

Über den Einbau von Fremdionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5. Mitt.¹: Spektroskopische Untersuchungen

Von

H. Krischner, K. Torkar und P. Hornisch

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Graz

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 18. März 1968)

Der Einbau von Fremdionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde mittels Reflexionsspektroskopie untersucht. Als Kristallfeldindikator wurde Cr^{3+} verwendet. Um den Einfluß tetraedrisch koordinierter Kationen auf das Chromspektrum zu untersuchen, wurde Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} und Ge^{4+} zusätzlich eingebaut. Der Einfluß oktaedrisch koordinierter Kationen wurde an Cr^{3+} und Sn^{4+} untersucht. Aus der Verschiebung des Chromspektrums durch den Einbau von Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde die Art des Einbaues dieser Kationen bestimmt und der Mechanismus einer Stabilisierung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Einbau von Fremdionen diskutiert.

Reflection spectroscopy has been used to investigate the incorporation of foreign ions into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr^{3+} serving as a crystal field indicator. Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} and Ge^{4+} were built in additionally to test the influence of tetrahedrally coordinated cations. The influence of cations with octahedral coordination was investigated by means of Cr^{3+} and Sn^{4+} . The shift in the chromium spectrum observed after the incorporation of Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} was used to determine the type of incorporation. A mechanism of stabilisation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ after introduction of foreign ions is discussed.

Einleitung

Bei der bisherigen Behandlung des Einflusses von Erdalkalitionen auf die Eigenschaften von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹ blieb die Frage weitgehend unbeantwortet;

¹ H. Krischner, K. Torkar, R. Hoffmann und D. Donnert, 4. Mitt., Mh. Chem. **99**, 1080 (1968).

in welcher Weise diese Ionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingebaut werden. Um diese Frage beantworten zu können, wurde ein weiteres Untersuchungsverfahren angewendet, mit dessen Hilfe man nähere Aussagen über die Art des Einbaues von Ionen in ein Kristallgitter machen kann. Besonders geeignet hierfür erschienen spektroskopische Untersuchungen, wenn ein farbgebendes Kation zusätzlich eingebaut wird, um den Einfluß der Erdalkalitionen in der Nachbarschaft dieses Ions auf dessen Spektrum zu untersuchen. Bei geeigneter Wahl des farbgebenden Kations können aus Veränderungen des Spektrums direkte Aussagen über die Art des Fremdiöneneinbaues gemacht werden.

Theorie

Wird ein Übergangsmetallion in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingebaut, so gelangt es unter den Einfluß eines Kristallfeldes und spaltet unter bestimmten Voraussetzungen seine Energieterme auf. Die Art der Aufspaltung hängt sowohl von der Art des eingebauten Übergangsmetallions ab, als auch von der Symmetrie und Stärke des umgebenden Kristallfeldes. Sofern die Symmetrie oder Stärke des ursprünglich vorhandenen Kristallfeldes durch den Einbau zusätzlicher Fremdiönene verändert wird, muß sich das im Spektrum äußern. Das Übergangsmetallion wirkt also wie ein Indikator für das Kristallfeld.

Prinzipiell könnte man die verschiedensten Übergangsmetallionen, die sich isomorph in eine Al_2O_3 -Matrix einbauen lassen, als Kristallfeldindikatoren heranziehen. Für die hier beschriebenen Versuche wurde Cr^{3+} gewählt, da es sich einfach in Al_2O_3 einbauen läßt und kein Wertigkeitswechsel zu erwarten ist. Wegen seiner 3 d^3 -Konfiguration wird es im Al_2O_3 -Gitter ausschließlich auf oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen eingebaut, wodurch bei der Interpretation der Spektren relativ einfache Verhältnisse vorliegen. Außerdem zeigt Cr^{3+} bei nicht zu starker Störung des umgebenden Oktaederfeldes nur eine Verschiebung der Absorptionsmaxima und keine erkennbare weitere Aufspaltung. Auch läßt sich auf Grund seiner stabilen Elektronenkonfiguration kein *Jahn—Teller*-Effekt² erwarten.

