

## Über den Einbau von Fremdionen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2. Mitt.:

Der Einfluß von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  auf die thermische Beständigkeit von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Von

**H. Krischner, K. Torkar und P. Hornisch**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Graz

Mit 4 Abbildungen

*(Eingegangen am 6. September 1967)*

Aluminiumhydroxidgеле wurden aus Al-Nitratlösungen bei konstantem pH-Wert mittels  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt, Ca, Sr und Ba-Ionen in Form ihrer Nitrate vor der Fällung zugesetzt und die Menge der in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eingebauten Fremdionen bestimmt. Diese ist bei konstantem pH-Wert von Menge und Art des vorgelegten Ions abhängig und wird von der Alterungszeit in Lösung nicht beeinflusst.

Die thermische Stabilität des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird durch den Einbau von Erdalkalitionen erhöht, wobei die für eine maximale Stabilisierung benötigte Fremdionenmenge mit steigendem Ionenradius abnimmt.

Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß das Intensitätsverhältnis von Interferenzen bei reinen und erdalkalihaltigen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Präparaten konstant bleibt, die Gesamtintensität der Reflexe bei erdalkalihaltigen Präparaten jedoch geringer und die Linienbreite größer ist als bei reinem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Aluminium hydroxide gels have been prepared from aluminum nitrate solutions by precipitation with  $\text{NH}_4\text{OH}$  at constant pH. Ca-, Sr- and Ba-ions were added as nitrates prior to the precipitations, and the amount determined, which was incorporated in the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . At constant pH-value incorporation is dependent on the amount and the kind of ion present, and independent of aging in solution.

The thermal stability of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is enhanced by the presence of ions of alkaline earths. The amount of foreign ions necessary for maximum stabilisation decreases thereby with increasing ionic radius.

Investigation of X-ray diffractions showed that the ratio of intensities of the interference remains constant with pure  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and preparations containing alkaline earths, while the total intensity of the reflexes with alkaline earths decreases, and the width of the lines increases, compared with pure  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Einleitung

Um die Frage zu klären, in welcher Menge Erdalkalitionen in das Kristallgitter des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebaut werden können, und in welchem Ausmaße dadurch die Eigenschaften der Präparate verändert werden, wurden Gamma-Aluminiumoxide hergestellt, die verschiedene Mengen Erdalkalitionen enthielten. Als Ausgangsmaterial dienten Al-Hydroxid-gele, die aus Al-Nitratlösungen bei Anwesenheit von Erdalkalitionen mittels  $\text{NH}_4\text{OH}$  bei  $\text{pH } 9,0 \pm 0,05$  gefällt wurden, wobei eine Fällungsapparatur Verwendung fand, die bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist<sup>1</sup>. Nach zwei Stunden Alterung in Lösung wurden die gefällten Produkte filtriert, getrocknet, fein gemahlen und gegläht. Die Verwendung der Fällungsapparatur ermöglichte die Herstellung von Präparaten, die sowohl hinsichtlich der Oberflächengröße nach dem Glühen als auch hinsichtlich ihres Fremdionengehaltes stets reproduzierbare Ergebnisse zeigten.

### Der Einfluß der Fremdionenkonzentration in Lösung auf den Gehalt im $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Um die Abhängigkeit zwischen der Konzentration von Erdalkalitionen in der Ausgangslösung und dem Gehalt im  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  festzustellen, wurden Aluminiumhydroxidgelle bei Anwesenheit verschiedener Fremdionen gefällt und sowohl die Ausgangslösungen als auch die gefällten Produkte flammenfotometrisch analysiert.

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt, wobei auf der Abszisse der Gehalt an Erdalkalioxyd in Lösung aufgetragen ist, auf der Ordinate die im  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nachgewiesene Menge an Erdalkalioxyd. Man erkennt daraus, daß bei konstantem pH-Wert der Gehalt an Fremdionen in  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  linear mit der vorgelegten Konzentration ansteigt, wobei Erdalkalitionen mit höherem Atomgewicht bzw. größerem Ionenradius aus Lösungen gleicher Konzentration in geringerer Menge in  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebaut werden, als leichtere bzw. kleinere Ionen.

### Die thermische Stabilisierung der Oberfläche durch Erdalkalitionen

Um den Einfluß von Erdalkalitionen auf die thermische Beständigkeit der Oberflächengröße von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu untersuchen, wurden  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Präparate, die verschiedene Mengen Fremdionen enthielten, gegläht und

<sup>1</sup> H. Krischner, K. Torkar und R. Hoffmann, Mh. Chem. 98, 2348 (1967).

