

Über den Einbau von Fremdionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1. Mitt.:

Der Einfluß der Fällungsbedingungen auf den Einbau von Ca^{2+} in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Von

H. Krischner, K. Torkar und R. Hoffmann

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Juli 1967)

Es wird eine Fällungsapparatur beschrieben, die die Herstellung von Aluminiumhydroxidgelen unter streng reproduzierbaren Bedingungen ermöglicht. Der pH-Wert kann während der Fällung mittels einer Glaselektrode gemessen und auf $\pm 0,05$ pH konstant gehalten werden. An Hand von Versuchen werden die Einflüsse besprochen, die während der Fällung und Alterung die Eigenschaften von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beeinflussen. Eine Steigerung des pH-Wertes beschleunigt die Alterung des Fällungsproduktes und bewirkt eine erhöhte Aufnahme von Fremdionen. Die Alterungszeit hat keinen Einfluß auf die Menge des eingebauten Ca^{2+} .

A precipitation apparatus is described which enables the preparation of aluminium hydroxide gels under strictly reproducible conditions. During the precipitation the pH-value can be measured by a glass electrode and kept constant to $\pm 0,05$ pH. Based on experiments the influences are discussed which are effective on the properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ during precipitation and ageing. An increase of the pH-value accelerates the ageing of the precipitation and causes an increased incorporation of foreign ions. The amount of the built-in Ca^{2+} ions is not influenced by the ageing time.

Einleitung

Die Gamma-Gruppe der Aluminiumoxide zeichnet sich durch eine hohe spezifische Oberfläche aus, wodurch eine vielseitige technische Verwend-

barkeit dieser Substanzen gegeben ist. Die Beständigkeit der großen, porenreichen Oberfläche gegenüber thermischen Einflüssen wird wesentlich von der Kristallstruktur der Präparate bestimmt. Wandelt sich nämlich γ - Al_2O_3 in α - Al_2O_3 um, so verkleinert sich die Oberfläche sprunghaft, wodurch eine weitere technische Verwendbarkeit vielfach nicht mehr gegeben ist. Es wurde daher auf verschiedenen Wegen versucht, die Umwandlung von γ - Al_2O_3 zu α - Al_2O_3 zu verzögern und auf diese Weise die große Oberfläche bis zu höheren Temperaturen zu stabilisieren.

Eine Reihe von Vorversuchen hat gezeigt, daß der Einbau von Erdalkalitionen die Umwandlung von γ - Al_2O_3 zu α - Al_2O_3 behindert und daß auf diesem Wege eine Stabilisierung der porenreichen Oberfläche zu höheren Temperaturen gelingt. Um den Einfluß der Erdalkalitionen systematisch untersuchen zu können, mußte zunächst ein Darstellungsverfahren für γ - Al_2O_3 ausgewählt werden, das einen Einbau von Fremdionen in reproduzierbarer Menge ermöglicht.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von γ - Al_2O_3 fanden Aluminiumoxidgele Verwendung, die aus wäßrigen Aluminiumsalzlösungen durch Zugabe von NH_4OH gefällt wurden. Die Erdalkalitionen konnten vor der Fällung der Al-Salzlösung zugesetzt werden, wodurch eine gleichzeitige Fällung der Aluminium- und Erdalkalitionen ermöglicht wurde. Die gefällten Gele wurden über verschiedene Zeiträume in der Lösung gealtert und anschließend filtriert, getrocknet und gegläht. Es zeigte sich, daß die Eigenschaften des γ - Al_2O_3 sowie die Menge der eingebauten Fremdionen stark von den Fällungsbedingungen sowie von den Verhältnissen während der Alterung abhingen. Es erwies sich daher als notwendig, ein Verfahren auszuarbeiten, das es gestattet, Fällung und Alterung unter streng reproduzierbaren Verhältnissen durchzuführen.

Fällungsapparatur

Für die Fällung von Aluminiumoxidgelen mittels NH_4OH wurde eine Apparatur gebaut, die es gestattet, die Fällungsbedingungen weitgehend konstant zu halten. Es handelt sich dabei um eine Weiterentwicklung einer von *Sing* und *Harris*¹ beschriebenen, für die Darstellung von Kieselgelen verwendeten Anordnung.

