

# Synthese und Charakterisierung der Lanthanoidbleioxidnitratre $LnPbO_2NO_3$ mit $Ln = La, Pr, Nd$ und $Sm$

Synthesis and Characterisation of Lanthanide Lead Oxide Nitrates  $LnPbO_2NO_3$  with  
 $Ln = La, Pr, Nd, \text{ and } Sm$

Simone Dill<sup>a</sup>, Yoriko Kawamoto<sup>a</sup>, Inga Grigoraviciute<sup>b</sup>, Aivaras Kareiva<sup>b</sup> und  
Hans-Jürgen Meyer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,  
D-72076 Tübingen, Deutschland

<sup>b</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24,  
Vilnius LT-2006, Lithuania

Sonderdruckanforderungen an Prof. H.-J. Meyer. E-mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **61b**, 503 – 508 (2006); eingegangen am 13. Dezember 2005

The lanthanide lead oxide nitrates  $LnPbO_2NO_3$  with  $Ln = La, Pr, Nd, \text{ and } Sm$  were synthesised by solid state reactions of the nitrates in air and subsequent reactions in sealed silica tubes under *in situ* generated  $NO_x$  atmosphere. The crystal structure of  $LaPbO_2NO_3$  was refined isotypically with  $BiPbO_2NO_3$  in the tetragonal space group  $I4/mmm$  by means of Rietveld powder XRD. According to this refinement, an orientational disorder is present for the  $NO_3^-$  ions. The homologous  $LnPbO_2NO_3$  compounds were indexed isotypically for  $Ln = Pr, Nd, \text{ and } Sm$ , and their lattice parameters were refined. The structures contain  $[LnPbO_2]^+$  layers, alternating with single  $[NO_3]^-$  layers. Thermal analyses (DTA/TG) were performed for  $LnPbO_2NO_3$  compounds and magnetic measurements for  $NdPbO_2NO_3$ . The employment of  $LaPbO_2NO_3$  as a precursor for oxide materials, or as an  $NO_x$  storage material is considered.

**Key words:** Lanthanide Lead Oxide Nitrate, Structure, Thermal Decomposition,  $NO_x$  Storage

## Einleitung

Vor einiger Zeit wurde über die neuen Oxidnitratre mit der Zusammensetzung  $BiMO_2NO_3$  mit  $M = Pb, Ca, Sr$  und  $Ba$  berichtet [1]. Die Strukturen dieser Verbindungen sind eng verwandt mit einer Reihe von Oxidhalogeniden, die ursprünglich von L. G. Sillén untersucht wurden [2, 3]. In den Kristallstrukturen liegen Metalloxidschichten vor, die durch Halogenidschichten voneinander getrennt sind. Sillén führte die Bezeichnung  $X_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) gemäß der Anzahl an Halogenidschichten, die von den Metalloxidschichten getrennt sind, ein. Ein typischer Vertreter für den X1-Typ ist die Verbindung  $BiPbO_2I$  [4], für den X2-Typ  $BiOI$  [5]. Bekannt sind auch Kristallstrukturen, in denen sowohl einfache als auch doppelte Halogenidschichten auftreten. Als Beispiele sind die Verbindungen  $Bi_3SrO_4Br_3$  (X1X2-Typ) und  $Bi_2SrO_3Br_2$  (X1X1X2-Typ) zu nennen [6].

Die zum X1-Typ gehörenden Bismuthalogenide  $BiMO_2X$  ( $X = Cl, Br, I$ ) kristallisieren je nach Größe der Halogenidionen und der  $M^{2+}$ -Ionen in unter-

schiedlichen Kristallsystemen. Der tetragonale Strukturtyp, in dem sich beide Kationen statistisch in den Metalloxidschichten anordnen, wird zum Beispiel von  $BiPbO_2I$  [4] und  $BiCaO_2I$  [7] gebildet. Bei den Bismutoxidchloriden  $BiMO_2Cl$  ordnen die Kationen aufgrund ihrer unterschiedlichen Ionengrößen aus. Mit kleinen Kationen, wie z. B.  $Ca^{2+}$  [8] wird eine monokline, mit größeren Kationen, wie z. B.  $Sr^{2+}$  [7, 8] oder  $Ba^{2+}$  [7, 9] eine orthorhombische Überstruktur ausgebildet.