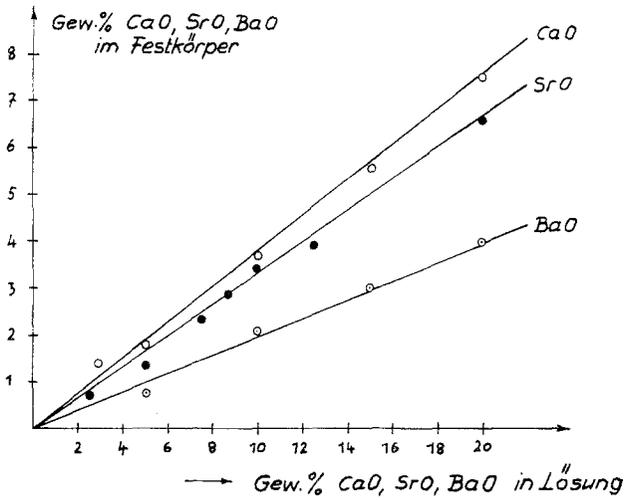


Abb. 1. Der Einfluß der Fremdionenkonzentration in Lösung auf den Gehalt in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

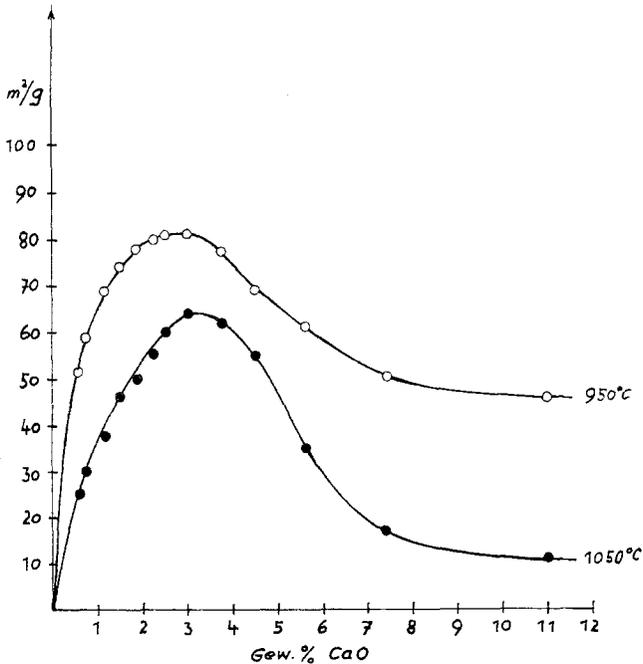


Abb. 2. Abhängigkeit der Oberflächengröße vom Gehalt an CaO

anschließend die spezifische Oberfläche durch Stickstoffadsorption nach *Brunauer, Emmet und Teller*<sup>2</sup> bestimmt.

Reine Gamma-Aluminiumoxide lassen zwischen 850 und 950° C eine starke Verkleinerung der Oberfläche erkennen, was auf den Übergang von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zurückgeführt werden kann. Um den Vergleich

