

Alkalialuminate und Alkaligallate mit Mullitstruktur

Vom Fachbereich Geowissenschaften und Geographie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Mag. rer. nat. Paul Angerer

geboren am 4. 12. 1967 in Linz a. d. Donau

2001

Referent: Prof. Dr. H.Schneider

Korreferent: Prof. Dr. S. Rahman

Tag der Promotion: 5. 7. 2001

Zusammenfassung

Die Verbindungen Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, Kaliumaluminat $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ und Rubidiumaluminat $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ kristallisieren in einer dem Mullit isotypen Struktur. Innerhalb des Systems dieser Verbindungen besteht vollständige Mischbarkeit im gesamten binären und ternären Bereich. Der Einfluß der gerüstmodifizierenden Alkaliatome auf die Struktur ist gering, die Gitterkonstanten variieren im gesamten System der Alkalialuminate nur wenig.

Die Verbindungen Kaliumgallat und Rubidiumgallat besitzen ebenfalls Mullitstruktur, ein isotypes Natrium- oder Caesiumgallat wurde nicht gefunden.

In der gesamten binären Reihe Rubidiumaluminat - Rubidiumgallat besteht eine vollständige Mischbarkeit. Die Gitterkonstanten zeigen eine starke Veränderung durch den Einfluß der gerüstbildenden Atome Aluminium und Gallium.

Anstelle des Aluminiums kann auch bis zu 30% dreiwertiges Eisen, bzw. bis etwa 20% anstelle des Galliums eingebaut werden.

Die Zellmetrik wurde durch Verfeinerung der Positionen der stärkeren Beugungsreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm bestimmt. Zusätzlich wurden mit Hilfe der Rietveld-Methode bei ausgewählten Verbindungen die Strukturparameter ermittelt. Von allen Verbindungen konnten nur polykristalline Proben hergestellt werden.

In den untersuchten Verbindungen wird die negative Ladung des tetraedrischen und oktaedrischen Anionennetzwerkes durch Alkaliatome kompensiert. Diese besetzen die Sauerstoffdefektposition Oc. Die untersuchten Verbindungen besitzen die konstante Zusammensetzung $\text{Me}^{3+}_6\text{Me}^{+}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, d. h. sämtliche vorhandenen Sauerstofflücken in der Struktur, also 2/3 in jeder Elementarzelle, sind von den Alkaliatomen besetzt.

Darüber hinaus wurden von den Verbindungen Infrarotspektren im Bereich von Wellenzahlen von $1400 - 450 \text{ cm}^{-1}$ gewonnen und mit den bereits bekannten Daten des Al-Si-, des Al-Ge- und des Ga-Ge-Mullits verglichen. Der Verlauf der Kristallisationsreaktion aus der amorphen festen Phase bei unterschiedlichen Temperaturen wurde ebenfalls untersucht.

Schlagwörter: Alkalialuminat, Alkaligallat, Mullitstruktur

Abstract

The compounds sodium aluminate $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, potassium aluminate $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, and rubidium aluminate $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ crystallize in mullite-type structures. Complete binary and ternary miscibility exists between these aluminate phases. There is only a minor influence of the structure-modifying alkali atoms. Therefore the variation of the lattice constants in the aluminate system is small.

The crystalline sodium gallate and potassium gallate possess the same structural type. An isotypic sodium gallate or cesium gallate was not found.

In the binary system rubidium aluminate - rubidium gallate a complete miscibility is also observed. Here a strong variation of the lattice constants is observed which is caused by the structure-forming atoms aluminum and gallium.

30 % of the aluminum and 20 % of the gallium can be replaced by trivalent iron.

The cell constants were determined by refinement of the strong peaks in the X-ray powder pattern. Additionally the structural parameters of selected compounds were determined by use of the Rietveld method. Only polycrystalline samples could be obtained.

In the mullite-type phases investigated in this study the negative electric charge of the tetrahedral and octahedral anionic structure is compensated by alkali atoms. The compounds have the constant chemical composition $\text{Me}^{3+}_6\text{Me}^{+}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ which means that all existing oxygen vacancies (2/3 in each elementary cell) are occupied by alkali atoms.

Additionally IR spectra in the area of $1400 - 450$ were also measured. The results were compared with the known data of Al-Si, Al-Ge, and Ga-Ge Mullite. The crystallisation behaviour of the aluminate and gallate precursor phases was also studied.

Key words: alkali aluminate, alkali gallate, Mullite structure

Inhalt

1. Einleitung	5
1.1 Themenstellung und Zielsetzung dieser Arbeit	5
1.2 Mullit	6
1.3 Bisherige Arbeiten über siliciumfreie Verbindungen mit Mullitstruktur	7
2. Synthese der verschiedenen Aluminate und Gallate mit Mullitstruktur	9
2.1 Syntheseverfahren	9
2.1.1 Herstellung der amorphen festen Precursoren	9
2.1.2 Synthese der kristallinen Phasen	11
2.2 Natriumaluminat	13
2.2.1 Vorversuche	13
2.2.2 Thermisches Verhalten	15
2.3 Kaliumaluminat	17
2.3.1 Vorversuche	17
2.3.2 Thermisches Verhalten	17
2.4 Rubidiumaluminat	18
2.4.1 Vorversuche	18
2.4.2 Thermisches Verhalten	18
2.5 Alkalialuminate ohne Mullitstruktur	20
2.5.1 Lithiumaluminat	20
2.5.2 Caesiumaluminat	20
2.6 Ergebnisse bei der Synthese der Erdalkalialuminate	22
2.6.1 Calciumaluminat	22
2.6.2 Strontiumaluminat	22
2.6.3 Bariumaluminat	23
2.7 Alkaligallate mit Mullitstruktur	24
2.7.1 Vorüberlegungen	24
2.7.2 Rubidiumgallat	24
2.7.3 Kaliumgallat	26
2.8 Alkaligallate ohne Mullitstruktur	27
2.8.1 Natriumgallat	27
2.8.2 Caesiumgallat	27

2.9 Der Einbau von Fe(III) in die Struktur der Alkalialuminate und Alkaligallate	28
2.9.1 Allgemeine Überlegungen	28
2.9.2 Besonderheiten bei der Synthese der Fe(III)-haltigen Verbindungen	28
2.9.3 Reine Alkaliferrate(III) ohne Mullitstruktur	28
2.9.4 Fe(III)-haltige Aluminate und Gallate mit Mullitstruktur	29
3. Charakterisierung der Produkte	31
3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	31
3.1.1 Allgemeines	31
3.1.2 Probenvorbereitung	31
3.1.3 Durchführung der Messungen	31
3.1.4 Qualitative Auswertung	32
3.1.5 Bestimmung der Zellparameter	32
3.2 Untersuchungen mittels Rietveld-Verfeinerung	35
3.2.1 Allgemeines	35
3.2.2 Probenvorbereitung	35
3.2.3 Durchführung der Messungen	35
3.2.4 Rietveld-Verfeinerung	36
3.3 Dynamische-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie („Differential Scanning Calorimetry“, DSC)	37
3.3.1 Allgemeines	37
3.3.2 Probenvorbereitung und Durchführung der Experimente	37
3.4 Infrarotspektroskopie	38
3.4.1 Allgemeines	38
3.4.2 Probenvorbereitung und Durchführung der Experimente	38
4. Ergebnisse und Diskussion	39
4.1 Kristallographische Untersuchungen im ternären System der Alkalialuminate mit Mullitstruktur	39
4.1.1 Allgemeines	39
4.1.2 Die Reihe Natriumaluminat - Kaliumaluminat	39
4.1.3 Die Reihe Kaliumaluminat - Rubidiumaluminat	45
4.1.4 Die Reihe Natriumaluminat - Rubidiumaluminat	45
4.1.5 Das ternäre System Natriumaluminat - Kaliumaluminat - Rubidiumaluminat	50

4.2 Kristallographische Untersuchungen in der Mischreihe der Alkali-Aluminat-Gallate mit Mullitstruktur	55
4.2.1 Allgemeines	55
4.2.2 Die Reihe Rubidiumaluminat - Rubidiumgallat	55
4.3 Kristallographische Untersuchungen der Fe(III)-haltigen Rubidiumaluminat- und Rubidiumgallate mit Mullitstruktur	62
4.3.1 Allgemeines	62
4.3.2 Die Auswirkungen des Einbaues von Fe(III) auf die Zellmetrik	62
4.4 Die Struktur der Alkalialuminate - Ergebnisse der Rietveld-Untersuchungen	66
4.4.1 Allgemeines	66
4.4.2 Stöchiometrie der Alkalialuminate	66
4.4.3 Das Aluminatgerüst	69
4.4.4 Die Alkaliatome und ihre Verteilung in der Realstruktur	70
4.4.5 Der Einfluß der Alkaliatome auf die Struktur	79
4.4.6 Der Einfluß der Aluminium- und Galliumatome auf die Struktur	79
4.5 Thermodynamische Untersuchungen zur Bildungskinetik der Alkalialuminate	80
4.5.1 Allgemeines	80
4.5.2 Praktische Durchführung	80
4.5.3 Röntgenographische Bestimmung des kristallinen Anteils in der Probe	81
4.5.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Kristallisationsreaktion	81
4.5.5 Weitere Auswertung nach der Theorie von Avrami	84
4.6 Ergebnisse der Dynamischen-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC)	89
4.6.1 Qualitative Resultate	89
4.6.2 Quantitative Bestimmung der Kristallisationstemperatur und der Kristallisationsenthalpie bei der Bildung der Mullitphase	89
4.7 Ergebnisse und Interpretation der infrarotspektroskopischen Messungen	93
5. Zusammenfassung	99
6. Literatur	101
7. Danksagung	103
8. Lebenslauf	104

1. Einleitung

1.1 Themenstellung und Zielsetzung dieser Arbeit

Die Themenstellung dieser Arbeit ergab sich aus einer am Institut für Werkstoff-Forschung des DLR seit längerer Zeit betriebenen Arbeitsrichtung - der Untersuchung des Mullits, ein Aluminiumsilikat, das von besonderer Bedeutung für die keramische Technologie ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vom Mullit abgeleitete siliciumfreie Alkalialuminate und Alkaligallate synthetisiert und charakterisiert, sowie deren Zellmetrik und Kristallstruktur bestimmt.

Von den bereits bekannten Verbindungen Natriumaluminat und Kaliumaluminat ausgehend, konnte ein Rubidiumaluminat sowie ein Kaliumgallat und ein Rubidiumgallat mit Mullitstruktur hergestellt werden. Es wurden auch binäre und ternäre Mischreihen im System der Alkalialuminate und bei den galliumhaltigen Verbindungen untersucht. Darüber hinaus wurde auch der isomorphe Ersatz von Aluminium und Gallium durch dreiwertiges Eisen in den Mullitverbindungen im Zuge dieser Arbeit nachgewiesen.

Es wurde nicht beabsichtigt, von den metastabilen Mullitverbindungen Einkristalle herzustellen, die Erfolgsaussichten für eine solche Synthese sind auch ungünstig. Die Röntgenstrukturbestimmung wurde somit ausschließlich mit Pulverbeugungsmethoden durchgeführt.

Anschließend wurde die Kinetik der Kristallisation der Aluminatverbindungen aus der amorphen festen Phase bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Verbindungen wurden schließlich mit infrarotspektroskopischen Methoden noch weiter charakterisiert.

1.2 Mullit

Das Silikatmineral Mullit mit einer Zusammensetzung von $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ wurde erstmals in der grundlegenden Arbeit von Bowen, Greig & Zies (1924) von der Insel Mull in Schottland beschrieben und nach dem Fundpunkt benannt, nachdem dieselbe Phase früher von Thomas (1922) noch für Sillimanit gehalten wurde. Der Mullit kommt an seiner Typlokalität in der Kontaktzone von heißen Magmen mit tonigen Sedimenten vor.

Obwohl das Mineral Mullit in der Natur nur von wenigen Fundpunkten bekannt ist, besitzt die synthetisch hergestellte Phase eine überaus große Bedeutung in der keramischen Technik. Neben der konventionellen Keramik hat der Mullit in der letzten Zeit an Bedeutung als Werkstoff für den Einsatz als Strukturkeramik im Hochtemperaturbereich gewonnen. Eine Übersicht über die Verwendung des Mullits in der Keramik, Optik und Elektronik geben Aksay, Dabbs & Sarikaya (1991).

Das Aluminiumsilikat Mullit besitzt eine variable stöchiometrische Zusammensetzung, die zwischen Al_2SiO_5 und Al_2O_3 liegt, und die mit der Formel $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ beschrieben werden kann. Bei $x = 0$ liegt formal Sillimanit vor, $x = 1$ entspricht einem reinen Aluminiumoxid.

Eine Strukturaufklärung aus Einkristalldaten wurde von Saalfeld & Guse (1981) an einem 3/2-Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) durchgeführt. Die Struktur eines 2/1-Mullits wurde z.B. von Angel & Prewitt (1986) ebenfalls mit Einkristallbeugungsmethoden bestimmt.

Ban & Okada (1992) untersuchten die strukturelle Änderung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung an polykristallinen Mullitproben mit der Rietveldmethode.

Einen Überblick über den Stand der Mullitforschung insgesamt gibt Schneider, Okada & Pask (1994).

1.3 Bisherige Arbeiten über siliciumfreie Verbindungen mit Mullitstruktur

Bei der Durchsicht der Literatur stellt man fest, daß die Anzahl der bisher erschienenen Arbeiten über diese Verbindungsklasse nicht sehr umfangreich ist. Die folgende Zusammenstellung gibt einen kurzen Überblick.

Foster (1959) beschrieb als erster ein tetragonales Aluminiumoxid mit Mullitstruktur. Diese Phase ist als ι - Al_2O_3 bekannt. Die Analysen wurden an abgeschreckten Kryolith-Aluminiumoxid-Schmelzen durchgeführt. Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Beim Erhitzen oberhalb von 650°C wandelt sich die abgeschreckte Aluminiumoxidphase in ein η - Al_2O_3 um. Ghate, Hasselman & Spriggs (1973) diskutierten die Bildung einer Aluminiumoxidphase mit Mullitstruktur durch strukturelle Umwandlung aus γ - Al_2O_3 . Die Möglichkeit des Einflusses von Alkalioxiden auf diese Reaktionen wurden in diesen Arbeiten nicht in Betracht gezogen. Perrotta & Young (1974) beschrieben strukturell ähnliche Phasen in den Systemen $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Die Synthesen erfolgten dabei mittels Sol-Gel-Methode aus einer entsprechenden Nitratlösung bei anschließender Alkalienzugabe. Elliot & Huggins (1975) untersuchten die Phasen im System $\text{NaAlO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Die Autoren fanden auch eine dem Mullit sehr nahe verwandte Phase, verwendeten jedoch eine andere Synthesemethode: Veraschung eines Filterpapiers, das vorher mit einer Nitratlösung von entsprechender Zusammensetzung getränkt wurde. Duvigneaud (1974) veröffentlichte Daten einer Aluminiumoxidphase mit rhombischer Symmetrie, während schon von Saalfeld (1962) eine rhombische Al_2O_3 -Phase mit Sillimanit-Struktur beschrieben wurde. Die Genauigkeit der Ergebnisse wurde bei diesen Arbeiten durch die geringe Größe der Kristallite in den untersuchten Phasen, die zu einer Verbreiterung der Beugungsreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm führt, beeinträchtigt. Außerdem ließ die geringe Kristallgröße eine genaue chemische Analyse oft nicht zu. Mazza, Vallino & Busca (1992) untersuchten Phasen mit Mullit-Struktur in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ mit den Methoden der Röntgenpulverdiffraktometrie und Infrarotspektroskopie. Die Synthese erfolgte über nichtkristalline Precursoren, die durch Reduktion eines Gemisches der entsprechenden Alkali- und Al-Nitrate bzw. Borsäure mit Glycerin oder Weinsäure hergestellt wurden. Die Autoren stellten einen teilweisen Einbau der Boratome anstelle des Aluminiums in die Tetraederposition fest, daneben existiert auch Bor in trigonal planar koordinierter Position, während die Alkaliatome dagegen Punktlagen außerhalb des eigentlichen Aluminium-Sauerstoff-Netzwerkes an den Sauerstoffdefektstellen (Oc) besetzen. Neben den Aluminaten existieren auch Germanatverbindungen mit Mullitstruktur. Gelsdorf, Müller-Hesse & Schwiete (1958) gelang erstmals die Synthese eines Germanium-Mullits vom

Typ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$. Dabei wurde auch der Einbau von dreiwertigem Gallium anstelle des Aluminiums beobachtet. Diese Verbindungen sind aber hier nicht von Relevanz, in der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Mullitverbindungen ohne Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems untersucht.

2. Synthese der verschiedenen Aluminate und Gallate mit Mullitstruktur

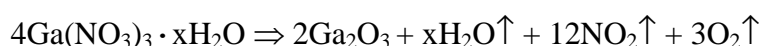
2.1 Syntheseverfahren

Hier wird zuerst eine Übersicht über das zur Herstellung der Aluminate und Gallate mit mullitähnlicher Struktur angewandte Verfahren gebracht, anschließend eine Beschreibung der spezifischen Synthesergebnisse und deren Besonderheiten im einzelnen. In Tabelle 1 werden sämtliche für die Syntheseexperimente verwendeten Chemikalien angegeben.

Die Synthese erfolgte immer nach dem von Mazza, Vallino & Busca (1992) für die Herstellung von Aluminiumboraten bzw. Alkalialuminaten mit mullitischer Struktur angegebenen Verfahren. Es wurde dabei nach einem zweistufigen Schema vorgegangen. Zuerst wurde ein nichtkristalliner Precursor dargestellt, der in einem zweiten Schritt durch Wärmebehandlung in die entsprechende kristalline Phase überführt wurde.

2.1.1 Herstellung der amorphen festen Precursoren

Zunächst wurde eine stöchiometrische Mischung von Aluminiumnitrat-Nonahydrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bzw. Galliumnitrat-Hydrat $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit den jeweiligen Nitraten hergestellt. Nach einer mechanischen Homogenisierung wurden etwa 10 - 20 Gew.-% Glycerin (1,2,3-Propantriol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) als Reduktionsmittel zugesetzt. Es wurde festgestellt, daß Syntheseversuche ohne, oder mit nur sehr wenig Zugabe von Wasser als Lösungsmittel, die besten Resultate ergeben. Unabhängig davon wird beim Erwärmen des stark hydratisierten Aluminiumnitrates dessen strukturell eingebautes Kristallwasser ausgetrieben, sodaß die weiteren Lösungsvorgänge nie in einer wasserfreien Umgebung vor sich gehen. Das zur Synthese verwendete Galliumnitrat-Hydrat $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ist dagegen nicht oder nur sehr schwach hydratisiert, deshalb wurden bei der Herstellung der Galliumverbindungen geringe Mengen Wasser zugesetzt. Der Berechnung der Einwaage wurde hier das Molekulargewicht der wasserfreien Verbindung zugrunde gelegt. Der Hydratisierungsgrad des Galliumnitrates wurde durch Bestimmung der Gewichts-differenz der Ausgangsverbindung und des geglühten Oxides (nach 4h bei 600°C) entsprechend der Reaktion

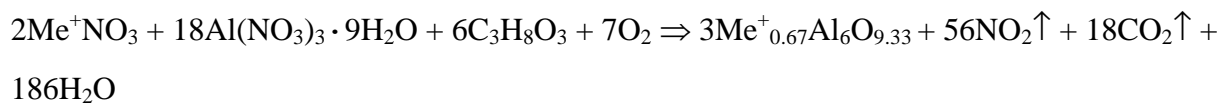


geprüft. Das Galliumnitrat erwies sich im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung als praktisch wasserfrei.

Tabelle 1. Zur Synthese verwendete Chemikalien. Im allgemeinen wurde ein Reinheitsgrad „p.A.“ nicht für notwendig erachtet, es wurden jedoch Chemikalien mit unterschiedlichem Reinheitsgrad je nach ihrer Verfügbarkeit verwendet.

Substanz	Chemische Formel	Hersteller	Produkt-Nr.
Aluminiumnitrat-Nonahydrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	RIEDEL-DE HAËN	31154
Bariumcarbonat	BaCO_3	ALFA PRODUKTE	44761604
Caesiumnitrat	CsNO_3	STREM CHEMICALS	93-5527
Calciumnitrat-Tetrahydrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MERCK	1.02121
Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	RIEDEL-DE HAËN	31233
Galliumnitrat-Hydrat	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	ALDRICH	22964-4
Glycerin (1,2,3-Propantriol)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	MERCK	1.04092
Kaliumnitrat	KNO_3	MERCK	1.05061
Lithiumcarbonat	Li_2CO_3	FLUKA	62470
Natriumnitrat	NaNO_3	MERCK	1.06535
Rubidiumnitrat	RbNO_3	ABCR	RB-5147
Salpetersäure (65%)	HNO_3	MERCK	1.00456
Strontiumnitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	STREM CHEMICALS	93-3814

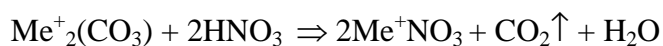
Beim Erwärmen und unter ständigem Rühren wurden die Nitrate gelöst und es bildete sich schließlich eine homogene flüssige Phase. Anschließend wurde die Temperatur weiter erhöht, bis unter Aufschäumen der Lösung zunächst die Entwicklung von Wasserdampf, CO und CO₂ einsetzt. Bei einer Temperatur von etwa 110°C beginnt die Zersetzung der Nitrate, eine rotbraune Färbung der sich entwickelnden Dampfphase zeigt die Bildung von NO_x an, das Stickoxid liegt an der Luft praktisch als NO₂ vor. Die Synthese der Alkalialuminate verläuft gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Die hier angegebene Zusammensetzung der Aluminatverbindung bezieht sich auf die mit kristallographischen Methoden erhaltenen Resultate. Die Reaktionsgleichung entspricht qualitativ den Verhältnissen bei der Gallatsynthese.

Das schaumige Reaktionsprodukt wird dabei immer viskoser, bis schließlich nach vollständiger Trocknung auf der elektrischen Heizplatte eine poröse Masse entsteht.

Auch die Verwendung von entsprechenden Carbonaten im Ausgangsgemisch führt zu denselben Resultaten. Dabei wurden die Carbonate vorher durch Zugabe von einigen ml Salpetersäure (65%ig) zersetzt, um die Bildung von unlöslichen festen Rückständen in der Reaktionslösung zu verhindern:



2.1.2 Synthese der kristallinen Phasen

Die restlichen Stickoxide werden erst bei der anschließenden Wärmebehandlung im elektrisch beheizten Ofen aus dem porösen Reaktionsprodukt vollständig entfernt. Der Ofen N60/H (380 V, 15.2 A, max. 1340°C, Fa. Naber-Industrieofenbau, Lilienthal/Bremen) ist mit einer elektronischen Regelung und einem Pt-Pt/Rh Thermoelement zur Temperaturkontrolle ausgestattet.

Im Binokular erkennt man mm-große Precursorpartikel mit glasartiger Oberfläche. Je nach der Menge des eingesetzten Glycerins können auch noch organische Reste vorhanden sein und eine unterschiedlich starke graubraune Färbung des Precursors bewirken. Diese organischen Anteile behindern die Kristallisation der gesuchten Phasen mit Mullitstruktur offenbar nicht.

Bei einem Unterschuß an Glycerin werden dagegen unzersetzte Nitrate beobachtet. Alle diese Phasen zersetzen sich bei höheren Temperaturen.

Nicht immer zeigen mittels dieses Verfahrens hergestellte Precursoren von derselben chemischen Zusammensetzung gleiches Verhalten bei der darauffolgenden Wärmebehandlung. Die größte Schwierigkeit bei diesem Syntheseweg ist es, eine ausreichend gute Homogenität des Precursors bis in den atomaren Bereich sicherzustellen. In der festen Phase vor der Synthese ist das nicht zu erreichen, erst in der flüssigen Phase während der Reduktion der Nitrate gelingt die Homogenisierung, allerdings ist nicht auszuschließen, daß bei der Bildung des porösen Precursors Differentiationsvorgänge auftreten. Ein Problem, das bei diesem Syntheseweg immer wieder auftritt, ist die Bildung einer γ - Al_2O_3 -Phase. Es ist dafür der erste Syntheseschritt, die Zersetzung der Nitrate und die Synthese des amorphen Precursors ausschlaggebend. Wenn sich einmal bei niedrigerer Temperatur größere Mengen γ - Al_2O_3 bereits gebildet haben, so kristallisieren die metastabilen mullitischen Phasen überhaupt nicht, oder nur mehr in sehr geringer Konzentration, in diesem Fall ist der amorphe Precursor für die weiteren Syntheseschritte ungeeignet.

Die Charakterisierung des Precursors erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Beschreibung siehe Kapitel 3.1).

