

Freeze-dried acetates of La, Sr and Mn—reactive precursors of $(\text{La, Sr})_{(n+1)}\text{Mn}_n\text{O}_{(3n+1)}$ —compounds

A. Börger, H. Dallmann, H. Langbein*

Institute of Inorganic Chemistry, Dresden University of Technology, Mommsenstr. 13, D-01069 Dresden, Germany

Received 31 August 2001; received in revised form 3 September 2001; accepted 9 November 2001

Abstract

The thermal decomposition of freeze-dried acetate precursors for La-Sr-manganates was investigated by means of DTA, TG, mass spectroscopy and X-ray powder diffractometry. The decomposition of single manganese- and strontium acetate widely corresponds to the decomposition of crystalline acetates, well known from the literature. During the decomposition of lanthanum acetate in an inert argon atmosphere two intermediate lanthanum-oxo-acetates besides lanthanum-oxo-carbonate are formed. The decomposition of complex acetates reflects some aspects of the single acetates, but also an interaction between the components which results in a lower decomposition temperature. The solid phase formation after decomposition of precursors takes place at a significantly lower temperature in comparison to the solid state reaction of mixed oxides/carbonates. In this way, single phase layer manganates with K_2NiF_4 -structure can be formed already by annealing the precursors at 1000 °C. For the same result the solid state reaction of mixed oxides needs an annealing temperature of 1350 °C. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Es wurde die thermische Zersetzung gefriergetrockneter Acetat-Vorläufer für La-Sr-manganate mit Hilfe von DTA, TG, Massenspektroskopie und Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Zersetzung von reinem Mangan- und Strontiumacetat entspricht weitgehend der der kristallinen Acetate, welche bereits beschrieben wurde. Im Verlauf der Zersetzung von Lanthanacetat in inerter Argonatmosphäre werden neben Lanthan-oxo-carbonat auch zwei Lanthan-oxo-acetate als Intermediate gebildet. Die Zersetzung der komplexen Acetate widerspiegelt einerseits Aspekte der Zersetzung der Einzelacetate andererseits aber auch eine Wechselwirkung zwischen den Komponenten, welche zur Erniedrigung der Zersetzungstemperatur führt. Die Ausbildung kristalliner Festkörperphasen nach der Vorläuferzersetzung findet bei einer im Vergleich zur Festkörperreaktion von Oxid/Carbonatgemengen signifikant niedrigeren Temperatur statt. So können einphasige Schichtmanganate mit K_2NiF_4 -Struktur bereits durch Tempern der Vorläufer bei 1000 °C erhalten werden. Die Festkörperreaktion von Oxidgemengen benötigt hierfür eine Temperatur von 1350 °C. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Lanthanum-strontium-manganates; Freeze-dried precursor; Thermal analysis; Mass spectroscopy; X-ray powder diffractometry

Schlüsselwörter: Lanthan-strontium-manganat; Gefriertrocknung; Thermische Analyse; Massenspektroskopie; Röntgen-Pulverdiffraktometrie

* Corresponding author. Tel.: +49-351-463-34366; fax: +49-351-463-37287.

E-mail address: hubert.langbein@chemie.tu-dresden.de (H. Langbein).

1. Einführung

Im Zusammenhang mit der Darstellung komplexer Oxide mit speziellen elektrischen und/oder magnetischen Eigenschaften erlangen nasschemische Methoden der Pulverpräparation eine zunehmende Bedeutung. Neben der Herabsetzung der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit sind chemische Homogenität der Produkte und Steuerbarkeit der Pulvereigenschaften durch die Reaktionsführung wesentliche Vorteile gegenüber konventionellen Festkörpersynthesen [1]. Im Vergleich zu den in vielfältiger Form praktizierten Sol–Gel und Mischfällprozessen wird die Gefriertrocknung von Lösungen bisher vergleichsweise wenig zur Darstellung reaktiver Vorläufer für komplexe Oxide genutzt. Infolge relativ einfacher Durchführbarkeit, zahlreichen Variationsmöglichkeiten und Anwendbarkeit auf die Herstellung unterschiedlichster oxidischer Materialien bietet sie allerdings gegenüber anderen nasschemischen Prozessen einige wesentliche Vorteile, die einen verstärkten Einsatz erwarten lassen [2]. So kann beispielsweise die Zusammensetzung der Produkte innerhalb der Löslichkeitsgrenzen der entsprechenden Salze in weiten Grenzen genau reproduzierbar gesteuert werden. Als Ausgangssalze sind Metallacetate oder Formiate besonders geeignet, da sie sich bereits unterhalb 400 °C unter Bildung von weitgehend reinen Oxiden oder reaktiven Carbonaten und gasförmigen Produkten zersetzen. Auf diese Weise lassen sich z. B. weichmagnetische Ferrite mit Spinellstruktur bei relativ niedriger Temperatur ohne intermediäre Bildung der Einzeloxide herstellen. Dabei entspricht der Zersetzungsverlauf der amorphen Gefriertrocknungsprodukte weitestgehend dem von kristallinen trinuclearen Komplexen entsprechender Zusammensetzung, unterscheidet sich aber stark von dem mechanisch bereiteter Gemenge der einzelnen Metallcarboxylate [3–5]. Für das Studium des Zersetzungsverlaufs erwies sich die thermische Analyse, gekoppelt mit der Massenspektroskopie, als eine sehr gut geeignete Methode [6].

Die Entdeckung eines kolossalen Magnetwiderstandes (CMR) an Lanthan-Erdalkali-Manganaten löste eine Vielzahl von Untersuchungen an derartigen Materialien aus. Im Vordergrund des Interesses standen dabei die Eigenschaften der vorwiegend durch Festkörperreaktion erhaltenen Materialien [7–10]. Auch bei in einigen Fällen praktizierten unkonventionellen

Methoden wurden im Hinblick auf die angestrebten möglichst dichten Keramiken Synthesetemperaturen angewendet, welche für Festkörperreaktionen typisch sind [11,12]. Die Ergebnisse derartiger Untersuchungen lassen allerdings die Schlussfolgerung zu, dass gefriergetrocknete Vorläufer bereits bei relativ niedriger Temperatur zu kristallinen komplexen Oxidphasen reagieren und vorteilhafte Ausgangsstoffe für die Herstellung feinteiliger homogener Pulver sind [13,14].

Bei den nachfolgend vorgestellten Untersuchungen stand das Studium des Verlaufs der thermischen Zersetzung von gefriergetrockneten Vorläufern für Lanthan-Strontium-Manganate im Vergleich zur thermischen Zersetzung der Einzelkomponenten im Mittelpunkt des Interesses. Ziel der Untersuchungen waren Aussagen zur gegenseitigen Beeinflussung der Komponenten und die Ableitung von Schlussfolgerungen zum unterschiedlichen Verlauf der Phasenausbildung bei Festkörperreaktion und Vorläuferzersetzung.