Die von uns gebaute Fällungsapparatur² besteht aus einem Fällungsgefäß (F in Abb. 1) mit einem Magnetrührer (M). Wesentlich für das gute Funktionieren der Apparatur ist, daß das Fällungsgefäß ein günstiges Volumen hat, das einerseits immer gute Durchmischung ermöglicht, andererseits als Puffer für einen konstanten pH-Wert dienen kann. Von oben her ragt eine Glaselektrode (G) in das Fällungsgefäß, die vom aufsteigenden Fällungs-

¹ K. S. W. Sing und M. R. Harris, J. Appl. Chem. 7, 398 (1957).

² S. Sarras, Diplomarbeit Techn. Hochschule Graz (1965).

produkt umspült wird und daher allfällige pH-Schwankungen sofort anzeigt (Abb. 1).

Am unteren Rand des Fällungsgefäßes (N) münden an gegenüberliegenden Stellen zwei Kapillaren (Ka), durch welche die Fällungslösungen herangeführt werden. Die Kapillaren sind an ihrem oberen Ende mit einem zylindrischen Niveaugefäß verbunden, in dem die jeweilige Lösung in einer bestimmten Höhe steht. Dadurch lastet auf der Kapillare immer der gleiche Druck, und es wird somit eine konstante Strömungsgeschwindigkeit erzielt. Die beiden Hähne H dienen zur genauen Dosierung der Durchflußmengen.

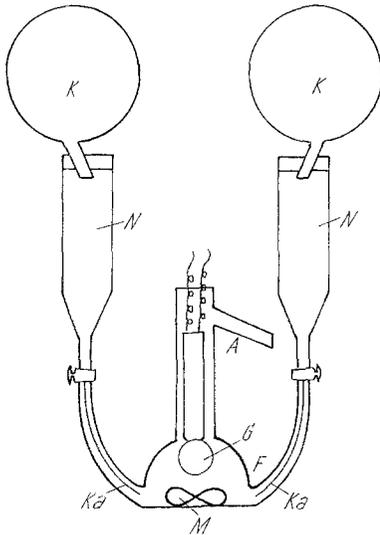


Abb. 1. Fällungsapparat

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Die zur Fällung verwendeten NH_4OH -Lösungen wurden soweit verdünnt, daß sich bei etwa gleichen Flüssigkeitsaustritt aus beiden Kapillaren der gewünschte pH-Wert einstellte. Während der Fällung wurde intensiv gerührt. Der pH-Wert wurde laufend mittels eines Metrohm pH-Meters kontrolliert und während der gesamten Dauer auf $\pm 0,05$ pH konstant gehalten.

Um den Einfluß der Erdalkalitionen untersuchen zu können, wurden bei den folgenden Versuchen zunächst nur Ca-Ionen zugesetzt. Die auf diese Weise erzielten Ergebnisse sollten anschließend auf die anderen Erdalkalitionen Sr und Ba angewendet werden.

Zur Darstellung Ca-enhaltender Proben wurden der Aluminiumnitratlösung wechselnde Mengen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zugesetzt. Das Fällungsprodukt wurde entweder sofort aus dem Fällungsgefäß auf eine Filternutsche gebracht oder in einem Plastikbehälter aufgefangen und über verschiedene Zeiträume gelagert.

Nach dem Filtrieren wurde das Fällungsprodukt in dünner Schicht auf Glasplatten aufgetragen und 24 Stdn. bei 130°C getrocknet. Anschließend wurden die Präparate weitere 24 Stdn. bei 350°C getrocknet und dann einer Glühbehandlung unterzogen, die von Fall zu Fall verändert wurde.

Um das Flüssigkeitsniveau immer auf gleicher Höhe zu halten, münden zwei kugelförmige Vorratsgefäße (K) in Höhe der Flüssigkeitsoberfläche in die Niveaugefäße. Sobald der Flüssigkeitsspiegel fällt, berührt die Flüssigkeit nicht mehr die Enden der Einflußrohre, wodurch Luftblasen in die abgeschlossenen Vorratsbehälter eindringen können. Dadurch fließt eine entsprechende Menge Flüssigkeit ab und der Flüssigkeitsspiegel im Niveaugefäß wird während der gesamten Versuchsdauer konstant gehalten. Das gefällte Produkt fließt durch das Abflußrohr (A) ab und wird in einem geeigneten Gefäß aufgefangen.