2.2 Natriumaluminat

2.2.1 Vorversuche

Ursprünglich wurden hier die Syntheseexperimente mit einem Verhältnis (atomar) Na : Al = 1 : 6, so wie bei Mazza, Vallino & Busca (1992) angegeben, durchgeführt. Eine Phase mit mullitähnlicher Struktur konnte hier gefunden werden. Außerdem trat die natriumreichere Verbindung NaAlO₂ (mehrere ähnliche Einträge in der JCPDS-Datei; JCPDS-PDF 19-1179, 19-1177 und 33-1200), oder gelegentlich γ -Al₂O₃ (JCPDS-PDF 10-0425) als Verunreinigung auf. Offenbar war die Homogenität des Precursors noch unzureichend. Die Bildung von γ -Al₂O₃ läßt sich bei diesem Syntheseweg nie vollständig unterdrücken. Es ist dafür schon die Struktur des amorphen Precursors ausschlaggebend. Wenn sich erst einmal bei niedrigerer Temperatur größere Mengen γ -Al₂O₃ gebildet haben, so kristallisieren die metastabilen mullitischen Phasen überhaupt nicht mehr, oder nur in sehr geringer Konzentration.

In Tabelle 2 ist eine Aufstellung von sämtlichen, bei den Syntheseexperimenten beobachteten und in den folgenden Abschnitten beschriebenen Phasen und ihre Identifikation in der elektronischen JCPDS-ICDD Datei enthalten.

Im γ -Al₂O₃ besetzen die Aluminium-Atome statistisch die oktaedrischen und tetraedrischen Lücken in einer kubischen Dichtestpackung von Sauerstoffatomen.

Daneben trat eine Natrium- β -Aluminat-Phase (sog. „ β -Aluminium-Oxid“, „Hexa-Aluminat“, NaAl₁₁O₁₇, JCPDS-PDF 25-0775) auf. Diese Verbindung ähnelt strukturell dem Mineral Magnetoplumbit, Pb(Fe,Mn,Al)₁₂O₁₉. In dieser Verbindung werden kubisch-dichtestgepackte Schichten von Sauerstoffatomen (Al³⁺ in Tetraeder- und Oktaederlücken), sog. „Spinellblöcke“, durch stabilisierende Schichten unterbrochen, die die Alkali-Ionen enthalten. Die metastabile Phase mit Mullit-Struktur wandelt sich bei etwa 1000°C allmählich in dieses Natrium- β -Aluminat um, wobei die Geschwindigkeit dieser Umwandlung mit zunehmender Temperatur steigt. Andererseits erfolgt die Kristallisation der Mullitphase aus der amorphen Matrix um so vollständiger, je höher die Temperatur ist. Es muß also eine bestimmte mittlere Optimaltemperatur empirisch ermittelt werden. Sodann wurden auch Ausgangszusammensetzungen mit einem Verhältnis Na : Al = 1 : 9, 1 : 8 und 1 : 7 untersucht, um den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die gebildeten Phasen zu untersuchen. Die Mullitphase war in allen Fällen der Hauptanteil. Die Untersuchungen ergaben, daß bei einem Verhältnis Na : Al von 1 : 7 bis 1 : 8 ihr Anteil am größten war. Die weiteren Untersuchungen wurden mit einer Zusammensetzung von 1 : 8 durchgeführt.

Tabelle 2. Zusammenstellung der bei den Syntheseexperimenten aufgetretenen kristallinen Phasen und ihre Identifikation in der JCPDS-ICDD Datei.

JCPDS-PDF	Chemische Formel	Bezeichnung entsprechend JCPDS-PDF
10-0173	α -Al ₂ O ₃	α -Aluminiumoxid, Korund
10-0248	Cs ₂ O ₃	Caesiumoxid
10-0425	γ -Al ₂ O ₃	γ -Aluminiumoxid
17-0306	BaAl ₂ O ₄	Barium-Aluminium-Oxid
19-1177	NaAlO ₂	Natrium-Aluminium-Oxid
19-1179	NaAlO ₂	Natrium-Aluminium-Oxid
20-0246	γ -Ga ₂ O ₃	γ -Galliumoxid
23-1037	CaAl ₄ O ₇	Calcium-Aluminium-Oxid
24-0053	Ba(NO ₃) ₂	Bariumnitrat, Nitrobarit
24-1187	Sr ₃ Al ₂ O ₆	Strontium-Aluminium-Oxid
25-0075	Ba ₃ Al ₂ O ₆	Barium-Aluminium-Oxid
25-0122	CaAl ₁₂ O ₁₉	Calcium-Aluminium-Oxid
25-0775	NaAl ₁₁ O ₁₇	Natrium-Aluminium-Oxid
25-1402	γ -Fe ₂ O ₃	γ -Eisenoxid, Maghemit
26-0902	KGa ₁₁ O ₁₇	Kalium-Gallium-Oxid
26-0930	RbAl ₁₁ O ₁₇	Rubidium-Aluminium-Oxid
26-0933	RbGa ₁₁ O ₁₇	Rubidium-Aluminium-Oxid
27-1070	CsGa ₁₁ O ₁₇	Caesium-Gallium-Oxid
31-0960	K ₂ Al ₂₂ O ₃₄	Kalium-Aluminium-Oxid
31-1034	K ₂ Fe ₂₂ O ₃₄	Kalium-Eisen-Oxid
31-1336	SrAl ₂ O ₄	Strontium-Aluminium-Oxid
32-0788	KGa ₁₁ O ₁₇	Kalium-Gallium-Oxid
33-0664	α -Fe ₂ O ₃	α -Eisenoxid, Hämatit
33-1200	NaAlO ₂	Natrium-Aluminium-Oxid
34-0440	CaAl ₂ O ₄	Calcium-Aluminium-Oxid
37-1462	Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
38-1425	LiAl ₅ O ₈	Lithium-Aluminium-Oxid
40-0135	K ₂ Fe ₁₀ O ₁₆	Kalium-Gallium-Oxid, Kalium- β -Ferrit

Unabhängig von der chemischen Ausgangszusammensetzung wurde keine Verschiebung der Beugungsreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachtet. Die Invarianz der Gitterkonstanten deutet auf einen fest definierten Chemismus in der kristallinen Phase hin. Wenn auch mit deutlich unterschiedlichem Na : Al -Verhältnis (Pauschalzusammensetzung) eine gut kristalline Phase mit mullitähnlicher Struktur hergestellt werden konnte, so muß dabei beachtet werden, daß die chemische Zusammensetzung der koexistierenden amorphen Phase nicht genau bekannt ist, und von jener der Mullitphase abweichen könnte.

2.2.2 Thermisches Verhalten

Nach wenigen Stunden beginnt schon bei 400°C eine Phase mit mullitähnlicher Struktur zu kristallisieren. Nach 4 h bei 900°C zeigen sich im Röntgenpulverdiffraktogramm Beugungsreflexe mit geringer Halbhöhenbreite. Die Halbhöhenbreite des (220) Reflexes etwa beträgt bei 900°C $0.24^\circ 2\theta$, bei 700°C aber noch 0.30° und sinkt auf $0.18^\circ 2\theta$ bei 1000°C. Wie erwartet, nimmt mit zunehmender Temperatur die Intensität der Beugungsreflexe, die ein Maß für den Anteil der entsprechenden kristallinen Phase ist, zu. Die integrierte Fläche des (220) Reflexes beträgt z.B. bei 600°C 13%, bei 700°C 45%, und bei 800°C 83% des Wertes bei 900°C (jeweils nach 4 h). Das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde bei 900°C nur untergeordnet, Natrium- β -Aluminat überhaupt nicht gefunden. Nach 4h bei 1000°C ist die Mullitphase noch der Hauptbestandteil, daneben treten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und β -Aluminat auf. Bei 1100°C ist das Natrium- β -Aluminat und die mullitische Phase etwa gleich stark, das Aluminiumoxid liegt jetzt als $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund, JCPDS-PDF 10-0173) vor. Bei 1200°C ist dann keine Mullitphase mehr vorhanden. Es wurde bei den Versuchen mit der Natriumverbindung, ebenso wie bei allen übrigen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten isotypen Verbindungen keine Verschiebung der Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der angewandten Temperatur festgestellt.

In Abbildung 1 sind Röntgenpulverdiffraktogramme des Natriumaluminates bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Die Beugungsreflexe der entsprechenden kristallinen Phasen werden mit folgenden Symbolen bezeichnet: * = Mullitphase, γ = $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, β = Natrium- β -Aluminat, c = Korund.

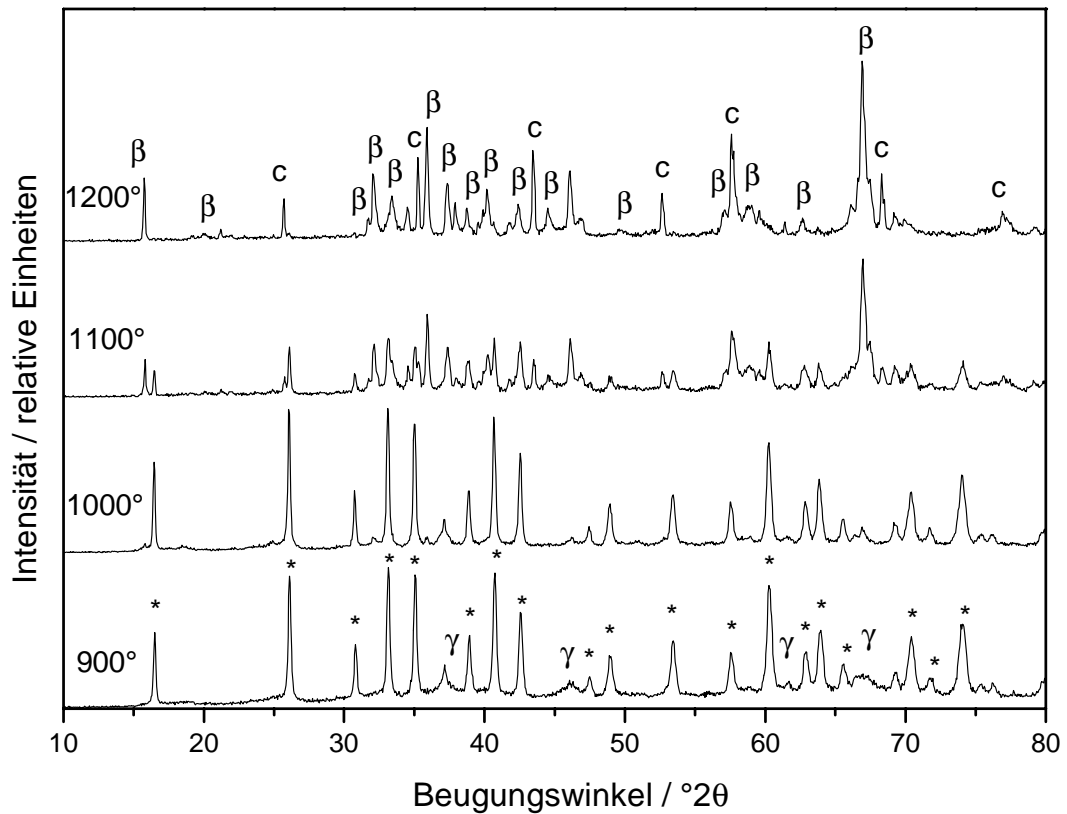


Abbildung 1. Pulverdiffraktogramme des Natriumaluminates nach Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen. Die Beugungsreflexe der identifizierten kristallinen Phasen sind mit folgenden Symbolen bezeichnet: * = Mullitphase, γ = γ - Al_2O_3 , β = Natrium- β -Aluminat, c = Korund.

2.3 Kaliumaluminat

2.3.1 Vorversuche

Zuerst wurde von dem bei Mazza, Vallino & Busca (1992) angegebenen Kationenverhältnis von $K : Al = 1 : 6$ ausgegangen. Ebenso wie bei der Natriumverbindung konnte dann eine Phase mit mullitähnlicher Struktur erhalten werden. Ein starker amorpher Untergrund im Röntgenpulverdiffraktogramm wurde allerdings wieder beobachtet. Das Kalium- β -Aluminat ($K_2Al_{22}O_{34}$, JCPDS-PDF 31-0960) trat daneben auf. Diese Phase ist mit der entsprechenden Natriumverbindung isotyp. In nachfolgenden Syntheseversuchen wurden dann bei einer Ausgangszusammensetzung von $K : Al$ von $1 : 8$ die besten Resultate erzielt. Wie bei der Natriumverbindung war die Lage der Beugungsreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm unabhängig von der chemischen Zusammensetzung konstant. Es muß also auf eine feststehende chemische Zusammensetzung der kristallinen Phase geschlossen werden. Die weiteren Untersuchungen wurden sodann mit $K : Al = 1 : 8$ durchgeführt.

2. Thermisches Verhalten

Nach einigen Stunden bei 500°C beginnt die Substanz zu kristallisieren und im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigen sich schwach die charakteristischen Beugungsreflexe der mullitähnlichen Phase. Es sind dafür also geringfügig höhere Temperaturen als bei der entsprechenden Natriumverbindung erforderlich. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der Beugungsreflexe zu. Die integrierte Fläche des (220) Reflexes beträgt z.B. bei 600°C erst 4%, bei 700°C 13%, und bei 800°C 87% des Wertes bei 900°C (jeweils nach 4 h). Die Breite der Beugungsreflexe nimmt mit steigender Temperatur entsprechend der zunehmenden Größe der Kristallite in der korrespondierenden amorphen Phase ab. Bei 800°C beträgt die Halbhöhenbreite des (220) Reflexes $0.26^\circ 2\theta$, bei 900°C $0.23^\circ 2\theta$, und bei 1000°C bereits nur mehr $0.21^\circ 2\theta$. Bis zu 1000°C wurde keine Kalium- β -Aluminat-Phase gefunden, das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nur untergeordnet. Bei 1100°C ist das Kalium- β -Aluminat beinahe so stark wie die mullitische Phase, das Aluminiumoxid als Nebenbestandteil liegt als Korund vor. Bei 1200°C (wieder jeweils nach 4 h) ist nur mehr Kalium- β -Aluminat und Korund vorhanden.

2.4 Rubidiumaluminat

2.4.1 Vorversuche

Ein Rubidiumaluminat mit mullitähnlicher Struktur wurde bisher nicht beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zuerst ein Syntheseexperiment mit einem Verhältnis $\text{Rb} : \text{Al} = 1 : 8$ durchgeführt, da bei diesem Alkali : Aluminium - Verhältnis bei der Natrium- und Kaliumverbindung die besten Resultate erzielt wurden. Eine Phase mit Mullitstruktur wurde dabei gefunden, während der Anteil an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase (JCPDS-PDF 10-0425) nur gering war.

2.4.2 Thermisches Verhalten

Die Kristallisation vollzieht sich hier erst bei etwas höheren Temperaturen als bei der Natrium- und der Kaliumverbindung. Nach 1 h bei 800°C ist die Precursor-Phase noch nahezu vollständig amorph. Nach wenigen Stunden beginnt dann die Phase mit mullitähnlicher Struktur zu kristallisieren. Nach 4 h bei 900°C zeigen sich im Röntgenpulverdiffraktogramm scharf begrenzte Beugungsreflexe. Nach 4 h bei 1000°C ist die Mullit-Phase noch einzige Phase neben dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Erst bei 1100°C wird daneben ein geringer Anteil des Rubidium- β -Aluminates ($\text{RbAl}_{11}\text{O}_{17}$, JCPDS-PDF 26-0930) beobachtet.

Bei 1200°C tritt der Korund als der Hauptbestandteil auf, es ist daneben nur Rubidium- β -Aluminat und keine mullitähnliche Phase mehr vorhanden. Bei 1300°C (jeweils nach 4 h) ist dann praktisch nur mehr Korund vorhanden.

Es wurde also auch bei der Rubidiumverbindung beobachtet, daß sich die metastabile Phase mit Mullit-Struktur bei etwa 1100°C in das Rubidium- β -Aluminat umwandelt. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Aluminate mit Mullitstruktur reagieren also zu den korrespondierenden β -Aluminaten.

In Abbildung 2 sind Röntgenpulverdiffraktogramme der drei isotypen Alkalialuminatverbindungen dargestellt. Es sind Messungen an den Proben dargestellt, bei denen der Anteil an Fremdphasen möglichst gering war, und die auch für die weiteren kristallographischen Untersuchungen verwendet wurden.

Das Verhältnis $\text{Rb} : \text{Al}$ wurde dann nicht variiert, alle weiteren Untersuchungen wurden bei einer Zusammensetzung von $1 : 8$ durchgeführt. Wieder wurde keine temperaturabhängige Verschiebung der Beugungsreflexe der Mullitphase festgestellt.

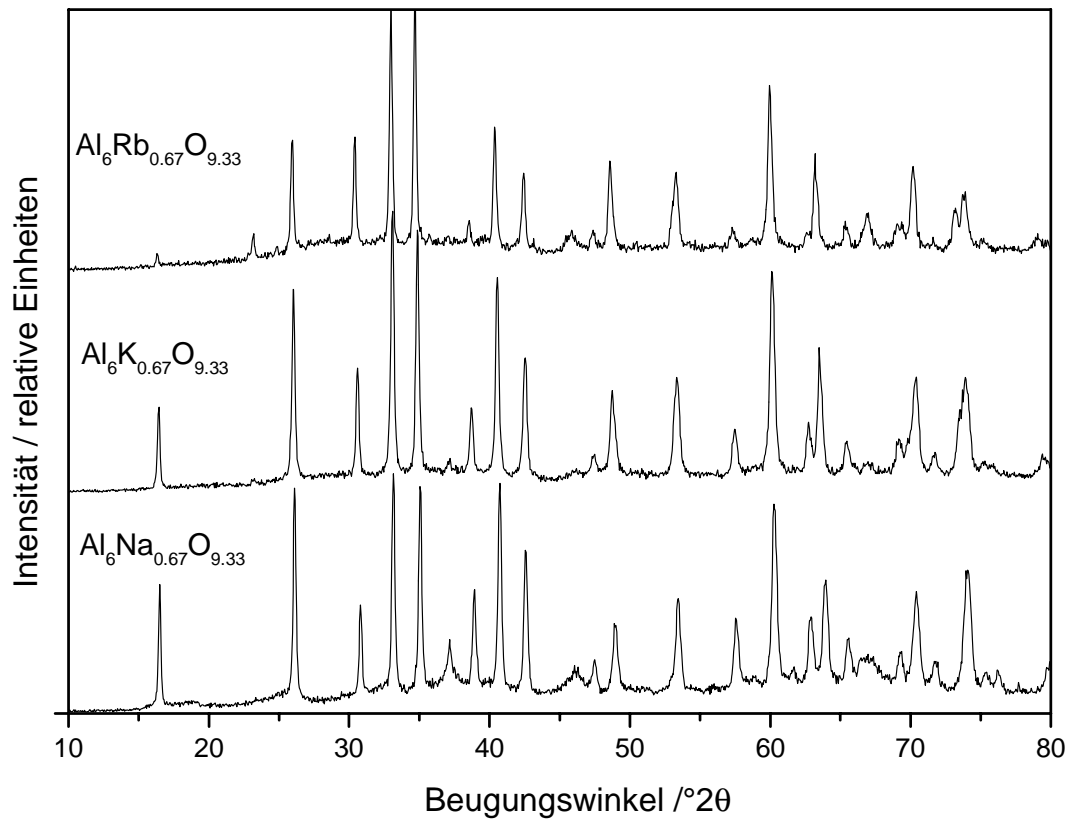


Abbildung 2. Pulverdiffraktogramme der isotypen Verbindungen Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, Kaliumaluminat $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ und Rubidiumaluminat $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$.

2.5 Alkalialuminate ohne Mullitstruktur

2.5.1 Lithiumaluminat

Entsprechend den Ergebnissen bei der Synthese von Natrium-, Kalium- und Rubidiumaluminat wurde auch bei diesen Verbindungen von einem Alkali : Aluminium-Verhältnis von 1 : 8 ausgegangen. Es wurde zur Synthese Lithiumcarbonat Li_2CO_3 und Aluminiumnitrat-Nonahydrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Vor der Reduktion wurde das Carbonat durch Zugabe von einigen ml Salpetersäure (65%) unter CO_2 -Abspaltung zersetzt.

Nach einer Behandlung des Precursors bei 900°C für 4 h wurde ausschließlich das Lithium-Aluminium-Oxid LiAl_5O_8 (JCPDS-PDF 38-1425) gefunden. Diese Phase besitzt eine inverse Spinellstruktur. Ihr Beugungsbild ist dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sehr ähnlich. Eine Phase mit Mullitstruktur konnte nicht beobachtet werden. Offenbar verhindert die höhere Stabilität des LiAl_5O_8 die Bildung einer solchen metastabilen Phase.

Weiters wurde bei einem Syntheseexperiment mit der formalen Ausgangszusammensetzung $\text{Al}_8\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{O}_{12.5}$ nach 4 h bei 900°C wiederum das LiAl_5O_8 und eine Phase mit mullitähnlichem Beugungsmuster gefunden. Bei dieser Phase konnte keine Verschiebung der Beugungsreflexe gegenüber dem reinem Natriumaluminat beobachtet werden. Offenbar wird kein oder nur sehr wenig Lithium in die Natriumaluminat-Struktur eingebaut. Andere binäre Verbindungen mit Lithium wurden nicht untersucht, da die Differenz der effektiven Ionenradien von Li^+ zu Na^+ geringer ist als zu den übrigen Alkalielementen. Die entsprechenden Werte nach Shannon & Prewitt (1969) und Shannon (1976) betragen 1.06 \AA und 1.32 \AA (achtfache Koordination).

2.5.2 Caesiumaluminat

Es wurde auch hier mit einem Alkali : Aluminium -Verhältnis von 1 : 8 gearbeitet. Zur Synthese wurde das Caesiumnitrat CsNO_3 und das Aluminiumnitrat-Nonahydrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Nach 4h bei 900°C wurde eine Al_2O_3 -Phase (JCPDS-PDF 37-1462) gefunden, bei 1000°C darüber hinaus auch das Caesiumoxid Cs_2O_3 (JCPDS-PDF 10-0248). In beiden Fällen konnten einige schwächere Reflexe nicht identifiziert werden, sie entsprechen auch nicht einem mullitähnlichen Beugungsbild. Nach 4h bei 1100°C war ausschließlich Korund (JCPDS-PDF 10-173) vorhanden.

Sodann wurden Precursoren mit den Ausgangszusammensetzungen $\text{Al}_8\text{Rb}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{O}_{12.5}$ und $\text{Al}_8\text{Rb}_{0.2}\text{Cs}_{0.8}\text{O}_{12.5}$ hergestellt. Bei 900°C wird eine Phase mit mullitähnlicher Struktur beobachtet, deren Reflexe mit steigendem Caesiumgehalt stark an Intensität abnehmen. Bei beiden Zusammensetzungen konnte keine Verschiebung der Beugungsreflexe gegenüber dem

reinen Rubidiumaluminat mit mullitähnlicher Struktur beobachtet werden, der Einbau von Caesium in die Mullit-Struktur ist somit nicht nachweisbar. Der zu große effektive Ionenradius des Caesiumions, 1.88 \AA nach Shannon & Prewitt (1969) und Shannon (1976) für achtfache Koordination, verhindert den Einbau in die Defektsauerstoffposition des Aluminat-Anionengerüsts.

Andere binäre Caesiumverbindungen wurden nicht untersucht, da die Differenz der effektiven Ionenradien zu anderen Alkaliatomen noch größer ist, also eine Mischkristallreihe mit anderen Alkali-Elementen sehr unwahrscheinlich wäre.

Darüber hinaus konnte auch keine teilweise Mischkristallbildung mit den entsprechenden Aluminatverbindungen des Natriums und des Rubidiums festgestellt werden. Im Gegensatz dazu besteht zwischen den drei Alkali-aluminatphasen mit Mullitstruktur (Natrium-, Kalium- und Rubidiumaluminat) im gesamten binären und ternären Bereich eine vollständige Mischbarkeit.

2.6 Ergebnisse bei der Synthese der Erdalkalialuminate

Bei allen reinen Erdalkalialuminat-Endgliedern wurde niemals eine mullitähnliche Phase gefunden. Es konnte auch nirgends ein Einbau von Erdalkalien in die Mullitstruktur der Alkalialuminate nachgewiesen werden.

2.6.1 Calciumaluminat

Für die Synthese wurde das Calciumnitrat-Tetrahydrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und das Aluminiumnitrat-Nonahydrat verwendet. Das Verhältnis Ca : Al betrug jeweils 1 : 16, 1 : 6, 1 : 4 bzw. 1 : 3. Bei 900°C kristallisierte bei den calciumreicheren Zusammensetzungen das CaAl_4O_7 (JCPDS-PDF 23-1037). Bei der calciumreichsten Verbindung trat darüber hinaus die Phase CaAl_2O_4 (JCPDS-PDF 34-0440) auf, bei Ca : Al = 1 : 6 wurde $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS-PDF 25-0122) beobachtet. Nur bei Ca : Al = 1 : 16 wurde schlecht kristallines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-PDF 10-0425) gefunden.

