

## Die durch die Anwesenheit von Eisen(III)-ionen bedingten Phasengleichgewichte kristalliner Aluminiumhydroxide des Nordstrandits, Hydrargillits und Bayerits

Emilia Wolska

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

(Eingegangen 10. November 1978. Angenommen 16. März 1979)

### *Phase Equilibria Between Aluminium Trihydroxide: Nordstrandite, Gibbsite and Bayerite Depending on the Presence of Iron Ions*

The investigation of ageing processes of coprecipitated aluminium and iron hydroxides— $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{OH})_3$ , initially amorphous, reveals the major influence of  $\text{Fe}^{3+}$ -ions on the transformation steps among the aluminium hydroxides.

By combined X-ray and IR examination it has been found that the ageing of amorphous aluminium hydroxide in the presence of iron ions leads to the surprising coexistence of all known, well defined crystalline trihydroxide species of aluminium, namely nordstrandite, gibbsite and bayerite. Iron ions for their part transform from amorphous stage of hydroxide at the beginning into hydrohematite.

The change in temperature or *pH* conditions of the milieu, or the change of both the parameters results in only one or two modifications from those aluminium hydroxides mentioned above.

(*Keywords:* Aluminium—iron-hydroxides; Aluminium trihydroxides; Hydrohematite; Nordstrandite)

### Einleitung

Die Wechselwirkung der Eisen(III)- und Aluminiumionen auf den Verlauf des Alterungsprozesses gemeinsam gefällter Hydroxide der Zusammensetzung  $\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ , die ursprünglich die amorphe Phase dargestellt haben, ist von mehreren Forschern beobachtet worden<sup>1-3</sup>. Der Einfluß von Aluminiumionen kommt unter anderem durch die Verzögerung des Bildungsprozesses des kristallinen Hydrohämatis zum Ausdruck, wobei die Goethitphase gleichzeitig verschwindet<sup>4</sup>. Die Anwesenheit von Eisen(III)-ionen ändert wesentlich die Alterungsrichtung des amorphen Aluminiumhydroxids, was die Bildung kristalliner Modifikationen von Trihydroxiden bei solchen Verhältnissen zur

Folge hat, bei denen das Alterungsprodukt von reinem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Pseudoböhmit ist.

In einem früheren Bericht<sup>5</sup> wurde bereits auf den besonderen Einfluß der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf die Bildung der Bayeritphase bei  $100^\circ\text{C}$  bei einem Verhältnis gemeinsam gefällter Hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Fe}(\text{OH})_3 = 1:1$  hingewiesen. Genauere Experimente ergaben, daß die Art der entstehenden kristallinen Phase des Aluminiumhydroxids in Alterungsprodukten gemeinsam gefällter Hydroxide bei der oben angeführten Stöchiometrie auch vom  $pH$ -Wert des Alterungsmilieus und Temperatur abhängig ist.

Gegenstand des vorliegenden Berichtes sind Probleme des Gleichgewichts kristalliner Phasen des Aluminiumhydroxids, die während der Alterung des gemeinsam gefällten Hydroxids  $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{OH})_3$  in wäßriger Lösung in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der Mutterlauge und von der Alterungstemperatur entstehen.

### Ergebnisse und Diskussion

Gemeinsam gefällte Aluminium- und Eisen(III)-hydroxide wurden aus Lösungen von  $1M$ -Aluminiumnitrat und  $1M$ -Eisen(III)-nitrat gewonnen. Diese wurden in einem Verhältnis von  $1:1$  gemischt, indem sie durch  $1N$ - $\text{NaOH}$ -Lösung bis zur Einstellung des geforderten  $pH$ -Wert versetzt wurden. Die Suspensionen wurden mit Wasser so verdünnt, daß die Konzentration von  $\text{NaNO}_3$  in der Mutterlauge  $0,5$  mol/l betrug.

