

KRISTALLISATIONSBEEinFLUSSUNG DES α -FeOOH IN GEGENWART VON ALUMINIUM-IONEN

A. SIMON, M. LANG, M. SEIDEL

Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie, Technische Hochschule,
Dresden

Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Gebiete der Katalyse standen wir vor einiger Zeit vor der Aufgabe, α -Eisenhydroxyde mit wechselnden Mengen an Aluminiumhydroxyd durch gemeinsame Fällung herzustellen.

Die üblichen Gewinnungsmethoden für kristallisiertes α -FeOOH verfahren im allgemeinen so, dass das mit Ammoniak gefällte amorphe Hydroxyd unter starker Lauge mit Wasserdampf gealtert wird. Diese Methoden lassen sich jedoch in Gegenwart von Aluminium nicht so ohne weiteres anwenden, da Aluminiumhydroxyd amphoteren Charakter besitzt und bei hoher Hydroxylionenkonzentration als Aluminat in Lösung geht.

Auf Grund dieser Tatsache sahen wir uns gezwungen, zunächst die Bedingungen festzulegen, bei denen reines α -Eisenhydroxyd in schwach alkalischer Lösung noch kristallin hergestellt werden kann, um dadurch die Voraussetzungen für die präparative Gewinnung der Eisen-Aluminium-Mischhydroxyde zu schaffen. Dabei stellte es sich heraus, dass frisch gefällte, amorphe Produkte bei der Alterung mit Wasserdampf und einem pH-Wert von kleiner als 13,5 stets Mischungen aus α -FeOOH mit mehr oder weniger grossen Mengen α -Eisenoxyd lieferten. Liessen wir dagegen die primär gefällten Hydroxyde längere Zeit in einer schwach alkalischen Lösung, die dem Fällungs-pH-Wert entsprach (10—13,5), bei Zimmertemperatur stehen, so ergab die Wasserdampfalterung reines α -FeOOH. Diese Voralterung bei Zimmertemperatur kann nicht einfach willkürlich geschehen, sondern es besteht vielmehr ein Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Lösung und der Voralterungszeit. Die Tabelle 1 zeigt das Alterungsverhalten unter den von uns untersuchten Bedingungen.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Alterungsprodukte in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Voralterungszeit (α -FeOOH ohne Al-Zusatz)

Voralterungszeit (in Std.)	13,5	12,5	pH-Werte 11,5	10,5	9,0
0	α -FeOOH	Hydr/(Ox)	Ox/Hydr	Oxyd	Oxyd
2		α -FeOOH	Hydr/Ox	Oxyd	Oxyd
15			α -FeOOH	Ox/Hydr	Ox/(Hydr)
150				α -FeOOH	Ox/(Hydr)
500					Ox/Hydr

Aus der Tabelle 1 ist weiterhin zu entnehmen, dass eine Verringerung der Hydroxylionenkonzentration um eine Einheit eine Verlängerung der Voralterungszeit ungefähr um den Faktor 10 erforderlich macht, damit wieder reines α -FeOOH entsteht.

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn wir Mischhydroxyde untersuchen. Hier beobachten wir aber nicht nur eine Abhängigkeit der Voralterungszeit vom pH-Wert, sondern auch von der zugesetzten Aluminiummenge. Je grösser der Al-Gehalt der Fällungsprodukte wird, desto grösser muss man bei konstantem pH-Wert die Voralterungszeit wählen, damit reines α -FeOOH und nicht etwa ein Mischprodukt aus Oxyd und Hydroxyd entsteht. Wie schnell die Voralterungszeit mit zunehmendem Al-Anteil steigt, erkennt man daran, dass bei 700 h Voralterungszeit und einem pH-Wert von 12,5 aus Mischfällungen mit mehr als 9 Mol-% Al in der Ausgangslösung nur noch ein mit α -Oxyd verunreinigtes α -Hydroxyd erhalten wird. Die Abhängigkeit der Voralterungszeit von der Hydroxylionenkonzentration lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich die Kristallisationsgeschwindigkeit des α -FeOOH im gleichen Sinne ändert. Bei Gegenwart von Aluminium-Ionen wird die Geschwindigkeit des Kristallisationsvorganges herabgesetzt und zwar umso stärker, je mehr Aluminiumhydroxyd vorhanden ist.

