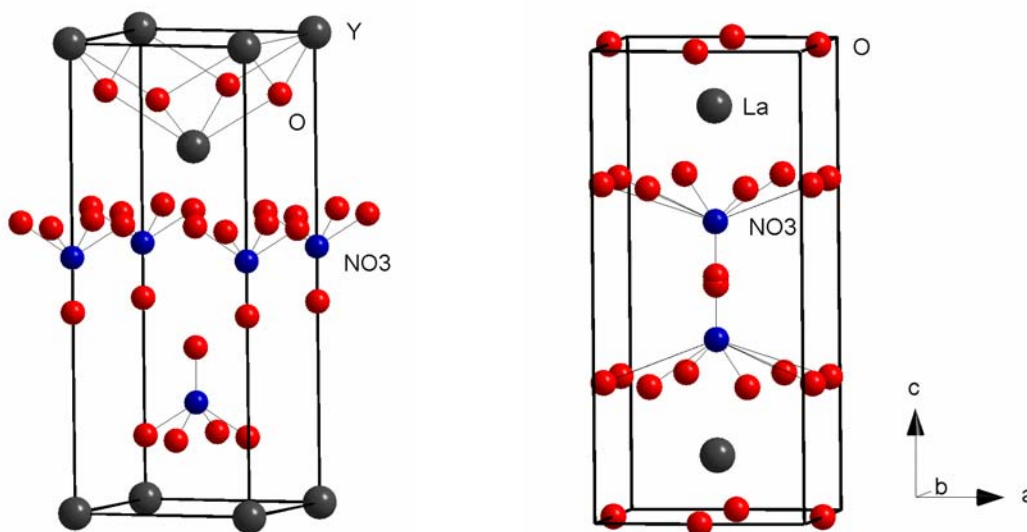


Abbildung 4.1 Struktur von $YONO_3$ [6] (links) in der Raumgruppe $P4/nmm$ und $LaONO_3$ [7] (rechts) in der Raumgruppe $P4/mmm$.

Nach Unterschieden im anfänglichen Zersetzungsverhalten bildet sich aus $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ bzw. $La(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ ein Oxidnitrat mit der Zusammensetzung $LaONO_3$, das sich über $La_3O_4NO_3$ zu La_2O_3 zersetzt. Es wird kein Zwischenprodukt mit der Zusammensetzung $La_5O_7NO_3$ [61] beobachtet. Die Röntgenbeugungsdaten werden dagegen mit monoklinem $La_2O_2CO_3$, das durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft entsteht, in Verbindung gebracht [7].

An anderer Stelle wird über ein hydrothermal dargestelltes $LaONO_3$ berichtet, das nach Zhang et al. [62] eine dreidimensionale Netzstruktur bildet, in der Lanthan zehnfach koordiniert ist und in der Raumgruppe $Pnma$ kristallisiert. Dabei handelt es sich um das erste und bisher einzige Oxidnitrat der Lanthanoide, das über Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert wurde.

$CeONO_3$ ist nicht bekannt. Bisher konnte nur das wasserhaltige monokline $Ce_2O(NO_3)_6(H_2O)_6 \cdot 2 H_2O$ gut charakterisiert werden. Die Zersetzung zu CeO_2 verläuft über die Verbindungen $Ce_2O(NO_3)_6 \cdot 3 H_2O$ und $Ce_2O(NO_3)_6$ [63], deren Zusammensetzung aus thermoanalytischen Daten bestimmt wurden.

In der Literatur werden weitere Lanthanoidoxidnitratre vom Typ $LnONO_3$ zum Teil im Rahmen von thermoanalytischen und spektroskopischen Untersuchungen behandelt: Zersetzungen von Hydroxidnitraten der Lanthanoide verlaufen über $Ln_2O_2(OH)NO_3$ ($Ln = La-Nd$), $LnONO_3$ ($Ln = La-Gd$), $Ln_3O_4NO_3$ ($Ln = La-Gd$) und $Ln_4O_5(NO_3)_2$ ($Ln = Dy-Yb$). Für $GdONO_3$ wird aufgrund des tetragonalen Kristallsystems und der Reflexintensitäten

angenommen, das es im PbFCl-Typ kristallisiert [64]. Bünzli et al. [65] berichten über Infrarot- und Ramandaten von $LnONO_3$ ($Ln = La, Gd, Eu$ und Dy) und über Indizierungsversuche der Beugungsdiagramme im kubischen Kristallsystem. Aufgrund fehlender Reflexe wird jedoch eine zu hohe Symmetrie ermittelt.

Mit Eu^{3+} dotierte Lanthanoxidnitrate $LnONO_3$ ($Ln = La, Gd$) zeigen Photolumineszenz [66, 67, 68, 69], und neuere Experimente beschäftigen sich mit $EuONO_3$ in Kombination mit KNO_2 als Elektrodenmaterial für NO-Gas-Sensoren [70].

Laut aktuellen Untersuchungen von Balboul [71] findet die thermischen Zersetzung von $Yb(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ über zahlreiche Zwischenstufen statt, unter anderem tritt $YbONO_3$ als stabiles und kristallines Intermediat auf. Über detailliertere Strukturdaten wird auch an dieser Stelle nicht berichtet.

Bis heute fehlt in der Literatur eine vollständige Zusammenstellung der röntgenographischen Strukturdaten der Lanthanoxidnitrate vom Typ $LnONO_3$. Die Lanthanoxidnitrate wurden daher gezielt dargestellt, röntgenographisch vermessen und ihre Zersetzungstemperaturen mit Hilfe von DTA/TG-Messungen bestimmt. Ausgewählte Verbindungen wurden auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht.

4.2 Synthese

Die Sesquioxide der Lanthanoide $Nd, Sm - Gd$ und $Dy - Yb, Tb_4O_7$ sowie Pr_6O_{11} wurden in 2 n HNO_3 gelöst, die Lösungen bis zur Trockene eingedampft und die Rückstände im Simon-Müller-Ofen zwischen 360 °C und 400 °C für eine Stunde erhitzt. Dabei entstehen für $Ln = Pr, Nd$ und $Sm - Yb$ luftstabile Pulver mit der Zusammensetzung $LnONO_3$. Mit Cer und Lutetium konnten unter diesen Bedingungen keine entsprechenden Oxidnitrate erhalten werden. Die Synthesebedingungen können **Tabelle 4.1** entnommen werden.

Tabelle 4.1 Gitterkonstanten, Synthesebedingungen und Zersetzungstemperaturen für $LnONO_3$ mit $Ln = La, Pr, Nd$ und $Sm - Yb$.

	Gitterkonstanten in Å	c/a - Verhältnis	Volumen in Å ³	Synthesebeding- ungen in °C/1h	Zersetzungs- temperatur in °C
LaONO ₃ [7]	$a = 4,127(4)$ $c = 9,239(1)$	2,239	157,36(1)	-	-
PrONO ₃	$a = 4,0426(4)$ $c = 9,368(2)$	2,317	153,09(5)	400	402
NdONO ₃	$a = 4,0110(8)$ $c = 9,377(2)$	2,338	150,87(7)	390	435
SmONO ₃	$a = 3,9670(3)$ $c = 9,4236(8)$	2,376	148,30(2)	440	434
EuONO ₃	$a = 3,943(1)$ $c = 9,462(4)$	2,400	147,1(1)	390	423
GdONO ₃	$a = 3,9227(6)$ $c = 9,502(3)$	2,422	146,21(7)	390	431
TbONO ₃	$a = 3,9038(3)$ $c = 9,533(2)$	2,442	145,27(4)	350	360
DyONO ₃	$a = 3,8818(4)$ $c = 9,589(2)$	2,470	144,49(5)	390	425
HoONO ₃	$a = 3,8586(2)$ $c = 9,686(2)$	2,510	144,21(3)	390	425
ErONO ₃	$a = 3,8380(3)$ $c = 9,841(2)$	2,564	144,96(4)	380	420
TmONO ₃	$a = 3,8252(3)$ $c = 9,934(2)$	2,597	145,35(3)	390	411
YbONO ₃	$a = 3,803(3)$ $c = 10,032(9)$	2,638	145,1(3)	350, mehrphasig	keine TG/DTA

4.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme (Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, Aufnahmezeit 14 h, STOE Stadi-P, Ge-Monochromator, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) der $LnONO_3$ -Verbindungen konnten tetragonal primitiv indiziert werden. Die Ergebnisse der Indizierungen sind in **Tabelle 4.1** zusammengestellt. Eine Strukturverfeinerung wurde exemplarisch für $HoONO_3$ mit dem Programm Fullprof [54] in der Raumgruppe $P4/nmm$ durchgeführt. Dabei wurden als Startparameter die Lagen von $YONO_3$ [6] verwendet. **Abbildung 4.2** zeigt den Vergleich des gemessenen und berechneten Diffraktogramm von $HoONO_3$, sowie die Lage der Bragg-Reflexe und die Differenzkurve. Die Daten zur Strukturbestimmung sind in **Tabelle 4.2**, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter in **Tabelle 4.3** und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **Tabelle 4.4** angegeben.

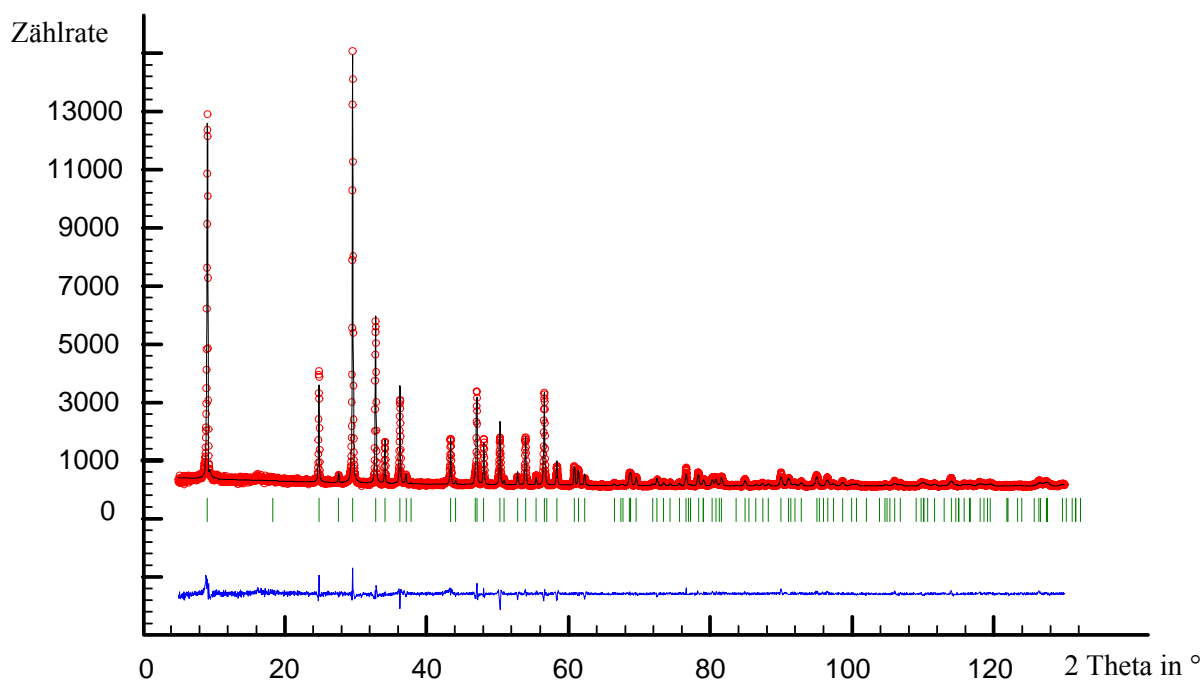


Abbildung 4.2 Gemessenes (o) und berechnetes (-) Pulverdiffraktogramm von $HoONO_3$ mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Reflexlagen von $HoONO_3$ wieder.

Tabelle 4.2 Röntgenographische Daten der Pulververfeinerung von $HoONO_3$.

Raumgruppe	$P4/nmm$ (Nr. 129)
Gitterkonstanten	$a = 3,85688(6) \text{ \AA}$ $c = 9,6874(2) \text{ \AA}$
Formelmasse	242,93 g/mol
Datensammlung	STOE-STADI P
Strahlung	$Cu-K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$)
Winkelbereich	$5^\circ < 2\theta < 130^\circ$
Messtemperatur	298(2) K
Belichtungszeit	14 h
Zahl der unabhängigen Reflexe	99
Zahl der verfeinerten Parameter	29
R_{Bragg}	9,71 %
R_{wp}	9,93 %
R_p	7,41 %

Tabelle 4.3 Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) der Atome in $HoONO_3$ als Ergebnis der Pulververfeinerung.

Atom	x	y	z	U_{iso}	Besetzungsfaktor
Ho	1/4	1/4	0,8831(1)	0,014(1)	1
O(1)	1/4	3/4	0	0,007(2)	1
N	1/4	1/4	0,339(1)	0,009(3)	1
O(2)	1/4	1/4	0,458(1)	0,010(2)	1
O(3)	0,034(1)	3/4	0,339(1)	0,005(2)	1/2

Tabelle 4.4 Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und Bindungswinkel (in $^\circ$) von $HoONO_3$.

N-O(2)		1,16(2)
N-O(3)	2x	1,33(1)
Ho-O(1)	4x	2,2364(7)
Ho-O(3)	4x	2,524(5)
O(2)-N-O(3)	2x	125(1)
O(3)-N-O(3)		111,3(8)

4.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die hier untersuchten Lanthanoidoxidnitrate mit $Ln = Pr, Nd$ oder $Sm-Yb$ kristallisieren isotyp zu $YONO_3$ [6] in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$. Die Struktur ist eng verwandt mit der $PbFCl$ -Struktur. Auch eine Reihe von Oxidhalogeniden, wie z.B. $YOCl$ [72] kristallisiert in diesem Strukturtyp. In der Struktur von $YONO_3$ stapeln sich alternierend doppelte Schichten aus Nitratgruppen und $[Y_2O_2]^{2+}$ -Schichten entlang $[001]$. Die Oxidionen besetzen dabei die Tetraederlücken zwischen den Metallionen, und die Nitratgruppen nehmen die Position der Halogenide in den Oxidhalogeniden ein. Y wird von vier Oxidionen und vier Nitrationen koordiniert, so dass sich ein verzerrtes quadratisches YO_8 -Antiprisma ergibt. Die Strukturbeschreibung in dieser Raumgruppe ($P4/nmm$) führt zu einer Fehlordnung der Nitrationen mit zwei unterschiedlichen Orientierungen parallel zu (100) und (010) . Die

Wyckoff-Position $8i$ ist deshalb nur zur Hälfte mit $O(3)$ besetzt. Bei der Verfeinerung von $YONO_3$ wurden von Pelloquin et al. auch mögliche orthorhombische Raumgruppen, die aber nicht explizit genannt werden, ausprobiert [6]. Die Autoren berichten, dass sich dann jedoch symmetriebedingt die Sauerstoffatome zweier Nitratgruppen mit gleicher Orientierung (Abstand $d1$ in **Abbildung 4.3**) zu nahe kommen. Auch konnten sie keine zusätzlichen Überstrukturreflexe, die durch eine alternierende Anordnung der Nitratgruppen in der ab-Ebene auftreten sollten, beobachten. Pelloquin et al. ziehen jedoch keine orthorhombische Raumgruppe mit zueinander senkrecht stehenden Nitratgruppen in Betracht (siehe unten). **Abbildung 4.3** zeigt die Struktur von $LnONO_3$ mit $Ln = Pr, Nd$ oder $Sm-Yb$, gezeichnet anhand der Strukturdaten von $HoONO_3$, und in **Abbildung 4.4** ist die Umgebung der Lanthanoidionen in Form eines verzerrt quadratischen LnO_8 -Antiprismas abgebildet.

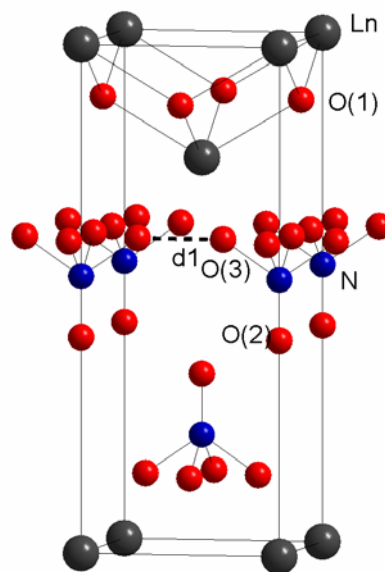


Abbildung 4.3 Struktur von $LnONO_3$ mit $LnONO_3$ mit $Ln = Pr, Nd$ oder $Sm-Yb$. Die Lanthanoidionen sind als schwarze Kugeln und die Nitrationen (blau und rot) als Superposition ihrer zwei fehlgeordneten Orientierungen gezeichnet. Der Abstand der Sauerstoffatome $O(3)$ benachbarter Nitratgruppen mit gleicher Orientierung ist mit $d1$ gekennzeichnet.

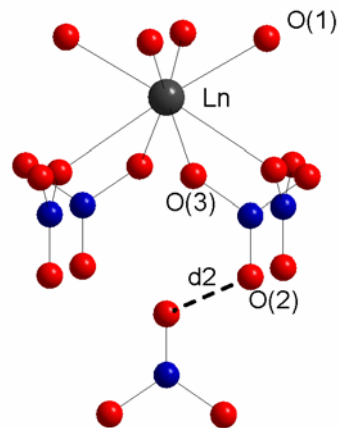


Abbildung 4.4 Ausschnitt aus der Struktur von $LnONO_3$. Die Lanthanoidionen sind in Form eines verzerrt quadratischen LnO_8 -Antiprismas umgeben. Der Abstand der Sauerstoffatome O(2) der Nitratgruppen zwischen den Schichten ist mit d2 gekennzeichnet.

Die für $HoONO_3$ berechneten N-O Abstände ($1,16(2) \text{ \AA}$ und $2 \times 1,33(1) \text{ \AA}$) stimmen gut mit den Abständen von $1,13(3) \text{ \AA}$ und $2 \times 1,33(2) \text{ \AA}$ in $YONO_3$ [6] überein. Der kürzeste Abstand (Abstand d1 in **Abbildung 4.3**) zwischen den Sauerstoffatomen O(3) benachbarter Nitratgruppen innerhalb einer Nitratschicht beträgt bei gleicher Orientierung der Nitratgruppen $1,67(1) \text{ \AA}$ und in $YONO_3$ $1,60(2) \text{ \AA}$. Diese kurzen Abstände sprechen für eine Ordnung innerhalb der Schichten mit zueinander senkrecht stehenden Nitratgruppen, wie sie in der Untergruppe $Pbaa$ (nicht Standardaufstellung) mit den Gitterkonstanten $a_{\text{orth}} = a_{\text{tetr}} \sqrt{2}$ und $b_{\text{orth}} = a_{\text{tetr}} \sqrt{2}$ verwirklicht würde. **Abbildung 4.5** zeigt die Struktur von $HoONO_3$ in der Raumgruppe $P4/nmm$ (links) und in der Untergruppe $Pbaa$ (rechts). Darunter befindet sich jeweils herausgezeichnet eine Schicht aus Nitratgruppen als Projektion auf die ab-Ebene.

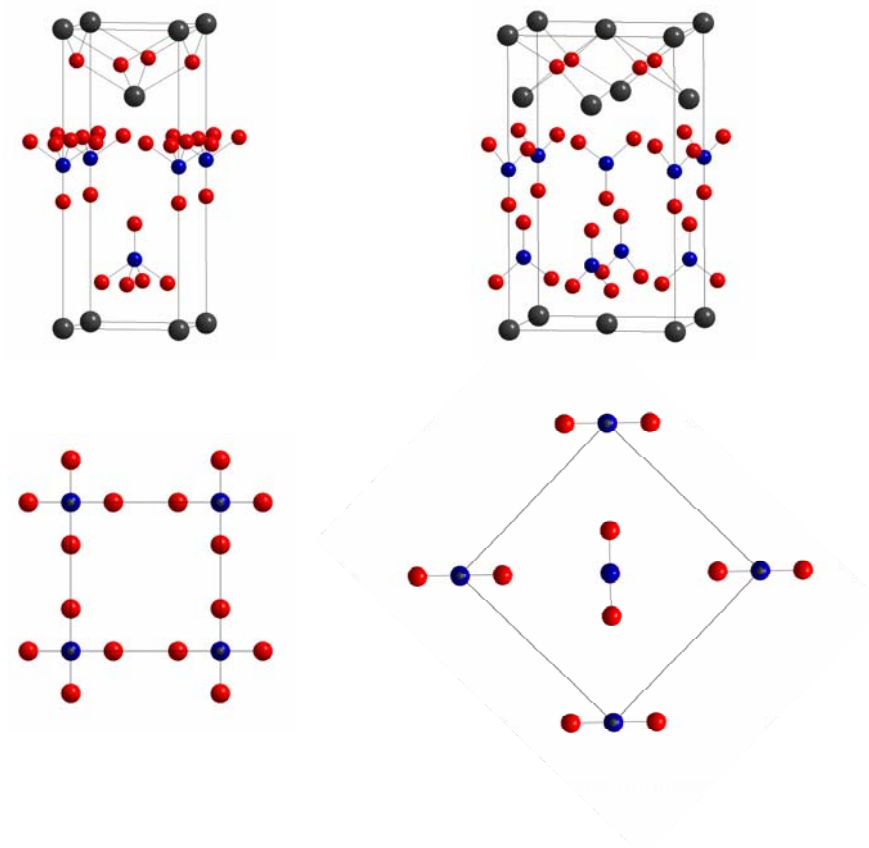


Abbildung 4.5 Struktur von $HoONO_3$ in der Raumgruppe $P4/nmm$ (links) und in der Untergruppe $Pbaa$ (rechts). Darunter befindet sich jeweils herausgezeichnet eine Projektion einer Schicht aus Nitratgruppen auf die ab -Ebene.

Das Diffraktogramm von $HoONO_3$ wurde in Hinblick auf zusätzlich auftretende Reflexe untersucht. **Abbildung 4.6** zeigt einen Ausschnitt des aufgenommenen Diffraktogramms von $HoONO_3$ (schwarz) und der theoretisch berechneten Diffraktogramme für die ungeordnete Struktur in der Raumgruppe $P4/nmm$ (rot) und für die vollständig geordnete Struktur in der Untergruppe $Pbaa$ (blau). Die drei durch die Ordnung zusätzlich auftretenden Überstrukturreflexe sind mit X gekennzeichnet. Aufgrund der geringen Intensität (1 - 2 %) der Reflexe ist eine eindeutige Zuordnung sehr schwierig und die Strukturbeschreibung über das Fehlorderungsmodell erscheint hier sinnvoll.

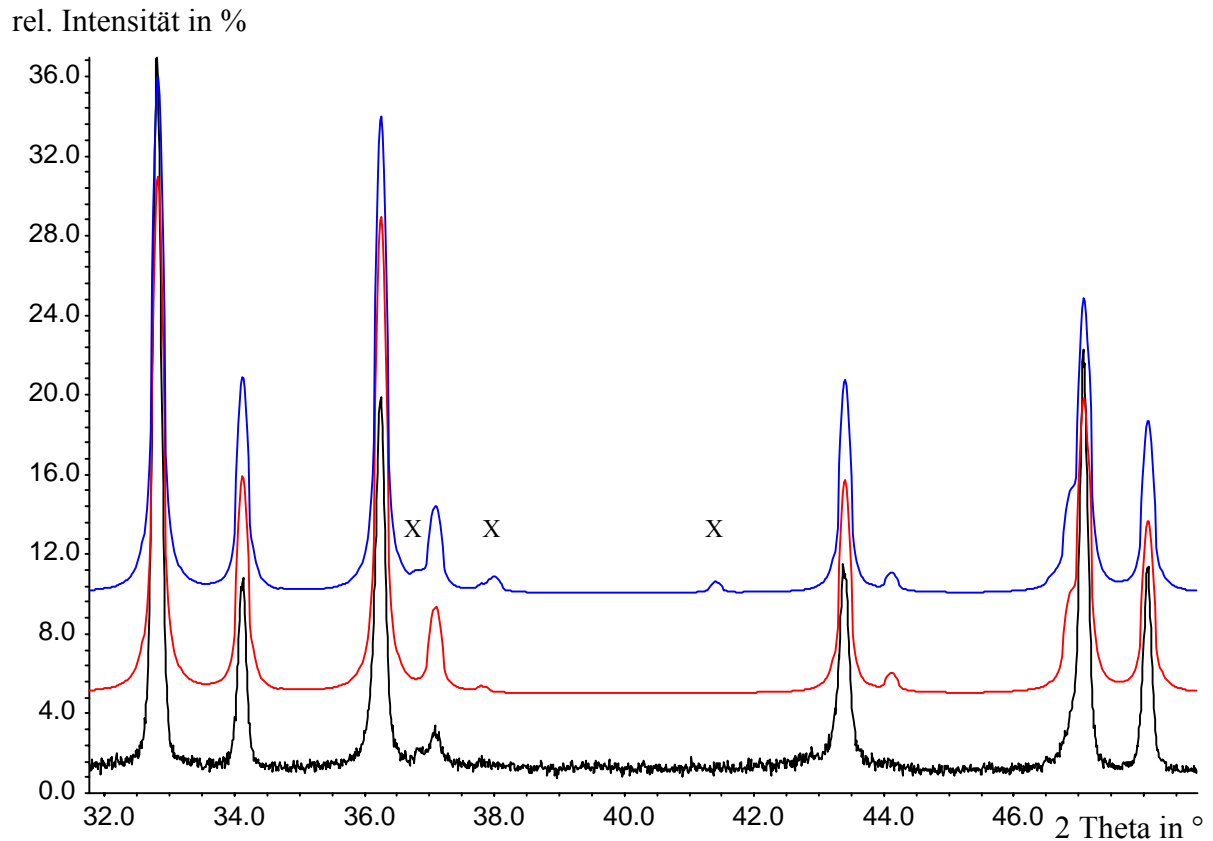


Abbildung 4.6 Aufgenommenes Diffraktogramm von $HoONO_3$ (schwarz) und simulierte Diffraktogramme der fehlgeordneten Struktur von $HoONO_3$ in der Raumgruppe $P4/nmm$ (rot) sowie der geordneten Variante in der Untergruppe $Pbaa$ (blau). Die zusätzlich auftretenden Reflexe sind mit X gekennzeichnet.