Durchführung der Fällungen

Die eingesetzten Aluminiumsalz-lösungen enthielten immer 10 Gew.-%

Alterung der Fällungsprodukte in Lösung

Bei der Fällung von Al-Hydroxiden aus Al-Salzlösungen entsteht vorerst ein Gel, welches in Berührung mit der Fällungslösung zu gelatinösem Böhmit altert. Dieser gelatinöse Böhmit, auch Pseudoböhmit genannt, weist ein äußerst schlecht ausgebildetes Kristallgitter auf. Röntgenographisch sind, je nach Kristallisationsgrad, drei bis vier sehr breite Bande festzustellen, deren Intensitätsmaxima etwa mit den stärksten Böhmitinterferenzen übereinstimmen. Der Wassergehalt dieser Präparate liegt beträchtlich über 1 Mol H_2O pro Mol Al_2O_3 , was durch den schichtartigen Charakter des Böhmitgitters ermöglicht wird. Nach Ansicht von *Lippens*³, der sich auf IR-Messungen von *Imelik*⁴ und *Glemser*⁵ stützt, ist das Wasser in Form von doppelten Wasserstoffbrücken gebunden.

Wird die Alterung über einen Zeitraum von mehreren Tagen oder Wochen ausgedehnt, entsteht bei reinen Aluminiumhydroxiden als Endprodukt der Alterung Bayerit, bei Ca, Sr oder Ba-Ionen enthaltenden Präparaten ist nach längeren Alterungszeiten ein weiterer Übergang von Bayerit zu Hydrargillit zu beobachten.

Bye und *Robinson*⁶ weisen darauf hin, daß die Bildung von Pseudoböhmit durch eine inter- und intra-Teilchenkondensation unter Einbeziehung von Hydroxylgruppen erfolgt, während die Umwandlung von gelatinösem Böhmit zu Bayerit auf einen Lösungs- und Rekristallisationsprozeß zurückgeführt werden kann.

Da während der Alterung eine Umwandlung von amorphen Produkten über gelatinösen Böhmit zu Bayerit bzw. Hydrargillit stattfindet, ist es zu verstehen, daß die Alterungsprozesse einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der gefällten Al-oxide ausüben. Bereits an anderer Stelle haben wir auf den Einfluß der Kristallstruktur und des Kristallisationszustandes der Ausgangsmaterialien auf die Eigenschaften der Gamma-Aluminiumoxide hingewiesen, vgl.⁷.

Einfluß der Alterung auf die Oberflächengröße

Um den Einfluß des Kristallisationszustandes der Fällungsprodukte auf die Oberflächengröße des γ - Al_2O_3 zu untersuchen, wurden Al-Hydroxide bei einem konstanten pH-9 gefällt und verschiedene Zeiten gealtert. Für die Untersuchung sehr kurzer Alterungszeiten wurden die Präparate nicht filtriert, da eine Mindestfiltrationsdauer von 30 Min. nicht unter-

³ B. C. Lippens, Dissertation Universität Delft (1961).

⁴ B. Imelik, M. Petitjean und M. Prettre, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. 238, 900 (1954).

⁵ O. Glemser und G. Rieck, Angew. Chem. 67, 652 (1955); 68, 182 (1956).

⁶ G. C. Bye und J. G. Robinson, Kolloid-Z. 198, 53 (1964).

⁷ K. Torkar, H. Krischner und H. Biegler, Mh. Chem. 94, 110 (1963).

schritten werden konnte. Die sehr kurz gealterten Proben wurden daher sogleich nach der Fällung abzentrifugiert.

Da nicht so sehr die absolute Oberflächengröße der Präparate als vielmehr die thermische Beständigkeit der Oberfläche interessierte, wurden die Präparate nach dem Trocknen 24 Stdn. bei 800° C geglüht. Die Oberflächengröße der Präparate, die nach dem Glühen bei 500° immer wesentlich über 200 m²/g liegt, sinkt nach der Glühbehandlung bei 800° C merklich, doch sind erst nach dieser Glühbehandlung Stabilitätsunterschiede zwischen verschieden hergestellten Präparaten deutlich zu erkennen. Die Oberflächenmessungen wurden nach BET durch N₂-Adsorption bei der Temperatur des flüssigen N₂ vorgenommen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Oberflächengröße von der Alterungszeit bei pH = 9 (Glühbehandlung 800° C, 24 Stdn.)

