

Über den Einbau von Fremdionen in γ - Al_2O_3 , 4. Mitt.:

Der Einfluß von Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} in γ - Al_2O_3 auf
Spinellbildungsreaktionen

Von

H. Krischner, K. Torkar, R. Hoffmann und D. Donnert

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1968)

Der Einfluß geringer Mengen Erdalkalitionen in γ - Al_2O_3 auf die Bildungsgeschwindigkeit von ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 und NiAl_2O_4 wurde nach dem Verfahren der *DDK* sowie röntgenographisch verfolgt. Ca-Ionen verlangsamen die Bildung von ZnAl_2O_4 und MgAl_2O_4 in stärkerem Maße als Ba- oder Sr-Ionen. Die Nickel-spinellbildung wird durch alle drei Erdalkalitionen nur geringfügig beeinflusst.

The influence of small amounts of alkaline earth ions in γ - Al_2O_3 upon the rate of formation of ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 and NiAl_2O_4 was investigated by means of "DDK" as well as X-ray methods. Ca^{++} decrease the rate of formation of ZnAl_2O_4 and MgAl_2O_4 much more than Ba^{++} or Sr^{++} . The formation of nickel spinel is hardly influenced by any one of the three alkaline earth ions.

Einleitung

Die bisherigen Mitteilungen dieser Reihe¹ haben sich mit dem Einfluß von Erdalkalitionen auf die Oberflächeneigenschaften sowie die thermische Stabilität von γ - Al_2O_3 beschäftigt. Es wurde gezeigt, daß durch den Einbau von Erdalkalitionen die Oberflächengröße des γ - Al_2O_3 nicht wesentlich

¹ H. Krischner, K. Torkar und J. A. Mulder, Mh. Chem. **99**, 823 (1968).

verändert wird. Die Präparate altern aber langsamer, wodurch die Umwandlung von γ - Al_2O_3 zu α - Al_2O_3 gegen höhere Temperaturen verschoben wird.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Reaktionsverhalten erdalkalihältiger γ -Aluminiumoxide bei der Spinellbildung. Spinellbildungsreaktionen wurden gewählt, da sich die Kristallgitter des γ - Al_2O_3 und des Spinelles nicht allzusehr voneinander unterscheiden und viele verschiedene zweiwertige Kationen für diese Reaktion herangezogen werden können. Außerdem ist der Spinellbildungsmechanismus eingehend untersucht worden, wobei nach *Wagner*² die Gegeneinanderdiffusion von Kationen als wesentlich für das Fortschreiten der Reaktion angesehen wird.

Verfolgung von Spinellbildungsreaktionen mit der *DDK*

Zur Verfolgung von Spinellbildungsreaktionen wurden Untersuchungen nach dem Verfahren der Dynamischen Differenzkalorimetrie (*DDK*) durchgeführt.

Es wurde die von *Torkar*³ beschriebene Anordnung verwendet, die aus zwei Pt-Bechern besteht, die durch einen PtRh-Draht miteinander verbunden sind. Als Heizeinrichtung wurde ein stehender Röhrenofen mit Crusilite-DM-Heizelement verwendet, der bis 1500° C aufgeheizt werden kann. Für *DDK*-Untersuchungen konnte in einem Temperaturbereich von 200 bis 1300° C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10° pro Min. linear aufgeheizt werden. Die Registrierung der thermischen Effekte erfolgte mittels eines empfindlichen Kompensationsschreibers.

Das *DDK*-Prinzip wurde dem ähnlichen Verfahren der Differential-Thermoanalyse (*DTA*) vorgezogen, da sich die Spinellbildungsreaktionen über mehrere hundert Grade erstrecken und mit einer teilweisen Sinterung der Proben verbunden sind. Dieser Umstand bewirkt eine Änderung des Wärmeflusses innerhalb der Probe und könnte bei der *DTA* nicht vorhandene zusätzliche chemische Reaktionen vortäuschen.

