

THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR BILDUNG KRISTALLINER Al_2O_3 -FORMEN BEI DER THERMISCHEN ZERSETZUNG VON ALUMINIUMCHLORIDHEXAHYDRAT

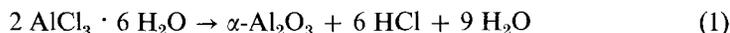
D. PETZOLD und R. NAUMANN

Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie 9200 Freiberg, DDR

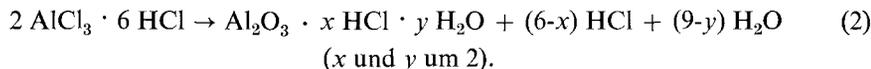
(Eingegangen am 15. April, 1980)

The decomposition of aluminium chloride hexahydrate was examined in the temperature range $400-1000^\circ$ by means of differential thermal analysis and thermogravimetric methods in combination with evolved gas analysis (mass spectra and thermogas-titrimetric methods). In the course of non-isothermal decomposition from 200 to 780° it was found that there is a relative Cl^- -stabilization in the Cl^- - and OH^- -containing amorphous product. This amorphous product gives rise abruptly to γ - Al_2O_3 at 780° in a lattice rearrangement process. A decrease of mass is associated with this process, which depends upon the splitting-off of HCl and $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and HCl from the gas phase decrease the activation energy of the lattice rearrangement process, and displace this process toward lower temperatures.

Die thermische Zersetzung von Aluminiumchloridhexahydrat ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$;
nachfolgend Kurzbezeichnung: $\text{AlCl}-\text{H}$)



verläuft in mehreren Teilschritten. Nach Ergebnissen der thermoanalytischen Untersuchung unter quasiisobaren Bedingungen und quasiisothermer Arbeitsweise [1] sowie aus Ergebnissen der kinetischen Analyse von thermogravimetrischen Daten aus der Untersuchung unter temperaturdynamischen Bedingungen [2] erfolgt in einem ersten Teilschritt eine gleichzeitige H_2O - und HCl -Abspaltung. Die Geschwindigkeit des bei 165° in einer einheitlichen, isothermen Reaktion ablaufenden Vorgangs ist vom Wärmetransport bestimmt.



Die Zersetzung des als Zwischenprodukt anfallenden röntgenamorphen basischen Aluminiumchlorids, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, verläuft in einem nichteinheitlichen Reaktionsschritt. Zur weiteren Abspaltung von H_2O und HCl ist ab 165° mit steigendem Zersetzungsgrad eine ständig steigende Temperatur erforderlich. Bei ca. 700° liegt ein röntgenamorphes, noch Cl^- - und OH^- -haltiges Produkt vor.

Für die weitere Abbaufolge wird der Übergang dieses amorphen Produktes in exothermen Reaktionen bei ca. 800° zu Formen der Übergangstonerden und bei ca. 1150° zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschrieben. Unterschiedliche Auffassungen bestehen über Kristallisationsfolgen im Bereich der Übergangstonerden: ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Biltz [3]; $\gamma \rightarrow \vartheta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Sato [4]; $\gamma \rightarrow \gamma, \vartheta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Drobot [5] und Horecka [6]; $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Kieffer [7]; $\eta, \chi \rightarrow x \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Breuil [8]; $\gamma, \chi \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Drobot [9]).

In zahlreichen Untersuchungen wurde von uns beobachtet, daß sich die nicht-isotherm erfolgende Masseabgabe bis zum Kristallisationseffekt bei ca. 800° erstreckt und stets unmittelbar in diesem Kristallisationsgebiet eine sprunghafte Masseabgabe erfolgt [1]. Diese Erscheinung war bisher als "Restzersetzung" bezeichnet und nicht näher untersucht worden.

Zielstellung vorliegender Arbeit sind daher genauere Angaben zum Mechanismus der Zersetzung des basischen Aluminiumchlorids und des Überganges zu kristallinen Formen von Aluminiumoxid im Temperaturgebiet 400 bis 1000°.

Arbeitsmethoden

Die experimentellen Untersuchungen am Feststoff sind durch die geringen Konzentrationsänderungen an Cl^- und OH^- und den geringen Ordnungszustand der Substanzen erschwert.

Um Einblick in den Prozeßablauf zu erhalten, erweist sich die Thermische Analyse (TA) in Verbindung mit Methoden der Gasanalyse (EGA) bei weitgehend simultan gekoppelter Technik als günstig. Zur Untersuchung des Einflusses der Gasphase auf den Reaktionsverlauf erfolgte der thermoanalytische Abbau unter Variation der Tiegelform, wobei der Partialdruck der gasförmigen Zersetzungsprodukte über dem Festkörper p_i in der Reihe Labyrinthtiegel ($\Sigma p_i = 1$ bar; quasiisobare Arbeitsweise) zum Tellertiegel (Σp_i , sehr klein) systematisch verringert wird [10, 12].

Als Ausgangssubstanz kamen stöchiometrisch nicht definierte basische Aluminiumchloride aus dem Gebiet der zweiten Teilreaktion zum Einsatz, welche aus $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durch Vorzersetzung bei 300 bis 600° über 60 min unter N_2 -Spülgas erhalten wurden. Z. B.:

Temperatur, °C	Gehalte, in %			Zersetzungsgrad bezogen auf Reaktion (1)
	Al_2O_3	HCl	H_2O	
300	83,8	9,4	6,8	$\alpha = 0,95$
600	92,5	5,4	2,1	$\alpha = 0,98$

Diese röntgenamorphen Produkte besitzen eine spezifische Oberfläche von 60 bis 80 m^2/g sowie eine ausgeprägte Porenstruktur. IR-spektroskopische Untersuchungen weisen neben geringem Gehalt an Adsorptionswasser hohe Anteile an O—H . . . O-Bindungen aus.