2. Experimentelles

Zur Gefriertrocknung werden essigsäure Lösungen der Einzelacetate der Konzentrationen 0,25 bis 0,45 mol/l oder im gewünschten Verhältnis gemischte Acetatlösungen in Edelstahlschalen in dünner Schicht rasch mit flüssigen 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 sublimiert. Dabei erfolgt langsame Erwärmung des Gefriertrockengutes auf eine Temperatur zwischen 5 und 20 °C. Im Ergebnis der Gefriertrocknung entstehen hoch disperse, locker agglomerierte Pulver. Zur Darstellung der kristallinen Festkörperphasen werden die gefriergetrockneten Vorläufer an der Luft in dünner Schicht auf Edelstahlplatten mit 5 K/min auf 160 °C und nach einer Haltezeit von 10 min mit 1 K/min 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 Kristallisation der komplexen Oxidphasen aus den bei 300 bzw. 350 °C vorbehandelten Vorläufern beginnt bei 600 °C. Bei dieser Temperatur lässt sich auch der nach der Vorzersetzung noch mit einem Massenanteil von

etwa 1% enthaltene Pyrolysekohlenstoff nahezu vollständig entfernen.

Die Untersuchungen zur Thermolyse der Produkte der Gefriertrocknung in Argon-Atmosphäre erfolgten in einer Thermoanalyse-Apparatur STA 409 (Netzsch), gekoppelt mit einem Massenspektrometer QMG 420 mit Kapillarkopplung (Balzers). Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Pulverdiffraktometer D5000 der Fa. Siemens mit Cu K α -Strahlung registriert (Schrittweite 0,02°, 1 s pro Schritt). Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem FT-IR Spektrometer Excalibur (Bio-Rad).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Thermische Zersetzung der gefriergetrockneten acetate

3.1.1. Manganacetat

In Übereinstimmung mit der Literatur [15] verläuft die Zersetzung von kristallinem $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ in Stickstoffatmosphäre in zwei Hauptschritten bei 25 bis 130 °C (Abgabe des Kristallwassers in zwei überlagerten Schritten) und 260 bis 350 °C

(Abspaltung der Acetatreste unter Bildung von MnO sowie CO₂ und Aceton). Untersuchungen von Ehrensberger et al. [16] an kristallinem Manganacetat zeigen jedoch, dass der Zersetzungsmechanismus des wasserfreien Manganacetats komplizierter ist und die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte stark von den Zersetzungsbedingungen abhängt. In [16], wird die intermediäre Bildung von Acetanhydrid und dessen Zersetzung nach einem Radikal-Disproportionierungsmechanismus unter Bildung von CH₄ (4%), CO₂ (64%), CO (16%) und CH₃COCH₃ (16%) favorisiert. Die angegebene prozentuale Zusammensetzung der gasförmigen Zersetzungsprodukte ist allerdings bei Abwesenheit von Sauerstoff (Zersetzung in 5% H₂/95% Ar-Atmosphäre) nicht realisierbar.

Das bei unseren Untersuchungen verwendete gefriergetrocknete Manganacetat ist röntgenamorph. Durch die Bedingungen bei der Gefriertrocknung ist der H₂O-Gehalt niedriger. Das Produkt hat eine Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 1,8\text{H}_2\text{O}$. Fig. 1 demonstriert den Verlauf der thermischen Zersetzung. Das Kristallwasser wird in zwei sich überlappenden Schritten im Temperaturbereich 50 bis 130 °C abgegeben ($\Delta m_{\text{exp}} = 15,7\%$, $\Delta m_{\text{theor}} = 15,8\%$). Der weitere Zersetzungsverlauf gleicht völlig dem des kristallinen

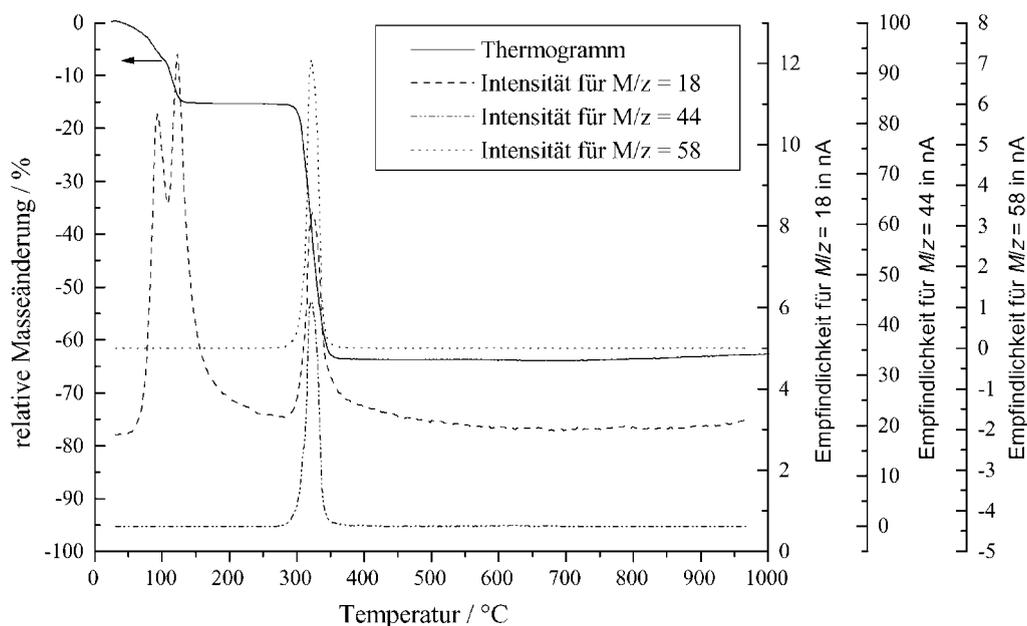
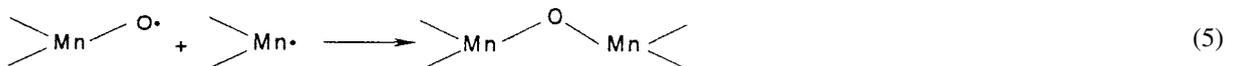
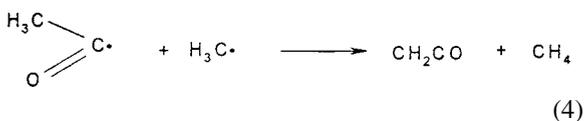
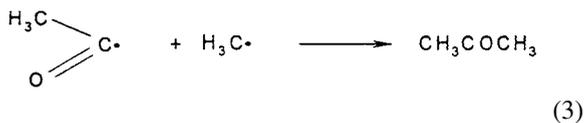
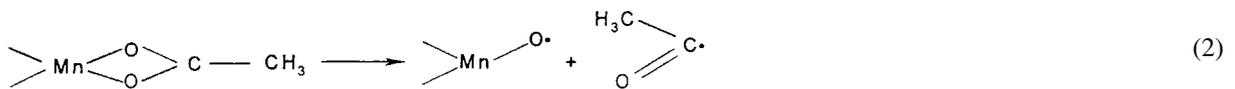
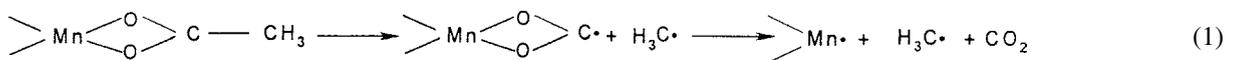


Fig. 1. Thermische Analyse von gefriergetrocknetem $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ und massenspektroskopische Charakterisierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte. Heizrate 10 K/min; Atmosphäre: Argon.