Denkbar wären jedoch auch eine Ordnung innerhalb der Schichten mit zueinander senkrecht stehenden Nitratgruppen und eine Fehlordnung in der c -Richtung. Um dies zu simulieren wurden mit dem Programm PowderCell [73] 27 Zellen in c -Richtung übereinander gezeichnet und mit einer zweidimensionalen Ordnung der Nitratgruppen in der ab -Ebene, d.h. innerhalb der Schichten sowie einer statistischen Fehlordnung der Schichtabfolge in c -Richtung versehen. **Abbildung 4.7** zeigt einen Ausschnitt des simulierten Diffraktogramms der 27 Zellen und der Diffraktogramme der geordneten und ungeordneten Struktur. Man erkennt, dass der 210-Reflex erhalten bleibt, die Reflexe 211 und 212 jedoch verschwinden. Betrachtet man den Ausschnitt des gemessenen Diffraktogramms genauer, so ist der 210-Reflex bei $36,8^\circ$ schwach zu erkennen, wohingegen bei $38,0^\circ$ und $41,4^\circ$ keine Reflexe beobachtet werden können, so dass dieses Modell nicht ausgeschlossen werden sollte.

Im „Durchschnitt“ kann die Struktur gut in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ beschrieben werden. Die geringen Abstände zwischen den Sauerstoffatomen O(3) zweier Nitratgruppen mit gleicher Orientierung und die Ergebnisse der Simulation einer Ordnung innerhalb der Schichten mit einer Fehlordnung in c-Richtung sprechen jedoch für die orthorhombische Raumgruppe $Pbaa$, so dass dieses Modell die realen Verhältnisse wohl besser beschreiben dürfte.

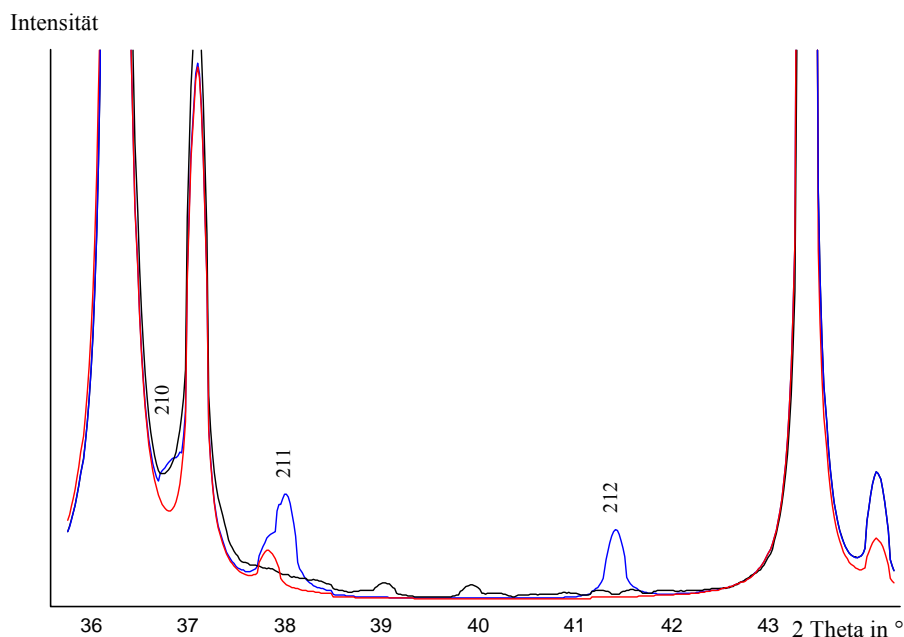


Abbildung 4.7 Simulierte Diffraktogramme von $HoONO_3$ mit geordneter (blau) und ungeordneter (rot) Struktur sowie mit zweidimensionaler Ordnung (schwarz).

Aus der Auftragung der Gitterkonstanten a gegen die Ionenradien [74] der Lanthanoide (KZ 8) resultiert ein linearer Verlauf. Erwartungsgemäß verringert sich die Gitterkonstante a mit abnehmendem Radius, c hingegen nimmt in dieser Reihe zu (**Abbildung 4.8**). Dieser, zunächst ungewöhnliche Verlauf lässt sich erklären, indem man den Abstand der Nitratschichten betrachtet: Damit sich bei Abnahme der Ionenradien der Lanthanoide, aus der eine Verkleinerung der Gitterkonstanten a resultiert, die Nitratgruppen zwischen den Nitratschichten nicht zu nahe kommen (Abstand d_2 in **Abbildung 4.4**), rücken diese auseinander. Die Gitterkonstante c vergrößert sich. Daraus folgt ein zunächst abnehmendes Volumen von Pr-Ho und danach, da die Gitterkonstante c stärker zunimmt, als dass a abnimmt, eine leichte Volumenvergrößerung für Er und Tm (**Abbildung 4.9**). Das c/a -Verhältnis nimmt in der Reihe von Lanthan zu Ytterbium hin zu.

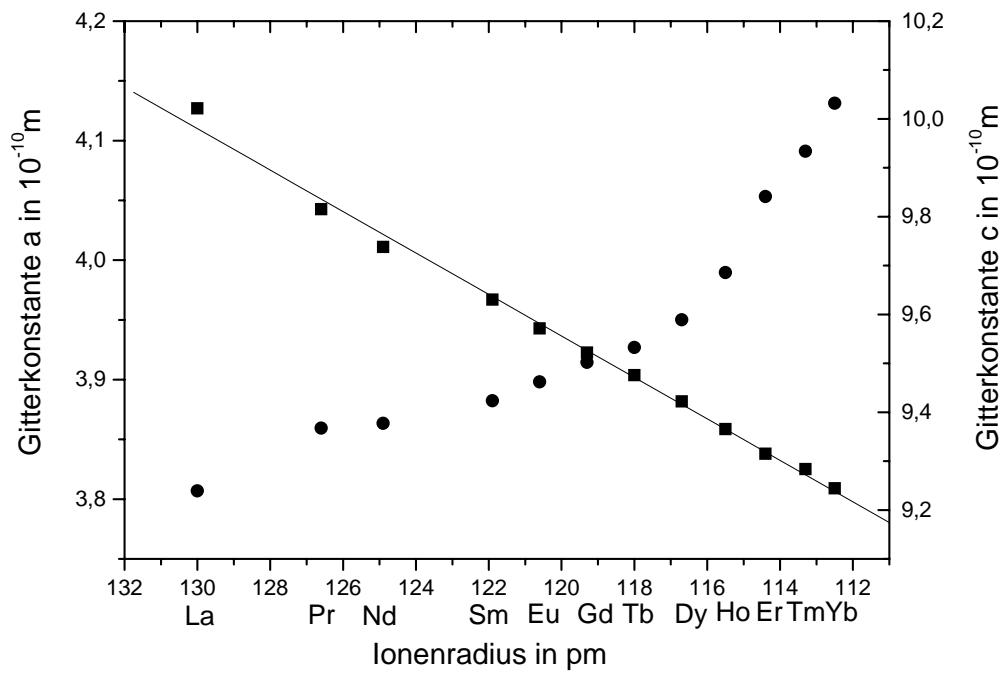


Abbildung 4.8 Auftragung der Gitterkonstanten a (■) und der Gitterkonstanten c (●) gegen den Radius der dreiwertigen Lanthanoidionen.

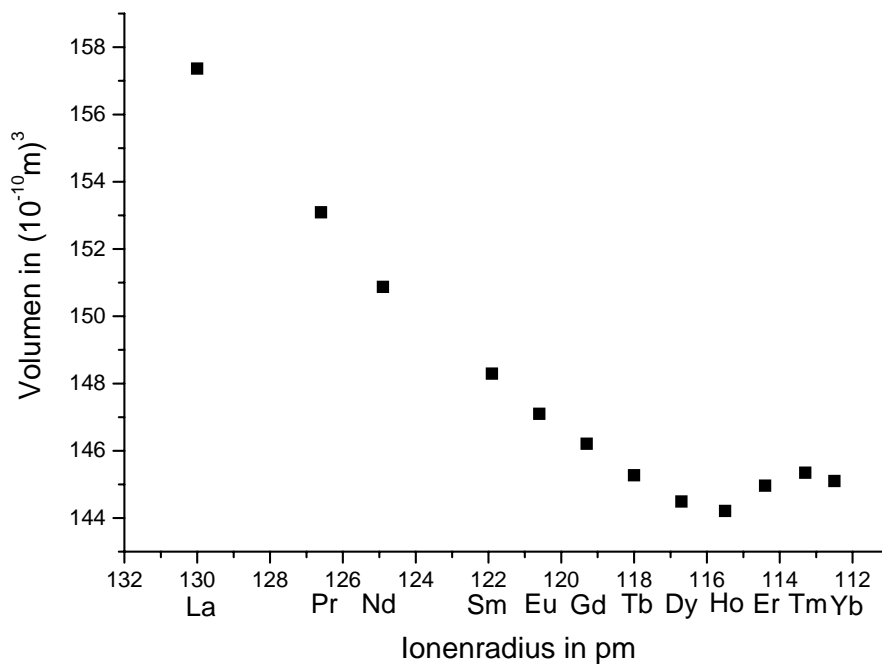


Abbildung 4.9 Auftragung des Volumens gegen den Radius der dreiwertigen Lanthanoidionen.

4.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens wurden die Oxidnitrate $LnONO_3$ mit $Ln = Pr, Nd$ oder $Sm - Tm$ (ca. 50 mg) in einer TG/DTA-Apparatur (Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429) mit einer Aufheizrate von 2 K/min in einem Korundtiegel an Luft bis auf 800 °C erhitzt. $YbONO_3$ wurde aufgrund von zahlreichen Verunreinigungen nicht vermessen. Die Zersetzungstemperaturen (onset-Punkte) für $LnONO_3$, gemessene Massenverluste und für die Zusammensetzungen $Ln_4O_5(NO_3)_2$ und $Ln_3O_4NO_3$ theoretisch berechnete Massenverluste sind in **Tabelle 4.5** angegeben.

Tabelle 4.5 Ergebnisse zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von $LnONO_3$ mit $Ln = Pr, Nd$ oder $Sm-Tm$.

$LnONO_3$ / Anzahl der Stufen	Zersetzungs- temperatur in °C	gemessene Massenverluste in %	theoretischer Massenverlust für $Ln_4O_5(NO_3)_2$ in %	theoretischer Massenverlust für $Ln_3O_4NO_3$ in %
PrONO ₃ direkt	402	23,2		
NdONO ₃ zwei Stufen	435	12,4 + 3,8 + 4,2	12,1	16,2
SmONO ₃ eine Stufe	434	12,3 + 8,6	11,8	15,8
EuONO ₃ eine Stufe	423	13,9 + 7,3	11,7	15,7
GdONO ₃ eine Stufe	431	14,4 + 6,7	11,5	15,3
TbONO ₃ direkt	360	20,3	11,4	15,2
DyONO ₃ eine Stufe	425	13,4 + 7,1	11,2	15,0
HoONO ₃ eine Stufe	425	14,3 + 6,3	11,1	14,8
ErONO ₃ eine Stufe	420	14,7 + 6,8	11,0	14,7
TmONO ₃ eine Stufe	411	11,4 + 7,1	12,4	16,0

Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten der $LnONO_3$ mit $Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er$ und Tm zeigten, dass die endotherme Zersetzung mit Massenverlusten zwischen 12 und 15 % über eine nicht charakterisierte Zwischenstufe verläuft. Diese ist für $Ln = Eu, Gd, Dy$ und Ho relativ gut ausgeprägt und erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 40 bis 80 K. Eine direkte Zersetzung unter vollständiger NO_x -Abgabe findet bei $PrONO_3$ und $TbONO_3$ statt. Bei $NdONO_3$ beobachtet man zwei Zwischenstufen (Massenverlust von 12 und 4 %), die zweite Stufe ist jedoch nicht sehr stark ausgeprägt. Diese Massenverluste lassen sich mit den in der Literatur [64] berichteten Zusammensetzungen $Ln_4O_5(NO_3)_2$ und $Ln_3O_4NO_3$ in Einklang bringen. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Haschke [64], der für $Ln = La-Gd$ die Zusammensetzung $Ln_3O_4NO_3$ und für $Ln = Dy-Yb$ die nitratreichere Zusammensetzung $Ln_4O_5(NO_3)_2$ berichtet, verläuft die Zersetzung gemäß den Massenverlusten für $Ln = Nd, Sm$ und Tm über $Ln_4O_5(NO_3)_2$ und für $Ln = Eu, Gd, Dy, Ho$ und Er über $Ln_3O_4NO_3$.

4.6 Magnetische Messungen

Proben (ca. 50 mg) der Verbindungen $NdONO_3$, $SmONO_3$, $EuONO_3$ und $GdONO_3$ wurden in Gelatinekapseln gefüllt und mit einem SQUID-Magnetometer der Fa. Quantum-Design MPMS bei 100 Oe im Temperaturbereich $5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ untersucht. Zur Berechnung des paramagnetischen Anteils an der Gesamtsuszeptibilität wurden bei der Korrektur die Gelatinekapsel mit einem Wert von $-3,0 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^3/\text{g}$ und die diamagnetischen molaren Ionenssuszeptibilitäten [75] berücksichtigt. Die gemessenen Kurven bzw. Ergebnisse lassen sich gut mit den aufgeführten Beispielen in M. Lueken, Magnetochemie [75] vergleichen:

SmONO₃

Die Auftragung von $1/\chi_{\text{mol,korr}}$ gegen T (**Abbildung 4.10**) zeigt einen wurzelförmigen Funktionsverlauf. Auch die Auftragung von μ_{exp} gegen T folgt diesem Verhalten. In **Tabelle 4.6** sind berechnete und repräsentative gemessene magnetische Momente für die dreiwertigen Lanthanoide [76] aufgeführt.

Für $SmONO_3$ berechnet sich bei 300 K ein Wert von $\mu_{\text{exp}} = 1,55\ \mu_B$. Dieser Wert stimmt somit gut mit dem in **Tabelle 4.6** angegebenen Wert von $1,5\ \mu_B$ überein. Sowohl dieser berechnete Wert, als auch der Kurvenverlauf entspricht einem Sm^{3+} -Ion im kubischen Ligandenfeld: Für ein freies Sm^{3+} -Ion ist bereits μ_{exp} aufgrund energetisch eng liegender Multipletts temperaturabhängig, aber mit linearem Verhalten. Durch den Einfluss eines kubischen Ligandenfeldes ergeben sich bei $T < 200\text{ K}$ Abweichungen vom linearen Verlauf [75]. In den Oxidnitraten $LnONO_3$ sind die Lanthanoidionen von acht Sauerstoffatomen koordiniert, so dass das kubische Ligandenfeld eine ausreichende Näherung darstellt.

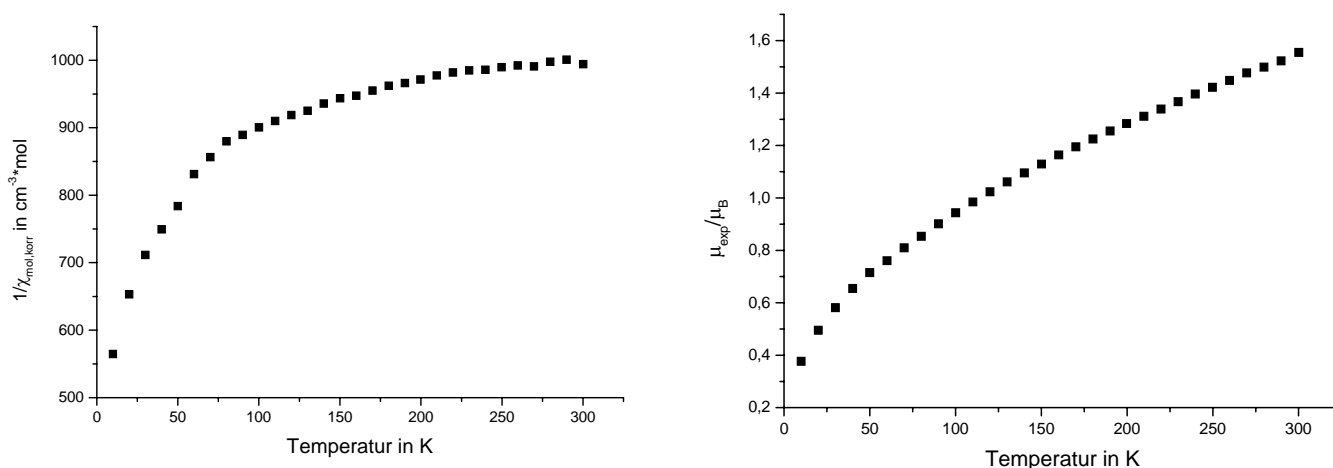


Abbildung 4.10 Auftragung von $1/\chi_{\text{mol,korr}}$ und μ_{exp} gegen T für $SmONO_3$.

Tabelle 4.6 Berechnete und gemessene magnetische Momente dreiwertiger Ionen der Lanthanoide [76]. Bei den in der Tabelle angegebenen Werten für μ_{exp} handelt es sich um repräsentative Werte aus Literaturdaten.

Ion	Konfiguration	Grundterm	μ_J / μ_B	μ_{exp} / μ_B
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² p ⁶	² F _{5/2}	2,54	2,4
Pr ³⁺	4f ² 5s ² p ⁶	³ H ₄	3,58	3,5
Nd ³⁺	4f ³ 5s ² p ⁶	⁴ I _{9/2}	3,62	3,5
Pm ³⁺	4f ⁴ 5s ² p ⁶	⁵ I ₄	2,86	-
Sm ³⁺	4f ⁵ 5s ² p ⁶	⁶ H _{5/2}	0,84	1,5
Eu ³⁺	4f ⁶ 5s ² p ⁶	⁷ F ₀	0	3,4
Gd ³⁺	4f ⁷ 5s ² p ⁶	⁸ S _{7/2}	7,94	8,0
Tb ³⁺	4f ⁸ 5s ² p ⁶	⁷ F ₆	9,72	9,5
Dy ³⁺	4f ⁹ 5s ² p ⁶	⁶ H _{15/2}	10,63	10,6
Ho ³⁺	4f ¹⁰ 5s ² p ⁶	⁵ I ₈	10,60	10,4
Er ³⁺	4f ¹¹ 5s ² p ⁶	⁴ I _{15/2}	9,59	9,5
Tm ³⁺	4f ¹² 5s ² p ⁶	³ H ₆	7,57	7,3
Yb ³⁺	4f ¹³ 5s ² p ⁶	² F _{7/2}	4,54	4,5

NdONO₃

Wegen der ungeraden 4f-Elektronenzahl verhält sich Nd³⁺ im kubischen Ligandenfeld bis zu 5 K Curie-paramagnetisch, da der Grundzustand, z.B. im Unterschied zu dem des Pr³⁺-Systems, magnetisch ist [75]. Die Auftragung von $1/\chi_{\text{mol,korr}}$ gegen T (**Abbildung 4.11**) zeigt einen nahezu linearen Verlauf und dementsprechend paramagnetisches Verhalten.

Auch für NdONO₃ ist eine typische Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes für Nd³⁺ im kubischen Ligandenfeld zu beobachten. Es ergibt sich bei 300 K für das gemessene magnetische Moment ein Wert von $\mu_{\text{exp}} = 3,52 \mu_B$, der mit dem in **Tabelle 4.6** angegebenen Wert mit $3,5 \mu_B$ gut übereinstimmt.

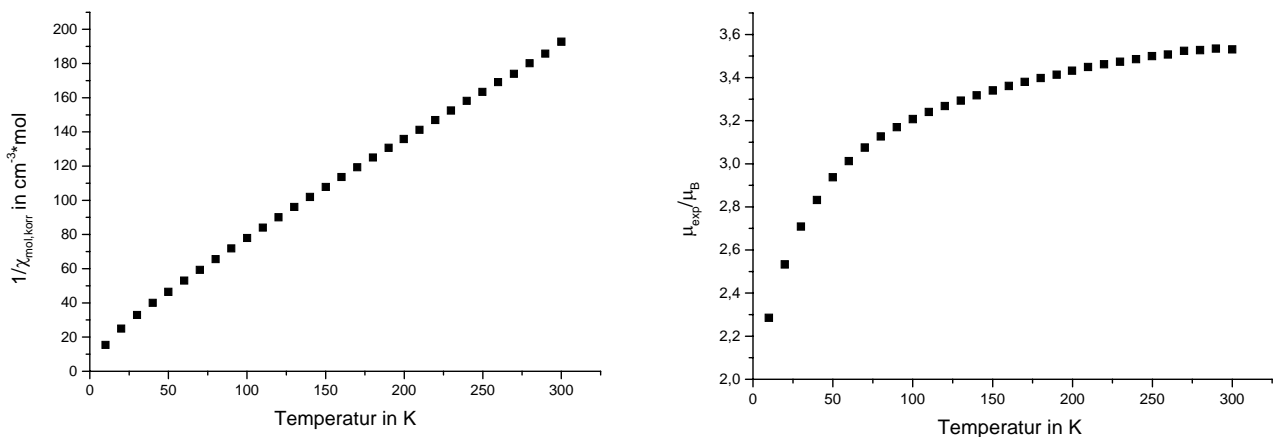


Abbildung 4.11 Auftragung von $1/\chi_{mol,korr}$ und μ_{exp} gegen T für $NdONO_3$.

EuONO₃

Im Temperaturbereich zwischen 5 und 300 K wird das magnetische Verhalten für freie Eu^{3+} -Ionen durch einen TUP-Beitrag geprägt. Das Ligandenfeld führt nur zu einer kleinen Änderung im TUP-Beitrag [75]. Für $EuONO_3$ ergibt sich ein magnetisches Moment von $\mu_{exp} = 3,43 \mu_B$. Aus der Auftragung von $\chi_{mol,korr} \cdot T$ gegen T (**Abbildung 4.12**) und dem positiven Vorzeichen von $\chi_{mol,korr}$ kann auf einen temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil geschlossen werden. Dieser Anteil kann über die Steigung der Ausgleichsgeraden der Auftragung $\chi_{mol,korr} \cdot T$ gegen T ermittelt werden, es ergibt sich ein Wert von $5,94 \cdot 10^{-3} cm^3/mol$.

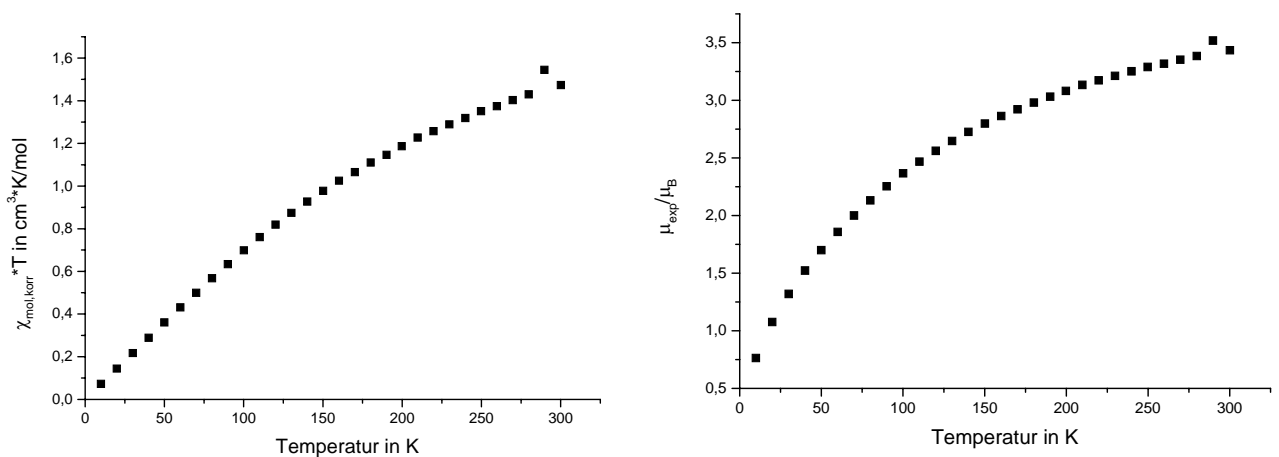


Abbildung 4.12 Auftragung von $\chi_{mol,korr} \cdot T$ und μ_{exp} gegen T für $EuONO_3$. Die Steigung der Geraden in der Auftragung $\chi_{mol,korr} \cdot T$ repräsentiert den temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil.

GdONO₃

Die Auftragung von $1/\chi_{mol,korr}$ gegen T (**Abbildung 4.13**) zeigt einen linearen Verlauf und dementsprechend paramagnetisches Verhalten nach dem Curie-Weiss-Gesetz. Das gemessene magnetische Moment beträgt bei 300 K $\mu_{exp} = 7,78 \mu_B$. Damit liegt der Wert geringfügig unter dem für Gd^{3+} berechneten magnetischen Moment mit $7,94 \mu_B$ und auch unter dem repräsentativen gemessenen Wert von $8,0 \mu_B$.

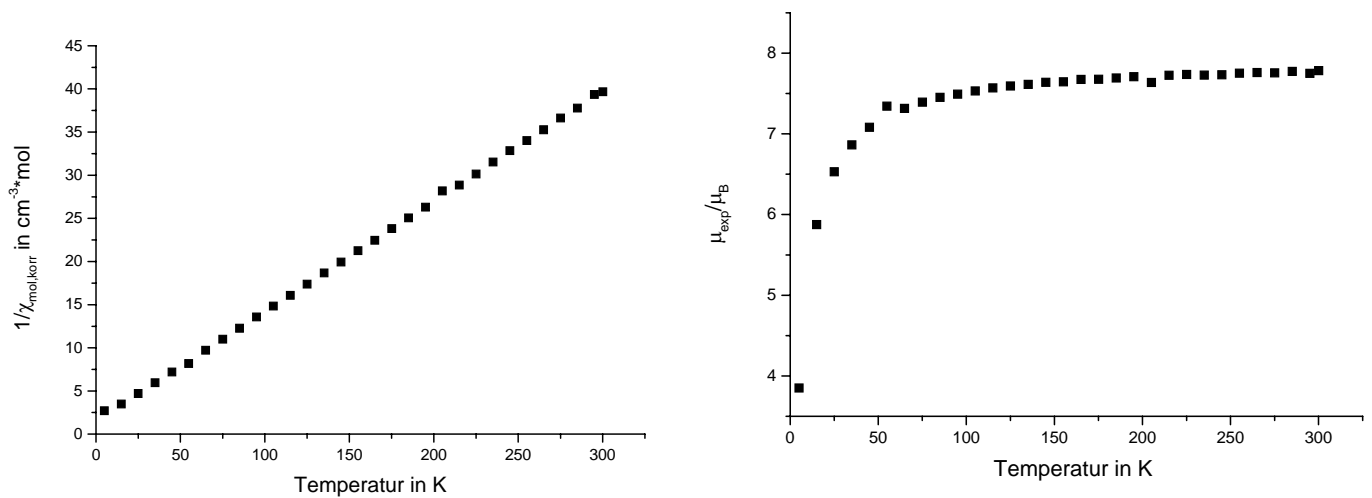


Abbildung 4.13 Auftragung von $1/\chi_{mol,korr}$ und μ_{exp} gegen T für $GdONO_3$.