Gerätetechnik

1. Thermoanalysengerät Typ Derivatograph-Q der Fa. MOM, Budapest, bestückt mit Gasspüleinrichtung und kombiniert mit Gasanalysator

- Steuerprogramm: temperaturdynamisch; Aufheizgeschwindigkeit $q = 5 \text{ K/min}$
- Normaldruck; Spülung des Probenraumes mit N_2 (reinst) ca. 10 l/h
- Original-Derivatograph-Pt-Tiegel:
 1. Labyrinthiegel; 2. Tiegel ohne Deckel: klein; 3. Tiegel mit Deckel; 4. Tellertiegel
- Einstellbereiche: TG: 50 mg; TGT: 50%; DTGT: 1/10; DTA: 1/5; DTG: 1/5
- Probenmasse: 300 bis 500 mg
- Gasanalysator: Gastitrimeter Fa. MOM, Budapest; Analyse von HCl (EGA) nach Absorption in H_2O (pH 5) durch kontinuierliche automatische Titration mittels 0.1 N NaOH auf Potentialkonstanz. H_2O -Abgabe folgt aus Differenz zur Gesamtmasseabgabe (TG).

2. Thermoanalysengerät Typ Mettler TA-1 der Fa. Mettler, Greiffensee-Zürich, bestückt mit Balzers Quadrupol-Massenspektrometer

- Steuerprogramm: temperaturdynamisch; $q = 6$ bzw. 10 K/min;
- Vor-, Hochvakuumsystem
- Hochtemperatufofen
- DTA 21-Tiegelträger; Pt-Tiegel 0.1 ml;
- Einstellbereich: TG 1/TG 2: 10/1 mg; DTG: 0.5 mg/min; DTA: 100 μV
- Balzers Quadrupol-Massenspektrometer QMG 311; Peakselektor QPN 101; Elektrometerverstärker QME 301; MS-Analysator
- Einwaage: 56 mg

3. Horizontal-Goniometer HZG 1 des VEB Freiburger Präzisionsmechanik für Röntgendiffraktometer-Aufnahmen

- Goniometergeschwindigkeit: 0.25°/min
- CuK_α -Strahlung mit Ni-Filter.

Ergebnisse und Diskussion

Bild 1 zeigt original DTG- und DTA-Kurven von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Abbauprodukten unterschiedlicher Vorzersetzungstemperatur mit Geräten verschiedenen Typs bei $p = 1$ bar mit N_2 -Spülung und mittleren Registrierempfindlichkeiten. Es ergeben sich folgende Aussagen:

1. Die exotherme Bildung von kristallinen Al_2O_3 -Formen im Bereich von 780° steht unabhängig von den Aufnahmebedingungen im direkten Zusammenhang mit einer sprunghaften Masseabgabe.

Systematische Untersuchungen zeigten, daß der Umfang der Masseabgabe reproduzierbar 3 bis 4% bezogen auf den Al_2O_3 -Gehalt der Substanz beträgt (vgl. Bilder 2, 3, 5, 7) und von Mineralisatorzusätzen (NaF) nicht beeinflusst wird. Das

entspricht einer Masseabgabe von nur ca. 1% bezogen auf $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und erklärt, daß der Effekt bisher noch keine Beachtung gefunden hat.

Die Enthalpieänderung im Bereich des Effektes wurde nach eigenen Messungen durch DTA-Peak-Flächenvergleich bei Bezug auf den Übergang $\beta \rightarrow \alpha$ -Quarz (573°) zu $\Delta H = -22 \text{ kJ/mol}$ abgeschätzt; die Gesamtreaktionsenthalpie gemäß Gleichung (1) beträgt vergleichsweise $\Delta_R H_{298} = +910 \text{ kJ/Formelumsatz}$.

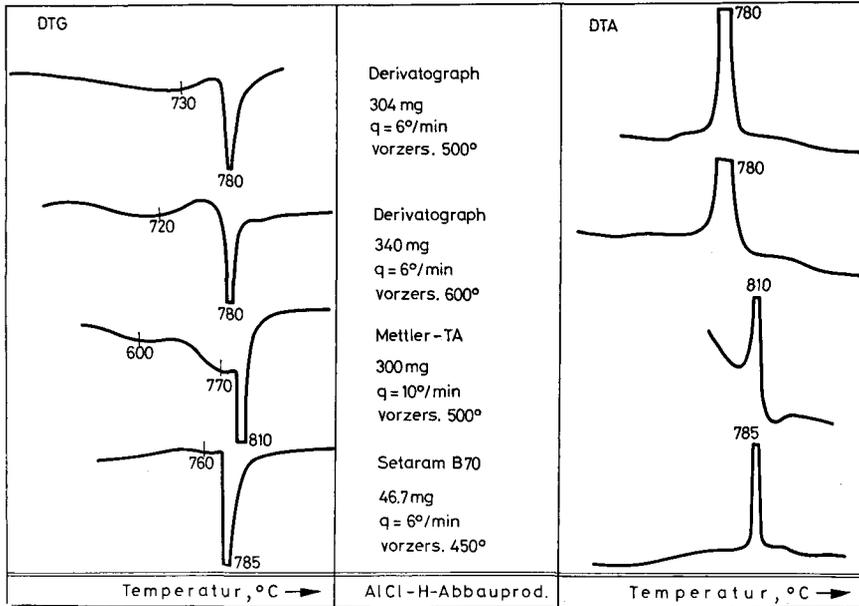


Bild 1. DTG- und DTA-Kurven von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Zersetzungsprodukten unterschiedlicher Vorzeresungstemperatur, registriert mit Geräten verschiedenen Typs; $p = 0.1 \text{ MPa}$ (= 1 bar); mittlere Registrierempfindlichkeiten

2. Dem exothermen DTA-Effekt sind deutlich registrierbare exotherme Vor- und Nachperioden zugeordnet. Die Geschwindigkeit der Masseabgabe (DTG) in der ersten Periode sinkt nicht – wie eigentlich zu erwarten – gleichförmig ab, sondern sie durchläuft nach dem Maximum bei 700 bis 750° unmittelbar vor der Kristallisationsreaktion (Haupteffekt) ein ausgesprochenes Minimum. Im Gebiet nach der Kristallisation ist eine weitere, geringe, gleichförmig abklingende Masseabgabe bis zur nachfolgenden Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu verzeichnen. Bei Mineralisatorzusatz (Bild 2) erfolgt die Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bereits bei niedrigeren Temperaturen.

Diese Aussagen lassen erkennen, daß der Restabspaltung von Cl^- und OH^- aus dem Gitter des basischen Aluminiumchlorids und der Kristallisationsreaktion ein wesentlich komplizierterer Mechanismus zugrunde liegt als bisher angenommen.