Für die Oxidnitratre 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 X1-Typ sind die Verbindungen  $BiMO_2NO_3$  mit  $M = Pb, Ca, Sr$  und  $Ba$  [10, 11, 1] und  $LnBi_2O_4NO_3$  mit  $Ln = Y, Sm-Dy, Er, Yb$  [12], für den X2-Typ  $YONO_3$  [13] und  $LnONO_3$  mit  $Ln = La$  [14],  $Pr, Nd$  und  $Sm-Yb$  [15].  $BiMO_2NO_3$  kristallisiert für  $M = Pb$  und  $Ca$ , wie auch ihre entsprechenden Oxidiodide, in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$ . Als Gründe für die statistische Verteilung der

Kationen werden in  $\text{BiCaO}_2\text{NO}_3$  die ähnlichen Ionenradien von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  und in  $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$  die gleiche Elektronenkonfiguration ( $6s^2$ ) von  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  angeführt.

In der Struktur von  $\text{BiMO}_2\text{NO}_3$  mit  $M = \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$  ordnen die Kationen aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien für  $\text{Bi}^{3+}$  und  $M^{2+}$  aus. Die Verbindungen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $Cmcm$ . Wegen der Kompatibilität der verschiedenen  $M^{2+}$ -Kationen in  $\text{BiMO}_2\text{NO}_3$  [16, 17] und ihres schichtartigen Aufbaus stellen diese Verbindungen interessante Precursorbestandteile [18, 19] für die Bildung von Bismutcupraten  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ , die als Hochtemperatursupraleiter Anwendung finden, dar. Es wurde nun versucht, neue Oxidnitrate mit anderen Kationen darzustellen, die eventuell ebenfalls als Precursormaterialien dienen könnten. Dabei stellte sich heraus, dass die Kombinationsmöglichkeiten an Kationen eingeschränkter waren, als zunächst angenommen wurde. Gemischte Oxidnitrate mit schichtartigem Aufbau bilden sich bevorzugt bei Anwesenheit eines Elementes mit  $s^2$ -Konfiguration, wie zum Beispiel  $\text{Bi}^{3+}$  oder  $\text{Pb}^{2+}$ . Ein weiteres einschränkendes Kriterium stellen möglicherweise die mit der Größe der Nitratgruppe kompatiblen Ionenradien der Metalle dar. Wir berichten in dieser Arbeit über die neuen Lanthanoidbleioxidnitrate  $\text{LnPbO}_2\text{NO}_3$  mit  $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$  und  $\text{Sm}$ . Diese Verbindungen wurden röntgenographisch untersucht und ihre Zersetzungstemperaturen wurden mit Hilfe von DTA/TG-Messungen bestimmt. Das magnetische Verhalten von  $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$  und die mögliche Verwendung von  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  als Precursormaterial für oxidische Materialien und als  $\text{NO}_x$ -Speicher wurden untersucht.

## Experimenteller Teil

### Synthese

Ein Gemenge aus den jeweiligen wasserhaltigen Lanthanoidnitraten bzw.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wurde gemäß der Zusammensetzung  $\text{LnPbO}_2\text{NO}_3$  eingewogen, in einer Achatschale verrieben und anschließend an Luft in einem Simon-Müller-Ofen für ein bis drei Stunden zwischen  $350^\circ\text{C}$  und  $460^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach diesem Schritt zeigten die Röntgendiffraktogramme der Proben bereits  $\text{LnPbO}_2\text{NO}_3$ , aber auch noch nicht umgesetzte Nitrate und Lanthanoidoxidnitrate mit der Zusammensetzung  $\text{LnONO}_3$  [15]. Um die Kristallinität zu verbessern, eine vollständige Umsetzung zu erreichen und die Bildung von Oxiden zu vermeiden, wurden die erhaltenen Pulver gemörsert, in eine Kie-

Tab. 1. Ausgangsverbindungen und Synthesebedingungen für  $\text{LnPbO}_2\text{NO}_3$ .