Manganacetats. Der zwischen 280 und 360 °C experimentell beobachtete Masseverlust $\Delta m_{\text{exp}} = 48,2\%$ ist weitgehend im Einklang mit der Bildung von MnO. Die geringe Abweichung vom theoretischen Masseverlust ($\Delta m_{\text{theor}} = 49,7\%$) kann durch die partielle Bildung von Mn_3O_4 erklärt werden (Fig. 1). Ohne die eingeschränkten quantitativen Aussagemöglichkeiten der gekoppelten Massenspektroskopie überzubetonen, kann gesagt werden, dass die hauptsächlichlichen Zersetzungsprodukte des wasser-freien Manganacetats bzw. deren Fragmente bei Zersetzung in Ar-Atmosphäre in folgender Abstufung entstehen: $\text{CO}_2 > \text{CH}_3\text{COCH}_3 \approx \text{CH}_2\text{CO}$ -Fragment $\approx \text{CH}_4$ oder O_2 (Fig. 1). Die überproportionale Bildung von CO_2 kann durch die MnO-katalysierte teilweise Oxidation der anderen C-haltigen Zersetzungsprodukte durch Sauerstoffspuren im Ar-Gasstrom erklärt werden. Im Einklang damit ist die gleichzeitige Bildung von H_2O im entsprechenden Temperaturbereich. Durch thermische Hydrolyse entsteht darüber hinaus eine kleine Menge Essigsäure (Anteil $< 1\%$). Die Produktbildung kann unter der Annahme verstanden werden, dass bei der Acetatzersetzung sowohl C–O-Bindungen als auch C–C- und Mn–O-Bindungen gespalten und neu geknüpft werden. Bei letzteren handelt es sich um eine intermolekulare Verknüpfung unter Vernetzung zum zunächst röntgenamorphem und dann kristallinen MnO. Ein denkbarer Ablauf zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse wird durch die nachstehenden Gleichungen (1) bis (5) veranschaulicht:



Im ersten Prozess entstehen CO_2 und Methylradikale. Letztere können mit den im zweiten Prozess gebildeten Acetylradikalen entweder zu Aceton oder zu Keten und Methan reagieren. Die Reaktion zu Aceton entsprechend Gleichung (3) ist der dominierende Prozess. Die für Keten ($m/z = 42$) und Methan ($m/z = 16$) zu erwartenden Peaks treten zwar auf, ihre Intensität entspricht aber etwa der Erwartung für Fragmentpeaks von Aceton (Keten, $m/z = 42$) und CO_2 (Sauerstoff, $m/z = 16$). Damit hat die Reaktion der primären Zersetzungsprodukte zu Keten und Methan (Gleichung (4)) bestenfalls untergeordnete Bedeutung.

3.1.2. Lanthanacetat

Das durch Gefriertrocknung einer Lanthanacetatlösung erhaltene röntgenamorphe Produkt hat eine ungefähre Zusammensetzung $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 1,3\text{H}_2\text{O}$, welche bezüglich des Wassergehalts in Abhängigkeit von der Intensität der Gefriertrocknung und der nachfolgenden Lagerung etwas schwanken kann. Aus den in Abbildung 2 dargestellten Thermogrammen kann geschlossen werden, dass der Verlauf der thermischen Zersetzung weitgehend mit dem von kristallinem $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 1,5\text{H}_2\text{O}$ korreliert. Der einer Abgabe von Kristallwasser zuordenbare Masseverlust des kristallinen Produktes bis 200 °C ($\Delta m_{\text{exp}} = 7,5\%$) legt nahe, dass Letzteres nach der Trocknung über CaCl_2 ebenfalls etwas wasserärmer ist ($\Delta m_{\text{theor}} = 7,9\%$). Während im Thermogramm der kristallinen Verbindung

(Kurve 1 in Fig. 2) deutlich sechs mit einem Masseverlust verbundene und nach Aussage der DTA-Untersuchung (Kurve 3) endotherme Zersetzungsschritte zugeordnet werden können, sind im Thermogramm der gefriergetrockneten Substanz (Kurve 2) nur drei Hauptschritte gut aufgelöst. Die Wasserabgabe aus dem energiereicheren amorphen Produkt erfolgt in einem

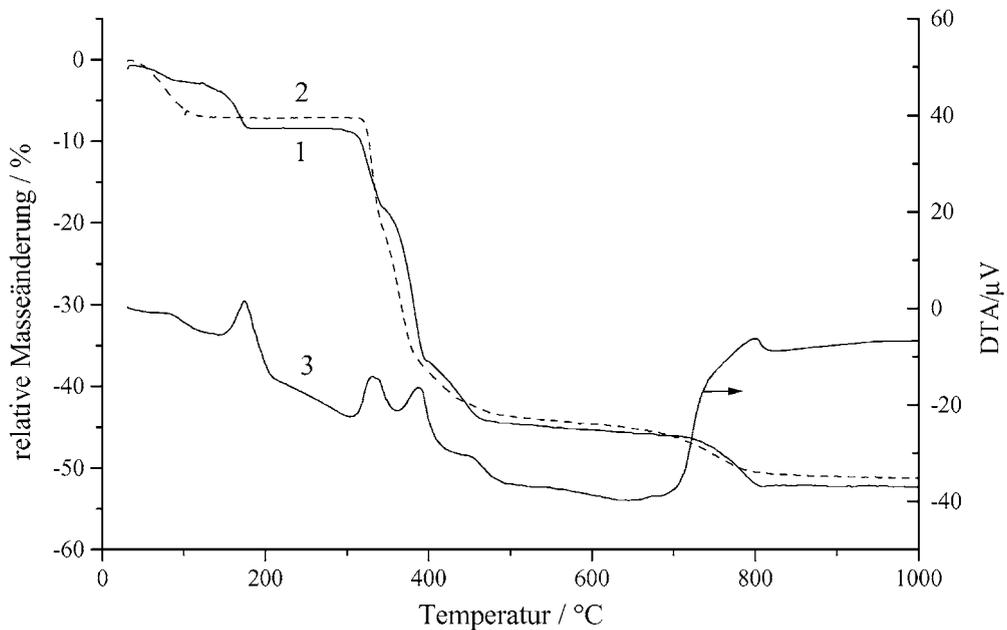


Fig. 2. Thermische Analyse von kristallinem und gefriergetrocknetem (amorphem) Lanthanacetat. (1) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (kristallin); (2) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (amorph); (3) DTA von $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Heizrate 10 K/min; Atmosphäre: Argon.