Stunden	m ² /g
0,1	88
0,5	130
1,0	135
1,5	142
3,0	146
4,0	146

Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß die erste Stunde der Alterung eine merkliche Steigerung der Oberflächengröße mit sich bringt. Von der zweiten bis zur vierten Stunde ändert sich die Oberfläche nur noch geringfügig. Längere Alterungszeiten bedingen eine geringe Abnahme der Oberfläche.

Einfluß des pH-Wertes auf die Oberflächengröße

Die Konstanz des pH-Wertes während der Fällung stellt eine wichtige Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit der Versuche dar. Allerdings muß der Einfluß des pH-Wertes zusammen mit Alterungsuntersuchungen vorgenommen werden, da nur beide Parameter gleichzeitig betrachtet zu richtigen Resultaten führen. In Tab. 2 ist die Abhängigkeit der Oberfläche von Präparaten, die 24 Stdn. bei 800° C geglüht wurden, in Abhängigkeit von Alterungszeit und pH-Wert während der Fällung zusammengestellt. Bei den Präparaten, die Calcium enthalten, verwendeten wir Al-Nitratlösung, denen die 2% CaO, bezogen auf die gelöste Menge Al₂O₃, entsprechende Ca-Menge zugesetzt worden war.

Bei den sofort filtrierten Proben zeigt sich ein Ansteigen der spezifischen Oberfläche mit höherem pH-Wert. Der Calciumeinbau vergrößert in jedem Falle die erhaltene Oberfläche geringfügig. Bei den 48 Stdn. ge-

Tabelle 2. Einfluß des pH-Wertes während der Fällung

pH-Wert	Alterungszeit Stdn.	m_2/g	Alterungszeit Stdn.	m_2/g
8	0,5	109	48	152
8	0,5	116 + Ca	48	174 + Ca
9	0,5	126	48	140
9	0,5	133 + Ca	48	154 + Ca
10	0,5	138	48	132
10	0,5	157 + Ca	48	137 + Ca
11	0,5	161	48	—
11	0,5	167 + Ca	48	—

alterten Proben ist eine scheinbare Abnahme der Oberflächengröße mit steigendem pH festzustellen. Das läßt sich damit erklären, daß die Alterung der Präparate bei einem höheren pH-Wert schneller vor sich geht als bei einem niedrigen. Nachdem die Oberflächengröße bei der Alterung nach einem kurzen Anstieg ein Maximum durchläuft, um dann langsam abzunehmen, befinden sich die länger gealterten Präparate bereits auf dem absteigenden Ast der Kurve, die Oberflächengröße nimmt also mit zunehmender Alterungszeit ab.

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Ca-Aufnahme

Als Ausgangslösung diente wiederum eine 10proz. Aluminiumnitratlösung, die 2% CaO enthielt. Die Ammoniaklösungen wurden, entsprechend dem geforderten pH-Wert, im Verhältnis 1:16 (pH 8), 1:10 (pH 9) und 1:8 (pH 10) verdünnt. Nach dem Filtrieren wurden die Präparate in der üblichen Weise getrocknet, die Ammonsalze abgeraucht und anschließend 24 Stdn. bei 800° C geglüht. Die geglühten Proben wurden in HCl gelöst und der Ca-Gehalt flammenphotometrisch bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Einfluß des pH-Wertes während der Fällung auf die Ca-Aufnahme von γ - Al_2O_3

pH	sofort filtriert	48 Stdn. gealtert
8	0,39% CaO	0,36% CaO
9	0,78% CaO	0,78% CaO
10	1,14% CaO	1,10% CaO

Der Ca-Gehalt der Aluminiumoxidproben nimmt mit steigendem pH-Wert stark zu, eine Abhängigkeit des Ca-Gehaltes von der Alterungszeit konnte innerhalb des untersuchten Zeitraumes nicht festgestellt werden.

