

Die Bildung von kristallinem Böhmit in gemeinsam gefällten AlFe(III)-Hydroxiden unter hydrothermalen Bedingungen

Emilia Wolska und Wojciech Szajda

Institut für Chemie, Adam Mickiewicz-Universität,
PL-60780 Poznań, Polen

(Eingegangen 20. Juni 1979. Angenommen 13. September 1979)

The Formation of Crystalline Boehmite from Coprecipitated AlFe(III)-Hydroxides Under Hydrothermal Conditions

Under mild hydrothermal conditions originally amorphous aluminium hydroxide coprecipitated with iron(III) ions as $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}(\text{OH})_3$ transforms into aluminium hydroxide crystalline phases which are not observed in products of ageing of pure aluminium hydroxide.

By X-ray diffraction analysis, IR spectroscopic studies and microscopic observations it has been found that due to the presence of iron(III) hydroxide it is possible to stabilize the trihydroxide of aluminium i.e. bayerite until 130–140 °C. Moreover, with increasing temperature well crystallized boehmite is obtained instead of the usually formed pseudoboehmite.

Experiments revealed that the formation of crystalline boehmite does not take place as a process of pseudoboehmit crystallites growth but only as a result of bayerite → boehmite transformation.

(*Keywords: Aluminium iron hydroxides; Bayerite; Boehmite*)

Aluminiumhydroxid mit Böhmitstruktur, welches sich bei Zimmertemperatur bzw. unter hydrothermalen Bedingungen bei nicht zu hoher Temperatur und Druck bildet, entsteht immer in Form von Pseudoböhmit, das heißt als ein sehr feinkristallines System. Es ist eine erhebliche Steigerung von Temperatur und Wasserdampfdruck notwendig, um die γ -AlOOH-Präparate zur Ausbildung von Kristalliten zu zwingen, welche die in der Diffraktionstechnik für eine kristalline Substanz typische Reflexe geben¹.

Wie durch unsere früheren Arbeiten nachgewiesen wurde, ändert die gemeinsame Fällung von Aluminiumhydroxid mit Eisenhydroxid die Richtung der Phasenumwandlungen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ im künstlichen Alterungsprozeß grundsätzlich, was zur Entstehung von kristallinen Phasen von Trihydroxiden führt, und zwar unter Bedingungen, bei welchen reines $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Pseudoböhmit übergeht².

In der vorliegenden Arbeit stellen wir die Ergebnisse von Untersuchungen dar, welche auf die Möglichkeit hinweisen, ideal kristallinen Böhmit in Temperatur- und Druckbereichen, welche üblicherweise die Bildung dieser Phase nicht fördern, zu erhalten. Der entscheidende Faktor, welcher eine solche Umwandlung bewirkt, ist zweifellos die Anwesenheit von gemeinsam mit Aluminiumhydroxid gefälltem Eisenhydroxid.

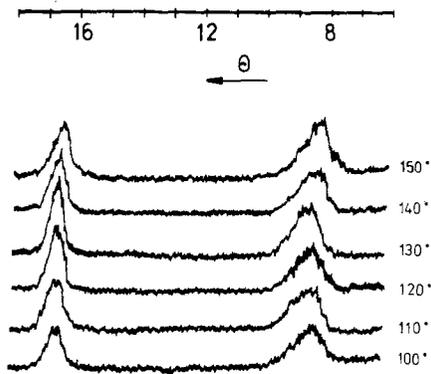


Abb. 1. Die Diffraktogramme der unter hydrothermalen Bedingungen aus ursprünglich amorphem Aluminiumhydroxid durch Erwärmung erhaltenen Präparate (12 h, $pH = 10,5$). Sichtbar sind die Reflexe (020) und (120) des Pseudoböhmits. CoK_{α} -Strahlung

Präparate von ursprünglich amorphen Gemischen von Aluminium- und Eisenhydroxiden aus Aluminium- und Eisennitratlösungen (im Verhältnis 1:1 gemischt) wurden durch Zugabe von Natronlauge bis zum notwendigen pH -Wert erhalten. Die auf diese Weise erhaltenen Suspensionen wurden in einem Autoklaven bei Temperaturen von 100–150 °C (bei einem Wasserdampfdruck von 1–4,76 bar) während 12 h erhitzt. Nach dieser Zeit wurden die Präparate gewaschen (bis eine negative Reaktion auf begleitende Ionen erhalten wurde), dann luftgetrocknet und untersucht.

In Abb. 1 werden Ausschnitte der Diffraktogramme (CoK_{α}) der unter den angegebenen hydrothermalen Bedingungen aus ursprünglich amorphem Aluminiumhydroxid erhaltenen Präparate dargestellt, welche die aus der Literatur bekannte Weise der Bildung der Pseudoböhmitphase bestätigen. Die breiten Reflexe (020) und (120) ($d = 6,11 \text{ \AA}$ und $d = 3,16 \text{ \AA}$ entsprechend) weisen darauf hin, daß die Präparate einen ziemlich großen Streubereich der Größenmasse der Kristallite aufweisen. Die nach der Scherrer-Gleichung auf Grund der Halbbreite der Reflexe berechnete Größe der Kristallite befindet sich in der Größenordnung von 10^{-6} cm . Eine Änderung des pH -Wertes der

Mutterlösung im Bereich von 9,5 bis 11,0 hatte keinen Einfluß auf die Richtung der Umwandlung, sowie auf die Größe der entstehenden Pseudoböhmitkristallite.

Die Richtung der Phasenumwandlung von gemeinsam mit Eisenionen ausgefallten Aluminiumhydroxid ist hingegen sehr stark vom pH -Wert des Milieus abhängig, was durch die in Abb. 2 dargestellten Diffraktogramme der Alterungsprodukte des Systems $Al_{0,5}Fe_{0,5}(OH)_3$ im Temperaturbereich von 100—150 °C und bei pH -Werten von 9,5; 10,0; 10,5 und 11,0 bewiesen wird. Der Alterungsprozeß der kristallinen Phase von Aluminiumhydroxid weist in diesem System bei pH 9,5 grundsätzlich keinen Unterschied im Vergleich mit dem für reines Aluminiumhydroxid beobachteten auf. Auf den Diffraktogrammen sieht man neben Hydrohämait ausschließlich Pseudoböhmit; nur scheinen seine Kristallite bei einer Temperatur von 150 °C etwas besser ausgebildet zu sein. Es ergibt sich, daß 100 °C (bei $pH = 10,0$) eine Grenztemperatur für die Bildung von kristallinen Phasen von Trihydroxiden (Bayerit + Hydrargilit) ist². Bei höheren Temperaturen tritt Pseudoböhmit als Alterungsprodukt auf, wobei er bei 140—150 °C nur etwas mehr kristallin [im Vergleich mit dem Alterungsprodukt von reinem $Al(OH)_3$] ist. Sehr deutlich sichtbar ist der Einfluß von Fe^{3+} -Ionen auf die Richtung der Phasenumwandlungen des Aluminiumhydroxids, wenn die Alterung unter hydrothermalen Bedingungen bei einem pH -Wert von 10,5 verläuft. Bis zu einer Temperatur von 120 °C ($p = 1,98$ bar) ist ein sehr gut auskristallisierter Bayerit stabil und erst bei 130 °C erscheinen kleine Mengen von Böhmit. Mit einer Steigerung der Temperatur (140—150 °C) tritt Böhmit als alleinige kristalline Phase auf. Bei einem $pH = 11,0$ erwies sich die Bayeritphase als stabil bis zu einer Temperatur von 140 °C, wobei sie jedoch bei dieser Temperatur bereits von kleinen Mengen von Böhmit begleitet wird. Bei einer Temperatur von 150 °C erhielt man dagegen ausschließlich Böhmit.

So wirkt sich also die Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen auf den Verlauf der Bildung von kristallinen Phasen zweifach aus. Erstens stabilisiert sie die Bayeritphase bis zu einer verhältnismäßig hohen Temperatur; je höher der pH -Wert des Alterungsmilieus ist, um so höher die Temperatur. Es ist bemerkenswert, daß diese Phase in reinem Aluminiumhydroxid bereits verschwindet, wenn die Alterungstemperatur 60—80 °C übersteigt. Zweitens ist der im hydrothermalen Prozeß entstehende Böhmit eine sehr gut auskristallisierte Phase [vergleiche die Diffraktogramme bei $pH = 10,5$; — 140 °C und bei $pH = 11,0$; — 150 °C (Abb. 2)].

Aus der Literatur ist die Bildung von kristallinem Böhmit in stark alkalischem Milieu unter Einschaltung einer Zwischenstufe, nämlich

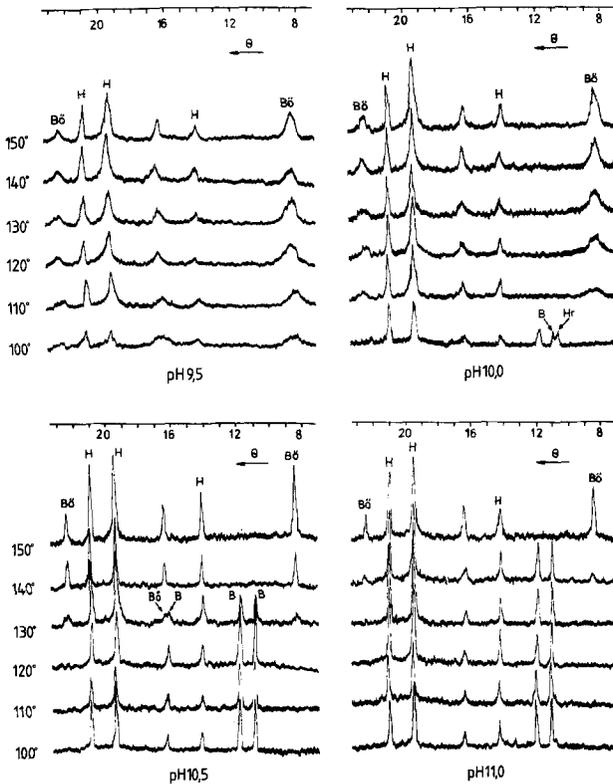


Abb. 2. Die Diffraktogramme der unter hydrothermalen Bedingungen aus dem System $Al_{0,5}Fe_{0,5}(OH)_3$ nach 12 h Erwärmung erhaltenen Präparate. H Hämätit, B Bayerit, B δ Böhmit, Hr Hydrargillit. CoK_{α} -Strahlung

von Bayerit, bekannt³, was schwer zu erklären ist, wenn man die identische Struktur von Böhmit und Pseudoböhmit beachtet. Es scheint, daß die von uns durchgeführten Untersuchungen die obige Abfolge der Umwandlungen bestätigen. Ein Vergleich z. B. der Diffraktogramme der Alterungsprodukte bei $pH = 9,5-11,0$ (Abb. 2) weist deutlich darauf hin, daß kristalliner Böhmit dort gebildet wurde, wo bei niedrigeren Temperaturen die Bayeritphase stabil war.

Parallel mit der röntgenographischen Identifizierung wurde bei allen Präparaten eine Analyse der IR-Spektren durchgeführt. Als Illustration und gleichzeitig als Bestätigung der Ergebnisse der diffraktographischen Untersuchungen werden auf Abb. 3 Ausschnitte der Spektren von 4 Präparaten, welche charakteristische Absorptionsbanden im Bereich der Valenzschwingungen sowie der Deformationsschwingungen der OH-Gruppen aufweisen, dargestellt. Sie sollen eine in

der Literatur wenig hervorgehobene Möglichkeit eines sehr präzisen Nachweises einer Böhmitphase neben der Bayeritphase verdeutlichen. Diese Methode ist deshalb so außergewöhnlich günstig, weil die Anwesenheit von kristallinen Phasen des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ das Bild des Spektrums im Bereich von Banden, welche durch Schwingungen von OH-Gruppen des Böhmits und Bayerits bedingt sind, nicht stört. Als

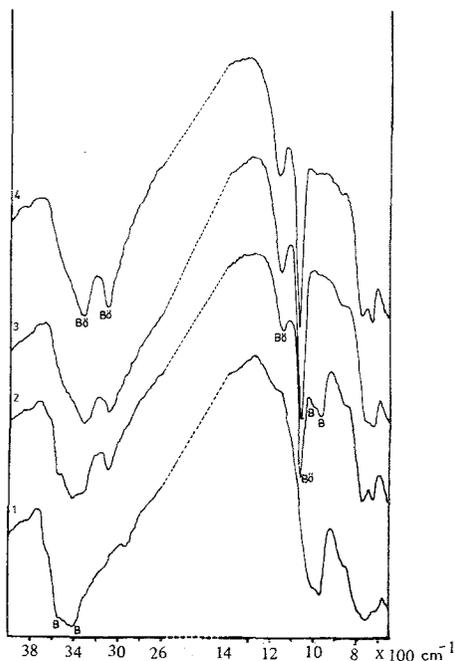


Abb. 3. IR-Spektren der Alterungsprodukte des Systems $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{OH})_3$.
 1 $pH = 10,5$, $T = 120^\circ\text{C}$, 2 $pH = 10,5$, $T = 130^\circ\text{C}$; 3 $pH = 10$, $T = 130^\circ\text{C}$;
 4 $pH = 10,5$, $T = 150^\circ\text{C}$. KBr-Preßlinge; Konzentration 5—7⁰/₁₀₀

Grundlage für die Identifizierung wurden die Banden von Valenzschwingungen (3080 cm^{-1} und 3310 cm^{-1} des Böhmits sowie 3460 cm^{-1} und 3570 cm^{-1} des Bayerits) sowie von Deformationsschwingungen (1070 cm^{-1} und 1160 cm^{-1} des Böhmits als auch 975 cm^{-1} und 1020 cm^{-1} des Bayerits)^{4,5} angenommen. Die Anwesenheit aller angeführten Banden ist im Spektrum 2 sichtbar, welches einem Präparat entspricht, das sowohl Böhmit als auch Bayerit enthält ($pH = 10,5$; 130°C). Es bestätigt sich damit die Annahme einer größeren Empfindlichkeit der IR-Spektroskopie für die Identifizierung von kristallinen Aluminiumhydroxiden. Die Analyse des Spektrums Nr. 1 (Abb. 3) erlaubt z. B. die Annahme von Spuren von Böhmit auf Grund einer

Schulter bei 1160 cm^{-1} , aus dem Diffraktogramm des entsprechenden Präparates (Abb. 2) würde man ausschließlich auf Bayerit schließen. Ein Vergleich der Spektren 3 und 4 (Abb. 3), welche der Reihenfolge nach dem Pseudoböhmit und dem kristallinem Böhmit entsprechen, veranschaulichen die von Gitterschwingungen abhängige Differenz der Spektrenbilder beider Varianten. Der Pseudoböhmit weist eine nicht aufgelöste Bande im Bereich von $735\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ auf, im Spektrum des kristallinen Böhmits kann man dagegen zwei deutliche Banden unterscheiden, und zwar bei 735 cm^{-1} und 775 cm^{-1} (Lit.⁶). Dies ermöglicht die Identifizierung von kristallinem Böhmit im bei $pH = 10,5$; 130°C entstehenden Präparat (Spektrum 2). Im Röntgenogramm dagegen (Abb. 2) könnte wegen des nur kleinen quantitativen Anteils dieser Phase die Anwesenheit von Pseudoböhmit angenommen werden.

Interessant waren auch die Ergebnisse von Elektronenmikroskopischen Beobachtungen von Teilchen der Alterungsprodukte des ursprünglich amorphen Systems $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Die amorphen Teilchen des Pseudoböhmits werden durch längliche Formen des Bayerits verdrängt und diese wandeln sich in der Folge mit steigender Temperatur in die charakteristischen Plättchen von kristallinem Böhmit um.

Die Anwesenheit von Fe^{3+} hat, wie aus den oben dargestellten Untersuchungen hervorgeht, eine sehr maßgebende Bedeutung für die Richtung der Phasenumwandlungen von Aluminiumhydroxid. Es ist noch hinzuzufügen, daß umgekehrt die Anwesenheit von Al^{3+} -Ionen unter den hier angewendeten Bedingungen bewirkt, daß statt des zweiphasigen Systems Goethit/Hydrohämaitit aus amorphen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ als einzige Phase Hydrohämaitit erhalten wird⁷. Es scheint zweckvoll, die Untersuchungen weiter zu verfolgen, um festzustellen, in welchem Konzentrationsbereich die Fe^{3+} -Ionen die besprochenen Umwandlungen hervorrufen können.

Literatur

- 1 W. O. Milligan und J. L. McAtee, *J. Phys. Chem.* **60**, 273 (1956).
- 2 E. Wolska, *Mh. Chem.* **111**, 889 (1980).
- 3 B. C. Lippens und J. J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts* (B. G. Linsen, Hrsg.), Kap. 4. London-New York: Academic Press.
- 4 M. C. Stegmann, D. Vivien und C. Mazières, *Spectrochim. Acta* **29 A**, 1653 (1973).
- 5 D. Vivien, M. C. Stegmann und C. Mazières, *J. Chim. Phys.* **70**, 1502 (1973).
- 6 J. D. Russell, V. C. Framer und D. G. Lewis, *Spectrochim. Acta* **34 A**, 1151 (1978).
- 7 E. Wolska, *Mh. Chem.* **107**, 349 (1976).