Die Kurvenverläufe der Auftragungen von $1/\chi_{mol,korr}$ und μ_{exp} gegen T der Verbindungen $NdONO_3$, $SmONO_3$, $EuONO_3$ und $GdONO_3$ entsprechen weitgehend den Erwartungen für dreiwertige Lanthanoidionen in einem kubischen Ligandenfeld. Die bei 300 K gemessenen magnetischen Momente betragen für $NdONO_3$ $3,52 \mu_B$, für $SmONO_3$ $1,55 \mu_B$, für $EuONO_3$ $3,43 \mu_B$ und für $GdONO_3$ $7,78 \mu_B$. Es treten somit keine ungewöhnlichen Valenzzustände auf; auch können keine Kopplungseffekte beobachtet werden.

5 Synthese und Untersuchung der Lanthanoidbleioxidnitrate $LnPbO_2NO_3$ mit $Ln = La, Pr, Nd$ und Sm

5.1 Einleitung

Vor einiger Zeit wurde über neue Oxidnitrate mit der Zusammensetzung $BiMO_2NO_3$ mit $M = Pb, Ca, Sr$ und Ba berichtet [8]. Die Strukturen dieser Verbindungen sind eng verwandt mit einer Reihe von Oxidhalogeniden, die ursprünglich von L. G. Sillén untersucht wurden [59, 60]. In den Kristallstrukturen dieser Verbindungen befinden sich Metalloxidschichten die durch Halogenidschichten getrennt sind. Sillén führte die Bezeichnung X_n ($n = 1, 2$) gemäß der Anzahl an Halogenidschichten, die von den Metalloxidschichten getrennt sind, ein. Ein typischer Vertreter für den X_1 -Typ ist die Verbindung $BiPbO_2I$ [77], für den X_2 -Typ $BiOI$ [78].

In **Abbildung 5.1** ist die Trennung der Metalloxidschichten durch eine bzw. zwei Halogenidschichten zu erkennen.

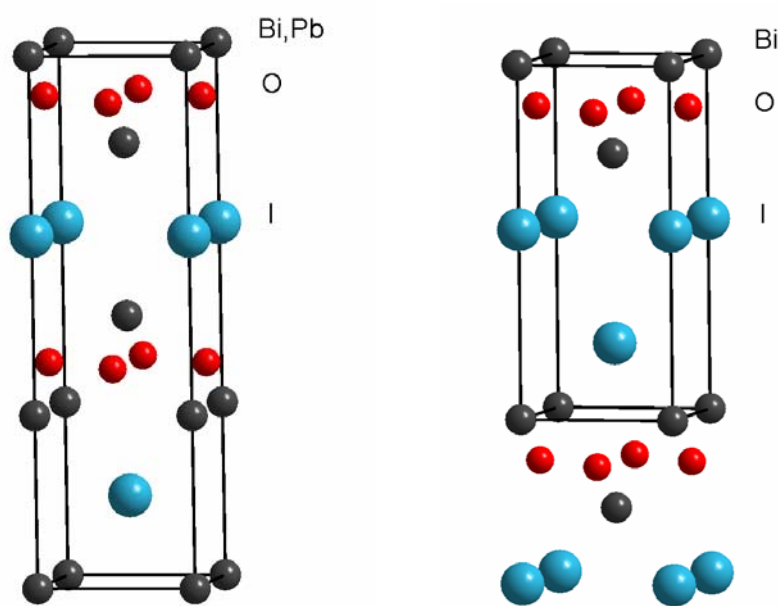


Abbildung 5.1 Elementarzellen von $BiPbO_2I$ (links) und $BiOI$ (rechts).

Bekannt sind auch Kristallstrukturen, in denen sowohl einfache als auch doppelte Halogenidschichten auftreten. Als Beispiele sind die Verbindungen $Bi_3SrO_4Br_3$ (X_1X_2 -Typ) und $Bi_2SrO_3Br_2$ ($X_1X_1X_2$ -Typ) zu nennen [79].

Der Sauerstoff in den Metalloxidschichten ist durch Fluor ersetzbar, und es werden sowohl der X_1 -Typ in $APbF_2X$ ($A = Li, Na, K; X = Cl, Br, I$) [80] als auch der X_2 -Typ in $PbFX$ ($X = Cl, I$) [81] verwirklicht.

Die zum X_1 -Typ gehörenden Bismuthalogenide $BiMO_2X$ ($X = Cl, Br, I$) kristallisieren je nach Größe der Halogenidionen und der M^{2+} -Kationen in unterschiedlichen Kristallsystemen. Der tetragonale Strukturtyp, in dem sich beide Kationen statistisch in den Metalloxidschichten anordnen, wird zum Beispiel von $BiPbO_2I$ [77] und $BiCaO_2I$ [82] gebildet. Bei den Bismutoxidchloriden $BiMO_2Cl$ ordnen die Kationen aufgrund unterschiedlicher Ionengrößen aus. Mit kleinen Kationen, wie z.B. Ca^{2+} [83] wird eine monokline, mit größeren Kationen, wie z. B. Sr^{2+} [82, 83] oder Ba^{2+} [82, 84] eine orthorhombische Überstruktur gebildet.

Synthetischer Perit ($BiPbOCl$) kristallisiert tetragonal, das natürlich vorkommende Mineral in einer orthorhombischen Variante. Arbeiten von Charkin et al. [82] beschäftigen sich ausführlich mit den Kriterien und Einflüssen, die für das Auftreten der unterschiedlichen Kristallsysteme verantwortlich sind.

Für die Oxidnitate kann, aufgrund der engen Verwandtschaft zu den Oxidhalogeniden, die von Sillén getroffene Einteilung übernommen werden. Das Halogenidion wird hier durch eine Nitratgruppe ersetzt. Wichtige Vertreter für den X_1 -Typ sind die Verbindungen $BiMO_2NO_3$ mit $M = Pb, Ca, Sr$ oder Ba [85, 86, 8] und $LnBi_2O_4NO_3$ mit $Ln = Y, Sm-Dy, Er, Yb$ [9], für den X_2 -Typ $YONO_3$ [6] und $LnONO_3$ mit $Ln = La$ [7], Pr, Nd oder $Sm-Yb$ [87] (siehe **Kapitel 4, Abbildung 4.1**). Als Beispiele für den X_1 -Typ sind in **Abbildung 5.2** die Verbindungen $BiPbO_2NO_3$ (links) und $BiSrO_2NO_3$ (Mitte) gezeigt, in deren tetragonalen bzw. orthorhombischen Strukturen sich alternierend Schichten aus Nitratgruppen und $[BiMO_2]^+$ -Schichten entlang $[001]$ stapeln. In $LnBi_2O_4NO_3$ mit $Ln = Y, Sm-Dy, Er, Yb$ (**Abbildung 5.2** rechts) liegt ebenfalls eine Schichtstruktur aus $(LnBi_2O_4)^+$ - und $(NO_3)^-$ Schichten vor, die sich strukturell von $MBiO_2NO_3$ durch den Aufbau der Metalloxidschichten unterscheidet.

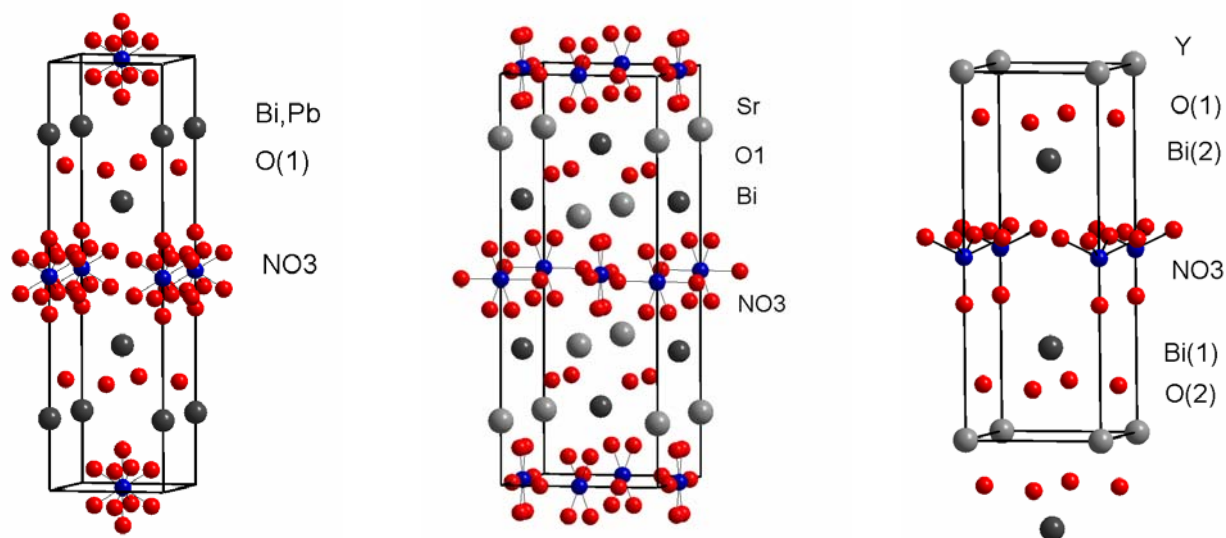


Abbildung 5.2 Typische Vertreter des X_1 -Typs bei den Oxidnitraten: $BiPbO_2NO_3$ (links), $BiSrO_2NO_3$ (Mitte) und $LnBi_2O_4NO_3$ (rechts).

$BiMO_2NO_3$ kristallisiert für $M = Pb$ oder Ca , wie auch die entsprechenden Oxidiodide in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$. Als Gründe für die statistische Verteilung der Kationen werden in $BiCaO_2NO_3$ die ähnlichen Ionenradien von Ca^{2+} und Bi^{3+} und in $BiPbO_2NO_3$ die gleiche Elektronenkonfiguration ($6s^2$) von Bi^{3+} und Pb^{2+} angeführt [8].

In der Struktur von $BiMO_2NO_3$ mit $M = Sr$ und Ba ordnen die Kationen aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien für Bi^{3+} und M^{2+} . Die Verbindungen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ (**Abbildung 5.2** Mitte). Aufgrund der Kompatibilität der verschiedenen M^{2+} -Kationen in $BiMO_2NO_3$ [23, 24] und ihres schichtartigen Aufbaus stellen diese Verbindungen interessante Precursorbestandteile [2, 3] für die Bildung von Bismutcupraten $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+z}$ ($n = 2$ oder 3), die als Hochtemperatursupraleiter Anwendung finden, dar (siehe **Kapitel 2.1**). Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun versucht, neue Oxidnitrate mit anderen Kationen darzustellen, die eventuell ebenfalls als Precursormaterialien dienen könnten. Dabei stellte sich heraus, dass die Kombinationsmöglichkeiten von Kationen eingeschränkter waren als zunächst angenommen. Gemischte Oxidnitrate mit schichtartigem Aufbau bilden sich bevorzugt bei Anwesenheit eines Elementes mit s^2 -Konfiguration, wie zum Beispiel Bi^{3+} oder Pb^{2+} . Ein weiteres einschränkendes Kriterium stellen möglicherweise die, auch zur Größe der Nitratgruppe, kompatiblen Ionenradien der Metalle dar. Es konnten jedoch eine Reihe von

Lanthanoidbleioxidnitraten $LnPbO_2NO_3$ mit $Ln = La, Pr, Nd$ oder Sm synthetisiert werden. Diese Verbindungen wurden röntgenographisch untersucht und ihre Zersetzungstemperaturen wurden mit Hilfe von DTA/TG-Messungen bestimmt. Das magnetische Verhalten von $NdPbO_2NO_3$ und die mögliche Verwendung von $LaPbO_2NO_3$ als Precursormaterial für oxidische Materialien und als NO_x -Speicher wurden untersucht.

5.2 Synthese

Ein Gemenge aus den jeweiligen wasserhaltigen Lanthanoidnitraten bzw. -oxiden und $Pb(NO_3)_2$ wurde gemäß der Zusammensetzung $LnPbO_2NO_3$ eingewogen, in einer Achatschale verrieben und anschließend an Luft in einem Simon-Müller-Ofen für ein bis drei Stunden zwischen 350 °C und 460 °C erhitzt. Nach diesem ersten Schritt zeigten die Röntgendiffraktogramme der Proben bereits $LnPbO_2NO_3$, aber auch noch nicht umgesetzte Nitrate und Lanthanoidoxidnitratre mit der Zusammensetzung $LnONO_3$ [87]. Um die Kristallinität zu verbessern, eine vollständige Umsetzung zu erreichen und die Bildung von Oxiden zu vermeiden wurden die erhaltenen Pulver in eine Kieselglasampulle gefüllt, unter Vakuum abgeschmolzen und zwischen 380 °C und 530 °C für 20 h bis 70 h in einer, durch Zersetzung der Nitrate gebildeten NO_x -Atmosphäre, geheizt. Die genauen Synthesebedingungen können **Tabelle 5.1** entnommen werden. $LaPbO_2NO_3$ und $NdPbO_2NO_3$ lagen röntgenographisch rein als hellgelbe bzw. hellgrüne, kristalline Pulver vor. $LaPbO_2NO_3$ bildete sich bereits einphasig nach dem ersten Syntheseschritt an Luft und die Reaktion in der Kieselglasampulle diente nur zur Verbesserung der Kristallinität. Für die Lanthanoidbleioxidnitratre mit Pr, Nd und Sm war dieser zweite Schritt jedoch nötig, um die Verbindungen unter einer NO_x -Atmosphäre zu stabilisieren. Die Pulverproben von $PrPbO_2NO_3$ (hellblau) und $SmPbO_2NO_3$ (hellgelb) enthielten noch bleihaltige Verbindungen (**Tabelle 5.1**) als Verunreinigungen. Das Röntgendiffraktogramm von $SmPbO_2NO_3$ zeigte zahlreiche Nebenphasen und noch zusätzliche Reflexe einer unbekanntem Verbindung. Um den Anteil von $SmPbO_2NO_3$ im Gemisch auf ungefähr 50 % zu erhöhen, wurde eine zweite Reaktion in einer Kieselglasampulle (**Tabelle 5.1**) durchgeführt. Diese Problematik lieferte schon hier einen Hinweis auf die zunehmende Instabilität der Lanthanoidbleioxidnitratre mit abnehmendem Ionenradius der Lanthanoide. Für $Ln = Eu-Lu$ konnten trotz zahlreicher Syntheseversuche bei unterschiedlichen Temperaturen keine Lanthanoidbleioxidnitratre erhalten werden. Bei den Produkten, die mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie identifiziert

wurden, handelte es sich um die Lanthanoidoxidnitate $LnONO_3$ [87], Bleioxidnitate bzw. bei höheren Temperaturen um die jeweiligen binären oder ternären Oxide.

Tabelle 5.1 Ausgangsverbindungen und Synthesebedingungen für $LnPbO_2NO_3$.

Ausgangs- verbindungen	Synthesebedingungen		Produkte
	1) an Luft	2) in Kieselglasampullen	
$La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O,$ $Pb(NO_3)_2$	460 °C, 2 h	530 °C, 20 h	$LaPbO_2NO_3$
$Pr_6O_{11},$ $Pb(NO_3)_2$	350 °C, 2 ½ h	400 °C, 24 h	$PrPbO_2NO_3,$ $Pb_{3,2}O_{2,2}(NO_3)_2$ [88]
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O,$ $Pb(NO_3)_2$	460 °C, ½ h	380 °C, 70 h	$NdPbO_2NO_3$
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O,$ $Pb(NO_3)_2$	450 °C, 1 h	420 °C, 20 h 430 °C, 20 h	$SmPbO_2NO_3,$ $Pb(NO_3)_2, Pb_4(NO_3)_2O_3,$ $Pb_6O_5(NO_3)_2, PbO$

5.3 Röntgenographische Untersuchungen

Von allen Proben wurden Pulver-Röntgendiffraktogramme (Winkelbereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ bzw. für $NdPbO_2NO_3$ von $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, Aufnahmezeit 12 h, STOE Stadi-P, Ge-Monochromator, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) aufgenommen. Eine Strukturverfeinerung mit dem Programm Fullprof [54] wurde für $LnPbO_2NO_3$ mit $Ln = La, Pr, Nd$ durchgeführt. Als Startwerte wurden die Lagen von $BiPbO_2NO_3$ [8] verwendet. $SmPbO_2NO_3$ wurde aufgrund vorhandener Fremdphasen nur isotyp zu $LaPbO_2NO_3$ mit den Gitterkonstanten $a = 4,006(1) \text{ \AA}$ und $c = 14,721(9) \text{ \AA}$ indiziert. **Abbildung 5.3**, **Abbildung 5.4** und **Abbildung 5.5** zeigen den Vergleich der gemessenen und berechneten Diffraktogramme von $LaPbO_2NO_3$, $PrPbO_2NO_3$ und $NdPbO_2NO_3$ sowie die Lagen der Bragg-Reflexe und die Differenzkurven. Kristallographische und röntgenographische Daten von $LaPbO_2NO_3$ sind in **Tabelle 5.2**, von $PrPbO_2NO_3$ und $NdPbO_2NO_3$ in **Tabelle 5.3** aufgeführt. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter sind in **Tabelle 5.4** bzw. **Tabelle 5.5** und ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände und Bindungswinkel in **Tabelle 5.6** bzw. **Tabelle 5.7** angegeben.

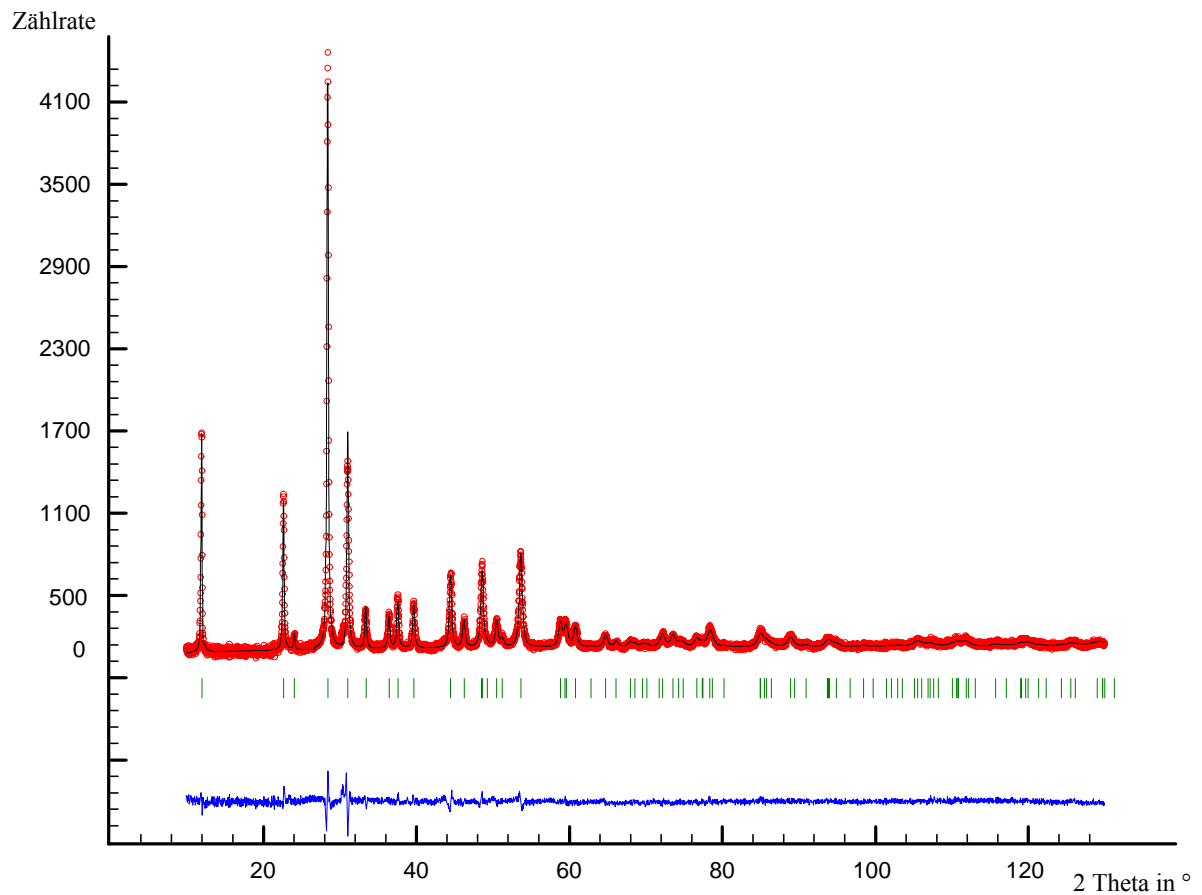


Abbildung 5.3 Gemessenes (o) und berechnetes (-) Pulverdiffraktogramm von $LaPbO_2NO_3$ mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Reflexlagen von $LaPbO_2NO_3$ wieder.

Tabelle 5.2 Kristallographische und röntgenographische Daten von $LaPbO_2NO_3$.

Summenformel, Z	$LaPbO_2NO_3, 2$
Molmasse	440,105 g/mol
Temperatur	298 K
Diffraktometer	Stoe Stadi-P
Wellenlänge	1,540598 Å (Cu- $K_{\alpha 1}$)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Gitterkonstanten	$a = b = 4,0701(2)$ Å $c = 14,7806(9)$ Å
Zellvolumen	$244,85(2)$ Å ³
Winkelbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	88
Zahl der verfeinerten Parameter	26
R_{Bragg}	6,14 %
R_{wp}	8,57 %
R_p	6,56 %

Tabelle 5.4 Atomlagen und isotrope Auslenkungsfaktoren (in \AA^2) für $LaPbO_2NO_3$.

Atom	Lage	x	y	z	Besetzung	U_{iso}
Pb	4e	0	0	0,16808(7)	0,5	0,0123(6)
La	4e	0	0	0,16808(7)	0,5	0,0123(6)
O(1)	4d	1/2	0	1/4	1	0,051(5)
N	2b	1/2	1/2	0	1	0,03(1)
O(2)	4e	1/2	1/2	0,089(2)	0,5	0,08(1)
O(3)	16n	0,250(6)	1/2	0,042(2)	0,125	0,08(1)

Tabelle 5.6 Ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände (in \AA) und Bindungswinkel (in $^\circ$) in $LaPbO_2NO_3$ und $BiPbO_2NO_3$ [8].

$MPbO_2NO_3$	$LaPbO_2NO_3$	$BiPbO_2NO_3$ [8]
$M-O(1)$	2,3680(6)	2,329(1)
$M-N$	3,8019(8)	3,753(1)
$Pb-O(1)$	2,3680(6)	2,329(1)
$Pb-N$	3,8019(8)	3,753(1)
$N-O(2)$	1,32(3)	1,44(3)
$N-O(3)$	1,20(2)	1,25(2)
$O(2)-N-O(3)$	121,4(1)	124(1)
$O(3)-N-(O3)$	117,2(2)	118,2(7)

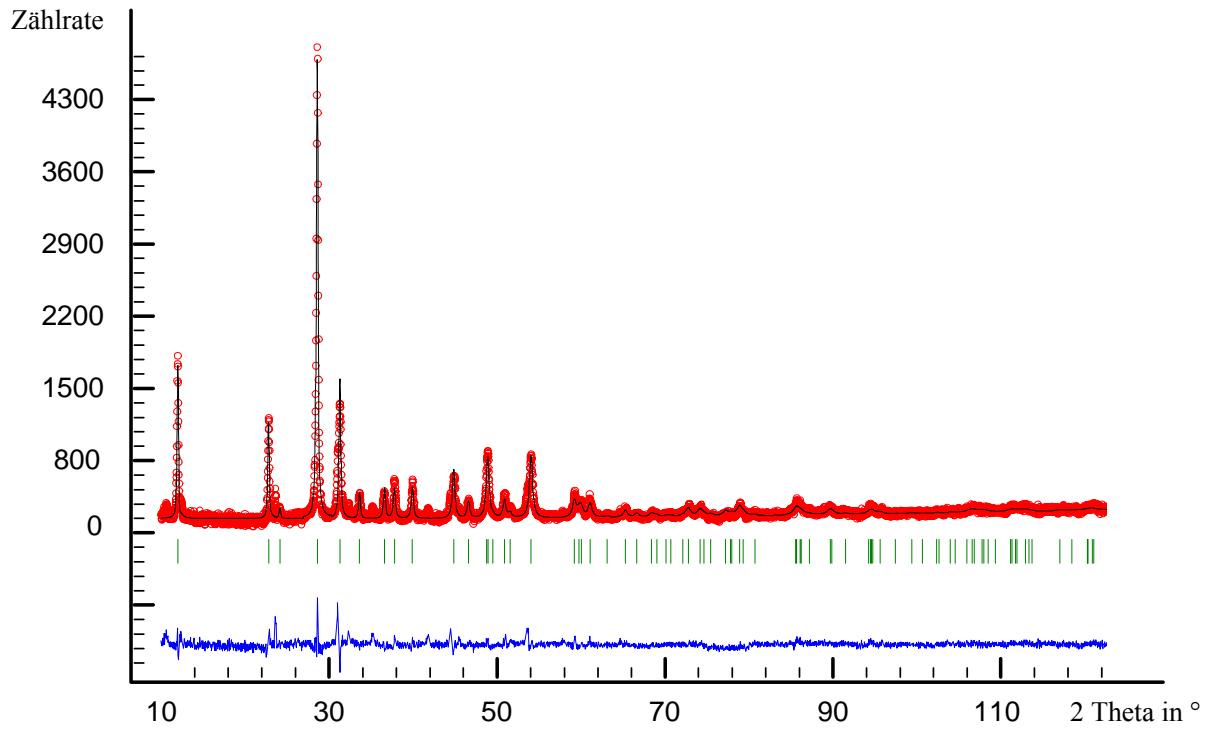


Abbildung 5.4 Gemessenes (o) und berechnetes (-) Pulverdiffraktogramm von $PrPbO_2NO_3$ mit Reflexlagen und Differenzkurve nach der Rietveld-Verfeinerung.