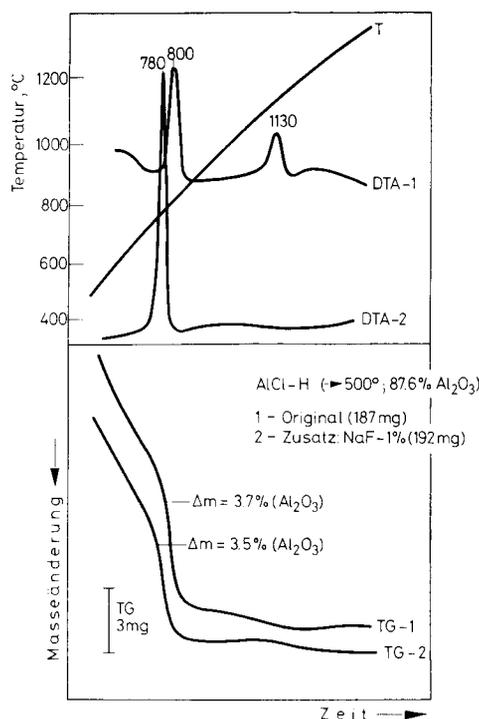


Bild 2. TG- und DTA-Kurven aus thermoanalytischer Untersuchung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, vorzersetzt bis 500° (87,6% Al_2O_3). Kurven 1: Originalsubstanz; Kurven 2: Substanz mit Zusatz von 1% NaF; Gerät: Derivatograph; $q = 6 \text{ K/min}$

Bild 3 zeigt Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung eines bis 500° vorzersetzen $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in einem Thermoanalytator Typ Mettler mit direkt angeschlossenem Quadrupol-Massenspektrometer.* Die Substanz wurde unter einer Aufheizgeschwindigkeit von 6 bzw. 10 K/min im Vakuum bei $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ (10^{-5} Torr) zersetzt, der Verlauf von Druck p , TG, DTG und DTA registriert und die Gasphase simultan auf H_2O , HCl , Cl_2 und O_2 analysiert.

Es ergeben sich folgende Aussagen:

1. Der Verlauf der DTG (TG) bestätigt die Feststellung über einen nicht gleichförmigen Reaktionsablauf auch für die Verhältnisse unter Vakuum. Zwischen den Maxima der Masseabgabe bei 600° und im Kristallisationsgebiet erfolgt ein Rückgang der Masseabgabe auf einen Wert von fast Null unmittelbar vor Kristallisationsbeginn. Die Lage des exothermen DTA-Peaks wird bei der Behandlung unter Vakuum nicht nach niederen Temperaturen verschoben.

2. Cl_2 und O_2 werden nicht in die Gasphase abgegeben.

* Die Autoren danken Herrn Dipl.-Ing. Wyden für die Aufnahme im Applikationslabor der Fa. Mettler, Greiffensee — Zürich.

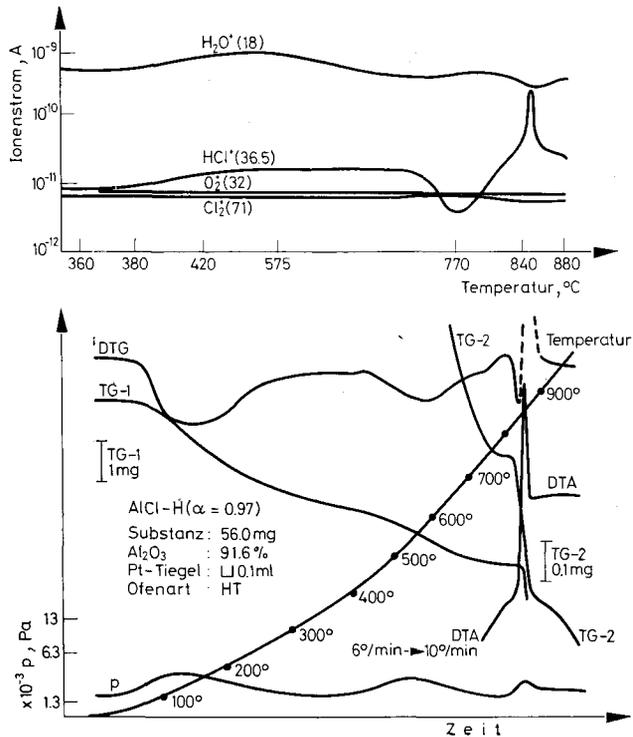


Bild 3. Ergebnisse einer gekoppelten simultanen thermoanalytisch-massenspektrometrischen Untersuchung an teilzersetztem $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ unter Hochvakuum: TA: TG, DTG, DTA, p; MS: m/e für: Cl_2^+ , O_2^+ , HCl^+ , H_2O^+ . Gerät: Mettler TA 1 in Kombination mit Balzers Quadrupol-Massenspektrometer $q = 6$ bzw. 10 K/min

3. Die Entbindung von H_2O erreicht bei ca. 600° ein Maximum, unmittelbar im Kristallisationsgebiet wird der niedrigste Wert im Reaktionsablauf registriert (praktisch Blindwert).

Die Abgabe von HCl bewegt sich zwischen 420 und 750° gleichförmig auf einem Niveau, ist unmittelbar vor Kristallisationsbeginn stark rückläufig und steigt im Kristallisationsgebiet sprunghaft auf den Maximalwert im Untersuchungsgebiet an.

Mit dem N_2 -Transportgas werden bei Erreichen der Temperatur des Kristallisationsgebietes (um 780°) schlagartig feinsteilige weiße Partikel (Aerosol) ausgetragen, die sich an kalten Flächen am Apparateausgang kondensieren. Spezielle Untersuchungen im Gradientenofen und röntgenographische Untersuchung des im Gebiet um 190 bis 210° kondensierten weißen Produktes sowie dessen chemische Analyse ergaben zweifelsfrei $AlCl_3$ (Al_2Cl_6).