Aus dem Energiediagramm nach *Tanabe* und *Sugano*³ (Abb. 1) sind die Termniveaus des Cr^{3+} in Abhängigkeit von der Kristallfeldstärke zu ersehen. Auf der Ordinate ist der für die Terme charakteristische Energieparameter E/B und auf der Abszisse die Stärke des Kristallfeldes Dq/B aufgetragen. Dq ist der Feldstärkeparameter, B der *Racah*-Parameter⁴. Cr^{3+} hat einen 4F -Grundterm, der in einem oktaedrischen Kristallfeld drei

² *H. A. Jahn* und *E. Teller*, Proc. Roy. Soc. A **161**, 220 (1937).

³ *Y. Tanabe* und *S. Y. Sugano*, J. Physic. Soc. Japan **9**, 753 (1954).

⁴ *G. Racah*, Physic. Rev. **62**, 438 (1942).

fach aufspaltet. Mit steigendem Feldstärkeparameter werden die Abstände zwischen dem Grundterm und den Spalttermen größer. Der nächsthöhere Term ist ein ${}^4\text{P}$ -Term, der nicht aufspaltet. Der noch höher liegende ${}^2\text{G}$ -Term spaltet vierfach auf, ist aber für das Reflexionsspektrum des Cr^{3+} von untergeordneter Bedeutung.

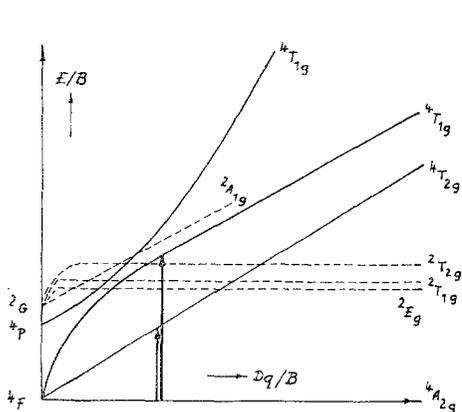


Abb. 1

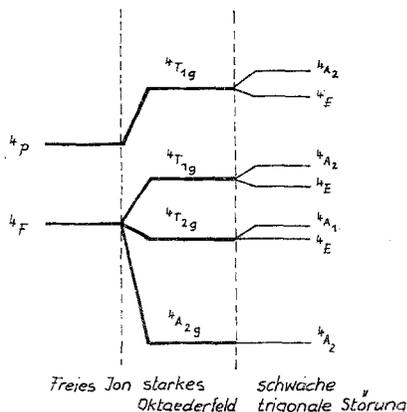


Abb. 2

Abb. 1. Energiediagramm nach Tanabe und Sugano³ für Cr^{3+} Abb. 2. Aufspaltung des Cr^{3+} -Spektrums im Oktaederfeld

Die in einem Oktaederfeld bei vorgegebener Kristallfeldstärke auftretenden Verhältnisse sind aus Abb. 2 zu entnehmen. Der ${}^4\text{F}$ -Grundterm spaltet unter dem Einfluß des Kristallfeldes in ein energetisch niedrigeres Orbitalsingulett ${}^4\text{A}_{2g}$ und zwei energiehöhere Triplettts ${}^4\text{T}_{2g}$ und ${}^4\text{T}_{1g}$ auf. Die experimentell nachweisbaren Übergänge finden zwischen diesen Termen statt. Bei schwacher trigonaler Störung des Oktaederfeldes spalten die ${}^4\text{T}$ -Terme noch weiter auf, doch fallen diese Effekte bei Reflexionsmessungen an Pulvern nicht ins Gewicht.

Experimentelles

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde durch 24stdg. Glühen (950°) eines Aluminiumhydroxidgels erhalten, das durch Fällung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mittels NH_4OH bei pH 9 in einer Fällungsapparatur hergestellt wurde. Erdalkalitionen enthaltende Präparate wurden durch gemeinsame Fällung von Al-Nitrat und Erdalkalinitratlösung hergestellt.

