

GEFRIERGETROCKNETE ACETATE VON Sr UND Fe ALS REAKTIVE VORLÄUFER FÜR KOMPLEXE EISEN-STRONTIUM-OXIDE

H. Langbein^{}, S. Rösler and A. Börger*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Dresden, Mommsenstr. 13,
D-01069 Dresden, Germany

(Received April 1, 2003; in revised form January 10, 2004)

Abstract

The thermal decomposition of reactive freeze-dried acetate precursors for Sr-Fe-oxides was investigated by means of DTA, TG, mass spectroscopy and X-ray powder diffractometry. In the case of decomposition of Fe(III)- μ -oxo-acetate four superimposed main steps are characterized as release of (a) H₂O, (b) acetic acid and ketene (c) methane, ketene and CO₂ and (d) acetone and CO₂. On careful decomposition, single phase γ -Fe₂O₃ can be formed. The decomposition of freeze-dried mixed Fe-Sr-acetates reflects some aspects of the single acetates, but also an interaction between the components. The interactions result in a lower decomposition temperature of Sr-acetate (release of acetone and formation of SrCO₃). The decomposition temperature of SrCO₃ in the reactive mixture is also lowered. The simultaneous decomposition of SrCO₃ and its reaction with the Fe-component results directly in the formation of the expected complex Sr-Fe-oxide.

Keywords: freeze-drying, mass spectroscopy, strontium-iron-oxide, thermal analysis, XRD

Einführung

Für eine gezielte Darstellung von komplexen Oxiden unter milden Reaktionsbedingungen haben sich Übergangsmetall - Carboxylate als geeignete Vorläufersubstanzen erwiesen. Sie zersetzen sich bereits unterhalb 400°C unter Bildung weitgehend reiner Oxidphasen neben gasförmigen Zersetzungsprodukten [1–4]. Durch Zersetzung komplexer Carboxylate lässt sich u. U. die intermediäre Bildung von Einzeloxiden vermeiden. So entsteht z. B. bei der thermischen Zersetzung des kristallinen trinuklearen μ -oxo-Carboxylats [NiFe₂O(CH₃COO)₆(H₂O)₃] \cdot 2H₂O nach einem speziellen Zersetzungsregime NiFe₂O₄ mit Spinellstruktur bereits unterhalb 400°C in direkter Reaktion [5]. Zum gleichen Ergebnis führte die thermische Zersetzung entsprechend zusammengesetzter gefriergetrockneter Acetate des Fe und Ni [6, 7]. Der Vorteil der Gefrier Trocknung ist die Möglichkeit zur problemlosen Variation der Zusammensetzung

* Author for correspondence: E-mail: Hubert.Langbein@chemie.tu-dresden.de

der Ausgangslösungen innerhalb der Löslichkeitsgrenzen der entsprechenden Salze. Damit sind gefriergetrocknete Vorläufer für die unterschiedlichsten Zielprodukte relativ leicht zugänglich [8–10]. Problematisch erscheint allerdings die Ausdehnung der Methode auf die Synthese von Erdalkaliionen enthaltenden komplexen Oxiden, da bei der Zersetzung von Erdalkalicarboxylaten zunächst die thermisch relativ stabilen Erdalkalicarbonate entstehen. Trotzdem konnte bereits an Hand zahlreicher Beispiele gezeigt werden, dass auch in derartigen Fällen die Homogenität des Vorläufers bis auf das molekulare Niveau zu einer deutlich erhöhten Reaktivität führt. So lassen sich komplexe Sr-Übergangsmetall-Oxide durch thermische Zersetzung kristalliner Sr-Übergangsmetall-Malonate trotz intermediärer SrCO_3 -Bildung bei einer gegenüber der von konventionellen Festkörperreaktionen deutlich erniedrigten Synthesetemperatur herstellen [11]. Wir konnten zeigen, dass auch phasenreine La-Sr-Manganate mit Schichtstruktur durch thermische Zersetzung gefriergetrockneter La-Sr-Mn-Acetate bereits bei vergleichsweise niedriger Temperatur zugänglich sind [12].

Im Zusammenhang mit Untersuchungen am System $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ interessierten wir uns für die milde Präparation von $\text{SrFe}_6\text{O}_{19}$ und SrFeO_{3-x} . Während $\text{SrFe}_6\text{O}_{19}$ als hartmagnetisches Material für unterschiedlichste Anwendungen interessant ist, erweckt SrFeO_{3-x} potentiell Interesse als Ionenleiter [13]. Die in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen ($T, p(\text{O}_2)$) unterschiedlich verzerrte Perowskitstruktur von SrFeO_{3-x} ist bis $x=0,5$ erhältlich; bei Temperaturen unterhalb 900°C und niedrigem $p(\text{O}_2)$ entsteht $\text{SrFeO}_{2,5}$ mit Braunnillerit-Struktur [14]. Die Synthese der Sr-Fe-Oxidphasen durch Festkörperreaktion aus SrCO_3 und Fe_2O_3 erfordert im allgemeinen längere Reaktionszeiten bei hoher Temperatur. Eine deutliche Senkung der Reaktionstemperatur erreichten Berbenni und Marini [15] durch mechanische Aktivierung von $\text{SrCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gemengen über extrem lange Mahlprozesse. Wir synthetisierten zur milden Präparation der Oxidphasen gefriergetrocknete Acetate entsprechender Zusammensetzung. Zum Studium des Zersetzungsverlaufs hatte sich bereits bei vorangegangenen Untersuchungen zur Synthese von MnFe_2O_4 die thermische Analyse, gekoppelt mit der Massenspektroskopie, bewährt [16]. Während das Zersetzungsverhalten von Strontiumacetat bereits gut bekannt ist [12, 17] und auf Vergleichsdaten zurück gegriffen werden kann, gibt es bisher keine Untersuchungen zur Zersetzung homonuklearer und homovalenter Tris-Fe(III)- μ -oxo-Acetate sowie gemischter Acetate des Fe und Sr.

Experimentelles

Zur Herstellung der Fe(III)- μ -oxo-Acetatlösung werden 0,25 mol Fe-Pulver mit 100 mL Eisessig versetzt und in Stickstoffatmosphäre bis zur vollständigen Auflösung (ca. 1,5 h) am Rückfluss erhitzt. Das im Verlauf der Reaktion ausfallende Fe(II)-Acetat wird durch Zugabe von etwa 20 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die heiße Lösung durch eine Inertgasfritte filtriert. Die nach Abkühlung des grünen Filtrats erhaltene Suspension von Fe(II)-Acetat wird mit H_2O auf etwa 500 mL verdünnt und zur Oxidation des Fe unter Rühren langsam mit 30 mL 30%iger H_2O_2 -Lösung versetzt. Die erhaltene tief rotbraune Lösung ist über längere Zeit haltbar. Der Fe-Gehalt wird nach Abrauchen der Analysen-