Zur weiteren Identifizierung und Ermittlung des Bildungsgebietes wurden massenspektrometrische Untersuchungen auf das Gebiet höherer Massen ausgedehnt (vgl. Bild 4). Hierzu wurde ein bis 500° vorzersetztes $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ unter Tempera-

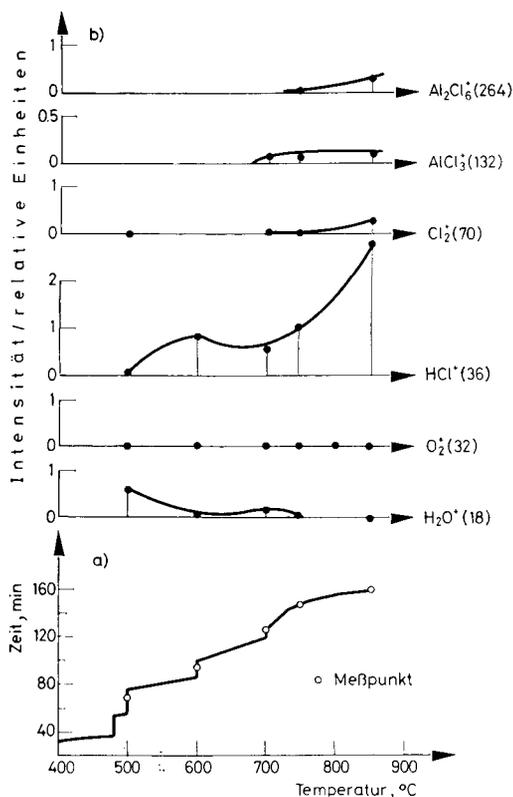


Bild 4. Massenspektrometrische Untersuchung der Gasphase bei thermischem Abbau von teilzersetztem $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: a) Aufheizcharakteristik und Meßpunkte; b) Relativ-Intensitäten (Ionenstrom) ausgewählter Massen in Abhängigkeit von der Temperatur (Untergrund berücksichtigt); Gerät: Zersetzungsreaktor (Eigenbau) in direkter Kopplung mit Massenspektrometer MS Atlas CH 3

turkontrolle und -steuerung im Hochvakuum in einem Quarzreaktor zersetzt, dessen Ausgang direkt mit einem Massenspektrometer Typ ATLAS CH 3 gekoppelt war. Die Registrierung bezog sich auf die im Bild 4 ausgewiesenen Massen.

Mit Registrierung der Massen 132^+ und 264^+ (Bild 4) konnte auch auf diese Weise die Abspaltung von AlCl_3 (resp. Al_2Cl_6) im Kristallisationsgebiet nachgewiesen werden. Quantitative Untersuchungen, über die ausführlicher berichtet wird, ergaben, daß etwa 1% aller in der Substanz befindlichen Al^{3+} -Ionen als AlCl_3 ausschließlich im Kristallisationsgebiet abgestoßen werden. Die Anwesenheit von HCl im Transportgas begünstigt, H_2O -Dampf verhindert die AlCl_3 -Bildung (vgl. hierzu auch [13]).

Die Entwicklung der HCl- und H_2O -Abspaltung (Bild 4) bestätigt die aus Bild 3 abgeleiteten Aussagen. Die geringe Cl_2 -Bildung ist möglicherweise auf die oxy-

dierende Wirkung geringer Mengen an Fe^{3+} -Verunreinigungen in der Substanz zurückzuführen.

Bild 5 zeigt Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung eines bis 450° vorzersetzten $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in einem Gerät Derivatograph mit direkt gekoppeltem Gastitrimeter bei $p = 1$ bar. Dargestellt sind in Abhängigkeit von der Temperatur die Gesamtmasseabgabe (TG), die HCl-Abgabe (EGA) und die Geschwindigkeit der HCl-Abgabe (DTGT) für Aufnahmen mit Variation der Tiegelform, d. h. bei Einflußnahme auf die Zusammensetzung der Gasatmosphäre über und unmittelbar an der Substanzoberfläche. Mit zunehmend geschlossener Form der

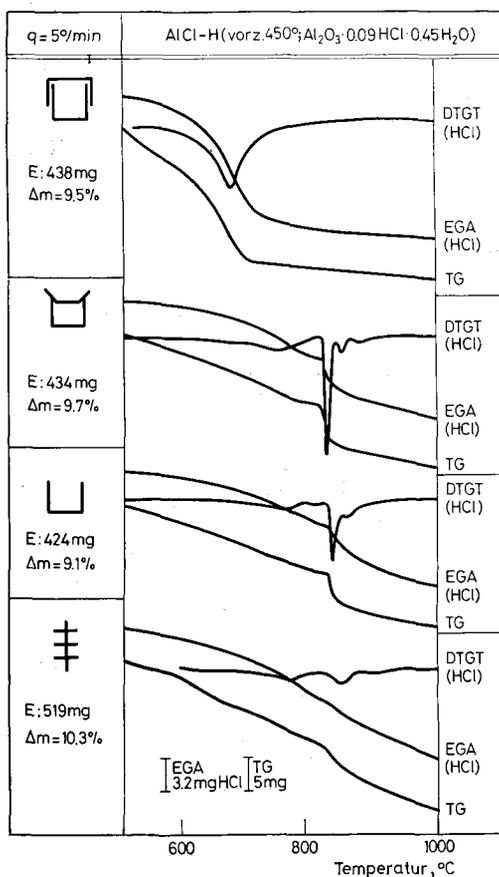


Bild 5. Thermoanalytisch kontrollierte Zersetzung von teilzersetztem $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ unter temperaturdynamischen Bedingungen. Gerät: Derivatograph in Kopplung mit Gasanalysator; Variation der Tiegelform: Labyrinthtiegel, bedeckter Tiegel, offener Tiegel, Tellertiegel. Registrierung: Masseabgabe (TG); HCl-Abgabe (EGA); Geschwindigkeit der HCl-Abgabe (DTGT). E: Einwaage; Δm = Masseabgabe bis 1000°C

Tiegel erhöht sich der Partialdruck von HCl und H₂O aus der Restzersetzung über dem Festkörper, so daß unter den Bedingungen des Labyrinthtiegels die Reaktionen unter einer "selbst erzeugten Atmosphäre" ablaufen (zur Methodik vgl. [10, 12]).

Es ergeben sich folgende Aussagen:

1. Die Gesamtmasseabgabe bei Behandlung bis 1000° ist unabhängig von der Tiegelform (Bild 5: Δm).

2. Für die Verhältnisse der Reaktion im bedeckten und offenen Tiegel finden die Ergebnisse über das Maximum der HCl-Entbindung um 720°, Stagnation unmittelbar vor der Kristallisation und sprunghafte HCl-Abgabe im direkten Zusammenhang mit dem Kristallisationseffekt quantifizierbar ihre Bestätigung (Bild 5: DTGT- und EGA-Kurven).

