

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 8. Mitt.:

Der Einfluß des Na-Ions auf die Bildung und den
thermischen Abbau von Bayerit

Von

K. Torkar

unter Mitarbeit von **L. Bertsch**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1961)

Durch Hydrolyse von geschmolzenem Al-Äthylat in Eiswasser, dem wechselnde Mengen NaOH zugesetzt waren, wurden Al-Trihydroxyde mit unterschiedlichem Na-Gehalt hergestellt. Dabei wurde eine Gesetzmäßigkeit im Einbau des Na-Ions beobachtet und eine Grenze der Aufnahmefähigkeit des Bayeritgitters für Na-Ionen gefunden. Bayerit wird durch geringe Alkalimengen aktiviert, bei höheren Alkalikonzentrationen bildet sich Hydrargillit, der alkalifrei nicht beständig ist. Na-hältige Bayerite wurden thermisch abgebaut und das gefundene Verhalten mit dem eines Reinstbayerites verglichen. Es wurden ferner auf elektrolytischem Wege Na-hältige Bayerite hergestellt und thermisch abgebaut. Orientierende Versuche über den Einbau anderer Alkali-Ionen wurden vorgenommen.

Nachdem in den ersten sieben Mitteilungen dieser Reihe über die Möglichkeiten berichtet wurde, reinste Al-Hydroxyde und -oxyde herzustellen, soll in dieser Mitteilung der Einfluß des Na-Ions auf die Bildung sowie den thermischen Abbau von Bayerit behandelt werden. Für das Na⁺ entschieden wir uns aus naheliegenden Gründen. Dieses Element kommt auf Grund seines natürlichen Vorkommens und im Verlauf der Al-Oxydherstellung nach Bayer am engsten mit den Al-Hydroxyden in Berührung und ist bei deren Präparation auf anderem Wege am schwersten fernzuhalten.

Bisher wurde vielfach ein Al-Hydroxyd als rein angesehen, wenn im Röntgendiagramm nur die Linien des betreffenden Stoffes nachweisbar und alle Fremdstoffe abwesend waren, die durch die üblichen Operationen (Waschen usw.) entfernt werden können. Die dabei aber meist noch zurückbleibenden Fremdstoffe sind nach unserer Meinung für die bekannten Uneinheitlichkeiten in der Literatur der Al-Hydroxyde und -oxyde verantwortlich.

Durch die Kenntnis der Eigenschaften von Reinstprodukten war es uns nun möglich, den Einfluß definierter Mengen von Verunreinigungen auf das Verhalten von Bayerit zu untersuchen. Wir hielten uns bei der Herstellung und Untersuchung der Na-hältigen Präparate genau an diejenigen Vorschriften, die von uns für die Herstellung und Untersuchung der Reinst-Al-Hydroxyde und -oxyde ausgearbeitet worden waren.

Der Einbau des Na-Ions in Bayerit bei der Hydrolyse von Al-Äthylat in Eiswasser

Je 16,2 g (1/10 Mol) geschmolzenes Al-Äthylat wurden unter Rühren in dünnem Strahl in 80 ml eiskalter NaOH wechselnder Konzentration gegossen. Das Hydrolysenprodukt wurde in Polyäthylenfläschchen einer achtwöchigen Alterung unter der Mutterlauge unterzogen. Nach dieser Zeit wurde an der Wasserstrahlpumpe solange mit destill. H₂O gewaschen, bis die letzten Waschwasseranteile Na-frei waren. Die Na-Bestimmung im Waschwasser sowie in den Präparaten wurde mit einem *Lange*-Flammenphotometer durchgeführt. Zur Bestimmung des Nullwertes wurde eine Lösung von Reinst-bayerit verwendet. Das Verhältnis der vorgelegten zur eingebauten Na-Menge ist aus Tab. 1 und Abb. 1 zu ersehen.