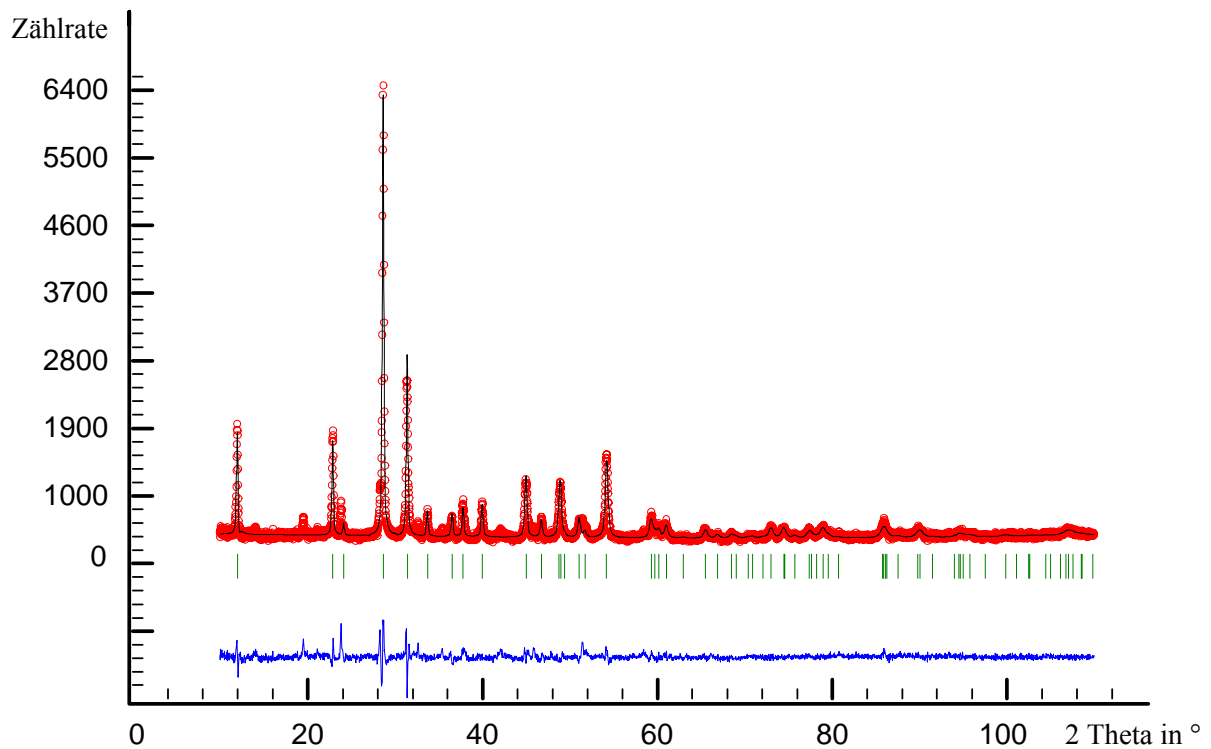


Abbildung 5.5 Gemessenes (o) und berechnetes (-) Pulverdiffraktogramm von $NdPbO_2NO_3$ mit Reflexlagen und Differenzkurve nach der Rietveld-Verfeinerung.

Tabelle 5.3 Kristallographische und röntgenographische Daten von $\text{PrPbO}_2\text{NO}_3$ und $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$ aus den Pulvermessungen.

Summenformel, Z	$\text{PrPbO}_2\text{NO}_3, 2$	$\text{NdPbO}_2\text{NO}_3, 2$
Molmasse	441,315 g/mol	445,44 g/mol
Temperatur	298 K	298 K
Diffraktometer	Stoe Stadi-P	Stoe Stadi-P
Wellenlänge	1,540598 Å (Cu- $K_{\alpha 1}$)	1,540598 Å (Cu- $K_{\alpha 1}$)
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Gitterkonstanten	$a = b = 4,0398(3)$ Å $c = 14,720(1)$ Å	$a = b = 4,0274(2)$ Å $c = 14,746(1)$ Å
Zellvolumen	$240,24(4)$ Å ³	$239,18(3)$ Å ³
Winkelbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$	$10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	84	66
Zahl der verfeinerten Parameter	25	24
R_{Bragg}	12,2 %	9,63 %
R_{wp}	8,67 %	6,63 %
R_{p}	6,17 %	4,80 %

5 Synthese und Untersuchung der Lanthanoidbleioxidnitate $Ln\text{PbO}_2\text{NO}_3$ ($Ln = \text{La, Pr, Nd}$ und Sm)

Tabelle 5.5 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (in \AA^2) für $\text{PrPbO}_2\text{NO}_3$ und $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$.

Atom	Lage	x	y	z	Besetzung	U_{iso}
Pb	4e	0	0	0,1675(1)	0,5	0,015(1)
Pr	4e	0	0	0,1675(1)	0,5	0,015(1)
O(1)	4d	1/2	0	1/4	1	0,030(7)
N	2b	1/2	1/2	0	1	0,00(1)
O(2)	4e	1/2	1/2	0,055(3)	0,5	0,01(1)
O(3)	16n	0,227(5)	1/2	0,041(2)	0,125	0,01(1)

Atom	Lage	x	y	z	Besetzung	U_{iso}
Pb	4e	0	0	0,1667(1)	0,5	0,016(1)
Nd	4e	0	0	0,1667(1)	0,5	0,016(1)
O(1)	4d	1/2	0	1/4	1	0,070(9)
N	2b	1/2	1/2	0	1	0,047(9)
O(2)	4e	1/2	1/2	0,061(3)	0,5	0,00(1)
O(3)	16n	0,266(5)	1/2	0,056(2)	0,125	0,00(1)

Tabelle 5.7 Ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) in $\text{PrPbO}_2\text{NO}_3$ und $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$.

$M\text{PbO}_2\text{NO}_3$	$\text{PrPbO}_2\text{NO}_3$	$\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$
$M\text{-O}(1)$	2,3562(9)	2,359(1)
$M\text{-N}$	3,774(1)	3,762(1)
$\text{Pb-O}(1)$	2,3562(9)	2,359(1)
Pb-N	3,774(1)	3,762(1)
$\text{N-O}(2)$	0,85(4)	0,91(5)
$\text{N-O}(3)$	1,25(1)	1,25(2)
$\text{O}(2)\text{-N-O}(3)$	117,55(1)	131,13(1)
$\text{O}(3)\text{-N-O}(3)$	124,91(1)	97,73(1)

5.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Verbindungen $LnPbO_2NO_3$ mit $Ln = La, Pr, Nd$ oder Sm kristallisieren isotyp zu $BiMO_2NO_3$ mit $M = Pb$ oder Ca [8] in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$. Die Kationen bilden zusammen mit den Oxidionen $[LnPbO_2]^+$ -Schichten, die sich alternierend mit einfachen Schichten aus Nitrationen entlang der $[001]$ -Richtung stapeln (X_1 -Typ). In den Metalloxidschichten besetzen die Oxidionen die Tetraederlücken zwischen den Metallionen, die sich statistisch auf die Lage $4e$ ($0, 0, z$) verteilen. **Abbildung 5.6** zeigt die Elementarzelle von $LnPbO_2NO_3$ mit $Ln = La, Pr, Nd$ oder Sm , gezeichnet anhand der Strukturdaten von $LaPbO_2NO_3$.

Ungewöhnlich ist, dass die Kationen in der Struktur von $LaPbO_2NO_3$ nicht ordnen, obwohl sich die Ionenradien [74] von Pb^{2+} (129 pm) und La^{3+} (116 pm) stark unterscheiden. Auch für die Verbindungen mit den noch kleineren Lanthanoidionen Praseodym (Pr^{3+} : 112,6 pm), Neodym (Nd^{3+} : 110,9 pm) und Samarium (Sm^{3+} : 107,9 pm) findet keine Ordnung statt. Bei $BiSrO_2NO_3$ und $BiBaO_2NO_3$ [8] führt dieser Unterschied in den Ionenradien (Bi^{3+} : 117 pm, Sr^{2+} : 126 pm und Ba^{2+} : 142 pm) zu einer orthorhombischen Überstruktur. Bei den Lanthanoidbleioxidnitraten scheint kein Ausweichen in ein orthorhombisches Kristallsystem möglich zu sein. Dies zeigt sich auch darin, dass die Synthese der tetragonalen Lanthanoidbleioxidnitate von Lanthan zu Samarium immer schwieriger wird und die Stabilität der Verbindungen abnimmt (siehe thermoanalytische Untersuchungen). Auch konnten mit den noch kleineren Lanthanoiden Europium bis Lutetium keine Lanthanoidbleioxidnitate dargestellt werden. Vergleicht man die Verbindungen $LaPbO_2NO_3$ (tetragonal) mit $BiSrO_2NO_3$ (orthorhombisch), so sind zwar die Ionenradien von La^{3+} mit 116 pm und Bi^{3+} mit 117 pm sowie die Ionenradien von Pb^{2+} mit 129 pm und Sr^{2+} mit 126 pm vergleichbar, jedoch liegt im Fall von $BiSrO_2NO_3$ bei dem kleineren Ion (Bi^{3+}) eine s^2 -Konfiguration vor, während in $LaPbO_2NO_3$ das größere Ion (Pb^{2+}) diese Konfiguration aufweist. Durch die Anwesenheit dieses freien Elektronenpaares kann das kleinere Bi^{3+} -Ion auch in der geordneten orthorhombischen Struktur mit den Oxidionen in Wechselwirkung treten. Bei $LaPbO_2NO_3$, mit dem relativ kleinen La^{3+} -Ion, wird dies durch die statistische Verteilung der Ionen ausgeglichen.

Für die Fehlordnung der Nitratgruppen werden vier verschiedene, sich überlagernde Orientierungen ermittelt (**Abbildung 5.6**). Aufgrund der relativ hohen isotropen Auslenkungsparameter kann dieses Fehlordnungsmodell als nicht völlig zuverlässig betrachtet werden. Versuche die Lagen weiter aufzuspalten oder die isotropen Auslenkungsparameter

für O(2) und O(3) getrennt zu verfeinern führten zu keinen stabilen Verfeinerungen. Diese Probleme wurden bereits bei der Rietveld-Verfeinerung von $BiMO_2NO_3$ mit $M = Ca$ oder Pb beobachtet. Auch konnten bei einer sorgfältigen Analyse der Diffraktogramme keine zusätzlichen Überstrukturreflexe gefunden werden, die bei einer Ordnung der Nitratgruppen auftreten sollten (**siehe Kapitel 4.4**). Im Unterschied zu den Lanthanoidoxidnitraten wie z.B. $HoONO_3$, bei denen sich die Sauerstoffatome der Nitratgruppen bei gleicher Orientierung zu nahe kommen (1,67(1) Å), beträgt der Abstand der Sauerstoffatome benachbarter Nitratgruppen mit gleicher Orientierung in $LaPbO_2NO_3$ 2,00(1) Å. Eine Ordnung der Nitratgruppen aus strukturellen Gründen ist somit nicht zwingend.

Die N-O-Abstände der Nitratgruppe in $LaPbO_2NO_3$ mit 1,32(3) Å und 1,20(2) Å sind etwas kleiner als in $BiPbO_2NO_3$ mit 1,44(3) Å und 1,25(2) Å, die M -N-Abstände hingegen um ca. 0,05 Å größer. Dieser Effekt könnte ebenfalls, da annähernd gleiche Ionenradien vorliegen, auf das freie Elektronenpaar von Bi^{3+} zurückzuführen sein.

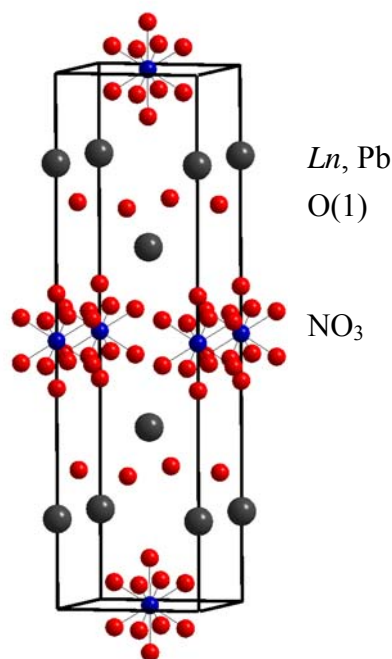


Abbildung 5.6 Elementarzelle von $LnPbO_2NO_3$ mit $Ln = La, Pr, Nd$ und Sm . Die Nitrationen sind als Superposition ihrer vier möglichen Orientierungen gezeichnet.

5.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens wurden die Lanthanoidbleioxidnitate (ca. 50 mg) in einer DTA/TG-Apparatur (Netzsch Simultananalysegerät STA 429) in einem Korundtiegel an Luft mit einer Aufheizrate von 5 K/min für $LaPbO_2NO_3$ und $PrPbO_2NO_3$ und einer Aufheizrate von 2 K/min für $NdPbO_2NO_3$ und $SmPbO_2NO_3$ erhitzt. **Abbildung 5.7** zeigt die DTA/TG-Diagramme der vier Verbindungen.

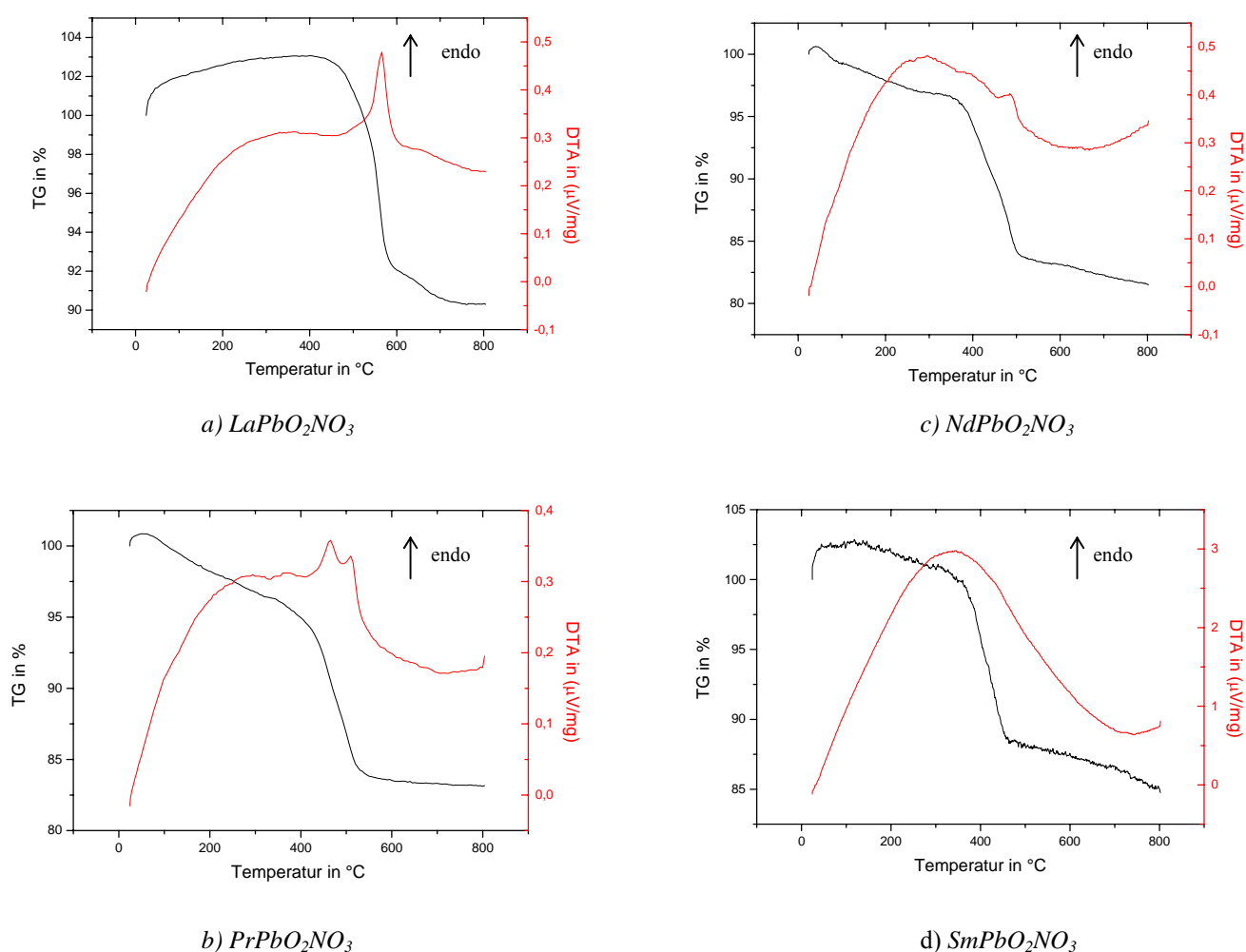


Abbildung 5.7 DTA/TG-Diagramme von $LaPbO_2NO_3$ (a), $PrPbO_2NO_3$ (b), $NdPbO_2NO_3$ (c) und $SmPbO_2NO_3$ (d). Die Aufheizkurven der TG sind schwarz und die Aufheizkurven der DTA rot gezeichnet.

Die endotherme Zersetzung von $LaPbO_2NO_3$ (**Abbildung 5.7 a**) beginnt bei 500 °C (onset-Punkt), und es bildet sich mit einem Massenverlust von ca. 10 % das ternäre Oxid $LaPb_2O_{6-x}$ sowie geringe Mengen an La_2O_3 . $LaPb_2O_{6-x}$ wurde nach der Rietveld-Methode in einer Fluorit-Defektstruktur mit $a = 5,5141(5)$ Å verfeinert (siehe **Kapitel 6**). Die isotropen Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome sind in $LaPb_2O_{6-x}$ außergewöhnlich hoch und die Verbindung wird mit einer Zusammensetzung von $La_{0,43}Pb_{0,57}O_{1,55}$ [89] als „Anti-Glas“-Phase beschrieben. In der DTA-Kurve von $PrPbO_2NO_3$ (b) treten zwei endotherme Effekte auf, wobei der erste vermutlich auf die Zersetzung von $Pb_{3,2}O_{2,2}(NO_3)_2$ [88] zurückzuführen ist. Die Zersetzungstemperaturen von $LnPbO_2NO_3$ nehmen von Lanthan über Praseodym und Neodym zu Samarium hin ab. $PrPbO_2NO_3$ und $NdPbO_2NO_3$ zersetzen sich schon ab ca. 400 °C, $SmPbO_2NO_3$ ab ca. 380 °C. Genauere Werte lassen sich aufgrund anteiliger Nebenphasen bei $LnPbO_2NO_3$ mit $Ln = Pr$ und Sm nicht bestimmen. Der Trend zu niedrigeren Zersetzungstemperaturen ist jedoch deutlich zu erkennen, zeigt die abnehmende Stabilität der Lanthanoidbleioxidnitratre und liefert somit eine mögliche Erklärung für die fehlgeschlagenen Syntheseversuche für $LnPbO_2NO_3$ mit $Ln = Eu-Lu$.

5.6 Magnetische Messungen

Proben (ca. 50 mg) von $PrPbO_2NO_3$ und $NdPbO_2NO_3$ wurden in Gelatine kapseln gefüllt und mit einem SQUID-Magnetometer der Fa. Quantum-Design MPMS bei 100 Oe im Temperaturbereich $5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ untersucht. Zur Berechnung des paramagnetischen Anteils an der Gesamtsuszeptibilität wurden bei der Korrektur die Gelatine kapsel mit einem Wert von $-3,0 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^3/\text{g}$ und die diamagnetischen molaren Ionenssuszeptibilitäten [75] berücksichtigt. $SmPbO_2NO_3$ wurde aufgrund der zahlreichen Nebenphasen nicht vermessen.

Die Kurvenverläufe der Auftragungen von $1/\chi_{\text{mol,korr}}$ und μ_{exp} gegen T für $PrPbO_2NO_3$ (**Abbildung 5.8**) sowie für $NdPbO_2NO_3$ (**Abbildung 5.9**) entsprechen weitgehend den in der Literatur berichteten Kurven für ein dreiwertiges Praseodym- bzw. Neodymkation in einem kubischen Ligandenfeld [75]. Jedoch wird für z.B. $Cs_2NaPrCl_6$ [75, 90] bei tiefen Temperaturen (unter 100 K) ein weitgehend temperaturunabhängiger Paramagnetismus beobachtet, da der Grundzustand unmagnetisch ist. Dies kann mit der Messung an $PrPbO_2NO_3$ nicht bestätigt werden. Der weitere Kurvenverlauf für $1/\chi_{\text{mol,korr}}$ gegen T und auch μ_{exp} gegen T entsprechen dann den in [75] gezeigten Kurvenverläufen.

5 Synthese und Untersuchung der Lanthanoidbleioxidnitate $LnPbO_2NO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$ und Sm)

Im Allgemeinen zeigen Systeme mit Nd^{3+} -Ionen, im Unterschied zu Praseodymverbindungen, wegen der ungeraden 4f-Elektronenzahl bzw. einem magnetischen Grundterm bis zur tiefsten Temperatur einen Curie-Paramagnetismus, wie auch bei der Messung von $NdPbO_2NO_3$ bestätigt werden konnte. Für beide Verbindungen können keine ungewöhnlichen Kopplungseffekte beobachtet werden. Die bei 300 K gemessenen magnetischen Momente betragen für $PrPbO_2NO_3$ $3,69 \mu_B$ und für $NdPbO_2NO_3$ $3,83 \mu_B$ und stimmen somit gut mit den theoretisch berechneten Werten von $3,58 \mu_B$ und $3,62 \mu_B$ überein.

$PrPbO_2NO_3$

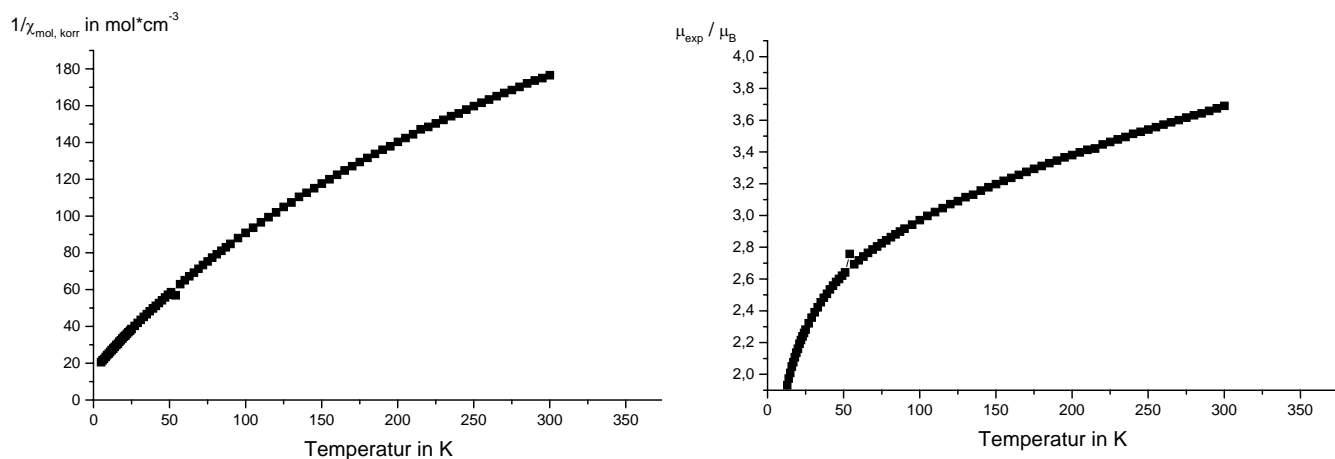


Abbildung 5.8 Auftragung von $1/\chi_{mol,korr}$ und μ_{exp} gegen T für $PrPbO_2NO_3$.

$NdPbO_2NO_3$

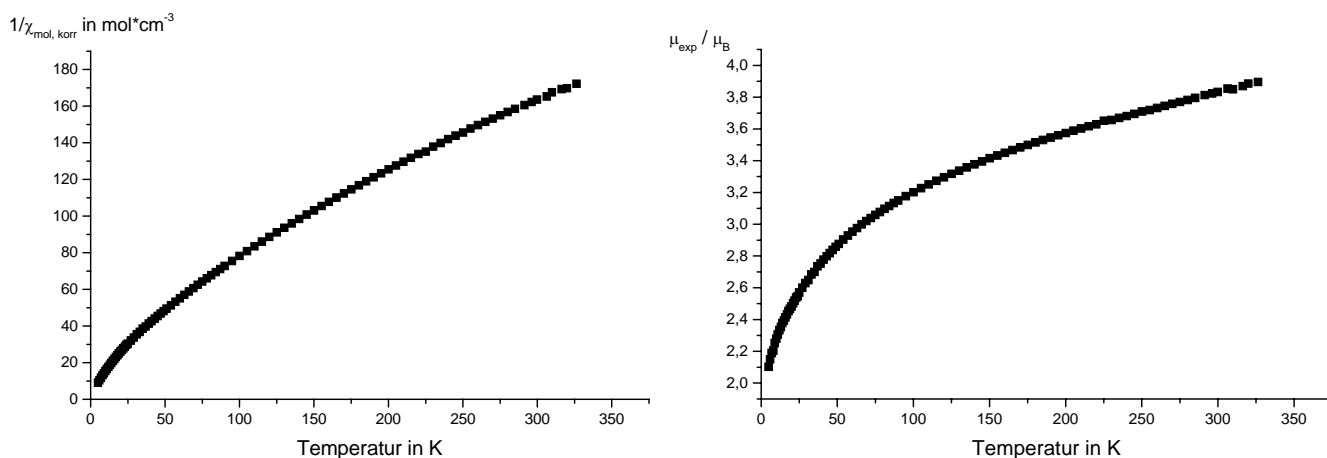


Abbildung 5.9 Auftragung von $1/\chi_{mol,korr}$ und μ_{exp} gegen T für $NdPbO_2NO_3$.