proben mit HNO_3 komplexometrisch bestimmt. Zur Herstellung der Strontium-acetatlösung wird SrCO_3 in der stöchiometrischen Menge Eisessig gelöst. Anschließend wird mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Der genaue Sr-Gehalt der Lösung wird wiederum komplexometrisch ermittelt. Zur Gefriertrocknung werden essigsäure Lösungen der Einzelacetate der Konzentrationen 0,25 bis 0,45 mol/L oder im gewünschten Verhältnis gemischte Acetatlösungen in Edelstahlschalen rasch mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Nach Überführung in eine Gefriertrockenanlage (Alpha 2-4, Christ) wird bei einem Druck von 0,018 mbar innerhalb eines Zeitraums von 48 bis 72 h das Wasser ohne intermediäres Auftreten von Flüssigphasen absublimiert. Dabei erfolgt langsame Erwärmung des Gefriertrockengutes auf eine Temperatur zwischen 5 und 20°C. Im Ergebnis der Gefriertrocknung entstehen hoch disperse, locker agglomerierte Pulver. Das gefriergetrocknete Strontiumacetat ist kristallin. Der Hydratwasseranteil kann in Abhängigkeit von der Dauer des Gefriertrockenprozesses etwas schwanken. Die untersuchte Probe enthält 0,6 H_2O pro Formeleinheit und ist damit nur wenig verschieden von $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, welches durch Kristallisation aus wässriger Lösung erhalten wird. Gefriergetrocknetes Eisen(III)- μ -oxo-Acetat und alle gemischten Fe-Sr-Acetat- Gefriertrockenprodukte sind röntgenamorph. Der H_2O -Gehalt ist wiederum etwas abhängig von der Dauer der Gefriertrocknung. Für das in dieser Arbeit untersuchte Eisen- μ -oxo-Acetat wurde durch komplexometrische Titration und C-H-Analyse eine Bruttozusammensetzung $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ermittelt. Ein vergleichsweise untersuchtes kristallines Eisen- μ -oxo-Acetat wurde durch langsames Eindunsten einer etwa 40 Vol.% Essigsäure enthaltenden Acetatlösung nach der Oxidation durch H_2O_2 (s. o.) als ziegelrotes Pulver der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ erhalten. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte gefriergetrocknete gemischte Fe-Sr-Acetat mit $\text{Sr}/\text{Fe}=1:1$ hat die angenäherte Summenformel $[1/3[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7]+1\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2+1,95\text{H}_2\text{O}]$. Zur Darstellung der Ausgangspulver für die Untersuchungen zur Phasenausbildung werden die gefriergetrockneten Vorläufer an der Luft in dünner Schicht auf Edelstahlplatten mit 5 K min^{-1} auf 160°C und nach einer Haltezeit von 10 min mit 1 K min^{-1} auf 300°C (bei Sr - reichen Proben auf 350°C) erhitzt. Nach einer Haltezeit von 0,5 h werden die so behandelten Proben mit der Ofenabkühlung auf Raumtemperatur gekühlt. Die Untersuchungen zur Thermolyse der Produkte der Gefriertrocknung erfolgten in Argon-Atmosphäre (Argon 4.6) in einer Thermoanalyse-Apparatur STA 409 (Netzsch), gekoppelt mit einem Massenspektrometer QMG 420 mit Kapillarkopplung (Balzers). Ergänzende Messungen erfolgten in der Thermoanalyseapparatur STA 409 PC/PG-Luxx (Netzsch), gekoppelt mit dem Massenspektrometer QMS 403C-Aeolos, ebenfalls mit Kapillarkopplung (Balzers). Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Pulverdiffraktometer D5000 der Fa. Siemens mit CuK_α -Strahlung registriert (Schrittweite 0,02°, 1 s pro Schritt). Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem FT-IR Spektrometer Excalibur (Bio-Rad).

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt die TG-Kurven der gefriergetrockneten Acetate der Einzelkomponenten, eines kristallinen Eisen- μ -oxo-Acetats sowie eines gefriergetrockneten Acetats mit einem Sr/Fe-Verhältnis von 1:1. Die TG-Kurve des gefriergetrockneten Acetats mit einem Sr/Fe-Verhältnis von 1:12 ist infolge des geringen Sr-Anteils praktisch identisch mit dem des nur Fe als metallische Komponente enthaltenden Produktes. In der TG-Kurve des kristallinen Eisen- μ -oxo-Acetats treten mindestens sechs Stufen auf, was besonders aus der in Abb. 2 gezeigten DTG-Kurve ersichtlich ist. Das entsprechende gefriergetrocknete Produkt zeigt ein analoges Zersetzungsverhalten. Wegen des amorphen Charakters der Substanz sind die einzelnen Stufen

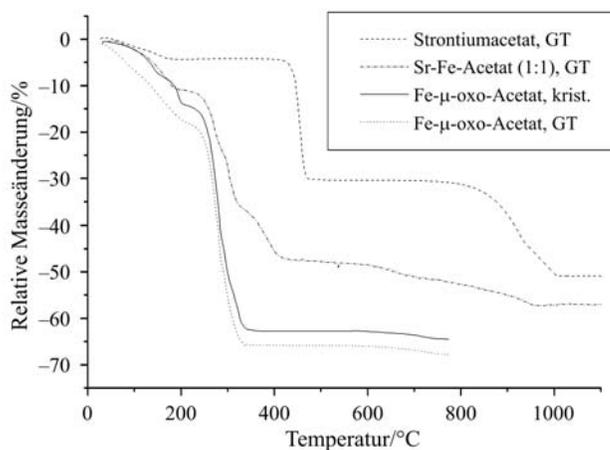


Abb. 1 Thermische Analyse von Acetaten; GT – Gefriertrocknung, krist. – kristallisiert; Heizrate: 5 K min⁻¹; Atmosphäre: Ar 4.6

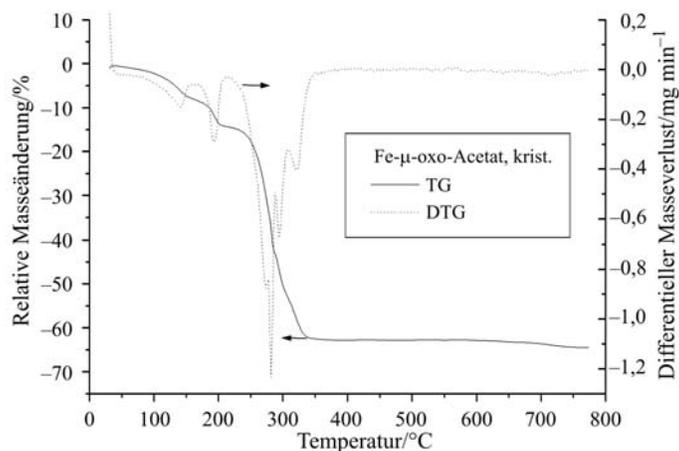


Abb. 2 Thermogravimetrie und differentielle Thermogravimetrie von kristallinem $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$; Heizrate: 5 K min⁻¹; Atmosphäre: Ar 4.6

stärker überlagert. Der höhere H₂O-Gehalt bedingt einen größeren Masseverlust in der Anfangsphase der Zersetzung bis 200°C. Der geringe Masseverlust beider Substanzen oberhalb 600°C ist durch die langsame Oxidation von geringen Mengen an im Verlauf der Zersetzung gebildetem Kohlenstoff durch Spuren von Sauerstoff in der Argon-atmosphäre bedingt.

Kristallines Strontiumacetat verliert sein Hydratwasser ebenfalls unterhalb 200°C. Die Zersetzung des Acetats beginnt erst oberhalb 400°C unter Bildung von SrCO₃, dessen Zersetzung bei 800°C beginnt. Das gemischte Sr-Fe-Acetat zeigt Elemente der Zersetzung beider Komponenten aber auch eines deutlich eigenständigen Zersetzungsverhaltens. Besonders auffällig ist die bereits bei etwa 500°C beginnende und über einen großen Temperaturbereich ausgedehnte Strontiumcarbonatzersetzung unter gleichzeitiger Produktbildung. Die Gesamtmasseverluste aller Substanzen bei der thermischen Zersetzung korrelieren mit der Erwartung für die im experimentellen Teil angegebenen Zusammensetzungen. Zur näheren Charakterisierung der einzelnen Zersetzungsschritte wurden die gasförmigen Zersetzungsprodukte massenspektroskopisch untersucht.

