

# Über die Zwischenzustände bei der Bildung von Magnesiumaluminat aus Magnesiumoxyd und Aluminiumoxyd und bei der Bildung von Magnesiumferrit aus Magnesiumoxyd und Eisen(III)-oxyd, verfolgt mit der Hahnschen Emaniermethode\*

Von

G. F. Hüttig, R. Reidlinger und G. Glawitsch

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Juni 1957)

Festkörperuntersuchungen nach dem Schema  $A$  (starr) +  $B$  (starr) =  $AB$  (starr) werden mit Hilfe der Hahnschen Emaniermethode untersucht. Es zeigt sich dabei, daß bei allmählich ansteigender Temperatur die Reaktion eingeleitet wird, indem die Komponente mit den leichter beweglichen Gitterbausteinen auf die Oberfläche der anderen Komponente diffundiert und diese einhüllt. Bei höherer Temperatur erfolgt von der Oberfläche aus die Homogenisierung.

Die Bildung von Magnesiumaluminat aus Magnesiumoxyd und Aluminiumoxyd wurde bereits untersucht von W. Jander, H. Pfister<sup>1</sup>, H. L. Castell, S. Dilnot, M. Warrington<sup>2</sup>, G. F. Hüttig<sup>3</sup>, Y. Tanaka<sup>4</sup>. Untersuchungen über die Magnesiumferritbildung aus Magnesiumoxyd und Eisen(III)-oxyd liegen vor von H. Kittel, G. F. Hüttig<sup>5</sup>, H. Kittel<sup>6</sup>,

\* Professor Friedrich Wessely zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> W. Jander und H. Pfister, Z. anorg. Chem. **239**, 95 (1938).

<sup>2</sup> H. L. Castell, S. Dilnot und M. Warrington, Nature **153**, 653 (1944).

<sup>3</sup> G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **99**, 266 (1942).

<sup>4</sup> Y. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan **17**, 186 (1942).

<sup>5</sup> H. Kittel und G. F. Hüttig, Z. anorg. Chem. **212**, 210 (1933); **217**, 194 (1934).

<sup>6</sup> H. Kittel, Z. physik. Chem. **178**, 81 (1936).

*G. F. Hüttig<sup>7</sup>, J. Louguet, H. Forestier<sup>8</sup>.* Die vorliegende Untersuchung dieser beiden Reaktionen erfolgte mit Hilfe der *Hahnschen Emaniermethode*. Es waren die gleichen Gesichtspunkte maßgebend wie bei der Untersuchung der Zinkaluminatbildung durch *Wörl*<sup>9, 10</sup>. Wo nicht ausdrücklich darauf hingewiesen wird, wurden die gleichen Bedingungen eingehalten und sind auf diese Arbeit sinngemäß zu übertragen. Wie bei *Wörl*<sup>10</sup>, wurden die Ausgangskomponenten  $MgO + Al_2O_3$  und  $MgO + Fe_2O_3$  im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 gemischt und die Emaniervermögen (*EV*)/Temperatur (*T*)-Kurven aufgenommen, wobei einmal  $MgO$ , das andere Mal  $Al_2O_3$  bzw.  $Fe_2O_3$  mit  $RdTh$  indiziert war. Zum Vergleich dienten die *EV/T*-Kurven der reinen indizierten Komponenten.

Die Darstellung von  $Al_2O_3$  erfolgte wie bei *Wörl* angegeben. Ebenso hergestellt wurde  $Fe_2O_3$ , mit dem Unterschied, daß das 12stünd. Glühen in Sauerstoffatmosphäre bei 700 bis 750° durchgeführt wurde. Das Magnesiumoxyd wurde aus 0,02 m Magnesiumchloridlösung mit 0,5 n NaOH gefällt, mit Wasser gründlichst gewaschen, getrocknet und 12 Stdn. auf 1000° erhitzt. Die Darstellung der radioaktiv indizierten Oxyde erfolgte in analoger Art unter Zusatz der  $RdTh$ -Lösung vor der Hydroxydfällung. Die Stärke der Indizierung betrug einheitlich 0,01 „mg“ Radiumäquivalente pro Gramm Oxyd. Das zugefügte  $RdTh$  wurde von Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd praktisch vollständig aufgenommen, in das Magnesiumhydroxyd wurden 97,7% des dargebotenen  $RdTh$  eingebaut.