Die gewonnen Gele wurden der Alterung in der Mutterlauge bei einem  $pH$  von  $8$  bis  $12$  und die Temperaturen von  $20^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  während  $24$  bis  $180$  Stunden ausgesetzt. Die Alterungsprodukte wurden abfiltriert und bis zu einer negativen Reaktion auf begleitende Ionen gewaschen. Danach wurden sie bei Raumtemperatur luftgetrocknet.

Die Identifikation der erhaltenen kristallinen Phasen wurde mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse und von IR-Absorptionsspektroskopie durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer TUR-61 mit  $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung erhalten. Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrophotometer „Specord-Zeiss“ angefertigt, wobei  $\text{KBr}$ -Preßlinge mit einer Konzentration von  $50/100$  des untersuchten Präparats angewandt wurden.

Die Untersuchungen über das gleichzeitige Auftreten einiger Phasen mit derselben summarischen Formel und nur geringen Unterschieden im kristallinen Bau, wie im Falle von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , welches drei polymorphe Modifikationen umfaßt, erfordern eine besonders sorgfältige Wahl der Methoden der Instrumentalanalyse und eine sehr präzise Bestimmung der Arbeitsbedingungen der Instrumente. Bei der röntgenographischen Identifizierung der drei im Titel erwähnten kristallinen Phasen des Aluminiumhydroxids kann man nicht auf der

sonst angenommenen minimalen Anzahl von drei Reflexen beruhen, sondern man muß sich hierbei mit der Lage der Hauptreflexe für jede Phase begnügen, wobei diese den Beugungswinkeln  $10,73^\circ$ ,  $10,88^\circ$  und  $11,05^\circ$  entsprechen. Der Bereich ihres Auftretens umfaßt also grundsätzlich nur etwa  $20'$ . Wir unterstreichen diese Schwierigkeit besonders stark deswegen, weil bei manchen nicht exakten Literaturdaten, welche die hier beschriebenen Systeme betreffen, die Ursache darin liegt, daß sie die Verbreiterung der Skala des Beugungswinkels vermeiden, was

Tabelle 1. *Netzebenenabstände und IR-Absorptionsbanden, welche für die Identifizierung des Aluminiumtrihydroxids am meisten charakteristisch sind*

Röntgenaufnahme von Aluminiumtrihydroxiden [ $\text{\AA}$ ]			IR-Absorptionsbanden von Aluminiumtrihydroxiden [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
Hydrargillit	Nordstrandit	Bayerit	Hydrargillit	Nordstrandit	Bayerit
4,81	4,74	4,68	3620	3660	3650
4,33	4,31	4,33	3550	3520	3570
	4,17		3470	3460	3470
	4,14		3390	3360	3400
	3,86		1035	1060	1020
			980	965	975
			920	920	

eine Reflexverwaschung in der Diffraktionstechnik zur Folge hat. Die Anwendung enger Winkelbereiche ist die Ursache des Auftretens z. B. nur eines Reflexes, was in der Interpretation zur Identifizierung nur einer kristallinen Phase führt. Leider können alle mit der Diffraktionstechnik verbundenen Maßnahmen in einen so komplizierten System wie das hier beschriebene keine eindeutige Interpretation gewährleisten. Wir werden im Folgenden nachweisen, daß die endgültige Identifizierung der Phasenzusammensetzung von Alterungsprodukten der zu untersuchenden Gele erst durch die Verbindung dieser Methodik mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen im Valenz- und Deformationsschwingungsbereich der OH-Gruppen möglich ist.