3. Unter den Bedingungen des Labyrinthtiegels ist das Gebiet der Masseabgabe und der daran anteiligen HCl-Entbindung stark nach niedrigeren Temperaturen verschoben. (Beginn ca. 600°, Maximum ca. 680°). Diskontinuitäten im Reaktionsablauf sind nicht festzustellen.

4. Bei Untersuchung in flacher Schüttung mit raschem Abtransport von Spaltprodukten auf dem Tellertiegel ist eine Verbreiterung des Effektes auf das Temperaturgebiet um 800° zu beobachten.

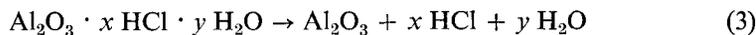
5. Die starke Einflußnahme der Gasatmosphäre auf den Kristallisationsmechanismus wird durch röntgenographische Untersuchung der Substanzen nach der thermischen Analyse (Endtemperatur: 1000°) belegt. Es weisen die Präparate aus den Untersuchungen mit Tellertiegel und offenem Tiegel ausschließlich und eindeutig das Interferenzsystem der γ - und κ -Form des Al₂O₃ aus. Reaktionsablauf unter stärkerer Einwirkung von H₂O und HCl im Fall des bedeckten Tiegels führt bei vergleichbarer Temperatur eindeutig zu vorwiegend κ -Al₂O₃ neben γ -Al₂O₃. Im Fall des Versuchs im Labyrinthtiegel liegt dagegen bereits das Endprodukt der Abbaufolge α -Al₂O₃ neben κ -Al₂O₃ vor.

Im Bild 6 a und b sind in Abhängigkeit von der Temperatur für die 4 Tiegelvarianten, abgeleitet aus Bild 5, die bis zum Kristallisationsbeginn abgegebenen Mengen an HCl und H₂O (integral), normiert auf gleiche Bezugsbasis, dargestellt.

Umrechnung auf den molaren Umsatz, Differenzierung der integralen HCl- und H₂O-Abgabekurven (Bild 6a und b) nach dT sowie Quotientenbildung $dm(\text{H}_2\text{O})/dT$ zu $dm(\text{HCl})/dT$ führt zum Molverhältnis H₂O/HCl im Zersetzungsgas in jedem Temperatur-(Zeit-) Intervall (Molverhältnis differentiell: Bild 6 c).

Bei allen Tiegelvarianten strebt die H₂O-Entbindung ab ca. 700° einem Grenzwert zu (Bild 6 b), d. h. die Abgabegeschwindigkeit $dm(\text{H}_2\text{O})/dt$ geht gegen Null. Das Molverhältnis H₂O/HCl (differentiell) ist systematischen Änderungen unterworfen (Bild 6 c).

Für den Bereich der zweiten Teilreaktion



(mit x von 1 bis 2 und y um 2)

ist im Mittel ein $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ -Mol-Verhältnis von maximal 2 : 1 zu erwarten. Nach dem experimentellen Befund (Bild 6 c) liegt dieses Verhältnis unterhalb 700° deutlich darüber. Dies läßt auf eine bevorzugte Verringerung der OH^- -Konzentration und relative Anreicherung von Cl^- -Ionen im Feststoff schließen. Die Stabilisierungsperiode für Cl^- -Ionen im Gebiet vor der Kristallisation findet im Maxi-

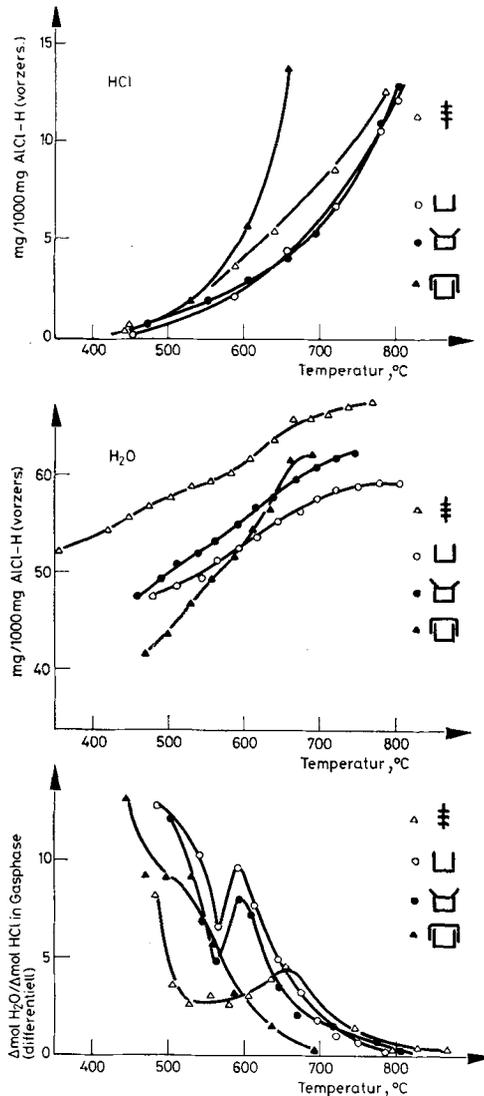


Bild 6. Abgabe von HCl und H_2O in Abhängigkeit von der Temperatur bei thermoanalytisch kontrollierter Zersetzung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (teilerzsetzt) unter Variation der Tiegeförm (Auswertung Bild 5): a. Abgabe von HCl (direkte Bestimmung; integral); b. Abgabe von H_2O (indirekt aus TG und EGA; integral); c. Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ in der Gasphase (differenziell)

mum des Molverhältnisses $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ im Gebiet 600 bis 700° ihren Ausdruck (Bild 6 c; vgl. auch m/e (HCl: 36.5)-Kurve im Bild 3). Die Lage dieser Periode wird von der Tiegelform, d. h. der Gasphase beeinflusst, wie aus dem Vergleich der Verhältnisse im bedeckten, offenen und Teller-Tiegel hervorgeht. Die grundsätzliche Verlagerung des Reaktionsablaufes unter Bedingungen des Labyrinthtiegels, d. h. unter hohem HCl- bzw. H_2O -Partialdruck über dem Feststoff geht aus dem Verlauf der zugeordneten Kurve im Bild 6 c hervor.

H_2O und HCl in der Gasphase beeinflussen vorrangig die Temperaturlage des Kristallisationsgebietes. Unabhängig von den Bedingungen ergibt sich jedoch, daß mit Beginn der Kristallisation keine H_2O -Abspaltung mehr erfolgt und das Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (differenziell) den Wert Null annimmt (Bild 6).