5.7 Verwendung von $LaPbO_2NO_3$ als Precursor für $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Synthese von Oxidnitraten, die als Precursoren für Oxide mit z.B. interessanten magnetischen Eigenschaften verwendet werden könnten. In $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$, einem ferromagnetischen Material, das seinen Widerstand stark in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes (GMR-Effekt) ändert [16, 17], liegen, wie auch in $LaPbO_2NO_3$ Lanthan und Blei in einem äquimolaren Verhältnis vor. So stellt die Umsetzung von $LaPbO_2NO_3$ mit $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ im molaren Verhältnis von 1:2 eine mögliche Verwendung von $LaPbO_2NO_3$ als Precursormaterial dar. $La_{0,49}Pb_{0,5}Mn_{1,07}O_{3,21}$ bzw. korrekter formuliert $La_{0,458}Pb_{0,467}MnO_3$ [16] kristallisiert in einem rhomboedrisch verzerrten Perowskit-Typ in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit den Gitterkonstanten $a = 5,482(2) \text{ \AA}$ und $c = 13,383(1) \text{ \AA}$. **Abbildung 5.10** zeigt die Elementarzelle von $La_{0,458}Pb_{0,467}MnO_3$. Die Manganatome sind von Sauerstoffatomen in Form von verzerrten, über Ecken miteinander verknüpften, Oktaedern umgeben. Lanthan und Blei sind statistisch verteilt und befinden sich im Innern, der durch die Verknüpfung der verzerrten $[MnO_6]$ -Oktaeder entstandenen Hohlräume.

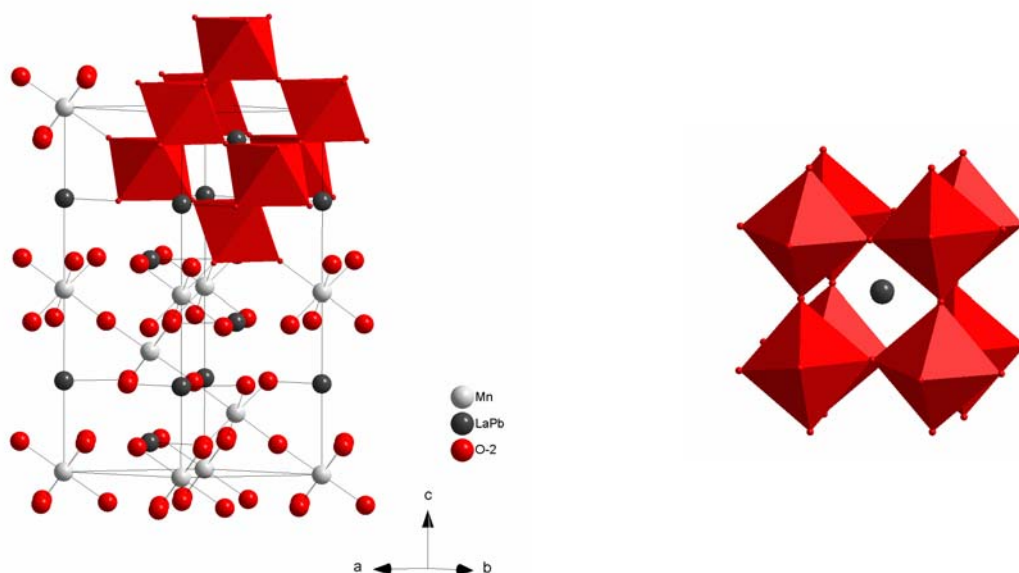


Abbildung 5.10 Elementarzelle von $La_{0,458}Pb_{0,467}MnO_3$ (links). Der heraus gezeichnete Ausschnitt (rechts) soll die Verwandtschaft zum kubischen Perowskit verdeutlichen.

$La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ kann z.B. ausgehend von den Oxiden La_2O_3 , Pb_3O_4 und MnO_2 durch eine Festkörperreaktion bei 1000 - 1300 °C für ca. 36 h synthetisiert werden [16]. Ein anderer

Syntheseweg verläuft über einen nicht näher charakterisierten Precursor, der aus $La_2(CO_3)_3$, PbO und $Mn(C_2H_3O_2)$ bei 500 °C gebildet wird und dann anschließend bei 900 °C für mindestens 48 h zu $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ umgesetzt werden kann [91]. $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ lässt sich auch über ein Sol-Gel-Verfahren darstellen, das vergleichsweise niedrige Temperaturen (ab 500 °C), aber auch einen höheren präparativen Aufwand (Lösen, Rühren, Trocknen des Gels und Erhitzen) erfordert [92].

5.7.1 Synthese und röntgenographische Untersuchungen

$LaPbO_2NO_3$ wurde mit $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ im molaren Verhältnis von 1:2 in einen Glastiegel gefüllt und im Temperaturbereich von 410 °C - 660 °C für 8 h an Luft erhitzt. In **Tabelle 5.8** sind die genauen Synthesebedingungen zusammengestellt und **Abbildung 5.11** zeigt die dazugehörigen Diffraktogramme der Reaktionen. Ein Pulverdiffraktogramm einer auf 410 °C für 8 h erhitzten Probe zeigte $LaPbO_2NO_3$ und Mn_2O_3 im Bixbyite-Typ. Bereits ab 460 °C , d.h. bei relativ niedrigen Temperaturen, begann die Bildung von $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$, jedoch enthielt das Gemisch noch nicht umgesetztes $LaPbO_2NO_3$ und Mn_2O_3 . Der Anteil an $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ konnte durch Erhitzen der Ausgangsmischung auf 560 °C erhöht werden. Eine weitgehend vollständige Reaktion sowie bessere Kristallinität wurden dann durch Erhitzen der Edukte auf 660 °C für 8 Stunden erreicht. Im Röntgendiffraktogramm konnte der 100 %-Reflex von Mn_2O_3 noch detektiert werden. $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ lag als schwarzes Pulver vor, dabei war der Glastiegel gleichmäßig mit einem dünnen, schwarzen Film aus $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ überzogen.

Mit dieser Methode lässt sich $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ bei relativ niedrigen Temperaturen und ohne hohen präparativen Aufwand synthetisieren.

Tabelle 5.8 Synthesebedingungen und Phasenbestände der Reaktion von $LaPbO_2NO_3$ mit $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$.

Diffraktogramm	Bedingungen	Phasenbestand
1 (schwarz)	410 °C , 8 h	$LaPbO_2NO_3$, Mn_2O_3
2 (rot)	460 °C , 8 h	$La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$, $LaPbO_2NO_3$ (w), Mn_2O_3 (w)
3 (blau)	560 °C , 8 h	$La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$, $LaPbO_2NO_3$ (sw), Mn_2O_3 (sw)
5 (dunkelgrün)	660 °C , 8 h	$La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$, Mn_2O_3 (sw)

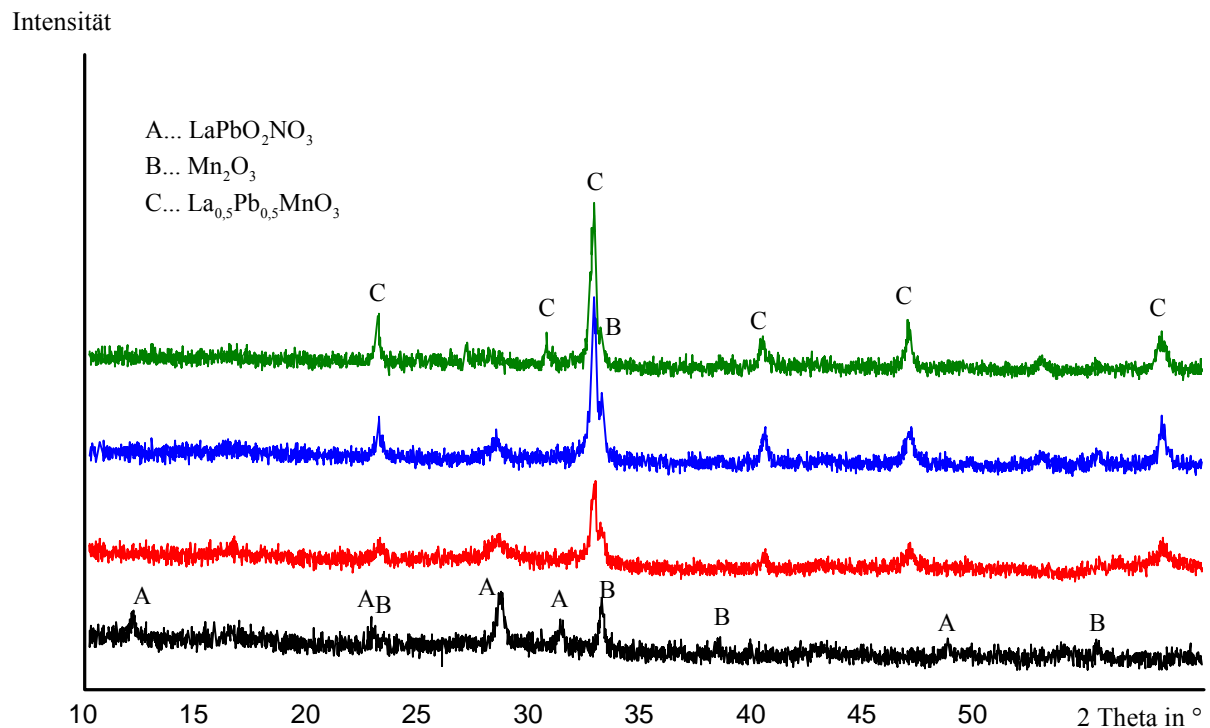


Abbildung 5.11 Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung des Reaktionsfortschritts: Umsetzung von $LaPbO_2NO_3$ mit $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ bei 410 °C für 8 h (schwarz), 460 °C für 8 h (rot), 560 °C für 8 h (blau) und 660 °C für 8 h (dunkelgrün). Die stärksten Reflexe von $LaPbO_2NO_3$ (A), Mn_2O_3 (B) und $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ (C) sind gekennzeichnet.

5.7.2 Magnetische Messungen

Um die ferromagnetischen Eigenschaften der hergestellten Verbindung zu überprüfen, wurde eine Probe (50 mg) von $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ (660 °C, 8 h) in eine Gelatinekapseln gefüllt und mit einem SQUID-Magnetometer der Fa. Quantum-Design MPMS bei 100 Oe im Temperaturbereich $5 K \leq T \leq 300 K$ untersucht. Kühlt man die Probe im Nullfeld ab, schaltet dann das Magnetfeld ein und beginnt zu erwärmen, erhält man die ZFC (zero-field-cooled)-Kurve. Wird die Probe hingegen im Magnetfeld abgekühlt, erhält man die FC (field-cooled)-Kurve. Zur Berechnung des paramagnetischen Anteils an der Gesamtsuszeptibilität wurden bei der Korrektur die Gelatinekapsel mit einem Wert von $-3,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ und die diamagnetischen molaren Ionenssuszeptibilitäten [75] berücksichtigt.

Abbildung 5.12 zeigt die Auftragung von χ_{mol} gegen die Temperatur mit einem, für Ferromagnete typischen Kurvenverlauf. Die Curie-Temperatur liegt bei der Messung

zwischen 275 K und 300 K. Eine genauere Bestimmung ist aufgrund des nur bis 300 K abgedeckten Messbereichs nicht möglich. Des Weiteren wurde das Hystereseverhalten der Probe bei 5 K untersucht. **Abbildung 5.13** zeigt die Auftragung von $\chi_{mol} \cdot H$ gegen das angelegte Magnetfeld. Berichtete Literaturwerte für die Curie-Temperatur von $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ hängen vom Bleigehalt der Probe ab und variieren zwischen von 225 K für $x = 0$ und 355 K für $x = 0,5$ [17].

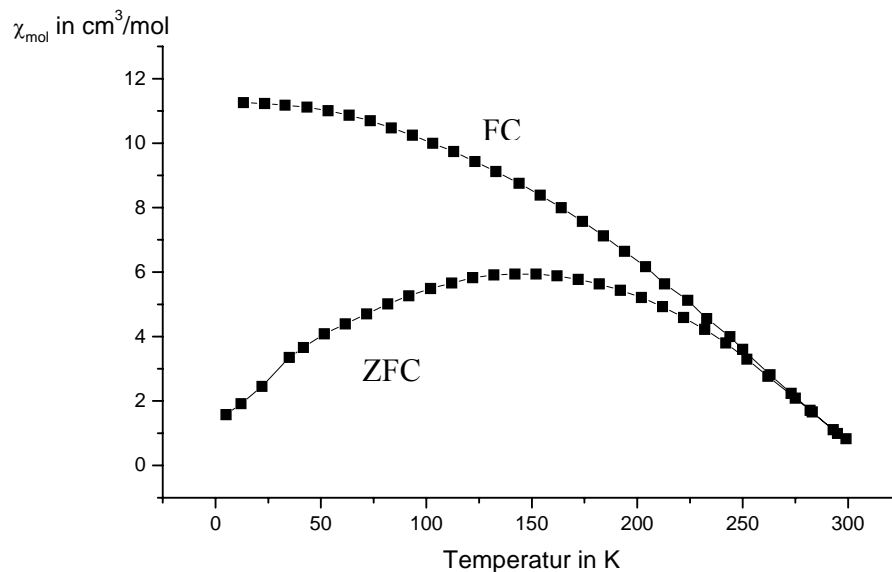


Abbildung 5.12 Auftragung von χ_{mol} gegen T für $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$.

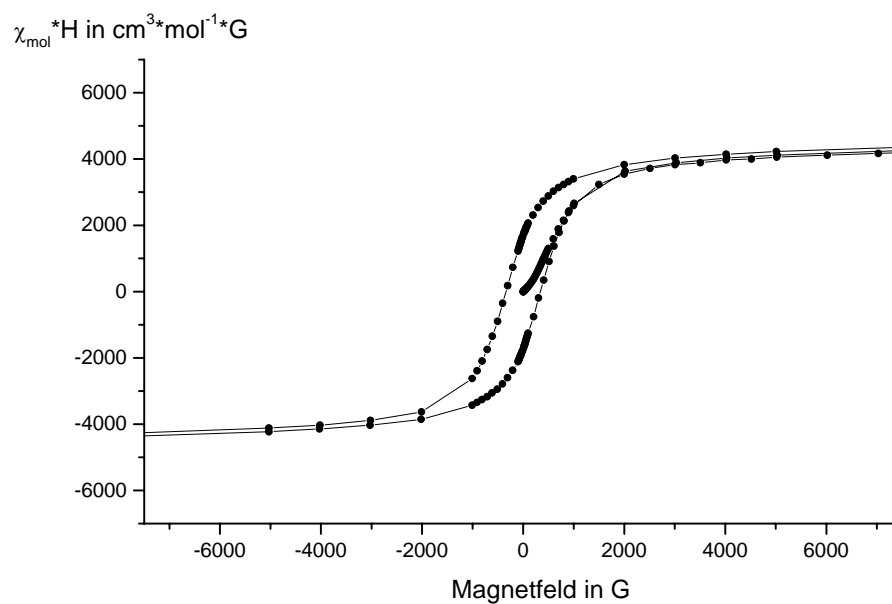


Abbildung 5.13 Auftragung von $\chi_{mol} \cdot H$ gegen das angelegte Magnetfeld bei 5 K für $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$.

5.8 Reversible NO_x -Abgabe und -Aufnahme bei $LaPbO_2NO_3$

$LaPbO_2NO_3$ wurde in einem Korundtiegel im Simon-Müller-Ofen für 2 h bei 550 °C an Luft zersetzt, um anschließend das erhaltene Oxid im Reaktionsrohr unterhalb der Zersetzungstemperatur von $LaPbO_2NO_3$ (500 °C, siehe **Kapitel 5.5**, thermoanalytische Untersuchungen) unter wasserhaltiger NO_x -Atmosphäre zu tempern. Versuche wurden im Temperaturbereich von 400 °C bis 500 °C für ein bis drei Stunden durchgeführt. **Abbildung 5.14** zeigt das Reaktionsschema zu den Untersuchungen zur reversiblen NO_x -Abgabe und -Aufnahme bei $LaPbO_2NO_3$.

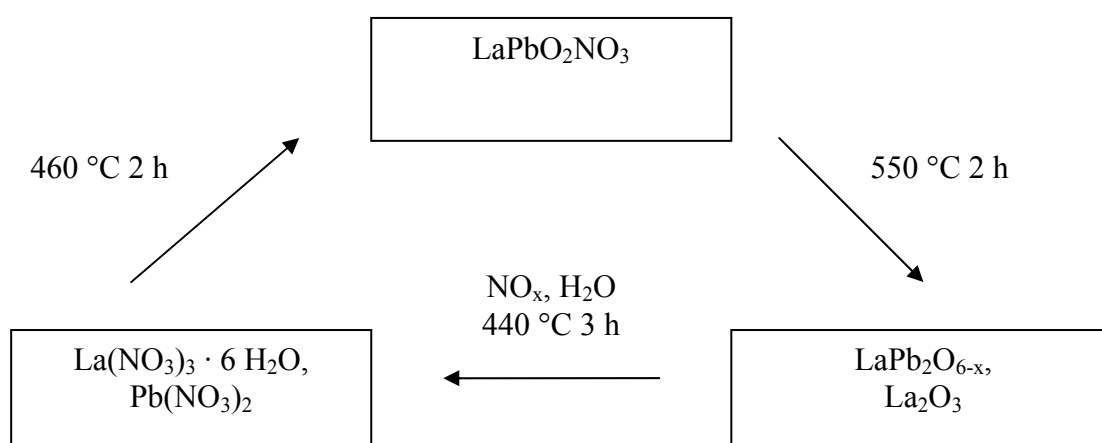


Abbildung 5.14 Reaktionsschema zu den Untersuchungen zur reversiblen NO_x -Abgabe und -Aufnahme bei $LaPbO_2NO_3$.

Bei der Zersetzung von $LaPbO_2NO_3$ entstand ein dunkelbraunes, schlecht kristallines Pulver. **Abbildung 5.15** zeigt das Diffraktogramm des Zersetzungsprodukts von $LaPbO_2NO_3$ (Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, Aufnahmezeit 14 h, STOE Stadi-P, Ge-Monochromator, $Cu-K_{\alpha 1}$ -Strahlung). Bei dem Vergleich des Diffraktogramms mit der Pulverdatenbank [93] finden sich ein ternäres Lanthanbleioxid mit Zusammensetzung $La_{1,72}Pb_{2,27}O_{6,2}$, mit vergleichbaren Reflexlagen und geringe Spuren von La_2O_3 . Aus diesen Oxiden konnte durch Tempern in NO_x -Atmosphäre bei 440 °C für drei Stunden eine hellbraune, inhomogene Pulvermischung aus $La(NO_3)_3 \cdot 6\text{ H}_2O$ und $Pb(NO_3)_2$, in der noch geringe Mengen an $LaPb_2O_{6-x}$ vorliegen, erhalten werden. Durch Erhitzen an Luft bei 460 °C entsteht wiederum $LaPbO_2NO_3$. Die Lanthanoidbleioxidnitratre würden sich somit prinzipiell für eine mögliche Verwendung als NO_x -Speicher eignen.

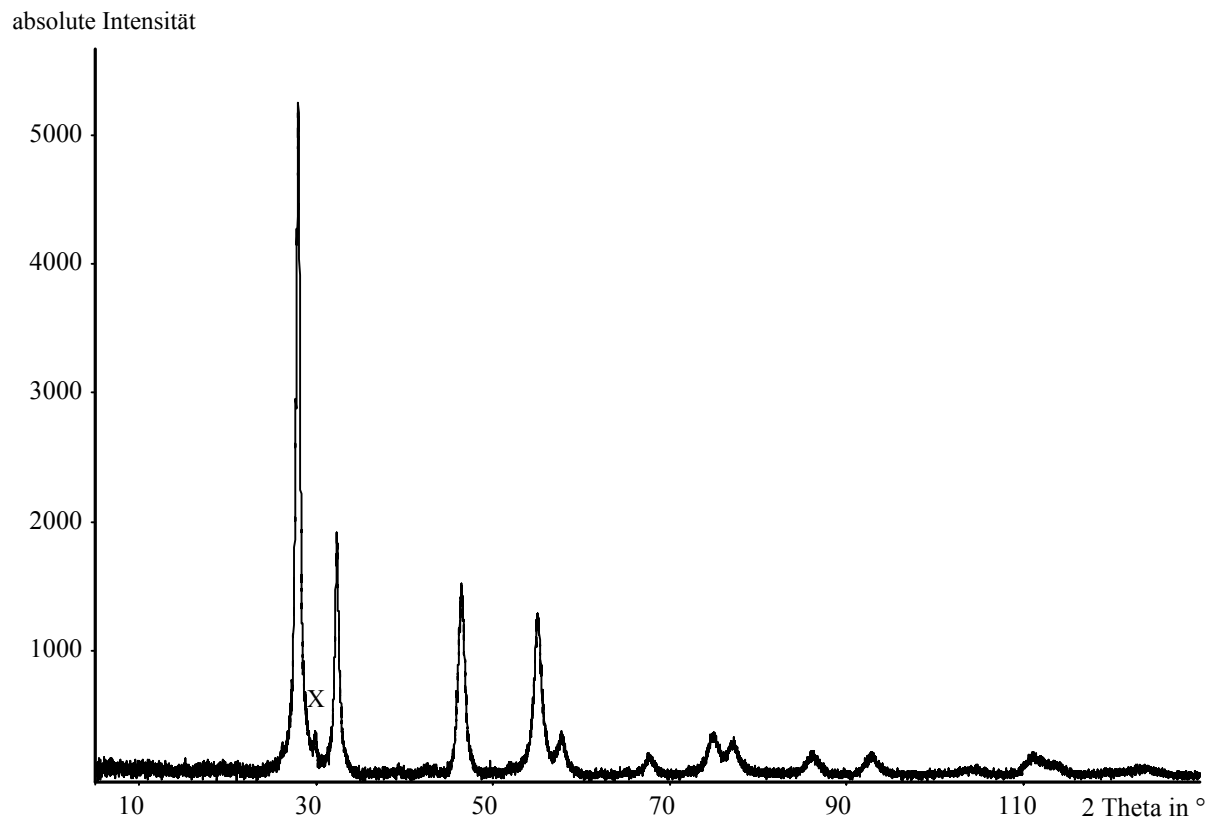


Abbildung 5.15 Pulveraufnahme des Zersetzungsproduktes von $LaPbO_2NO_3$. Der 100 % - Reflex von La_2O_3 ist mit X gekennzeichnet.

Das bei der Zersetzung von $LaPbO_2NO_3$ entstandene ternäre Lanthanbleioxid wurde mit einer Zusammensetzung von $La_{0,43}Pb_{0,57}O_{1,55}$ als „Anti-Glas-Phase“ beschrieben [89], jedoch nicht näher strukturell charakterisiert. Die Verfeinerung nach der Rietveld-Methode in einer Fluorit-Defektstruktur mit $a = 5,5141(5)$ Å ergab eine Zusammensetzung von $LaPb_2O_{6-x}$ (siehe **Kapitel 6**). Aufgrund der nur unzureichenden Informationen, die sich in der Literatur finden ließen und der unterschiedlich berichteten Zusammensetzungen, wurde das bei der Zersetzung von $LaPbO_2NO_3$ entstandene ternäre Oxid näher untersucht. In **Kapitel 6** wird der Begriff der „Anti-Gläser“ ausführlich diskutiert und über röntgenographische sowie spektroskopische Untersuchungen berichtet.

6 Synthese und Untersuchung des ternären Lanthanbleioxids $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$

6.1 Einleitung

Bei der Zersetzung von $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$ (siehe **Kapitel 5.5** und **5.8**) entstand, wie röntgenographische Untersuchungen zeigten, ein ternäres Lanthanbleioxid. Jedoch stimmt das La/Pb-Verhältnis von 1:1, wie es in $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$ vorliegt, nicht mit dem berichteten Datenbankeintrag von $\text{La}_{1,72}\text{Pb}_{2,27}\text{O}_{6,2}$ [93] überein. Bei der Analyse des Zersetzungsproduktes konnten bis auf Spuren von La_2O_3 keine signifikanten Reflexe von Nebenphasen beobachtet werden. In der Literatur werden diese Verbindung und auch weitere kubische Lanthanoidbleioxide als Phasen mit „Anti-Glas“-Fehlordnung beschrieben. Berichtet wird über fehlgeordnete Plumbate von Lanthanoiden mit „Anti-Glas“-Fehlordnung in unterschiedlichen Zusammensetzungen, die sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Lanthanoid erheblich unterscheiden sollen [94] und über reversible Redoxprozesse in einem Lanthan-Blei(II, IV)-Oxid mit Fluorit-Defektstruktur [89]. Der Pb(IV)-Gehalt lässt sich bei diesem Lanthanbleioxid scheinbar durch reversible Sauerstoffabspaltung unter Argon reduzieren und kann durch Reoxidation unter Sauerstoff wieder auf den Anfangsgehalt erhöht werden. In der Literatur werden auch drei monokline Lanthanoidbleioxide $\text{Sm}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$ und $\text{Gd}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$ [95] vorgestellt, die aber keine „Anti-Glas“-Fehlordnung aufweisen sollen. Diese Verbindungen sind strukturell nicht näher charakterisiert.

Im Folgenden wird, das bei der Zersetzung von $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$ entstandene ternäre Oxid genauer untersucht, um vollständige Strukturdaten und detailliertere Ergebnisse zu erhalten. Des Weiteren erscheint die Definition der „Anti-Gläser“ zunächst fraglich und bedarf somit näherer Analysen und Untersuchungen.

Von Burckhart und Trömel wurde 1983 [96] erstmals für ternäre Oxide des vierwertigen Tellurs der Begriff „Anti-Glas“ definiert. Die Autoren beschreiben dabei einen neuartigen Fehlordnungstyp, bei dem es sich um einen Festkörper handeln soll, der eine Fernordnung wie ein Kristall aufweist, dessen Nahordnung jedoch so stark gestört ist, dass sie praktisch als undefiniert angesehen werden muss [97]. Gläser hingegen weisen zwar eine Nahordnung, aber keine Fernordnung auf. So würden sich Festkörper in Kristalle, Gläser, „Anti-Gläser“ und amorphe Materialien einteilen lassen. M. Trömel weist jedoch auch schon darauf hin, dass diese Betrachtungsweise sehr vereinfacht ist und bei den „Anti-Glas“-Phasen mit gestörter Nahordnung eine Fernordnung im strengeren Sinne nicht vorliegen kann und diese nur im räumlichen Mittel verwirklicht wird.

„Anti-Glas“-Phasen sollen in der Regel nichtstöchiometrisch zusammengesetzt und nur innerhalb eines gewissen Bereichs beständig sein. Röntgendiffraktogramme der Verbindungen zeigen scharfe Reflexe, deren Intensität mit zunehmendem Beugungswinkel schnell abnimmt. Berechnete Debye-Waller-Parameter dieser Verbindungen sind um eine Zehnerpotenz höher als bei „normalen“ Verbindungen. Es wird angenommen, dass diese Atomverschiebungen von der von Atom zu Atom wechselnden Koordination herrühren. Temperaturabhängige Untersuchungen zeigten, dass es sich nicht um einen dynamischen sondern um einen statischen Effekt handeln dürfte [98].