Es sei noch daran erinnert, daß z. B. bei  $pH > 7$  gefällte Aluminiumhydroxid während der Alterung bei  $20^\circ\text{C}$  in Pseudoböhmit übergeht. Bei  $pH > 9$  müßte unter denselben Bedingungen Bayerit entstehen und bei  $pH > 11$  Hydrargillit<sup>6</sup>. Die Eisen(III)-ionen, wie schon zu Beginn bemerkt wurde, modifizieren die Phasenumwandlungen der Aluminiumhydroxide. Die gemeinsame Fällung von Aluminium- und Eisenhydroxid ändert die aus der Literatur bekannte Reihenfolge. Man sieht

in Abb. 1, wo Fragmente der für die Identifikation wesentlichen Diffraktogramme dargestellt werden, deutlich, daß mit steigendem  $pH$  des Alterungsmilieus die Bayeritmenge wächst. Bei  $pH = 8$  überwiegt Hydrargillit, Böhmit ist überhaupt nicht nachweisbar. Die Verbreiterung der Skala des Beugungswinkels ( $1^\circ = 4 \text{ cm}$  Registrierband) ermöglichte es, die Hauptreflexe der hier auftretender Phasen nebeneinander zu registrieren. Die Diffraktogramme (Kurve 2 und 3) erlauben

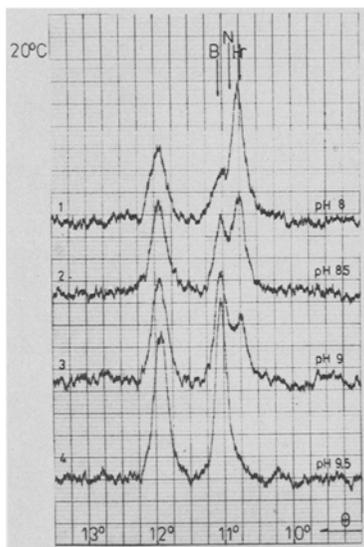


Abb. 1. Diffraktogramme der Alterungsprodukte gemeinsam gefällter Hydroxide mit der Zusammensetzung  $0,5 \text{ Al(OH)}_3 \cdot 0,5 \text{ Fe(OH)}_3$ . Alterungszeit: 140 h, Temp.:  $20^\circ\text{C}$ . (B Bayeritphase, N Nordstranditphase, Hr Hydrargillitphase)

es, die Anwesenheit von Nordstrandit auszuschließen. Von großem Nutzen war hier die IR-Absorptionsspektumanalyse, besonders deutlich im Bereich der Deformationsbanden. Mit steigendem  $pH$  findet man eine allmähliche Anreicherung des Systems an einer der Phasen (Bayerit), bei gleichzeitigem Schwund von Hydrargillit. Das Fehlen der Deformationsbande bei  $1060 \text{ cm}^{-1}$  auf diesen Spektren weist auf die Abwesenheit von Nordstrandit hin. Eine einfache Orientierung für die hier angewandten Identifikationsprinzipien ermöglicht Tabelle 1, in der die Hauptabsorptionsbanden der hier erwähnten drei kristallinen Phasen sowie die in der Röntgendiffraktionstechnik auftretenden Hauptreflexe zusammengestellt sind.

Die große Bedeutung der Anwesenheit von Eisen(III)-ionen in den

Phasenumwandlungen kristalliner Modifikationen des Aluminiumhydroxids kann besonders gut bei höherer Alterungstemperatur festgestellt werden. Die Alterung des reinen, ursprünglich amorphen, Aluminiumhydroxids in der Mutterlauge bei 60 °C im  $pH$ -Bereich von 9–11 müßte, gemäß Literaturangaben<sup>7</sup> gut kristallisierten Bayerit geben. Unter denselben Bedingungen erhält man in Anwesenheit von Eisen(III)-ionen (im Verhältnis 1:1) bei  $pH = 9$  ausschließlich Nord-