Um die Koordinationszahl des farbgebenden Kations sowie den Abstand zwischen Zentralion und Liganden konstant zu halten, wurden dieselben Chrommengen in gleicher Weise in reines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sowie in Fremdionen enthaltende $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Präparate eingebaut. Durch Vorversuche wurde der günstigste Chromgehalt mit 3 Gew. % Cr_2O_3 bestimmt und bei allen Präparaten konstant gehalten. Der Einbau wurde durch Mitfällung, durch

Festkörperreaktion der Oxide sowie durch Imprägnation der Präparate mit Nitratlösungen und anschließendes Glühen vorgenommen. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen waren bei gleichem Chromgehalt unabhängig von der Präparationsmethode. Änderungen im Spektrum können daher bei fremdionenhaltigen Präparaten auf eine Änderung der Symmetrieverhältnisse innerhalb des Koordinationsoktaeders der CrO_6 -Komplexe zurückgeführt werden.

Die analytische Untersuchung der Präparate erfolgte bei Ca, Sr und Ba enthaltenden Aluminiumoxiden mittels eines Flammenphotometers, Cr, Zn, Sn, Cd und Ge wurden naßanalytisch bestimmt. Außerdem wurde von jedem Präparat eine Röntgen-Guinieraufnahme angefertigt.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman DU-Spektrophotometer mit Reflexionszusatz gegen Al_2O_3 als Weißstandard gemessen. Die Peaklagen konnten auf $\pm 1 \text{ m}\mu$ genau bestimmt werden, die Intensitäten waren stark von der Vorbehandlung der Proben und von den Meßbedingungen abhängig. Alle Proben wurden daher nach dem Mahlen auf 120°C erhitzt und im Exsiccator erkalten gelassen. Um die Reproduzierbarkeit verschiedener Präparationschargen zu bestimmen, wurden einige Präparate mehrmals hergestellt und vermessen. Auch hierbei ergab sich, dank der standardisierten Herstellungsbedingungen, eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

Bei γ -Aluminiumoxiden ist die Absolutlage der Absorptionsmaxima gegenüber Rubin verschoben, wobei der Grad der Verschiebung von Rekristallisationseffekten während der Alterung beeinflußt wird. Da Alterungseffekte sehr stark von Beimengungen auch in sehr geringer Konzentration abhängen, wurde die Verschiebung der Spektren innerhalb einer Glühreihe nie gegen ein reines Präparat bestimmt, sondern immer im Vergleich mit der niedrigst dotierten Probe.

An einem hochgeglühten, Cr enthaltenden Al_2O_3 (Rubin) wurden mittels Reflexionsaufnahmen zwei starke Banden registriert: Das erste Maximum wurde bei $406 \text{ m}\mu$ bzw. $24\,600 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, das einem Übergang von $^4\text{A}_{2g}(^4\text{F})$ zu $^4\text{T}_{1g}(^4\text{F})$ entspricht. Ein zweites schwächeres Maximum liegt bei $555 \text{ m}\mu$ bzw. $18\,000 \text{ cm}^{-1}$ und ist dem Übergang $^4\text{A}_{2g}(^4\text{F})$ zu $^4\text{T}_{2g}(^4\text{F})$ zuzuordnen.

Der Einbau von Kationen mit tetraedrischer Platzbevorzugung

Um den Einfluß von Kationen auf Tetraederplätzen auf das Absorptionsspektrum des Cr^{3+} in Al_2O_3 zu untersuchen, wurden neben Chrom verschiedene Kationen eingebaut, die eine große Platzbevorzugungsenergie für Tetraederplätze in einem Spinellgitter aufweisen. Als solche wurden Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} und Ge^{4+} gewählt, weil diese Kationen relativ einfach in Al_2O_3 eingebaut werden und der Einfluß einer steigenden Ionengröße durch die Verwendung von Zn^{2+} (Ionenradius $0,74 \text{ \AA}$) und Cd^{2+} (Ionenradius $0,96 \text{ \AA}$) untersucht werden kann. Außerdem sollte der Einfluß einer steigenden Wertigkeit in Hinblick auf eventuelle Polarisierungseffekte bestimmt werden. Für diese Zwecke eignete sich die Reihe Zn^{2+} , Ga^{3+} und Ge^{4+} .

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 3 zusammengestellt. Der isomorphe Einbau tetraedrisch koordinierter Kationen in eine Chromoxid-Aluminiumoxidmatrix bewirkt in allen Fällen, unabhängig von der Glühtemp., eine Verschiebung der Chrompeaks nach längeren Wellen (IR-Verschiebung). Dies entspricht einer Schwächung des Kristallfeldes am Ort des farbgebenden Kations. Mit steigender Wertigkeit wird ein wachsender Kristallfeldeffekt erzielt.