In Schwingungsspektren, insbesondere Raman-Spektren der „Anti-Glas“-Phasen treten nur wenige breite Banden auf, wie dies auch für die Schwingungsspektren von Gläsern beobachtet wird. Weitere Untersuchungsmethoden, die zur Charakterisierung dieser Befunde herangezogen werden, sind EXAFS-, Lumineszenz-, ESR- und Mößbauerspektroskopie [98]. Als Grund für die Entstehung dieser Fehlordnung wird angeführt, dass in diesen ternären Oxiden die charakteristischen Koordinationen um das Metall, z.B. die des vierwertigen Tellurs (KZ = 3, 4 oder 5) mit der Koordination des Metalls in der Fluoritstruktur nicht vereinbar sind [97]. Bei ternären Telluraten von Strontium, Blei, Yttrium, den Lanthanoiden [98] und des Bismuts [99, 100] wurden zahlreiche „Anti-Glas“-Phasen mit CaF_2 -Defektstruktur beschrieben, von denen ein Teil bei thermischer Behandlung monokline Phasen bildet, deren Schweratomanordnung wiederum der CaF_2 -Struktur ähnelt [101]. Detailliertere Strukturbestimmungen waren hier jedoch nicht möglich, werden aber in neueren Arbeiten über $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [102] berichtet (siehe unten). Während für Bismuttellurate nahezu alle Kriterien für „Anti-Glas“-Phasen zutreffen sollen, sind die experimentellen Befunde für Bismutoxide und anderer ternärer Bismutoxide mit zwei bis vierwertigen Kationen nicht ganz so eindeutig und je nach Verbindung und Strukturtyp verschieden [98]. Zum Beispiel sind die hohen Debye-Waller-Parameter von $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mit Fluorit-Defektstruktur auf einen dynamischen Effekt zurückzuführen und die Verbindung ist, wie andere, durch Metalloxide stabilisierte Bismutoxide, ein schneller Oxidionenleiter [103]. Auch werden bei Bismutaten vierwertiger Elemente mit Sillenitstruktur keine Anzeichen von „Anti-Glas“-Fehlordnung beobachtet [98]. Für rhomboedrische Erdalkali- und Lanthanoidbismutate [98, 104], die sich von einer CaF_2 -Überstruktur ableiten lassen, soll die „Anti-Glas“-Fehlordnung zwar spektroskopische nachweisbar sein, jedoch werden für die Schweratome keine hohen Debye-Waller-Parameter beobachtet. Die Fehlordnung entsteht vermutlich durch hohe Defizite auf den Sauerstofflagern.

Bekannt sind auch Verbindungen mit anti- α -AgI Struktur, wie z.B. Cadmium oder Bleibismutate, für die in der Literatur große Debye-Waller-Parameter beschrieben werden [105]. „Anti-Glas“-Phasen werden auch unter den Antimonaten oder Zirkonaten beobachtet, sind aber noch unzureichend untersucht [98].

Die Abgrenzung der „Anti-Glas“-Phasen zu plastisch kristallinen Phasen oder schnellen Ionenleitern mit dynamischer Fehlordnung erscheint nicht eindeutig, da bei einigen „Anti-Glas“-Phasen bei erhöhter Temperatur eine diskontinuierliche Änderung der Gitterparameter und eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet wird. Die Unterscheidung eines „Anti-Glases“ zu einem Subtraktionsmischkristall mit hoher Defektkonzentration ist wohl ebenfalls nicht möglich, da die unterschiedlichen Koordinationen durch statistische Fehlstellen im Anionengitter verursacht werden [98].

Eine interessante Interpretation der Kriterien, die für das Auftreten einer „Anti-Glas“-Phase entscheidend sind, liefern neuere Untersuchungen zu $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [106]. Die Verbindung existiert in zwei Modifikationen, einer kubischen [106, 107, 108, 109,] und in einer monoklinen von Rossel [102] strukturell charakterisierten Form. Das kubische β - $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ kristallisiert in einer Fluorit-Defektstruktur, in der die 4a (0, 0, 0) Lage statistisch von Bi und Te im Verhältnis von 1/3 zu 2/3 besetzt wird und Sauerstoff die 8c (1/4, 1/4, 1/4) Lage zu 11/12 besetzt. Für die Debye-Waller-Parameter werden sehr hohe Werte ermittelt ($4,7 \text{ \AA}^2$ für Bi bzw. Te und $14,6 \text{ \AA}^2$ für O) [106]. Die kubische Modifikation entsteht durch schnelles Abkühlen, die monokline Modifikation α - $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ durch langsames Abkühlen der über $600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzten Probe. Die Umwandlung der kubischen Modifikation in die monokline findet durch eine Ordnung der Kationen in der [111]-Richtung bei ungefähr $400 \text{ }^\circ\text{C}$ statt [110]. Jede dritte dichtest gepackte Schicht ist mit Tellur, die beiden anderen zu gleichen Anteilen mit Bismut und Tellur besetzt. Wie elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM/SAED) [109] zeigten, sind die Sauerstoffatome zunächst noch wie in der Fluorit-Defektstruktur angeordnet. Die zuvor statistisch verteilten Sauerstoffatome ordnen erst in einem zweiten Schritt der Umwandlung aus. Neuere Untersuchungen [106] mit Hilfe von Neutronenbeugung und Reversen Monte-Carlo-Methoden interpretieren die kubische β - $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ -Phase, die sich unter die von Trömel definierten „Anti-Glas“-Phasen einordnen lässt, hingegen als Intermediat zwischen dem amorphen und kristallinen Zustand bei der Kristallisation des stabilen monoklinen α - $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Dabei weist die Verbindung sowohl eine Nahordnung, wie die eines Glases auf, als auch eine sich aufbauende Fernordnung, die zuerst bei den Kationen in Erscheinung tritt.

6.2 Synthese

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wurden in den jeweiligen molaren Verhältnissen verrieben, in Korundtiegel gefüllt und bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h im Simon-Müller-Ofen an Luft erhitzt. Dabei entstanden, je nach Zusammensetzung hell- bis dunkelbraune Pulver mit unterschiedlichen Phasenbeständen. Die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Darstellung von $\text{La}_n\text{Pb}_{1-n}\text{O}_{2-\delta}$ mit $n = 0,33$ bzw. $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ können **Tabelle 6.1** entnommen werden.

Bei der Zersetzung von reinem Bleinitrat entsteht orthorhombisches PbO (Masicot). Bei Zugabe einer geringen Menge $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entsteht PbO in der tetragonalen Form (Litharge). Die Ergebnisse dieser Versuche (Nr. 1 und Nr. 2) erscheinen zunächst ungewöhnlich. Vermutlich wird die tetragonale Modifikation, die sich von der CaF_2 -Struktur ableitet durch den Einbau von Lanthan stabilisiert. Bei zunehmendem Lanthangehalt bildet sich zunächst eine unbekannte Verbindung (mit X bezeichnet), deren Reflexmuster jedoch schon Ähnlichkeit mit der Fluorit-Defektstruktur von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ aufweist. Erste Reflexe von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ tauchen ab $n = 0,15$ (Nr. 4) auf, dabei nimmt der Anteil von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ mit abnehmendem Anteil der Verbindung X zu. Im Bereich von $n = 0,3$ und $n = 0,4$, mit geringfügiger Verschiebung der Reflexe von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, wird ein einphasiges Produkt erhalten. Ein Diffraktogramm mit schärferen Reflexen und höherer Intensität der Reflexe wird bei $n = 0,33$, d.h. einem La/Pb-Verhältnis von 1:2 erhalten, an welchem dann auch Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt wurden. Eine weitere Erhöhung des Lanthangehalts führt zur Bildung von La_2O_3 als Nebenphase. Bei einer längeren Messung des Ansatzes mit $n = 0,5$ (Nr. 10) konnten auch hier schon Spuren von La_2O_3 detektiert werden. Die Ergebnisse der Versuchsreihe zeigten, dass nur in einem schmalen Bereich ein röntgenreines, einphasiges Produkt erhalten werden konnte. Im Rahmen der Detektierbarkeit des Anteils von Verunreinigungen (5%) mit röntgenographischen Methoden kann von einem La/Pb-Verhältnis von 1:2, d.h. $n = 0,33$ ausgegangen werden.

Tabelle 6.1 Ergebnisse der Versuchsreihe zur Darstellung von $\text{La}_n\text{Pb}_{1-n}\text{O}_{2-\delta}$ mit $n = 0,33$ bzw. $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$.

Nr.	n	Phasenbestand	Bemerkungen
1	0	PbO Massicot, PbO Litharge (sw)	
2	0,05	PbO Litharge, Verbindung X (sw)	
3	0,1	Verbindung X	
4	0,15	Verbindung X, $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ (w)	Anteil der Verbindung X nimmt ab
5	0,2	Verbindung X, $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$	Anteil der Verbindung X nimmt weiter ab; Anteil an $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ nimmt zu
6	0,25	Verbindung X, $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$	Anteil der Verbindung X nimmt weiter ab, Anteil an $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ nimmt zu
7	0,3	$\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$	
8	0,33	$\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$	
9	0,4	$\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$	leicht verschobene Reflexe von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$
10	0,5	$\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, La_2O_3	zusätzlicher Reflex bei $30,615^\circ$ (event. monoklines La_2O_3); Anteil an $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ nimmt ab
11	0,7	$\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, La_2O_3 (hexagonal),	zusätzlicher Reflex bei $30,615^\circ$ (event. monoklines La_2O_3); Anteil an $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ nimmt weiter ab
12	0,9	La_2O_3 (hexagonal), $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ (sw)	zusätzlicher Reflex bei $30,615^\circ$ (event. monoklines La_2O_3); Anteil an $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ nimmt weiter ab
13	1,0	La_2O_3 (hexagonal)	

sw = sehr wenig; w = wenig, Verbindung X = unbekannte Verbindung

6.3 Röntgenographische Untersuchungen und Strukturbeschreibung

Das Pulverdiffraktogramm von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ bzw. $\text{La}_n\text{Pb}_{n-1}\text{O}_{2-8}$ mit $n = 0,33$ (Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, 14 h, STOE Stadi-P, Ge-Monochromator, Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung) wurde kubisch mit der Gitterkonstante $a = 5,5141(5) \text{ \AA}$ indiziert. Für die Strukturverfeinerung mit dem Programm Fullprof [54] wurden die Atomlagen der Struktur von $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [106, 109] als Startparameter verwendet. **Abbildung 6.1** zeigt einen Vergleich zwischen dem gemessenen und berechneten Diffraktogramm von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, die Lage der Bragg-Reflexe und die Differenzkurve. Kristallographische und röntgenographische Daten von LaPb_2O_6 können **Tabelle 6.2**, Atomlagen und Debye-Waller-Parameter bzw. isotrope Auslenkungsparameter **Tabelle 6.3** und ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände und Bindungswinkel **Tabelle 6.4** entnommen werden.

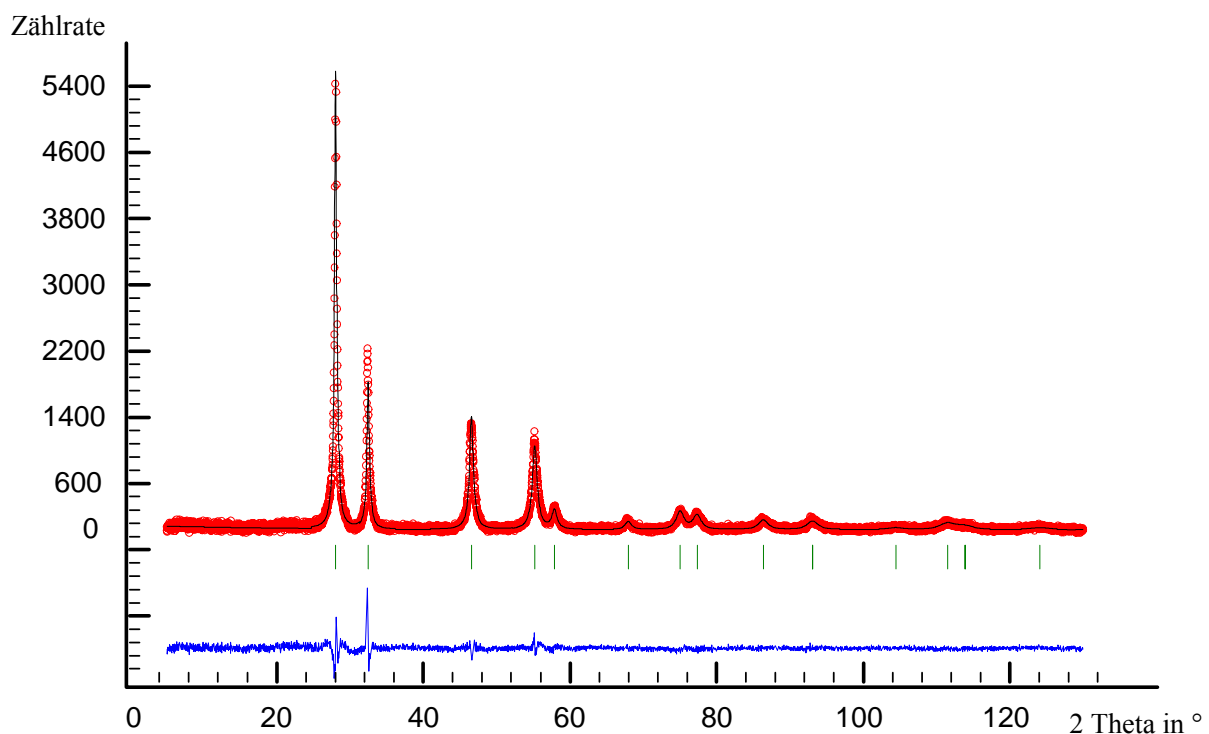


Abbildung 6.1 Gemessenes (o) und berechnetes (-) Pulverdiffraktogramm von LaPb_2O_6 mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Reflexlagen von LaPb_2O_6 wieder.

Tabelle 6.2 Kristallographische und röntgenographische Daten von LaPb_2O_6 .

Summenformel, Z	LaPb_2O_6 (Pulver), 1
Molmasse	649,306 g/mol
Temperatur	298 K
Diffraktometer	Stoe Stadi-P
Wellenlänge	1,540598 Å (Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$)
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm \bar{3}m$ (Nr. 225)
Gitterkonstanten	$a = b = c = 5,5141(5)$ Å
Zellvolumen	167,66(3) Å ³
Winkelbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	18
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	3
R_{Bragg}	4,87 %
R_{wp}	20,1 %
R_{p}	13,7 %

Tabelle 6.3 Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (B_{iso} und U_{iso} in Å²) für LaPb_2O_6 .

LaPb_2O_6 (Pulver)	Lage	x	y	z	Besetzung	B_{iso}	U_{iso}
La	4a	0	0	0	1/3	1,93(5)	0,0244(6)
Pb	4a	0	0	0	2/3	1,93(5)	0,0244(6)
O	8c	1/4	1/4	1/4	1	9,7(5)	0,123(6)

Tabelle 6.4 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) in LaPb_2O_6 (Pulverdaten).

	LaPb_2O_6 (Pulver)
Pb-O	2,388(1)
O-O	2,757(2)
Pb-O-Pb	109,47

Das Pulverdiffraktogramm des Produkts mit $n = 0,33$ (Versuch Nr. 8) lässt sich unter Annahme des CaF_2 -Modells mit Hilfe der Rietveld-Methode gut anpassen (**Abbildung 6.1**). In der Struktur besetzen Lanthan und Blei im Verhältnis von $1/3$ und $2/3$ statisch die $4a$ (0, 0, 0) Lage. Die Sauerstoffatome befinden sich in den Tetraederlücken des kubisch flächenzentrierten Gitters, das durch die Metallionen aufgebaut wird. **Abbildung 6.2** (links) zeigt die Elementarzelle von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$.

Jedoch liefert die Verfeinerung der Debye-Waller-Parameter, insbesondere für die der Sauerstoffatome relativ hohe Werte. Bei Freigabe der Besetzung der Sauerstoffposition wird ein Wert von $0,88(3)$ ermittelt. Dies deutet auf Fehlstellen im Sauerstoffgitter hin und stimmt somit gut innerhalb der Standardabweichung mit dem für $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [106] berichteten CaF_2 -Strukturmodell mit Sauerstoffdefekten mit einer Besetzung von $11/12$ (0,91) überein. Da diese Unterbesetzung nicht deutlich größer ist, dürfte in der Verbindung Blei weitgehend in der Oxidationsstufe +4 vorliegen. Dadurch nehmen die Debye-Waller-Parameter zwar ab, sind jedoch mit $1,89(5) \text{ \AA}^2$ für Lanthan bzw. Blei und mit $7,1(9) \text{ \AA}^2$ für Sauerstoff noch sehr hoch. Die Verfeinerung liefert zum Teil geringfügig bessere oder vergleichbare R-Werte. Wichtige Daten und R-Werte zu allen Verfeinerungen sind in **Tabelle 6.5** noch einmal zusammengestellt.

Versuche die Sauerstofflage $1/4, 1/4, 1/4$ mit zwei x, x, x Lagen mit $x = 1/4$ (O(1)) und $x = 0,339(3)$ (O(2)) (**Abbildung 6.2** rechts) zu verfeinern, führten zu Debye-Waller-Parametern von $2,09(5) \text{ \AA}^2$ für La bzw. Pb, $2,3(5) \text{ \AA}^2$ für O(1) und $4,6(9) \text{ \AA}^2$ für O(2) sowie zu etwas besseren R-Werten. Der Pb-O(1)-Abstand beträgt $2,388(1) \text{ \AA}$, der Pb-O(2)-Abstand $2,252(2) \text{ \AA}$.

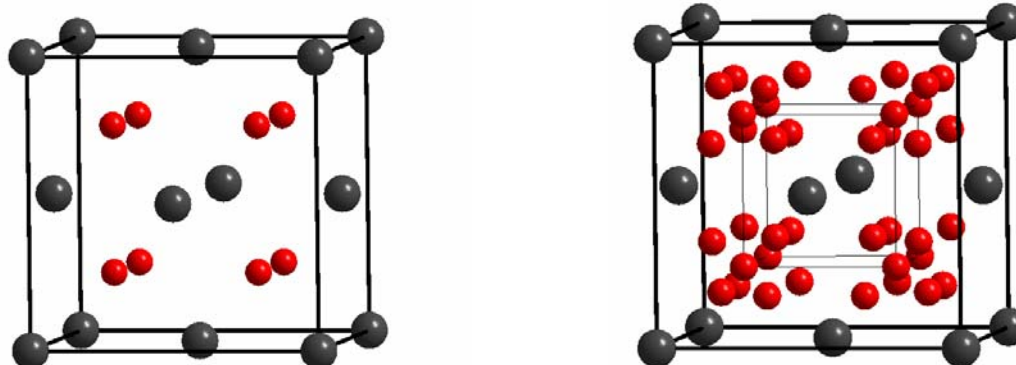


Abbildung 6.2 Elementarzelle von LaPb_2O_6 . Lanthan bzw. Blei sind als graue Kugeln und Sauerstoff als rote Kugeln gezeichnet. In der rechten Abbildung ist die zusätzliche Sauerstoffposition O(2), aus dem Versuch die Sauerstofflage $1/4, 1/4, 1/4$ mit zwei x, x, x Lagen mit $x = 1/4$ (O(1)) und $x = 0,339(3)$ (O(2)) zu verfeinern, eingezeichnet. Die Sauerstoffatome (O(2)) bilden dabei eine tetraedrische Anordnung um die Sauerstofflage $1/4, 1/4, 1/4$.

Tabelle 6.5 Zusammenstellung einiger Daten zu den Rietveld-Verfeinerungen von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$.

	Verfeinerung 1	Verfeinerung 2	Verfeinerung 3	Verfeinerung 4*
Besetzung O(1) (auf $x = 1/4$)	1 (nicht freigegeben)	0,88(3)	0,5 (nicht freigegeben)	0,47(1) (nicht freigegeben)
Besetzung O(2) (auf $x = 0,339(3)$)	-	-	0,5 (nicht freigegeben)	0,46(1) (nicht freigegeben)
B_{iso} für La bzw. Pb	1,93(5) \AA^2	1,89(5) \AA^2	2,09(5) \AA^2	1,97(5) \AA^2
B_{iso} für O(1)	9,7(5) \AA^2	7,1(9) \AA^2	2,3(5) \AA^2	0,7(4) \AA^2
B_{iso} für O(2)	-	-	4,6(9) \AA^2	2,2(9) \AA^2
R_{Bragg}	4,87 %	4,12 %	3,69 %	4,71 %
R_{wp}	20,1 %	20,6 %	20,4 %	19,9 %
R_{p}	13,7 %	13,7 %	13,5 %	13,6 %

* Zunächst wurden jeweils die Besetzungen der Sauerstoffatome O(1) und O(2) frei verfeinert, danach aber festgehalten.

Versuche sowohl Besetzung, als auch Debye-Waller-Parameter gleichzeitig zu verändern, führten zu keiner stabilen Verfeinerung, auch wird das Reflex zu Parameterverhältnis mit Werten unter vier zu klein. Werden zunächst die Besetzungen der Sauerstoffe verfeinert (0,47(1) für $x = 1/4$ und 0,46(1) für $x = 0,340(3)$) liefert die Verfeinerung der Debye-Waller-Parameter bei festgehaltenem Besetzungsverhältnis für La bzw. Pb 1,97(5) Å^2 , für O(1) 0,7(4) Å^2 und für O(2) 2,2(9) Å^2 . Die R-Werte dieser Verfeinerung ändern sich nur geringfügig. Der kleine Debye-Waller-Parameter für O(1) könnte für eine höhere Elektronendichte und somit für eine höhere Besetzung der $1/4, 1/4, 1/4$ Position sprechen. Versuche, das zweite Sauerstoffatom auf einer allgemeinen oder z.B. auch auf einer $x, 1/4, 1/4$ (48g) Lage zu verfeinern, führten zu keinen stabilen Verfeinerungen.

Die Ergebnisse der Verfeinerung deuten auf eine CaF_2 -Struktur mit Defekten im Sauerstoffgitter und einer Fehlordnung der Sauerstoffatome in der [111]-Richtung hin. Dies steht in Einklang mit den Arbeiten über $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, die diese Phase als Intermediat zwischen dem amorphen und kristallinen Zustand bei der Kristallisation des stabilen monoklinen $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ sehen.

Bei allen Verfeinerungen ist die Anpassung an das Profil sehr problematisch. Dabei nimmt der Profilparameter, der den Gauß- und Lorentz-Anteil der Peaks beschreibt und normalerweise zwischen null und eins liegt, Werte größer eins an. Versuche das Profil mit anderen Profildfunktionen anzupassen führten zu instabilen Verfeinerungen. Die Ursache dieser Probleme könnte bei der vergrößerten Halbwertsbreite der beobachteten Reflexe liegen. Einführung von Strain- und Size-Parametern bei der Verfeinerung, aber auch mikroskopische Untersuchungen könnten Aufschluss geben, ob die Reflexverbreiterung auf die Teilchengröße oder etwa auf eine geringe Variation der Zusammensetzung innerhalb der Probe zurückzuführen ist.

6.4 Mikroskopische Aufnahmen und Untersuchungen zur Zusammensetzung

6.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Probenpräparation

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wurden im molaren Verhältnis von eins zu zwei verrieben, in Korundtiegel gefüllt und bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ für 6 h im Simon-Müller-Ofen an Luft erhitzt. Das entstandene Produkt $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ wurde zum einen als unverriebenes Rohprodukt und zum anderen in verriebener Form am Rasterelektronenmikroskop vermessen. Für die EDX-Messungen wurden sowohl ein Pressling, als auch eine in Giesharz eingebettete und angeschliffene Probe hergestellt.

REM-Aufnahmen des unverriebenen Rohprodukts

Abbildung 6.3 zeigt Aufnahmen des Rohproduktes in 1000-, 5000-, 20000- und 50000-facher Vergrößerung. Durch die Nitratzersetzung entsteht ein poröses Material mit zahlreichen Hohlräumen. Erkennbar sind stäbchenförmige Gebilde mit klaren scharfen Kanten. Bild 3 (links unten) deutet auf Substrukturen im Nanometerbereich hin. Bild 4 (rechts unten) zeigt dann das Material in 50000-facher Vergrößerung mit Teilstrukturen (Korngrößen) zwischen 100 nm und 200 nm.

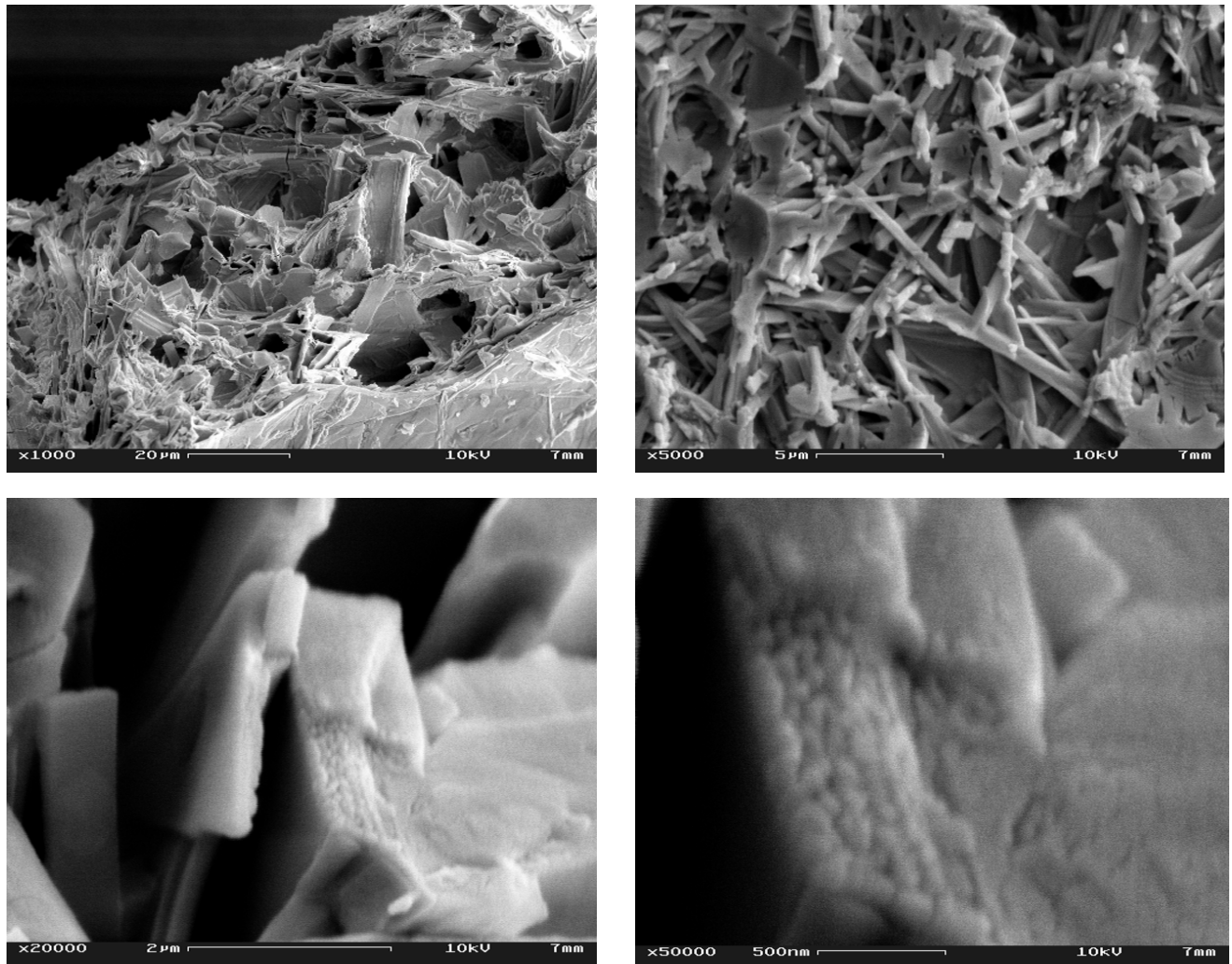


Abbildung 6.3 REM-Bilder (10 kV) des unverriebenen Rohprodukts in 1000-, 5000-, 20000- und 50000-facher Vergrößerung.