Bei rasch ablaufenden Reaktionen läßt sich die Wärmetönung nach dem Verfahren der *DDK* durch Integration der ΔT gegen die Zeitkurve quantitativ bestimmen. Bei sehr langsamen Reaktionen ist es schwieriger, exakte Aussagen über die Gesamtwärmetönung einer Reaktion zu machen. Aber auch hier entspricht ein bestimmter Wert von ΔT gegen die Zeit einem bestimmten, wenn auch dem Betrag nach nicht bekannten Umsatz. Unter der Voraussetzung, daß die Gesamtwärmetönungen zweier Reaktionen vergleichbar sind, gehört die Kurve mit dem größeren ΔT -Wert zu der Reaktion, die schneller abläuft. Unter diesen Gesichtspunkten wurden

² C. Wagner, Z. physik. Chem. B **34**, 317 (1936).

³ K. Torkar, K. Lasser und H. P. Fritzer, Sprechsaal (1962), 95, Nr. 10.

die verschiedenen Spinellbildungsreaktionen ausgewertet und miteinander verglichen.

Die Reaktion $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde durch Fällung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ mit NH_4OH in einer Fällungsapparatur bei pH 9 und nachfolgendes Glühen bei 500°C hergestellt. ZnO wurde durch Glühen von ZnCO_3 ebenfalls bei 500°C , gewonnen. Die beiden Ausgangskomponenten wurden fein zerrieben und im Molverhältnis 1 : 1 durch mehrstündiges Mahlen in einer Kugelmühle gemischt.

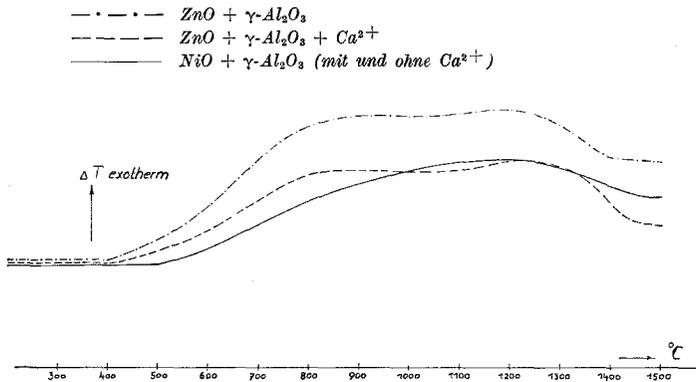


Abb. 1. Reaktionsverlauf in der DDK

Um den Einfluß von Ca -Ionen zu untersuchen, wurden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Präparate verwendet, deren Fremdionengehalt eine maximale Stabilisierung des Kristallgitters sowie der Oberfläche gewährleistet. Entsprechend den Untersuchungen von *Krischner*⁴ wurden hier Präparate verwendet, die 2,7 Gew. % CaO enthielten.

Die DDK-Versuche wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10° pro Min. im Temperaturbereich von 200 bis 1500°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt. Sämtliche Kurven erwiesen sich als gut reproduzierbar.

Die Reaktion zwischen ZnO und reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beginnt bei etwa 400° und verläuft in der DDK soweit vollständig, daß die Ausgangskomponenten im Reaktionsprodukt röntgenographisch nicht mehr nachweisbar waren. Die Reaktion mit Ca^{2+} -haltigem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beginnt ebenfalls bei etwa 400° , verläuft aber bis zum Ende des DDK-Versuches nicht vollständig. Der Maximalausschlag ist um etwa 30% kleiner als bei reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die Reaktion verläuft also langsamer. Außerdem ist zu bemerken, daß das Maximum der ΔT -Kurve bei Ca^{2+} -haltigen Präparaten gegen höhere Temperaturen verschoben ist.

⁴ H. Krischer, K. Torkar und P. Hornisch, Mh. Chem. 99, 220 (1968).