Die Abbildungen 3 bis 5 geben zunächst einen Überblick über die Temperaturbereiche, in denen die hauptsächlichen gasförmigen Produkte der Zersetzung von kristallinem [Fe₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃]CH₃COO auftreten. Bis auf eine weniger gute Auflösung der einzelnen Teilschritte verläuft die thermische Zersetzung des entsprechenden amorphen gefriergetrockneten Vorläufers analog. Abbildungen 6 und 7 veranschaulichen dies beispielhaft für ausgewählte Massenzahlen. Die Zersetzung beginnt bei beiden Proben bereits wenig oberhalb Raumtemperatur mit der Abgabe von adsorptiv und koordinativ gebundenem Wasser. Vor dem Abschluss der Wasserabspaltung beginnt die parallele Bildung von CH₃COOH (*M/z*=60) und H₂CCO (Keten, *M/z*=42). Der bei der kristallinen Probe bis 240°C erreichte Masseverlust von etwa 16% korreliert mit der Abgabe des gesamten H₂O und eines

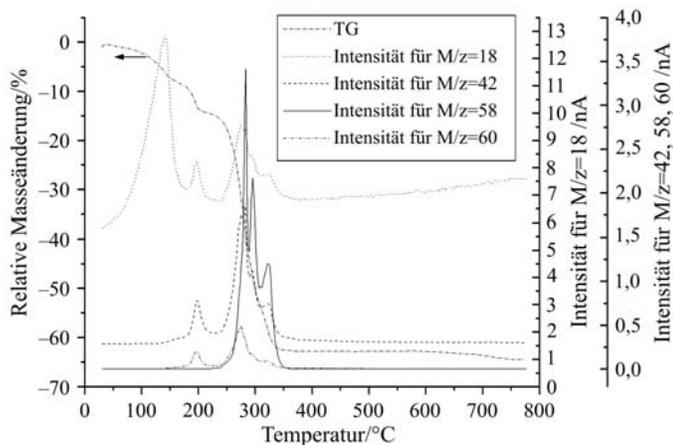


Abb. 3 Thermische Analyse von kristallinem [Fe₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₃]CH₃COO und massenspektroskopische Charakterisierung von gasförmigen Zersetzungsprodukten; Heizrate: 5 K min⁻¹; Atmosphäre: Ar 4.6

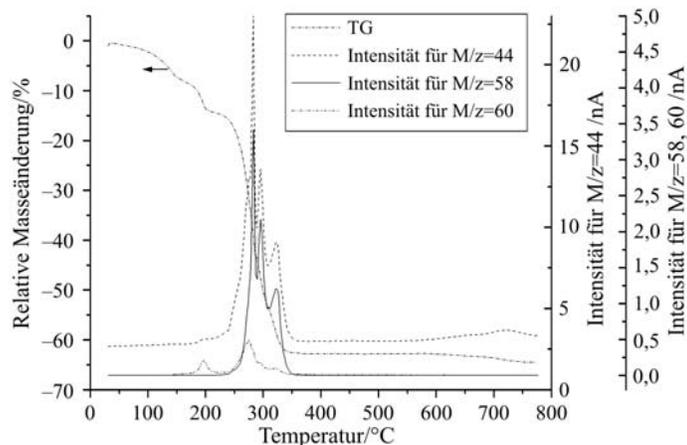


Abb. 4 Thermische Analyse von kristallinem $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ und massenspektroskopische Charakterisierung von gasförmigen Zersetzung Produkten; Heizrate: 5 K min^{-1} ; Atmosphäre: Ar 4.6

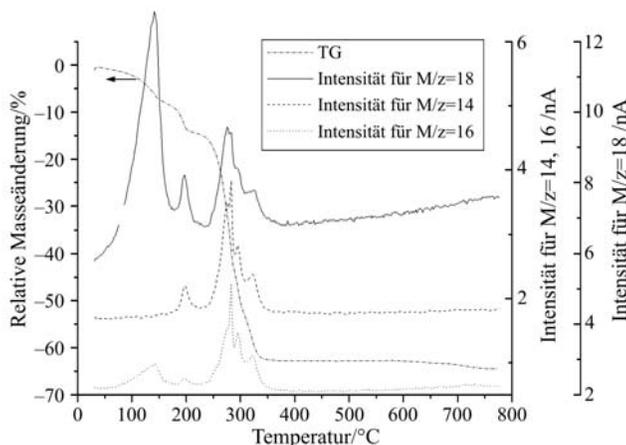
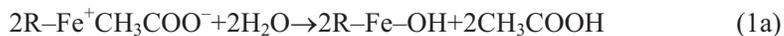


Abb. 5 Thermische Analyse von kristallinem $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ und massenspektroskopische Charakterisierung von gasförmigen Zersetzung Produkten; Heizrate: 5 K min^{-1} ; Atmosphäre: Ar 4.6

Acetatrestes pro Formeleinheit. Entsprechend gilt dies auch für das gefriergetrocknete Produkt mit dem höheren Anfangsgehalt an H_2O . Denkbar wäre eine thermische Hydrolyse durch parallel abgegebenes Koordinationswasser unter Ausbildung von Fe–O–Fe-Brücken zwischen den Hexa-acetato- μ -oxo-tris-Fe(III)-Acetat-Einheiten entsprechend (1a, b und 2).



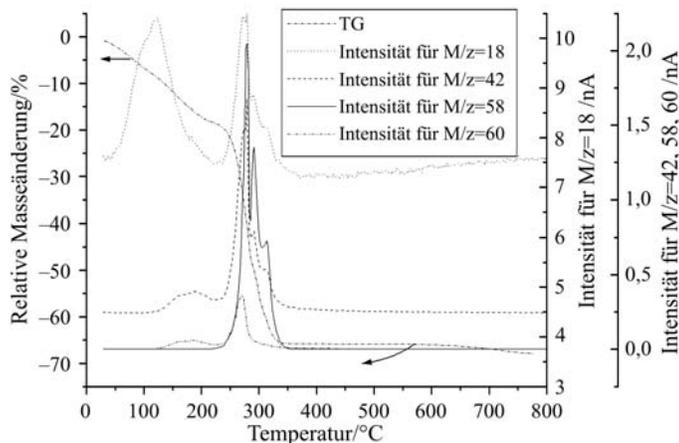


Abb. 6 Thermische Analyse von gefriergetrocknetem Hexa-acetato- μ -oxo-tris-Fe(III)-Acetat und massenspektroskopische Charakterisierung von gasförmigen Zersetzungsprodukten; Heizrate: 5 K min^{-1} ; Atmosphäre: Ar 4.6

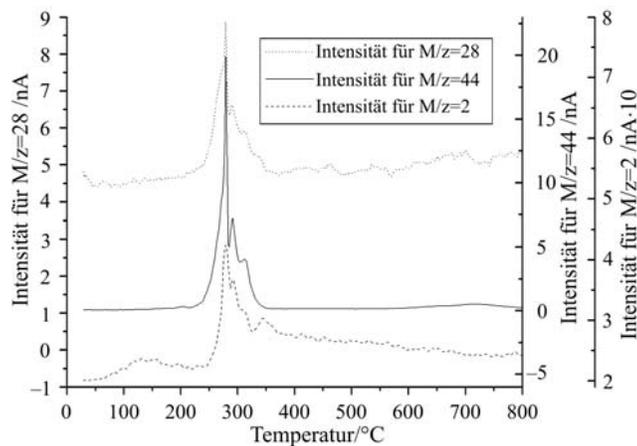
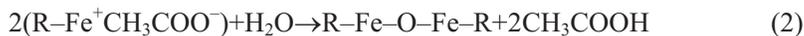