Schritt und ist bereits bei etwa 120 °C abgeschlossen. Die weiteren vier endothermen Zersetzungsschritte des kristallinen Produktes sind in der DTA des amorphen Produktes ebenfalls erkennbar. Zusätzlich wird ein exothermer Peak bei 219 °C beobachtet, der einer zumindest partiellen Kristallisation des amorphen Produktes zugeordnet werden kann. Der Gesamtverlauf der Zersetzung sowohl des kristallinen Lanthanacetats als auch des amorphen Produktes (nach der Dehydratisierung) ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben zur thermischen Zersetzung von $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 1,5\text{H}_2\text{O}$ an der Luft [17]. Durch die Zersetzung in Inertgasatmosphäre und massenspektroskopische Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte sowie IR-spektroskopische Charakterisierung der festen Intermediate sind allerdings wesentlich detailliertere Aussagen möglich. Abgesehen von einer etwas besseren Trennung der Einzelschritte beim kristallinen Produkt sind die erhaltenen Aussagen für das kristalline und das amorphe Produkt praktisch identisch. In [17], werden folgende Hauptschritte der Zersetzung von kristallinem $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 1,5\text{H}_2\text{O}$ diskutiert: (1) Abgabe von Wasser in zwei Stufen bei 130 und 180 °C, endotherm, (2) Abgabe von Aceton unter Bildung von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$,

344 bis 397 °C, exotherm, (3) Abgabe von CO_2 unter Bildung von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 412 bis 450 °C, endotherm und (4) Abgabe von CO_2 unter Bildung von La_2O_3 , 700 °C, endotherm. Der Autor räumt aber ein, dass der gleichzeitige IR-spektroskopische Nachweis von Aceton und Kohlendioxid in der Gasphase für eine Überlappung der Prozesse spricht.

Fig. 3 veranschaulicht die Ergebnisse der massenspektroskopischen Analyse der gasförmigen Produkte der Zersetzung des amorphen Produktes in Argonatmosphäre. Die Analyse belegt eindeutig, dass nach Abgabe des Kristallwassers unterhalb 200 °C zwischen 300 und 400 °C Aceton und CO_2 gleichzeitig in zwei nahe benachbarten Zersetzungsschritten entstehen ($m/z = 58$ und 44). Ein völlig analoger Peakverlauf bei allerdings geringerer Intensität wird für $m/z = 42$ und 16 beobachtet. Dies sollte vorzugsweise wieder Fragmenten von Aceton und CO_2 und weniger der Bildung von Keten und Methan zugeordnet werden. Die Ergebnisse sprechen einerseits für einen der Zersetzung von Manganacetat analogen Mechanismus mit primärer Bildung von CO_2 sowie Methyl- und Acetylradikalen. Im Unterschied zu Manganacetat sind im Fall von Lanthanacetat andererseits

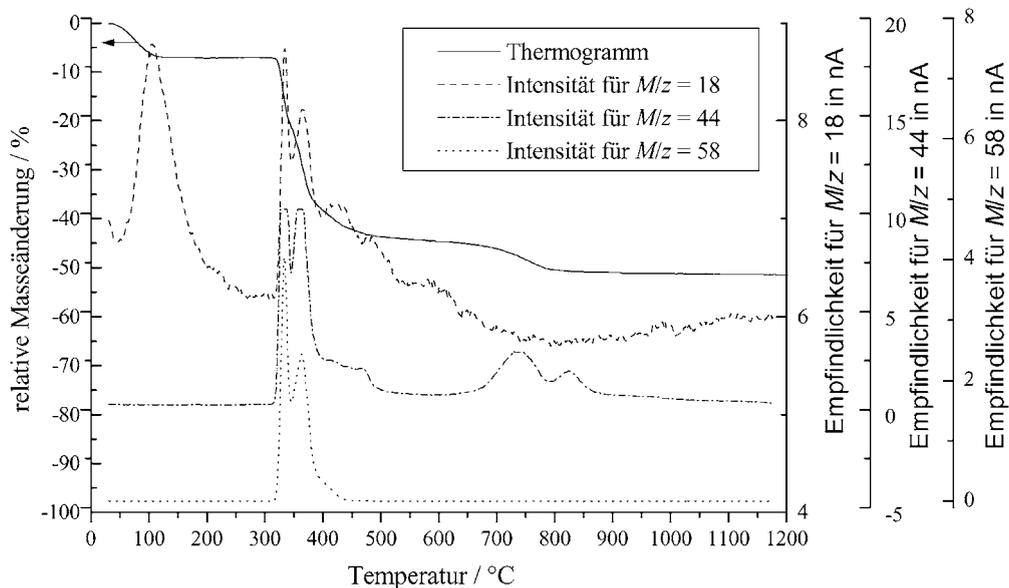


Fig. 3. Thermische Analyse von gefriergetrocknetem $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ und massenspektroskopische Charakterisierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte. Heizrate 10 K/min; Atmosphäre: Argon.

aber zwei intermediär gebildete Oxyacetate nachweisbar. Die Massenverluste der beiden genannten Zersetzungsschritte sprechen für eine Zusammensetzung $\text{La}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{CH}_3\text{COO}$ bzw. $\text{LaO}(\text{CH}_3\text{COO})$. Die erstere Zusammensetzung erinnert an die gut charakterisierten trinuclearen μ -Oxo-hexa-Acetato-Komplexe von Fe(III), $\text{LaO}(\text{CH}_3\text{COO})$ wurde in der älteren Literatur bereits einmal als Intermediat postuliert [18]. Darüber hinaus ist nach einer weiteren Zersetzungsstufe (etwa 380–500 °C) ein Oxycarbonat $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ fassbar, welches auch von anderen Autoren beschrieben wird [17,19]. Die von den gleichen Autoren diskutierte Bildung von $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$ kann ausgeschlossen werden. Sie ist auch unwahrscheinlich, da unter den entsprechenden Bedingungen ein auf anderem Wege hergestelltes $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$ bereits der Zersetzung unterliegt. Die Bildung von $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ aus $\text{LaO}(\text{CH}_3\text{COO})$ sollte mit der Entstehung von Aceton bzw. Keten und Methan einher gehen. Dies deutet sich in den Ausläufern der jeweiligen Peaks auch an, beim kristallinen Ausgangsprodukt sogar als getrennter Peak. Die parallele Entstehung von Wasser und CO_2 kann wieder mit der Oxidation der primären Zersetzungsprodukte durch Spuren von Sauerstoff im Argonstrom erklärt werden. Nicht auszuschließen ist auch die Beteiligung einer Überlagerung von