Die Reaktion $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$

NiO wurde durch Erhitzen von NiCO_3 auf 500° und anschließendes 12stdg. Glühen bei 1000° hergestellt. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde analog wie früher beschrieben erhalten. Der CaO-Gehalt der fremdionenstabilisierten Präparate betrug wiederum 2,7 Gew. % CaO. Die beiden fein gepulverten Substanzen wurden im Molverhältnis 1:1 gemischt und unter denselben Bedingungen in der *DDK* untersucht, wie sie bei der Zn-Spinellbildung angegeben wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt.

Die Reaktion zwischen NiO und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beginnt bei etwa 500°C und verläuft bis zum Ende der *DDK*-Versuche nicht vollständig. Dies konnte sowohl aus der Kurvenform als auch röntgenographisch nachgewiesen werden. Der Anstieg der ΔT -Kurve ist flacher als mit ZnO, die Reaktion verläuft also langsamer. Ca^{2+} -enthaltende γ -Aluminiumoxide zeigen bei der Ni-Spinellbildung keine merklichen Unterschiede zu reinen Präparaten. Die Kurven stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein.

Röntgenographische Verfolgung der Spinellbildung

Die röntgenographische Verfolgung der Spinellbildung wurde nach zwei verschiedenen Verfahren durchgeführt. Beim ersten Verfahren wurde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit dem entsprechenden Metalloxid gut gemischt, zu Pillen gepreßt und in einem Muffelofen unter verschiedenen Bedingungen reagieren gelassen. Die Proben wurden nach dem Abschrecken fein gemahlen und die Interferenzintensitäten mittels eines Zählrohrgoniometers bestimmt. Beim zweiten Verfahren wurden die Präparate nach mehrstündigem Mahlen in einer Kugelmühle in dünner Schicht auf ein Pt-Band aufgetragen und der Verlauf der Reaktion in einer Röntgen-Hochtemperaturkammer direkt verfolgt. Das zweite Verfahren lieferte mit dem ersten übereinstimmende Ergebnisse, hatte aber den Vorteil, daß die Analysen weniger Zeit beanspruchten. Allerdings war zu berücksichtigen, daß die Eichkurven ebenfalls bei den Reaktionstemperaturen aufzustellen waren, um richtige Resultate zu erhalten.

Für die röntgenographischen Untersuchungen bei der Reaktionstemperatur wurde eine Hochtemperaturkammer (*HTK*) zum Philips-Goniometer nach *Ebel*⁵ verwendet. Die *HTK* besteht aus einer Grundplatte, die mittels eines Tragrohres an Stelle des Präparathalters in das Goniometer eingesetzt wird. Das Präparat wird auf ein Pt-Band aufgetragen, das zwischen zwei Klemmbacken unter Spannung gehalten wird, um die thermische Ausdehnung zu kompensieren. Die Beheizung erfolgt direkt durch Widerstandsheizung des Bandes und kann stufenlos von Zimmertemp. bis 1300°C variiert werden. Mittels eines wassergekühlten Aufsatzes, der den Ein- und Austritt der Röntgenstrahlen durch Al-beschichtete Mylarfolien ermöglicht, können die Untersuchungen sowohl unter Vakuum als auch in beliebiger Atmosphäre durchgeführt werden.

⁵ *H. Ebel* und *W. Novak*, *Acta Physica Austr.* **24**, 161 (1966); Hersteller: Fa. Anton Paar, Graz-Straßgang.

Die Bildung von ZnAl_2O_4

ZnO wurde mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch mehrstündiges Mahlen in einer Kugelmühle gut vermischt, wobei dieselben Bedingungen eingehalten wurden, wie bei den *DDK*-Versuchen beschrieben. Der Erdalkali-Gehalt der fremdionenstabilisierten Präparate entsprach dem Maximum der Oberflächenstabilisierung und betrug 2,7 Gew.-% CaO , 2,4 Gew.-% SrO und 1,5 Gew.-% BaO .