REM-Aufnahmen des verriebenen Produkts

Abbildung 6.4 zeigt Bilder des verriebenen Produkts in 200-, 5000-, 7000- und 20000-facher Vergrößerung. Auch das verriebene Produkt weist keine gleichmäßige Struktur auf. Größe und Struktur der Teilchen variieren innerhalb der Probe. So sind sowohl größere glatte Flächen, als auch sphärische Teilchen zu erkennen. Auch bei den Messungen am verriebenen Produkt gibt es Hinweise auf Strukturen im Nanometerbereich (Bild 4, rechts unten).

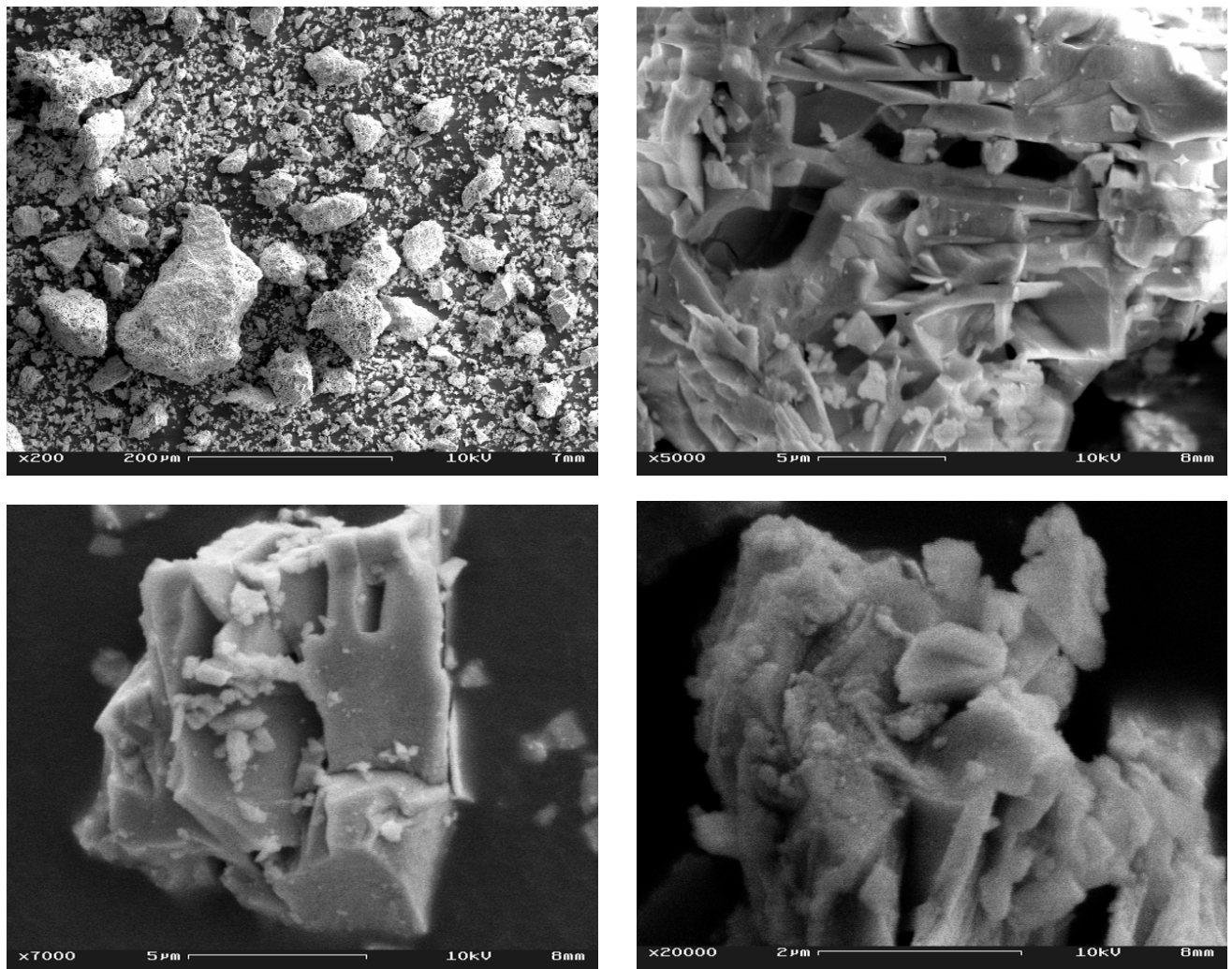


Abbildung 6.4 REM-Bilder (10 kV) des verriebenen Produkts in 200-, 5000-, 7000- und 20000-facher Vergrößerung.

EDX-Messungen

Die Spotmessungen ($E_0 = 30$ kV, Wolframkathode, Strahlstrom 300 pA, Strahldurchmesser ca. 50 nm, 120 µm Aperturblende) am Pressling entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit den Ergebnissen der Pulververfeinerung des Strukturmodells von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, dem ein La/Pb-Verhältnis von eins zu zwei zugrunde liegt. Die Ergebnisse der Messungen an der in Giesharz eingebetteten und angeschliffenen Probe entsprechen den Ergebnissen der Messung am Pressling, die in **Tabelle 6.6** zusammengestellt sind. Bei den Spotmessungen, die an unterschiedlichen Stellen des Materials vorgenommen wurden, treten innerhalb der Probe keine Abweichungen von dem gemessenen La/Pb-Verhältnis auf. Die Pulverprobe von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ kann somit als homogen betrachtet werden.

Tabelle 6.6 Ergebnisse der EDX-Messung (Pressling).

	La L_α -Linie in Atom%	Pb L_α -Linie in Atom%	Kippwinkel in °
Messung 1	36,94(2,44)	63,06(4,67)	13
Messung 2	39,72(2,51)	60,28(4,59)	19
Messung 3	35,27(2,21)	64,73(4,56)	25
Messung 4	38,79(2,60)	61,21(4,63)	13
Messung 5	35,85(2,41)	64,15(4,82)	11
Messung 6	33,52(2,51)	66,48(5,57)	21
Durchschnitt	36,68(2,45)	63,32(4,81)	17

6.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Probenpräparation

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wurden im molaren Verhältnis von eins zu zwei verrieben, in Korundtiegel gefüllt und bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ für 6 h im Simon-Müller-Ofen an Luft erhitzt. Das entstandene Produkt $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ wurde in verriebener Form in Ethanol dispergiert und auf ein Cu-Netz mit einer Kohlenstofflochfolie aufgebracht.

Übersichtsaufnahmen

Die Übersichtsaufnahmen (**Abbildung 6.5**) zeigen Teilchen zwischen 50 und 400 nm, wobei auch noch kleinere Strukturen erkennbar sind.

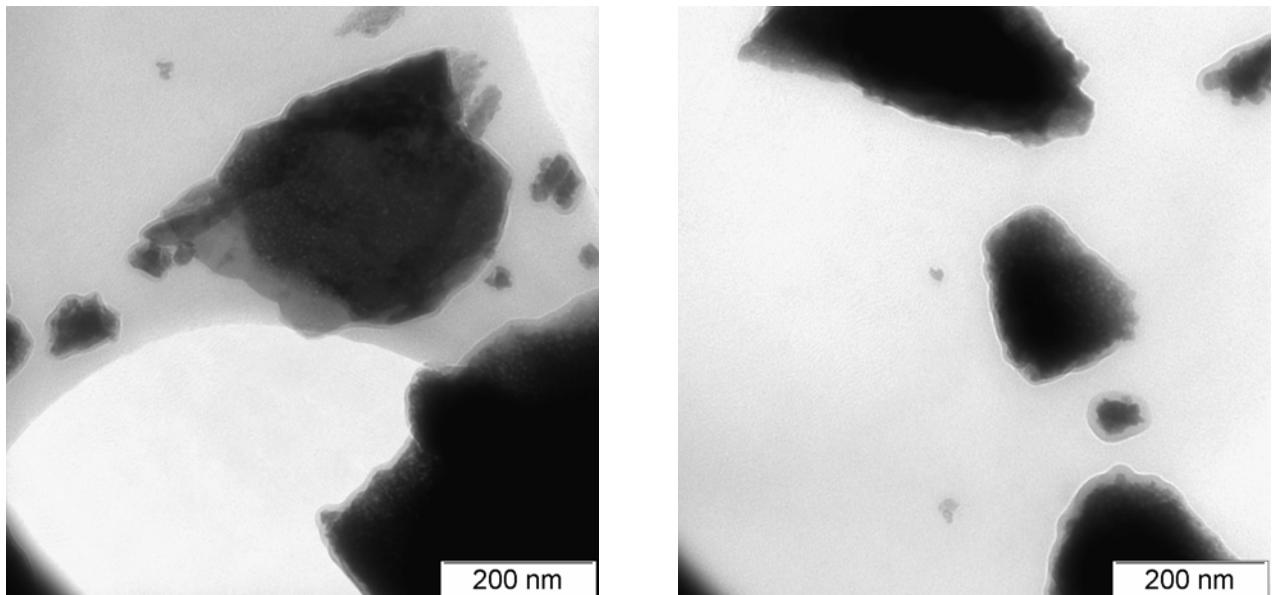


Abbildung 6.5 Übersichtsaufnahmen am TEM von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$.

EDX-Messungen

Die EDX-Messungen (**Tabelle 6.7**) an $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ bzw. $\text{La}_n\text{Pb}_{1-n}\text{O}_{2-\delta}$ deuten auf eine Häufung an Teilchen mit $n = 0,33$ hin. Es tritt jedoch auch noch eine Phase mit $n = 0,8$ auf. Messungen an Teilchen zwei, drei und vier zeigten, dass die Zusammensetzung an unterschiedlichen Stellen innerhalb der Teilchen im Rahmen der Messgenauigkeit konstant ist.

Tabelle 6.7 Ergebnisse der EDX-Messungen am Transmissionselektronenmikroskop.

	La L-Serie in Atom%	Pb L-Serie in Atom%
Messung 1 / Teilchen 1	65,81	34,19
Messung 2 / Teilchen 2	35,98	64,02
Messung 3 / Teilchen 2	35,47	64,53
Messung 4 / Teilchen 3	77,62	22,38
Messung 5 / Teilchen 3	74,98	25,02
Messung 6 / Teilchen 4	32,28	67,72
Messung 7 / Teilchen 4	34,00	66,00
Messung 8 / Teilchen 5	34,63	65,37
Messung 9 / Teilchen 6	33,69	66,31
Messung 10 / Teilchen 7	28,71	71,29
Messung 11 / Teilchen 8	33,14	66,86
Messung 12 / Teilchen 9	71,7	28,3
Messung 13 / Teilchen 10	81,16	18,84

Abbildung 6.6 zeigt die Hellfeldbilder und zugehörige Beugungsbilder der Teilchen 8 (links) mit $n = 0,33$ und Teilchen 10 (rechts) mit $n = 0,8$. Rein visuell erscheinen die Teilchen mit $n = 0,33$ eine körnigere Struktur aufzuweisen, die Teilchen mit $n = 0,8$ haben schärfere Kanten. Erste Übersichtsaufnahmen von Beugungsbildern zeigten keine Überstruktureflexe oder andere Hinweise auf modulierte Strukturen. Bei der vorliegenden Kristallqualität sind solche Aussagen praktisch nicht möglich. Wie in **Abbildung 6.6** zu sehen ist, zeigen die Beugungsbilder der Teilchen mit $n = 0,33$ nur diffuse Beugungsringe mit nur wenigen unscharfen Reflexen. Beugungsbilder mit scharfen Reflexen konnten nur von der lanthanreicheren Zusammensetzung mit $n = 0,8$ erhalten werden, bei der es sich allerdings nicht um die zu untersuchende Verbindung $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ handeln kann. Diese Teilchen sind auch deutlich in der Unterzahl und könnten durch die Behandlung der Probe mit Ethanol entstanden sein. Diese Ergebnisse verdeutlichen jedoch, dass es nicht möglich ist Aussagen über das Vorliegen einer Überstruktur in $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ zu treffen.

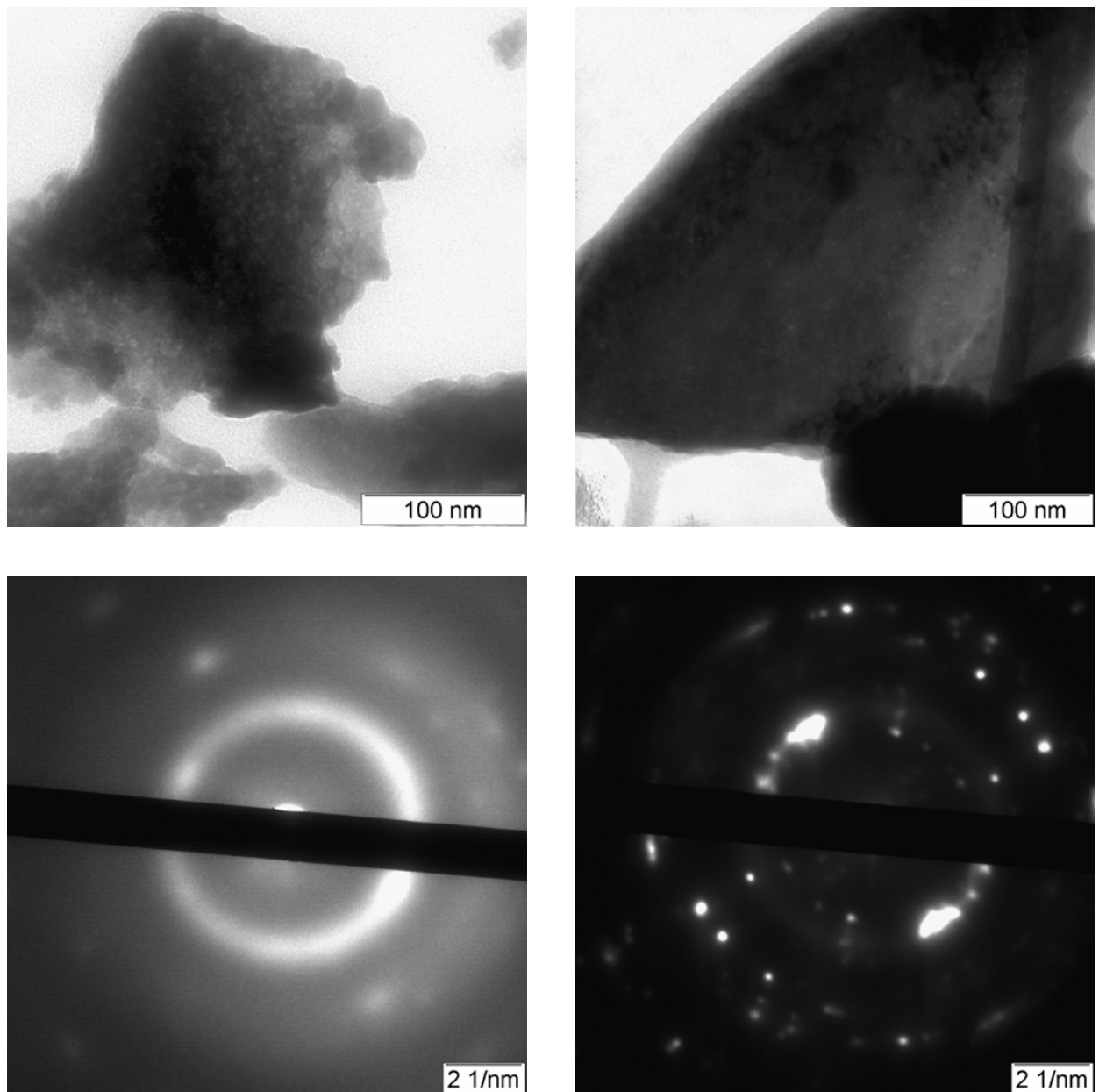


Abbildung 6.6 Hellfeldbilder und zugehörige Beugungsbilder von $\text{La}_n\text{Pb}_{1-n}\text{O}_{2-\delta}$ der Messung 11/Teilchen 8 mit $n = 0,33$ (links) und der Messung 13/Teilchen 10 mit $n = 0,8$ (rechts).

6.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens wurde $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ (ca. 50 mg) in einer DTA/TG - Apparatur (Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429) mit einer Aufheizrate von 2 K/min in einem Korundtiegel in einem schwachen Stickstoffstrom bis auf 1250 °C erhitzt. **Abbildung 6.11** zeigt die Aufheizkurven der TG (schwarze Kurve) und der DTA (rote Kurve).

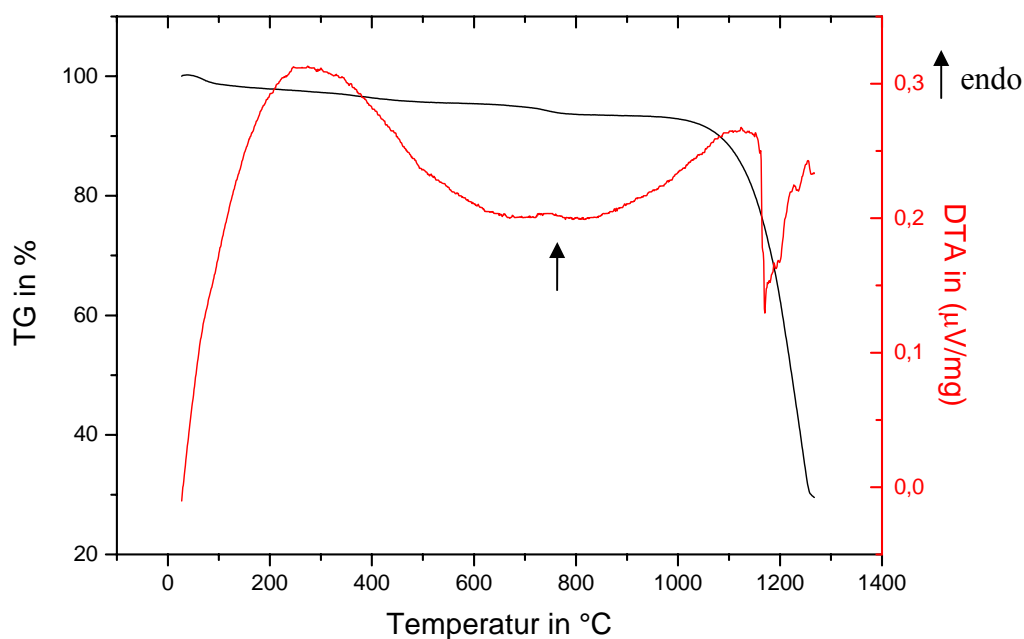


Abbildung 6.11 DTA/TG von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$. Der schwache endotherme Effekt bei 775 °C ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

DTA/TG-Untersuchungen von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ zeigen beim Erhitzen der Verbindung einen kontinuierlichen Massenverlust bis 775 °C von ca. 5 % und einen sehr schwachen endothermen Effekt bei 775 °C. Bis zu der drastischen Abnahme bei 1100 °C wird keine weitere Massenänderung beobachtet. Die kontinuierliche Gewichtsänderung könnte auf die Abgabe von Sauerstoff zurückzuführen sein, die mit einer Änderung der Oxidationsstufe des Bleis von +4 nach +2 verbunden ist. Theoretisch berechnet sich für die Grenzfälle der Oxidationsstufen +4 bzw. +2, mit den sich daraus ergebenden Zusammensetzung von $\text{LaPb}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{La}_2\text{Pb}_4\text{O}_{11}$) bzw. $\text{LaPb}_2\text{O}_{3,5}$ ($\text{La}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$) eine Differenz von 4,98 %. Die Verbindungen $\text{Gd}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$, über deren Existenz in der Literatur [95] nur

wenig berichtet wurde, weisen ebenfalls Zusammensetzungen auf, die sich aus einer Oxidationsstufe von + 2 für Blei ergibt.

Zu Beginn liegt Blei vermutlich in der Oxidationsstufe + 4 vor und steht somit in Einklang mit den Analysen der Rietveld-Verfeinerung von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$. Die Ergebnisse der Kurzmitteilung über reversible Redoxprozesse in einem Lanthan-Blei(II,IV)-Oxid mit Fluorid-Defektstruktur [89] erscheinen plausibel: Da dieses gemischtvalente Plumbat bei ungefähr 700 °C [89], d.h. gegen Ende des kontinuierlichen Massenverlustes dargestellt wurde, könnte im Gegensatz zu der hier bei 600 °C (12 h) synthetisierten Verbindung Blei in den Oxidationsstufen + 2 und + 4 vorliegen.

6.6 Mögliche Phasenumwandlung von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$

Um zu überprüfen, ob $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, wie auch $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ in einer kubischen β - und in einer monoklinen α -Modifikation auftritt, die durch langsames Abkühlen stabilisiert werden kann, wurde kubisches $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ nach der Synthese an Luft, um einen Verlust von Sauerstoff (siehe **Kapitel 6.5**) und ein Sublimieren des Bleis zu verhindern, in einen Gold-Tiegel gefüllt, verschweißt und zum Schutz der Metallampulle in evakuierten Kieselglasampullen auf 950 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für vier Tage gehalten und anschließend mit 0,1 °C/h abgekühlt. Die Farbe des kristallinen Pulvers änderte sich von dunkelbraun nach hellbraun bis grau. Die Probe wurde dann nochmals im Goldtiegel auf 950 °C erhitzt und anschließend an Luft schnell abgekühlt. Dabei entstand eine neue Phase. **Abbildung 6.12** zeigt die Pulverdiffraktogramme von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ vor und nach dem Tempern bei 950 °C sowie das Pulverdiagramm der nochmals kurz auf 950 °C erhitzten und anschließend schnell abgekühlten Probe.

Indizierungsversuche des Pulverdiffraktogramms der neuen Phase ergaben zwar verschiedene Möglichkeiten monokliner Indizierungen, von denen jedoch keine mit den berichteten monoklinen Zellen von $\text{Gd}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$ [95] oder auch $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [102] in Einklang gebracht werden konnten.

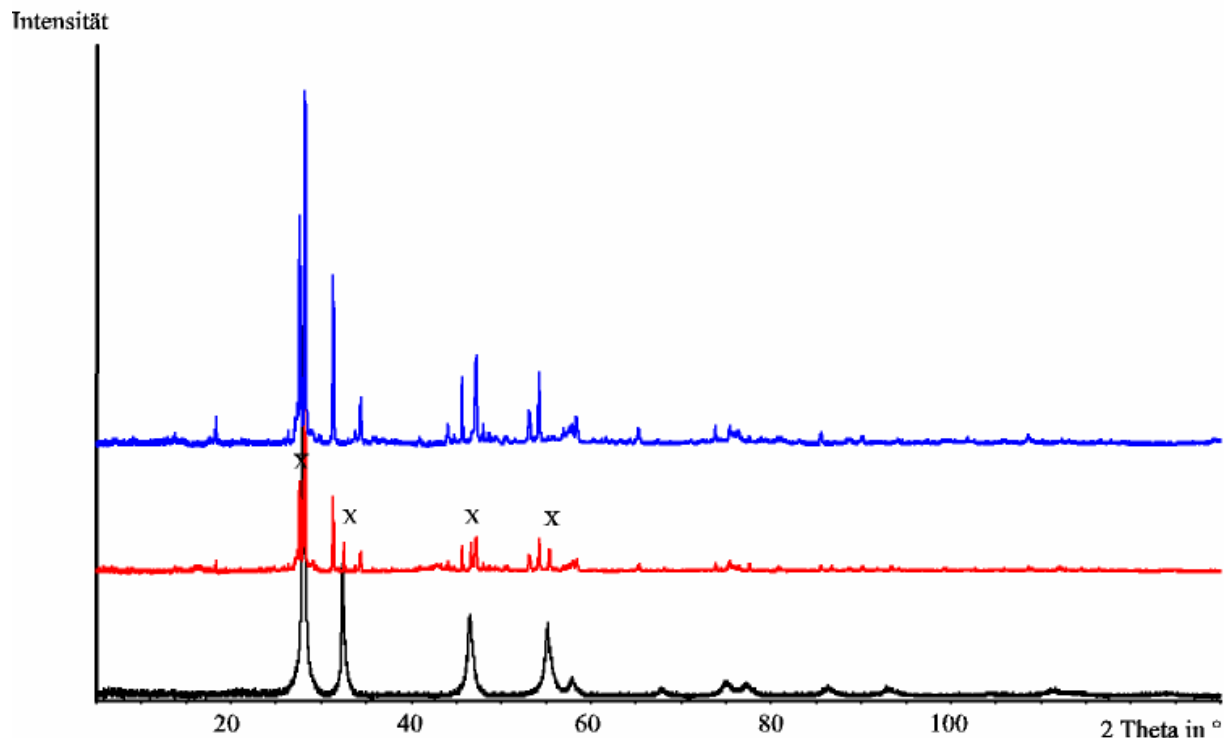


Abbildung 6.12 Diffraktogramme von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, nach dem Erhitzen auf 950 °C im Goldtiegel (rot) und nach erneutem Erhitzen auf 950 °C und anschließendem schnellem Abkühlen (blau). Im roten Diffraktogramm erkennt man noch Reflexe von $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ (mit x gekennzeichnet).