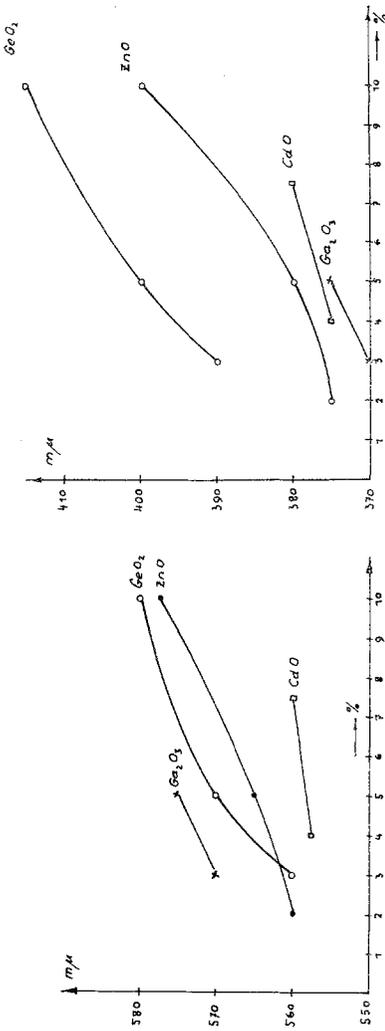


Abb. 3. Linienverschiebung des Cr^{3+} -Spektrums durch Einbau tetraedrisch koordinierter Kationen nach einer Glühbehandlung von 24 Stdn. bei 950°C

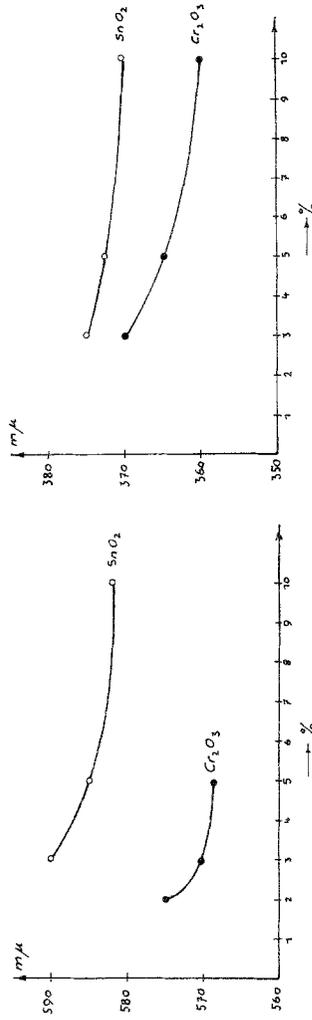


Abb. 4. Linienverschiebung des Cr^{3+} -Spektrums durch Einbau oktaedrisch koordinierter Kationen nach einer Glühbehandlung von 24 Stdn. bei 950°C

Der Einbau von Kationen mit oktaedrischer Platzbevorzugung

Als solche wurden Cr^{3+} und Sn^{4+} in eine Al_2O_3 -Matrix eingebaut. Es zeigte sich, daß Cr^{3+} in Abhängigkeit von seiner Konzentration verschiedenartige Kristallfeldeffekte herbeiführt. Cr-Gehalte bis 8 Gew.% führen zu einer UV-Verschiebung der Spektren (Rubin), höhere Chromgehalte bewirken aber eine IR-Verschiebung (Smaragd).

Im Bereiche kleinerer Konzentrationen, wie sie bei unseren Untersuchungen vorlagen, bewirkt der Einbau oktaedrisch koordinierter Kationen eine Verstärkung des Kristallfeldes am Ort des farbgebenden Kations. Dies äußert sich in einer Verschiebung der Chrompeaks gegen kürzere Wellenlängen (UV-Verschiebung, Abb. 4).