Abb. 7 Massenspektroskopische Charakterisierung von gasförmigen Zersetzungsprodukten des gefriergetrockneten Hexa-acetato- μ -oxo-tris-Fe(III)-Acetats; Heizrate: 5 K min^{-1} ; Atmosphäre: Ar 4.6



Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass Wasserdampf im Reaktionsraum die Abspaltung von Essigsäure aus Eisen- μ -oxo-Acetatn begünstigt [7]. Auch ohne Überbewertung der gemessenen Intensitäten muss jedoch gesagt werden, dass der im Massenspektrum beobachtete vergleichsweise intensive Kettenpeak nicht allein einer Fragmentierung der Essigsäure zugeordnet werden kann. Obwohl eine thermische Dehydratisierung von Essigsäure zu Keten (Gleichung 3) im allgemeinen erst bei

höherer Temperatur beobachtet wird, ist sie unter der katalytischen Mitwirkung des Substrats aber offenbar nicht auszuschließen und könnte auch die zur Entstehung von Essigsäure und Keten völlig parallele Bildung von Wasser mit Ausbildung eines zweiten Peaks mit $M/z=18$ bei etwa 200°C erklären.



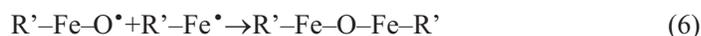
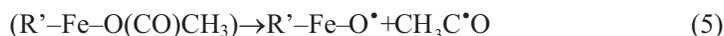
Die wichtigsten Fragmente von Essigsäure ($M/z=43$ und $M/z=45$) und Keten ($M/z=14$, s. Abb. 5) wurden ebenfalls registriert. Sie zeigen einen zu dem der entsprechenden Moleküllionen völlig parallelen Intensitätsverlauf. Damit könnte die thermische Zersetzung bis 240°C formal durch Dehydratisierung und eine thermische Hydrolyse entsprechend Gleichungen (1) und (2) als alleinige Primärprozesse erklärt werden. Die bis 240°C erhitzten Fe(III)- μ -oxo-Acetate sind röntgenamorph. Aus den IR-Spektren kann abgeleitet werden, dass die Proben praktisch wasserfrei sind, die Nahordnung in den molekularen μ -oxo-Acetat-Einheiten allerdings noch erhalten ist. Die nahezu unveränderte rotbraune Farbe der teilweise zersetzten Proben weist darauf hin, dass Fe darin noch in der Oxidationsstufe +3 vorliegt.

Trotz der bis 240°C praktisch vollständig erfolgten Dehydratisierung wird bei allen nachgelagerten Zersetzungsstufen ebenfalls massenspektroskopisch H_2O registriert. Es muss sich dabei um H_2O handeln, welches durch Folgeprozesse aus den primären Zersetzungsprodukten gebildet wird. Ein solcher Folgeprozess könnte eine durch das Substrat katalysierte Oxidation von C-enhaltenden Zersetzungsprodukten durch Sauerstoffspuren im Ar-Gasstrom zu H_2O und CO_2 sein. Dem entsprechend wäre die bereits beim Zersetzungsschritt um 200°C angedeutete und bei allen weiteren Zersetzungsschritten bevorzugte Bildung von CO_2 ebenfalls verständlich. Verschiedene Tatsachen sprechen allerdings gegen diese einfache Interpretation der $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ – Bildung: *a*) Wiederholungsmessungen in zwei unterschiedlichen Apparaturen im Argon-Gasstrom führen bis auf geringe Unterschiede in den absoluten Peak-Intensitäten zu reproduzierbar gleichen Ergebnissen, *b*) das verwendete Argon erlaubt bei sorgfältigem Ausschluss von zusätzlichem Luftsauerstoff (welcher insbesondere im Apparatesystem STA 409 PC/PG-Luxx (Netzsch)/QMS 403C-Aeolos gewährleistet ist) unter den verwendeten Bedingungen (10 L Argon/h, 10 K min^{-1}) selbst bei vollständigem Wirksamwerden des enthaltenen Sauerstoffs nur die Oxidation kleiner Anteile der Zersetzungsprodukte, was im Widerspruch zu den hohen Anteilen an CO_2 und H_2O steht, *c*) im Ergebnis der bis 400°C erfolgten thermischen Zersetzung unter Argon entsteht Fe_3O_4 im Gemisch mit wenig Wüstit als festes Reaktionsprodukt (s. u.). Dies ist nur unter dem Einfluss eines durch die reduzierend wirkenden Zersetzungsgase bestimmten niedrigem $p(\text{O}_2)$ im Reaktionsraum möglich [16], *d*) bis zu einer Temperatur von 280°C ist der Zersetzungsverlauf in Argon 4.6 und Luft völlig analog; erst oberhalb 280°C erfolgt an der Luft in einem engen Temperaturintervall die schnelle Oxidation der gasförmigen Zersetzungsprodukte zu CO_2 und H_2O .

Die DTG-Kurve und der Verlauf der Intensitäten für die registrierten M/z -Werte weisen auf eine weitere stufenweise Abspaltung von Acetatgruppen oberhalb 240°C hin. Die einzelnen Zersetzungsschritte sind allerdings derart stark überlagert, dass eine Zuordnung zu bestimmten Prozessen problematisch erscheint. Deshalb soll auf

die Angabe eines Reaktionsschemas verzichtet werden. Die weitgehend analogen Intensitätsverläufe für die wichtigsten M/z -Werte 2 (H_2), 14 (CH_2), 16 (unterhalb einer Temperatur von $240^\circ C$ vorzugsweise O als Fragment von H_2O , oberhalb $240^\circ C$ vorzugsweise CH_4 neben wenig O-Fragment), 18 (H_2O), 28 (CO oder C_2H_4), 44 (CO_2), 58 (Aceton) und 60 (Essigsäure) sind aus den Abbildungen 3 bis 7 ersichtlich. Daraus kann auf folgenden Verlauf der Zersetzung geschlossen werden: Die Zersetzung setzt sich zunächst mit der weiteren Bildung von Essigsäure und Keten fort. Mit dem ab $275^\circ C$ verstärkt auftretenden Aceton als Zersetzungsprodukt nimmt die Intensität des Molekülpeaks der Essigsäure mit weiter ansteigender Temperatur schnell ab. Die Intensität des Keten-Peaks bleibt allerdings höher, als sie für einen Fragmentpeak des Acetons zu erwarten wäre. Mit allen Zersetzungs-schritten geht auch die Bildung von CO_2 , CO und CH_4 einher. Dies weist darauf hin, dass weitere Reaktionen den Verlauf der Zersetzung mit bestimmen.

Primäre Zersetzungsreaktionen oberhalb $240^\circ C$ sind offenbar die Spaltung von Fe–O– und O–C–Bindungen unter Bildung von CH_3COO^\bullet - und $CH_3C^\bullet O$ -Radikalen (4), (5). Reagieren die gleichzeitig gebildeten Fe-Spezies unter Neuknüpfung von Fe–O–Bindungen entsprechend (6), bleibt die Oxidationsstufe +3 des Fe erhalten. Aus dem experimentellen Befund, dass oberhalb $240^\circ C$ verstärkt eine partielle Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} einsetzt, kann auf einen etwas bevorzugten Ablauf von Reaktion (4) gegenüber Reaktion (5) geschlossen werden. Die parallele Bildung von Keten und Essigsäure aus einem bereits wasserfrei vorliegenden Intermediat ist nach Gleichung (7) durch Spaltung C–H–Bindungen und Neuknüpfung von O–H–Bindungen im Anschluss an die Reaktionen (4) und (5) möglich. In gleicher Weise wäre eine Reaktion der nach (4) im Überschuss gebildeten CH_3COO^\bullet -Radikale entsprechend (8) möglich. Es ist anzunehmen, dass nach (8) gebildete Diradikale $^\bullet CH_2COO^\bullet$ sehr schnell unter Bildung von CO_2 und Carben, CH_2 , zerfallen.