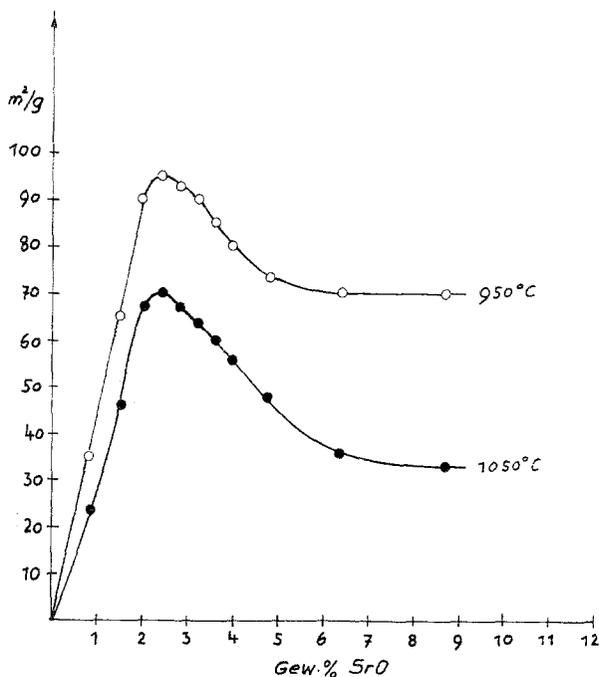


Abb. 3. Abhängigkeit der Oberflächengröße vom Gehalt an SrO

zwischen erdalkalihaltigen und reinen Gamma-Aluminiumoxiden zu erleichtern, wurden Glühtemperaturen von 950° C und 1050° C, jeweils 24 Stdn. lang, gewählt, so daß bei reinen Präparaten der starke Oberflächenabfall bereits eingetreten war, und sich somit etwaige Stabilitätsunterschiede zwischen den einzelnen Präparaten klar erkennen ließen. Die Ergebnisse dieser Meßreihen sind in den Abb. 2, 3 und 4 zusammengestellt.

Bei einem bestimmten Fremdionengehalt, der abhängig ist von der Natur des jeweiligen Kations, zeigen die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Präparate ein Maximum der Oberflächenstabilisierung. So beginnt bei Ca-haltigen Proben die Oberflächenstabilisierung bereits bei etwa 0,4% CaO und steigt bis zu einem Maximum bei

<sup>2</sup> *S. J. Brunauer, H. P. Emmet und E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).*

etwa 2,7% CaO. Bei höheren Gehalten an CaO ist eine deutliche Abnahme der Oberflächenwerte zu erkennen, die auf die Bildung von Ca-Aluminaten zurückgeführt werden kann, denn in Proben mit Ca-Gehalten von etwa 5% und darüber konnte röntgenographisch das Auftreten der Verbindungen  $6 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$  sowie von  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$  nachgewiesen werden.

Der oberflächenstabilisierende Einfluß des Sr-Ions ist ab etwa 0,8% SrO erstmals nachweisbar und erreicht sein Maximum schon bei 2,4% SrO. Auch

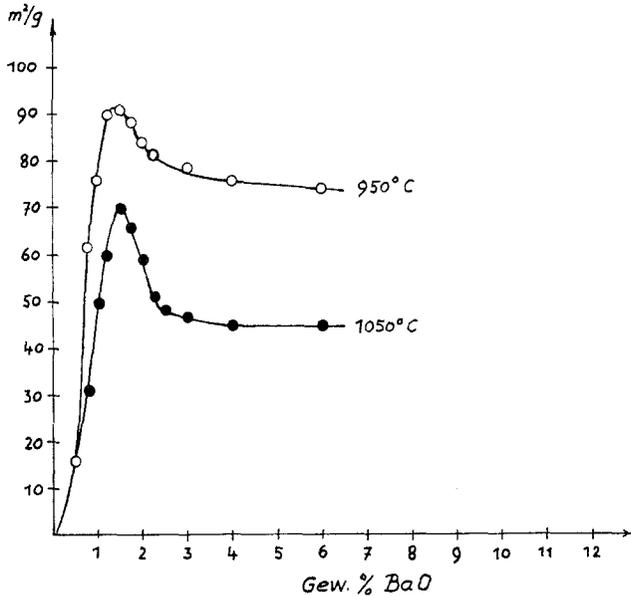


Abb. 4. Abhängigkeit der Oberflächengröße vom Gehalt an BaO

bei Anwesenheit von Sr ist bei stärkerem Einbau ein deutliches Absinken der Oberflächenwerte, und zwar infolge des Auftretens der röntgenographisch identifizierten Verbindungen  $6 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SrO}$  festzustellen.

Ba-hältige Proben zeigen den ersten Stabilisierungseffekt bei etwa 0,5% BaO, das Maximum der Stabilisierung wird schon bei etwa 1,6% BaO erreicht. Nach Überschreiten des Maximums stellt sich bald ein Oberflächenwert ein, der auch bei weiterer Steigerung der Ba-Konzentration kaum verändert wird. Röntgenographisch ließen sich Ba-Aluminate zunächst nur in Spuren nachweisen und erst nach dem Glühen auf 1200° C waren ab Konzentrationen von 1,75% BaO die Aluminate  $6 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$  sowie  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  deutlich zu erkennen.

Die maximal erreichbare Größe der Oberfläche liegt, unabhängig vom Erdalkalium, bei  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach einer Glühbehandlung von 24 Stdn. bei 950° C zwischen 80 und 90 m²/g.