Tabelle 1. Bei der Hydrolyse herrschende Konzentrationsverhältnisse und die Ergebnisse der Alkalianalysen in den Präparaten

| Präp. Nr. | g Na ₂ O in der Vorlage (80 ml) | % Na ₂ O bez. auf Al ₂ O ₃ in der Vorlage | Na-Gehalt der Präp. in % Na ₂ O bez. auf Al ₂ O ₃ |
|-----------|--|--|--|
| 17 B | 0,012 | 0,235 | 4,1 · 10 ⁻² |
| 17 C | 0,024 | 0,47 | 4,5 · 10 ⁻² |
| 17 E | 0,064 | 1,25 | 5,1 · 10 ⁻² |
| 17 F | 0,18 | 3,55 | 17,1 · 10 ⁻² |
| 17 G | 0,36 | 7,1 | 24,7 · 10 ⁻² |
| 17 H | 0,54 | 10,6 | 37,0 · 10 ⁻² |
| 17 I | 0,72 | 14,1 | 51,5 · 10 ⁻² |
| 17 J | 1,09 | 21,5 | 19,5 · 10 ⁻² |
| 17 K | 1,44 | 28,2 | 21,6 · 10 ⁻² |
| 17 L | 1,82 | 35,7 | 25,3 · 10 ⁻² |

Zunächst ist also ein nahezu linearer Anstieg des Na-Gehaltes in Bayerit in Abhängigkeit von der vorgelegten Menge NaOH zu beobachten, wobei durchschnittlich 3,5% der vorgelegten Na-Menge eingebaut

werden. Das Ende dieses ersten, steileren Kurvenastes in Abb. 1 kennzeichnet gleichzeitig den Punkt, bis zu welchem Bayerit unter den beschriebenen Verhältnissen (Alterungszeit) in NaOH beständig ist.

Der flachere Kurvenast in Abb. 1, auf dem die Präparate 17J, K, L gelegen sind, zeigt, daß bei höherer NaOH-Konzentration wieder weniger Na eingebaut wird (etwa 0,8% der vorgelegten Na-Menge). Nach einer Alterungszeit von 8 Tagen zeigten die durchgeführten Röntgenaufnahmen (Debye-Scherrer) bei allen 10 Präparaten Bayerit. Nach einer Alterungszeit von 8 Wochen zeigten die Präparate 17J, K, L Veränderungen in ihren Röntgeninterferenzen, die in Tab. 2 angeführt sind. Da es sich dabei anscheinend um einen Übergang von Bayerit zu Hydrargillit handelt, sind die Röntgeninterferenzen von Bayerit und Hydrargillit (ASTM-Werte) zum Vergleich daneben angeführt.