Die vorerhitzten Oxyde wurden einzeln 6 Stdn. lang in einer mechanisch betriebenen Reibschale gemahlen. Nach der Mahlung betrug die mittlere Korngröße für  $MgO$  und  $Fe_2O_3$  1  $\mu$ , für  $Al_2O_3$  1 bis 2  $\mu$ . Die spektralanalytische Untersuchung der gemahlenen Oxyde ergab folgende Verunreinigungen:

	Si	Ca	Cu	Fe	Mn
$Al_2O_3$	unter 0,01%	unter 0,01%	0,011%	0,005%	0,0008%
$Fe_2O_3$	„ 0,01%	„ 0,01%	0,14%		0,007%
$MgO$	„ 0,01%	„ 0,01%	0,003%	0,003%	0,0004%

Es wurde versucht, die Mischung der Oxyde nur durch Schütteln, also ohne Kraftanwendung (Pistill), zu bewerkstelligen, um die Oberflächen der gemahlenen Oxyde nicht mehr zu verändern. Leider waren diese Bemühungen ohne Erfolg, da die Kohäsion der  $MgO$ -Partikel zu groß war. Die *EV/T*-Kurven der „Schüttelmischungen“ waren die gleichen wie die der jeweils aktiven Komponente allein. Daher wurden die Oxyde in oben erwähnter Reibschale 2 Stdn. lang gemischt. Eine weitere Zerkleinerung ist nicht zu erwarten, da durch vorheriges 6stünd. Mahlen sicher ein stationärer Zustand erreicht wurde.

<sup>7</sup> *G. F. Hüttig*, Kolloid-Z. 99, 266 (1942).

<sup>8</sup> *J. Louguet und H. Forestier*, C. r. acad. sci., Paris 216, 562 (1943).

<sup>9</sup> *G. F. Hüttig, H. Wörl und H. H. Weitzer*, Z. anorg. Chem. 283, 207 (1956).

<sup>10</sup> *H. Wörl*, Diplomarbeit T. H. Graz (1956).