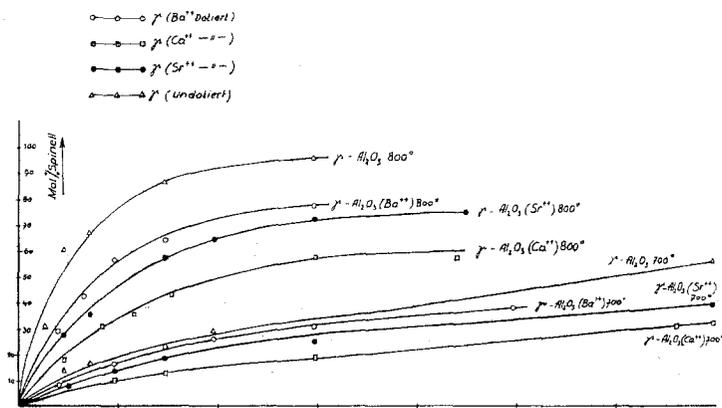


Abb. 2. Umsatzkurven der Zinkspinnellbildung (700°, 800°C)

Die Ergebnisse der Untersuchungen, die bei 700° und 800° C durchgeführt wurden, sind in Abb. 2 zusammengestellt. Reines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reagiert mit ZnO am schnellsten. Ba- und Sr-Ionen behindern die Reaktion in geringerem Maße als Ca-Ionen, die die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich verlangsamen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Untersuchungen in der *DDK*, bei denen ebenfalls die Bildung von ZnAl_2O_4 durch Anwesenheit von Ca-Ionen deutlich behindert wurde.

Die Bildung von MgAl_2O_4

MgO wurde mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in einer Kugelmühle im Molverhältnis 1:1 gemischt und bei 1000° C reagieren gelassen. Die Reaktion wurde bei $1 \cdot 10^{-4}$ Torr durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 zusammengestellt. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ohne Fremdionenzusatz reagiert mit MgO rascher als Ba^{2+} -, Sr^{2+} - oder Ca^{2+} -haltige Präparate. Ähnlich wie beim Zn-Spinell verzögert Ca^{2+} die Magnesiumspinnellbildung am stärksten.

Die Bildung von NiAl_2O_4

Grünes NiO wurde mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Molverhältnis 1:1 gemischt, wobei dieselben Bedingungen eingehalten wurden, wie sie bei den *DDK*-Versuchen beschrieben wurden. Da die Nickelspinellbildung relativ langsam verläuft,

wurde eine Reaktionstemperatur von 1100°C gewählt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 zusammengestellt.

Reines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reagiert mit NiO, im Gegensatz zu der Bildung von Normalspinellen, langsamer als Ca-, Sr- oder Ba-hältige Präparate. Die Unterschiede sind nach kurzen Reaktionszeiten gering, vergrößern sich aber mit zunehmender Reaktionsdauer.

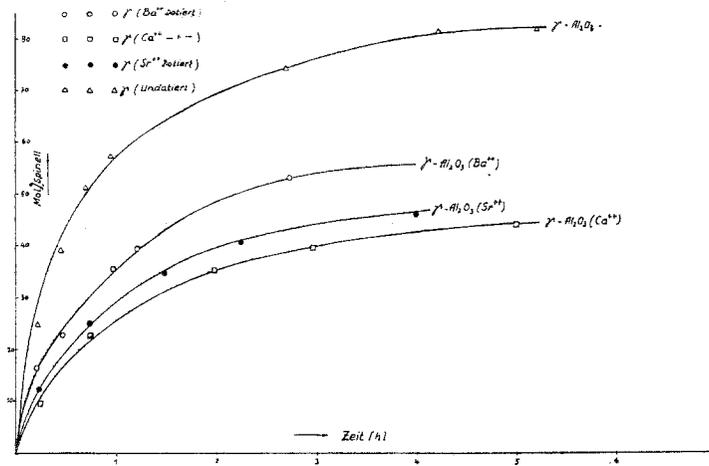


Abb. 3. Umsatzkurven der Magnesiumspinnellbildung (1000°C)