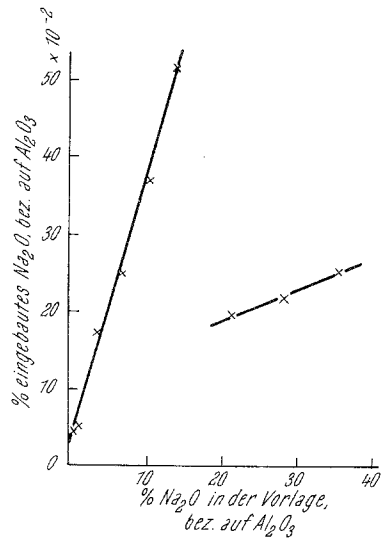


Abb. 1. Graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 1

Tabelle 2

| By | | 17 J | | 17 K | | 17 L | | Hy | |
|--------------|----------|--------------|-----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| <i>d</i> (Å) | <i>I</i> | <i>d</i> (Å) | <i>I</i> | <i>d</i> (Å) | <i>I</i> | <i>d</i> (Å) | <i>I</i> | <i>d</i> (Å) | <i>I</i> |
| 4,74 | 100 | 4,81 | 100 | 4,81 | 100 | 4,81 | 100 | 4,81 | 100 |
| 4,35 | 80 | 4,35 | 80 | 4,35 | 80 | 4,35 | 80 | 4,35 | 80 |
| 3,21 | 60 | 3,24 | diffus 40 | 3,24 | 40 | 3,24 | 40 | 3,36 | 40 |
| 2,73 | 10 | 2,44 | diffus 60 | 2,68 | diffus 5 | 2,68 | diffus 5 | 3,18 | 20 |
| 2,48 | 20 | 2,24 | diffus 20 | 2,46 | 50 | 2,46 | 50 | 2,68 | diffus 5 |
| 2,38 | 20 | 2,05 | diffus 40 | 2,39 | 50 | 2,39 | 50 | 2,46 | 60 |
| 2,22 | 100 | 1,92 | diffus 10 | 2,24 | 60 | 2,24 | 80 | 2,39 | 60 |
| 2,17 | 10 | 1,84 | diffus 10 | 2,19 | 5 | 2,07 | 20 | 2,28 | 20 |
| 2,13 | 10 | 1,76 | 5 | 2,07 | 20 | 1,99 | 10 | 2,19 | 30 |
| 1,99 | 20 | 1,69 | 5 | 2,01 | 10 | 1,93 | 10 | 2,07 | 40 |
| 1,91 | 10 | 1,59 | 10 | 1,93 | 10 | 1,80 | 10 | 2,00 | 30 |
| 1,84 | 5 | 1,46 | 20 | 1,82 | 10 | 1,73 | 40 | 1,93 | 20 |
| 1,72 | 70 | 1,42 | 10 | 1,74 | 20 | 1,57 | 5 | 1,82 | 30 |
| 1,64 | 5 | 1,33 | 5 | 1,69 | 5 | 1,46 | 20 | 1,76 | 30 |
| 1,60 | 20 | | | 1,66 | 5 | 1,41 | 10 | 1,69 | 30 |
| 1,56 | 20 | | | 1,61 | 5 | 1,33 | 20 | 1,65 | 10 |
| 1,46 | 30 | | | 1,46 | 30 | 1,21 | 10 | 1,59 | 20 |
| 1,39 | 20 | | | 1,42 | 10 | | | 1,46 | 30 |
| 1,33 | 40 | | | 1,33 | 10 | | | 1,41 | 30 |

Beim thermischen Abbau der Präparate 17J, K, L wurde nur die Abbaufolge von Hydrargillit erhalten. Bei der Bestimmung von Lösungswärmen in 65proz. heißer Schwefelsäure zeigten diese Präparate wesentlich höhere Werte (65 kcal) als die Bayeritproben, die auf dem steileren Kurvenast gelegen sind (62 kcal). Diese höheren Werte der Lösungswärmen sind charakteristisch für Produkte, die in einer Modifikationsumwandlung begriffen sind.

Tabelle 3. Die Ergebnisse der „langsamen Hydrolyse“

| g Na ₂ O im 1 Lösungsmittel- gemisch | 10 Tage | 40 Tage | 80 Tage | 200 Tage |
|---|---------|------------|---------|----------|
| 3,0 | (Hy) | Hy | Hy | Hy |
| 2,4 | (Hy) | Hy | Hy | Hy |
| 1,8 | (Tri) | By, Hy | By, Hy | By, Hy |
| 1,2 | (Tri) | (By) | By, Hy | By, Hy |
| 0,9 | (Tri) | (By) | By, Hy | By, Hy |
| 0,6 | (Tri) | (By) | By | By |
| 0,3 | (Tri) | (By) | By | By |
| — | „B“ | „B“, (Tri) | (By) | By |

(Hy): Hydrargillit ist schon als solcher erkennbar, aber schlecht durchgebildet.

(Tri): Es ist ein noch nicht identifizierbares Trihydroxyd im Entstehen.

(By): Bayerit ist identifizierbar, aber noch schlecht durchgebildet.

„B“: Damit bezeichnen wir einen Stoff, den auch *B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre* und *B. Teichner*¹ auf anderem Wege erhielten und dessen Netzebenenabstände und relative Intensitäten sie angaben.

Aus den Ergebnissen, die in Abb. 1 zusammengefaßt sind, glauben wir folgern zu können, daß es auf diesem Wege nicht möglich ist, Hydrargillit ohne Alkalizusätze als Reinstprodukt zu erhalten. Denn Hydrargillit müßte zwangsläufig auf dem flacheren Kurvenast in Abb. 1 liegen. Ein Fortschreiten nach geringeren Alkalikonzentrationen würde über schlecht strukturierten Hydrargillit (unsere Präparate 17L, K, J) zu mehr oder weniger stark verunreinigtem Bayerit führen. Erst dieser ist völlig alkalifrei zugänglich.