Ausgangsverbindungen 1)	Synthesebedingungen an Luft	2) in Kieselglasampullen	Produkte
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$460^\circ\text{C}$ , 2 h	$500^\circ\text{C}$ , 20 h	$\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$350^\circ\text{C}$ , $2\frac{1}{2}$ h	$400^\circ\text{C}$ , 24 h	$\text{PrPbO}_2\text{NO}_3$ , $\text{Pb}_{3,2}\text{O}_{2,2}(\text{NO}_3)_2$ (~ 5 %)
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$460^\circ\text{C}$ , $\frac{1}{2}$ h	$380^\circ\text{C}$ , 70 h	$\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$450^\circ\text{C}$ , 1 h	$420^\circ\text{C}$ , 20 h $430^\circ\text{C}$ , 20 h	$\text{SmPbO}_2\text{NO}_3$ (~ 50 %), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Pb}_4(\text{NO}_3)_2\text{O}_3$ , $\text{Pb}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ , $\text{PbO}$

selglasampulle gefüllt, unter Vakuum abgeschmolzen und zwischen  $380^\circ\text{C}$  und  $530^\circ\text{C}$  für 20 h bis 70 h in einer durch Zersetzung der Nitrate gebildeten  $\text{NO}_x$ -Atmosphäre geheizt. Die genauen Synthesebedingungen können Tab. 1 entnommen werden.  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  und  $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$  lagen röntgenographisch rein als hellgelbe bzw. hellgrüne kristalline Pulver vor.  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  bildete sich bereits einphasig nach dem ersten Syntheseschritt an Luft, und die Reaktion in der Kieselglasampulle diente nur zur Verbesserung der Kristallinität. Für die Lanthanoidbleioxidnitrate mit Pr, Nd und Sm war dieser zweite Schritt jedoch nötig, um die Verbindungen unter einer  $\text{NO}_x$ -Atmosphäre zu stabilisieren. Die Pulverproben von  $\text{PrPbO}_2\text{NO}_3$  (hellblau) und  $\text{SmPbO}_2\text{NO}_3$  (hellgelb) enthielten noch bleihaltige Verbindungen (Tab. 1) als Verunreinigungen. Das Röntgendiffraktogramm von  $\text{SmPbO}_2\text{NO}_3$  zeigte zahlreiche Nebenphasen und noch zusätzliche Reflexe einer unbekannt Verbindung. Um den Anteil von  $\text{SmPbO}_2\text{NO}_3$  im Gemisch auf ungefähr 50 % zu erhöhen, wurde eine zweite Reaktion in einer Kieselglasampulle (Tab. 1) durchgeführt. Diese Problematik lieferte schon hier einen Hinweis auf die zunehmende Instabilität der Lanthanoidbleioxidnitrate mit abnehmendem Ionenradius der Lanthanoide. Für  $\text{Ln} = \text{Eu-Lu}$  konnten trotz zahlreicher Syntheseveruche bei unterschiedlichen Temperaturen keine Lanthanoidbleioxidnitrate der Zusammensetzung  $\text{LnPbO}_2\text{NO}_3$  erhalten werden. Bei den Produkten, die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert wurden, handelte es sich um die Lanthanoidoxidnitrate  $\text{LnONO}_3$  [15], Bleioxidnitrate bzw. bei höheren Temperaturen um die jeweiligen binären oder ternären Oxide.

### Röntgenographische Untersuchungen

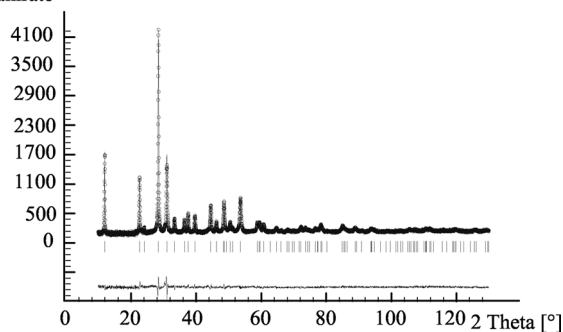
Von allen Proben wurden Pulver-Röntgendiffraktogramme (Winkelbereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$  bzw. für  $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$  von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , Aufnahmezeit 12 h, STOE Stadi-P, Ge-Monochromator,  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) auf-

	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]
LaPbO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	4,0701(2)	14,7806(9)
PrPbO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	4,0398(3)	14,720(1)
NdPbO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	4,0274(2)	14,746(1)
SmPbO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	4,006(1)	14,721(9)

Tab. 2. Gitterparameter von LnPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.Tab. 3. Kristallographische und röntgenographische Daten von LaPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.