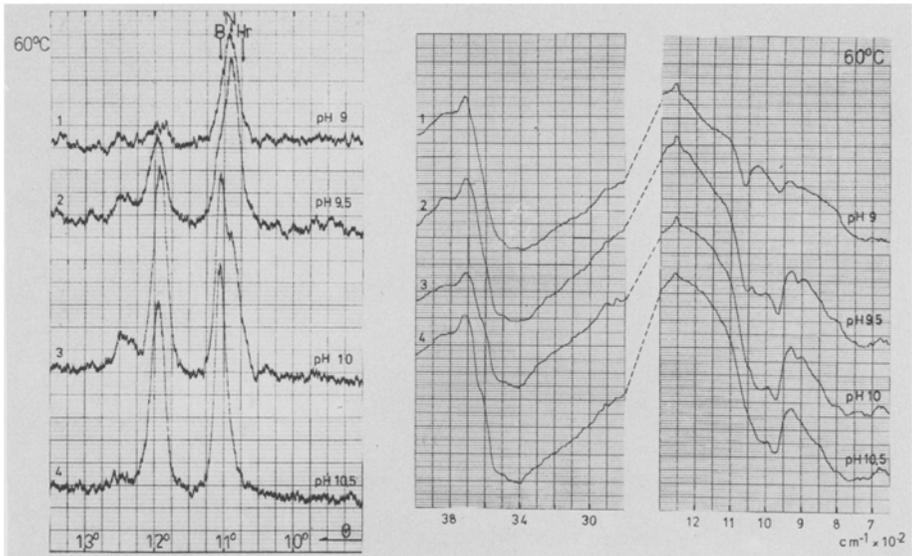


Abb. 2. Diffraktogramme und IR-Spektren der Alterungsprodukte gemeinsam gefällter Hydroxide  $0,5 \text{ Al(OH)}_3 \cdot 0,5 \text{ Fe(OH)}_3$ . Alterungszeit: 180 h, Temp.: 60 °C

strandit. Bei höheren  $pH$  (9,5 und 10) tritt Nordstrandit gemeinsam mit Bayerit auf. Erst bei  $pH \geq 10,5$  tritt gut kristallisierter, reiner Bayerit auf (Abb. 2). Abb. 2 stellt auch einen Ausschnitt des IR-Spektrums von reinem Nordstrandit (Kurve 1) mit gut sichtbarer, charakteristischer Deformationsbande dieser Modifikation des Aluminiumhydroxids bei  $1060 \text{ cm}^{-1}$  dar. Das vollständige Fehlen von Bayerit bei  $pH = 9$  wird auch hier bestätigt, da in diesem Spektrum die Bande  $1020 \text{ cm}^{-1}$ , die durch die OH-Deformationsschwingungen dieser kristallinen Modifikation entsteht, nicht auftritt. Wir nehmen im Zusammenhang damit an, daß die von anderen Autoren dargestellten IR-Spektren des Nordstrandits von Präparaten stammen, die Beimischungen von Hydrargillit und Bayerit enthielten<sup>7,8</sup>.

Die Temperaturerhöhung der Alterung des untersuchten Systems bis  $100^{\circ}\text{C}$  verursacht, daß bei  $pH$  8—9 im Grunde nur die Transformation des amorphen  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in Böhmit stattfindet. Bei  $pH = 9,5$  können außer Böhmit geringe Mengen aller drei kristallinen Aluminiumhydroxide entstehen (Abb. 3). Die Steuerungswirkung der Eisen(III)-ionen in den beschriebenen Transformationen des Aluminiumhydroxids tritt deutlich erst bei  $pH$  10—11 auf. Einer etwas genaueren Erläuterung bedarf das Diffraktogramm eines bei  $pH = 10$  der Alterung ausgesetzten Präparates. Die Anwesenheit von Hydrargillit und Bayerit in den Alterungsprodukten ist unbestritten. Sie findet

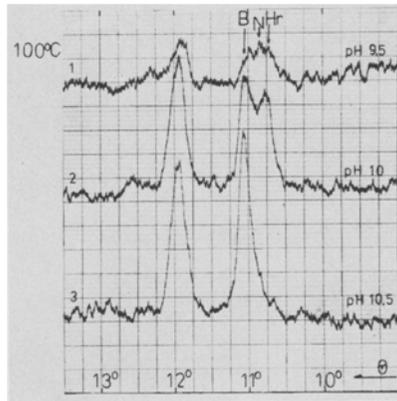


Abb. 3. Diffraktogramme der Alterungsprodukte gemeinsam gefällter Hydroxide  $0,5 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0,5 \text{Fe}(\text{OH})_3$ . Alterungszeit: 24 h, Temp.:  $100^{\circ}\text{C}$