Wir haben ferner versucht festzustellen, welche Mindestkonzentration an NaOH zur Hydrargillitbildung notwendig ist. Dazu wählten wir eine Reaktion, die auf Grund ihres langsamen Verlaufes am ehesten die Bildung von Hydrargillit, dem energieärmsten Al-Hydroxyd, begünstigt. Es wurde eine alkohol. Al-Äthylatlösung hergestellt. Zu je 80 ml dieser Lösung wurden, in absol. Alkohol gelöst, wechselnde Mengen wasserfreier NaOH gegeben. In diese Mischungen wurden in ganz langsamer Tropfenfolge und unter ständigem Rühren 150 ml Wasser eingetroppt. Die Hydrolyse nahm 5 Tage in Anspruch. Die Hydrolysenprodukte wur-

¹ *B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre* und *S. Teichner, J. Chim. Phys.* **51**, 651 (1954).

den in Polyäthylengefäße gegeben und die Alterung röntgenographisch verfolgt. Über die Ergebnisse dieser Versuchsreihe gibt Tab. 3 Aufschluß.

Wir halten die Alterung von Bayerit zu Hydrargillit unter Lauge für eine Art Umkristallisation. Für die Auflösung des Bayerites ist eine gewisse Mindestalkalität nötig. Wird diese unterschritten, unterbleibt eine weitere Auflösung. Bei Übersättigung an Aluminat, welche in unmittelbarer Umgebung der Kristallflächen auftritt, scheidet sich Na-hältiger Hydrargillit als schwerer lösliches und energieärmeres Hydroxyd unter „Alkaliverbrauch“ ab. Dies geht so fort, bis Bayerit nicht mehr in Lösung gehen kann.

Der thermische Abbau

Die in Tab. 1 angeführten Na-hältigen Präparate wurden thermogravimetrisch abgebaut. Es wurde, analog der Untersuchung unserer

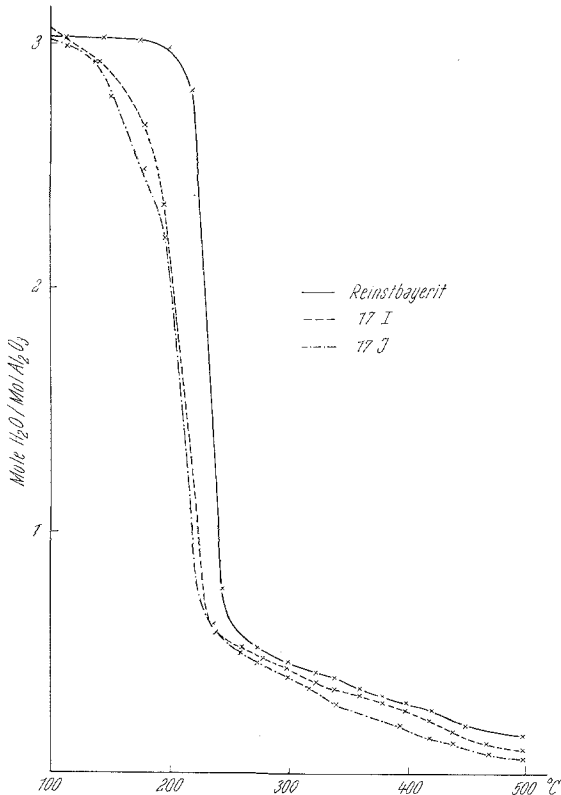


Abb. 2. Thermogravimetrische Abbaukurven von Na-hältigen Hydrolyse-Bayeriten

Reinstsubstanzen, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°/12 Stdn. gearbeitet. Da die Abweichungen innerhalb der einzelnen verunreinigten Bayerite zwar merklich, aber sehr gering sind, zeigt Abb. 2 nicht alle

aufgenommenen Abbaukurven. Wir haben als Beispiele lediglich 17I als eindeutigen Bayerit und 17J als Übergangsform herangezogen.

Während die Präparate 17B bis I eine immer stärkere Abweichung von der Abbaukurve eines Reinstbayerites zeigen, stellt die Probe 17J einen Inversionspunkt dar. Die Abweichung von der Abbaukurve eines Reinstpräparates wird bei den Präparaten 17J bis L, die auf dem flacheren Kurvenast der Abb. 1 gelegen sind, mit steigendem Na-Gehalt wieder geringer. Wir führen das auf eine zunehmende Wiederordnung in Richtung Hydrargillit zurück.