Summenformel, Z	LaPbO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> , 2
Molmasse [g/mol]	440,105
Temperatur [K]	298
Diffraktometer	Stoe Stadi-P
Wellenlänge (Cu-K <sub>α1</sub> ) [Å]	1,540598
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/mmm (Nr. 139)
Gitterparameter [Å]	<i>a</i> = 4,0701(2) <i>c</i> = 14,7806(9)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	244,85(2)
Winkelbereich	10° ≤ 2θ ≤ 130°
Zahl der unabhängigen Reflexe	88
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	26
R <sub>Bragg</sub> oder R <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	6,14 %
R <sub>wp</sub> oder wR <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	8,57 %
R <sub>p</sub>	6,56 %
χ <sup>2</sup>	1,35
R <sub>exp</sub>	7,38 %
R <sub>f</sub>	5,2 %

Zählrate

Abb. 1. Gemessenes (o) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (–) von LaPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Reflexlagen von LaPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> wieder.

genommen. Eine Strukturverfeinerung mit dem Programm Fullprof [20] wurde für LaPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> durchgeführt. Als Startwerte wurden die Atomlagen von BiCaO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> [1] verwendet. Für PrPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> und NdPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> wurden nur die Gitterparameter mit dem Programm Fullprof verfeinert. SmPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> wurde aufgrund vorhandener Fremdphasen isotyp indiziert. Die Gitterparameter der vier Verbindungen können Tab. 2 entnommen werden. Abb. 1 zeigt den Vergleich des gemessenen und berechneten Diffraktogramms von LaPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, die Lage der Bragg-Reflexe und die Differenzkurve. Kristallographische und röntgenographische Da-

Tab. 4. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (in pm<sup>2</sup> × 10<sup>-4</sup>) für LaPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Besetzung	<i>U</i> <sub>iso</sub>
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)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) in LaPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> und BiPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> [1].

MPO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	LaPbO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	BiPbO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> [1]
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-O(3)	117,2(2)	118,2(7)

ten von LaPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> sind in Tab. 3, Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter in Tab. 4 und ausgewählte Bindungslängen bzw. Abstände und Bindungswinkel in Tab. 5 angegeben.

#### Magnetische Untersuchungen

Eine Probe von NdPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (ca. 50 mg) wurde in eine Gelatinekapsel gefüllt und mit einem SQUID-Magnetometer der Fa. Quantum-Design MPMS bei 100 Gauß im Temperaturbereich 5 K ≤ T ≤ 325 K untersucht. Zur Berechnung des paramagnetischen Anteils an der Gesamtsuszeptibilität wurden bei der Korrektur die Gelatinekapsel mit einem Wert von 3,0 · 10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup>/g und die diamagnetischen molaren Ionenssuszeptibilitäten [21] berücksichtigt. PrPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> und SmPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> wurden aufgrund der Präsenz von Verunreinigungen nicht vermessen.

#### Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens wurden die Lanthanoidbleioxidnitate (ca. 50 mg) in einer TG/DTA-Apparatur (Netzsch Simultananalysegerät STA 429) in einem Korundtiegel an Luft mit einer Aufheizrate von 5 K/min für LaPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> und PrPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> und einer Aufheizrate von 2 K/min für NdPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> und SmPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> erhitzt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Strukturbeschreibung und -analyse

Die Verbindungen LnPbO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> mit Ln = La, Pr, Nd und Sm kristallisieren isotyp zu BiMO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> mit

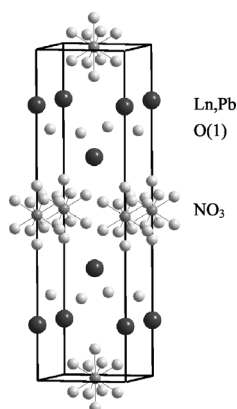


Abb. 2. Elementarzelle von  $LnPbO_2NO_3$  mit  $Ln = La, Pr, Nd$  und  $Sm$ . Die Nitrationen sind als Superposition ihrer vier möglichen Orientierungen gezeichnet.