auch eine Bestätigung im IR-Spektrum dieses Präparates. Man kann dagegen mit keiner der hierfür angewandten Identifikationsmethoden die Anwesenheit von Nordstrandit feststellen beziehungsweise ausschließen. Auf dem Diffraktogramm 2 der Abb. 3 kann der Reflex  $d = 4,74$  dieser Phase durch die Schultern der Peaks, die im Bereich von  $\sim 10,75^{\circ}$  bis  $11,05^{\circ}$  auftreten, verdeckt werden. Das IR-Spektrum dagegen zeigt eine schwache Inflektion im Bereich  $1060 \text{cm}^{-1}$ , die sowohl durch Nordstrandit als auch durch Spuren von Böhmit verursacht sein kann<sup>8,9</sup>.

Besonders gut sichtbar ist der große Einfluß des  $pH$ -Wertes auf die Transformationsrichtung, wenn man die Ausschnitte der Röntgenogramme der Abb. 3 für die bei  $pH = 10$  und  $10,5$  der Alterung ausgesetzten Präparate vergleicht. Zu unterstreichen ist hier, daß diese Diffraktogramme eine ganze Serie von Präparaten repräsentieren, die

unter gleichen Bedingungen erhalten wurden. Der Charakter der stattfindenden Transformationen ist hier eindeutig. Die Fehlerbreite der Messungen der  $pH$ -Werte in solchen Systemen schwankt unter günstigen Bedingungen in Grenzen von  $\pm 0,1$ , meistens aber  $\pm 0,2$ . Der Unterschied im  $pH$ -Wert von 0,5 (zwischen  $pH = 10$  und 10,5) entscheidet darüber, ob man in dem in dieser Arbeit untersuchten System wenigstens zwei kristalline Phasen des Aluminiumtrihydroxids (Hydrargillit und Bayerit bei  $pH = 10$ ) oder eine kristalline Phase

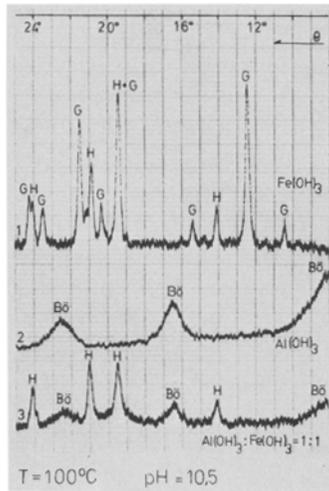


Abb. 4. Diffraktogramme der Alterungsprodukte amorpher Fe(III)-Hydroxid [1], Aluminiumhydroxid [2] und ihres Gemisches in Verhältnis 1:1 [3].  $pH = 10,5$ , Temp.:  $100^\circ\text{C}$ , Alterungszeit: 24 h. (H Hämatitphase, G Goethitphase, Bö Böhmitphase)

(Bayerit bei  $pH = 10,5$ ) erhält. Es sei noch daran erinnert, daß während der Alterung eines Präparates von der oben angegebenen Stöchiometrie durch vierstündiges Kochen bei  $pH = 10$  als einzige Phase Bayerit vorhanden war<sup>5</sup>.