Bei der röntgenographischen Verfolgung des thermischen Abbaues behielten wir den Aufheizrhythmus der Thermogravimetrie (20°/12 Stdn.) bei. Eine schematische Darstellung bringt Abb. 3.

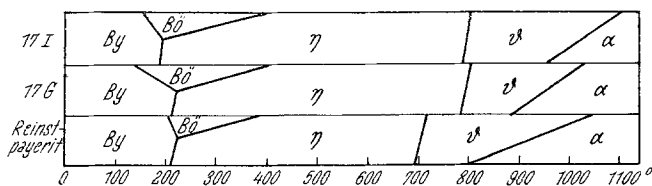


Abb. 3. Röntgenographische Verfolgung des thermischen Abbaues von Hydrolysen-Bayerit

Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß sich Na-hältige Bayerite früher zersetzen als der Reinstbayerit, was für eine Aktivierung des Bayeritgitters durch den Na-Einbau spricht. Außerdem nahm der Böhmitanteil zu. Die dabei entstehenden Gamma-Formen η - und ϑ - Al_2O_3 zeigen hingegen mit zunehmendem Na-Gehalt eine Stabilisierung, die sich in einer später auftretenden α - Al_2O_3 -Bildung äußert.

Die Präparate 17J, K, L blieben bis 160° in der in Tab. 2 niedergelegten Form bestehen. Erst über 180° war bei allen Präparaten Hydrargillit erkennbar. Die weitere Abbaufolge entsprach der des Hydrargillites und ging über schlecht kristallisiertes χ - und κ - zu α - Al_2O_3 , wobei die Umwandlungsbereiche mit zunehmendem Na-Gehalt etwas gegen tiefere Temperaturen verschoben waren. Diese Abbaufolge kann als Beweis angesehen werden, daß es sich bei den Präparaten 17J, K, L um eine Vorstufe zu Hydrargillit handelt.

Der Einbau des Na-Ions in Bayerit bei der Elektrolyse

Die Elektrolyse wurde, wie bei der Reinstbayeritherstellung beschrieben, mit Pt-Anoden und Al-Kathoden durchgeführt. Das Na wurde in Form von NaOH der Elektrolytlösung zugesetzt. Es wurde bei 10 V mit 3 A elektrolysiert und die Badtemp. auf 25° gehalten. Da das Bad durch die zugesetzte NaOH eine genügende Leitfähigkeit besaß, wurde auf den Zusatz von H_2O_2 (vgl. Mitt. 1)² verzichtet.

² K. Torkar und O. Bergmann, Mh. Chem. **91**, 400 (1960).

Das Reaktionsprodukt fällt bei der Elektrolyse viel feinteiliger aus als bei der Hydrolyse. Dadurch tritt schon bei verhältnismäßig niedrigen Laugenkonzentrationen eine Aluminatbildung ein, wodurch diesen Versuchen eine ziemlich enge Grenze gesetzt war. Es wurden folgende Präparate hergestellt:

20 III (Bayerit) aus 0,05 n NaOH, mit $3,9 \cdot 10^{-2}\%$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

20 IV (Bayerit) aus 0,10 n NaOH, mit $10,5 \cdot 10^{-2}\%$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

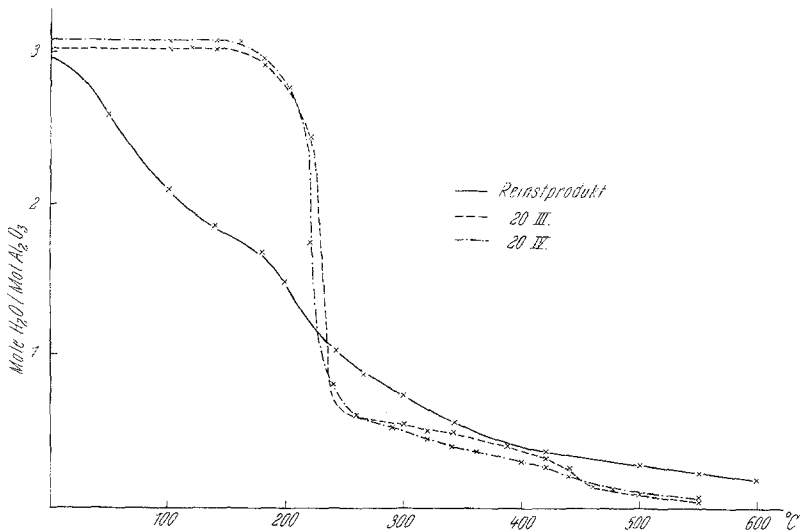


Abb. 4. Thermogravimetrische Abbaukurven von Na-hältigen Elektrolyse-Bayeriten

Die Präparate, die in derselben Weise gereinigt und getrocknet wurden, wie bei Hydrolysenbayerit beschrieben, kamen ohne jede weitere Alterung zur Untersuchung, da auch bei der Untersuchung analog hergestellter Reinstbayerite auf eine Alterung verzichtet worden war.

Die Entwässerungskurven (Abb. 4) geben deutlich zu erkennen, in welchem Ausmaße das Na beschleunigend auf die Ausbildung von Bayerit wirkt. Es ist hier also ein entgegengesetzter Effekt festzustellen wie beim Einbau von Na in Hydrolysenbayerit.

Bei der röntgenographischen Verfolgung des thermischen Abbaues, dessen Ergebnisse in Abb. 5 zusammengefaßt sind, ergaben sich nur geringe Unterschiede in der Ausbildung der einzelnen Abbauformen. Die erhaltenen Verschiebungen liegen, bedingt durch den geringen Na-Gehalt der Präparate, innerhalb der Fehlergrenze der röntgenographischen Bestimmung.

Die Ergebnisse der Hydrolyse und Elektrolyse zeigen, daß das Na je nach Herstellungsbedingung des Bayerits verschieden eingebaut werden

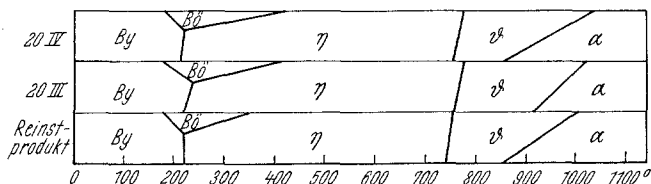


Abb. 5. Röntgenographische Verfolgung des thermischen Abbaus von Elektrolysen-Bayerit

kann. Dadurch sind die verschiedenen Auswirkungen auf den thermischen Abbau zu erklären.

Der Einbau von Li, K, Rb und Cs in Bayerit

Es wurden orientierende Versuche über den Einbau verschiedener Alkaliionen vorgenommen. Die Präparate wurden durch Hydrolyse von Al-Äthylat in Wasser hergestellt, in dem jeweils 25 Mol% Alkaliion anwesend waren.

Die schweren Alkalien K, Rb und Cs wurden in derselben Größenordnung eingebaut wie Na, jedoch mit steigendem Atomgewicht in abnehmender Menge. Die Auswirkungen dieser Alkaliionen auf den thermischen Abbau des Bayerits waren ähnlich wie bei Na, jedoch etwas schwächer.

Das Li wurde wesentlich stärker eingebaut als die anderen Alkalien. Es bildete sich hier aber kein Bayerit, sondern ein durch eine Pulveraufnahme entsprechend Tab. 4 charakterisierter Körper.

Tabelle 4. Pulveraufnahme eines Li-hältigen Hydrolysenproduktes

| a (Å) | I | a (Å) | I |
|---------|-----|---------|-----|
| 7,62 | 100 | 1,70 | 10 |
| 4,81 | 10 | 1,61 | 10 |
| 4,37 | 20 | 1,48 | 40 |
| 3,80 | 90 | 1,45 | 40 |
| 2,52 | 90 | 1,38 | 10 |
| 2,24 | 60 | 1,23 | 10 |
| 2,06 | 80 | 1,16 | 5 |

Die Abbaufolge der Li-hältigen Präparate war sehr vielfältig und unübersichtlich, da je nach der Menge des eingebauten Li verschiedene nicht identifizierte Abbauformen auftraten. Gemeinsam war allen Produkten eine Entstehung des ζ - Al_2O_3 bei etwa 880° und die Bildung von α - Al_2O_3 bei Temperaturen von meist weit über 1000° .