$M = Pb$  und  $Ca$  [1] in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$ . Die Kationen bilden zusammen mit den Oxidionen  $[LnPbO_2]^+$ -Schichten, die sich alternierend mit einfachen Schichten aus Nitrat-Ionen (X1-Typ) entlang der  $[001]$ -Richtung stapeln. In den Metalloxidschichten besetzen die Oxidionen die Tetraederlücken zwischen den Metallionen, die sich statistisch auf die Lage  $4e$   $(0,0,z)$  verteilen. Abb. 2 zeigt die Elementarzelle von  $LnPbO_2NO_3$  mit  $Ln = La, Pr, Nd$  und  $Sm$ , gezeichnet anhand der Strukturdaten von  $LaPbO_2NO_3$ .

Ungewöhnlich ist, dass in der Struktur von  $LaPbO_2NO_3$  die Kationen nicht ausordnen, obwohl sich die Ionenradien [22] 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 Ausordnung statt. Bei  $BiSrO_2NO_3$  und  $BiBaO_2NO_3$  [1] 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 Lanthanoidoxidnitraten scheint kein Ausweichen in ein orthorhombisches Kristallsystem möglich zu sein. Dies zeigt sich auch darin, dass die Synthese der tetragonalen Lanthanoidbleioxidnitrats von Lanthan zu Samarium immer schwieriger wird und auch die Stabilität der Verbindungen abnimmt (siehe thermoanalytische Untersuchungen). Auch konnten mit den noch kleineren Lanthanoiden Europium bis Lutetium keine Lanthanoidbleioxidnitrats 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 vergleich-

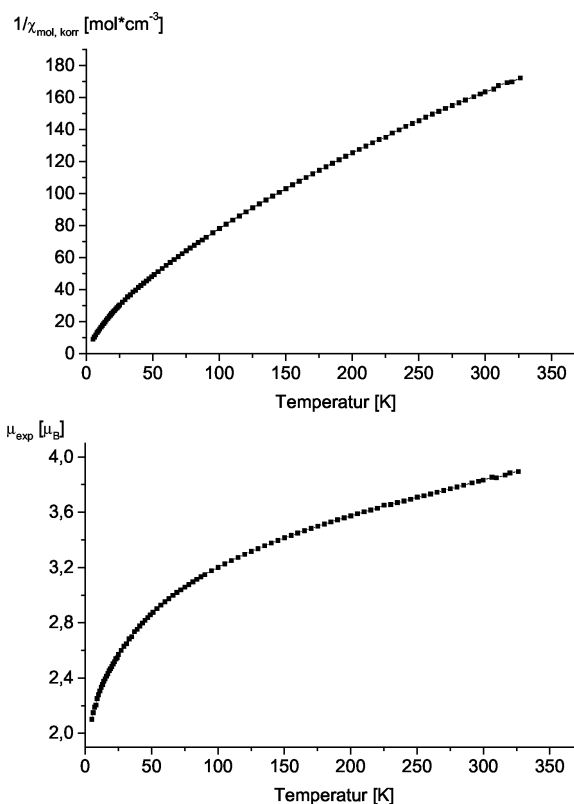


Abb. 3. Auftragung von  $1/\chi_{mol,korr}$  und  $\mu_{exp}$  gegen  $T$  für  $NdPbO_2NO_3$ .

bar, 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 Elektronenpaars kann das kleinere  $Bi^{3+}$ -Ion auch in der ausgeordneten 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 angegeben (Abb. 2). Aufgrund der relativ hohen isotropen Auslenkungsparameter kann dieses Fehlordnungsmodell als nicht völlig zuverlässig betrachtet werden. Versuche die Lagen weiter aufzuspalten oder die 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  $M = Ca$  und  $Pb$  beobachtet. Auch konnten bei einer sorgfältigen Betrachtung des Diffraktogramms keine zusätzlichen

Überstrukturreflexe gefunden werden, die bei einer Ausordnung der Nitratgruppen auftreten sollten.

Die N-O-Abstände der Nitratgruppe in  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  mit 1,32(3) Å und 1,20(2) Å sind etwas kleiner als in  $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$  mit 1,44(3) Å und 1,25(2) Å, die M-N-Abstände hingegen um ca. 0,05 Å größer. Dieser Effekt könnte, da annähernd gleiche Ionenradien vorliegen, ebenfalls auf das freie Elektronenpaar von  $\text{Bi}^{3+}$  zurückzuführen sein.