$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - und $\text{LaO}(\text{CH}_3\text{COO})$ -Bildung sowie eine anteilig intermediäre Bildung von Lanthan-oxo-carbonato-acetat. Die IR-Spektren von Intermediaten nach Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen (Fig. 4) belegen eindeutig die Abwesenheit von Carbonatgruppen beim kristallinen Produkt und ihre weitgehende Abwesenheit beim gefriergetrockneten Produkt bis zu einer Zersetzungstemperatur von 350 °C, aber auch die gleichzeitige Anwesenheit von Acetat- und Carbonatresten bei 400 °C. Selbst nach Zersetzung bei 500 °C sind in der Hauptkomponente $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ noch Acetat Spuren an ihren charakteristischen Schwingungen zu erkennen. Im letzten Zersetzungsschritt entsteht oberhalb 700 °C aus $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ unter Abspaltung von CO_2 Lanthanoxid. Bemerkenswert ist, dass bei kristallinem Lanthanacetat diese Zersetzung in einem Schritt erfolgt, während beim gefriergetrockneten Produkt ein Doppelpeak für die CO_2 -Abgabe beobachtet wird. Eine zweistufige Zersetzung des Oxycarbonats wird für verschiedene Lanthanoidenelemente beschrieben und mit der Bildung einer zunächst metastabilen Modifikation des Oxycarbonats erklärt, deren Zersetzung beginnt, wenn die Umwandlung in die stabile Modifikation noch nicht abgeschlossen ist. Nach [20] sollte im Falle von Lanthan die Umwandlung vor Beginn der Zersetzung

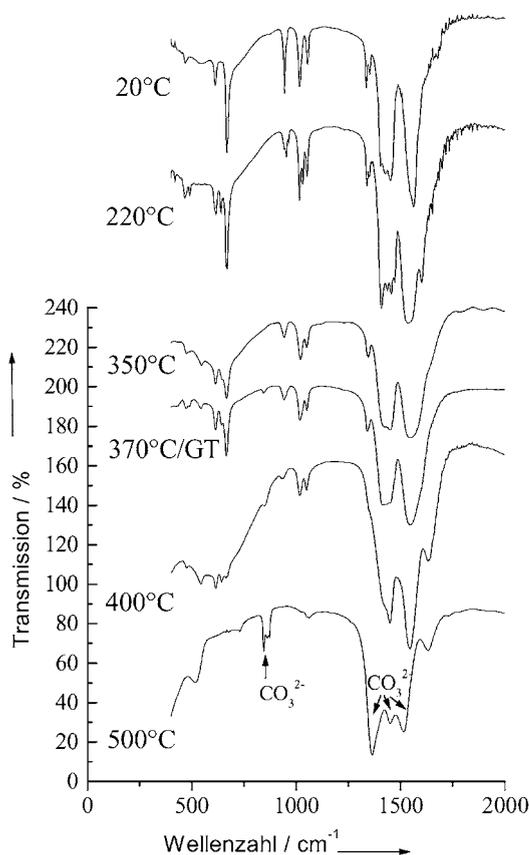


Fig. 4. IR-Spektren der festen Zersetzungsprodukte von $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (kristallin) nach verschiedenen Zersetzungsstufen (370 °C: amorphes Gefrieretrocknungsprodukt). Heizrate 10 K/min bis zur angegebenen Temperatur; Haltezeit 5 min, anschließend Abschrecken auf Raumtemperatur.

abgeschlossen sein. Darüber hinaus würde man erwarten, dass die Zersetzung der metastabilen Form bei niedrigerer Temperatur als die der stabilen Modifikation einsetzt. Darum wird der wenig intensive nachgelagerte Peak der Oxidation von Spuren an Pyrolysekohlenstoff zugeordnet, die offensichtlich im Gefrieretrocknungsprodukt in etwas höherer Konzentration entstehen und bei weitgehender Abwesenheit von Sauerstoff hartnäckig festgehalten werden.

3.1.3. Strontiumacetat

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen röntgenamorphen gefriergetrockneten Acetaten ist gefriergetrocknetes Strontiumacetat kristallin. Das Diffraktogramm stimmt mit PDF 37-0654 überein,

das der Verbindung $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet wird. Diese Ergebnisse decken sich mit Angaben in [20], die thermische Analyse unseres gefriergetrockneten Produktes weist allerdings einen Wassergehalt aus, der mit etwa $0,6\text{H}_2\text{O}$ pro Formeleinheit nur wenig über dem von $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ liegt, welches durch Kristallisation aus wässriger Lösung erhalten wird. Letzteres zeigt ein ebenfalls mit PDF 37-0654 übereinstimmendes Pulverdiffraktogramm. Da in [20] keine chemische Analyse durchgeführt wurde und die Originalarbeit zu $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ [21] keine detaillierte Synthesevorschrift für die spezielle Präparation der Verbindung liefert, sollte die Zuweisung von PDF 37-0654 zu $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ überprüft werden.

Das thermische Verhalten von gefriergetrocknetem Strontiumacetat (Fig. 5) ist weitgehend identisch mit dem des durch langsame Kristallisation aus wässriger Lösung erhaltenen Semihydrats. Die Zersetzung erfolgt in Übereinstimmung mit den Angaben zu $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ in [22] in drei Hauptstufen unter Abgabe von Wasser, Aceton und CO_2 . Die Abgabe von Wasser aus dem Gefrieretrocknungsprodukt beginnt bereits wenig oberhalb Raumtemperatur. Dies erscheint auf Grund des zusätzlichen Gehaltes an schwach gebundenem Wasser und des energiereichen Charakters der präparationsbedingt stark fehlgeordneten Substanz verständlich. Der zugehörige Peak im Massenspektrum zeigt ein Doppelmaximum und ist bis etwa 260 °C ausgedehnt. Bemerkenswert ist, dass der zweite Teilpeak mit dem Temperaturbereich der Wasserabgabe des kristallisierten $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ zusammenfällt und die DTA—Aufnahme des gefriergetrockneten Produktes bei etwa 200 °C einen exothermen Effekt ausweist, der bei $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ nicht auftritt. Offensichtlich erfolgt vor vollständiger Entwässerung des strukturell gestörten Gefrieretrocknungsproduktes eine Rekristallisation. Der weitere Verlauf der Zersetzung ist im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Messungen völlig identisch mit dem des aus wässriger Lösung langsam kristallisierten Produktes. Die zweite TG-Stufe um 450 °C korreliert mit der Umwandlung des wasserfreien Acetats unter Abgabe von Aceton in Strontiumcarbonat. Das gleichzeitige Auftreten von CO_2 und H_2O in diesem Temperaturbereich ist eine Folge der teilweisen Oxidation von Aceton sowie weiteren, in Spuren vorhandenen Pyrolyseprodukten durch

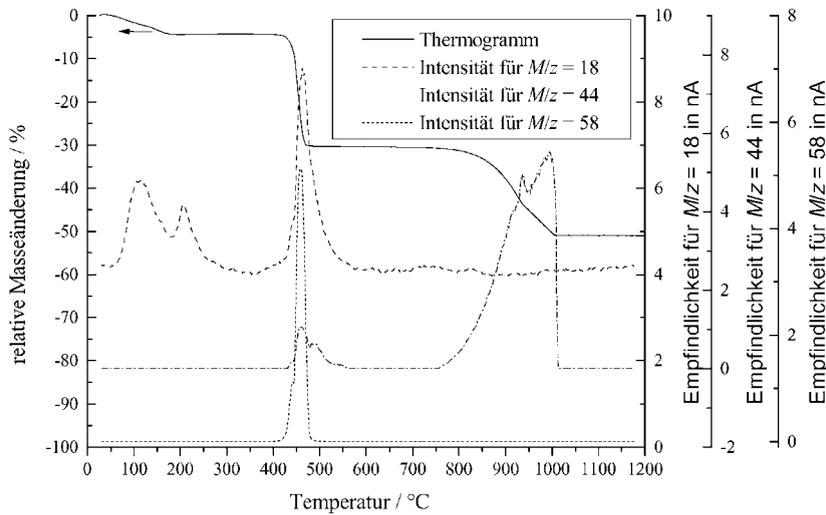


Fig. 5. Thermische Analyse von gefriergetrocknetem $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ und massenspektroskopische Charakterisierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte. Heizrate 10 K/min; Atmosphäre: Argon.