Die Stabilisierung des Kristallgitters durch Erdalkaliumionen

In den Tab. 1, 2 und 3 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen neben den gemessenen Oberflächenwerten zusammen-

Tabelle 1. Oberflächengröße und Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an Ca-hältigen Al-oxiden, gegläht bei  $950^\circ\text{C}/24$  Stdn. und  $1050^\circ\text{C}/24$  Stdn.

Gew. % CaO	950° C/24 Stdn.		1050° C/24 Stdn.	
	Oberfl., m <sup>2</sup> /g	Röntgen	Oberfl., m <sup>2</sup> /g	Röntgen
0	< 10	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	< 10	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
0,60	52	$\delta + \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	25	$\alpha + \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
0,75	59	$\gamma + \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	30	$\alpha + \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
1,15	69	$\gamma + \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	38	$\delta + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
1,50	74	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	46	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
1,85	78	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	50	$\delta + [(\alpha)]$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
2,25	80	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	55	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
2,50	81	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	60	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
3,00	81	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	64	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
3,75	77	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	62	$\delta + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
4,50	69	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	55	$\delta + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
5,60	61	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	35	$\delta + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Al})$
7,40	50	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$	17	$\delta + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$
11,00	46	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$	11	$\delta + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$

Tabelle 2. Oberflächengröße und Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an Sr-hältigen Al-oxiden, gegläht bei  $950^\circ\text{C}/24$  Stdn. und  $1050^\circ\text{C}/24$  Stdn.

Gew. % SrO	950° C/24 Stdn.		1050° C/24 Stdn.	
	Oberfl., m <sup>2</sup> /g	Röntgen	Oberfl., m <sup>2</sup> /g	Röntgen
0	< 10	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	< 10	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
0,80	35	$\delta + \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	24	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
1,50	65	$\gamma + (\delta)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	46	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
2,00	90	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	67	$\gamma + [(\alpha)]$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
2,40	95	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	70	$\gamma + [(\alpha)]$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
2,80	93	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	67	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
3,20	90	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	64	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
3,60	85	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	60	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
4,00	80	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	56	$\delta + (\alpha)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
4,80	73	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	48	$\delta + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
6,35	70	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Al})$	36	$\delta + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$
8,70	70	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Al})$	33	$\delta + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$

gefaßt. Die aus *Debye—Scherrer*-Aufnahmen bestimmten Phasen sind in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit angeführt, wobei in Klammern angegebene Bezeichnungen erkennen lassen, daß die entsprechende Phase röntgenographisch eben noch nachweisbar war. Eine Unterscheidung zwischen Gamma- und Eta- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. Delta- und Theta- $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnte wegen des meist schlechten Kristallisationszustandes nicht vor-

Tabelle 3. Oberflächengröße und Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an Ba-hältigen Al-oxiden, geglüht bei 950° C/24 Stdn. und 1050° C/24 Stdn.

Gew. % BaO	950° C/24 Stdn.		1050° C/24 Stdn.	
	Oberfl., m <sup>2</sup> /g	Röntgen	Oberfl., m <sup>2</sup> /g	Röntgen
0	< 10	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 10	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,50	16	$\delta + (\alpha)$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 10	$\alpha + \delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,75	62	$\delta + [(\alpha)]$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	$\alpha + \delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,00	76	$\gamma + \delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	$\delta + \alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,25	90	$\gamma + (\delta)$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	$\delta + (\alpha)$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,50	91	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	$\delta + [(\alpha)]$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,75	88	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66	$\delta + (\alpha)$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,00	84	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	$\delta + (\alpha)$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,25	81	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51	$\delta + \alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,50	80	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	$\delta + \alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3,00	79	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	$\delta + \alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4,00	76	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + (Al)	45	$\alpha + \delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + (Al)
6,00	74	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + (Al)	45	$\alpha + \delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + (Al)

genommen werden, daher werden die Tieftemperaturformen als  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezeichnet, die Hochtemperaturformen als Delta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. „Al“ bedeutet, daß ein Aluminat festgestellt wurde.

Aus den Tabellen geht klar hervor, daß eine maximale Stabilisierung der Oberfläche auch mit einer maximalen Stabilisierung des Kristallgitters in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbunden ist.

### Röntgenographische Untersuchungen

Um den Einfluß von Fremdionen auf die Kristallstruktur der Gamma-Aluminiumoxide zu untersuchen, wurden mittels eines Diffraktometers die Intensitäten einiger Röntgeninterferenzen genau bestimmt und das Intensitätsverhältnis bestimmter Reflexe bei reinen und Ca-hältigen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelt. Diesen Untersuchungen lagen folgende Überlegungen zugrunde.