Auch Natrium-Calcium-Aluminat-Precursoren mit den Ausgangszusammensetzungen $\text{Al}_8\text{Na}_{0,9}\text{Ca}_{0,05}\text{O}_{12,5}$, $\text{Al}_8\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{12,5}$, $\text{Al}_8\text{Na}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{O}_{12,5}$, $\text{Al}_8\text{Na}_{0,4}\text{Ca}_{0,3}\text{O}_{12,5}$ bzw. $\text{Al}_8\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,4}\text{O}_{12,5}$ wurden hergestellt, um zu untersuchen, ob in die Natriumaluminatstruktur Calcium eingebaut werden kann. Ausgangspunkt war eine Zusammensetzung mit $\Sigma(\text{Natrium} + 2 \cdot \text{Calcium}) : \text{Aluminium} = 1 : 8$, es wurde also jedes Atomäquivalent Na^+ unter Berücksichtigung der Ladung durch $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ ersetzt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt eine Phase mit mullitähnlicher Struktur ähnlich dem reinen Natriumaluminat. Der Anteil dieser Phase nimmt mit zunehmendem Calciumgehalt stark ab, während an den entsprechenden Beugungsreflexen keine Verschiebung gegenüber dem reinen Natriumaluminat erkennbar ist. Es werden also keine nachweisbaren Mengen Calcium eingebaut. Weiters wurde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-PDF 10-0425) gefunden, dessen Anteil dem der mullitähnlichen Phase etwa komplementär ist.

2.6.2 Strontiumaluminat

Es wurde aus einem stöchiometrischen Gemisch von Strontiumnitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, und Aluminiumnitrat-Nonahydrat ein Precursor der Zusammensetzung $\text{Al}_{16}\text{SrO}_{25}$ hergestellt. Nach 4h bei 900°C wurden hauptsächlich $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-PDF 10-0425) und $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (JCPDS-PDF 24-1187) beobachtet, sowie untergeordnet SrAl_2O_4 (JCPDS-PDF 31-1336).

Darüber hinaus wurde ein Precursor $\text{Al}_8\text{K}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{O}_{12,5}$ hergestellt. Bei dieser Zusammensetzung wurden wieder die bereits beschriebenen Phasen gefunden, jedoch keine mullitähnliche Phase.

2.6.3 Bariumaluminat

Hier wurde zum Unterschied von den meisten anderen Syntheseexperimenten das Kation nicht als Nitrat sondern als Carbonat (BaCO_3) eingebracht. Der verbleibende ungelöste Anteil des Ausgangsgemisches wurde vor der Reduktion durch Zugabe von einigen ml Salpetersäure (65%) gelöst und anschließend wie bisher vorgegangen.

Das Verhältnis Ba : Al (atomar) in den Syntheseansätzen betrug 1 : 16, 1 : 8, 1 : 6 bzw. 1 : 4. Nach 2 h bei 400°C ist stets eine bedeutende Menge von Bariumnitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (JCPDS-PDF 24-0053) vorhanden. Nach 4 h bei 900°C ist immer die Phase BaAl_2O_4 (JCPDS-PDF 17-0306) vorhanden, ihr Anteil sinkt mit steigendem Bariumanteil. Bei der bariumreichsten Zusammensetzung war auch das $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (JCPDS-PDF 25-0075) vorhanden. Daneben wurde auch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gefunden, dessen Anteil erwartungsgemäß mit steigendem Aluminiumanteil zunimmt. Eine mullitähnliche Phase wurde hier nicht beobachtet.

2.7 Alkaligallate mit Mullitstruktur

2.7.1 Vorüberlegungen

Die Untersuchung der kieselensäurefreien Phasen mit mullitähnlichen Strukturen im Rahmen dieser Arbeit beschränkte sich nicht nur auf das System der Alkalialuminate.

Die effektiven Ionenradien des dreiwertigen Aluminiums und Galliums sind ähnlich, sie betragen nach Shannon & Prewitt (1969) und Shannon (1976) 0.53 bzw. 0.61 Å in tetraedrischer, 0.675 bzw. 0.760 Å in oktaedrischer Koordination. Es sind auch Alkali-Gallium-Sauerstoff-Verbindungen (sog. Alkali-,Gallate“) bekannt, die den bereits erwähnten Alkali- β -Aluminat-Phasen entsprechen. Das deutet auf mögliche korrespondierende metastabile Gallat-Mullite bereits hin.

Das bei den Aluminaten angewandte Syntheseverfahren nach Mazza, Vallino & Busca (1992) wurde bei den Galliumverbindungen beibehalten.

Diese Experimente zeigten, daß Gallate des Kaliums und des Rubidiums mit Mullitstruktur existieren. In Abbildung 3 sind die Röntgenpulverbeugungsdiagramme dieser Phasen und des Rubidiumaluminates einander gegenübergestellt. Die Beugungsdiagramme sind einander sehr ähnlich, die Positionen der Beugungsmaxima der Gallate sind gegenüber den Aluminiumverbindungen jedoch deutlich verschoben.

Das Natriumgallat und das Caesiumgallat bilden keine kristallinen Verbindungen mit Mullitstruktur. Versuche mit Lithium oder mit den Erdalkalielelementen wurden nicht durchgeführt. Das thermische Verhalten der Galliumverbindungen wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Probenmengen nicht in demselben Umfang wie bei den Aluminaten untersucht. Eine binäre Mischreihe mit Verbindungen etwa vom Typ $\text{Al}_6(\text{K}_y\text{Rb}_z)_{0.67}\text{O}_{9.33}$ wurde ebenfalls nicht hergestellt.

2.7.2 Rubidiumgallat

Zuerst wurden die Syntheseexperimente mit einem Verhältnis $\text{Rb} : \text{Ga} = 1 : 9$ (bezogen auf die wasserfreien Verbindungen) durchgeführt, um einen möglichen Anteil von adsorptiv oder strukturell gebundenem Wasser in der Galliumnitrat-Struktur zu berücksichtigen. Dabei wurde in den Proben immer ein größerer $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Anteil gefunden, Experimente mit $\text{Rb} : \text{Ga} = 1 : 8$ ergaben dann bessere Resultate. Offenbar ist der Wassergehalt des Galliumnitrates vernachlässigbar, was auch mit den Ergebnissen aus der Bestimmung des Glühverlustes übereinstimmt (siehe Kapitel 2.1). Nach einer Wärmebehandlung von 4 h bei 700°C bildete die Phase mit Mullitstruktur den Hauptanteil. Der amorphe Anteil in der Probe war aber noch relativ hoch, daneben wurde auch $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (JCPDS-PDF 20-0246) gefunden. Nach 4 h bei

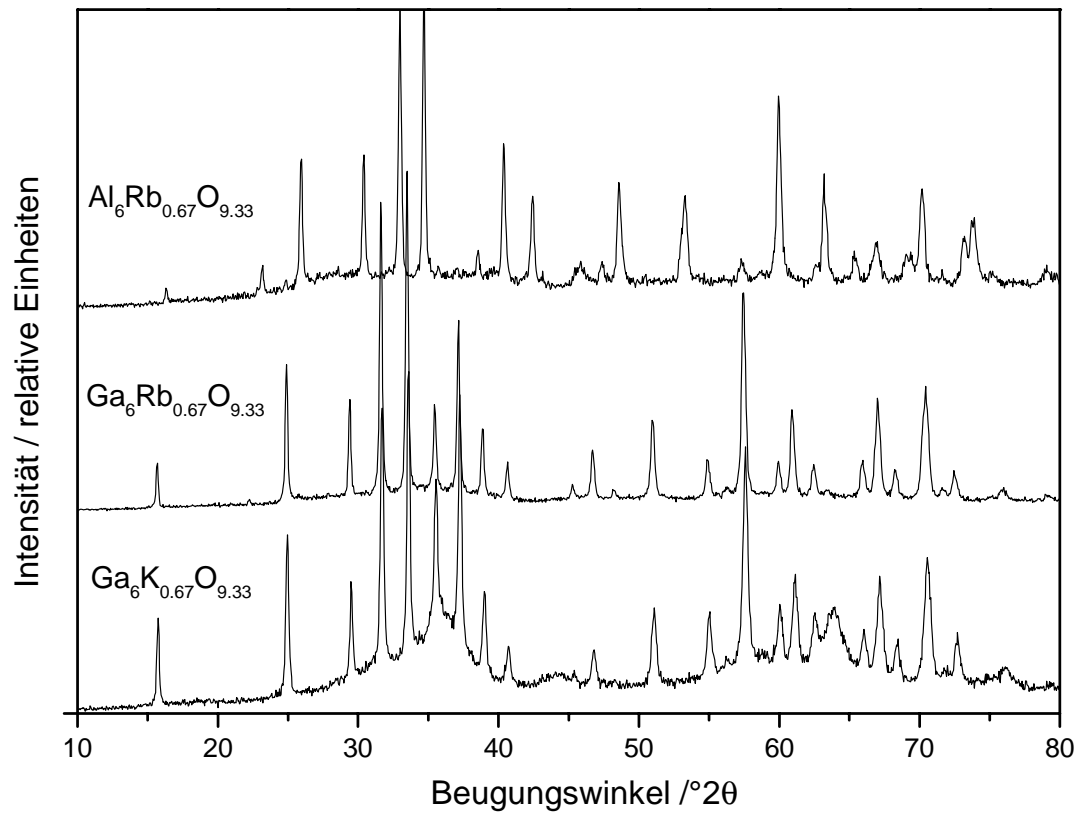


Abbildung 3. Pulverdiffraktogramme der isotypen Verbindungen Rubidiumaluminat $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, Rubidiumgallat $\text{Ga}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ und Kaliumgallat $\text{Ga}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$.

800°C lagen dieselben kristallinen Phasen vor, der amorphe Anteil war geringer. Nach 4 h bei 900°C war zusätzlich das Rubidium- β -Gallat $\text{RbGa}_{11}\text{O}_{17}$ (JCPDS-PDF 26-0933) vorhanden. Im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigten sich scharf begrenzte Beugungsreflexe, die Halbhöhenbreite des (220) Reflexes verringerte sich von $0.17^\circ 2\theta$ nach 4 h bei 700°C nur unwesentlich auf $0.16^\circ 2\theta$ nach 4 h bei 900°C. Die Intensitäten der Reflexe (integrierte Flächen) zeigten dabei keine signifikanten Änderungen.

2.7.3 Kaliumgallat

Die Synthesen wurden ausschließlich mit einem Verhältnis $\text{K} : \text{Ga} = 1 : 8$ durchgeführt, da damit bei den Aluminatverbindungen und bei dem Rubidiumgallat die besten Resultate erzielt wurden. Nach 4 h bei 700°C bildete eine Phase mit Mullitstruktur den Hauptanteil, daneben trat untergeordnet $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ auf. Ebenso war die Mullit-Phase nach 4 h bei 800°C wieder der überwiegende Bestandteil, außer dem $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wurde das Kalium- β -Gallat $\text{KGa}_{11}\text{O}_{17}$ (mehrere Einträge in der Pulverbeugungsdatei; JCPDS-PDF 32-0788, 26-0902) identifiziert.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm verringerte sich die Halbhöhenbreite beispielsweise des (220) Reflexes unwesentlich von $0.21^\circ 2\theta$ bei 700°C auf $0.19^\circ 2\theta$ bei 800°C (jeweils nach 4 h). Die integrierte Intensität desselben Reflexes (entsprechend dem Anteil der kristallinen Phase) erhöhte sich im entsprechenden Temperaturintervall um 16%.

Auch bei den Alkaligallaten mit Mullitstruktur wurde keine temperaturabhängige Verschiebung der Beugungsreflexe festgestellt.

Diese Verbindungen reagieren mit zunehmender Temperatur -ebenso wie die entsprechenden Aluminiumverbindungen- zu den korrespondierenden β -Gallaten.

2.8 Alkaligallate ohne Mullitstruktur

2.8.1 Natriumgallat

Es wurde bei dieser Verbindung mit einem Verhältnis von Na : Ga = 1 : 8 gearbeitet. Nach einer thermischen Behandlung des amorphen Precursors von 4 h bei 700°C konnte nur das γ -Ga₂O₃ (JCPDS-PDF 20-0246) gefunden werden. Die Beugungsreflexe waren stark verbreitert, was auf eine sehr geringe Kristallitgröße schließen lässt. Nach 4 h bei 800°C sind mehrere Beugungsreflexe zu sehen, deren Identifikation schwierig ist. Es könnte sich um eine Ga₂O₃-Modifikation oder um ein Natrium- β -Gallat handeln. Im Unterschied zum Natriumaluminat wurde keine Phase mit mullitähnlicher Struktur beobachtet.

Offenbar ist das Natriumion zu klein, um das größere Gallat-Anionengerüst zu stabilisieren, so wie es bei dem analogen Natriumaluminat geschieht.

2.8.2 Caesiumgallat

Auch bei dieser Verbindung wurde von einem Verhältnis Cs : Ga = 1 : 8 ausgegangen. Die amorphe Ausgangsphase wurde jeweils 4 h bei 800°C und bei 900°C thermisch behandelt. In keinem Fall wurde eine Phase mit mullitähnlicher Struktur gefunden. Die Identifikation der entstehenden kristallinen Phasen ist hier schwierig. Einige Beugungsreflexe stimmen mit dem Caesium- β -Gallat (CsGa₁₁O₁₇, JCPDS-PDF 27-1070) überein, daneben liegen noch andere Phasen vor. Es könnte sich um bisher unbekannte metastabile Phasen handeln, deren Bildung mit der angewandten Synthesemethode zusammenhängt.

Ein Caesiumgallat mit Mullitstruktur könnte existieren, das größere Gallat-Anionengerüst würde den Einbau von Caesiumionen an der Sauerstoffdefektposition möglicherweise erlauben (siehe Kapitel 4.4). Wahrscheinlich wird die Mullitbildung aber durch thermodynamisch stabilere Phasen gehemmt.

2.9 Der Einbau von Fe(III) in die Struktur der Alkalialuminate und Alkaligallate

2.9.1 Allgemeine Überlegungen

Es ist bekannt, daß das dreiwertige Eisen in den Alkali- β -Aluminat-Phasen das Aluminium ersetzen kann. Da sich die kieselsäurefreien Aluminate und Gallate stets bei höheren Temperaturen in die korrespondierenden β -Aluminat- bzw. β -Gallat-Phasen umwandeln, wurde zuerst versucht, reine Alkali-Fe(III)-Verbindungen („Alkali-Ferrate(III)“ oder auch „Alkali-Ferrite“) mit Mullitstruktur zu erhalten. Dabei wurde erneut die Synthesemethode nach Mazza, Vallino & Busca (1992) angewandt, um möglichst äquivalente Bildungsbedingungen zu erreichen. Es wird dabei von der Verbindung Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ausgegangen, die übrigen eingesetzten Chemikalien entsprechen den vorangegangenen Versuchen (siehe Zusammenstellung in Tabelle 1).

2.9.2 Besonderheiten bei der Synthese der Fe(III)-haltigen Verbindungen

Während der Zersetzung des stöchiometrischen Nitratgemisches durch Zugabe von Glycerin als Reduktionsmittel waren bisher die stabilen Ionen Al^{3+} und Ga^{3+} in ihrer Wertigkeitsstufe unverändert. Beim dreiwertigen Eisen besteht immer die Gefahr einer Reduktion zum Fe^{2+} , wobei schwer einzuschätzen ist, wie dadurch die Synthese der amorphen Precursorphase beeinflußt werden könnte. Jedenfalls liegt das Eisen nach dem 2. Syntheseschritt, der Wärmebehandlung unter oxidierenden Bedingungen im elektrischen Ofen, immer in der dreiwertigen Wertigkeitsstufe vor. Das Eisen(III)nitrat-Nonahydrat ist von gelblicher Farbe, während der Reduktion färbt sich das Reaktionsgemisch dunkel, die feste Precursorphase ist nach der Trocknung auf der Heizplatte dunkelbraun. Die nicht eisenhaltigen Verbindungen sind hier höchstens leicht gelblich. Nach der Wärmebehandlung und der vollständigen Zersetzung der organischen Anteile im elektrischen Ofen sind die Ferrat(III)-Proben rötlich braun.

2.9.3 Reine Alkaliferrate(III) ohne Mullitstruktur

Das Verhältnis Alkali/Fe betrug bei der Synthese des Natriumferrates(III), wie auch bei den anderen Alkaliferraten(III), 1 : 8. Nach 4 h bei 800°C war nur Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS-PDF 33-0664) vorhanden. Eine Phase mit Mullitstruktur konnte nicht gefunden werden. Diese Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

Bei der Synthese des Kaliumferrates(III) war nach 4 h bei 600°C der kristalline Anteil insgesamt noch gering, es wurde nur wenig Hämatit gefunden, vor allem schlecht kristallines Kaliumferrat(III) $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ (JCPDS-PDF 31-1034, ein ähnliches Röntgenbeugungsmuster besitzt auch das „Kalium- β -Ferrit“ $\text{K}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$, JCPDS-PDF 40-0135) und eventuell geringe

Anteile von Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS-PDF 25-1402), einer thermodynamisch metastabilen Phase mit einer spinellähnlichen Struktur. Nach 4 h bei 800°C war der kristalline Anteil groß, er bestand dann nur mehr aus Hämatit und $\text{K}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$.

Bei den Syntheseexperimenten mit Rubidiumferrat(III) wurde nach 4 h bei 600°C Maghemit und untergeordnet Hämatit gefunden. Nach 4 h bei 800°C wurde dann Hämatit und Anteile einer nicht identifizierbaren Phase, möglicherweise ein den „Alkali- β -Aluminat-Phasen“ vergleichbares Rubidiumferrat(III) beobachtet. Auch bei dieser chemischen Zusammensetzung konnte keine Verbindung mit mullitähnlicher Struktur gefunden werden.

2.9.4 Fe(III)-haltige Aluminate und Gallate mit Mullitstruktur

Nachdem reine Alkaliferrate(III) mit mullitähnlicher Struktur nicht hergestellt werden konnten, wurde untersucht, ob zumindest ein unvollständiger Ersatz von Al^{3+} und Ga^{3+} durch das Fe^{3+} -Ion in diesem Strukturtyp möglich ist. Diese Untersuchungen wurden nur mit Rubidiumverbindungen durchgeführt, da einerseits bei den Syntheseversuchen mit Natriumferrat(III) kein β -Ferrate auftrat, so wie es immer mit den Mullitphasen korrespondiert, andererseits wird das größere Gallat-Gerüst durch das große Rubidiumatom besser stabilisiert, die Rubidiumverbindungen sollten also die größte Stabilität besitzen.

Bei den Aluminatverbindungen $(\text{Al}_u\text{Fe}_w)_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ wurde mit zunehmendem Gehalt an Fe(III) eine immer stärkere Verschiebung der Beugungsreflexe der mullitischen Phase in Richtung zu kleineren Winkeln beobachtet. Bis zu $w = 0.3$ (wobei $u + w = 1$ bzw. $v + w = 1$) bestand ein nahezu linearer Zusammenhang, ab $w = 0.4$ war dann die mullitartige Phase praktisch nicht mehr nachweisbar. Insgesamt verringern die Beugungsreflexe dieser Mullitphase mit steigender Eisenkonzentration ihre Intensität. Nach 4 h bei 800°C wurde neben dieser Phase immer auch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-PDF 10-0425) gefunden. Die Beugungsmaxima dieser Aluminiumoxidphase verschieben sich mit steigendem Gehalt an Eisen ebenfalls zu kleineren Beugungswinkeln hin, während ihre Intensität zunimmt.

Auch bei den entsprechenden Gallatverbindungen $(\text{Ga}_v\text{Fe}_w)_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ wurde mit zunehmendem Eisengehalt eine Verschiebung der Beugungsreflexe der mullitähnlichen Phase zu kleineren Winkeln beobachtet. Allerdings wurde bereits bei $w = 0.3$ eine solche Phase nicht mehr gefunden.

Bei der Zusammensetzung $(\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ war nach 4 h bei 600°C , bis auf stark verbreiterte Beugungsreflexe, die eine gerade beginnende Bildung des $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ anzeigen, noch keine kristalline Phase zu beobachten. Nach 4 h bei 700°C war dann die Phase mit mullit-

ähnlicher Struktur der Hauptbestandteil, daneben wurde untergeordnet auch $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (JCPDS-PDF 20-0246) gefunden. Dagegen war die Mullitphase beim $(\text{Ga}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_6\text{Rb}_{0,67}\text{O}_{9,33}$ nach 4 h bei 600°C bereits teilweise kristallisiert, daneben wurde wieder $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ beobachtet. Offenbar beeinflußt die Eisenkonzentration hier die Kristallisationstemperatur erheblich.

Ternäre Verbindungen, die sowohl Aluminium, als auch Gallium *und* Eisen enthalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht hergestellt.

3. Charakterisierung der Produkte

3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

3.1.1 Allgemeines

Diese Methode wurde einerseits zu einer ersten Charakterisierung sowohl der unbehandelten Ausgangssubstanzen als auch der wärmebehandelten Proben verwendet. Dabei sollten die kristallinen Phasen identifiziert werden. Der amorphe Anteil wurde aus der Intensität des diffusen Untergrundes im Beugungsbild und die Kristallitgröße aus der Halbhöhenbreite der Beugungsreflexe qualitativ bestimmt.

Darüber hinaus wurde damit die Gitterkonstanten der kristallinen Phasen mit Mullitstruktur in Abhängigkeit von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung bestimmt. Bei den Verbindungen der Natrium-Kalium-Aluminat-Reihe wurde mit Hilfe des Rietveld-Verfahrens ausgehend von der bei Mazza, Vallino & Busca (1992) angegebenen Kristallstruktur eine Strukturverfeinerung durchgeführt. Dafür waren Röntgenpulvermessungen mit besserer Zählstatistik erforderlich. Diese Untersuchungen wurden von Prof. Dr. R. X. Fischer am Fachbereich Geowissenschaften - Kristallographie der Universität Bremen durchgeführt.

3.1.2 Probenvorbereitung

Nach der Synthese ist die mittlere Korngröße der Probe etwa 1 mm und größer, die für die Röntgenpulveruntersuchungen vorgesehenen Substanzen wurden deshalb in einer Achatschale vorsichtig bis zu einer ausreichend kleinen Korngröße ($\approx 10 \mu\text{m}$) aufgemahlen. Die Beschaffenheit der Probe wurde stichprobenartig mit dem Binokular kontrolliert. Die aufgemahlenen Proben wurden auf einen Polyvinylchlorid-Probenträger mit einer zentralen Vertiefung von etwa 10 mm Durchmesser und 0.5 mm Tiefe aufgebracht. Anschließend wurde eine Glasplatte gegen den Probenträger gedrückt, um eine möglichst plane Probenoberfläche zu erhalten.

3.1.3 Durchführung der Messungen

Die Proben wurden mit einem Siemens D5000 Röntgenpulverdiffraktometer (Bragg-Brentano-Geometrie) untersucht. Das rechnergesteuerte Gerät ist mit einem Graphitsekundärmonochromator, automatischem Divergenzschlitz, einer Streustrahl-, und einer Detektorblende und mit einem Szintillationszähler ausgestattet. Es wurde Kupfer $K\alpha$ -Strahlung (bei 40 kV, 40 mA) verwendet. Soller-Schlitze wurden primär- und sekundärseitig

verwendet, um die Asymmetrie der Beugungsreflexe in den niederen Winkelbereichen zu vermindern. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Messungen erfolgten im „Step-Scan-Mode“, d.h. schrittweiser Bestimmung der Beugungsintensität. Die Schrittweite betrug bei Routine-Identifikationsmessungen 0.05° , bei den Messungen zur Bestimmung der Gitterkonstanten 0.01° . Für die Routinemessungen wurde ein Meßbereich von $10 - 80^\circ 2\theta$, bei einer Meßzeit von 3 s/Schritt gewählt. Um Messungen, die eine für die Bestimmung der Gitterkonstanten ausreichende Qualität aufweisen sollen, zu erhalten, wurde ein Meßbereich von $14 - 80^\circ 2\theta$, bei einer Meßzeit von 5 s/Schritt gewählt.

3.1.4 Qualitative Auswertung

Das Meß- und Auswertprogramm DIFFRAC AT V3.3 © SOCABIM 1986, 1993 - © Siemens 1993 erlaubt den Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms mit den Literaturwerten (Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe) der in der elektronischen JCPDS-ICDD Datei enthaltenen Phasen. Nahezu alle auftretenden kristallinen Phasen konnten so identifiziert werden.

Die Halbhöhenbreiten der stärksten Beugungsreflexe wurden mit demselben Programm bestimmt. Zu breite Reflexe (bei geringer Kristallitgröße) ermöglichen keine ausreichend genaue Ermittlung der Gitterkonstanten.

Die ermittelten Reflexintensitäten (integrierte Intensitäten des $K\alpha_1$ -Anteiles der Beugungsmaxima) bezogen auf den diffusen Untergrund stellen ein Maß für den kristallinen Anteil in der Probe dar. Zu geringe Intensitäten setzen die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung ebenfalls herab.