### Magnetismus

Die Kurvenverläufe (Abb. 3) der Auftragungen von  $1/\chi_{\text{mol,korr}}$  (oben) und  $\mu_{\text{exp}}$  (unten) gegen T für  $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$  entsprechen den in der Literatur berichteten Kurven für ein dreiwertiges Neodymion in einem kubischen Ligandenfeld [21]. Diese Systeme zeigen bis 5 K einen Curie-Paramagnetismus. Das bei 300 K gemessene magnetische Moment für  $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$  beträgt  $3,83 \mu_B$ . Es können keine ungewöhnlichen Koppelseffekte beobachtet werden.

### Thermoanalytische Untersuchungen

Die endotherme Zersetzung von  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  (Abb. 4) beginnt bei 500 °C (onset-Punkt) und es bilden sich mit einem Massenverlust von etwa 10 % das ternäre Oxid  $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$  und geringe Mengen an  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Die Struktur von  $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$  wurde nach der Rietveld-Methode in einer Fluorit-Defektstruktur mit  $a = 5,5141(5)$  Å verfeinert [23]. Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome sind in  $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$  außergewöhnlich hoch. Die Verbindung wurde in der Literatur mit der Zusammensetzung  $\text{La}_{0,43}\text{Pb}_{0,57}\text{O}_{1,55}$  [24] als „Anti-Glas“-Phase beschrieben. Die Zersetzungstemperaturen von  $\text{LnPbO}_2\text{NO}_3$  nehmen von Lanthan

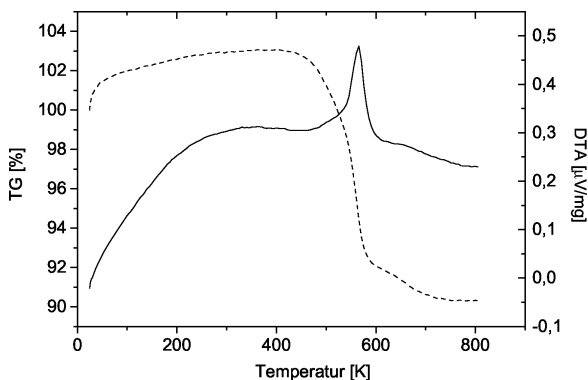


Abb. 4. Aufheizkurven der TG (gestrichelte Linie) und der DTA (durchgezogene Linie) von  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$ .

über Praseodym und Neodym zu Samarium hin ab.  $\text{PrPbO}_2\text{NO}_3$  und  $\text{NdPbO}_2\text{NO}_3$  zersetzen sich schon ab 400 °C,  $\text{SmPbO}_2\text{NO}_3$  ab etwa 380 °C. Die Tendenz zu niedrigeren Zersetzungstemperaturen der Verbindungen mit kleiner werdenden Lanthanoidionen zeigt die abnehmende Stabilität der Lanthanoidbleioxidnitate und liefert somit eine mögliche Erklärung für die fehlgeschlagenen Synthesversuche für  $\text{LnPbO}_2\text{NO}_3$  mit  $\text{Ln} = \text{Eu-Lu}$ .

### Untersuchung von $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$ als $\text{NO}_x$ -Speicher und als Precursor für oxidische Materialien

$\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  wurde in Korundtieglern im Simon-Müller-Ofen für 2 h bei 550 °C an Luft zersetzt, um anschließend das erhaltene Oxid im Reaktionsrohr unter wasserhaltiger  $\text{NO}_x$ -Atmosphäre unterhalb der Zersetzungstemperatur von  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  (500 °C) zu tempern. Versuche wurden im Temperaturbereich von 400 °C bis 500 °C für ein bis drei Stunden durchgeführt. Abb. 5 zeigt das Reaktionsschema zur Untersuchung von  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  als  $\text{NO}_x$ -Speicher.

Bei der Zersetzung von  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  entstehen  $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$  und Spuren von  $\text{La}_2\text{O}_3$  (siehe thermoanalytische Untersuchungen). Aus diesen Oxiden konnte durch Tempern in  $\text{NO}_x$ -Atmosphäre bei 440 °C für drei Stunden eine hellbraune inhomogene Pulvermischung aus  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , in der noch geringe Mengen an  $\text{LaPb}_2\text{O}_{6-x}$  vorliegen, erhalten werden. Durch Erhitzen an Luft bei 460 °C entsteht wiederum  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$ .