Die gleichzeitige Bildung von H_2O ist dann wie beim Zersetzungsschritt um $200^\circ C$ durch eine vom Substrat katalysierte Spaltung der Essigsäure entsprechend (3) erklärbar.

Die zusätzliche Bildung von CH_4 und CO_2 erfordert eine C–C–Bindungsspaltung der nach (4) gebildeten CH_3COO^\bullet -Radikale entsprechend Gleichung (9) und die Reaktion der Methylradikale mit den Acetylradikalen entsprechend (10).



Eine mit steigender Temperatur zunehmende Bedeutung der Reaktionen (9) und (10) gegenüber (7) erklärt die rasche Abnahme der Intensität des CH_3COOH -Peaks bei weiterhin relativ hoher Intensität des Keten-Peaks. Der wenig intensive aber doch signifikante CO_2 -Peak bei 200°C weist darauf hin, dass die Reaktionen (4) bis (10) bereits beim Zersetzungsschritt um 200°C neben der thermischen Hydrolyse eine geringe Bedeutung haben.

In Konkurrenz zu Reaktion (10) erfolgt ab 275°C verstärkt die Bildung von Aceton. Damit gleicht der Zersetzungsverlauf oberhalb 275°C zunehmend dem von Mangan(II)acetat mit primärer Bildung von Acetylradikalen (O–C–Bindungsspaltung) und $\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$ -Radikalen (Fe–O–Bindungsspaltung) und Reaktion der nach (9) neben CO_2 gebildeten Methylradikale mit den Acetylradikalen unter Neuknüpfung einer C–C–Bindung zu Aceton [12]:



Im Unterschied zu Manganacetat erfolgt die Zersetzung in mehreren überlagerten Stufen unter zunehmender Vernetzung der primär molekularen Einheiten über Fe–O–Fe-Brücken.

In Analogie zu Reaktion (9) könnte auch die Bildung von CO durch C–C-Spaltung des nach (5) gebildeten Acetylradikals erfolgen. Zu beachten ist dabei, dass CO auch ein massenspektroskopisches Fragment der Spaltung von Essigsäure, Aceton, Keten und CO_2 sein kann. Die zumindest teilweise direkte Bildung von CO in der Thermoanalyseapparatur ist aber wahrscheinlich und kann die Entstehung einer zwar geringen aber doch signifikanten Menge von H_2 auf der Grundlage einer Wassergasreaktion (12) erklären:



Reaktion (12) wird von Maciejewski *et al.* auch im Zusammenhang mit der Bildung von H_2 bei der Zersetzung von $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ diskutiert [18]. Während bei Kobaltoxalat die Abspaltung von CO bereits bei noch nicht abgeschlossener Dehydratation beginnt, wird im Fall der Zersetzung des Eisen- μ -oxo-Acetat H_2O durch Reaktion (3) auch aus dem bereits dehydratisierten Intermediat ständig neu gebildet. Die Beteiligung einer Disproportionierung von CO (Boudouard-Reaktion), die in [18] ebenfalls diskutiert wird, ist auch unter den Gegebenheiten der Eisen- μ -oxo-Acetat-Zersetzung nicht auszuschließen. Sie könnte die für die thermische Zersetzung von Metallcarboxylaten typische Anwesenheit von C-Spuren im festen Zersetzungsprodukt erklären. Deren langsame Oxidation durch Spuren von Sauerstoff im verwendeten Argon korreliert mit dem kleinen Masseverlust um etwa 700°C und dem damit verbundenen wenig intensiven CO_2 -Peak (Abb. 4 und 7).

Mit dem geschilderten Ablauf der Zersetzung von Hexa-acetato- μ -oxo-tris-Fe(III)-Acetat können alle Hauptprodukte in der Gasphase in der stark überlappten Abfolge ihres Auftretens erklärt werden. Unterbricht man die Temperaturbehandlung bei 400°C , liegt als Festprodukt Fe_3O_4 mit geringen Anteilen von Wüstit vor. Setzt man die thermische Behandlung dieses Produktes in der Thermoanalyseapparatur bis 780°C

fort, bildet sich daraus nach Austreiben aller reduzierend wirkenden gasförmigen Zersetzungsprodukte mit den dann den $p(\text{O}_2)$ bestimmenden Sauerstoffspuren im Argon von der Oberfläche beginnend $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (neben weiterhin Fe_3O_4 als Hauptphase).

Der bis zu einer Temperatur von 780°C experimentell ermittelte Gesamtmasseverlust des kristallinen Hexa-acetato- μ -oxo-tris-Fe(III)-Acetats $\Delta m_{\text{exp}}=64,0\%$ stimmt gut mit dem für die Bildung von Fe_3O_4 berechneten Masseverlust $\Delta m_{\text{calc.}}=64,4\%$ überein. Gleiches gilt für das gefriergetrocknete Produkt ($\Delta m_{\text{exp}}=67,5\%$, $\Delta m_{\text{calc.}}=67,1\%$). Durch die starke Überlappung der zweifellos vorhandenen einzelnen Zersetzungsstufen wäre die Festlegung von Grenzen für die Teilprozesse willkürlich. Trotz reproduzierbar gleicher Abfolge der diskutierten Prozesse hängen der Temperaturverlauf der Zersetzung sowie der Anteil der einzelnen Prozesse und damit das Mengenverhältnis der gasförmigen Produkte sehr stark von den experimentellen Bedingungen (insbesondere der Aufheizgeschwindigkeit) ab.

Durch Nachbehandlung des nach Unterbrechung bei 400°C vorliegenden Feststoffes Fe_3O_4 /Wüstit an der Luft bei 300 bis 380°C erfolgt dessen vollständige Umwandlung in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Abb. 8). Bei Zersetzung des in dünner Schicht auf Edelstahlplatten verteilten gefriergetrockneten oder kristallinen Acetatvorläufers durch langsames Erhitzen an der Luft auf 300°C und Nachbehandlung bei 380°C wird ebenfalls ein phasenreines $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erhalten. Dies ermöglicht die gezielte Synthese von ferrimagnetischem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. In Anbetracht des gleichen Verlaufs der Zersetzung unter Argon und an der Luft bis 280°C (s. v.) ist nicht auszuschließen, dass auch bei dieser $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Synthese an der Luft eine partielle Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} erfolgt, was zu einer bevorzugten Ausbildung der Spinellstruktur gegenüber der thermodynamisch stabilen Korundstruktur des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ führen könnte. In [19] wird ebenfalls die Bedeutung eines Reduktionsmittels im Initialschritt der Synthese von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus verschiedenen Vorläufersubstanzen diskutiert.