Zur Ermittlung der spezifischen Beeinflussung des Kristallisationsablaufes durch H_2O -Dampf wurden bei Temperaturen von 300 bis 700° (in Abständen von 100 K) vorzersetztes $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in einem Thermoanalytator Typ Derivatograph mit Gasspüleinrichtung im N_2 -Strom und vergleichend hierzu unter einem 6% H_2O -haltigen N_2 -Strom der thermischen Analyse unterworfen.

Im Bild 7 sind die Ergebnisse beispielsweise für das bei 500° vorzersetzte $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die DTA-Kurven weisen aus, daß H_2O -Dampf den Beginn

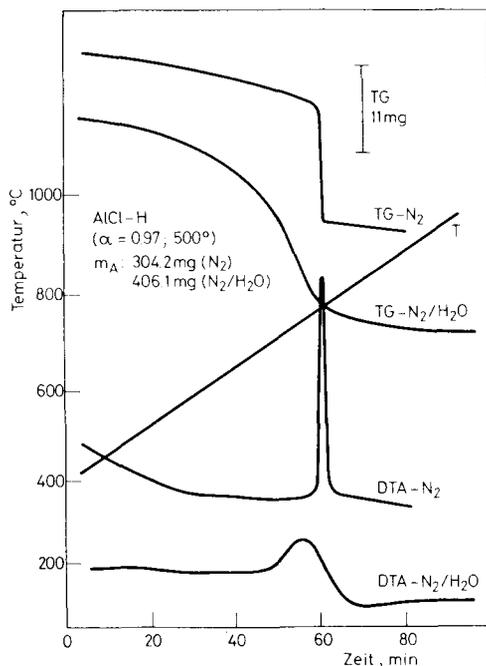


Bild 7. Thermoanalytisch kontrollierte Zersetzung von teilzersetztem $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei Variation der Transportgaszusammensetzung: 1. 100% N_2 ; 2. 94% $\text{N}_2/6\%$ H_2O ; Gerät: Derivatograph; Registrierung: Masseabgabe (TG) und DTA in Abhängigkeit von Zeit bzw. Temperatur (T)

der exothermen Kristallisationsreaktion nach niedrigeren Temperaturen verschiebt und das Gesamtreaktionsgebiet stark verbreitert. Die Masseabgabe (TG) verläuft analog, ein weiterer Beweis für die Kopplung der Masseabgabe mit der Phasenbildungsreaktion auch unter diesen Bedingungen.

Die systematische Auswertung aller Messungen im Bereich der Vorzersetzungstemperatur 300 bis 700° brachte folgende Ergebnisse:

1. Die Masseabgabe im Kristallisationsgebiet bewegt sich konstant zwischen 3 und 5% bezogen auf den Al_2O_3 -Gehalt der Substanz. Ein signifikanter Einfluß der Vorzersetzungstemperatur und der Gasphase ist nicht zu erkennen.

2. Die Anwesenheit von H_2O -Dampf im Transportgas bewirkt gegenüber den Verhältnissen unter N_2 eine Absenkung der Temperatur des DTA-Peak-Maximums bei gleichzeitiger Verbreiterung des DTA-Effektes und des DTG-Intervalls, wobei jeweils ein Einfluß der Vorzersetzungstemperatur nicht besteht.

3. Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung von Produkten aus der thermischen Analyse dieser Reihe mit Endtemperatur 940° sind für Substanzen mit Vorzersetzungstemperaturen 400 und 600° im Bild 8 dargestellt. Als Einfluß von H_2O -Dampf im Transportgas gegenüber den Verhältnissen unter N_2 wird ein wesentlich höherer Anteil an $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf Kosten von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausgewiesen. Dies ist besonders deutlich an den Intensitätsverhältnissen der Interferenzen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $d = 2.28$; 1.95 und $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$: $d = 2.57$; 2.11; 1.87 zu erkennen. Weiterhin

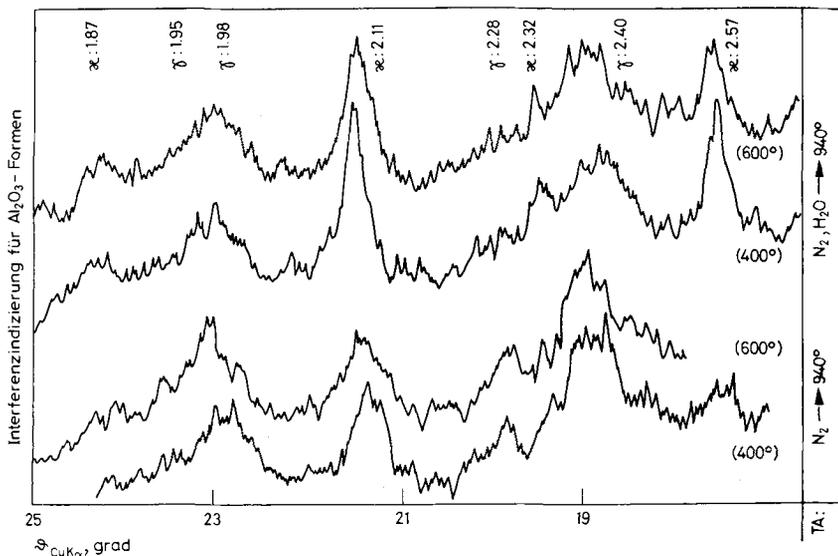


Bild 8. Röntgen-Diffraktometer-Aufnahmen von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Zersetzungsprodukten. Endprodukte des thermoanalytisch kontrollierten Abbaus von teilzersetzttem $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Vorzersetzungstemperatur: 400 und 600°C) unter N_2 bzw. $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ (6 Vol-%) bis 900°C. Interferenzzuordnung für Al_2O_3 -Formen mit experimentell bestimmten d -werten

konnte nachgewiesen werden, daß im Gebiet des exothermen Effekts als primäres Kristallisationsprodukt stets $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auftritt.

Die Bildung von κ - aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist thermoanalytisch nicht oder nur schwer zu erkennen, da es sich bei diesem Vorgang um einen Platzwechselprozeß von Al^{3+} -Ionen in einem unverändert bleibenden O^{2-} -Gitter mit kubisch dichtester Kugelpackung handelt [14], der sich über ein größeres Temperaturintervall hinzieht. Möglicherweise ist die exotherme Nachperiode des DTA-Peaks (vgl. Bild 1) hiermit in Zusammenhang zu bringen.