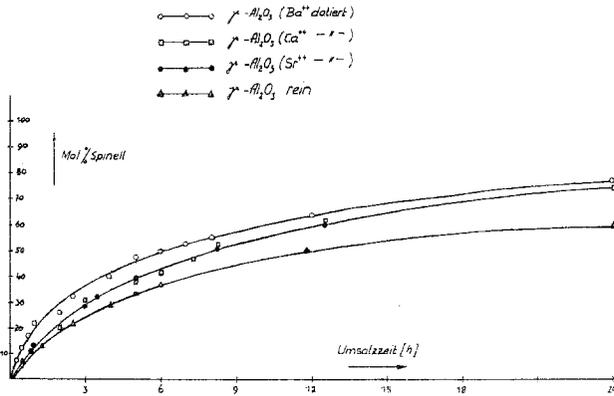


Abb. 4. Umsatzkurven der Nickelspinnellbildung (1100°C)

Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen nach dem Verfahren der DDK sowie mittels röntgenographischer Methoden haben gezeigt, daß Erdalkalitionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ die Spinnellbildung in verschiedener Weise beeinflussen können.

Die Bildung von Zn- und Mg-Spinell wird stark verzögert, die Bildung des Ni-Spinells geringfügig erhöht. Wir führen dieses unterschiedliche Verhalten auf die verschiedene Struktur der Spinelle zurück. Zn^{2+} und Mg^{2+} sind bestrebt, im Spinellgitter tetraedrisch koordinierte Gitterplätze zu besetzen und bilden daher Normalspinelle. Ni^{2+} zeigt hingegen, bedingt durch seine Elektronenkonfiguration, eine ausgeprägte Tendenz, Oktaederplätze zu besetzen. Ni^{2+} bildet daher mit Al^{3+} einen vorwiegend inversen Spinell. Zn- und Ni-Ionen unterscheiden sich nicht nur in der Besetzung bestimmter Gitterplätze voneinander, sondern zeigen auch bei der Diffusion ein verschiedenes Verhalten. Dieser Umstand kann für die beobachteten Unterschiede im Verhalten bei der Spinellbildung verantwortlich gemacht werden.

Wir wollen zunächst die Bildung des Zn-Spinells betrachten. Als wesentlicher Schritt bei der Bildung dieser Verbindung ist die Gegeneinanderdiffusion von Zn- und Al-Ionen anzusehen. Die Frage, welches dieser beiden Kationen Tetraederplätze und welches Oktaederplätze besetzt, wird durch die freie Reaktionsenthalpie einer gedachten Platzwechselreaktion bestimmt. Bezeichnet man mit ξ° das tatsächlich auftretende thermodynamische Potential eines Kations auf einem bestimmten Gitterplatz, so läßt sich die freie Enthalpie einer Platzwechselreaktion folgendermaßen formulieren:

$$\Delta G = \xi^\circ_{(MeI)a} + \xi^\circ_{(MeII)b} - \xi^\circ_{(MeI)b} - \xi^\circ_{(MeII)a}$$

Es bedeuten: ΔG : Freie Reaktionsenthalpie eines Platzwechselforganges

ξ° : Thermodynamisches Potential eines Ions auf einem bestimmten Gitterplatz

a : Tetraederplatz

b : Oktaederplatz.

Die freien Enthalpien der Platzwechselreaktionen sind bestimmbar und gestatten es, Kationen nach diesen Größen zu ordnen⁶. Für die Besetzungswahrscheinlichkeit bestimmter Gitterplätze im Spinell lassen sich Reihungen aufstellen, die etwa mit einer elektrochemischen Spannungsreihe vergleichbar sind. Auf diesem Wege können Voraussagen gemacht werden, ob sich bei Kombination bestimmter Kationen bevorzugt Normal- oder Inversspinelle bilden.