3.1.5 Bestimmung der Zellparameter

Dabei wurde von jeder Substanz jeweils eine Messung mit Silicium (aufgemahlener Einkristall) als innerem Standard durchgeführt. Die Positionen der Beugungsmaxima der Substanz wurden mit einer Polynomfunktion 2. Ordnung korrigiert. Die Korrekturfunktion wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate aus den Differenzen der beobachteten zu den theoretischen Positionen (JCPDS-PDF 27-1402) der Beugungsreflexe (111), (220), (311), (400) und (331) des Siliciums bestimmt.

Die bisherigen Untersuchungen erforderten nur eine Kenntnis der Positionen und Intensitäten der Beugungsmaxima. Die Ähnlichkeit der Pulverdiffraktogramme der isotypen Verbindungen mit mullitähnlicher Struktur zum Mullit erlaubt eine Zuordnung der Indizes der

stärksten Beugungsreflexe. Damit konnten die Zellparameter näherungsweise bestimmt werden. Um jedem beobachteten Beugungsreflex die entsprechenden Millerschen Indizes zuzuordnen, wurde dann das Programm LAZY PULVERIX (Yvon, Jeitschko & Parthé, 1977) verwendet. Das Programm berechnet aus den Zellparametern die theoretischen Positionen und Intensitäten der Beugungsmaxima, bei zusätzlich gegebener Raumgruppe und Kristallstruktur. Diese zusätzlichen Daten wurden der Arbeit von Mazza, Vallino & Busca (1992) entnommen.

In Abbildung 4 ist ein typisches Röntgenpulverdiffraktogramm (Natriumaluminat, $\text{Al}_6\text{Na}_{0,67}\text{O}_{9,33}$) und die Indizierung der Beugungsreflexe dargestellt.

Anschließend konnten mit dem Programm NBS*AIDS83 (Mighell, Hubbard & Stalick, 1983) die Zellparameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden.

Den meisten Messungen wurde das höchste Qualitätskriterium „ * “ (nach JCPDS-ICDD Standard), einigen wenigen das Kriterium „ I “ zugeordnet.

Alle untersuchten Verbindungen gehören zum rhombischen Kristallsystem. Unabhängig davon sind die Gitterkonstanten a und b immer sehr ähnlich (sogenannter „pseudotetragonaler Punkt“), bei manchen Verbindungen liegt ihre Differenz unter der Meßgenauigkeit. Die Beugungsreflexe (hkl) und (khl) sind dann nicht mehr auflösbar. Allenfalls kann versucht werden, durch Kurvenanpassung das einfache Maximum mathematisch zu entfalten. Der Beugungsreflex (240) bzw. (420) wurde deshalb nicht zur Verfeinerung herangezogen.

Die Ermittlung der Differenz der Zellkonstanten a und b ist somit schwierig, der Wert $\frac{1}{2}(a + b)$ ist wesentlich genauer zu erhalten und stimmt auch besser mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung überein. Die Bestimmung der Gitterkonstanten c ist entsprechend einfacher.

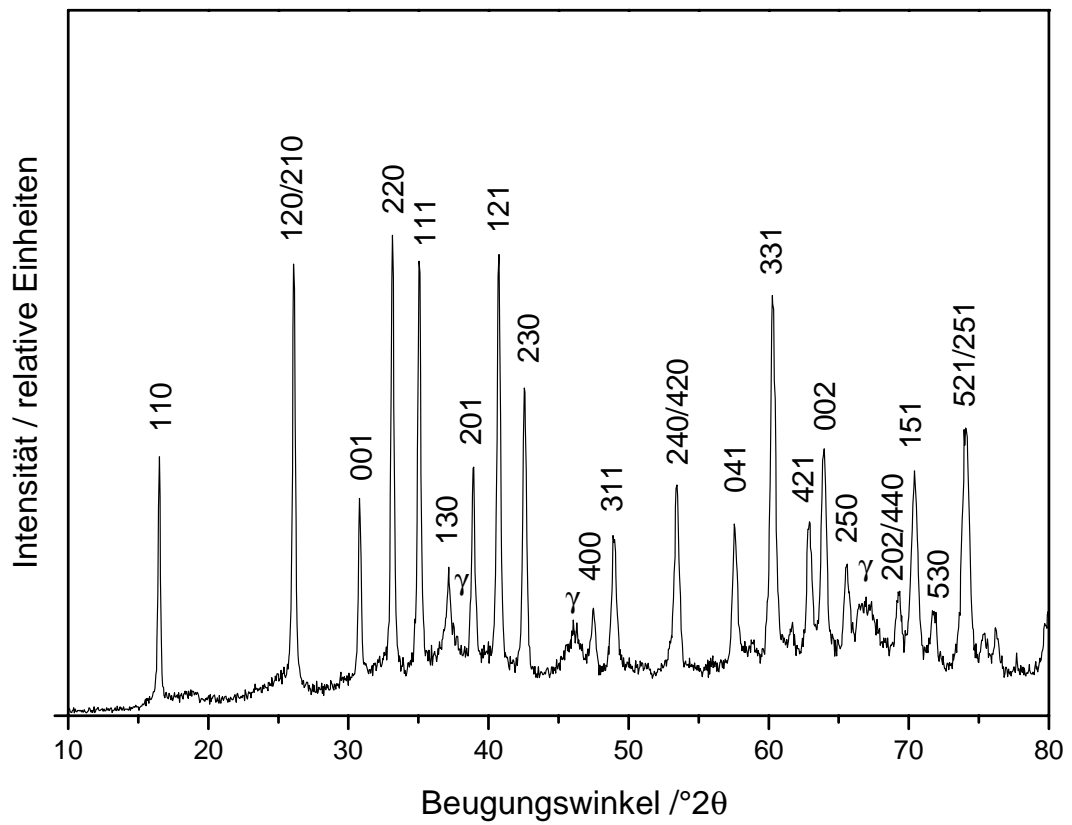


Abbildung 4. Pulverdiffraktogramm des Natriumaluminates $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ mit den entsprechenden zugeordneten kristallographischen Indizes; $\gamma = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fremdphase).

3.2 Untersuchungen mittels Rietveld-Verfeinerung

3.2.1 Allgemeines

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Auswerteverfahren zur Verfeinerung der Zellmetrik wurde beim Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0,67}\text{O}_{9,33}$ und beim Kaliumaluminat $\text{Al}_6\text{K}_{0,67}\text{O}_{9,33}$ -Phasen, von denen ja keine Einkristalle zur Verfügung stehen- die Rietveld-Methode (Rietveld, 1969) zur Bestimmung bzw. Verfeinerung der Kristallstruktur angewandt. Bei diesem Verfahren werden die gewichteten quadratischen Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten für jeden Meßpunkt (Meßschritt) des Pulverdiffraktogrammes minimiert. Mit der heute verfügbaren Rechnerkapazität hat diese Methode in verbesserter Form (z.B. die Simulation der Form der Beugungsmaxima betreffend) der Pulverdiffraktometrie wieder zu größerer Bedeutung verholfen, speziell wenn im Beugungsmuster eine Überlappung der Reflexe auftritt.

Für die Experimente waren Röntgenpulverdiffraktogramme mit einer besseren Zählstatistik erforderlich. Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. R. X. Fischer vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Fischer, Schmücker, Angerer & Schneider (2001) bzw. Fischer, Angerer & Schneider (2000) beschrieben.

3.2.2 Probenvorbereitung

Die Probenpräparation für die Rietveld-Untersuchungen entspricht der bereits beschriebenen Vorgangsweise bei den Messungen zur Bestimmung der Zellmetrik. Dabei ist es besonders wichtig, Textureffekte zu vermeiden, um die Beugungsintensitätsverteilung nicht zu verfälschen.

3.2.3 Durchführung der Messungen

Die Proben wurden mit einem rechnergesteuerten Philips X`Pert Röntgendiffraktometer (Bragg-Brentano-Geometrie), untersucht. Das Gerät war dabei mit einem Germanium-Primärmonochromator, mit einer Divergenzschlitzblende ($0,25^\circ$) und mit einer Detektorblende (0,2 mm) ausgestattet. Es wurde Kupfer $K\alpha$ -Strahlung verwendet. Die Messungen wurden immer bei Raumtemperatur durchgeführt, sie erfolgten im „Step-Scan-Mode“. Die Schrittweite betrug bei Routine-Identifikationsmessungen $0,03^\circ$, bei einem Meßbereich von $15 - 150^\circ 2\theta$.

3.2.4 Rietveld-Verfeinerung

Für die Rietveld-Verfeinerung wurde das Programmpaket PC-Rietveld plus (Fischer, Lengauer, Tillmanns, Ensink, Reiss & Fantner, 1993) verwendet.

Bei der Untergrundkorrektur wurde zwischen händisch gesetzten Stützpunkten linear interpoliert. Die Form der Beugungsmaxima wurde durch eine Pseudo-Voigt-Funktion simuliert, wobei ein verfeinerbarer Parameter den Gauss- bzw. Lorentz-Anteil als Funktion des Beugungswinkels beschreibt. Als Gesamtintensität eines Maximums wurde die Summe über alle Intensitäten innerhalb von achtfacher Halbwertsbreite um das Beugungsmaximum angenommen. Maxima innerhalb von $50^\circ 2\theta$ wurden für Asymmetrieffekte nach Rietveld (1969) korrigiert. Die Streufaktoren entsprechend dem vorliegenden atomaren Wertigkeitszustand wurden den International Tables for X-ray Crystallography (Ibers & Hamilton, 1974), die jeweiligen Werte für O^{2-} der Arbeit von Hovestreydt (1983) entnommen.

Der Fortschritt der Verfeinerung wurde anhand verschiedener Güteparameter und der Differenzkurve zwischen beobachtetem und berechnetem Pulverdiffraktogramm verfolgt.

3.3 Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie („Differential-Scanning-Calorimetry“, DSC)

3.3.1 Allgemeines

Mit Hilfe dieser Methode können die während eines Aufheizvorganges ablaufenden physikalischen und chemischen Reaktionen, soweit sie mit einem Energieumsatz verbunden sind, charakterisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte vor allem die Kristallisation der Verbindungen mit Mullitstruktur aus der amorphen festen Ausgangsphase untersucht werden. Die Ergebnisse sind auch für die Optimierung des Syntheseverfahrens von Bedeutung. Die Untersuchungen wurden an allen hergestellten Verbindungen des Alkalialuminat-Systems durchgeführt.

3.3.2 Probenvorbereitung und Durchführung der Experimente

Für die Experimente wurden jeweils etwa 35 mg der im Achatmörser fein aufgemahlene Probe verwendet.

Für die Messungen wurde ein computergesteuertes Kalorimeter DSC404 (Fa. Netzsch-Gerätebau, Selb/Bayern) eingesetzt. Die Temperatur wurde mit einem Pt-Pt/Rh Thermoelement kontrolliert. Die in einem Platintiegel befindliche Probe war während der Messung stets der normalen Luftatmosphäre ausgesetzt.

Die Datenerfassung sowie Versuchsprogrammierung und -auswertung wurde mit dem vom selben Hersteller bereitgestellten Programm SW/xxx/631 durchgeführt.

Die spezifische Wärmekapazität und die Reaktionsenthalpie wurde nach einer Kalibration der Versuchsanordnung mit Aluminiumoxid als Referenzsubstanz quantitativ bestimmt. Die Aufheizrate betrug bei den Untersuchungen 5°C/min.

3.4 Infrarotspektroskopie

3.4.1 Allgemeines

Ziel dieser Untersuchungen war es, die aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen gewonnenen Strukturinformationen zusätzlich mit den Daten aus der Infrarotspektroskopie zu vergleichen. Die Röntgenbeugung, so wie sie an den polykristallinen Proben durchgeführt wurde, liefert Aussagen über die integrale Kristallstruktur, für die Absorption im Infraroten ist dagegen vor allem die lokale Umgebung der einzelnen Atome relevant.

Die kristallinen Verbindungen Natriumaluminat, Kaliumaluminat, Rubidiumaluminat, sowie das Kalium- und das Rubidiumgallat wurden deshalb auch mittels Infrarotspektroskopie untersucht.

3.4.2 Probenvorbereitung und Durchführung der Experimente

Diese Untersuchungen wurden am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien mit einem Perkin-Elmer FTIR-Spektrometer 1760 X unter Verwendung eines Mikroilluminators („beam condensor“) durchgeführt. Die in einem Achatmörser aufgemahlene Proben wurden mit Kaliumbromid-Pulver (KBr) homogen vermischt und zu transparenten Tabletten mit einem Durchmesser von 2 mm gepreßt. Durch diese Präparationsmethode kann die Kontamination der Probe mit atmosphärischem H₂O vermindert werden. Die Proben-tabletten wurden vor der Messung jeweils für mindestens 1 h bei 110°C getrocknet. Für die Messungen in der entscheidenden Spektralzone von 1400 - 400 cm⁻¹, dem Bereich der Streck- und Deformationsschwingungen des Aluminat- und Gallatgerüsts, hat sich ein Gewichtsverhältnis Probe/KBr von 0.004 am besten bewährt. Untergrund- und Probenspektren wurden mit einer nominellen Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen. Die Spektren wurden aus 64 nacheinander gemessenen Scans integriert.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kristallographische Untersuchungen im ternären System der Alkalialuminate mit Mullitstruktur

4.1.1 Allgemeines

Neben den Verbindungen Natrium-, Kalium- und Rubidiumaluminat, die ja alle mullitähnliche Strukturen bilden, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch binäre und ternäre Mischglieder -mit zwei bzw. drei verschiedenen Alkalielementen- in diesem Phasensystem untersucht.

Dabei sollte ermittelt werden, bei welchen Zusammensetzungen sich überhaupt mullitähnliche Phasen bilden und welchen Einfluß die chemische Zusammensetzung, d.h. das stabilisierende Alkaliatom auf die Kristallstruktur der Verbindungen ausübt.

Es wurden Verbindungen vom Typ $\text{Al}_6(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Rb}_z)_{0.67}\text{O}_{9.33}$ mit x, y, z jeweils in 20%-Schritten (0, 0.2, 0.4, ... , 1) hergestellt, wobei $x + y + z = 1$ gelten muß, also einschließlich aller Kombinationen sechs ternäre und zwölf binäre Zusammensetzungen, sowie drei reine Endglieder (in Abbildung 5 ist dieses Schema in einem Dreiecksdiagramm dargestellt). Somit wurde eine gleichmäßige und vollständige Bedeckung des ternären Systems erreicht.

Im eingesetzten Reaktionsgemisch betrug das Verhältnis Summe der Alkalien : Aluminium bei allen Zusammensetzungen immer 1 : 8. Es zeigte sich, daß dann unabhängig von der chemischen Zusammensetzung die mullitähnliche Phase immer den Hauptbestandteil ausmachte. Die Beugungsreflexe dieser Phase sind dabei kontinuierlich verschoben. Es wurde also eine vollständige Mischbarkeit in der festen Phase ohne Mischungslücken beobachtet.

Es wurde dann die Zellmetrik durch Verfeinerung der Positionen der beobachteten Beugungsreflexe mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. In Tabelle 3 ist eine Zusammenstellung dieser Ergebnisse für sämtliche Alkalialuminatverbindungen gegeben.

In Abbildung 2 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der drei reinen Endglieder gegenübergestellt, die Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe sind in den Tabellen 4, 5 und 6 enthalten.

4.1.2 Die Reihe Natriumaluminat - Kaliumaluminat

Man erwartet beim Übergang von der Natrium- zur Kaliumverbindung mit steigendem mittleren effektiven Ionenradius der gerüststabilisierenden Alkaliatome eine Zunahme der Gitterkonstanten. Die Veränderung der Zellmetrik zeigt aber ein stark anisotropes Verhalten. Die Gitterkonstante c steigt nahezu linear mit zunehmenden Kalium-Gehalt in der Probe. Man

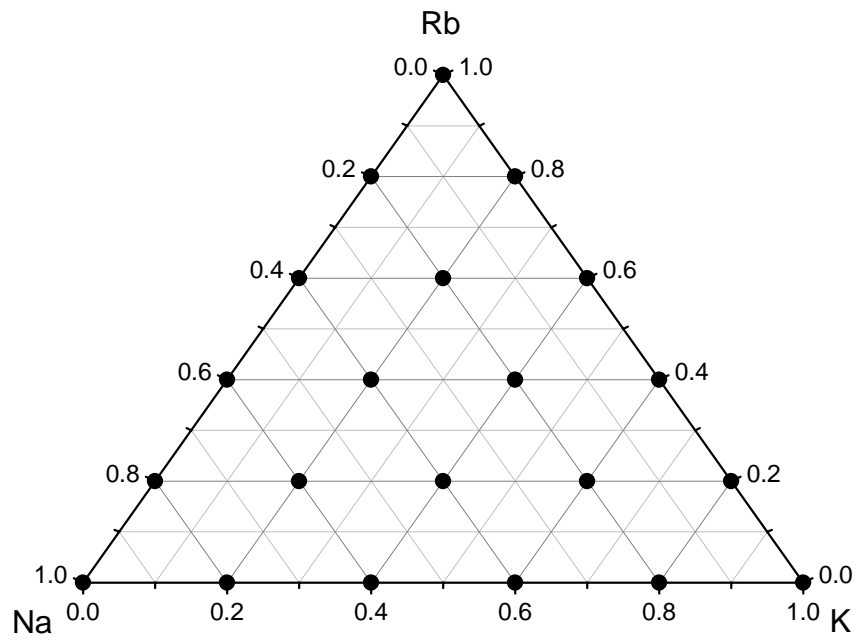


Abbildung 5. Schema der verschiedenen hergestellten Aluminatverbindungen vom Typ $\text{Al}_6(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Rb}_z)_{0.67}\text{O}_{9.33}$ im ternären System Natriumaluminat-Kaliumaluminat-Rubidiumaluminat.

Tabelle 3. Zusammenstellung der bei der Gitterkonstantenverfeinerung aus den Röntgenpulverbeugungsmessungen erhaltenen Ergebnisse für die Alkalialuminatverbindungen mit Mullitstruktur vom Typ $\text{Al}_6(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Rb}_z)_{0.67}\text{O}_{9.33}$ im ternären System Natrium-Kalium-Rubidium-Aluminat.

x	y	z	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³	M	ρ_{calc}	$\Delta^\circ 2\theta$	$ \Delta^\circ 2\theta $	Q
1.0	0.0	0.0	7.6819(12)	7.6803(08)	2.9178(4)	172.149(28)	326.57	3.150	0.003	0.010	*
0.8	0.2	0.0	7.6799(12)	7.6795(10)	2.9207(4)	172.256(30)	328.72	3.169	0.004	0.012	*
0.6	0.4	0.0	7.6795(13)	7.6808(11)	2.9249(4)	172.523(31)	330.88	3.185	-0.004	0.013	*
0.4	0.6	0.0	7.6834(15)	7.6805(12)	2.9258(4)	172.661(36)	333.04	3.203	0.004	0.014	*
0.2	0.8	0.0	7.6844(12)	7.6813(10)	2.9296(4)	172.920(30)	335.20	3.219	0.002	0.012	*
0.0	1.0	0.0	7.6860(16)	7.6808(13)	2.9314(5)	173.055(38)	337.36	3.237	0.002	0.015	*
0.0	0.8	0.2	7.6862(18)	7.6808(15)	2.9326(6)	173.132(45)	343.57	3.295	0.002	0.017	*
0.0	0.6	0.4	7.6853(17)	7.6815(12)	2.9343(5)	173.225(38)	349.79	3.353	0.004	0.013	*
0.0	0.4	0.6	7.6868(16)	7.6807(13)	2.9368(4)	173.390(36)	356.00	3.410	0.007	0.013	I
0.0	0.2	0.8	7.6915(19)	7.6816(10)	2.9389(4)	173.641(38)	362.21	3.464	-0.002	0.011	*
0.0	0.0	1.0	7.6894(21)	7.6836(11)	2.9420(5)	173.819(43)	368.43	3.520	-0.003	0.010	*
0.8	0.0	0.2	7.6803(19)	7.6849(16)	2.9225(5)	172.493(44)	334.94	3.224	0.001	0.013	*
0.6	0.0	0.4	7.6826(16)	7.6848(11)	2.9273(4)	172.823(35)	343.31	3.299	0.004	0.011	*
0.4	0.0	0.6	7.6929(15)	7.6824(09)	2.9316(4)	173.259(32)	351.68	3.371	-0.002	0.012	I
0.2	0.0	0.8	7.6872(17)	7.6855(12)	2.9366(5)	173.493(37)	360.05	3.446	0.003	0.011	*
0.6	0.2	0.2	7.6816(17)	7.6812(11)	2.9259(5)	172.638(37)	337.10	3.243	0.003	0.014	*
0.4	0.4	0.2	7.6804(15)	7.6826(13)	2.9292(5)	172.839(37)	339.25	3.259	-0.007	0.023	I
0.2	0.6	0.2	7.6847(12)	7.6813(08)	2.9308(3)	173.003(25)	341.41	3.277	0.003	0.007	*
0.4	0.2	0.4	7.6807(16)	7.6834(14)	2.9306(5)	172.945(40)	345.47	3.317	0.004	0.015	*
0.2	0.4	0.4	7.6822(19)	7.6839(16)	2.9320(6)	173.069(47)	347.63	3.336	0.006	0.019	*
0.2	0.2	0.6	7.6837(14)	7.6844(11)	2.9340(4)	173.236(34)	353.84	3.392	0.005	0.013	*

x, y, z	stöchiometrische Koeffizienten
a, b, c	Gitterkonstanten in Å
V	Zellvolumen in Å ³
M	Formelgewicht in g/mol
ρ_{calc}	berechnete (röntgenographische) Dichte in g/cm ³
$\Delta^\circ 2\theta$	mittlerer Fehler der beobachteten Beugungsreflexe in °2 θ
$ \Delta^\circ 2\theta $	mittlerer absoluter Fehler der beobachteten Beugungsreflexe in °2 θ
Q	Qualitätskriterium der Verfeinerung nach JCPDS-ICDD Standard

Tabelle 4. Röntgenpulverdaten der Verbindung Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ -
Zusammenstellung der Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe.

2θ	I/I_0	$d/\text{Å}$	h	k	l	$\Delta 2\theta$
16.297	55	5.4346	1	1	0	.010
25.904	89	3.4368	1	2	0	.014
25.904	89	3.4368	2	1	0	.011
30.601	34	2.9191	0	0	1	.014
32.943	93	2.7167	2	2	0	.013
34.862	85	2.5715	1	1	1	.015
38.711	39	2.3242	2	0	1	.013
40.523	90	2.2243	1	2	1	.011
40.523	90	2.2243	2	1	1	.008
42.383	65	2.1309	2	3	0	.014
48.755	40	1.8663	3	1	1	-.017
57.400	36	1.6040	0	4	1	.004
60.098	100	1.5383	3	3	1	-.002
62.723	37	1.4801	4	2	1	-.005
63.752	53	1.4587	0	0	2	-.011
65.382	21	1.4262	2	5	0	-.002
70.294	58	1.3381	1	5	1	-.021
73.903	95	1.2814	5	2	1	-.007
73.903	95	1.2814	2	5	1	.003

2θ Beugungswinkel 2θ in $^\circ$

I/I_0 Intensität (integrierte Fläche) des Beugungsreflexes in % des stärksten Reflexes

d Netzebenenabstand in Å des zugehörigen Beugungsreflexes

h, k, l kristallographische Indizes

$\Delta 2\theta$ Differenz zwischen beobachteter und berechneter Position des Beugungsreflexes

Tabelle 5. Röntgenpulverdaten der Verbindung Kaliumaluminat $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ -
Zusammenstellung der Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe.

2θ	I/I_0	$d/\text{Å}$	h	k	l	$\Delta 2\theta$
16.295	17	5.4353	1	1	0	.007
25.890	56	3.4386	2	1	0	.014
25.890	56	3.4386	1	2	0	.024
30.456	29	2.9327	0	0	1	.013
32.943	85	2.7167	2	2	0	.003
34.732	74	2.5808	1	1	1	.013
36.989	4	2.4283	1	3	0	-.011
38.574	20	2.3321	2	0	1	.024
40.413	69	2.2301	2	1	1	-.003
40.413	69	2.2301	1	2	1	.004
42.392	49	2.1305	2	3	0	-.005
48.627	40	1.8709	3	1	1	-.002
57.337	21	1.6057	0	4	1	-.024
59.996	100	1.5407	3	3	1	.000
62.579	19	1.4832	4	2	1	.033
63.407	50	1.4658	0	0	2	.003
65.328	17	1.4272	2	5	0	.042
69.710	10	1.3479	1	2	2	-.017
70.227	60	1.3392	1	5	1	-.038
71.560	9	1.3175	5	3	0	-.026
73.333	22	1.2899	2	2	2	.001
73.803	65	1.2829	5	2	1	-.017
73.803	65	1.2829	2	5	1	.017

2θ Beugungswinkel 2θ in $^\circ$

I/I_0 Intensität (integrierte Fläche) des Beugungsreflexes in % des stärksten Reflexes

d Netzebenenabstand in Å des zugehörigen Beugungsreflexes

h, k, l kristallographische Indizes

$\Delta 2\theta$ Differenz zwischen beobachteter und berechneter Position des Beugungsreflexes

Tabelle 6. Röntgenpulverdaten der Verbindung Rubidiumaluminat $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ -
Zusammenstellung der Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe.