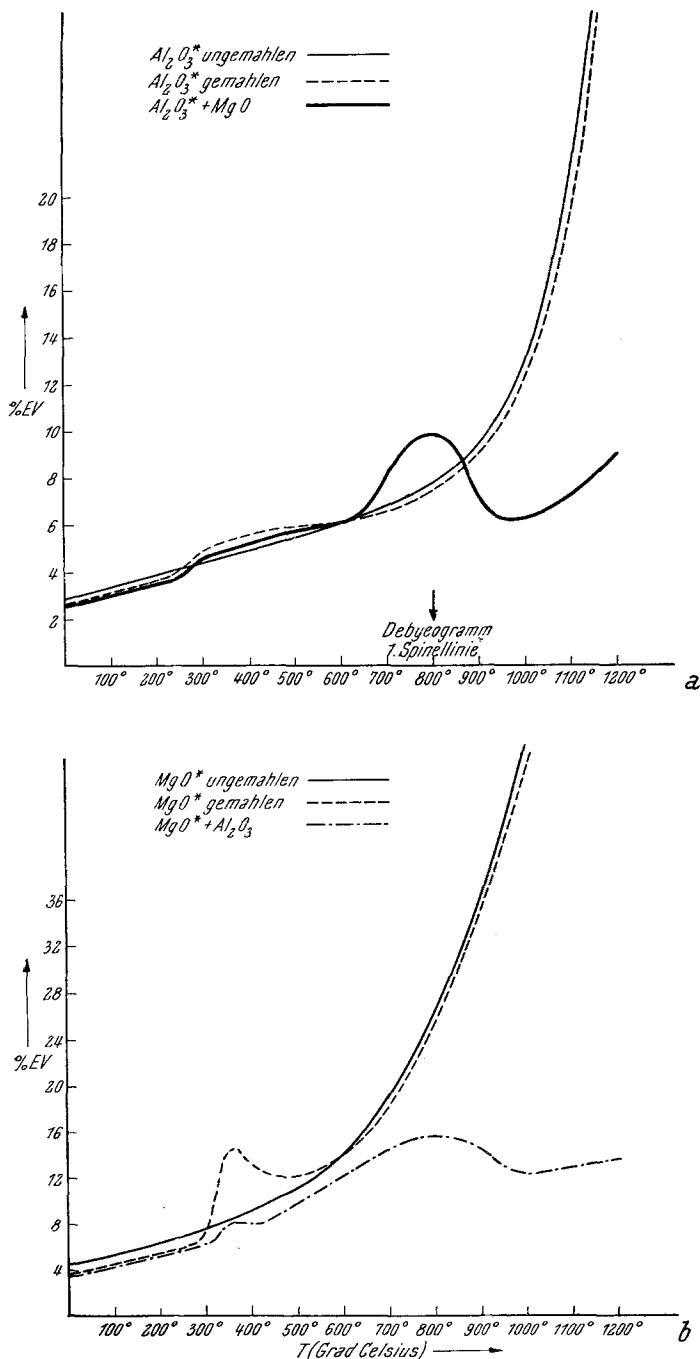


Abb. 1

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen gleich, wie sie *Zimen*<sup>11</sup> benutzte. Die *EV/T*-Kurven wurden nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes, also nach 25 Tagen, aufgenommen. Wichtig für die Auswertung ist die homogene Verteilung des eingebauten Radioisotops, die nach *Jagitsch*<sup>12</sup> bei exponentiellem Anstieg des *EV* mit zunehmender Temperatur gegeben ist. *Bevan*<sup>13</sup> konnte jedoch nachweisen, daß in manchen Oxyden, selbst wenn die Muttersubstanz der Zerfallsreihe — also das  $\text{RdTh}$  — homogen verteilt ist, durch Erhitzung eine Entmischung der emanationsliefernden Tochtersubstanz  $\text{ThX}$  eintritt. Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtete *Bevan*<sup>13</sup> bei Erhitzung bis  $1500^\circ$  keine Entmischung („*rejection*“). Wir prüften diese Frage an  $\text{MgO}$  durch partielle Auflösung und Vergleich der spezifischen Aktivitäten. Es ergab sich ein Unterschied der spezifischen Aktivität von Randschicht und Kern von nur 2%, was innerhalb der Fehlergrenzen liegt und die homogene Indizierung auch nach dem Glühen beweist.

Das Emaniervermögen in Prozenten erhält man durch Vergleich von  $\alpha$ -Aktivität und Gleichgewichtsaktivität<sup>11</sup> der einzelnen Oxyde mit einem Standardpräparat von Ba-Palmitat, dessen Herstellung *Strassmann*<sup>14</sup> beschreibt.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 1a, 1b, 2a und 2b wiedergegeben, wozu folgende Erklärungen dienen mögen: Die Abb. 1a betrifft ein gemahnes und ein ungemahnes, mit  $\text{RdTh}$  indiziertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (in Hinwendung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$  bezeichnet) und die Mischung  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$  mit inaktivem  $\text{MgO}$ . Im Gegensatz zu *Wörl*<sup>10</sup> wurde bei  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$  ein schwach ausgeprägter Mahleffekt gefunden. Erklärbar ist dies dadurch, daß durch wesentlich längere Mahldauer eine Aktivierung der Oberfläche bzw. Gitterverspannungen auftreten. Der exponentielle Anstieg des *EV* mit zunehmender Temperatur beweist die homogene Indizierung. Die Mischung mit  $\text{MgO}$  zeigt bis  $600^\circ$  den gleichen Verlauf des *EV* wie  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$ , um dann höher anzusteigen, bis zu einem Maximum bei  $800^\circ$ . Das heißt, daß durch Zusatz von inaktivem  $\text{MgO}$  die Oberfläche des  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$  vergrößert bzw. das Gitter aufgelockert wird. Die beweglichere Komponente ist in diesem Falle das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei  $800^\circ$  konnten im Debyeogramm auch die ersten Spinelllinien festgestellt werden. Nach *Jander* und *Pfister*<sup>1</sup> zeigt  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  nach Erhitzung auf  $800^\circ$  maximale katalytische Wirksamkeit und maximale Adsorptionsfähigkeit, was nach der *EV/T*-Kurve gut verständlich ist. Das *EV* von  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3^*$  sinkt von  $800$  bis  $1000^\circ$  etwas ab, um dann wieder ein wenig anzusteigen. Aus diesem flachen Anstieg des *EV* der beweglichen Komponente kann man schließen, daß

<sup>11</sup> *K. E. Zimen*, Z. physik. Chem., Abt. A **191**, 1—48 (1942).

<sup>12</sup> *R. Jagitsch*, Ing. Vet. Akad. 1940, 38.

<sup>13</sup> *D. J. M. Bevan*, A. E. R. E.-Report C/R 988 (1952).

<sup>14</sup> *F. Strassmann*, Z. physik. Chem., Abt. B **26**, 353 (1934).

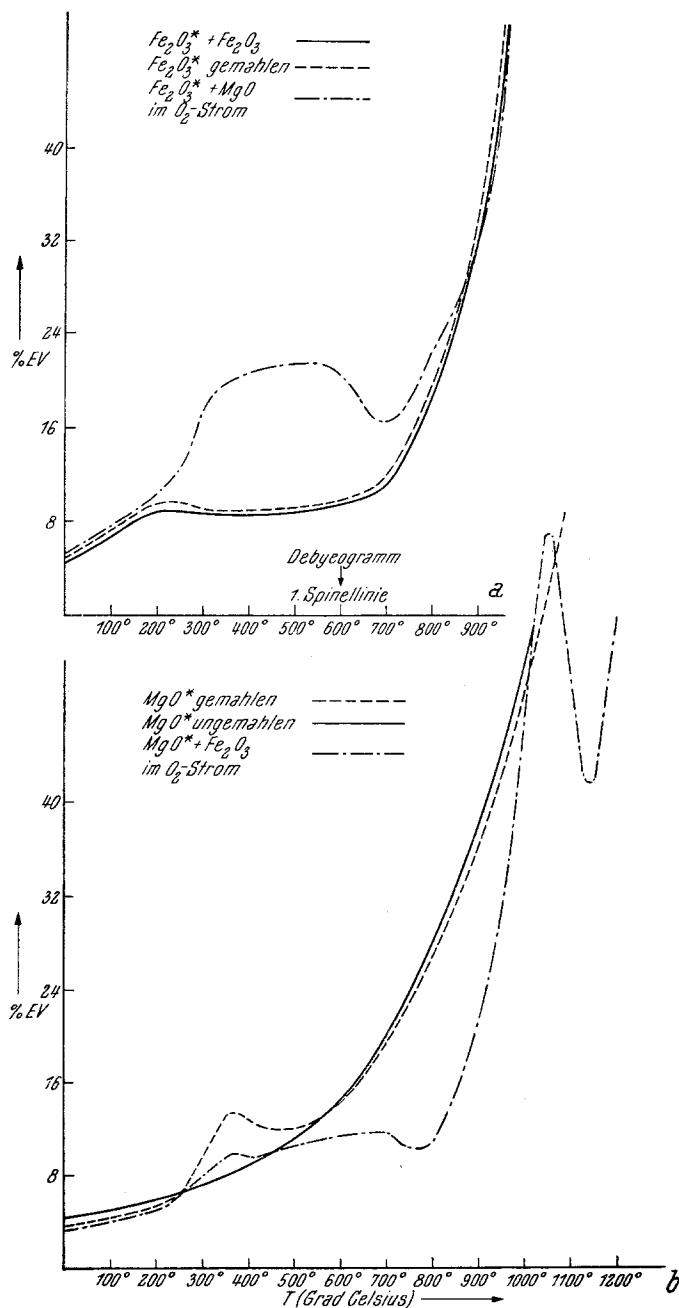


Abb. 2

die Spinellbildung auch bei 1200° nicht abgeschlossen ist, was durch *Debye*-Aufnahmen ebenfalls bewiesen wird.

Die Abb. 1b zeigt das gemahlene und ungemahlene, mit  $\text{RdTh}$  indizierte  $\text{MgO}^*$  sowie die Mischung  $\text{MgO}^* + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Auffallend ist, daß die Kurve für  $\text{MgO}^*$  gemahlen bis 300° und ab 600° etwas tiefer liegt als für  $\text{MgO}^*$  ungemahlen. Besonders charakteristisch ist der bei gemahlenem  $\text{MgO}^*$  beobachtete Mahleffekt, mit einem Maximum bei 360°. Die analoge Erscheinung wurde auch sonst vielfach bei gemahlenen Stoffen, im Gegensatz zu ungemahlenen, beobachtet. Sicher haben gemahlene Stoffe im Vergleich zu ungemahlenen eine größere freie Energie, nicht nur wegen der größeren Oberfläche, sondern auch wegen Spannungen, Deformationen und sonstigen Aktivierungen des einzelnen Kornes. Durch Temperatursteigerung wird der Übergang vom instabilen gemahlenen Zustand in den ungemahlenen beschleunigt. Der Übergang von einem Zustand (des gemahlenen) in einen anderen Zustand (des ungemahlenen) ist nur über den Zustand einer allgemeinen Auflockerung möglich, weshalb wir den Mahleffekt als verallgemeinerten „*Hedwall-Effekt*“ erklären wollen. Die Mischung  $\text{MgO}^* + \text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt bis 300° gleiches  $EV$  wie  $\text{MgO}^*$  allein. Der „*Hedwall-Effekt*“ bei 360° ist kaum noch zu erkennen. Bei steigender Temperatur ist das  $EV$  immer wesentlich geringer als jenes von  $\text{MgO}^*$  allein. Ein sehr flaches Maximum tritt bei 800° auf. Bei Temperaturen von 800 bis 1200° ist das  $EV$  ziemlich gleich, was auf die bei 1200° noch nicht beendete Reaktion schließen läßt.

Die Abb. 2a betrifft ein gemahlenes  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ , ein gemahlenes  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  mit der gleichen Menge inaktivem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gemischt und die Mischung  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  mit inaktivem  $\text{MgO}$ . Um eine chemische Veränderung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auszuschließen, wurde die Reaktion  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} = \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  immer mit Sauerstoff als Trägergas durchgeführt. Der Mahleffekt bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  ist nur schwach ausgebildet. Bis ungefähr 700° erfolgt ein schwacher Anstieg des  $EV$ , um dann im Gebiet vorherrschender Gitterdiffusion steil anzusteigen. In der Mischung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  mit der gleichen Menge inaktivem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist das  $EV$  gleich wie jenes von  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  allein, das heißt, daß die Beimengung keine Herabsetzung der Emanationsabgabe bewirkt, wie man glauben würde. In der Mischung  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  mit inaktivem  $\text{MgO}$  erfolgt schon bei 300° eine Wechselwirkung, die sich in einer starken Vergrößerung des  $EV$  auswirkt. Der Zusatz von inaktivem  $\text{MgO}$  bewirkt eine Auflockerung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gitters. Bei 600° treten in den *Debye*-Aufnahmen erstmalig Spinelllinien auf. Der Reaktionsbeginn zeichnet sich in der  $EV/T$ -Kurve durch einen geringen Abfall des  $EV$  ab. (Ende der Molekülumgruppierungen in der Oberfläche.) Ab 700° steigt im Gebiet der Gitterdiffusion das  $EV$  wieder steil an, um ab 900° das gleiche  $EV$  zu zeigen wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  allein. Der Absolutwert des  $EV$  läßt sich bei so steilem Anstieg wegen des Spitzeneffektes<sup>11</sup> nur ungefähr angeben.

Die Abb. 2b zeigt die  $EV/T$ -Kurven von gemahlenem  $MgO^*$ , ungemahlenem  $MgO^*$  und die Mischung von  $MgO^* + Fe_2O_3$ , wobei immer Sauerstoff als Trägergas diente. Das  $EV$  von  $MgO^*$  ist fast das gleiche wie im Stickstoffstrom. Sehr ausgeprägt ist auch hier der Mahleffekt bei  $360^\circ$ . In der Mischung  $MgO^* + Fe_2O_3$  ist das  $EV$  bis  $250^\circ$  gleich wie von  $MgO^*$  allein. Der Mahleffekt ist bei  $360^\circ$  gerade noch erkennbar, das  $EV$  bleibt bis  $800^\circ$  sehr niedrig, steigt anschließend stark an, um erst wenig über  $1000^\circ$  das  $EV$  des reinen  $MgO^*$  wieder zu erreichen. Damit ist aber die Reaktion zwischen  $MgO + Fe_2O_3$  beendet und der nun folgende Abfall des  $EV$  erklärt sich zwangsläufig aus der nun einsetzenden Rekristallisation bzw. Ausheilung von Gitterbaufehlern. Bestätigt wird dies durch das Debyeogramm einer Probe, welche bis  $1100^\circ$  erhitzt keine  $MgO$ - und  $Fe_2O_3$ -Linien mehr aufweist, sondern nur Spinelllinien.

Deutlicher als im Falle  $MgO + Al_2O_3$  lässt sich bei  $MgO + Fe_2O_3$  das unterschiedliche Verhalten der beigemischten inaktiven Komponente, in einem Fall diffusionsfördernd, im anderen Fall diffusionshemmend, aufzeigen. Wir erklären dies dadurch, daß die leichter bewegliche Komponente die Oberfläche der anderen umhüllt, an der Grenzschicht die Reaktion beginnt und durch Hineindiffundieren der beweglicheren Komponente durch die gebildete Spinellschicht weiter fortschreitet.

### Zusammenfassung

Wir haben die Temperatur eines Gemisches von  $1\ MgO : 1\ Al_2O_3$  langsam gesteigert. In dem Gebiete von  $600$  bis  $800^\circ$  zeigt das Emaniervermögen des  $Al_2O_3$  eine Steigerung an, die weitaus größer ist, als sie durch diese Temperaturerhöhung allein zu erwarten wäre. Innerhalb des gleichen Temperaturgebietes zeigt der Anstieg des Emaniervermögens des  $MgO$  eine starke Bremsung. Das  $Al_2O_3$  hat seine Oberfläche vergrößert, indem es über dem  $MgO$  einen Überzug bildete, das  $MgO$  hat hingegen seine emanierende Oberfläche verringert, indem dies durch das  $Al_2O_3$  blockiert wurde. Bei  $800^\circ$  tritt im Röntgenogramm erstmalig eine Linie der Verbindung  $Mg(AlO_2)_2$  auf. Bei dem weiteren Erhitzen geht die weitere Spinellbildung so vor sich, das  $Al_2O_3$  konzentrisch von außen her immer tiefer in das Innere der  $MgO$ -Partikelchen eindringt.

Ein analoges Verhalten zeigt ein Gemisch von  $1\ MgO : 1\ Fe_2O_3$  bei langsamer Temperatursteigerung. Der unerwartete Anstieg des Emanationsvermögens des  $Fe_2O_3$  liegt hier zwischen  $200$  und  $600^\circ$  und der entgegengesetzte Effekt zeigt sich bei dem  $MgO$  etwa zwischen  $400$  und  $700^\circ$ . Bei  $600^\circ$  wird im Röntgenogramm erstmalig eine Linie der Kristalle der Verbindung  $Mg(FeO_2)_2$  wahrnehmbar.

Diese Arbeit wurde mit Hilfe der Dr.-Paul-Schwarzkopf-Stiftung (Reutte/Tirol) durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle unser herzlichster Dank ausgesprochen sei.