Restsauerstoff im Argonstrom. Dies belegt auch das deutliche Absinken der Grundlinie für $m/z = 32$ (O_2) im gleichen Temperaturbereich. Die Massenabnahme zwischen 700 und 1000 °C korreliert mit der Zersetzung von SrCO_3 . Das Doppelmaximum im entsprechenden CO_2 -Peak kann mit der Umwandlung von SrCO_3 in eine hexagonale Modifikation nach begonnener Zersetzung der orthorhombischen Form erklärt werden, dessen Umwandlungstemperatur mit 925 °C angegeben wird [23].

3.1.4. Komplexe Lanthan-Strontium-Mangan-Acetate

Alle komplex zusammengesetzten Gefriergetrocknenprodukte, auch die strontiumreichsten Zusammensetzungen, sind röntgenamorph. Trotzdem lässt sich das Zersetzungsverhalten der gefriergetrockneten Acetatmischungen weitgehend unter Zugrundelegung einer Überlagerung des Verhaltens der Einzelkomponenten verstehen. Eine genaue Inspektion der thermoanalytischen Daten (Figs. 6–8) zeigt allerdings, dass im Einklang mit dem amorphen Charakter der Proben die Peaks in den Massenspektren deutlich verbreitert sind und dass insbesondere der Abschluss, bei Lanthan enthaltenden Proben auch der Beginn der Zersetzung, deutlich nach niedriger Temperatur verschoben ist. Dies spricht für Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, welche zu einer erhöhten Reaktivität führen. Mit abnehmendem Strontiumanteil verschiebt

sich die Endtemperatur der Zersetzung nach niedrigeren Werten, selbst bei der strontiumreichsten untersuchten Verbindung mit einem Sr/Mn-Verhältnis von 1:1 ist diese Temperatur um etwa 50 K gegenüber der von gefriergetrocknetem Strontiumacetat erniedrigt. Während die Zersetzung des wasserfreien Strontiumacetats unter Bildung von SrCO_3 und Aceton erst bei

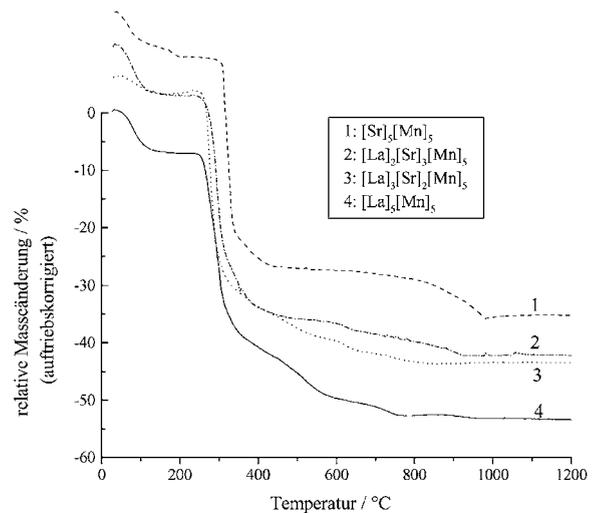


Fig. 6. Thermogravimetrie von gefriergetrockneten komplexen Acetatvorläufern. Metallionenverhältnis s. Kasten. Kurven 3, 2, 1: y-Aufsatz 10, 20 bzw. 30% der Y-Achse. Heizrate 10 K/min; Atmosphäre: Argon.

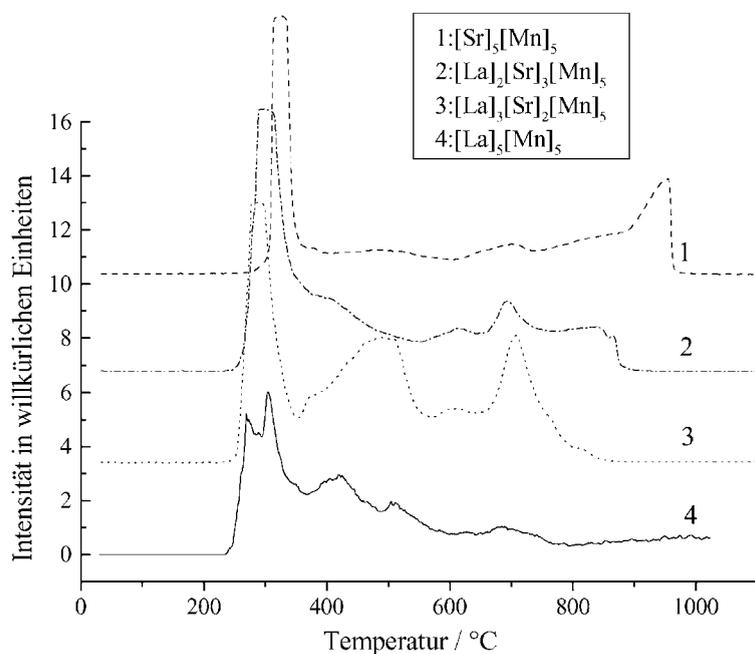


Fig. 7. Massenspektroskopische Registrierung der CO₂-Abgabe bei der thermischen Zersetzung von komplexen Acetatvorläufern. Metallionenverhältnis s. Kasten. Kurven 3, 2, 1: y-Aufsatz 20, 40 bzw. 60% der Y-Achse. Heizrate 10 K/min; Atmosphäre: Argon.