Das Kristallgitter des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ähnlich aufgebaut wie das Gitter eines Spinells. Das Sauerstoffgrundgitter des Spinells weist eine kubisch dichte Packung auf, in deren Lücken die Kationen eingelagert sind. Bei  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind aus stöchiometrischen Gründen von den 24 möglichen Kationenplätzen nur 21<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Plätze durch Al-Ionen besetzt. Da aber im Spinell bzw. im spinellartigen Gitter die Kationenplätze untereinander nicht gleichwertig sind, können sich die Kationen in verschiedener Weise über Oktaeder- bzw. Tetraederplätze innerhalb des Gitters verteilen, wobei eine bevorzugte Besetzung von oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen durch Al-Ionen eine schwächere Besetzung tetraedrisch koordinierter Plätze bewirkt.

nierter Kationenplätze bedingen würde und vice versa. Da aber die Intensitäten der Röntgeninterferenzen von der Besetzungsdichte der Gitterpunkte abhängen, müßte sich eine bevorzugte Besetzung von Oktaeder- oder Tetraederplätzen durch Al-Ionen aus dem Intensitätsvergleich bestimmter Reflexe ermitteln lassen, vorausgesetzt, daß geeignete Interferenzen gefunden werden, und daß das Kristallgitter nicht zu sehr gestört ist.

Als geeignet für unsere Untersuchungen erschienen die beiden Interferenzen bei  $1,98 \text{ \AA}$  und bei  $1,40 \text{ \AA}$ , entsprechend dem (400)- und (440)-Reflex des Spinellgitters. Diese Reflexe waren bei unseren Präparaten als einzige quantitativ auswertbar, da alle übrigen Interferenzen zu intensitätsschwach auftraten.

Für unsere Berechnungen gingen wir von einem idealen Spinellgitter aus, wobei in der Raumgruppe  $O_h^7\text{-F}3\text{dm}$  folgende Atomkoordinaten verwendet wurden:

$\text{Al}^{3+}$ auf Tetraederplätzen:	8 a mit (000)
$\text{Al}^{3+}$ auf Oktaederplätzen:	16 d mit (5/8, 5/8, 5/8)
$\text{O}_2^-$ im Sauerstoffgrundgitter:	32 e mit (1/8, 1/8, 1/8).

Berechnet man die Intensität des (400)-Reflexes, so erkennt man, daß wohl sämtliche Sauerstoffionen sowie die oktaedrisch koordinierten Al-Ionen zur Intensität des Reflexes beitragen, nicht aber die tetraedrisch koordinierten Al-Ionen. Die Intensität des (440)-Reflexes hingegen hängt von sämtlichen Ionen in der Elementarzelle ab. Tetraedrisch koordinierte Kationen tragen im selben Maße wie oktaedrisch koordinierte zur Intensität bei, so daß sich ein Wechsel in der Besetzung der beiden nicht gleichwertigen Gitterplätze in der Intensität dieses Reflexes nicht auswirkt. Wären z. B. die Al-Ionen bevorzugt auf Oktaederplätzen angeordnet, so müßte sich die dadurch bedingte geringe Besetzungsdichte der Tetraederplätze in einer relativen Erhöhung der Intensität des (400)-Reflexes gegenüber dem (440)-Reflex äußern. Eine geringere Besetzung von Oktaederplätzen durch Al-Ionen würde eine Intensitätsverminderung des (400)-Reflexes bedingen.

Der Intensitätsvergleich zwischen dem (400)- und (440)-Reflex bei reinem und Ca-haltigem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeigte keine Unterschiede, die außerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen lagen. Daraus kann man folgern, daß sich reine und Ca-haltige  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben in der Besetzung der Kationenplätze durch Al-Ionen nicht wesentlich unterscheiden. Allerdings werden derartige Untersuchungen durch das Vorhandensein von anionischen Gitterfehlern erschwert, und die Aussagemöglichkeiten weitgehend eingeschränkt. Da anionische Gitterfehler bei  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen, werden diese kurz diskutiert.