Auch auf rechnerischem Wege lassen sich Voraussagen über die Besetzung bestimmter Gitterplätze im Spinell machen. *Miller*⁷ hat unter Berücksichtigung von *Madelung*-Energie, Nahordnungsenergien sowie

⁶ *F. A. Kröger*, The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland (1964).

⁷ *A. Miller*, J. Appl. Physics **30**, 24 (1959).

Kristallfeldeffekten Werte für Platzbevorzugungsenergien verschiedener Kationen auf Oktaederplätzen im Spinellgitter berechnet, von denen die hier interessierenden in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 1. Platzbevorzugungsenergien von Kationen auf Oktaederplätzen in spinellartigen Kristallgittern (nach Miller⁷)

Zn^{2+}	— 31,6 kcal/gAtom
Ca^{2+}	— 30,7 kcal/gAtom
Mg^{2+}	— 5,0 kcal/gAtom
Al^{3+}	— 2,5 kcal/gAtom
Ni^{2+}	+ 9,0 kcal/gAtom

Aus Tab. 1, die sowohl Übergangsmetallionen als auch Nichtübergangsmetallionen berücksichtigt, kann man entnehmen, daß sowohl Zn- als auch Ca-Ionen eine starke Tendenz zeigen, Tetraederplätze im Spinell zu besetzen. Bei Zn^{2+} läßt sich das experimentell leicht nachweisen. Ca^{2+} bildet im allgemeinen aber keinen Oxyspinell, da der Ionenradius mit etwa 0,99 Å etwas zu groß ist, um die Spinellbildung zu ermöglichen. Ein Einbau von Ca^{2+} auf einem regulären Gitterplatz wäre daher nicht möglich. Der Abstand zwischen einem tetraedrisch koordinierten Kation und den nächsten Anionen ist durch die Beziehung:

$$D = 3a \cdot (u - 0,25) \sqrt{3}$$

bestimmt, wobei a die Gitterkonstante der spinellartigen Elementarzelle und u den Sauerstoffparameter bedeuten. Hat u den theoretisch geforderten Wert von 0,375 für die ideale Spinellstruktur, wäre ein Tetraederplatz zu klein, um ein Ca-Ion aufzunehmen. Eine geringfügige Verschiebung der Anionen in der [111]-Richtung, die gleichbedeutend mit einer Vergrößerung des Sauerstoffparameters u ist und die eine Vergrößerung der Tetraederplätze auf Kosten der Oktaederplätze bedingt, würde den Einbau von Ca^{2+} auf Tetraederplätzen ermöglichen. Allerdings ist das Kristallgitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ so stark gestört, daß eine experimentelle Bestimmung des Sauerstoffparameters nicht möglich ist, ein direkter Beweis also nicht erbracht werden kann. Trotzdem erscheint der Einbau von Ca-Ionen auf Tetraederplätzen als durchaus möglich, zumal sowohl der berechnete ΔG -Wert als auch die starke Behinderung der Zn-Spinellbildung darauf hinweisen.

Beim Vergleich mit Präparaten, die Ba- und Sr-Ionen enthalten, muß man berücksichtigen, daß die Gesamtmenge dieser Ionen, entsprechend einer maximalen Stabilisierung des Kristallgitters von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, geringer ist als die der Ca-Ionen. Eindeutig ist jedoch zu erkennen, daß Ba- und Sr-Ionen in einer Menge, die ausreicht, das Gitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu stabilisieren, die Zn-Spinellbildung weniger behindern als Ca-Ionen. Um dies

erklären zu können, werden sich weitere Arbeiten mit der Platzbesetzung der verschiedenen Fremdionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschäftigen.

Die Bildung des Mg-Spinells, der ähnlich wie der Zn-Spinell eine normale Spinellstruktur zeigt, wird ebenfalls durch Ca-Ionen in stärkerem Maße behindert als durch Sr- oder Ba-Ionen. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie beim ZnAl_2O_4 .