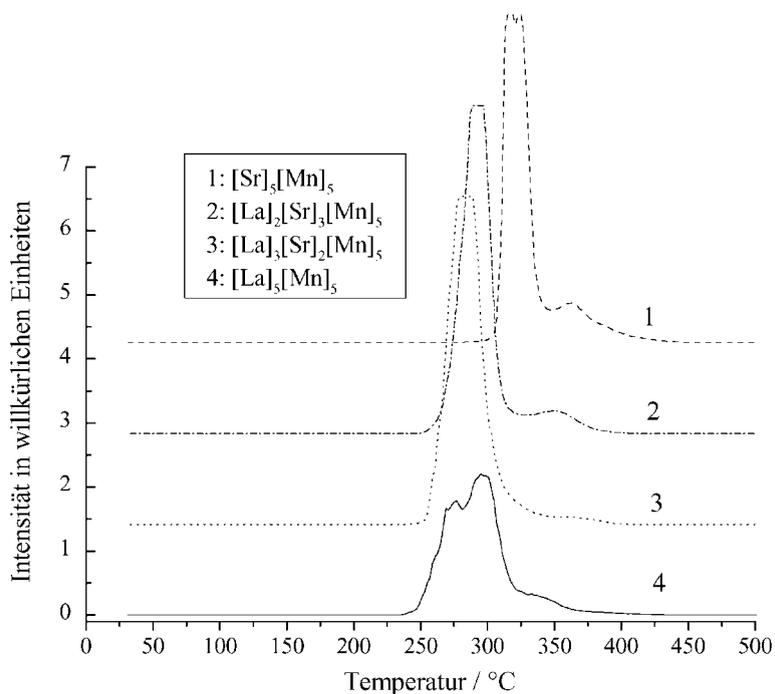


Fig. 8. Massenspektroskopische Registrierung der Aceton-Abgabe bei der thermischen Zersetzung von komplexen Acetatvorläufern. Metallionenverhältnis s. Kasten. Kurven 3, 2, 1: y-Aufsatz 20, 40 bzw. 60% der Y-Achse. Heizrate 10 K/min; Atmosphäre: Argon.

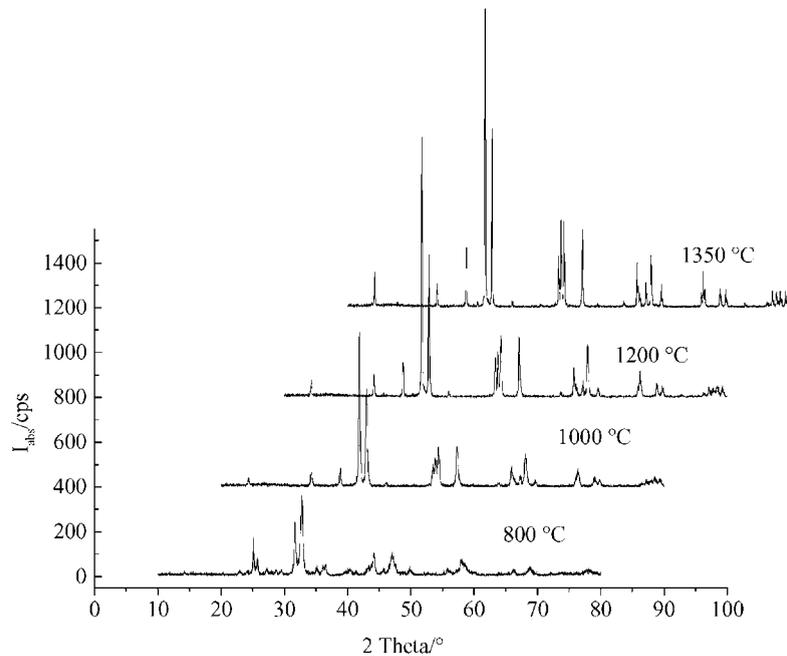


Fig. 9. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ nach jeweils 6-stündigem Tempern des gefriergetrockneten Acetatvorläufers bei den angegebenen Temperaturen. Y-Aufsatz 0, 25, 50 und 75% der Y-Achse; X-Aufsatz 0, 10, 20 und 30% der X-Achse.

etwa 420 °C beginnt, ist sie im gemischten Mn-Sr-Acetat bei dieser Temperatur bereits weitgehend abgeschlossen. Das Zersetzungsverhalten sollte sich auch in einer hohen Reaktivität bei der Ausbildung der komplexen Festkörperphasen widerspiegeln.

3.2. Phasenausbildung bei La-Sr-Manganaten

Zur Untersuchung der Reaktivität von gefriergetrockneten komplexen Acetaten im Hinblick auf die Ausbildung kristalliner Festkörperphasen wurden ausgewählte Zusammensetzungen im Vergleich zur Festkörperreaktion von Gemengen aus La_2O_3 , Mn_2O_3 und SrCO_3 untersucht. Fig. 9 zeigt beispielhaft die Bildung einer Schichtverbindung mit $n = 1$ der Zusammensetzung $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ aus gefriergetrockneten Acetaten. Die Phasenausbildung beginnt bereits unterhalb 800 °C. Nach einem 6-stündigen Temperprozess bei 1000 °C liegt die Verbindung bereits nahezu einphasig vor. Weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur oder Verlängerung der Zeit der thermischen Behandlung führt zu einer gut kristallinen einphasigen Probe. Alle in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der bei 1200

und 1350 °C behandelten Proben beobachteten Reflexe sind der Zielverbindung mit K_2NiF_4 -Struktur zuzuordnen. Die Festkörperreaktion zur Bildung der gleichen Verbindung erfolgt sehr viel langsamer und erfordert deutlich höhere Reaktionstemperaturen. Selbst nach 40 h Reaktionsdauer bei 800 °C liegen noch vorwiegend die Einzelkomponenten vor. Nach einer 40-stündigen thermischen Behandlung bei 1200 °C sind Sr-reiche komplexe Oxide neben einem noch hohem La_2O_3 -Anteil entstanden. Die Zielverbindung ist erst bei einer Temperatur von 1350 °C phasenrein synthetisierbar (Fig. 10). Nach 40 h Reaktionsdauer entspricht ihre Kristallinität etwa der einer Probe, die aus einem gefriergetrockneten Acetatvorläufer bereits nach 6 h bei 1200 °C erhalten wird.

4. Schlussfolgerungen

Ein Vergleich des Verlaufs der Phasenausbildung bei der konventionellen Festkörperreaktion mit dem bei der thermischen Zersetzung gefriergetrockneter

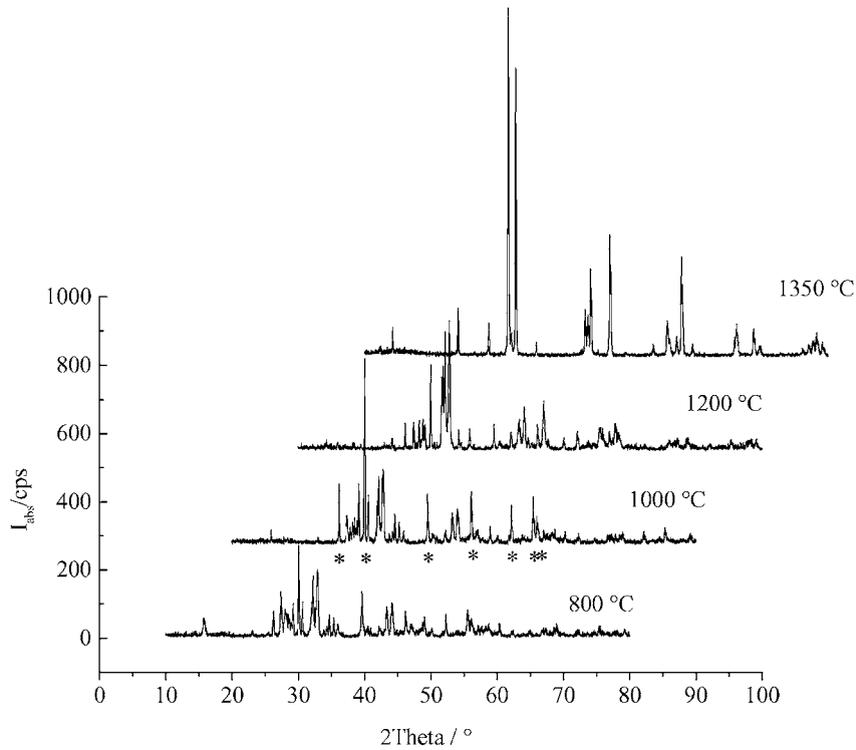


Fig. 10. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ nach jeweils 40-stündigem Tempern von Gemengen aus La_2O_3 , SrCO_3 und Mn_2O_3 . Y-Aufsatz 0, 25, 50 und 75% der Y-Achse; X-Aufsatz 0, 10, 20 und 30% der X-Achse; (*): La_2O_3 .