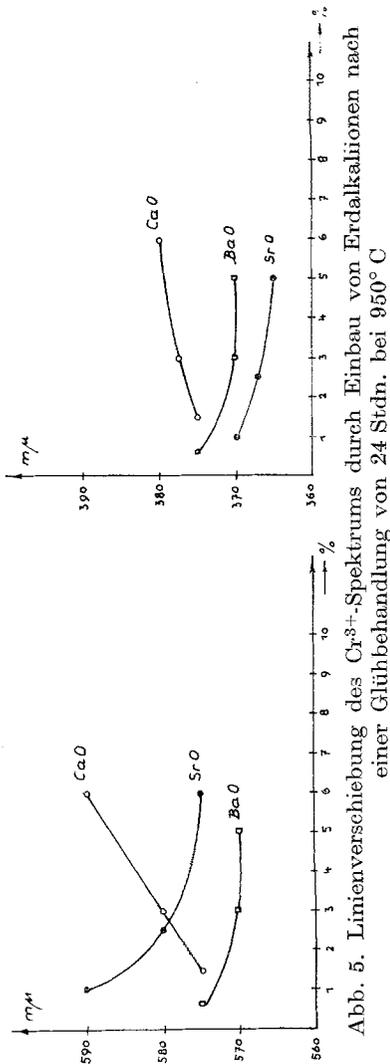


Abb. 5. Linienverschiebung des Cr^{3+} -Spektrums durch Einbau von Erdalkalitionen nach einer Glühbehandlung von 24 Stdn. bei 950°C

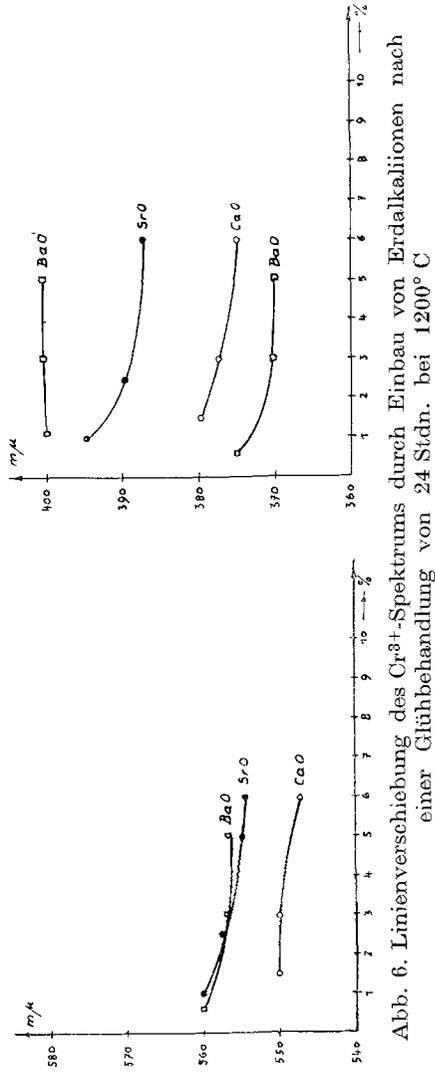


Abb. 6. Linienverschiebung des Cr^{3+} -Spektrums durch Einbau von Erdalkalitionen nach einer Glühbehandlung von 24 Stdn. bei 1200°C

Der Einbau der in ihrer Koordination unbekanntenen Erdalkalitionen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+}

Um den Einfluß der Erdalkalitionen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} , deren Koordination weitgehend unbekannt ist, auf die Lage des Chromspektrums zu untersuchen, wurden Versuche in ähnlicher Weise durchgeführt, wie bei den Ionen mit bekannter Koordination. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 zusammengestellt. Der Einbau von Ca^{2+} in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bewirkt eine Verschiebung des Chromspektrums gegen längere Wellenlängen und entspricht damit weitgehend den Ionen mit tetraedrischer Platzbevorzugung. Sr^{2+} und Ba^{2+} hingegen verhalten sich wie Ionen auf Oktaederplätzen, bewirken also eine Verschiebung der Spektren gegen kürzere Wellenlängen.

Bei Präparaten, die 24 Stdn. auf 1200°C erhitzt worden waren und die röntgenographisch vorwiegend die Interferenzen des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigten, war durch den Einbau aller drei Erdalkalitionen eine Verschiebung der Absorptionsmaxima gegen kürzere Wellenlängen (UV-Verschiebung) festzustellen (Abb. 6). Bei Ba^{2+} enthaltenden Präparaten war außerdem bei höheren Ba-Gehalten eine Verdoppelung eines Absorptionspeaks festzustellen.