Unter der Annahme, dass sich der Sauerstoffgehalt der Probe nicht verändert hat, weisen die Ergebnisse der Versuche möglicherweise auf eine Phasenumwandlung hin, wie sie auch bei $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ beobachtet wird. Erste Versuche zeigten jedoch, dass keine erneute Umwandlung der monoklinen Phase in die kubische Form durch Erhitzen auf 950 °C und schnellem Abkühlen (blaues Diffraktogramm) stattfindet. Die Ergebnisse sollte an dieser Stelle jedoch nochmals überprüft und weitere Versuche sollten durchgeführt werden.

6.7 Diskussion

Rietveld-Verfeinerungen an $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ bestätigten das von B. Bodensohn und M. Trömel [89] für ternäre Lanthanoidbleioxide bzw. von O. Masson et al. [106] für $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ berichtete CaF_2 -Strukturmodell mit Defekten im Sauerstoffteilgitter und lieferten detaillierte Strukturdaten. Auch fanden sich große Werte für die Debye-Waller-Parameter der Sauerstoffatome, die sich jedoch durch Freigabe des Besetzungsverhältnisses und Aufspaltung in zwei Sauerstoffpositionen von $9,7(5) \text{ \AA}^2$ auf $0,7(4) \text{ \AA}^2$ für O(1) und $2,2(9) \text{ \AA}^2$

für O(2) reduzieren ließen. Die Fehlordnung erstreckt sich, wie auch für $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ berichtet, in der [111]-Richtung, und die Besetzung für Sauerstoff liegt mit 0,88(3) innerhalb dem erwarteten Wert von 11/12, was für ein Vorliegen von Lanthan in der Oxidationsstufe + 3 und Blei in der Oxidationsstufe + 4 spricht. In $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ liegen somit zu $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ strukturell vergleichbare Verhältnisse vor. Auch zeigte sich in ersten Versuchen, dass hier möglicherweise ebenfalls eine Phasenumwandlung in eine stabilere monokline Modifikation stattfindet. An dieser Stelle sollten, um diese neue unbekannte Phase strukturell zu charakterisieren und den Phasenübergang zu bestätigen, weitere Untersuchungen erfolgen. Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, wie auch $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, als Intermediat zwischen dem amorphen und kristallinen Zustand bei der Kristallisation einer stabilen Modifikation zu sehen ist. Dabei weisen die Verbindungen sowohl eine Nahordnung, wie die eines Glases auf, als auch eine sich aufbauende Fernordnung, die zuerst bei den Kationen in Erscheinung tritt [106].

Untersuchungen die klären, ob es sich bei dem ternären $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, um einen Ionenleiter handelt, sind begonnen worden. Die großen Werte der Debye-Waller-Parameter würden sich dann auf einen dynamischen Effekt zurückführen lassen. Eine weitere offene Fragestellung, die noch geklärt werden sollte ist die, ob in der Verbindung ein Teil des Bleis auch in der Oxidationsstufe + 2 vorliegt. Die verfeinerte Besetzung des Sauerstoffs zu 0,88(3) und die DTA/TG-Untersuchungen sprechen für das Vorliegen von Blei in der Oxidationsstufe + 4.

Gibt es „Anti-Gläser“?

Die Einführung des Begriffs der „Anti-Gläser“ bleibt sehr fraglich. Festkörper sollten sehr sorgfältig untersucht werden, um zu klären, ob zum Beispiel die gestörte Nahordnung bei einer im Mittel bestehenden Fernordnung tatsächlich vorliegt oder ob Verbindungen je nach Einzelfall nicht auch in z.B. andere Arten von Fehlordnung eingeteilt werden können. So ergaben auch Untersuchungen von Erdalkalibismutaten und -telluraten [104, 111] mit Hilfe von Neutronenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie eine erhöhte Nahordnung durch Mikrodomänen im Sauerstoffgitter, Order-Disorder-Strukturen und Antiphasen-Domänen-Strukturen. Denkbar wäre auch eine Zuordnung zu den schnellen Ionenleiter, modulierten Strukturen, Subtraktionsmischkristallen oder, wie bei $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, ein Erklärungsversuch über eine bestehende Nahordnung bei einer sich erst im Aufbau befindenden Fernordnung.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von bekannten und neuen Oxidnitraten, deren Zersetzungsprodukten und der potentiellen Anwendungen der Oxidnitate als Precursoren und NO_x-Speicher.

In **Kapitel 3** wurde die thermische Zersetzung von Sr(NO₃)₂ und Ba(NO₃)₂, welches in NO_x-Speicherkatalysatoren in der Automobilindustrie verwendet wird, untersucht. Um eventuell auftretende Zwischenstufen, bei denen es sich auch um Oxidnitate handeln könnte, zu isolieren, wurden die Nitrate von Barium und Strontium nur kurz über ihren Schmelzpunkt erhitzt und wieder abgekühlt. Beim Abkühlen der jeweiligen Nitratschmelzen an Luft trat eine neue, unbekannte Phase auf. Dabei handelte es sich um die Verbindungen Sr₂(OH)₃NO₃ bzw. Ba₂(OH)₃NO₃. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden anhand von Röntgen-Einkristall- und Pulverdaten bestimmt und verfeinert. In den hexagonalen Kristallstrukturen (*P6* $\bar{2}m$) dieser Hydroxidnitate sind die Erdalkalitionen von den Hydroxidionen in Form von trigonalen Prismen umgeben. Diese Prismen sind über die trigonalen Flächen entlang der c-Richtung und über Kanten in der ab-Ebene verknüpft. Sie bilden sechseckige Röhren, in denen sich die Nitratgruppen befinden. Die Bildung und Zersetzung von Sr₂(OH)₃NO₃ wurde mit Hilfe von DTA/TG-Messungen untersucht, und es konnte gezeigt werden, dass der Stabilitätsbereich dieser Verbindung sowie der Bariumverbindung innerhalb des optimalen Bereichs zur NO_x-Konversion von eingesetzten Speicherkatalysatoren liegt. Von Sr₂(OH)₃NO₃ wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen und mit dem Infrarotspektrum des Minerals Gerhardtit Cu₂(OH)₃NO₃, das strukturell jedoch keine Ähnlichkeiten zu den hier vorgestellten Hydroxidnitraten aufweist, verglichen. Des Weiteren konnten im Unterschied zu der Synthese von den bisher bekannten Hydroxidnitraten die Verbindungen Sr₂(OH)₃NO₃ und Ba₂(OH)₃NO₃ gezielt durch eine direkte Festkörperreaktion, ausgehend von den jeweiligen wasserfreien Hydroxiden und den Nitraten, in Kieselglasampullen hergestellt werden.

Da die Lanthanoidoxidnitate mit der Zusammensetzung LnONO₃ zwar schon seit den 1960ern bekannt sind, aber bis heute noch nicht vollständig röntgenographisch untersucht worden sind, wurden in **Kapitel 4** die Verbindungen LnONO₃ mit Ln = Pr, Nd und Sm – Yb synthetisiert und charakterisiert. Die Oxidnitate wurden isotyp zu YONO₃ in der tetragonalen Raumgruppe *P4/nmm* verfeinert. In der Kristallstruktur dieser Verbindungen alternieren in c-Richtung [Ln₂O₂]²⁺-Schichten mit doppelten Schichten aus Nitratgruppen. Aufgrund der Ähnlichkeit der Oxidnitate zu den Oxidhalogeniden wurde in der vorliegenden Arbeit die

von Sillén getroffene Einteilung, gemäss der Anzahl an Halogenidschichten, die von den Metalloxidschichten getrennt sind, übernommen. Die Lanthanoxidnitrate lassen sich somit, da hier doppelte Nitratschichten auftreten, dem X_2 -Typ zuordnen. Rietveld-Verfeinerungen ergaben, dass die Nitratgruppen in der Raumgruppe $P4/nmm$ fehlgeordnet sind, und eine mögliche Ausordnung der Nitratgruppen in einer Untergruppe von $P4/nmm$ wurde diskutiert sowie eine mögliche Ordnung der NO_3^- -Ionen senkrecht zueinander in der ab -Ebene, kombiniert mit einer Fehlordnung der Nitratgruppen in c -Richtung in Betracht gezogen. Die Zersetzung der Verbindungen wurde mit Hilfe von thermoanalytischen Methoden untersucht und verläuft gemäß den Massenverlusten für $Ln = \text{Nd}, \text{Sm}$ und Tm über $\text{Ln}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ und für $Ln = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ und Er über $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{NO}_3$. Des Weiteren wurde das magnetische Verhalten von NdONO_3 , SmONO_3 , EuONO_3 und GdONO_3 bestimmt. Die Ergebnisse entsprechen weitgehend den Erwartungen für dreiwertige Lanthanoidionen in einem kubischen Ligandenfeld.

Auf die Synthese und Untersuchung der neuen Oxidnitrate $\text{LnPbO}_2\text{NO}_3$ mit $Ln = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ und Sm wurde in **Kapitel 5** ausführlich eingegangen. Die tetragonalen Kristallstrukturen bestehen aus abwechselnden $[\text{LnPbO}_2]^+$ - und $[\text{NO}_3]^-$ -Schichten. Die Verbindungen lassen sich dem X_1 -Typ zuordnen. Ein Vergleich der Lanthanoidbleioxidnitrate mit dem orthorhombischen $\text{BiSrO}_2\text{NO}_3$ deutete darauf hin, dass die ungepaarten Elektronenpaare in diesen Verbindungen einen strukturellen Einfluss haben. Auch zeigte sich, dass diese gemischten Oxidnitrate mit schichtartigem Aufbau offenbar bevorzugt bei Anwesenheit eines Elementes mit s^2 -Konfiguration, wie Bismut oder Blei, gebildet werden. Thermoanalytische Untersuchungen ergaben eine zunehmende Instabilität der Oxidnitrate mit kleiner werdenden Lanthanoidionen. Von $\text{PrPbO}_2\text{NO}_3$ und $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$ wurde das magnetische Verhalten bestimmt und beide Verbindungen zeigen einen nahezu idealen Curie-Paramagnetismus. Die Lanthanverbindung wurde auf ihre mögliche Verwendung als Precursor und NO_x -Speicher hin untersucht. Durch Umsetzung von $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$ mit $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ im molaren Verhältnis von 1:2 entstand $\text{La}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$, ein ferromagnetisches Material, das seinen Widerstand stark in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes (GMR-Effekt) ändert. Auch konnte gezeigt werden, dass $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$ in der Lage ist, NO_x abzugeben, und dass das Zersetzungsprodukt $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ wieder unter Nitratbildung NO_x aufnehmen kann.

In **Kapitel 6** wurde $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, das in der Literatur als „Anti-Glas“-Phase beschrieben wird, mit Hilfe von Rietveld-Analysen und Raster- sowie Transmissionselektronenspektroskopie

näher untersucht. $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$ wurde in einer Fluorit-Defektstruktur, in der die 4a (0, 0, 0) Lage statistisch von Lanthan und Blei im Verhältnis von 1/3 zu 2/3 und Sauerstoff die 8c (1/4, 1/4, 1/4) Lage zu 11/12 besetzt, verfeinert. Die hohen Debye-Waller-Parameter der Sauerstoffatome ließen sich durch eine Aufspaltung in zwei Sauerstoffpositionen reduzieren. Die Fehlordnung der Sauerstoffatome erstreckt sich, wie auch für $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ berichtet, in der [111]-Richtung. Bei den Untersuchungen am Raster- und Transmissions-elektronenmikroskop wurde ein La/Pb-Verhältnis von 1/3 zu 2/3 ermittelt und festgestellt, dass die Probe zum einen als homogen anzusehen ist und zum anderen auch Teilchen, deren Größe im Nanometerbereich liegt, auftreten. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass möglicherweise eine Phasenumwandlung in eine monokline Modifikation stattfindet. Die Definition der „Anti-Gläser“ bleibt fraglich, und die Untersuchungen deuten daraufhin, dass $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$, wie auch $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, als Intermediat zwischen dem amorphen und kristallinen Zustand bei der Kristallisation einer stabilen Modifikation zu sehen sein könnte.

8 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
A	Alkalimetall
B _{iso}	Debye-Waller-Parameter
°C	Grad Celcius
χ_{mol}	molare Suszeptibilität
$\chi_{\text{mol, korr}}$	korrigierte molare Suszeptibilität
d	Abstand
DTA	Differenzielle Thermoanalyse
EA	Erdalkalimetall
EDX	Energy Disperse X-ray
endo	endotherm
ESR	Electron Spin Resonance
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
exo	exotherm
FC	field cooled
FTIR	Fourier Transform Infrarot
G	Gauß
GMR	Giant Magneto Resistance
H	Magnetfeldstärke
h	Stunde
HC	Kohlenwasserstoffe
I	Intensität
IR	Infrarot
K	Kelvin
KZ	Koordinationszahl
λ	Wellenlänge oder Luftverhältnis
Ln	Lanthanoid
μ_{B}	Borsche Magnetone
μ_{exp}	experimentell ermitteltes magnetisches Moment
μ_{J}	berechnetes magnetisches Moment
ν_{n}	charakteristische Schwingung
Oe	Oersted

8 Abkürzungsverzeichnis

REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SCR	Selective Catalytic Reduction
SQUID	Superconducting Quantum Intereference Device
T	Temperatur
θ	Beugungswinkel Theta
TG	Thermogravimetrie
TUP	Temperaturunabhängiger Paramagnetismus
U_{eq}	äquivalenter Auslenkungsparameter
U_{iso}	isotroper Auslenkungsparameter
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
ZFC	zero field cooled

9 Literaturverzeichnis

- [1] P. Ziegler, *Dissertation*, Tübingen **2005**.
- [2] P. Ziegler, K. Gibson, H.-J. Meyer, German Patent Specification PCT/EP03/08861, DE 10261549.7 Patentamt München **2002**.
- [3] K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, *Physica C* **2003** 397, 112.
- [4] A. Hertzberg, *Dissertation*, Karlsruhe **2001**.
- [5] W. W. Wendlandt, *Anal. Chim. Acta* **1956**, 15, 435.
- [6] D. Pelloquin, M. Louer, D. Louer, *J. Solid State Chem.* **1994**, 112, 182.
- [7] A.-E. Gobichon,, J. P. Auffredric, D. Louer, *Solid State Ionics* **1997**, 93, 51.
- [8] P. Ziegler, I. Grigoraviciute, K. Gibson, J. Glaser, A. Kareiva, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 3610.
- [9] N. Kumada, N. Takahashi, N. Kinomura, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 321.
- [10] P. Ziegler, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Krist.* **2004**, 219, 91.
- [11] H. Hayakawa, E. Akiba, H. Ihara, S. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, 1303.
- [12] I. Naray-Szabo, G. Argay, P. Szabo, *Acta Cryst.* **1965**, 19, 180.
- [13] H. Behm, *Acta Cryst. C* **1983**, 39, 1319.
- [14] K. Brodersen, G. Liehr, G. Schottner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 531, 158.
- [15] M.J. Haley, S.C. Wallwork, B. Duffin, N. Logan, C.C. Addison, *Acta Cryst. C* **1997**, 53, 829.
- [16] T. Huang, C. Chen, M. Tai, Materials Research Society Symposia Proceedings **2001**, 674, U3.4.1-U3.4.6.
- [17] C. Borca, S. Adenwalla, S. Liou, Q. Xu, J. Robertson, P. Dowben, *Materials Letters* **2002**, 57, 325.
- [18] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, 209.
- [19] N. V. Coppa, W. L. Hulst, J. L. Smith, J. Brynstad, *J. Mat. Res.* **1994**, 9, 2510.
- [20] Y. W. Hsueh, S. C. Chang, R. S. Liu, L. Woodall, M. Gerards, *Mat. Res. Bull.* **2001**, 36, 1653.
- [21] P. Badica, G. Aldica, S. Mandache, *Supercond. Sci. Tech.* **1999**, 12, 162.
- [22] K. Gibson, S. Dill, V. Cauniene, B. Sailer, H.-J. Meyer, M. Lehmann, L. Woodall, M. Gerards, *Physica C* **2002**, 372, 995.
- [23] K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, *Supercond. Sci. Technol.* **2004**, 17, 786.
- [24] K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, *Physica C* **2004**, 403, 1.

- [25] R. Krebs, L. Spiegel, B. Stiebels, 8. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motortechnik, Aachen, **1999**.
- [26] K. Noma, Y. Iwamoto, N. Murakami, K. Lida, O. Nakayama, SAE Technical paper Series, Nr. 980150, Warrendale, USA, **1998**.
- [27] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, N. Suzuki, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, K. Kasahara, *Catal. Today* **1996**, 27, 63.
- [28] W. Bögner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M. Brogan, R. Brisley, D. E. Webster, *Appl. Catal. B* **1995**, 7, 153.
- [29] E. Fridell, H. Person, B. Westerberg, L. Olsson, M. Skoghlundh, *Catal. Lett.* **2000**, 66, 71.
- [30] F. Rodrigues, L. Juste, C. Potvin, J. Temperé, G. Djéga-Mariadassou, *Catal. Lett.* **2001**, 72, 59.
- [31] B. Westerberg, E. Fridell, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 165, 249.
- [32] N. Cant, M. J. Patterson, *Catal. Today* **2002**, 73, 271.
- [33] P. Broqvist, I. Panas, H. Grönbeck, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 9613.
- [34] H. L. Wells, S. L. Penfield, *Am. J. Sci.* **1885**, 30, 50.
- [35] C. Gerhardt, *J. Prakt. Chem.* **1846**, 39, 136.
- [36] H. R. Ostwald, *Z. Kristallogr.* **1961**, 116, 210.
- [37] K. Kohler, *Z. Kristallogr.* **1955**, 106, 474.
- [38] H. Effenberger, *Z. Kristallogr.* **1983**, 165, 127.
- [39] B. Bovio, S. Locchi, *J. Crystallogr. Spectro. Research* **1982**, 16, 507.
- [40] P. Rabu, S. Angelov, P. Legoll, M. Belaiche, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1463.
- [41] L. Markov, K. Petrov, R. Ioncheva, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* **1985**, 30, 1718.
- [42] L. Markov, K. Petrov, V. Markov, *Thermochim. Acta* **1986**, 106, 283.
- [43] M. Louër, D. Louër, A. L. Delgado, O. G. Martinez, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1989**, 26, 241.
- [44] M. Lundberg, A. J. Skarnulis, *Acta Cryst. B* **1976**, 32, 2944.
- [45] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, D. A. Grossie, *J. Solid State Chem.* **1986**, 63, 231.
- [46] D. Lengauer, G. Giester, P. Unfried, *Powder Diffraction* **1994**, 9, 115.
- [47] A.-M. R. Roldan, M. Louër, J.-P. Auffredric, D. Louër, *Acta Cryst. C* **1983**, 39, 418.
- [48] M. Louër, D. Grandjean, D. Weigel, *Acta Cryst. B* **1973**, 29, 1703.
- [49] P. Bénard, D. Louër, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 1345.
- [50] S. M. Grimes, S. R. Johnston, I. Abrahams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1, 2081.
- [51] B. Ribár, M. Matcivić, M. Šljukić, F. Gabela, *Z. Kristallogr.* **1971**, 134, 311.

- [52] G.M. Sheldrick, SHELX-97: Programmpaket zu Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen **1997**.
- [53] A. L. Spek, PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht **2001**.
- [54] Rodriguez-Carvajal, Programm FullProf, PC-Version, 3.1 c, Frankreich **1996**.
- [55] A. Leclaire, *J. Solid State Chem.* **1979**, 28, 235.
- [56] E. A. Secco, G. G. Worth, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2504.
- [57] I. D. Brown, *Acta Cryst. A* **1976**, 32, 24.
- [58] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen, Thieme Verlag, Stuttgart **1981**.
- [59] L. G. Sillén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 242, 41.
- [60] L. G. Sillén, *Naturwissenschaften* **1942**, 30, 318.
- [61] A. L. Delgado, C. P. Cortina, O. Garcia-Martinez, *An. Quim.* **1984**, 80, 189.
- [62] Q. Zhang, C. Lu, W. Yang, S. Chen, Y. Yu, *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, 7, 889.
- [63] N. Guillou, J. P. Auffrédric, D. Louër, *J. Solid State Chem.* **1994**, 112, 45.
- [64] J. M. Haschke, *Inorg. Chem.* **1974**, 13(8), 1812.
- [65] J.-C. G. Bünzli, E. Moret, J.-R. Yersin, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 66, 762.
- [66] J.-C. G. Bünzli, B. Klein, V. Kasperek, *J. Less-Common Met.* **1983**, 93, 157.
- [67] J. Hölsä, M. Karppinen, *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 135.
- [68] J. Hölsä, M. Karppinen, E. Kestilä, *J. Alloys Compds* **1994**, 207/208, 65.
- [69] J. Hölsä, E. Kestilä, M. Karppinen, *Z. Phys. Chem.* **1994**, 187, 61.
- [70] A. Oda, S. Tamura, N. Imanaka, G. Adachi, *Chemical Sensors* **2002**, 18 A, 55.
- [71] B. A. A. Balboul, *Thermochim. Acta* **2004**, 419, 173.
- [72] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1949**, 2, 388.
- [73] PowderCell for Windows, Version 2.3, W. Kraus und G. Nolze, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, **1999**.
- [74] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751.
- [75] M. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner Stuttgart-Leipzig, **1999**.
- [76] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 10. Auflage, Oldenburg-Verlag, **1993**, S. 465.
- [77] J. Ketterer, V. Krämer, *Mater. Res. Bull.* **1985**, 20, 1031.
- [78] L. G. Sillén, *Z. Svensk. Kem. Tidskr.* **1941**, 53, 39.
- [79] L. G. Sillén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 246, 115.
- [80] J. F. Ackermann, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 883.
- [81] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallog.* **1932**, 81, 469.

- [82] D. O. Charkin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **2003**, *175*, 316.
- [83] S. M. Fray, C. J. Milne, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **1997**, *128*, 115.
- [84] M. A. Kennard, J. Darriet, J. Grannec, A. Tressaud, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 201.
- [85] H. Kodama in: A. Dreyer, M. J. Hudson, P. A. Williams, *Progress in Ion Exchange - The Royal Society of Chemistry* **1997**, *196*, 39.
- [86] H. Kodama, Japanese Patent 2000086243, Science and Technology Agency, National Institute for Research in Inorganic Materials, Japan **1998**.
- [87] S. Dill, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch.* **2005**, im Druck.
- [88] M. Garcia-Clavel, M. Martinez-Lope, M. Casais-Alvarez, A. Kilany, *Thermochim. Acta* **1986**, *98*, 205.
- [89] B. Bodensohn, M. Trömel, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1997**, *12*, 156.
- [90] P. A. Tanner, V. V. Ravi Kanth Kumar, C. K. Jayasankar, M. F. Reid, *J. Alloys Comp.* **1994**, *215*, 349.
- [91] A. Banerjee, S. Pal, S. Bhattacharya, B. C. Chaudhuri, *J. of Appl. Phys.* **2002**, *91*, 5125.
- [92] J. Gutiérrez, J. M. Barandiarán, M. Insausti, L. Lezama, A. Pena, J. Blanco, T. Rojo, *J. of Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7171.
- [93] PDF-Pulverdatenbank des International Centre for Diffraction Data, USA, Stand **1998**.
- [94] B. Bodensohn, M. Trömel, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1998**, *15*, 83.
- [95] B. Bodensohn, M. Trömel, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2000**, *17*, 156.
- [96] H. G. Burckhardt, M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1983**, *C39*, 1322.
- [97] M. Trömel, *Z. Kristallogr.* **1988**, *183*, 15.
- [98] M. Trömel, Hrsg. B. Krebs, *Forschungsbericht DFG*, VCH-Verlag, Weinheim **1992**.
- [99] M. Trömel, E. Münch, P. Hofer, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 260.
- [100] P. Hofer, *Dissertation*, Frankfurt **1991**.
- [101] M. Trömel, E. Münch, G. Miehe, *Z. Kristallogr.* **1989**, *186*, 295.
- [102] H. J. Rossell, M. Leblanc, G. Ferey, D. J. M. Bevan, D. J. Simpson, M. R. Taylor, *Aust J. Chem.* **1992**, *45*, 1415.
- [103] T. Takahashi, H. Iwahara, *Mat. Res. Bull.* **1978**, *13*, 1447.
- [104] P. Hofer, M. Trömel, *Acta Crystallogr. Suppl.* **1990**, *A46*, 301.
- [105] T. Graia, P. Conflant, G. Nowogrocki, J. C. Boivin, D. Thomas, *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 160.
- [106] O. Masson, P. Thomas, O. Durand, T. Hansen, J. C. Champarnaud, D. Mercurio, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2168.

- [107] M. El. Farissi, *Thesis of the University of Limoges*, **1987**.
- [108] S. A. Astafev, A. A. Abdullaev, V. A. Dolgikh, B. A. Popovkin, *Izu. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1989**, 5, 870.
- [109] Gy. A. Lovas, I. Dódony, L. Pöpl, Zs. Szaller, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135, 175.
- [110] Zs. Szaller, L. Pöpl, Gy. Lovas, I. Dódony, *J. Solid State Chem.* **1996**, 121, 251.
- [111] K. Gruber, *Dissertation*, Frankfurt **1993**.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. A. Mayer, M. E. Maier, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, H. Pommer, G. Reinhard, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, J. Strähle, W. Voelter, U. Weimar, K.-P. Zeller, C. Ziegler, Th. Ziegler.

Lebenslauf

Name: Simone Dill
Geburtsdatum: 09. August 1976
Geburtsort: Aalen
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch



Schulbildung

1983 - 1987: Schiller-Grundschule Aalen
1987 - 1996: Schubart-Gymnasium Aalen
Juni 1996: Allgemeine Hochschulreife

Studium an der Eberhard-Karls-Universität

Okt. 1996 - August 2002: Studium der Chemie
September 1998: Vordiplom
Januar - Juni 2002: Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema: *Ungewöhnliche Valenzzustände in Wolframhalogeniden* unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer.
Juni 2002: Abschluss des Diploms

Promotion

Oktober 2002 –
Februar 2006 Dissertation am Institut für Anorganische Chemie zum Thema: *Strukturen, thermischer Abbau und mögliche Anwendungen von Oxidnitraten* unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-J. Meyer