Acetatvorläufer belegt eindeutig die hohe Reaktivität der Gefriertrocknungsprodukte. Die durch den schnellen Einfrierprozess erhaltene Homogenität der flüssigen Lösung im Festprodukt ermöglicht beim Zersetzungsprozess infolge extrem kurzer Diffusionswege die zumindest teilweise direkte Bildung komplexer Oxidphasen ohne intermediäre Bildung der Einzeloxide. Aus den Ergebnissen der thermischen Analyse der komplex zusammengesetzten Gefriertrocknungsprodukte (Fig. 6) kann geschlossen werden, dass auch die Zersetzung einer intermediären SrCO_3 -Komponente bereits unterhalb 1000 °C weitgehend abgeschlossen ist, wobei sich das Ende der Zersetzung mit abnehmendem Sr-Anteil nach niedriger Temperatur verschiebt. Der hohe Dispersionsgrad des Gefriertrocknungsproduktes und die durch den hohen Anteil gasförmiger Zersetzungsprodukte hohe Porosität der Proben ermöglichen offensichtlich eine optimale Abdiffusion von Reaktionsgasen und verhindern damit das Auftreten von lokal erhöhten CO_2 -Partialdrücken, welche die Reaktion verzögern würden. Trotzdem sind

Spuren von komplexen Oxocarbonaten, wie sie z. B. in [24] als Intermediate bei der Synthese von La-Sr-Manganaten mit Perowskitstruktur diskutiert werden, nach der Behandlung bei 800 °C nicht auszuschließen.

Die hohe Reaktivität der gefriergetrockneten Lösungen bietet auch interessante Ansatzpunkte für ein Studium kinetischer Aspekte der Phasenausbildung in einem Temperaturbereich, in dem die konventionelle Festkörperreaktion wegen zu kleiner Geschwindigkeit noch keine derartigen Untersuchungen ermöglicht. So beginnt im Verlauf der Synthese von Schichtverbindungen des Typs $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ mit $n = 2$ oberhalb 800 °C unabhängig von der gewählten Zusammensetzung zunächst die Kristallisation von Phasen $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{MnO}_4$ neben Perowskitphasen. Die Kristallisation der gewünschten Phasen beginnt erst ab 1200 °C und führt (im günstigsten Fall) nach einer 24stündigen Behandlung bei 1350 °C zum phasenreinen Produkt. Auf diese Weise lässt sich z. B. die Verbindung $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ aus gefriergetrockneten Acetatvorläufern an der Luft phasenrein darstellen.

Die Synthese La-reicherer Proben erfordert eine Absenkung des $p(\text{O}_2)$ während der 1350 °C-Behandlung [25].

5. Danksagung

Die Autoren danken dem Sächsischen Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten. Frau I. Schubert und Frau H. Kempe wird für die Mitwirkung bei synthetischen Arbeiten und bei der Aufnahme der Pulverdiffraktogramme gedankt.

References

- [1] J. Rouxel, M. Tournoux, R. Brec (Eds.), *Soft Chemistry Routes to New Materials*, Materials Science Forum, Vol. 152/153, Trans Tech Publications, Switzerland, Germany, UK, USA, 1994.
- [2] Y.D. Tretyakov, O.A. Shlyakhtin, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 19.
- [3] H. Langbein, C. Michalk, K. Knese, P. Eichhorn, *J. Eur. Ceram. Soc.* 8 (1991) 171.
- [4] S. Christen, H. Langbein, K. Jaenicke-Rößler, *Thermochim. Acta* 209 (1992) 253.
- [5] H. Langbein, P. Eichhorn, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 993.
- [6] H. Langbein, S. Christen, G. Bonsdorf, *Thermochim. Acta* 327 (1999) 173.
- [7] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, *Adv. Mater.* 9 (1997) 1009.
- [8] I.B. Sharma, S.K. Magotra, D. Singh, S. Batra, K.D.S. Mudher, *J. Alloys Comp.* 291 (1999) 16.
- [9] I.D. Fawcett, G.M. Veith, M. Greenblatt, M. Croft, I. Nowik, *Solid State Sci.* 2 (2000) 821.
- [10] R.K. Li, C. Greaves, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 34.
- [11] F. Zheng, L.H. Pederson, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2810.
- [12] T. Yi, S. Gao, X. Qi, Y. Zhu, F. Cheng, B. Ma, Y. Huang, C. Liao, C. Yan, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 1407.
- [13] O.A. Shlyakhtin, Y.-J. Oh, Yu.D. Tretyakov, *Solid State Commun.* 111 (1999) 711.
- [14] O.A. Shlyakhtin, Y.-J. Oh, Yu.D. Tretyakov, *J. Europ. Cer. Soc.* 20 (2000) 2047.
- [15] El-H.M. Diefallah, *Thermochim. Acta* 202 (1992) 1.
- [16] K. Ehrensberger, H.W. Schmalle, H.R. Oswald, A. Reller, *J. Therm. Anal. Cal.* 57 (1999) 139.
- [17] G.A.M. Hussein, *J. Thermal Anal.* 42 (1994) 1091.
- [18] V.N. Maksimov, K.N. Semenenko, *Zh. Neorg. Chim.* 3 (1958) 1468.
- [19] K.C. Patil, G.V. Chandrashekhar, M.V. George, C.N.R. Rao, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 257.
- [20] S.A. Alconchel, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, *Mater. Sci. Eng. B38* (1996) 205.
- [21] B.M. Nirsha, A.D. Chubinidze, Ju.A. Belinkodnij, B.V. Shadanov, B.A. Olikova, *Zh. Obshshchey Khim.* 53 (1982) 1631.
- [22] G. Liptay (HG), *Atlas of Thermoanalytical Curves*, Band 1 Budapest (Akadémiai Kiadó) 1971.
- [23] K.E. Zimens, *Z. physikal. Chem.* B37 (1937) 241.
- [24] S. Bilger, E. Syskasis, A. Naoumidis, H. Nickel, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 964.
- [25] H. Langbein, H. Schlieder, A. Börger, Unveröffentlichte Ergebnisse.