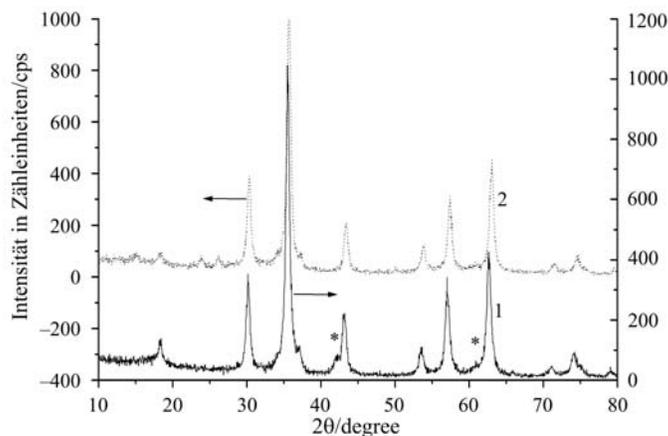


Abb. 8 Röntgen-Pulverdiffraktogramme der festen Zersetzungsprodukte von Hexa-acetato- μ -oxo-tris-Fe(III)-Acetat; Schrittweite: $0,02^\circ$, Schrittzeit: 10 s; 1 – Fe_3O_4 nach Unterbrechung der thermischen Analyse bei 400°C (*=Wüstit) 2 – nach 3-stündiger Behandlung von 1 an der Luft bei 330°C

Das Zersetzungsverhalten des gefriergetrockneten $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits in [12] diskutiert. Die Zersetzung erfolgt unter Abgabe von Wasser ($\vartheta < 200^\circ\text{C}$), Aceton ($\vartheta = 420 \dots 480^\circ\text{C}$) und CO_2 ($\vartheta > 750^\circ\text{C}$).

Der experimentelle Masseverlust von 57,2% für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte gefriergetrocknete gemischte Fe–Sr–Acetat mit Sr/Fe=1:1 stimmt gut mit dessen aus Analysendaten ermittelter Summenformel $[\frac{1}{3}[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7] + \text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 1,95\text{H}_2\text{O}]$ und dem nach Literaturangaben [14] unter dem bei der Zersetzung vorliegendem niedrigen $p(\text{O}_2)$ zu erwartenden Festkörperprodukt der Zusammensetzung $\text{SrFeO}_{2,6}$ überein. Der kalkulierte Masseverlust beträgt $\Delta m_{\text{calc.}} = 57,9\%$. Aus dem Vergleich der TG-Kurven (Abb. 1) war bereits ersichtlich, dass das Zersetzungsverhalten des gefriergetrockneten Acetatgemisches nicht durch alleinige Überlagerung der Zersetzung der Einzelkomponenten erklärbar ist. Nähere Aufschlüsse gibt die massenspektroskopische Registrierung der Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 9). Die Zersetzung beginnt in einer 1. Stufe mit der Abgabe des gesamten im gefriergetrockneten Vorläufer enthaltenen H_2O , welche zwischen 150 und 240°C der Abspaltung des Acetatanions der Fe-Komponente unter Bildung von Keten und Essigsäure überlagert ist (Reaktionen (1) bis (3)). Der mit der 1. TG-Stufe bis 240°C verbundene Masseverlust von etwa 12% stimmt gut mit dem für diese Prozesse kalkulierten Wert $\Delta m_{\text{calc.}} = 11,9\%$ überein. Die weitere Masseabnahme in mindestens zwei überlagerten Stufen bis 330°C ist durch die fortschreitende Zersetzung der Eisen-Acetat-Komponente bedingt, zunächst wiederum unter Abgabe von Essigsäure und Keten sowie Methan, Keten und CO_2 , mit steigender Temperatur aber zunehmend unter Bildung von Aceton und CO_2 . Der bis 330°C erreichte Gesamtmasseverlust von 36,5% korreliert wieder gut mit einem kalkulierten Wert für die bereits diskutierte vollständige Wasserabgabe und die völlige Zersetzung der Fe-Komponente zu Fe_2O_3 ($\Delta m_{\text{calc.}} = 35,1\%$) bzw. Fe_3O_4 ($\Delta m_{\text{calc.}} = 35,6\%$). Dies spricht

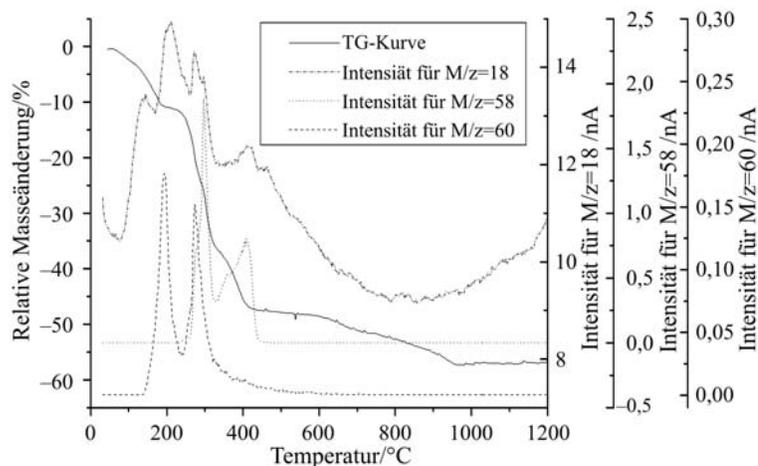


Abb. 9 Thermische Analyse eines gefriergetrocknetem Sr-Fe-Acetatvorläufers (Sr:Fe=1:1) und massenspektroskopische Charakterisierung von gasförmigen Zersetzungsprodukten; Heizrate: 5 K min^{-1} ; Atmosphäre: Argon 4.6

für die alleinige Zuordnung der folgenden TG-Stufe zwischen 330 und 440°C zur Zersetzung der wasserfreien Strontiumacetatkomponente zu SrCO_3 . Der hierfür kalkulierte Masseverlust von $\Delta m_{\text{calc.}}=13,2\%$ ist in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Eine genauere Betrachtung der TG-Kurve sowie des Intensitätsverlaufs für die M/z -Werte 60 und 58 belegt allerdings die Wechselwirkung der Komponenten des Gemisches. Während die Zersetzung des reinen wasserfreien Strontiumacetats unter Bildung von SrCO_3 und Aceton erst bei etwa 420°C beginnt, ist sie im gemischten Acetat bei dieser Temperatur bereits weitgehend abgeschlossen. Die Massenspektren weisen darauf hin, dass diese Zersetzung sogar bereits etwas unterhalb 330°C beginnt und andererseits bei dieser Temperatur die Zersetzung der Fe-Komponente noch nicht völlig abgeschlossen ist.

Der intensive CO_2 -Peak mit $\vartheta_{\text{max.}}=300^\circ\text{C}$ (Abb. 10) hat seine Ursache in der bereits diskutierten parallelen Aceton- (bzw. Methan/Keten-) und CO_2 -Abspaltung aus der Fe-Komponente. Die weniger intensiven vorgelagerten Peaks resultieren aus den bereits im Zusammenhang mit der Zersetzung der Fe-Einzelkomponente diskutierten zusätzlichen Prozessen. Im Gegensatz zur Zersetzung der reinen Substanz beginnt die Zersetzung von SrCO_3 als Komponente des reaktiven Intermediats bereits bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur. Die Geschwindigkeit der zunächst von der Oberfläche ausgehenden Reaktion erreicht unter dem Einfluss des niedrigen CO_2 -Partialdrucks in der umgebenden Ar-Atmosphäre ein Maximum bei 700°C und nimmt dann wieder ab um ab 800°C mit der raschen Reaktion zum komplexen Fe–Sr–Oxid wieder anzusteigen. Bei 950°C ist die Zersetzung unter den Bedingungen der thermischen Analyse abgeschlossen.