Zur Ermittlung der spezifischen Beeinflussung des Kristallisationsablaufs durch HCl wurden $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. Vorzersetzungserzeugnisse in einer speziellen Apparatur unter Inertgasatmosphäre (N_2) und vergleichend hierzu unter Einwirkung von HCl (100%) bei Variation verschiedener Parameter thermisch behandelt.

Während unter N_2 die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bildung bei 780° (exothermer DTA-Effekt) erfolgt, setzt diese unter HCl-Einwirkung bereits bei 650° ein. Ein bei 900° über 1 h unter N_2 zersetztes $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ weist, Bild 9 (unten), im Röntgen-Diffraktogramm vorwiegend $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Anteilen von $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus:

$$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3: d = 1.98; 1.95; \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3: d = 2.06.$$

Die Anwesenheit von HCl führt demgegenüber unter sonst gleichen Bedingungen hauptsächlich zu $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit hohem Anteil an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in gutem Kristallisationsgrad (Bild 9 oben):

$$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3: d = 2.80; 2.57; 2.11; 1.87; 1.64$$

$$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: d = 2.08; 1.76; 1.60.$$

Dies ist insofern überraschend, als die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bildung aus $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallen unter Normalbedingungen erst bei ca. 1150° erfolgt.

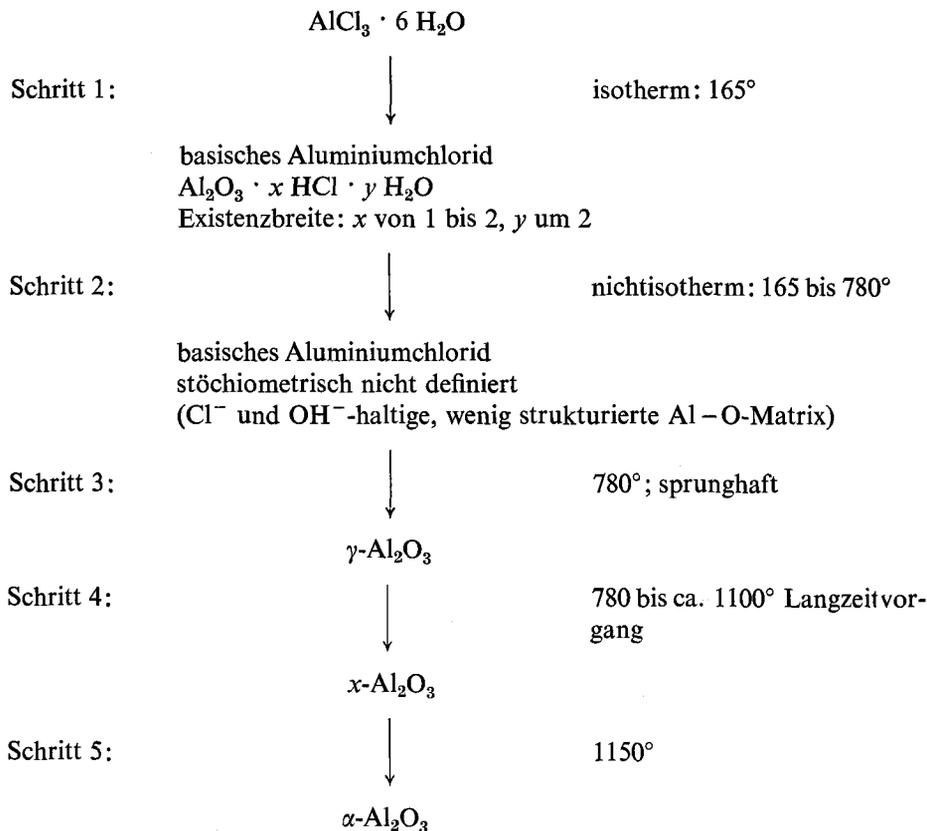
Eine Erniedrigung der Bildungstemperatur für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beobachteten Ruthner und Krischner [15] bei der Sprühzersetzung von wäßrigen AlCl_3 -Lösungen. Auf Grund hoher Zersetzungsgeschwindigkeit hielten sie die unmittelbare Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus amorphem Zwischenprodukt für möglich.

Unter vorliegenden Bedingungen erstreckt sich die Wirkung von H_2O und HCl aus der Gasphase auf eine Absenkung der Temperatur für den Übergang der noch gering Cl^- - und OH^- -haltigen röntgenamorphen, d. h. stark gestörten Al-O-Matrix zu einer geordneteren Struktur im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und die mit ihm verbundenen Masseabgabe. HCl übt im Vergleich zu H_2O hierbei einen stärkeren Einfluß aus. Für den speziellen Reaktionsablauf unter Bedingungen der thermischen Analyse im Labyrinthtiegel (Bild 5 und 6) kann damit vorwiegend HCl verantwortlich gemacht werden, welches in hoher Konzentration aus der Restzersetzung über der Substanz ansteht.

Die Effektverbreiterung bei H_2O - und HCl-Einwirkung (vgl. Bild 5 und 7) kann darauf zurückgeführt werden, daß zunächst die Oberfläche und ihr nahe Bereiche

beeinflusst werden und der exotherme Ordnungsprozeß sich in den Kristallschichten unterschiedlich entwickelt.

Für den thermischen Abbau von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ergibt sich zusammenfassend umstehendes Reaktionsschema:



Es wurde gezeigt, daß den Schritten 2 und 3 komplizierte Mechanismen zugrunde liegen.