Diskussion der Ergebnisse

Durch den isomorphen Einbau tetraedrisch koordinierter Kationen in eine Chromoxid-Aluminiumoxid-Matrix konnte in allen Fällen eine Verschiebung beider Chrompeaks in Richtung größerer Wellenlängen (IR-Verschiebung) festgestellt werden. Zur geometrischen Interpretation ist es notwendig, die Anordnung der Koordinationspolyeder in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. in einem Spinell zu betrachten. Koordinationsoktaeder haben in allen drei Raumrichtungen über gemeinsame Sauerstoffionen Kontakt miteinander, Koordinationstetraeder sind hingegen voneinander gänzlich isoliert und haben nur Oktaeder als nächste Nachbarn. Betrachtet man ein Sauerstoffatom im Spinellgitter (Abb. 7), so erkennt man, daß es von einer tetraedrisch (A) und von drei oktaedrisch (B) koordinierten

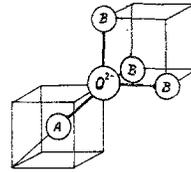


Abb. 7. Die Umgebung eines Sauerstoffions in einem spinellartigen Kristallgitter (A = tetraedrisch koordiniertes Kation, B = oktaedrisch koordiniertes Kation)

Kationenpositionen umgeben ist. Beim Einbau eines Kations auf einem Tetraederplatz verändert sich der Abstand zwischen dem Sauerstoffion und den Kationen. Befindet sich ein Cr^{3+} in einem Koordinationsoktaeder, das an ein Koordinationstetraeder stößt, so wird die Symmetrie des Koordinationsoktaeders verzerrt. Dies hat eine Schwächung des Kristallfeldes am Ort des farbgebenden Kations zur Folge, was sich in einer Verschiebung der Chrompeaks gegen längere Wellenlängen (IR-Verschiebung) äußert.

Die Menge der Kationen, die eingebaut werden müssen, um denselben Kristallfeldeffekt zu erzielen, nimmt mit steigender Wertigkeit der Kationen ab. Dies ist auf die erhöhte elektrostatische Anziehung höherwertiger Kationen auf die umgebenden Sauerstoffionen zurückzuführen. Das im benachbarten Oktaeder befindliche Cr^{3+} erfährt dadurch neben der geometrisch bedingten Feldschwächung eine zusätzliche Kristallfeldschwächung, die sich in einer stärkeren IR-Verschiebung der Absorptionsmaxima äußert.

Mit steigendem Ionenradius wird, wie man am Beispiel des Zn^{2+} und Cd^{2+} erkennen kann, eine geringere Kristallfeldschwächung bewirkt.

Beim isomorphen Einbau von oktaedrisch koordinierten Kationen liegen die Verhältnisse umgekehrt wie bei einem tetraedrischen Einbau.

Durch den direkten Kontakt der Koordinationsoktaeder untereinander bewirkt der Einbau von Kationen auf Oktaederplätzen eine Komprimierung der Koordinationsoktaeder und eine Verkürzung der Ligandenabstände ohne Störung der Symmetrie. Dadurch wird eine Verstärkung des Kristallfeldeffektes am Ort des Farbkomplexes CrO_6 hervorgerufen. Dies äußert sich spektroskopisch in einer Verschiebung der Absorptionsmaxima gegen kürzere Wellenlängen (UV-Verschiebung).

Der Umstand, daß der Einbau größerer Chrommengen eine Verschiebung gegen längere Wellen bewirkt, wodurch die zunächst rote Farbe der Proben nach grün wechselt (Rubin—Smaragd), findet seine Erklärung darin, daß — bei Cr-Gehalten unter 8% — Chrom im Al_2O_3 Oktaederplätze besetzt, die miteinander keinen Kontakt über gemeinsame Kationen haben. Neben einer leichten Gitteraufweitung kommt es durch eine gegenseitige Kompression der Chromoktaeder zu einer UV-Verschiebung der Absorptionsmaxima. Bei Chromgehalten über 8% werden nebeneinander liegende Oktaeder mit Cr^{3+} besetzt. Dadurch treten die Cr-Ionen durch Orbitalüberlagerung miteinander in Wechselwirkung. Dies bewirkt eine Schwächung des Kristallfeldes und somit eine IR-Verschiebung des Spektrums.