Die Reaktion von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit NiO weicht dagegen sehr von den beiden anderen Spinellbildungsreaktionen ab. Reines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reagiert mit NiO etwas langsamer als Ca-, Sr- oder Ba-hältige Präparate. Während am Anfang der Reaktion die Unterschiede relativ gering sind, zeigen die stabilisierten Präparate nach längeren Reaktionszeiten einen merklich höheren Umsatz. Die geringfügig erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit am Beginn der Ni-Spinellbildung, die vor allem bei Ba-enhaltenden Präparaten beobachtet wurde, läßt sich durch den schlechteren Kristallisationszustand und der dadurch bedingten höheren Fehlstellendichte dieser Präparate erklären. Der höhere Umsatz nach längeren Reaktionszeiten ist auf die stabilisierende Wirkung der Erdalkalitionen zurückzuführen. Während der Reaktion, die bei 1100° verfolgt wurde, wandelt sich reines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teilweise in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ um, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt wird. Erdalkalitionen stabilisieren das Kristallgitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bis zu höheren Temperaturen und ermöglichen daher eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Effekt ließ sich bei den Versuchen mit der DDK nicht feststellen, da die Reaktionszeiten wesentlich kürzer waren.

Die Frage, wieso die Zn- und Mg-Spinellbildung durch Erdalkalitionen stark behindert wird, die Ni-Spinellbildung aber nicht, kann auf die verschiedenen Diffusionswege der Kationen bei der Spinellbildung zurückgeführt werden. Zn- und Mg-Ionen werden, bedingt durch ihre Platzbevorzugungsenergien, bevorzugt tetraedrisch koordinierte Leerstellen zur Diffusion benützen. Tetraederplätze sind im Spinell direkt aneinandergereiht, weshalb eine Diffusion über diese Gitterplätze wenig gehemmt ist. Damit im Zusammenhang steht die relativ hohe Bildungsgeschwindigkeit der meisten Normalspinelle. Ni-Ionen sind dagegen bestrebt, oktaedrisch koordinierte Gitterplätze im Spinellgitter einzunehmen. Da die Koordinationsoktaeder im Spinell nur über Kanten miteinander verbunden sind, müssen die Ni-Ionen während der Diffusion, zumindest intermediär, tetraedrisch koordinierte Plätze benützen, die energetisch ungünstiger liegen. Fremdionen wirken daher nicht wesentlich hindernd auf die Bildung von Inversspinellen.

Es ist allerdings bei all diesen Überlegungen nicht zu vergessen, daß die Kristallgitter der hier betrachteten pulverförmigen Substanzen stark gestört sind. Die Fehlstellendichte ist sehr hoch und die Diffusion wird zumindest teilweise auch über Versetzungen und in oberflächennahen

Bereichen stattfinden. Der diskutierte Reaktionsmechanismus entspricht daher nur einem idealisierten Modellfall, der die Beschreibung der experimentellen Befunde ermöglicht. Es wurde aber bewußt von quantitativen Auswertungen Abstand genommen, da sich zu viele Effekte, wie Oberflächenreaktionen, Rekristallisation und Phasenumwandlungen, überlagern und daher aus Zahlenwerten falsche Schlüsse gezogen werden könnten.

Das Modell einer Diffusionshemmung wurde durch Versuche untermauert, bei denen kleinere Kationen eingebaut wurden. Das Kristallgitter des γ -Al₂O₃ wird durch Kationen, deren Ionenradius eine Spinellbildung ermöglicht, nicht oder nur geringfügig stabilisiert, da diese selbst eine relativ hohe Diffusionsgeschwindigkeit zeigen. Wesentlich für eine Hemmung diffusionskontrollierter Reaktionen scheint die Anwesenheit von Kationen zu sein, die wohl ins Gitter eingebaut werden können, durch ihre Ionengröße aber stark diffusionshemmend wirken.