Diese Ergebnisse haben wir nun noch durch das Verhalten der Strukturgrössen ergänzt. Zu diesem Zwecke wurden die Gitterkonstanten und die Teilchengrössen der Primärpartikel bestimmt. Auf Grund der Ionenradien von Al^{3+} mit 0,57 Å und Fe^{3+} mit 0,67 Å sowie der Ähnlichkeit des Gittertyps ist zu erwarten, dass bei der Kristallisation Mischkristallbildung eintritt. Es kann zwischen Eisen- und Aluminiumhydroxyd zwar keine lückenlose Mischkristallreihe erwartet werden, aber doch zumindest auf Grund des Ionenradienverhältnisses eine begrenzte Mischbarkeit. Die gemessenen Veränderungen der Gitterkonstantenwerte in den einzelnen Achsenrichtungen der rhombischen Elementarzelle sind in Abb. 1 wiedergegeben.

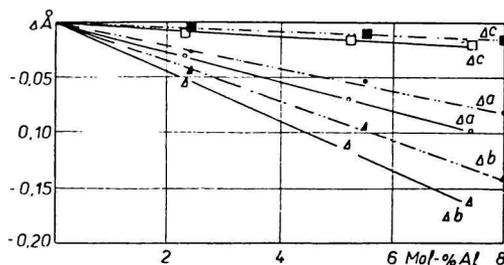


Abb. 1. Änderungen der Gitterkonstanten in Abhängigkeit zum Aluminiumgehalt.

— — — — — gealterte Präparate
 - - - - - ungealterte Präparate

Man erkennt auch hier wieder einen deutlichen Zusammenhang mit dem Al-Gehalt der Präparate. Je grösser die Al-Zusätze werden, desto grösser wird die Abnahme der Gitterkonstanten. Sie erfolgt jedoch nicht in allen Achsenrichtungen gleich stark. Während die vorgealterten Produkte im Vergleich zu den gealterten die kleineren Änderungen der Elementarzellenab-

messungen erfahren, unterliegt die c -Achse innerhalb einer Reihe fast gar keiner Beeinflussung. Diese Ergebnisse bestätigen unsere Ansicht. Es muss also auf Grund des Verhaltens der Gitterkonstanten eine Substitution des Eisens durch das Aluminium im Kristallgitter erfolgt sein, da ausserdem auf den Röntgenaufnahmen nur die Linien des α -FeOOH zu erkennen sind. Trotzdem sind wir anhand der Gitterkonstantenmessungen nicht so ohne weiteres in der Lage, die Grenzen der Mischungslücke einwandfrei anzugeben, da sich die Röntgenaufnahmen mit hohen Al-Zusätzen wegen ihrer verwaschenen Interferenzen nicht mehr auswerten lassen. Hier hilft die Abhängigkeit des H_2O -Gehaltes von der Al-Konzentration der Hydroxyde weiter (Abb. 2).

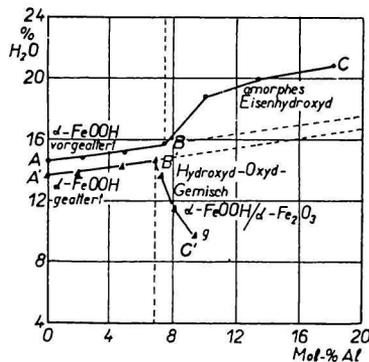


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Wasser- und Al-Gehalt.

Danach dürfte bei den von uns angewandten Bedingungen die Mischungslücke bei etwa 8 Mol-% Aluminium einsetzen, denn in diesem Konzentrationsbereich lassen sich die deutlichsten Veränderungen (Hydroxyd- und Oxydbildung) wahrnehmen, die in unmittelbarem Zusammenhang zur Kristallisation stehen.

Weitere interessante Zusammenhänge liefern ferner die röntgenographischen Teilchengrössenmessungen. Es zeigt sich nämlich, dass mit steigendem Al-Gehalt unter sonst gleichen Bedingungen die Primärteilchen immer kleiner werden, bis dann bei hohen Al-Zusätzen (über 10 Mol-% Al) so gut wie keine Kristallisation mehr zu erkennen ist (Abb. 3).

Auch hier stellen wir wieder Unterschiede der gemessenen Werte in den einzelnen Achsenrichtungen fest. Die geringfügigste Beeinflussung erfährt die Kristallisation an der kleinsten Fläche der Elementarzelle. Während jetzt mit steigender Flächengrösse auch die Wachstumsbehinderung stärker wird. Diese Zusammenhänge werden nun sicher durch eine gleichmässige Verteilung des Aluminiums im Gitter bewirkt. Damit wird es wahrscheinlich, dass die Aluminium-Ionen die Ankrystallisation mit steigender Konzentration behindern.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich für die Herstellung von Katalysatoren eine wichtige Schlussfolgerung ziehen:

Man ist beim α -Eisenhydroxyd durch den Einbau von Aluminium in das Kristallgitter in der Lage, die Rekristallisation einzuschränken und zu behindern, sowie die Alterung wesentlich herabzusetzen.

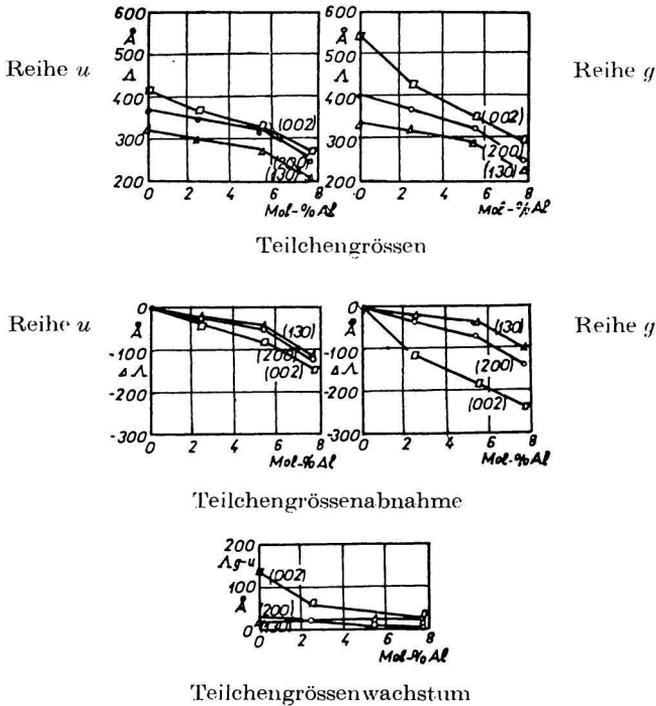


Abb. 3.

Zusammenfassung

Es wird das Alterungsverhalten reiner α -Eisenhydroxyde untersucht. Dabei kann festgestellt werden, dass die „Voralterungszeit“ und der pH-Wert der Alterungslösung eine wichtige Rolle bei der Bildung von α -FeOOH aus amorphen Eisenhydroxydfällungen spielt. Unter Berücksichtigung der an den reinen Hydroxyden gewonnenen Erkenntnisse, dehnten wir diese Untersuchungen dahingehend aus, dass wir α -FeOOH in Gegenwart von Al-Ionen kristallisieren liessen.

Bei diesen Messreihen konnten die Beeinflussungen der Kristallisation durch die Al-Ionen deutlich beobachtet werden. Die röntgenographisch gemessenen Werte zeigen eine Abhängigkeit vom Al-Gehalt der α -Hydroxyde.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ α -FeOOH

A. СИМОН, М. ЛАНГ, М. ЗЕЙДЕЛ

Кафедра неорганической химии и химической технологии неорганических соединений,
Политехнический институт, Дрезден

Выводы

Исследовано старение чистых α -гидроокисей железа. Определена важная роль «времени до старения» и pH раствора подверженного старению при образовании α -FeOOH из аморфного осадка гидроокиси железа. С точки зрения сведений полученных при изучении чистых гидроокисей наблюдалась кристаллизация α -FeOOH в присутствии Al-ионов.

При этих измерениях определено значительное влияние ионов алюминия на кристаллизацию. Рентгенографическим путем полученные значения показывают связь хода рассматриваемых процессов от содержания алюминия в α -гидроокисях.

OVPLYVNENIE KRYŠTALIZÁCIE α -FeOOH HLINITÝMI IÓNMÍ

A. SIMON, M. LANG, M. SEIDEL

Ústav anorganickej chémie a anorganickej technológie, Vysoká škola technická, Drážďany

Súhrn

Sledovalo sa starnutie čistých α -hydroxydov železitých. Zistilo sa, že dôležitú úlohu pri tvorbe α -FeOOH z amorfnej zrazeniny hydroxydu železitého má „čas pred starnutím“ a pH starnúceho roztoku. S prihliadnutím na poznatky získané pri sledovaní čistých hydroxydov sme naše pozorovania rozšírili o sledovanie kryštalizácie α -FeOOH za prítomnosti hlinitých iónov.

Pri týchto meraniach sa zistilo pozorovateľné ovplyvnenie kryštalizácie hlinitými iónmi. Röntgenograficky zistené hodnoty poukazujú na závislosť od obsahu Al v α -hydroxydoch.