2θ	I/I_0	$d/\text{Å}$	h	k	l	$\Delta 2\theta$
16.332	2	5.4231	1	1	0	-.037
23.124	7	3.8433	0	2	0	.009
25.891	35	3.4385	2	1	0	.001
25.891	35	3.4385	1	2	0	.013
30.347	35	2.9430	0	0	1	.010
32.930	91	2.7178	2	2	0	.002
34.635	93	2.5878	1	1	1	.007
38.491	11	2.3370	2	0	1	.009
40.315	53	2.2353	2	1	1	-.001
40.315	53	2.2353	1	2	1	.008
42.368	38	2.1316	2	3	0	.002
48.543	42	1.8739	3	1	1	-.007
57.239	7	1.6082	0	4	1	-.009
59.916	100	1.5426	3	3	1	-.005
62.519	13	1.4844	4	2	1	.007
63.156	55	1.4710	0	0	2	.000
65.308	11	1.4276	2	5	0	.035
70.104	55	1.3412	1	5	1	.002
73.091	30	1.2936	2	2	2	-.001
73.773	52	1.2833	5	2	1	-.076
73.773	52	1.2833	2	5	1	-.038

2θ Beugungswinkel 2θ in $^\circ$

I/I_0 Intensität (integrierte Fläche) des Beugungsreflexes in % des stärksten Reflexes

d Netzebenenabstand in Å des zugehörigen Beugungsreflexes

h, k, l kristallographische Indizes

$\Delta 2\theta$ Differenz zwischen beobachteter und berechneter Position des Beugungsreflexes

beobachtet dabei einen Anstieg um 0.47% von 2.9178 auf 2.9314 Å vom reinen Natrium- zum reinen Kalium-Endglied. Dagegen ist die relative Änderung in Richtung der Gitterkonstanten a und b nur sehr gering. a steigt um 0.05% an, b bleibt praktisch unverändert. Die Differenz a – b beträgt beim Natrium-Endglied 0.0016 Å und steigt bis zum Kalium-Endglied auf 0.0052 Å an.

Die Rietveld-Methode, mit der diese Mischreihe auch untersucht wurde, zeigt die Aufspaltung in a und b genauer, die relativen Änderungen betragen dann + 0.15% für a und – 0.11% für b. Diese Methode deutet auf eine ungefähr lineare Veränderung von a und b mit zunehmendem Gehalt an Kalium hin. Die Bestimmung der Differenz a – b ergibt bei der reinen Natrium-Verbindung 0.0009 Å und bei dem Kalium-Endglied 0.0207 Å.

In den Abbildungen 6 und 7 sind die mit dieser Methoden erhaltenen Gitterkonstanten a, b bzw. c den Ergebnissen der Rietveld-Untersuchungen gegenübergestellt.

Zur Interpretation der anisotropen Zunahme der Gitterkonstanten müssen die aus den Rietveld-Untersuchungen erhaltenen Strukturdaten herangezogen werden (siehe Kapitel 4.4).

4.1.3 Die Reihe Kaliumaluminat - Rubidiumaluminat

Die Gitterkonstante c steigt nahezu linear mit zunehmendem Rubidium-Gehalt relativ um 0.36% von 2.9314 Å auf 2.9420 Å an. Die Gitterkonstanten a und b steigen relativ weniger an, a um 0.04%, b ebenso um 0.04%. Die Differenz a – b ist annähernd konstant, sie beträgt beim Kalium-Endglied 0.0052 Å, beim Rubidium-Endglied 0.0058 Å, die Bestimmung dieses Wertes ist aber unsicher. Auch hier beobachtet man also eine stark anisotrope Veränderung der Zellkonstanten in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung.

In den Abbildungen 8 und 9 ist die Entwicklung der Gitterkonstanten a und b bzw. c dieser Mischreihe in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung dargestellt.

4.1.4 Die Reihe Natriumaluminat - Rubidiumaluminat

Die Gitterkonstante c steigt hier wieder linear mit zunehmendem Rubidium-Gehalt an, die relative Zunahme beträgt 0.83%. Die genaue Bestimmung der Konstanten a und b ist mit Schwierigkeiten (siehe Abschnitt 3.1.5) verbunden, die Differenz a – b zeigt Schwankungen von – 0.0046 Å bei der Verbindung $\text{Al}_6(\text{Na}_{0.8}\text{Rb}_{0.2})_{0.67}\text{O}_{9.33}$, bis zu + 0.0105 Å bei der Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Al}_6(\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.6})_{0.67}\text{O}_{9.33}$. Es ist unsicher, ob tatsächlich $a - b < 0$ gilt, die Güteparameter der Verfeinerung sind in diesen Fällen unterdurchschnittlich. Der Mittelwert $\frac{1}{2} \cdot (a + b)$ erhöht sich dagegen mit zunehmendem Rubidium-Gehalt nahezu

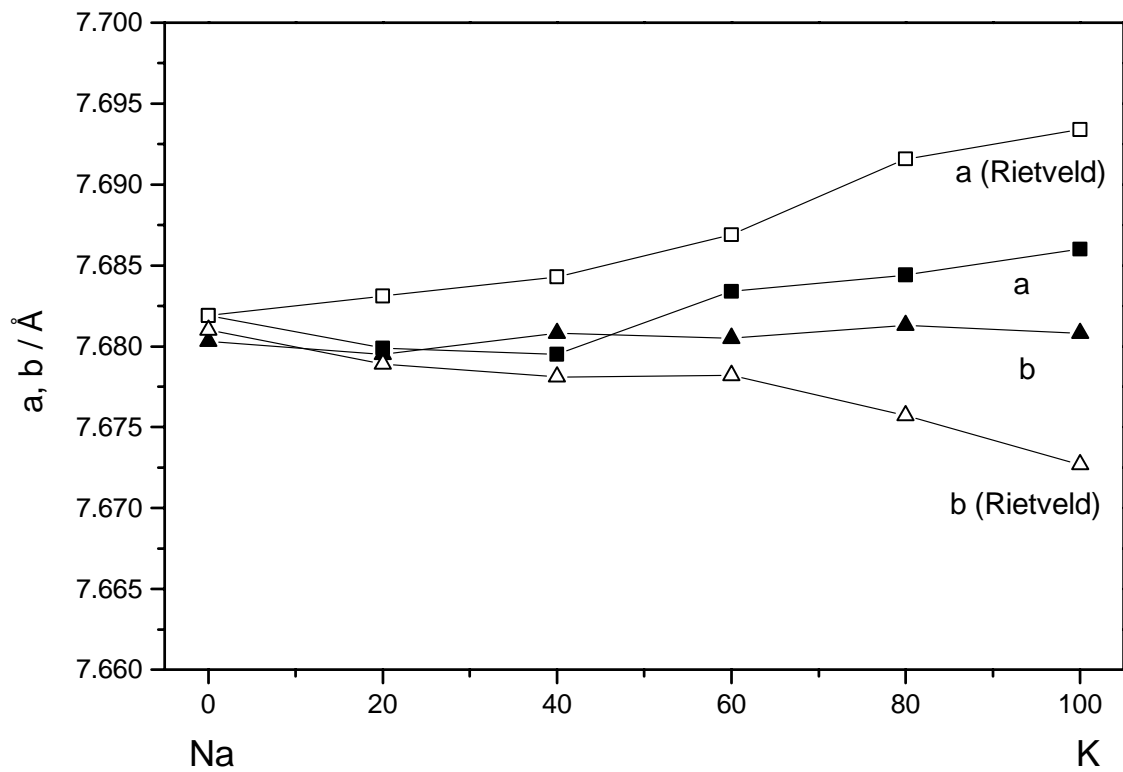


Abbildung 6. Entwicklung der Gitterkonstanten a und b innerhalb der binären Reihe Natriumaluminat - Kaliumaluminat; geschlossene Symbole = Werte aus der Verfeinerung der Positionen der Beugungsreflexe, offene Symbole = Werte aus der Rietveld-Verfeinerung.

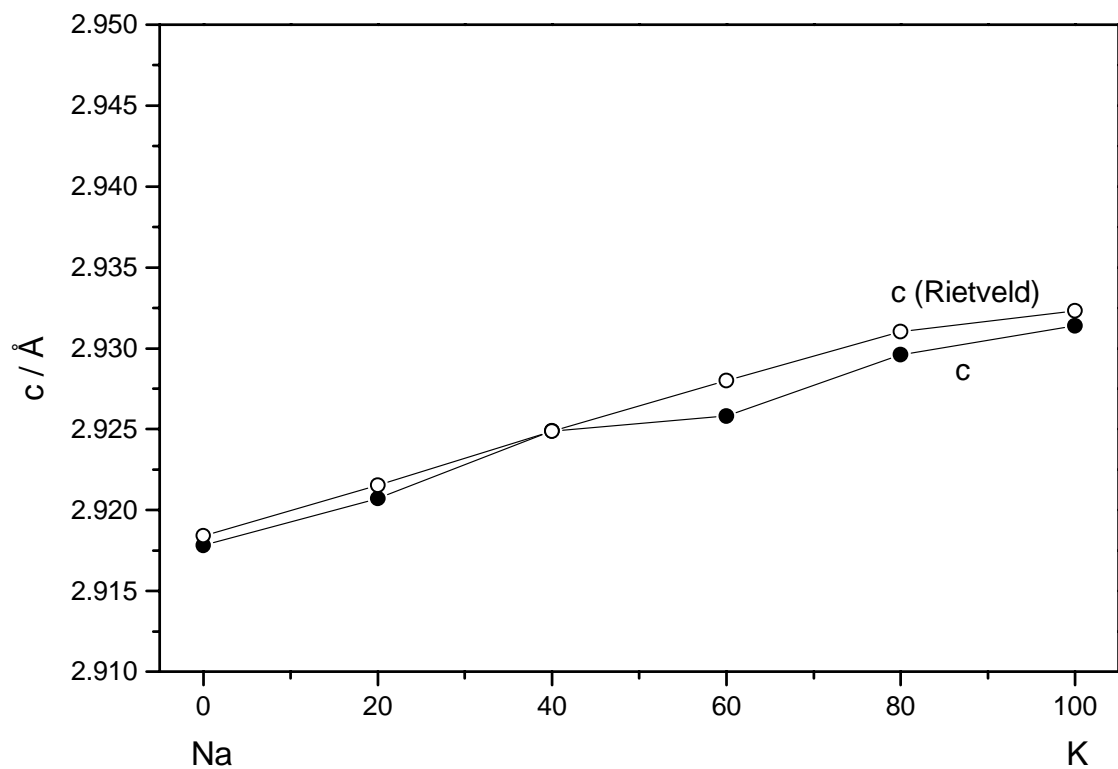


Abbildung 7. Entwicklung der Gitterkonstanten c innerhalb der binären Reihe Natriumaluminat - Kaliumaluminat; geschlossene Symbole = Werte aus Verfeinerung der Positionen der Beugungsreflexe, offene Symbole = Werte aus Rietveld-Verfeinerung.

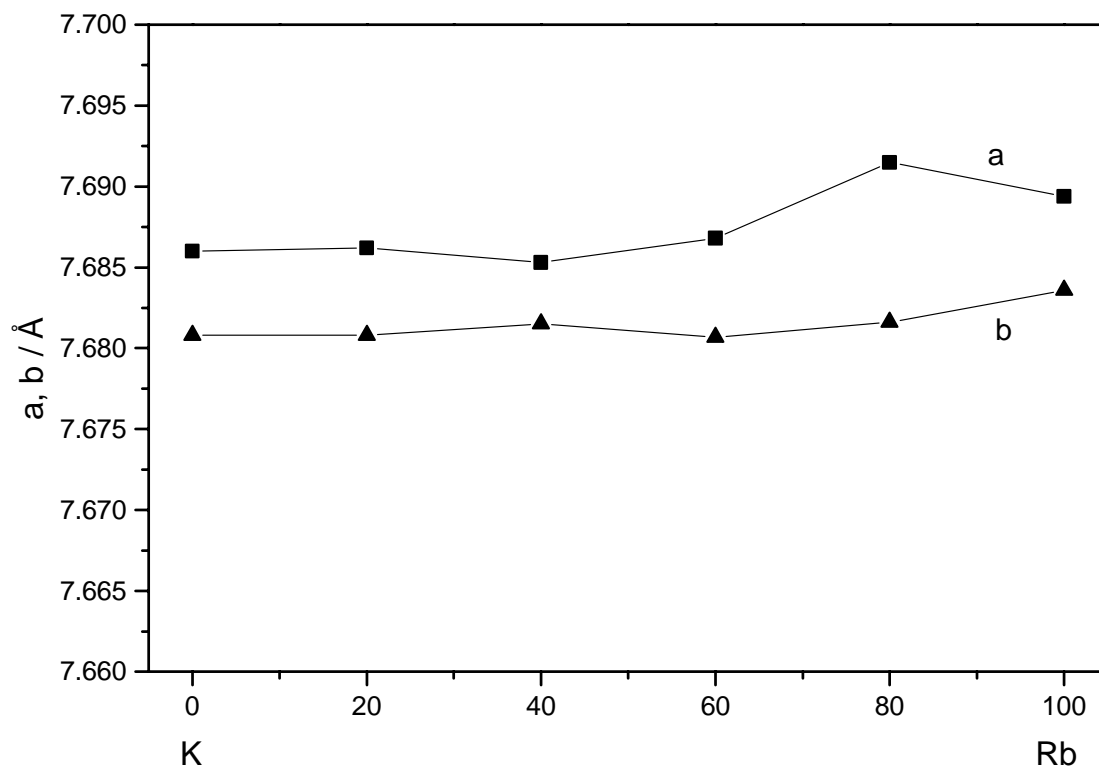


Abbildung 8. Entwicklung der Gitterkonstanten a und b innerhalb der binären Reihe Kaliumaluminat - Rubidiumaluminat.

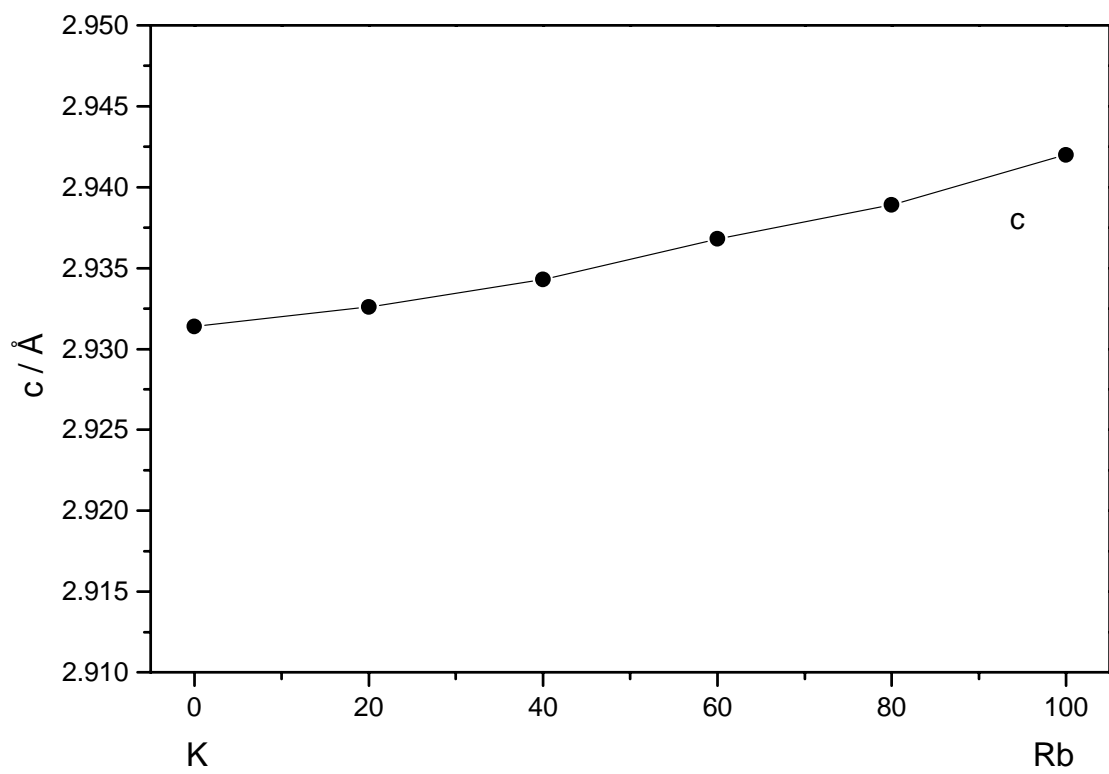


Abbildung 9. Entwicklung der Gitterkonstanten c innerhalb der binären Reihe Kaliumaluminat - Rubidiumaluminat.

linear um 0.07% von 7.6811 Å bei der reinen Natriumverbindung, bis zu 7.6865 Å bei der Rubidiumverbindung.

In den Abbildungen 10 und 11 ist wieder die Entwicklung der Gitterkonstanten a und b bzw. c dieser Reihe in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung dargestellt.

4.1.5 Das ternäre System Natriumaluminat - Kaliumaluminat - Rubidiumaluminat

Zusätzlich zu den drei beschriebenen binären Reihen wurden noch sechs ternäre Zusammensetzungen vom Typ $\text{Al}_6(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Rb}_z)_{0.67}\text{O}_{9.33}$ ($x, y, z \neq 0$) hergestellt. Für die weiteren Überlegungen ist es nützlich, einen von der chemischen Zusammensetzung und den effektiven Ionenradien der enthaltenen Alkaliatome abhängigen „gewichteten mittleren effektiven Ionenradius“

$$R_{\text{mittel}} = x \cdot R_{\text{Na}} + y \cdot R_{\text{K}} + z \cdot R_{\text{Rb}}$$

zu definieren. Die effektiven Ionenradien wurden Shannon & Prewitt (1969) und Shannon (1976) entnommen, sie beziehen sich jeweils auf achtfache Koordination.

Die Gitterkonstante c zeigt im gesamten System einen annähernd linearen Verlauf in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Besonders anschaulich ist es, wenn c gegen R_{mittel} für alle Zusammensetzungen in ein Diagramm eingetragen wird (siehe Abbildung 12).

Dieser lineare Zusammenhang deutet auf einen vollständigen Einbau der Alkaliatome in die kristalline Phase hin, entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung des Ausgangsreaktionsgemisches.

In Abbildung 13 ist für die untersuchten Alkalialuminate der Verlauf der Gitterkonstanten a und b, sowie des Mittelwertes $\frac{1}{2} \cdot (a + b)$ in Abhängigkeit von dem gewichteten mittleren effektiven Ionenradius R_{mittel} dargestellt. Drei Proben der Natrium-Rubidium-Reihe mit $a > b$, bei denen die Werte von a und b offenbar nur ungenau bestimmt werden konnten, wurden dabei weggelassen.

Dabei verändert sich die Gitterkonstante b nur wenig, a nimmt mit zunehmendem R_{mittel} zu. Folglich steigt auch die Differenz $a - b$ „rhombische Aufspaltung der Gitterkonstanten“ mit zunehmender Größe der eingebauten strukturstabilisierenden Alkaliatome an. Das Aluminatgerüst wird mit steigendem Gehalt an größeren Kalium- und Rubidiumatomen zunehmend deformiert.

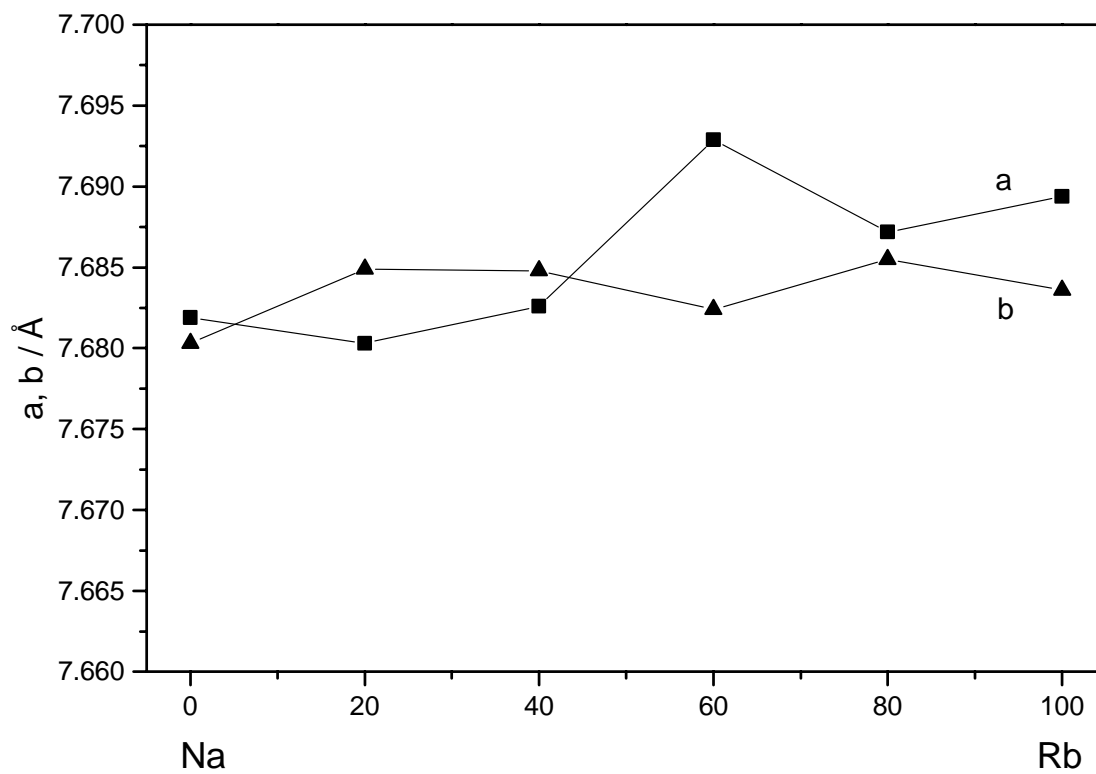


Abbildung 10. Entwicklung der Gitterkonstanten a und b innerhalb der binären Reihe Natriumaluminat - Rubidiumaluminat.

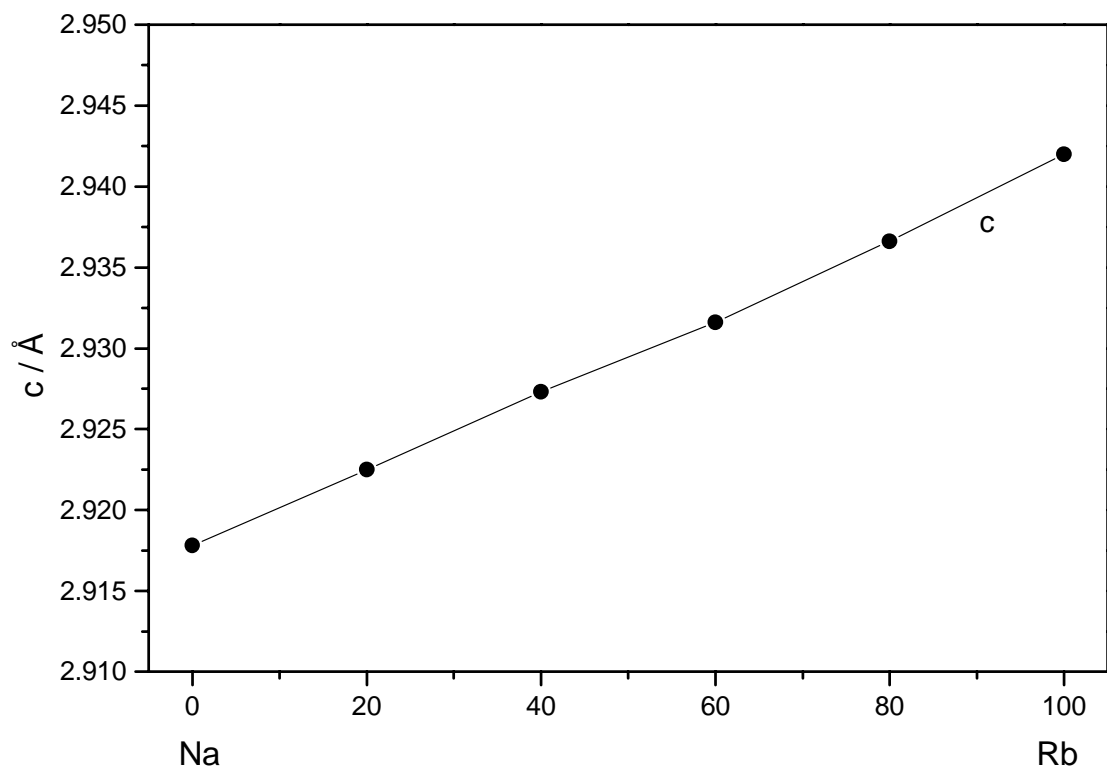


Abbildung 11. Entwicklung der Gitterkonstanten c innerhalb der binären Reihe Natriumaluminat - Rubidiumaluminat.

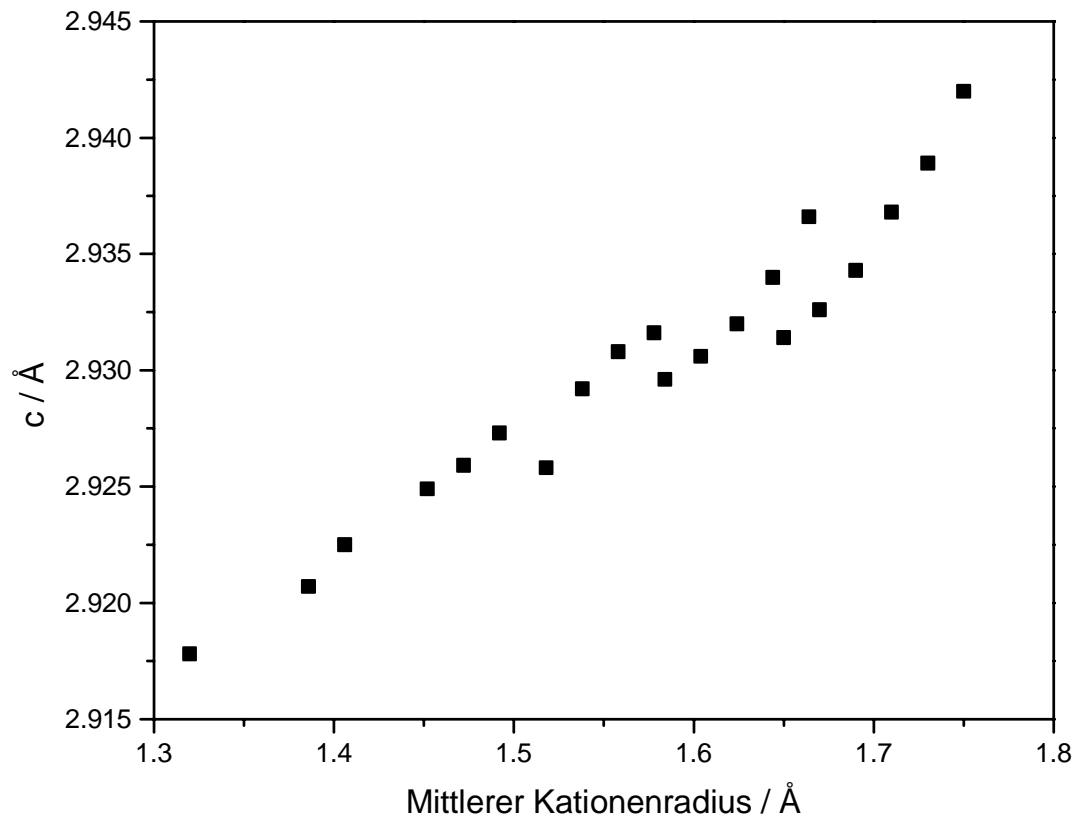


Abbildung 12. Werte der Gitterkonstanten c bei Aluminatverbindungen vom Typ $\text{Al}_6(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Rb}_z)_{0.67}\text{O}_{9.33}$ in Abhängigkeit vom gewichteten mittleren effektiven Ionenradius

$$R_{\text{mittel}} = x \cdot R_{\text{Na}} + y \cdot R_{\text{K}} + z \cdot R_{\text{Rb}} .$$

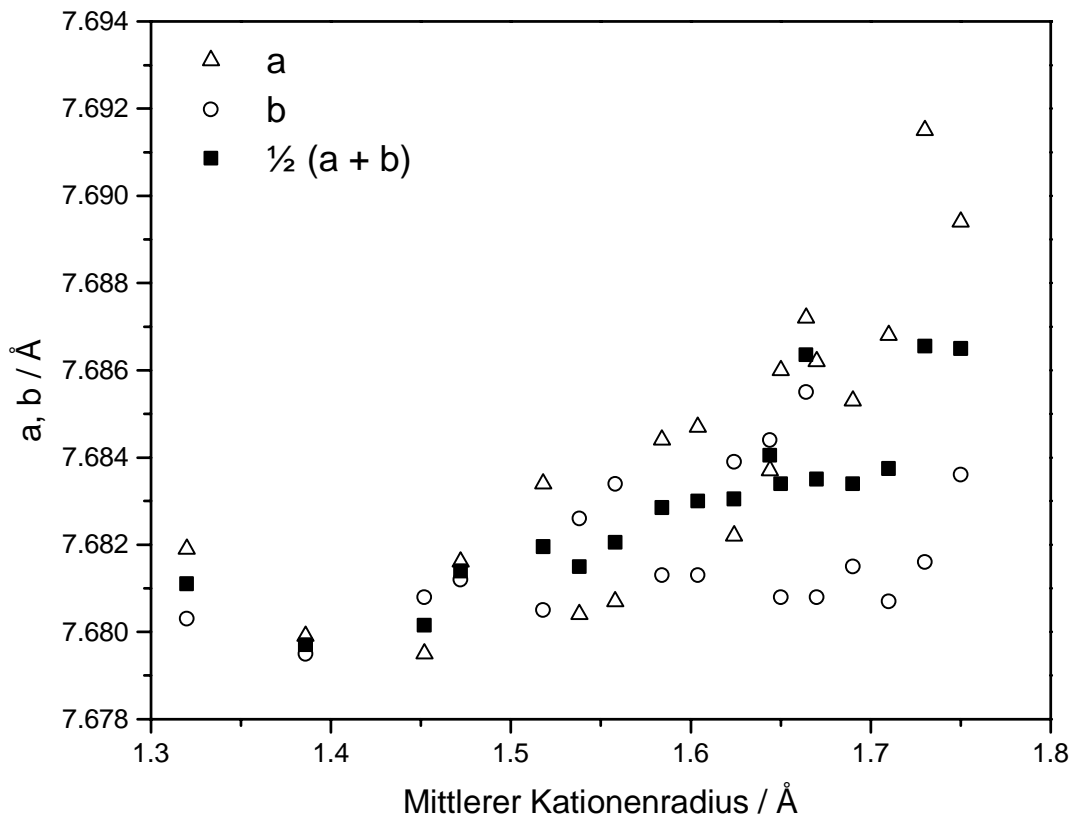


Abbildung 13. Werte der Gitterkonstanten a und b sowie ihres arithmetischen Mittels $\frac{1}{2} \cdot (a + b)$ bei Verbindungen vom Typ $\text{Al}_6(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Rb}_z)_{0.67}\text{O}_{9.33}$ in Abhängigkeit vom gewichteten mittleren effektiven Ionenradius $R_{\text{mittel}} = x \cdot R_{\text{Na}} + y \cdot R_{\text{K}} + z \cdot R_{\text{Rb}}$.

4.2 Kristallographische Untersuchungen in der Mischreihe der Alkali-Aluminat-Gallate mit Mullitstruktur

4.2.1 Allgemeines

Zusätzlich zu den reinen Alkalialuminatverbindungen wurden im Zuge dieser Arbeit erstmals auch ein Kaliumgallat und ein Rubidiumgallat mit mullitähnlicher Struktur hergestellt.

Im ternären System der Alkalialuminate wurde der Einfluß des strukturstabilisierenden Alkaliatoms auf die Kristallstruktur untersucht. Dagegen gelang es mit der Synthese der Alkaligallate, das Anionengerüst selbst zu modifizieren. In einer Mischreihe zwischen einem reinen Rubidiumaluminat und einem entsprechenden Rubidiumgallat, sollte der Einfluß untersucht werden, den die Zusammensetzung der gerüstbildenden Atome Aluminium und Gallium auf die Kristallstruktur ausübt.

Es wurden vier binäre Rubidiumverbindungen vom Typ $(Al_uGa_v)_6Rb_{0.67}O_{9.33}$ hergestellt, mit u, v jeweils in 20-%-Schritten. Mischverbindungen mit anderen Alkalielementen wurden nicht synthetisiert.

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung ist die mullitähnliche Phase dabei immer der Hauptanteil. Es wurde also eine vollständige Mischbarkeit in der festen Phase ohne Mischungslücke beobachtet.

Die Beugungsreflexe dieser Phase sind dabei kontinuierlich verschoben. Diese Verschiebung ist wesentlich größer als bei den Mischreihen mit variabler Zusammensetzung der Alkaliatome.

Dann wurde von diesen Verbindungen wieder die Zellmetrik durch Verfeinerung der Positionen der beobachteten Beugungsreflexe mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. In Tabelle 7 sind die so erhaltenen Gitterkonstanten und Verfeinerungsparameter für diese Verbindungen gegeben. In den Tabellen 8 und 9 sind die Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe zusammengestellt.

4.2.2 Die Reihe Rubidiumaluminat - Rubidiumgallat

In der Reihe vom Aluminat zum Gallat findet man eine deutliche isotrope Vergrößerung der Elementarzelle, da das strukturbestimmende Anionengerüst selbst dabei verändert wird. Diese Entwicklung erklärt sich mit der Zunahme des effektiven Ionenradius des Gerüstatoms beim Übergang vom Al^{3+} zum Ga^{3+} . Die jeweiligen Radien betragen nach Shannon & Prewitt (1969) und Shannon (1976) 0.53 bzw. 0.61 Å in tetraedrischer, 0.675 bzw. 0.760 Å in oktaedrischer Koordination.

Tabelle 7. Zusammenstellung der bei der Gitterkonstantenverfeinerung aus den Röntgenpulverbeugungsmessungen erhaltenen Ergebnisse für die gallium- und eisenhaltigen Verbindungen mit Mullitstruktur vom Typ $(\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{Fe}_w)_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ im System Aluminat-Gallat-Ferrat(III) und für das dazu isotype Kaliumgallat $\text{Ga}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$.

1. Rubidium-Verbindungen

u	v	w	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³	M	ρ_{calc}	$\Delta 2\theta$	$ \Delta 2\theta $	Q
0.0	1.0	0.0	8.0106(17)	8.0161(12)	3.0439(6)	195.462(44)	624.87	5.309	0.005	0.012	*
0.8	0.2	0.0	7.7655(31)	7.7518(16)	2.9585(5)	178.090(56)	419.72	3.913	-0.004	0.012	*
0.6	0.4	0.0	7.8176(14)	7.8178(12)	2.9762(4)	181.891(34)	471.00	4.300	0.004	0.011	*
0.4	0.6	0.0	7.8973(19)	7.8936(12)	2.9996(5)	186.993(45)	522.29	4.638	0.000	0.011	*
0.2	0.8	0.0	7.9565(19)	7.9543(12)	3.0200(5)	191.132(44)	573.58	4.893	-0.001	0.011	*
0.9	0.0	0.1	7.7263(17)	7.7217(10)	2.9566(4)	176.392(35)	385.75	3.632	0.002	0.009	*
0.8	0.0	0.2	7.7777(16)	7.7779(11)	2.9823(3)	180.411(32)	403.06	3.710	0.001	0.007	*
0.7	0.0	0.3	7.8179(39)	7.8125(31)	3.0034(7)	183.441(78)	420.38	3.805	-0.002	0.013	*
0.0	0.9	0.1	8.0298(12)	8.0329(10)	3.0488(4)	196.654(33)	616.55	5.206	0.000	0.008	*
0.0	0.8	0.2	8.0414(14)	8.0427(09)	3.0544(4)	197.540(34)	608.22	5.113	-0.002	0.010	*

2. Kalium-Gallat

u	v	w	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³	M	ρ_{calc}	$\Delta 2\theta$	$ \Delta 2\theta $	Q
0.0	1.0	0.0	8.0065(12)	8.0063(10)	3.0359(5)	194.605(35)	593.80	5.067	0.000	0.011	*

u, v, w	stöchiometrische Koeffizienten
a, b, c	Gitterkonstanten in Å
V	Zellvolumen in Å ³
M	Formelgewicht in g/mol
ρ_{calc}	berechnete (röntgenographische) Dichte in g/cm ³
$\Delta 2\theta$	mittlerer Fehler der beobachteten Beugungsreflexe in °2 θ
$ \Delta 2\theta $	mittlerer absoluter Fehler der beobachteten Beugungsreflexe in °2 θ
Q	Qualitätskriterium der Verfeinerung nach JCPDS-ICDD Standard

Tabelle 8. Röntgenpulverdaten der Verbindung Kaliumgallat $\text{Ga}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ -
Zusammenstellung der Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe.

2θ	I/I_0	$d/\text{Å}$	h	k	l	$\Delta 2\theta$
15.635	21	5.6632	1	1	0	.005
24.837	49	3.5819	1	2	0	.010
24.837	49	3.5819	2	1	0	.010
29.392	23	3.0364	0	0	1	.005
31.577	88	2.8311	2	2	0	.005
33.463	93	2.6757	1	1	1	.003
35.441	61	2.5308	1	3	0	-.015
37.129	92	2.4195	2	0	1	.009
38.866	23	2.3153	1	2	1	-.005
38.866	23	2.3153	2	1	1	-.005
40.604	13	2.2201	2	3	0	-.009
46.667	8	1.9448	3	1	1	.010
54.915	31	1.6706	0	4	1	-.016
57.468	100	1.6023	3	3	1	-.016
59.932	26	1.5422	4	2	1	.003
61.003	44	1.5177	0	0	2	-.012
62.416	14	1.4866	2	5	0	-.004
67.039	56	1.3949	1	5	1	.013
68.280	17	1.3726	5	3	0	-.030
70.443	82	1.3356	5	2	1	.023
70.443	82	1.3356	2	5	1	.024

2θ Beugungswinkel 2θ in $^\circ$

I/I_0 Intensität (integrierte Fläche) des Beugungsreflexes in % des stärksten Reflexes

d Netzebenenabstand in Å des zugehörigen Beugungsreflexes

h, k, l kristallographische Indizes

$\Delta 2\theta$ Differenz zwischen beobachteter und berechneter Position des Beugungsreflexes

Tabelle 9. Röntgenpulverdaten der Verbindung Rubidiumgallat $\text{Ga}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ -
Zusammenstellung der Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe.

2θ	I/I_0	$d/\text{Å}$	h	k	l	$\Delta 2\theta$
15.617	10	5.6697	1	1	0	.009
24.819	37	3.5845	1	2	0	.001
24.819	37	3.5845	2	1	0	.011
29.312	24	3.0445	0	0	1	.006
31.540	91	2.8343	2	2	0	.013
33.385	98	2.6818	1	1	1	.004
35.384	33	2.5347	1	3	0	.000
37.056	57	2.4241	2	0	1	.010
38.772	22	2.3207	1	2	1	.008
38.772	22	2.3207	2	1	1	.015
40.538	12	2.2235	2	3	0	.014
46.605	14	1.9472	3	1	1	.001
54.810	19	1.6736	0	4	1	-.010
57.374	100	1.6047	3	3	1	-.008
59.850	15	1.5441	4	2	1	.007
60.835	42	1.5214	0	0	2	-.023
62.372	14	1.4876	2	5	0	-.038
66.929	62	1.3969	1	5	1	.009
68.215	19	1.3737	5	3	0	-.020
70.321	37	1.3376	5	2	1	.063
70.321	37	1.3376	2	5	1	.031

2θ Beugungswinkel 2θ in $^\circ$

I/I_0 Intensität (integrierte Fläche) des Beugungsreflexes in % des stärksten Reflexes

d Netzebenenabstand in Å des zugehörigen Beugungsreflexes

h, k, l kristallographische Indizes

$\Delta 2\theta$ Differenz zwischen beobachteter und berechneter Position des Beugungsreflexes

Gitterkonstante c nimmt annähernd linear um 3.46% von 2.9420 Å bei der Aluminatverbindung auf 3.0439 Å beim Rubidiumgallat zu. Die Zunahme ist ungefähr eine Größenordnung stärker als die Veränderungen, die durch den Einfluß allein der gerüststabilisierenden Alkaliatome, wie etwa beim Übergang vom Rubidiumgallat zum Kaliumgallat, bewirkt werden können. Die Gitterkonstante a steigt ebenso fast linear von 7.6894 Å auf 8.0106 Å, also um 4.18%. Die entsprechenden Werte für b sind 7.6836 Å und 8.0161 Å, bei einer Zunahme von 4.33%. Man beobachtet also, im Gegensatz zu den Verhältnissen im Alkalialuminat-System, eine annähernd isotrope Zunahme der Gitterkonstanten.

In den Abbildungen 14 und 15 ist die Entwicklung der Gitterkonstanten a und b , bzw. c für diese Mischreihe in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung dargestellt.

Die Differenz $a - b$, die „Aufspaltung der Gitterkonstanten“, beträgt beim Aluminat 0.0058 Å, bei der Galliumverbindung 0.0055 Å, entspricht also den Verhältnissen bei den Alkalialuminaten. Es wurde kein systematischer Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und diesem Wert gefunden. Im Gegensatz zu den entsprechenden Verhältnissen im Alkalialuminat-System ist die Differenz der Gitterkonstanten a und b vernachlässigbar klein gegenüber der absoluten Verschiebung dieser Größen.

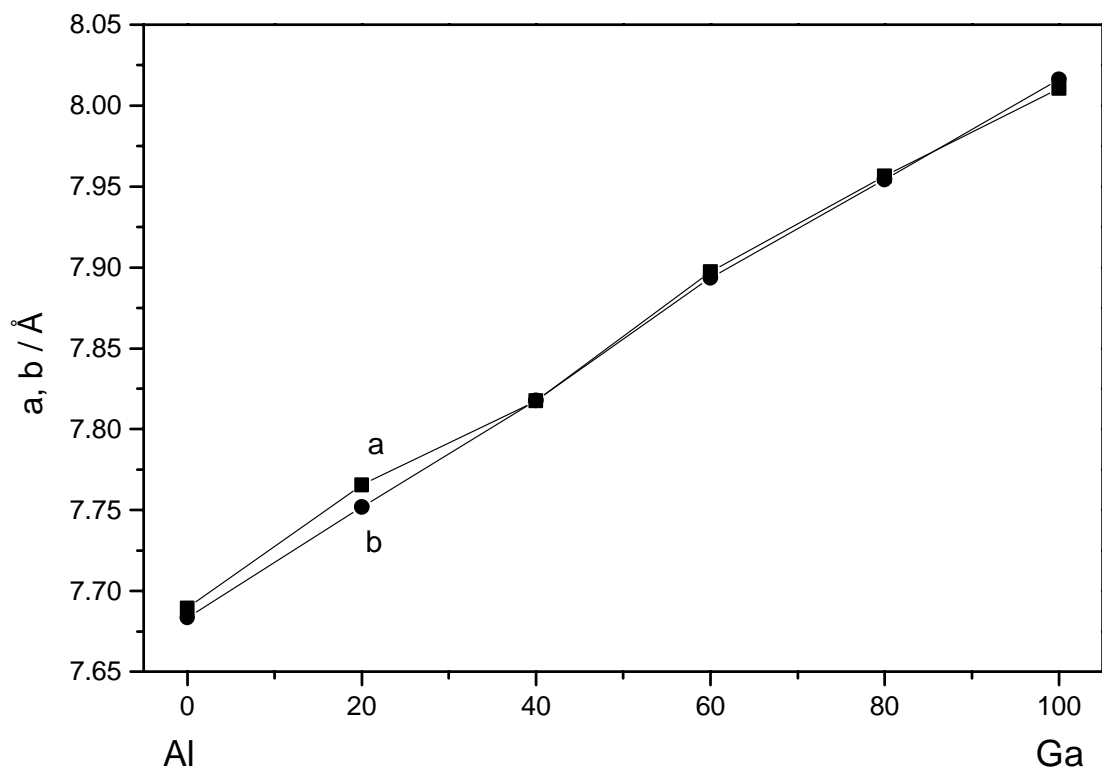


Abbildung 14. Entwicklung der Gitterkonstanten a und b innerhalb der binären Reihe Rubidiumaluminat - Rubidiumgallat.

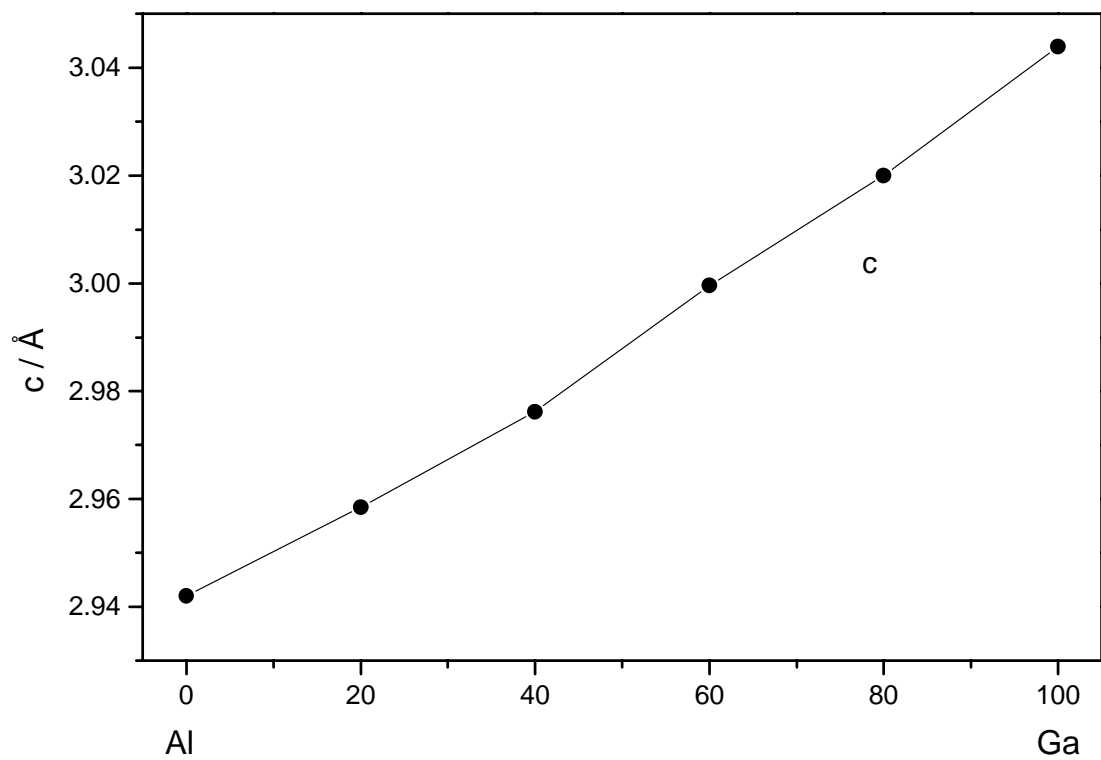


Abbildung 15. Entwicklung der Gitterkonstanten c innerhalb der binären Reihe Rubidiumaluminat - Rubidiumgallat.

4.3 Kristallographische Untersuchungen der Fe(III)-haltigen Rubidiumaluminat- und Rubidiumgallate mit Mullitstruktur

4.3.1 Allgemeines

Von drei eisenhaltigen Aluminaten mit $w = 0.1, 0.2$ bzw. 0.3 , sowie von zwei Gallaten mit $w = 0.1$ bzw. 0.2 (siehe auch Abschnitt 2.9.4) wurde die Zellmetrik durch Verfeinerung der Positionen der Beugungsmaxima ermittelt.

Mit zunehmendem Eisengehalt nimmt der Anteil der mullitähnlichen Phase stark ab. Es ist also hier unsicher, ob die Stöchiometrie des Ausgangsgemisches mit der effektiven Zusammensetzung der kristallinen Phase übereinstimmt. Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Zellmetrik verringert sich mit abnehmender Intensität der Beugungsreflexe darüber hinaus.

4.3.2 Die Auswirkung des Einbaues von Fe(III) auf die Zellmetrik

Eine Zusammenstellung der Zellparameter und der Verfeinerungsparameter der eisenhaltigen Verbindungen mit Mullitstruktur ist in Tabelle 7 gegeben.

In den Abbildungen 16 und 17 ist der Verlauf der Gitterkonstanten a und b , bzw. c in Abhängigkeit vom Fe(III)-Anteil an der Aluminat- bzw. Gallatposition dargestellt. Die angegebenen stöchiometrischen Koeffizienten beziehen sich auf die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches.

In der Verbindung $(Al_{0.7}Fe_{0.3})_6Rb_{0.67}O_{9.33}$ ist die Gitterkonstante a um 1.67% gegenüber dem reinen Aluminat auf 7.8179 \AA erhöht, die Gitterkonstante b um 1.68% auf 7.8125 \AA . Für die Gitterkonstante c beträgt die entsprechenden Zunahme 2.09% auf 3.0034 \AA .

In der Verbindung $(Ga_{0.8}Fe_{0.2})_6Rb_{0.67}O_{9.33}$ ist die Gitterkonstante a um 0.38% gegenüber der eisenfreien Gallatverbindung auf 8.0414 \AA erhöht, die Gitterkonstante b um 0.33% auf 8.0427 \AA . Die Gitterkonstante c nimmt dabei um 0.34% zu, sie beträgt dann 3.0544 \AA .

Es besteht also eine nahezu isotrope Ausdehnung der Elementarzelle durch den Einbau von dreiwertigem Eisen in das Anionengerüst.

Die „Aufspaltung“ der Gitterkonstanten a und b ist bei den Fe(III)-haltigen Verbindungen nur gering gegenüber der relativ großen absoluten Verschiebung dieser Zellparameter.

Es existiert also hier eine enge Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei der Mischreihe Rubidiumaluminat - Rubidiumgallat, bei der auch das Anionengerüst modifiziert wird.

Extrapoliert man die Entwicklung der Gitterkonstanten für die eisenhaltigen Aluminat- und Gallatverbindungen zu fiktiven höheren Fe(III)-Gehalten hin, so erhält man für eine Verbindung, die einem hypothetischen reinem Rubidiumferrat(III) mit Mullitstruktur ent-

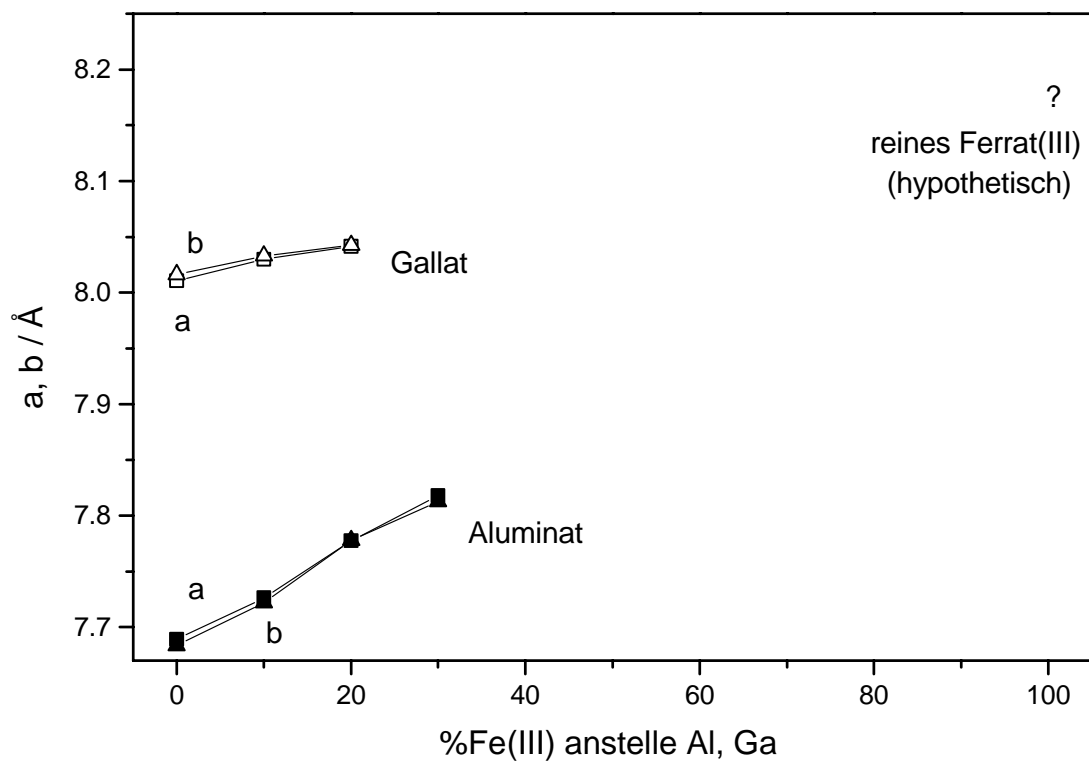


Abbildung 16. Entwicklung der Gitterkonstanten a und b in Abhängigkeit vom Fe(III)-Anteil innerhalb der binären Reihen Rubidiumaluminat - Rubidiumferrat (geschlossene Symbole) bzw. Rubidiumgallat - Rubidiumferrat (offene Symbole).

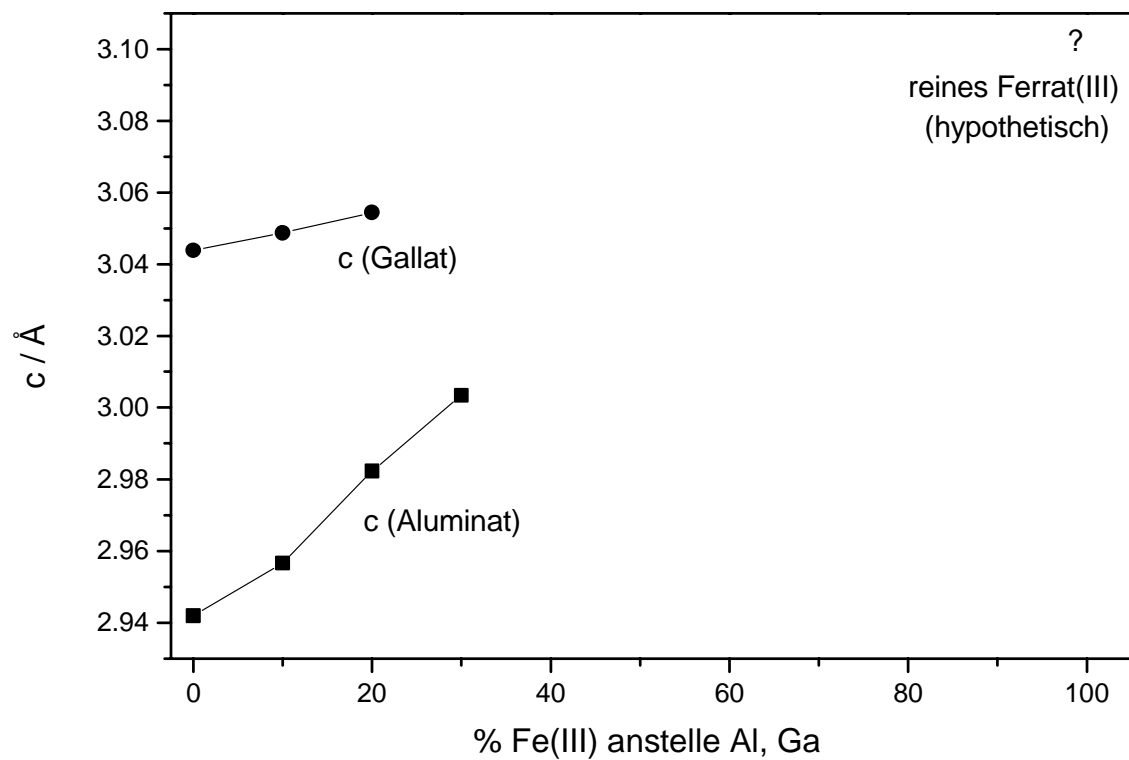


Abbildung 17. Entwicklung der Gitterkonstanten c in Abhängigkeit vom Fe(III)-Anteil innerhalb der binären Reihen Rubidiumaluminat - Rubidiumferrat (Quadrate) bzw. Rubidiumgallat - Rubidiumferrat (Kreissymbole).

spricht, die genäherten Gitterkonstanten $a = 8.2 \text{ \AA}$, $b = 8.2 \text{ \AA}$, $c = 3.1 \text{ \AA}$ (siehe Abbildungen 16 und 17).

Die Differenz der effektiven Ionenradien von dreiwertigem Eisen zu Gallium ist geringer als von Eisen zu Aluminium. So betragen die Ionenradien der Al^{3+} und Ga^{3+} Ionen nach Shannon & Prewitt (1969) und Shannon (1976) 0.53 bzw. 0.61 \AA in tetraedrischer, 0.675 bzw. 0.760 \AA in oktaedrischer Koordination. Die entsprechenden Werte für das Fe^{3+} Ion liegen dagegen bei 0.63 bzw. 0.785 \AA . Entsprechend ist die Gitterkonstantenänderung, die der Einbau von Fe(III) in die Gallatstruktur bewirkt, geringer als beim Einbau in die entsprechende Aluminatstruktur. Dennoch kann in die Aluminiumverbindung offenbar mehr dreiwertiges Eisen eingebaut werden als in die Galliumverbindung.

4.4 Die Struktur der Alkalialuminate - Ergebnisse der Rietveld-Untersuchungen

4.4.1 Allgemeines

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Alkalialuminate und des Mullits sind sehr ähnlich, es muß daher eine enge strukturelle Verwandtschaft angenommen werden. Die Bestimmung der Zellmetrik allein ist für die Untersuchung dieser Zusammenhänge unzureichend.

Deshalb wurden zusätzlich Untersuchungen mit der Rietveld-Methode durchgeführt, um die Kristallstrukturparameter zu erhalten.

Diese Experimente bestätigen grundsätzlich die strukturelle Ähnlichkeit des Mullits und der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkalialuminate und Alkaligallate.

Tabelle 10 ist eine Zusammenstellung der mit der Rietveld-Methode erhaltenen Gitterkonstanten der Natrium-Kalium-Aluminat-Verbindungen sowie die Güteparameter der Verbindungen Natriumaluminat und Kaliumaluminat, bei denen darüber hinaus eine vollständige Strukturbestimmung durchgeführt wurde. In Tabelle 11 sind die Strukturparameter (Atompositionsparameter) dieser Verbindungen zusammengestellt.

4.4.2 Stöchiometrie der Alkalialuminate

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkalialuminate enthalten kein Silicium, eine negative Ladung des Aluminium-Sauerstoff-Gerüsts muß durch die in die Struktur eingebauten Alkaliatome ausgeglichen werden. Alle folgenden Überlegungen gelten naturgemäß auch für die untersuchten isotypen Galliumverbindungen.

Geht man vom Mullit, $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, aus und definiert x entsprechend als Zahl der Defektsauerstoffatome je Elementarzelle, so muß die negative Ladung des entstehenden $[\text{Al}_6\text{O}_{10-x}]^{(2-2x)-}$ Gerüsts in der siliciumfreien Struktur durch genau $2 - 2x$ Alkaliatome je Elementarzelle kompensiert werden.

Nach Mazza, Vallino & Busca (1992) besetzen die Alkaliatome die Position der Sauerstofflücken (wird von Angel & Prewitt (1986) und anderen mit „Oc“ bezeichnet). Das Ergebnis wurde durch die Rietveld-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit im Grundsatz bestätigt.

Bei den Alkalialuminaten vom Typ $\text{Me}^+_{2-2x}\text{Al}_6\text{O}_{10-x}$ kann somit die Zahl der Alkaliatome je Elementarzelle maximal x betragen. Die Struktur ist also nur dann stabil, wenn die Anzahl der freien Sauerstofflücken x nicht kleiner ist als die Zahl der zur Kompensation der negativen Ladung erforderlichen Alkaliatome. Es muß dann gelten:

$$x \geq 2 - 2x$$

Tabelle 10. Rietveld-Untersuchungen an den Alkalialuminatverbindungen mit Mullitstruktur vom Typ $\text{Al}_6(\text{Na}_x\text{K}_y)_{0.67}\text{O}_{9.33}$: Zellkonstanten der Verbindungen der Natrium-Kalium-Aluminat-Reihe; Verfeinerungsparameter der reinen Natrium- und Kaliumendglieder bei denen eine vollständige Strukturbestimmung durchgeführt wurde.

x	y	a / Å	b / Å	c / Å
1.0	0.0	7.6819(4)	7.6810(4)	2.91842(8)
0.8	0.2	7.6831(4)	7.6789(4)	2.92153(9)
0.6	0.4	7.6843(4)	7.6781(3)	2.92487(8)
0.4	0.6	7.6869(4)	7.6782(3)	2.92800(8)
0.2	0.8	7.6916(4)	7.6757(3)	2.93103(9)
0.0	1.0	7.6934(3)	7.6727(3)	2.93231(7)

Z = 1

Raumgruppe Pbam

	$\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$	$\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$
$R_{\text{wp}} = [\sum_i w_i (y_{oi} - C \cdot y_{ci})^2 / \sum_i w_i y_{oi}^2]^{1/2}$	9.5 %	8.7 %
$R_p = [\sum_i (y_{oi} - C \cdot y_{ci}) / \sum_i (y_{oi} - y_{bi})]$	17.7 %	17.4 %
$R_e = [(N - P) / \sum_i w_i y_{oi}^2]^{1/2}$	2.2 %	2.2 %
$R_B = \sum_k I_{ok} - C \cdot I_{ck} / \sum_k I_{ok}$	4.3 %	5.3 %

x, y	stöchiometrische Koeffizienten
a, b, c	Gitterkonstanten in Å
Z	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
C	Skalenfaktor
y_o y_c y_b	beobachtete, berechnete und Untergrund- Profilintensitäten
I_o I_c	beobachtete und berechnete integrierte Intensitäten
N	Anzahl der unabhängigen Beobachtungen
P	Anzahl der variablen (verfeinerten) Parameter
w	Gewichtungsfaktor = $1 / y_o$

Tabelle 11. Rietveld-Untersuchungen an den Alkalialuminatverbindungen mit Mullitstruktur Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ und Kaliumaluminat $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ - Zusammenstellung der ermittelten Strukturparameter.

Atom	x / a	y / b	z / c	B / Å ²	Symm	Wyckoff	n
Na	0.087(3)	0.561(3)	½	1.4(5)	m	4h	0.67Na
K	0	½	½	2.7(1)			0.67K
Al	0	0	0	0.79(5)	2/m	2a	2
	0	0	0	1.02(5)			
Al T	0.1510(5)	0.3331(5)	½	0.83(6)	m	4h	2.67
	0.1543(4)	0.3300(3)	½	0.82(5)			
Al T*	0.2691(8)	0.1956(9)	½	1.1(2)	m	4h	1.33
	0.2678(6)	0.1918(7)	½	0.9(1)			
O ab	0.3602(6)	0.4211(5)	½	1.31(9)	m	4h	4
	0.3622(4)	0.4178(4)	½	1.50(8)			
O c*	0.4843(32)	0.0458(19)	½	1.1(4)	m	4h	1.33
	0.4412(14)	0.0525(15)	½	0.4(2)			
O d	0.1318(7)	0.2124(5)	0	1.2(1)	m	4g	4
	0.1346(4)	0.2078(4)	0	1.2(1)			

Atom	Elementsymbol und Bezeichnung der Punktlage
x, y, z	Position des Atoms in Einheiten der Gitterkonstanten
B	isotroper Temperaturfaktor in Å ²
Symm	Symmetrie der Punktlage
Wyckoff	Bezeichnung der Punktlage nach Wyckoff entsprechend Hahn (1983)
n	Anzahl der Atome in der Elementarzelle entsprechend Hahn (1983)

Werte der ersten Zeile jeder Punktlage beziehen sich auf die Natriumverbindung, die der zweiten Zeile auf die entsprechende Kaliumverbindung.

d.h. x muß mindestens 0.67 betragen, um eine stabile Struktur zu erhalten. Das stöchiometrische Verhältnis Alkali/Aluminium darf demnach höchstens 1 : 9 betragen.

Die Verhältnisse bei den kieselsäurefreien Aluminaten unterscheiden sich also vom Mullit, bei dem x formal jeden Wert zwischen 0 und 1 annehmen kann.

Die durchgeführten Syntheseexperimente ergaben beim Natrium-, wie beim Kaliumaluminat mit einer Ausgangszusammensetzung Alkali/Aluminium von etwa 1 : 8 die besten Resultate. Dieses Verhältnis entspricht nicht genau dem theoretisch erwarteten Ergebnis. Allerdings korrespondiert die kristalline Phase immer mit einer umgebenden amorphen Matrix, wobei unterschiedliche Verteilungskoeffizienten eine Anreicherung der Alkalien in der amorphen Phase herbeiführen könnten. Damit würde eine zu hohe Alkalikonzentration in der kristallinen Phase vorgetäuscht werden. Ist das Verhältnis Alkali/Aluminium zu groß, entstehen zusätzlich alkalireiche Phasen, der Anteil an mullitähnlicher Phase nimmt ab, es bildet sich, wie erwartet, keine alkalreichere Phase mit Mullitstruktur.

Ist das Alkali/Aluminium Verhältnis zu gering, verstärkt sich die Bildung von korrespondierender Al_2O_3 -Phase, der Anteil an mullitähnlicher Phase nimmt wieder ab, obgleich nach den bisherigen Überlegungen ein Wert $x > 0.67$ möglich wäre. Offenbar ist die Aluminatgerüststruktur nur bei jener Zusammensetzung stabil, bei der jede Sauerstofflücke durch genau ein Alkaliatom kompensiert wird ($x = 0.67$). Dadurch wäre auch erklärt, warum die Gitterkonstanten der jeweiligen Aluminatphasen mit Mullitstruktur keine Variation in Abhängigkeit von dem Alkali/Aluminium-Verhältnis zeigen, denn eine Änderung der Zusammensetzung müßte einen nachweisbaren Einfluß auf die Zellparameter ausüben. Möglicherweise verhindern auch energetisch ungünstige strukturellen Umstellungen, wie sie von Fischer, Schneider & Voll (1995) bei Mulliten mit hohen Aluminiumgehalten beschrieben worden sind, bei den Aluminatverbindungen die Bildung von Phasen mit $x > 0.67$.

4.4.3 Das Aluminatgerüst

Wie beim normalen Mullit treten die Aluminiumatome sowohl oktaedrisch von sechs, als auch tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert auf. Die Grundbaueinheiten sind hier ebenso Ketten von AlO_6 -Oktaedern, die über gemeinsame Kanten entlang der kristallographischen c -Achse verknüpft sind. Diese AlO_6 -Baueinheiten sind normal zur c -Richtung über Al_3O -Gruppen verbunden. In Tabelle 11 wird die Punktlage des Aluminiums in oktaedrischer Sauerstoffkoordination mit „Al“ bezeichnet.

Das AlO_6 -Oktaeder ist verzerrt, beim Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ beträgt der Abstand Al-Od 1.920(4), der Abstand Al-Oab 1.910(3) Å. Die O-Al-O Winkel zwischen an gemeinsamen Oktaederkanten liegenden Sauerstoffatomen weichen maximal um 9.60° vom rechten Winkel ab, die Oktaederkantenlängen liegen zwischen 2.466 und 2.918 Å.

Für die Kaliumverbindung $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ betragen die entsprechenden Werte Al-Od 1.901(3) bzw. Al-Oab 1.916(2) Å. Die O-Al-O Winkel weichen in dieser Struktur maximal um 9.85° vom rechten Winkel ab, die Oktaederkantenlängen liegen zwischen 2.467 und 2.932 Å.

Definiert man die Verzerrung des AlO_6 -Oktaeders als $V = (\text{Al-Od}) / (\text{Al-Oab})$, und trägt diesen Parameter für mehrere aus der Literatur beschriebene Mullite gegen x, die jeweilige Zahl der Sauerstofflücken in der Elementarzelle auf, dann nimmt mit steigendem x die Oktaederverzerrung signifikant ab. Ein solches Diagramm ist in Abbildung 18 dargestellt. Die siliciumfreien Alkalialuminatverbindungen entsprechen annähernd dieser Tendenz. Die Verzerrung scheint also eine Eigenschaft des Aluminatgerüsts zu sein, die von den Alkaliatomen weniger beeinflusst wird.

Die Aluminiumatome in verzerrter tetraedrischer Koordination verteilen sich auf die unvollständig besetzten Punktlagen T und T*. Beim Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ betragen die Al-O Abstände im TO_4 -Tetraeder zwischen 1.583(22) und 1.744(6) Å. Im T^*O_4 -Tetraeder werden signifikant größere Abstände zwischen 1.805(5) und 2.014(23) Å beobachtet. Bei der Kaliumverbindung unterscheiden sich die entsprechenden Al-O Abstände in den beiden Tetraederpositionen dagegen nur geringfügig, im TO_4 -Tetraeder liegen sie zwischen 1.736(4) und 1.859(11), im T^*O_4 -Tetraeder zwischen 1.709(12) und 1.880(6) Å.

Angel & Prewitt (1986) geben für einen Mullit mit $x = 0.40$ ähnliche Abstände an, die Al-O Abstände im TO_4 -Tetraeder betragen dort zwischen 1.6676(2) und 1.7273(5) Å, im T^*O_4 -Tetraeder zwischen 1.7727(7) und 1.8522(41) Å.

Eine Zusammenstellung von ausgewählten interatomaren Bindungslängen und Bindungswinkeln in der Natriumaluminat- und Kaliumaluminat-Struktur ist in den Tabelle 12 bzw. 13 gegeben.

4.4.4 Die Alkaliatome und ihre Verteilung in der Realstruktur

In den Abbildungen 19 und 20 ist die integrale Kristallstruktur („Average structure“) des Natriumaluminates $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ und des Kaliumaluminats $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ dargestellt. Nur diese integrale Struktur kann durch die Röntgenpulverbeugungsmethoden direkt bestimmt werden. In dieser Darstellung sind die Zusammenhänge bei der Belegung der einzelnen Punktlagen

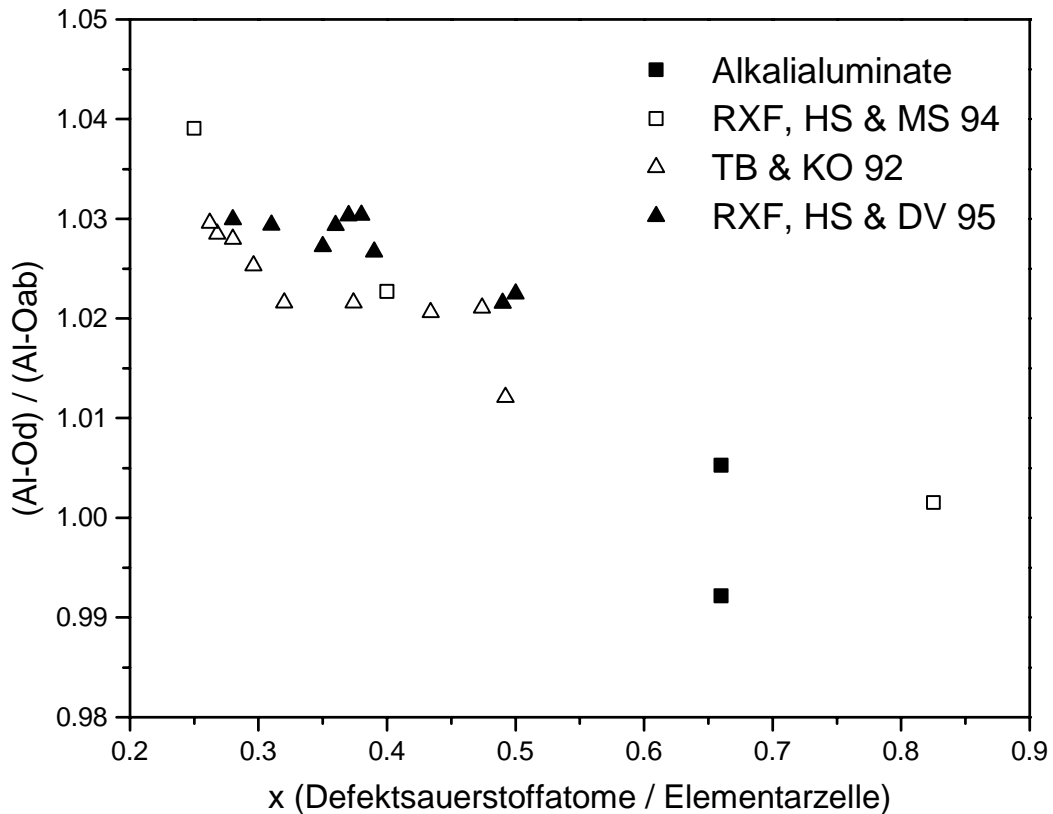


Abbildung 18. Verlauf der Verzerrung $V = (Al-Od) / (Al-Oab)$ des AlO_6 -Oktaeders in der Struktur in Abhängigkeit von der Zahl der Sauerstofflücken in der Elementarzelle; Zusammenstellung für die Verbindungen Natriumaluminat $Al_6Na_{0.67}O_{9.33}$ und Kaliumaluminat $Al_6K_{0.67}O_{9.33}$ sowie für verschiedene silikatische Mullite: Alkalialuminate...die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen Natriumaluminat und Kaliumaluminat, RXF, HS & MS 94...mehrere Mullite zitiert bei Fischer, Schneider & Schmücker (1994), TB & KO 92...in Ban & Okada (1992) beschriebene Mullite, RXF, HS & DV 95...in Fischer, Schneider & Voll (1995) beschriebene aluminiumreiche Mullite.

Tabelle 12. Ausgewählte interatomare Bindungslängen und Bindungswinkel in der Natriumaluminat-Struktur.

AlO₆-Oktaeder

		Å			°
Al-Oab	4x	1.910(3)	Oab-Al-Oab	2x	99.60
Al-Od	2x	1.920(4)	Oab-Al-Oab	2x	80.40
			Oab-Al-Od	4x	91.54
			Oab-Al-Od	4x	88.46

TO₄-Tetraeder

		Å			°
T-Oc*	1x	1.583(22)	Oab-T-Oc*	1x	121.20
T-Od	2x	1.735(3)	Oab-T-Od	2x	106.59
T-Oab	1x	1.744(6)	Oc*-T-Od	2x	104.20
			Od-T-Od	1x	114.49

T*O₄-Tetraeder

		Å			°
T*-Od	2x	1.805(5)	Oab-T*-Oc*	1x	102.84
T*-Oab	1x	1.868(8)	Oab-T*-Od	2x	98.78
T*-Oc*	1x	2.014(23)	Oc*-T*-Od	2x	121.36
			Od-T*-Od	1x	107.88

Na-O-Abstände

		Å
Na-Oab	1x	2.46(2)
Na-Oab	1x	2.80(2)
Na-Od	2x	2.83(2)
Na-Od	2x	2.86(2)
Na-Od	2x	3.07(2)

Tabelle 13. Ausgewählte interatomare Bindungslängen und Bindungswinkel in der Kaliumaluminat-Struktur.