Das ideale Spinellgitter ist aus Sauerstoffionen aufgebaut, die entsprechend einer kubisch dichten Packung in der Reihenfolge ABCABC übereinandergelagert sind. Bei  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  können, wie Cowley<sup>3</sup> ausführlich besprochen hat, Stapelungsfehler in der Sauerstoffschichtfolge auftreten, die sich in einer Übereinanderlagerung der Sauerstoffionen etwa in der Reihenfolge ABCABABC

<sup>3</sup> J. M. Cowley, Acta Cryst. 6, 53 (1953).

oder ACABC äußern. Derartige Stapelungsfehler bedingen eine Verbreiterung bestimmter Interferenzen.

Bei den Aluminiumoxiden der Gamma-Gruppe werden die Verhältnisse noch dadurch erschwert, daß Kationenleerstellen bevorzugt entlang der Stapelungsfehler angeordnet sind. Je nachdem, ob ein Stapelungsfehler an einer rein oktaedrisch koordinierten Al-Zwischenlage auftritt oder gemischt besetzte Al-Lagen berührt, werden spezielle Kationenplätze ungünstiger zu besetzen sein, und sich die Leerstellen bevorzugt über diese Gitterplätze verteilen. Beim Vorliegen von Stapelungsfehlern wird eine röntgenographische Bestimmung der Leerstellen sehr erschwert, wie es die Untersuchungen an fremdionenstabilisierten  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bewiesen haben.

Die Intensitätsmessungen an Ca-hältigem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  lassen erkennen, daß die Gesamtintensitäten der Reflexe stets geringer sind und daß, vor allem bei höher erhitzten Präparaten, die Linienbreiten größer sind als bei ähnlich behandeltem reinem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Daraus kann man folgern, daß der Einbau von Fremdionen das Auftreten von Gitterfehlern begünstigt und zumindest teilweise diese Gitterfehler stabilisiert. Genauere Auswertungen über die Art der Gitterfehler sowohl anionischer als auch kationischer Natur sind bei unseren Präparaten leider nicht möglich, da sich die verschiedensten Effekte, wie Stapelungsfehler, Gitterverzerrungen und Teilchengrößeneffekte, überlagern. Darüber hinaus ist zu bedenken, daß die Annahme eines Spinellgitters für  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine relativ grobe Näherung ist und daß verschiedene Parameter, wie das Vorhandensein von OH-Ionen sowie Änderungen des Sauerstoffparameters, bei unseren Überlegungen nicht berücksichtigt wurden.

### Diskussion der Ergebnisse

Aus den beschriebenen Versuchen ist deutlich zu erkennen, daß die Erdalkalitionen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  die Umwandlung von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  verzögern und gleichzeitig eine stabilisierende Wirkung auf die Oberfläche ausüben.

Es ist zunächst bemerkenswert, daß für das Erreichen eines maximalen Stabilisierungseffektes mehr Ca-Ionen benötigt werden als Sr- oder Ba-Ionen. Dieser Umstand ließe sich dadurch erklären, daß die Erdalkalitionen die Diffusion der Kationen im Kristallgitter des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  behindern. Vom kleineren Ca-Ion ( $r = 0,99 \text{ \AA}$ ) werden mehr Ionen benötigt als vom merklich größeren Ba-Ion ( $1,35 \text{ \AA}$ ), um denselben Effekt zu erzielen. Wird der Bereich der maximalen Stabilisierung überschritten, so bilden sich teilweise Aluminate, die einerseits für die Verringerung der spezifischen Oberfläche verantwortlich zu machen sind, andererseits eine geringere thermische Beständigkeit des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitters bewirken.

Ein weiterer Punkt, der Beachtung verdient, ist die Tatsache, daß die Absolutoberfläche der Präparate, die mit Ca, Sr oder Ba stabilisiert sind, im Maximum der Stabilisierung etwa gleich groß ist. Auch daraus kann man folgern, daß die Stabilisierung des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch eine Hemmung der Alterung bewirkt wird.

Die röntgenographischen Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Erdalkalitionen im Gitter des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebaut sind und auf diese Weise

die Umwandlung zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  verzögern. Allerdings ist es auf röntgenographischem Wege nicht möglich, Aussagen über die Verteilung von Leerstellen innerhalb der einzelnen Präparate zu machen, oder zu direkten Aussagen über die Art des Fremdioneneinbaues zu gelangen. Wohl aber ist bei Erdalkali enthaltenden Präparaten eine starke Störung des Kristallgitters sowie eine langsamere Alterung der Präparate zu erkennen. Dies äußert sich nicht nur in einer größeren Linienbreite und geringerer Interferenzintensität bei fremdionenstabilisierten  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sondern auch im späteren Auftreten von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .