

Über die Koexistenz der Aluminium- und Eisen(III)-hydroxide und Oxide

Von

Emilia Wolska

Institut für Chemie, Adam-Mickiewicz-Universität, Poznań, Polen

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 2. September 1975)

Coexistence of Al and Fe(III) Hydroxides and Oxides

Analysis of the IR spectra reveals that traces of aluminium ions reduce the amount of goethite phase in the products of ageing of amorphous ferric hydroxide. X-ray studies showed that the unit-cell parameters of the hematite decrease during ageing, this decrease ceasing at the composition $0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Electron microscopic examination showed that the hematite grains are always larger in the presence of Al^{3+} . Thermal analysis showed the hydrohematite formed in the presence of 0,03 mole of Al_2O_3 to be almost anhydrous.

In the concentration range 0,2–0,5 mole Al_2O_3 the processes of ageing show a trend towards the formation of hydrohematite and bayerite, of which the latter could not exist alone at the high ageing temperature. The formation of bayerite is most favoured when the composition is exactly $0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, as is proved by IR spectra, X-ray diffraction patterns, differential thermal analysis and electron microscopy. Study of the products of thermal decomposition of such a sample shows that following the decomposition of bayerite no crystalline hydroxide or oxide of aluminium appears until the temperature reaches 900° .

When Al^{3+} predominates in the mixture $x\text{Al}(\text{OH})_3/y\text{Fe}(\text{OH})_3$ and boehmite is formed, no ferriboehmite can be detected.

Die Kenntnis der Koexistenzbedingungen verschiedener Abarten von Aluminium- und Eisen(III)-hydroxid ist nicht nur von wissenschaftlichem Standpunkt interessant. Strukturelle und morphologische Umwandlungen innerhalb des gleichen Hydroxids sowie die Substitutionsprozesse in den Gittern der beiden erwähnten Hydroxide sind ausschlaggebend für den günstiger bzw. ungünstigen Verlauf einiger sehr wichtiger technologischen Verfahren. Ein Beispiel dafür sind Schwierigkeiten, welche im Bayer-Verfahren auftreten, wobei

man versucht, Aluminiumoxid aus den im Goethit- und Hämatitgitter eingebauten Aluminiumionen zu erhalten¹.

In den letzten fünfzehn Jahren wurden intensive Untersuchungen über die Koexistenzbedingungen von Aluminium- und Eisen(III)-hydroxiden und -oxiden veröffentlicht²⁻⁵. Für die genannten Systeme sind verschiedene neuere Identifizierungsmethoden herangezogen worden, mit denen einige neue Erkenntnisse erzielt wurden. Vor allem konnte eine Anzahl neuer Erscheinungen registriert werden, welche bei früheren Forschungsarbeiten entweder außer acht gelassen wurden oder auch auf Grund der damals noch unvollkommenen Instrumentalanalyse nicht entdeckt werden konnten. Eine Hauptrolle spielen hier Untersuchungen, welche sich mit der Möglichkeit eines Vorhandenseins von festen Lösungen, ihrem Konzentrationsbereich sowie mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Phasen befassen.

In der vorliegenden Arbeit, welcher frühere Untersuchungen* der Wechselwirkung von Aluminium- und Eisenionen in dem System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ zugrunde liegen, wird der besondere Einfluß von Spuren von Aluminiumionen auf den Verlauf des Alterungsprozesses des amorphen Eisen(III)-hydroxids sowie auf Phasenverhältnisse im ganzen Konzentrationsbereich des Systems $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bei einigen gewählten Alterungsbedingungen beschrieben.

Experimenteller Teil

Die morphologisch-strukturellen Untersuchungen wurden bei einer Serie amorpher Aluminium- und Eisen(III)-hydroxide bei verschiedenen Molverhältnissen, welche gemeinsam aus entsprechenden Nitratlösungen mit NaOH bei pH = 10 gefällt, danach 4 Stdn. in der Mutterlauge gekocht, gewaschen und bei Raumtemp. luftgetrocknet wurden, durchgeführt.

Das Ersetzen von nur 0,1 Mol% der Eisenionen durch Aluminiumionen verringert, röntgenographisch wahrnehmbar⁶, die Menge der neben dem Hämatit entstehenden Goethitphase. Dieser Einfluß von Aluminiumspuren auf die Entwässerungsreaktion des ursprünglich amorphen Eisen(III)-hydroxids veranschaulichen auch die IR-Spektren. Ein Präparat mit einem Molverhältnis von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,001 : 0,999$ zeigt in seinem Spektrum das Absinken der Intensität der charakteristischen Goethit-Absorptionsbanden (900 cm^{-1} und 800 cm^{-1}). (Dieselbe Erscheinung kann auch in Präparaten mit einer Aluminiumkonzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol beobachtet werden.) Bei einem Verhältnis von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,03 : 0,97$ tritt keine Goethitphase mehr auf, sondern nur Hydrohämatit, welcher bei $1630-1640 \text{ cm}^{-1}$ keine Bande besitzt; diese Bildung von fast wasserfr. Hämatit konnte auch mittels thermogravimetrischer Analyse bestätigt werden.

Liegt der Gehalt an Al_2O_3 oberhalb $0,05$ Mol/Mol, so entsteht während der Entwässerung weiterhin nur Hydrohämatit, der aber schon stärker hydratisiert ist, ähnlich, wie bei Abwesenheit von Al^{3+} . Der Vergleich

* Siehe erste Mitteilung in Mh. Chem. **106**, 905 (1975).

der Banden bei $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ von fünf Spektren (Abb. 1) läßt im Präparat mit $0,1\text{ Mol Al}_2\text{O}_3$ einen Intensitätsabfall dieser Bande erkennen; sie schwindet fast ganz bei $0,15\text{ Mol/Mol Al}_2\text{O}_3$. Das Fehlen einer Schwingungs-

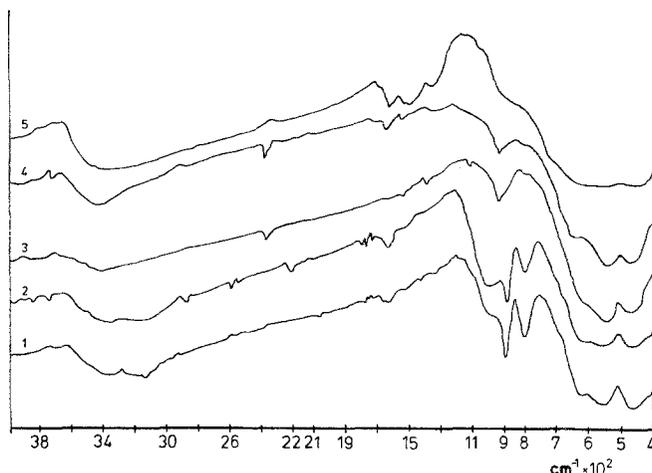


Abb. 1. IR-Spektren der Alterungsprodukte von amorphen Aluminium- und Eisen(III)-hydroxiden mit den Zusammensetzungen: 1. $0,0\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{ Fe}_2\text{O}_3$, 2. $0,001\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,999\text{ Fe}_2\text{O}_3$, 3. $0,03\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,97\text{ Fe}_2\text{O}_3$, 4. $0,1\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,9\text{ Fe}_2\text{O}_3$, 5. $0,15\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,85\text{ Fe}_2\text{O}_3$

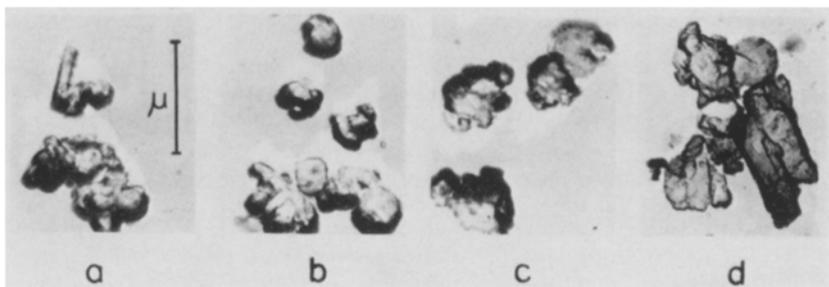


Abb. 2. EM-Aufnahmen (Vergr. $20\ 000\times$) der Alterungsprodukte amorpher Aluminium- und Eisen(III)-hydroxide mit den Zusammensetzungen: a) $0,0\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{ Fe}_2\text{O}_3$, b) $0,03\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,97\text{ Fe}_2\text{O}_3$, c) $0,15\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,85\text{ Fe}_2\text{O}_3$, d) $0,5\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{ Fe}_2\text{O}_3$

bande der Metall—Sauerstoffbindung im untersuchten Präparat spricht (wie auch aus Röntgendiagrammen hervorgeht) für den amorphen Charakter des Präparates. Eine durch Aluminiumionen dieser Konzentration erschwerte Kristallisation des Hämatits wurde bereits früher, unter anderen Darstellungs- und Alterungsbedingungen, beobachtet⁷.

Der Hydrohämatit, welcher während einer Alterung bei $\text{pH} = 10$ und bei Anwesenheit von Aluminiumionen in einem Konzentrationsbe-

reich von 10^{-3} — 10^{-1} Mol Al_2O_3 pro Mol Fe_2O_3 erhalten wird, weist größere Teilchen auf. Die Teilchengröße beträgt für Hydrohämätit bei Abwesenheit von Aluminiumionen $\approx 0,25 \mu\text{m}$. Ersetzt man z. B. $0,03$ Mol Fe_2O_3 durch Al_2O_3 , wächst die Teilchengröße bis $\approx 0,4 \mu\text{m}$ an. Die Teilchenkonturen werden nach Überschreiten des Al_2O_3 -Gehalts von $0,1$ Mol zunehmend unscharf. Oberhalb von $0,2$ Mol/Mol Al_2O_3 -Gehalt (bei welchem röntgenographisch eine Bayeritphase festgestellt wird) beobachtet man bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen neben amorphen Hämattiteilchen das

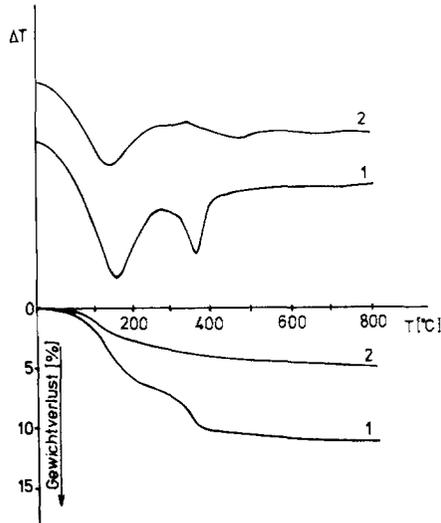


Abb. 3. *DTA*- und *TG*-Kurven der Alterungsprodukte amorpher Aluminium- und Eisen(III)-hydroxide mit den Zusammensetzungen: 1. $0,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, 2. $0,03 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,97 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (500 mg, 20—1200°, 100 Min.)

Wachsen von Kristallen mit ausgesprochen nadelförmigem Habitus. Dieser ist am stärksten bei einer Zusammensetzung von $0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ausgeprägt (Abb. 2).

Wenn der Alterungsprozeß bei Anwesenheit von kleinen Mengen Al^{3+} verläuft, bestätigt die thermische Analyse den mit Hilfe von röntgenographischer Phasenbestimmung und IR-Befunden beobachteten Schwund an Goethitphase und die Bildung von Hydrohämätit mit sehr geringem Wassergehalt. Als Beispiel wurden in Abb. 3 die *DTA*- und *TG*-Kurven des durch Kochen in der Mutterlauge entstandenen Präparates mit einem Verhältnis von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,03 : 0,97$ zusammengestellt. Diese geringe Beimischung von Aluminiumionen ist fähig, den infolge von Wasserabspaltung des Goethits auftretenden endothermen Effekt bei $\approx 360^\circ\text{C}$ ganz zu beseitigen. Der Wasserverlust beim Entwässern des Hydrohämätits beträgt nur 2%, was der Zusammensetzung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht.

Das in kleinen Mengen beigemischte Aluminium bildet keine getrennte kristalline Phase. Außer einer kleinen Al-Menge in der Lösung, welche einem Gleichgewicht von $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$ für $\text{pH} = 10$

entspricht, wird Aluminium in diesen „wasserfreien“ Hydrohämätit eingebaut. Der Nachweis der Bildung einer festen Lösung beim Beimischen von 10^{-3} Mol Al^{3+} ist leider nicht möglich. Hämätit zeigt keine scharfe Bande im Infrarot, an der eine Verschiebung sichtbar wäre. Ebenso kann bei diesem Al-Gehalt keine Änderung der d -Werte in den Röntgenaufnahmen beobachtet werden. Zweifellos jedoch genügen dafür bereits Konzentrationen von $\approx 10^{-2}$ Mol Al_2O_3 . Um die Bildung einer festen Lösung von

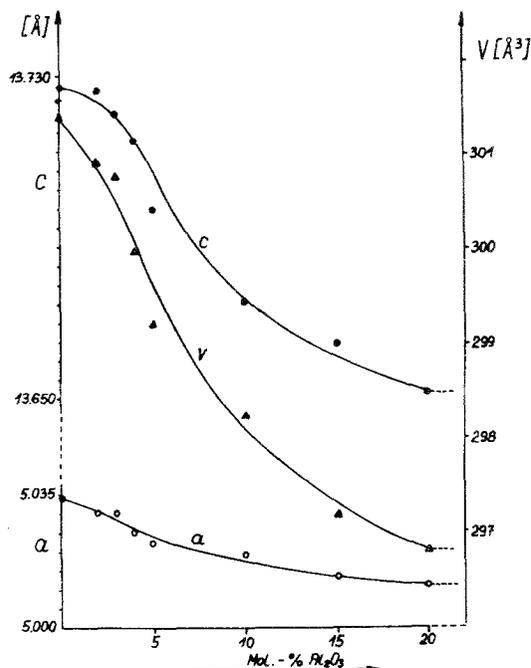


Abb. 4. Gitterkonstanten der hexagonalen Zelle des Hämätits als Konzentrationsfunktion von Al_2O_3

$\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ bestimmen zu können, wurden 10 Diffraktogrammlinien im Winkelbereich von $29\text{--}60^\circ$ ausgewählt. Der durch eine Konzentration von $0,15 \text{ Al}_2\text{O}_3$ entstandene Hydrohämätit ist sehr schwach ausgebildet. Daher wurden beginnend von einer Konzentration von $0,15$ bis zu $0,5$ Mol Al_2O_3 nur 4 Linien des Bereichs $29\text{--}40^\circ$ untersucht, und zwar $= d_{024}$, d_{116} , d_{214} , d_{300} .

Aus den Kurven in Abb. 4 geht hervor, daß der größte „Drang“ zum Hämätitgitter bei sehr kleiner Konzentration von Aluminium auftritt, und zwar von kleinsten Mengen bis zu $5 \cdot 10^{-2}$ Mol Al_2O_3 . Der Aluminiumionen-Einbau geht jedoch weiter vor sich, und dies im ganzen Konzentrationsintervall von $0,1\text{--}0,2$ Mol, in welchem auch der Kristallisationsumschlag des Hydrohämätits stattfindet. Bei $0,2$ Mol Al_2O_3 hört die Ionen-substitution von Fe^{3+} mit Al^{3+} im Hämätitgitter auf. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle von Hämätit ändern sich trotz des Konzentrations-

anstiegs von Al_2O_3 nicht mehr. Aus früheren Untersuchungen, welche unter anderen Bedingungen durchgeführt wurden, ging hervor, daß eine Besetzung der Hämatit-Gitterplätze mit mehr als 11% Al_2O_3 -Aluminiumionen nicht möglich ist⁷.

Die röntgenographisch bei einer Al_2O_3 -Konzentration über 0,2 Mol festgestellte Tendenz zur Bildung einer metastabilen Modifikation von Aluminiumhydroxid (Bayerit) neben Hydrohämatit wurde mittels anderer Methoden bestätigt. Die Abhängigkeit der Bildung dieser Phase vom Eisengehalt ist am deutlichsten aus der Analyse der IR-Spektren zu sehen. Es überraschen die ausnahmsweise günstigen Bedingungen einer

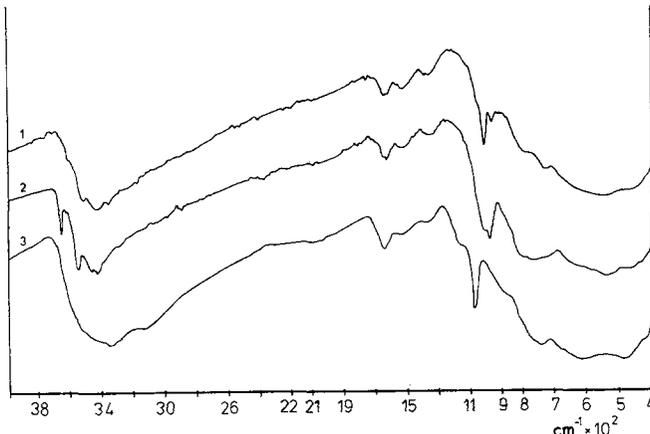


Abb. 5. IR-Spektren der Alterungsprodukte amorpher Aluminium- und Eisen(III)-hydroxide mit den Zusammensetzungen: 1. $0,3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, 2. $0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, 3. $0,55 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,45 \text{ Fe}_2\text{O}_3$

Bayeritbildung für die Stöchiometrie von genau $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ sowie das plötzliche Verschwinden der erwähnten Phase bei geringem Überschreiten dieser Stöchiometrie, wenn das Spektrum eines Präparates mit dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,5 : 0,5$ den Spektren von Präparaten mit kleinerer oder größerer Konzentration des Al_2O_3 gegenübergestellt wird. Schon die Anwesenheit von 0,55 Mol Al_2O_3 anstatt 0,5 Mol führt zu einer Änderung des ganzen Spektrums. Der Unterschied von nur 0,05 Mol Al_2O_3 bewirkt im Spektrum das Verschwinden der Banden der in Schichtebenen der Bayeritstruktur dicht gepackten Hydroxylgruppen (3560 und 3670 cm^{-1}) und eine deutliche Bildung der charakteristischen Böhmitbande bei 1080 cm^{-1} (Abb. 5).

Bei einer Zusammensetzung von $0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ treten, wie die EM-Aufnahmen zeigen, die am besten ausgebildeten Bayeritkristalle (Abb. 2, Aufnahme d) sowie der stärkste, endotherme Effekt bei 360°C in der DTA-Kurve auf. In Abb. 6 wurde diese Kurve den Röntgenspektren für ihre am meisten charakteristischen Punkte gegenübergestellt. Wie ersichtlich, ist nach Verschwinden der Bayeritphase bis zu einer Temperatur von 900°C nur die Hämatitphase erkennbar. Diffraktometrisch weist diese Phase im ganzen Temperaturbereich die gleiche Beugungswinkel-

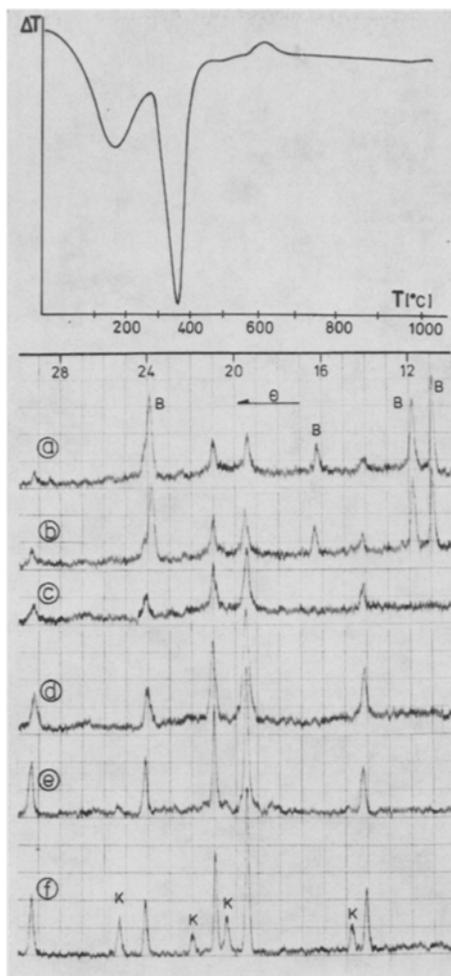


Abb. 6. DTA-Kurve der Alterungsprodukte amorpher Aluminium- und Eisen(III)-hydroxide der Zusammensetzung: $0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ und Diffraktogramme (Co-K α) von Erhitzungsprodukten dieses Präparates bei Temperaturen: a) 200 °C, b) 400 °C, c) 600 °C, d) 800 °C, e) 900 °C, f) 1000 °C. (K = Korundphase; B = Bayeritphase)

verschiebung der Reflexe auf, welche das Präparat nach Unterbrechung des Kochens und bei 0,2 Mol Al_2O_3 -Gehalt besaß. Die Aufrechterhaltung von Al_2O_3 im amorphen Zustand, beginnend von der Zersetzungstemperatur des Bayerits bis zu 900 °C, ist ohne den oben beschriebenen Bildungsvorgang nicht möglich. Es muß erwähnt werden, daß die auf Abb. 6 angegebenen Diffraktogramme sich auf Präparate beziehen, welche immer

4 Std. auf die angegebene Temperatur erwärmt wurden, also lang genug, um eine kristalline Phasenbildung des Aluminiumhydroxids — wie Böhmit bzw. Aluminiumoxid, z. B. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — zu ermöglichen. (Die Punkte der *DTA*-Kurve beziehen sich jedoch auf eine Erwärmungszeit, welche im Bereich von 20—1200° 100 Min. betrug.)

Die durch die Konzentration von $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,5$ Mol entstandene Böhmitphase ist feinkristallin. Röntgenographisch läßt sich daher nicht ermitteln, ob sich während des Kochens Ferriböhmit bildet. Hierbei erwies sich die Identifizierung der IR-Spektren sehr nützlich, welche durch die Arbeiten *Glemser's*^{8, 9} über Hydroxide bedeutend erleichtert wurde.

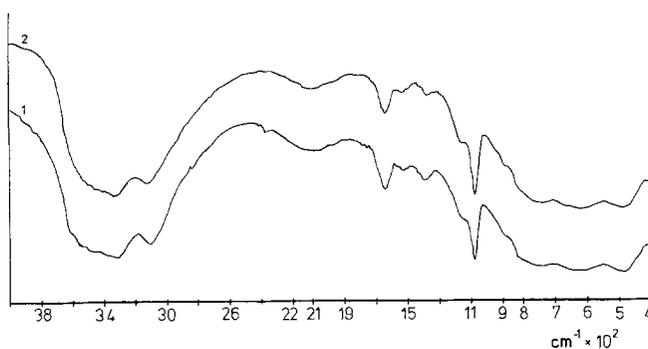


Abb. 7. IR-Spektren der Alterungsprodukte amorpher Aluminium- und Eisen(III)-hydroxide mit den Zusammensetzungen: 1. $0,9 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,1 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, 2. $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,0 \text{ Fe}_2\text{O}_3$

Abb. 7 stellt IR-Spektren von ursprünglich amorphen Aluminium- und Eisen(III)-hydroxiden mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,9 : 0,1$ nach 4stdg. Kochen dar, sowie gealtertes Hydroxid ohne Eisenbeimischung. Wie ersichtlich, wird die charakteristische Bande des reinen Böhmits bei 1080 cm^{-1} bei einer Zusammensetzung von $0,9 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,1 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ nicht verschoben.

Die sehr begrenzte Substitutionsmöglichkeit von Aluminiumionen durch Eisenionen im Böhmitgitter und die Bildung von festen Lösungen wurde bereits in früheren Substitutionsversuchen bei für die Böhmitkristallisation wesentlich günstigeren Bedingungen festgestellt¹⁰.

Die den untersuchten Phasen entsprechenden Minerale können in der Natur bei verschiedenen hydrothermalen Vorgängen, Verwitterungsprozessen, Regionalmetamorphosen, Zersetzung und Hydrolyse, oxidierenden Bedingungen, Dehydratisierung bei Anwesenheit von verschiedenen Kationen und Anionen, entstehen, so daß eine Wiederholung ihrer Bildung auf künstlichem Wege praktisch ausgeschlossen ist, um so mehr, als man die Wechselwirkung von Temperatur und Druck, vor allem aber die Dauer des Prozesses, in Betracht nehmen muß. Trotzdem scheinen gewisse, während der Experimente beobachteten Phänomene sich in natürlichen Prozessen zu wiederholen. So könnte z. B. die Anwesenheit einer kleinen Menge von Aluminiumionen die Bildung von Turgit (einem Gemenge von Goethit mit Hydrohämatit) erschweren. In den Bauxitlagerstätten befindet sich

zwar neben Hämatit auch Goethit, aber den Goethit begleitet immer ein isomorpher Diaspor. Weiter kann bei gewissen Aluminiumkonzentrationen der Hämatit sehr schlecht auskristallisieren, obwohl die Ursachen dafür schwer zu eruieren sind.

Jegliche Verallgemeinerungen der Wechselwirkungen von Ionen müssen mit großer Vorsicht formuliert werden. Wie in der vorliegenden Arbeit festgestellt werden konnte, verursachen Aluminiumionen immer eine Bildung von größeren Hämatitkristallen. Jedoch zeigten die Untersuchungen von Thiel¹¹, daß der unter anderen hydrothermalen Bedingungen sich bei Anwesenheit von Aluminiumionen bildende Goethit stets kleinere Kristalle aufweist.

Das Gallium verhält sich trotz seiner dem Aluminium ähnlichen Chemie unter den beschriebenen Bedingungen anders. Nicht nur die Alterung des amorphen Eisen(III)-hydroxids verläuft in Anwesenheit von Gallium schwieriger; es ist auch der sich bildende Hydrohämatit nicht so gut kristallisiert, wie das bei Anwesenheit kleiner Mengen von Aluminium der Fall wäre.

Die näheren Angaben über das System $x\text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_3$ werden in einer weiteren Mitteilung folgen.

Literatur

- ¹ K. Solymar, Proc. 2nd Internat. Sym. ICSOBA*, Vol. 3, 45—65 (1971).
- ² S. Caillère und M. Hénin, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **253**, 690 (1961).
- ³ S. Caillère und T. Pobeguïn, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **263**, 1349 (1966).
- ⁴ K. Wejers, Erz, Metall **20**, 13 (1967); **20**, 71 (1967); Ber. dtsh. Keram. Ges. **43**, 677 (1966); **43**, 703 (1966).
- ⁵ G. Montel, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **250**, 716 (1960).
- ⁶ E. Wolska, Mh. Chem. **106**, 905 (1975).
- ⁷ S. Caillère, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **250**, 3677 (1960).
- ⁸ O. Glemser und E. Hartert, Naturwiss. **40**, 552 (1953).
- ⁹ E. Hartert und O. Glemser, Z. Elektrochem. **60**, 746 (1957).
- ¹⁰ P. Maurel, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **263**, 1925 (1966).
- ¹¹ R. Thiel, Z. anorg. allgem. Chem. **326**, 70 (1963).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Emilia Wolska
Institut für Chemie
Adam-Mickiewicz-Universität
ul. Grunewaldska 6
Poznań
Polen

* ICSOBA = International Committee for Studies of Bauxites, Oxides and Hydroxides of Aluminium.