Diskussion der Ergebnisse

Die Verwendung der beschriebenen Fällungsapparatur ermöglichte es γ - Al_2O_3 -Präparate herzustellen, die sowohl in Hinblick auf ihre Oberflächengröße und Oberflächenbeständigkeit stets reproduzierbare Ergebnisse zeigten, als auch den Einbau vorausbestimmter Mengen Fremdionen gestatteten. Nur dadurch war es möglich, die verschiedenen Parameter, die beim Einbau von Fremdionen in γ - Al_2O_3 eine Rolle spielen, genauer zu untersuchen.

Werden Aluminiumsalzlösungen mit Ammoniaklösungen versetzt, so fallen zunächst röntgenamorphe Aluminiumhydroxidgеле aus. Diese Gele altern sehr rasch in der Mutterlauge, wobei als Zwischenprodukte verschieden gut kristallisierte Pseudoböhmit auftreten. Das Endprodukt der Alterung ist bei reinen Präparaten stets Bayerit. Bei Ca-haltigen Präparaten konnte nach mehreren Wochen Alterung ein weiterer Übergang von Bayerit zu Hydrargillit beobachtet werden.

Da während der Alterung Zustände verschiedenen Kristallisationsgrades, ja sogar verschiedener Kristallstruktur durchlaufen werden, ist es nicht verwunderlich, daß die Eigenschaften des γ - Al_2O_3 stark durch die Bedingungen während der Alterung beeinflußt werden. Frisch gefällte röntgenamorphe Aluminiumhydroxidgеле zeigen nach dem Glühen relativ niedrige Oberflächenwerte. Sobald sich Pseudoböhmit in merklicher Menge bildet, nimmt die Oberfläche der entstehenden Aluminiumoxide stark zu, wobei ein Maximum der Oberflächengröße durchlaufen wird. Längere Alterungszeiten, während denen der Pseudoböhmit die Möglichkeit zur Rekristallisation hat und eine Umwandlung zu Bayerit beobachtet wird, bewirken eine allmähliche Abnahme der Oberflächengröße.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Reaktionsproduktes übt der pH-Wert während der Fällung und Alterung aus. Allerdings zeigen die Ergebnisse, daß pH-Wert und Alterungszeit eng miteinander verbunden sind. Ein höherer pH-Wert bedingt eine raschere Alterung in Lösung, scheint aber im untersuchten Bereich die Absolutoberflächengröße nur über den Weg der verschiedenen Alterungsgeschwindigkeiten zu beeinflussen.

Sind bei der Fällung Ca-Ionen zugegen, so werden diese in die gebildeten Aluminiumhydroxidgеле eingebaut. Dabei ist es bemerkenswert, daß die Menge des eingebauten Calciums nur von der vorgelegten Ca-Menge und dem pH-Wert während der Fällung abhängig ist, daß aber keine Abhängigkeit von der Alterungszeit in Lösung festgestellt werden konnte. Der Übergang vom röntgenamorphen Gel über Pseudoböhmit bis zu Bayerit übt keinen Einfluß auf die Menge des eingebauten Calciums aus. Dies läßt den Schluß zu, daß die Ca-Ionen schon im Augenblick der Fällung in einen Zustand übergehen, der während der gesamten Alterungszeit im

wesentlichen erhalten bleibt. Auch beim Übergang der Fällungsprodukte in γ - Al_2O_3 werden die Ca-Ionen in das neue Kristallgitter eingebaut.

Von besonderem Interesse wäre es festzustellen, in welcher Weise Ca-Ionen in γ - Al_2O_3 eingebaut werden. Ca-Ionen bewirken bei γ - Al_2O_3 meist eine etwas vergrößerte spezifische Oberfläche sowie eine recht erhebliche Stabilisierung der Oberfläche gegenüber thermischen Einflüssen. Es wäre also zu überprüfen, ob die Ca-Ionen an der Oberfläche des γ - Al_2O_3 angereichert sind und auf diese Weise die beschriebenen Effekte erzielen, oder ob sie im Kristallgitter eingebaut werden. Allerdings läßt sich diese Frage nicht auf einfache Weise beantworten, so daß sich eine Reihe weiterer Mitteilungen mit der Art des Fremdioneneinbaues in γ - Al_2O_3 beschäftigen werden.