Zur Untersuchung der Reaktivität von kristallinen und gefriergetrockneten komplexen Acetaten im Hinblick auf die Ausbildung kristalliner Festkörperphasen wurden entsprechend den Angaben im experimentellen Teil vorzersetzte Proben mit

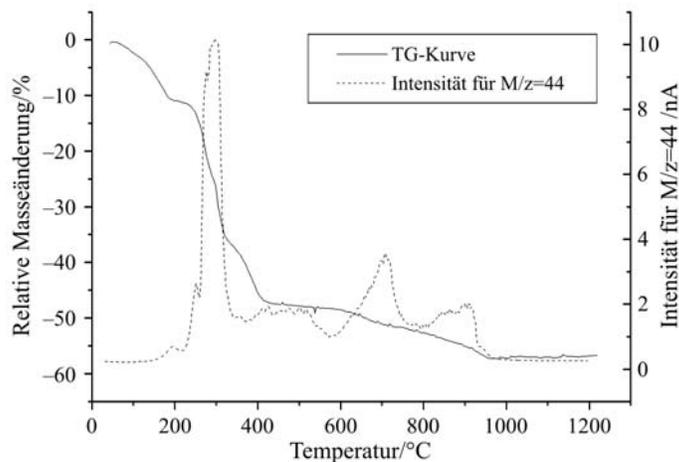


Abb. 10 Thermische Analyse eines gefriergetrocknetem Sr-Fe-Acetatvorläufers (Sr:Fe=1:1) und massenspektroskopische Registrierung der CO_2 -Abgabe; Heizrate: 5 K min^{-1} ; Atmosphäre: Argon 4.6

ausgewählten Zusammensetzungen an der Luft unterschiedlich thermisch nachbehandelt und röntgenografisch charakterisiert. Die Abbildungen 11 bis 13 zeigen die Phasenausbildung für Fe_2O_3 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ und SrFeO_{3-x} . Aus Abb. 11 ist ersichtlich, dass kristallines $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ durch Erhitzen bis 175°C röntgenamorph wird. Bei 250°C beginnt die Kristallisation von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit), welches nach vollständiger Zersetzung des Vorläufers bei 350°C zwar noch wenig kristallin aber nahezu phasenrein vorliegt. 3-stündiges Erhitzen auf 400°C führt zur Erhöhung der Kristallinität, aber auch zur beginnenden Umwandlung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit), welche beim Erhitzen auf 500°C vervollständigt wird. Nach einer 3-stündigen thermischen Behandlung bei 800°C liegt ein gut kristallines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vor. Das gefriergetrocknete Eisen- μ -oxo-Acetat verhält sich analog.

Bei thermischer Behandlung eines gefriergetrockneten Acetatvorläufers mit dem Metallionenverhältnis $\text{Fe}/\text{Sr}=12:1$ beginnt bei 300°C wiederum die Kristallisation von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Auch nach Erhitzen auf 400°C ist $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ die einzige kristalline Phase, IR-spektroskopisch lässt sich auch SrCO_3 detektieren. Zwischen 500 und 600°C beginnt die Zersetzung von SrCO_3 und parallel dazu die Umwandlung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sowie die Bildung von Strontiumhexaferrit, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Die frühzeitig beginnende Zersetzung von SrCO_3 im homogenen gefriergetrockneten Vorläufer führt offensichtlich zu einer Stabilisierung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, welches in der Sr-freien Probe bereits nach Behandlung bei 500°C nicht mehr vorliegt. Ursache der stabilisierenden Wirkung könnte ein partieller Einbau von SrO als Vorstufe der Hexaferritbildung sein. Infolge der strukturellen Verwandtschaft des Leerstellenspinells $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit der Spinellblöcke enthaltenden Magnetoplumbitstruktur von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ist auch eine strukturdirigierende Wirkung denkbar. Nach dreistündiger Behandlung bei 800°C liegt der Hexaferrit als Hauptphase vor. Noch nicht umgesetztes Fe_2O_3 liegt nur noch in

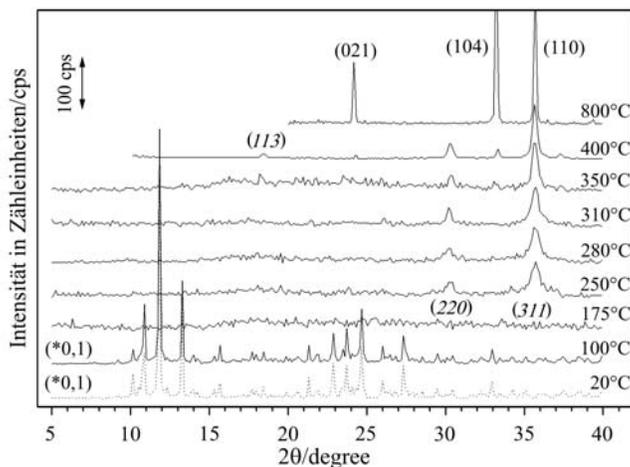


Abb. 11 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von jeweils 3 Stunden an der Luft bei den angegebenen Temperaturen getemperten Proben von kristallinem $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ (*kursiv* – Maghemit; gerade – Hämatit); Schrittweite: $0,02^\circ$, Schrittzeit: 1 s

Form von α - Fe_2O_3 vor. Dessen Umsetzung zu $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ erfolgt erst unter den typischen Bedingungen einer Festkörperreaktion bei 1000°C mit akzeptabler Geschwindigkeit. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden bei 1000°C liegt phasenreiner Hexaferrit vor (Abb. 12).

Die thermische Zersetzung von gefriergetrockneten Acetatvorläufern mit dem Sr/Fe-Verhältnis 1:1 führt zu Produkten, die auch nach einer thermischen Behandlung bei 400°C noch weitestgehend röntgenamorph vorliegen. Nach dreistündiger Behandlung bei 600°C ist kristallines SrCO_3 die Hauptphase, daneben beobachtet man die Hauptpeaks einer SrFeO_{3-x} -Perowskitphase (Abb. 13). Dreistündiges Tempern der Probe bei 800°C führt zu einem röntgenografisch einphasigen und gut kristallinen

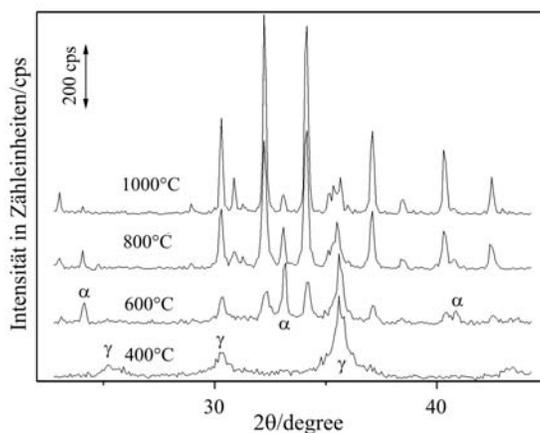


Abb. 12 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von jeweils 3 Stunden an der Luft bei den angegebenen Temperaturen getemperten gefriergetrockneten $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Acetatvorläufern (α =Hämatit; γ =Maghemit; nicht gekennzeichnete Reflexe: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$); Schrittweite: $0,02^\circ$, Schrittzeit: 1 s

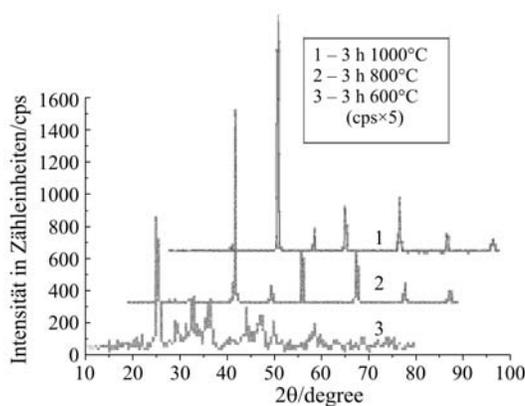


Abb. 13 Röntgen-Pulverdiffraktogramme von jeweils 3 Stunden an der Luft bei den angegebenen Temperaturen getemperten gefriergetrockneten $\text{SrFeO}_{3.8}$ -Acetatvorläufern (x-Achsen – Aufsatz 0° ; 10° ; 20°); Schrittweite: $0,02^\circ$, Schrittzeit: 1 s