Um die Unterschiede im Alterungsvorgang der Aluminiumhydroxide in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen zu veranschaulichen, wird auf Abb. 4 (Diff. 3) die Phasenzusammensetzung der Alterungsprodukte des Präparates dargestellt, das durch die getrennte Fällung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bei  $pH = 10,5$ , bei deren Mischung im Verhältnis 1:1 und ihrer Alterung bei  $100^\circ\text{C}$  während 24 Stunden erhalten wurde. Es treten auf dem Diff. 3 an der für das Auftreten der Haupt-Bayeritlinie charakteristischen Stelle nicht die geringsten Re-

flexspuren dieser Phase und auch von keinen anderen kristallinen Phasen von Aluminiumtrihydroxids auf. Ähnlich wie bei der Alterung von reinen Aluminiumhydroxid bei 100 °C und bei  $pH = 10,5$  wird nur Böhmit festgestellt. Eine zweite kristalline Phase, die hier auftritt, ist Hydrohämait, was darauf hinweist, daß der Einfluß der Anwesenheit der  $Al^{3+}$ -Ionen auf den Alterungsprozeß von Eisenhydroxid nicht von der Zubereitung des Gemisches abhängig ist.

Wie aus der oben dargestellten Übersicht der Untersuchungsergebnisse hervorgeht, sind die Phasenumwandlungen im Bereich zahlreicher kristalliner Modifikationen des Aluminiumhydroxids in Übereinstimmung mit vielen Veröffentlichungen anderer Autoren, sehr empfindlich; und zwar sowohl gegen die Temperatur und dem  $pH$ -Wert, als auch gegen die Anwesenheit von anderen Substanzen, deren Rolle, wenigstens zur Zeit, nicht immer ersichtlich ist<sup>10</sup>.

Die Konzentration von Eisen(III)-ionen muß zweifellos beträchtlich sein, um die natürlichen Alterungsvorgänge des amorphen Aluminiumhydroxid radikal zu ändern. Umgekehrt können Spuren von Aluminiumionen entscheidend die Transformation im Bereich kristalliner Modifikationen des Eisenhydroxids beeinflussen.

Umwandlungen einer kristallinen Modifikationen des Eisen(III)-hydroxids in eine andere, abhängig von der Anwesenheit verschiedener Begleitsubstanzen, werden in der Literatur viel diskutiert. Die Literatur hierzu durch *U. Schwertmann* und *R. M. Taylor* zusammengestellt<sup>11</sup>. Eine komplexe Bearbeitung der Transformationsprobleme des Eisen(III)- und Aluminiumhydroxids in Abhängigkeit von den oben erwähnten Faktoren fehlt in der Literatur, scheint jedoch dringend notwendig. In Anlehnung an die bisherigen Untersuchungsergebnisse müßte man die gegenseitige Abhängigkeit zwischen dem Auftreten in der Natur von bestimmten kristallinen Modifikationen des Aluminiumhydroxids und von Eisen(III)-Ionen erwägen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *G. Montel*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **250**, 716 (1960).
- <sup>2</sup> *S. Caillère, L. Gatineau* und *S. Henin*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **250**, 3677 (1960).
- <sup>3</sup> *U. Schwertmann, R. W. Fitzpatrick* und *J. Le Roux*, Clays Clay Miner. **25**, 373 (1977).
- <sup>4</sup> *E. Wolska*, Mh. Chem. **106**, 905 (1975).
- <sup>5</sup> *E. Wolska*, Mh. Chem. **107**, 349 (1976).
- <sup>6</sup> *H. Ginsberg, W. Hüttig* und *H. Stiehl*, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 233 (1961) und **318**, 238 (1962).
- <sup>7</sup> *U. Hauschild*, Z. anorg. allg. Chem. **324**, 15 (1963).
- <sup>8</sup> *D. Vivien, M. C. Stegmann* und *C. Mazières*, J. Chim. Phys. **70**, 1502 (1973).

- <sup>9</sup> *M. C. Stegmann, D. Vivien und C. Mazières*, *Spectrochim. Acta* **29 A**, 1653 (1973).
- <sup>10</sup> *B. C. Lippens und J. J. Staggerda*, Active Alumina, in: *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts (B. G. Linsen, Hrsg.)*, Kap. 4. London-New York: Academic Press. 1970.
- <sup>11</sup> *U. Schwertmann und R. M. Taylor*, Iron Oxides, in: *Minerals in Soil Environments*, Kap. 5. Soil Sci. Soc. Am. Inc. 1977.