Ein mögliches Beispiel für die Verwendung von  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  als Precursormaterial ist die Umsetzung der Verbindung mit  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  im molaren Verhältnis von 1:2 in offenen Glástiegeln. Bereits ab etwa 460 °C bildete sich  $\text{La}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$ , ein ferromagnetisches Material, dessen Curie Temperatur vom Bleigehalt der Probe abhängt und zwischen 225 K und 355 K variiert, und das seinen Widerstand in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes (GMR-

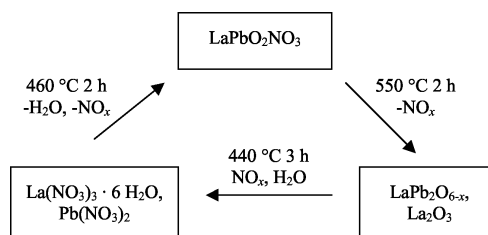


Abb. 5. Reaktionsschema zur Untersuchung von  $\text{LaPbO}_2\text{NO}_3$  als  $\text{NO}_x$ -Speicher.

Effekt) stark ändert [25, 26]. Dieses ferromagnetische Verhalten konnte durch Messungen an einer für 8 h auf 660 °C erhitzten Probe bestätigt werden. Die Verbindung lag als schwarzes Pulver vor, dabei war der Glastiegel gleichmäßig mit einem dünnen Film aus  $\text{La}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$  überzogen.

#### Dank

S. Dill dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 
- [1] P. Ziegler, I. Grigoraviciute, K. Gibson, J. Glaser, A. Kareiva, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **177**, 3610 (2004).
- [2] L. G. Sillén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **242**, 41 (1939).
- [3] L. G. Sillén, *Naturwissenschaften* **30**, 318 (1942).
- [4] J. Ketterer, V. Krämer, *Mater. Res. Bull.* **20**, 1031 (1985).
- [5] L. G. Sillén, *Z. Svensk. Kem. Tidskr.* **53**, 39 (1941).
- [6] L. G. Sillén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **246**, 115 (1941).
- [7] D. O. Charkin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **175**, 316 (2003).
- [8] S. M. Fray, C. J. Milne, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **128**, 115 (1997).
- [9] M. A. Kennard, J. Darriet, J. Grannec, A. Tressaud, *J. Solid State Chem.* **117**, 201 (1995).
- [10] H. Kodama in: A. Dreyer, M. J. Hudson, P. A. Williams, *Progress in Ion Exchange*, The Royal Society of Chemistry **196**, 39 (1997).
- [11] H. Kodama, Japanese Patent 2000086243, Science and Technology Agency, National Institute for Research in Inorganic Materials, Japan (1998).
- [12] N. Kumada, N. Takahashi, N. Kinomura, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **139**, 321 (1998).
- [13] D. Pelloquin, M. Louër, D. Louër, *J. Solid State Chem.* **112**, 182 (1994).
- [14] A.-E. Gobichon, J. P. Auffredric, D. Louër, *Solid State Ionics* **93**, 51 (1997).
- [15] S. Dill, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch.* **61b**, 11 (2005).
- [16] K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 786 (2004).
- [17] K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, *Physica C* **403**, 1 (2004).
- [18] P. Ziegler, K. Gibson, H.-J. Meyer, German Patent Specification PCT/EP03/08861, DE 10261549.7 Patentamt München (2002).
- [19] K. Gibson, P. Ziegler, H.-J. Meyer, *Physica C* **397**, 112 (2003).
- [20] Rodriguez-Carvajal, Programm FullProf, PC-Version, 3.1 c, Frankreich (1996).
- [21] M. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner Stuttgart-Leipzig (1999).
- [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [23] S. Dill, Dissertation, Univ. Tübingen, 2006.
- [24] B. Bodensohn, M. Trömel, *Z. Kristallogr. Suppl.* **12**, 156 (1997).
- [25] T. Huang, C. Chen, M. Tai, *Materials Research Society Symposia Proceedings* **674**, U3.4.1-U3.4.6 (2001).
- [26] C. Borca, S. Adenwalla, S. Liou, Q. Xu, J. Robertson, P. Dowben, *Mater. Lett.* **57**, 325 (2002).