Eine bevorzugte OH^- -Abspaltung im Schritt 2 führt zu einer relativen Cl^- -Anreicherung im ungeordneten, mit hoher innerer Oberfläche ausgestatteten Raumgerüst der Al-O-Matrix, welches nach Erreichen eines Energieschwellenwertes (Aktivierungsenergie) bei 780° zusammenbricht. Sämtliche O^{2-} -Ionen ordnen sich zu einer kubisch dichtesten Kugelpackung im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aus räumlichen Gründen werden Cl^- -Ionen mit Protonen als HCl und Al^{3+} -Ionen mit Cl^- -Überschußionen als AlCl_3 ausgestoßen. Einwirkung von H_2O und HCl aus der Gasphase bewirkt eine Absenkung der Aktivierungsenergie für den Zusammenbruch des ungeordneten Raumgerüsts und ermöglicht die

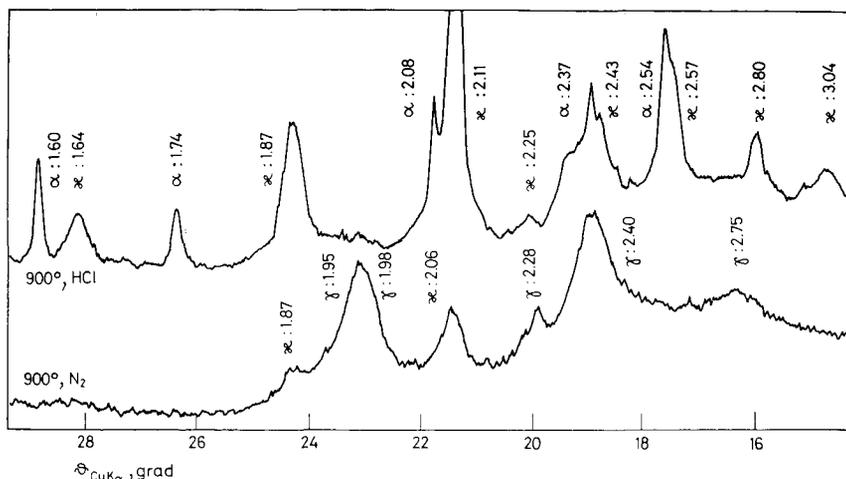


Bild 9. Röntgen-Diffraktometer-Aufnahmen von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Zersetzungsprodukten: Endprodukte bei temperaturdynamischer Aufheizung bis 900°C ($q = 1.1 \text{ K/min}$); unter Transportgas N_2 bzw. HCl ; Interferenzzuordnung für Al_2O_3 -Formen mit experimentell bestimmten d -Werten

weitere Abbaufolge mit der Bildung von γ - und κ - Al_2O_3 bereits bei niedrigerer Temperatur. Ausführlichere Darlegungen zum Mechanismus sind in Vorbereitung.

Literatur

1. R. NAUMANN, D. PETZOLD, F. PAULIK und J. PAULIK, *J. Thermal Anal.*, 15 (1979) 47.
2. D. PETZOLD und R. NAUMANN, *Freiberger Forschungshefte*, A 616 (1979) 75.
3. W. BILTZ, A. LEMKE und K. MEISEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 186 (1930) 373.
4. T. SATO, F. OZAWA, H. TERADA und S. IKOMA, *Proceedings of the Fifth International Conference on Thermal Analysis*, Japan, Kyoto, 1977, S. 269–272.
5. N. M. DROBOT und E. I. KHAZANOW, *Izv. Nauk. Issled. Inst. Nefte-Uglechim.*, 11 (1969) 111.
6. A. HORECKA und J. KULIK, *Zeszyty Nauk. Politech. Slask Chem.*, 39 (1967) 149.
7. R. KIEFFER und O. HEIMKE, *Sprechsaal*, 106 (1973) 465.
8. H. BREUIL, *Ann. Chim.*, 10 (1965) 467.
9. N. M. DROBOT, K. G. IONE und N. E. BUJANOWA, *Kinetikai Kataliz*, 11 (1970) 1537.
10. F. PAULIK und J. PAULIK, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 253.
11. F. PAULIK und J. PAULIK, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 557.
12. F. PAULIK und J. PAULIK, *Analyst*, 103 (1978) 417.
13. D. PETZOLD, W. HOPF und G. LAUTENSCHLÄGER, *DDR-Wirtschaftspatent*, 130 656, *Int. C1 2 (51) C 01 F 7/58* vom 18.4.1977.
14. K. WEFERS und G. M. BELL, *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, Technical Paper Nr. 19, *ALCOA Res. Lab.*, East. St. Louis/III., USA, 1972.
15. M. J. RUTHNER und H. KRISCHNER, *Bericht über den 3. Kongreß der ICSOBA Nizza*, 1973, S. 547–555.

RÉSUMÉ — On a mis au point, par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie en combinaison avec des méthodes de l'analyse des gaz (spectrométrie des masses et titrimétrie thermique des gaz) la décomposition de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dans l'intervalle de températures entre 400 et 1000°. Lors de la décomposition dans l'étape de réaction non-isotherme entre 200 et 780° il se produit une stabilisation relative de Cl^- dans le produit de décomposition amorphe à teneurs en Cl^- et OH^- . Celui forme à 780° brusquement, dans un procès d'ordonnement de grille, du $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Liée à ce procès est une perte de masse basant sur le détachement de HCl et d' $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et HCl de la phase gazeuse baissent l'énergie d'activation du procès d'ordonnement de grille et le déplacent vers les températures plus faibles.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Zersetzung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde im Gebiet 400 bis 1000° mittels Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie in Kombination mit Methoden der Gasanalyse (Massenspektrometrie und Thermogastitrimetrie) untersucht. Während der Zersetzung im nichtisothermen Reaktionsschritt von 200 bis 780° kommt es zu einer relativen Cl^- -Stabilisierung im Cl^- - und OH^- -haltigen amorphen Abbauprodukt. Dieses bildet bei 780° sprunghaft in einem Gitterordnungsprozeß $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mit diesem Vorgang ist eine Masseabgabe verbunden, die auf der Abspaltung von HCl und AlCl_3 beruht. H_2O und HCl aus der Gasphase senken die Aktivierungsenergie des Gitterordnungsprozesses und verschieben diesen nach niedrigeren Temperaturen.

Резюме — Исследовано разложение гексагидрата хлористого алюминия в области температур 400—1000°, используя дифференциальный термический анализ и термогравиметрические методы в комбинации с анализом выделенного газа (масс-спектрометрический и термогазотитриметрический метод). В ходе реакции неизотермического разложения от 200 до 780° было обнаружено, что там происходит относительная стабилизация Cl^- в аморфном продукте, содержащем Cl^- и OH^- . Этот аморфный продукт при 780° резко превращается в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе перегруппировки решетки. Этот процесс сопровождается уменьшением массы, что связано с расщеплением HCl и AlCl_3 . Вода и хлористый водород их газовой фазы уменьшают энергию активации процесса решеточной перегруппировки и смещают этот процесс к более низким температурам.