Perowskit SrFeO_{3-x} . Durch weitere Behandlung bei 1000°C erhöht sich die Kristallinität nur noch geringfügig. Im Verlauf der Perowskitbildung lassen sich röntgenografisch weder SrO , noch α - oder γ - Fe_2O_3 nachweisen. Das durch thermische Zersetzung des homogenen Vorläufers entstehende hoch reaktive SrCO_3 reagiert demnach unter CO_2 -Abspaltung direkt mit der noch amorphen und hoch reaktiven Eisenoxidkomponente zum Perowskit. Die nach dreistündiger Behandlung bei 1000°C an der Luft und rasche Abkühlung erhaltene Probe zeigt ein Röntgenpulverdiffraktogramm welches vollständig mit dem unter PDF 40-0906 für $\text{SrFeO}_{2,73}$ angegebenen übereinstimmt. Nach [20] liegt ein schwach orthorhombisch verzerrter Perowskit mit geordneter Verteilung der Sauerstoffvakanz vor.

Schlussfolgerungen

Die Gefriertrocknung einfacher und gemischter Acetatlösungen des Sr und Fe führt zu hoch reaktiven Vorläufern für einfache und komplexe Oxide. Der durch den schnellen Einfrierprozess weitgehende Erhalt der Homogenität der flüssigen Lösung ermöglicht beim Zersetzungsprozess zumindest teilweise eine direkte Bildung komplexer Oxidphasen ohne intermediäre Bildung der kristallinen Einzeloxide. Das im Vergleich zu Gemengen der Einzelacetate oder Oxidgemengen völlig andere Reaktionsverhalten spiegelt sich auch im Verlauf der thermischen Zersetzung der gefriergetrockneten Lösungen mit massenspektroskopischer Charakterisierung der hauptsächlichen Zersetzungsprodukte wider. Zwar sind die Charakteristika der Zersetzung der Einzelkomponenten erkennbar, es treten aber starke Überlappungen und insgesamt eine Verschiebung der Prozesse zu niedrigeren Temperaturen auf.

Die thermische Zersetzung kristalliner und gefriergetrockneter (amorpher) Eisen- μ -oxo-Acetate ermöglicht die Darstellung von einphasigem, metastabilem Maghemit (γ - Fe_2O_3). Durch zusätzliche Anwesenheit einer Strontiumacetatkomponente bei der Zersetzung wird die Umwandlungstemperatur von Maghemit zu Hämatit (α - Fe_2O_3) zu höherer Temperatur verschoben. Darüber hinaus wird die Kristallisationstemperatur des amorphen Intermediats erhöht. Dies ermöglicht bei $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Vorläufern die Konkurrenzfähigkeit der Hexaferritbildung gegenüber der Umwandlung von Maghemit in Hämatit, welcher erst unter den typischen Bedingungen einer Festkörperreaktion zum Hexaferrit reagiert. Bemerkenswert ist, dass im Verlauf der Hexaferritsynthese kein SrFeO_{3-x} als Zwischenprodukt gebildet wird, welches im Verlauf der Festkörperreaktion aus SrCO_3 und Fe_2O_3 eindeutig nachgewiesen wird. Ursache hierfür ist die langsame Zersetzung des SrCO_3 bei relativ niedriger Temperatur und die sofortige Weiterreaktion des im Stadium der Bildung hoch reaktiven Strontiumoxids mit der im Überschuss vorliegenden reaktiven Fe-Komponente. Die Erhöhung des Anteils der Sr-Komponente führt zu einer weiteren Erhöhung der Kristallisationstemperatur der amorphen Zersetzungsprodukte. Aus Vorläufern mit einem Sr/Fe-Verhältnis 1:1 kristallisiert bei $400^\circ\text{C} < \vartheta \leq 600^\circ\text{C}$ nur SrCO_3 als Einzelkomponente. Durch die offensichtlich sehr große Homogenität der Proben mit sehr feiner Verteilung der Komponenten wird die Zersetzung von SrCO_3 und die sofortige Reaktion des gebildeten SrO mit der noch amorphen und reaktiven

Eisenoxidkomponente zum komplexen Oxids mit Perowskitstruktur zur Hauptreaktion, und eine eventuell in geringem Maße doch noch ablaufende zwischenzeitliche Kristallisation von Fe_2O_3 ist röntgenografisch nicht mehr nachweisbar.

* * *

Die Autoren danken Frau I. Schubert für die Mitwirkung bei synthetischen Arbeiten, Frau H. Kempe für die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen und Frau H. Dallmann für die Durchführung von thermischen Analysen.

Literatur

- 1 K. Ehrensberger, H. W. Schmalte, H. R. Oswald und A. Reller, *J. Therm. Anal. Cal.*, 57 (1999) 139.
- 2 O. Carp, L. Patron, I. mindru, G. Marinescu, L. Diamandescu and A. Banuta, *J. Therm. Anal. Cal.*, 74 (2003) 789.
- 2 O. Mallicarjuna, A. Lagashetty and A. Venkataraman, *J. Therm. Anal. Cal.*, 74 (2003) 819.
- 3 L. Patron, A. Contescu, G. Munteanu, M. Brezeanu und E. Segal, *Rev. Roum. Chim.*, 31 (1988) 811.
- 4 Kh. M. Yakubov, V. A. Logvinenko, T. A. Zhemchuzhnikova, Sh. Kh. Abdulleaev, G. V. Gavrilova und A. N. Mikheev, *J. Thermal Anal.*, 30 (1985) 1095.
- 5 H. Langbein und P. Eichhorn, *J. Thermal Anal.*, 37 (1991) 993.
- 6 H. Langbein, C. Michalk, K. Knese und P. Eichhorn, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 8 (1991) 171.
- 7 H. Heegn, M. Trinkler und H. Langbein, *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 255.
- 8 S. Christen, H. Langbein und K. Jaenicke-Rößler, *Thermochim. Acta*, 209 (1992) 253.
- 9 G. Bonsdorf, H. Langbein und K. Knese, *Mat. Res. Bull.*, 30 (1995) 175.
- 10 O. A. Shlyakhtin, Y.-J. Oh und Yu. D. Tretyakov, *J. Eur. Cer. Soc.*, 20 (2000) 2047.
- 11 I. G. de Muro, M. Insausti, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua und T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) 935.
- 12 A. Börger, H. Dallmann und H. Langbein, *Thermochim. Acta*, 387 (2002) 141.
- 13 V. Thangadurai, P. Schmid-Beurmann und W. Weppner, *Mat. Res. Bull.*, 37 (2002) 599.
- 14 J. Mizusaki, M. Okayasu, S. Yamauchi und K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, 99 (1992) 166.
- 15 V. Berbini und A. Marini, *Mat. Res. Bull.*, 37 (2002) 221.
- 16 H. Langbein, S. Christen und G. Bonsdorf, *Thermochim. Acta*, 327 (1999) 173.
- 17 G. Liptay (HG), *Atlas of Thermoanalytical Curves*, Band 1, Budapest (Akadémiai Kiadó) 1971.
- 18 M. Maciejewski, E. Ingier-Stocka, W.-D. Emmerich und A. Baiker, *J. Therm. Anal. Cal.*, 60 (2000) 735.
- 19 N. N. Mallikarjuna, B. Govindaraj, A. Lagashetty und A. Venkataraman, *J. Therm. Anal. Cal.*, 71 (2003) 915.
- 20 Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama und Y. Bando, *J. Solid State Chem.*, 63 (1986) 237.