Der Umstand, daß Ca-Ionen eine IR-Verschiebung des Cr-Spektrums bewirken, läßt den Schluß zu, daß Ca-Ionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf Tetraederplätzen eingebaut werden. Das steht in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen und mit Ergebnissen, die bei anderer Versuchsführung¹ erhalten wurden.

Sr- und Ba-Ionen bewirken hingegen eine Verschiebung der Absorptionsmaxima gegen kürzere Wellenlängen. In Analogie zum Einbau von Cr^{3+} und Sn^{4+} weist das auf eine oktaedrische Koordination dieser Ionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hin.

Werden Ca-, Sr- oder Ba-Ionen enthaltende γ -Aluminiumoxide auf 1200°C erhitzt, so bewirken alle drei Erdalkalitionen eine Verschiebung der Cr-Peaks gegen kürzere Wellenlängen. Beim Übergang von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tritt bei den Ca-Ionen ein Wechsel in der Koordination auf, wodurch bei höher erhitzten Präparaten alle drei Erdalkalitionen in oktaedrischer Koordination vorliegen. Diese hoch erhitzten Präparate enthalten kein $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mehr, so daß völlig andere Verhältnisse vorliegen. Röntgenographisch wurde neben $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei allen Präparaten ein geringer Anteil an Ca- β -, Sr- β - oder Ba- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nachgewiesen. Die Erdalkalitionen befinden sich bei diesen Präparaten in isomorphen Verbindungen eingebaut und bewirken daher ähnliche Effekte auf das Spektrum des zusätzlich eingebauten Cr^{3+} . Bei Präparaten mit höherem Gehalt an Ba war eine Verdoppelung der Maxima in den Reflexionsspektren zu erkennen. Da röntgenographisch bei diesen Präparaten neben $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Ba- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ auch geringe Mengen einer weiteren Al-Ba-Verbindung der Zusammen-

setzung $\text{BaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ nachgewiesen wurden, kann die Verdoppelung des Absorptionsmaximums auf das Vorhandensein verschiedener Kristallgitter in den Proben zurückgeführt werden.

Zusammenfassung

Die spektroskopischen Untersuchungen haben bewiesen, daß Erdalkaliionen in das Kristallgitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingebaut werden und auf diese Weise die Kristallstruktur sowie die Oberfläche stabilisieren. Der Mechanismus der Stabilisierung dürfte bei allen Ionen ähnlich sein, unabhängig von der Art des Einbaues in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Beim Erhitzen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geht der Sauerstoffumlagerung vom kubisch dicht gepackten Gitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zum hexagonal gepackten Gitter des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine langsame Umlagerung der Kationenpunktlagen voraus, die für die Ausbildung der Hochtemperaturformen Delta- und Theta- Al_2O_3 verantwortlich gemacht werden kann. Werden Fremdionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingebaut, so können diese die Al-Diffusion behindern und somit das Kristallgitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stabilisieren. Jedes Kation, das in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingebaut werden kann, wird zumindest in einem kleinen Temperaturbereich die Al-Diffusion behindern und somit stabilisierend wirken. *Levy* und *Bauer*⁵ haben das in jüngster Zeit am Beispiel des Li^+ , K^+ und Mg^{2+} -Einbaues bewiesen. Allerdings zeigen alle Kationen, die Spinelle bilden können, bei höherer Temperatur keine merkliche Stabilisierung mehr, sondern beschleunigen vielfach sogar eine Rekristallisation. Nur diejenigen Kationen, die gerade noch im Gitter des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Platz finden, selbst aber nicht in der Lage sind, Spinelle zu bilden, zeigen auch bei längeren Erhitzungszeiten um 1000°C und darüber eine stabilisierende Wirkung. Kationen, die infolge ihrer Ionengröße selbst sehr langsam im Al_2O_3 diffundieren, behindern somit, unabhängig von der Gitterposition, auf der sie sich befinden, die Diffusion der Al-Ionen. Dadurch wird die Umlagerung des Sauerstoffgitters erschwert und die Umwandlung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegen höhere Temperaturen verschoben.

⁵ *R. M. Levy* und *D. J. Bauer*, *J. Catalysis* **9**, 76 (1967).