AlO₆-Oktaeder

		Å			°
Al-Od	2x	1.901(3)	Oab-Al-Oab	2x	99.85
Al-Oab	4x	1.916(2)	Oab-Al-Oab	2x	80.15
			Oab-Al-Od	4x	91.45
			Oab-Al-Od	4x	88.55

TO₄-Tetraeder

		Å			°
T-Oab	1x	1.736(4)	Oab-T-Oc*	1x	90.45
T-Od	2x	1.747(2)	Oab-T-Od	2x	106.76
T-Oc*	1x	1.859(11)	Oc*-T-Od	2x	117.30
			Od-T-Od	1x	114.13

T*O₄-Tetraeder

		Å			°
T*-Oc*	1x	1.709(12)	Oab-T*-Oc*	1x	105.98
T*-Od	2x	1.793(3)	Oab-T*-Od	2x	99.07
T*-Oab	1x	1.880(6)	Oc*-T*-Od	2x	119.27
			Od-T*-Od	1x	109.71

K-O-Abstände

		Å
K-Oab	2x	2.857(3)
K-Od	4x	2.872(3)

nicht berücksichtigt, die Alkaliatome und die TO_4 - bzw. T^*O_4 -Tetraeder überlagern einander, in der realen Struktur können diese Positionen lokal nicht gleichzeitig besetzt werden.

In der realen Struktur der Alkalialuminate sind 0.67 Sauerstoffpositionen je Elementarzelle unbesetzt. Es ist nicht bekannt, ob diese Lücken statistisch oder teilweise geordnet verteilt sind. Diese Frage kann mit den angewandten Röntgenpulverbeugungsmethoden nicht entschieden werden, da die resultierenden Unterschiede im Beugungsbild unterhalb der Nachweisgrenze liegen. In jedem Fall muß das Aluminatgerüst 0.67 Defektstellen je Elementarzelle aufweisen. In den Abbildungen 21 a) ($\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$) und 21 b) ($\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$) sind diese „Hohlräume“ in einer hypothetisch geordneten $3 \times a$ Zelle veranschaulicht. Dabei wurden die Strukturparameter entsprechend transformiert: $x' = 1/3 x + n/3$ (wobei n die Werte 0, 1, 2 annehmen kann), $y' = y$, $z' = z$. Eine solche „Superzelle“ besitzt dann zwei derartige Hohlräume. Dort befinden sich die Alkaliatome, die von AlO_6 -Oktaedern und AlO_4 -Tetraedern umgeben sind. In dieser Darstellung verteilen sich die Sauerstoffatome dann alternierend auf die halbspeziellen Oc^* Positionen. In derselben Weise besetzen die Aluminiumatome die Al T^* Positionen.

Eine ähnliche Darstellung für den silikatischen 4 : 1 Mullit befindet sich bei Fischer, Schneider & Schmücker (1994).

Die Rietveld-Untersuchungen (Interpretation in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. R. X. Fischer in Bremen, siehe auch Fischer, Schmücker, Angerer & Schneider, 2001) deuten darauf hin, daß sich die Kaliumatome an der speziellen Punktlage $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ exakt zentrisch (an der Sauerstoffposition Oc) befinden. Für das größere Rubidium-Ion erwartet man ähnliche Verhältnisse. In der Abbildung 22 ist ein solches Alkali-Sauerstoff-Koordinationspolyeder dargestellt. Dieses entspricht dem ellipsoidalen „Hohlraum“.

Die kleineren Natriumatome sind entlang der großen Achse des Hohlraumes, in Richtung $[110]$, geringfügig ausgelenkt, sie verteilen sich statistisch auf die halbspezielle Punktlage $0.087(2), 0.561(3), \frac{1}{2}$. Diese besitzt die doppelte Zähligkeit der Punktlage $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Es kommt aber höchstens ein Natriumatom auf eine Sauerstoff-Leerstelle, die Natriumposition ist unvollständig besetzt. Im Gegensatz dazu sind jedoch in Abbildung 21 a) die Natriumatome zur Veranschaulichung teilweise an beiden Positionen eingetragen.

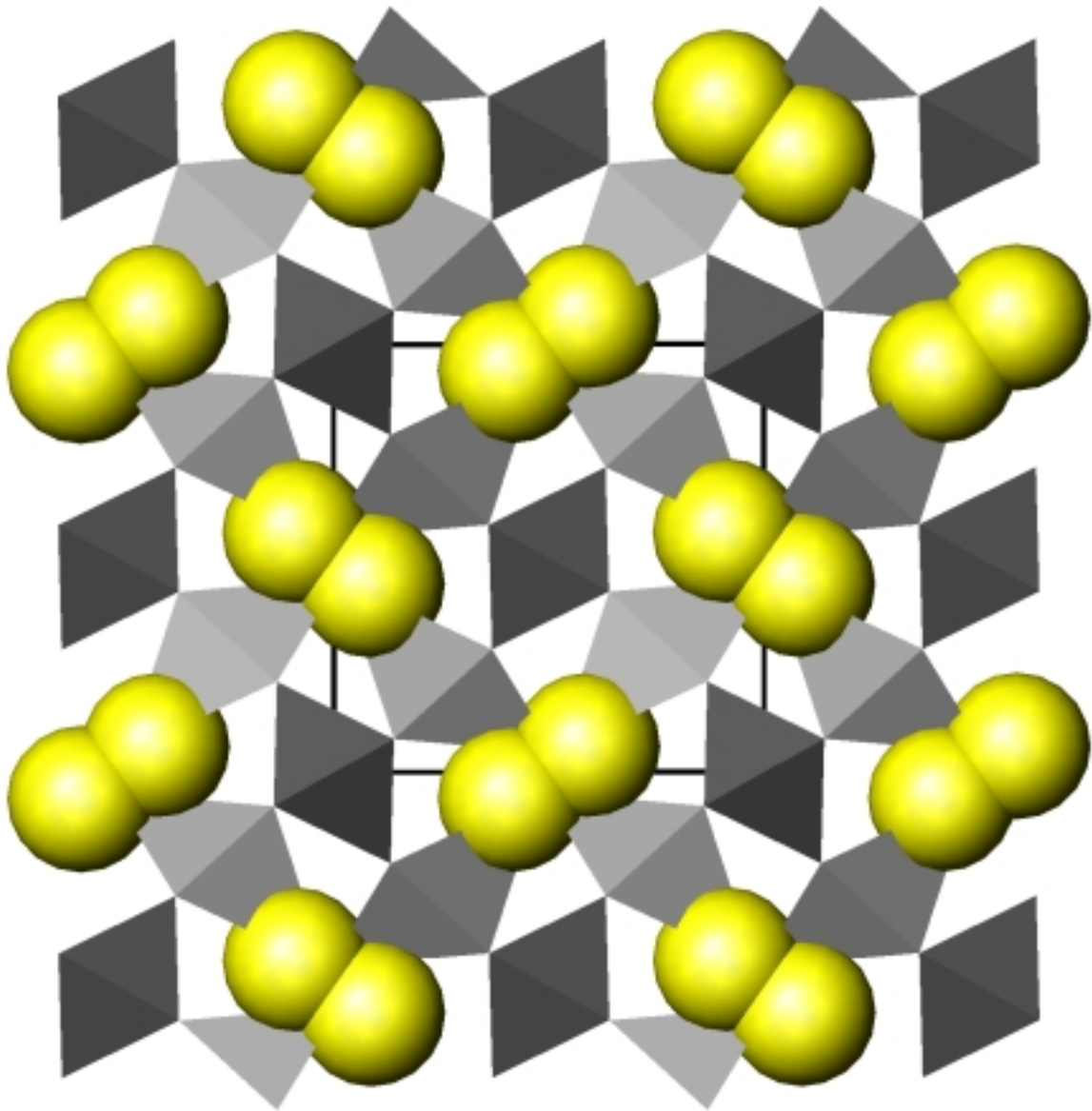


Abbildung 19. Darstellung der integralen Kristallstruktur des Natriumaluminats entlang der kristallographischen c -Achse betrachtet; a -Achse in horizontaler, b -Achse in vertikaler Richtung; die Natriumatome sind als Kugeln (bzw. Kugelkalotten), die AlO_6 -Oktaeder (im Ursprung der Elementarzelle) sind in dunkler, die AlO_4 -Tetraeder in hellerer Schattierung dargestellt.

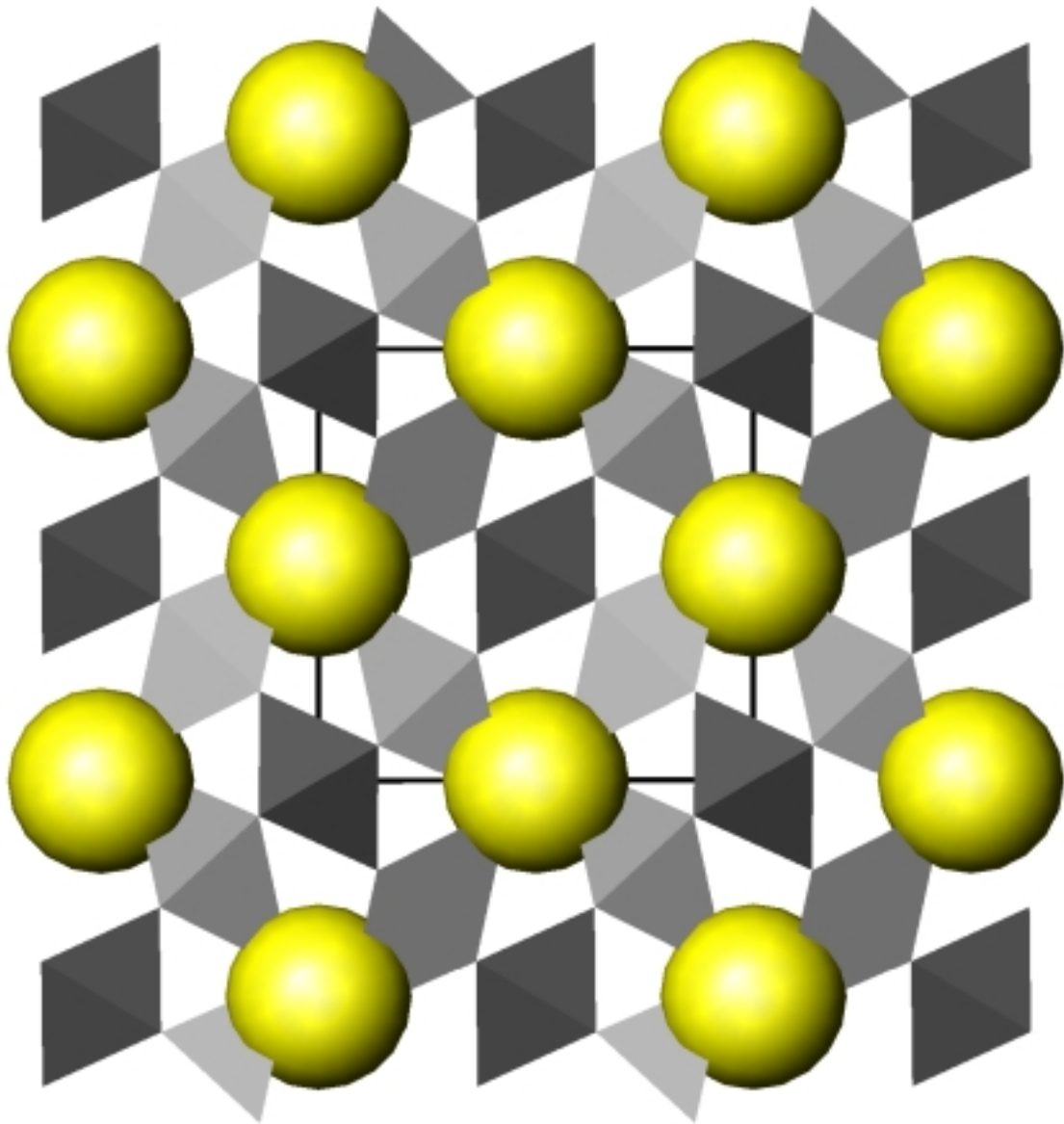
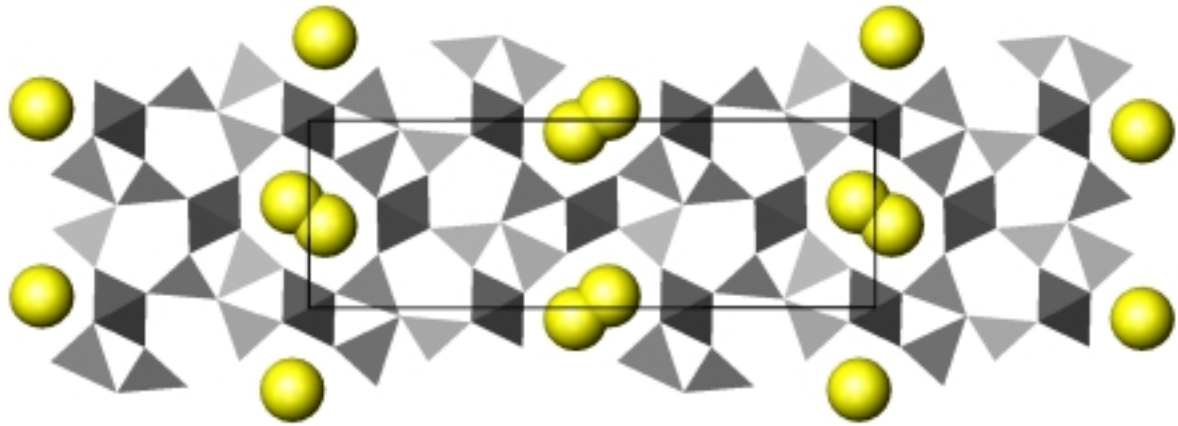


Abbildung 20. Darstellung der integralen Kristallstruktur des Kaliumaluminats entlang der kristallographischen c -Achse betrachtet; a -Achse in horizontaler, b -Achse in vertikaler Richtung; die Kaliumatome sind als Kugeln, die AlO_6 -Oktaeder (im Ursprung der Elementarzelle) sind in dunkler, die AlO_4 -Tetraeder in hellerer Schattierung dargestellt.

a)



b)

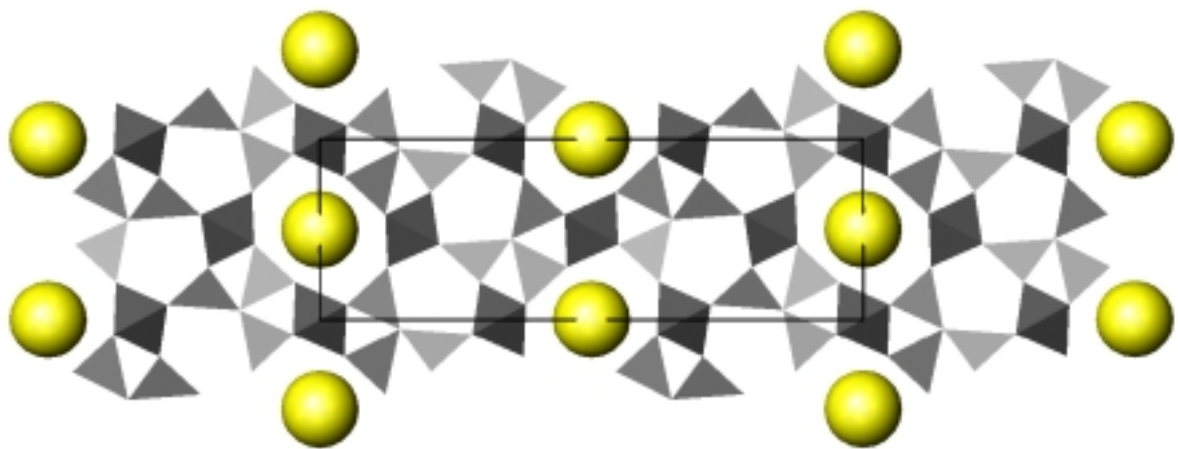


Abbildung 21. Darstellung der hypothetisch geordneten Strukturen des Natriumaluminats a) sowie des Kaliumaluminats b) entlang der kristallographischen c-Achse betrachtet; a-Achse in horizontaler, b-Achse in vertikaler Richtung; die Alkaliatome sind als Kugeln (bzw. Kugelkalotten), die AlO_6 -Oktaeder (im Ursprung der Elementarzelle) sind in dunkler, die AlO_4 -Tetraeder in hellerer Schattierung dargestellt (näheres siehe Text).

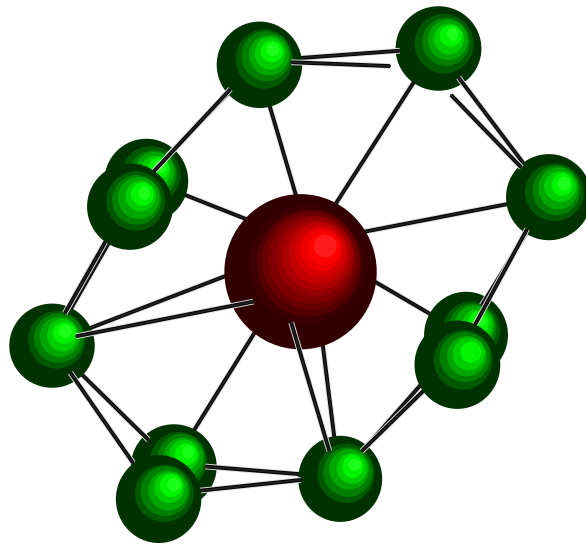


Abbildung 22. Darstellung des Koordinationspolyeder des Alkaliatoms. Das zentrale Alkaliatom befindet sich an der Position der Sauerstoffdefektstelle $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und ist von zwölf Sauerstoffatomen umgeben.

4.4.5 Der Einfluß der Alkaliatome auf die Struktur

In Abschnitt 4.1 ist die Veränderung der Gitterkonstanten im ternären System Natrium-Kalium-Rubidium-Aluminat bereits dargestellt worden. Beim Übergang von einem kleineren zu einem größeren Alkaliatom (effektiver Ionenradius) expandiert das Kristallgitter anisotrop. In Richtung [110] ist mehr Freiraum im an der Sauerstoffdefektposition befindlichen ellipsoidalen Hohlraum vorhanden als in Richtung [001], die Struktur dehnt sich in jener Richtung am wenigsten aus, in der durch den vorhandene Freiraum die Volumszunahme der Alkaliatome ausgeglichen werden kann. Der stärkere relative Anstieg der Gitterkonstante c mit steigendem gewichtetem mittlerem Ionenradius R_{mittel} der Alkaliatome (siehe Abschnitt 4.1.5) im System der Alkalialuminate vom Typ $\text{Al}_6(\text{Na,K,Rb})_{0.67}\text{O}_{9.33}$ wird dadurch verursacht.

4.4.6 Der Einfluß der Aluminium- und Galliumatome auf die Struktur

In Abschnitt 4.2 wurden bereits die Resultate der Verfeinerung der Zellmetrik innerhalb dieser Mischreihe quantitativ beschrieben. Beim Übergang vom Aluminat zum Gallat wird das Anionengerüst selbst verändert, die Veränderung der Gitterkonstanten ist wesentlich größer als innerhalb der Aluminate. Die Veränderung der Zellmetrik ist hier isotrop, die Verzerrungen, die durch die Alkaliatome bewirkt werden, sind demgegenüber von untergeordneter Bedeutung.

Ähnliches gilt für den Einbau von dreiwertigem Eisen in die Aluminat- und Gallatstruktur. Da das Eisen dort bis zu einem gewissen Anteil in das Anionengerüst eingebaut werden kann (siehe Abschnitt 4.3) wird die Kristallstruktur insgesamt relativ stark isotrop verzerrt.

Die Kristallstruktur wird durch die *gerüstformierenden* Aluminium- und Galliumatome bestimmt. Bis zu einem gewissen Teil können diese auch durch dreiwertiges Eisen ersetzt werden.

Die Kristallstruktur wird durch die *gerüstmodifizierenden* Alkaliatome Natrium, Kalium und Rubidium geringfügig deformiert. Die so bewirkten Veränderungen in der Zellmetrik sind stark anisotrop.

4.5 Thermodynamische Untersuchungen zur Bildungskinetik der Alkalialuminate

4.5.1 Allgemeines

Der zeitliche Verlauf der Umwandlung der amorphen festen Precursorphase in den kristallinen Zustand wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dabei wurde der Kristallisationsgrad quantitativ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgt. Diese Untersuchungen wurden an den drei Endgliedern im Alkalialuminatsystem, Natrium-, Kalium- und Rubidiumaluminat, durchgeführt.

Zweck dieser Untersuchungen war es einerseits, die Kristallisationsreaktion quantitativ zu erfassen, um das Syntheseverfahren weiter optimieren zu können. Andererseits sollten die gewonnenen thermodynamischen Parameter, die mit der Stabilität der Verbindungen in engem Zusammenhang stehen, mit den Strukturdaten verglichen werden. Diese Zusammenhänge konnten im Rahmen dieser Arbeit aber nicht geklärt werden.

4.5.2 Praktische Durchführung

Für die Experimente wurde der elektrisch beheizter Ofen N60/H (380 V, 15.2 A, max. 1340°C, Fa. Naber-Industrieofenbau, Lilienthal/Bremen) verwendet. Der Ofen wurde mit einer elektronischen Regelung auf eine konstante Temperatur eingestellt, die durch ein Pt-Pt/Rh Thermoelement kontrolliert wurde.

Die Temperatur wurde für jede Verbindung so gewählt, daß der Kristallisationsvorgang in einer experimentell sinnvollen Zeitdauer ablief. Das Natriumaluminat wurde bei 700, 750 und 800°C untersucht, die entsprechende Kaliumverbindung bei 750, 800 und 850°C und das Rubidiumaluminat bei 850, 875 und 900°C.

Die amorphen Precursoren wurden jeweils unterschiedlich lang wärmebehandelt. Es wurden etwa acht Zeitintervalle in logarithmischem Maßstab gewählt.

Wird der Ofen geöffnet, und die Probe eingebracht, sinkt die Temperatur im Ofen rasch ab, und erreicht erst nach einer gewissen Zeit wieder den Ausgangswert. Je kürzer der Zeitraum der Wärmebehandlung ist, desto stärker wird dadurch, und durch die Aufheizeffekte in der Probe selbst, die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Kinetikmessungen herabgesetzt. Je höher die Ausgangstemperatur ist, desto ungünstiger werden die Verhältnisse. Mit der verwendeten Versuchsanordnung ist ein Zeitintervall von etwa 2 min die unterste sinnvolle Grenze. Die längste Zeitdauer betrug dagegen 48 h.

Die Probenmenge entsprach etwa 50 mg. Während der Experimente war die in einem Korundtiegel befindliche Probe der normalen Luftatmosphäre ausgesetzt.

4.5.3 Röntgenographische Bestimmung des kristallinen Anteils in der Probe

Die Proben wurden anschließend mit dem Siemens D5000 Röntgenpulverdiffraktometer bei Raumtemperatur untersucht. Es wurden dieselben Meßparameter wie bei den Routine-Identifikationsmessungen gewählt (Schrittweite 0.05° , Meßbereich von $10 - 80^\circ 2\theta$, bei einer Meßzeit von 3 s/Schritt). Bei der Probenpräparation wurde darauf geachtet, die Probenmenge und Präparatdicke konstant zu halten, um vergleichbare Beugungsintensitäten zu erhalten und auf Messungen mit hinzugefügtem inneren Standard verzichten zu können.

Unter Verwendung des Auswerteprogrammes DIFFRAC AT V3.3 © SOCABIM 1986, 1993 - © Siemens 1993 wurden dann jeweils die maximalen Intensitäten, die Halbhöhenbreiten und die integrierten Intensitäten der stärksten Reflexe (110), (120/210), (220) und (111) bestimmt. Dabei wurde die Form der Beugungsmaxima mit einer Voigt-Funktion angepaßt und der Untergrund rechnerisch korrigiert. Der Anteil der kristallinen Phase in der Probe ist dann der mittleren integrierten Intensität der Beugungsreflexe proportional. Für sehr lange Zeitintervalle nähert sich die Intensität der Beugungsreflexe einem bestimmten Grenzwert, der Anteil der kristallinen Phase kann dann, ohne Berücksichtigung des geringen Anteils der verbleibenden amorphen Restphase, gleich 1 gesetzt werden. Mit dieser Kalibration errechnet sich der Anteil der kristallinen Phase aus den mittleren integrierten Intensitäten der Beugungsreflexe für jedes beobachtete Zeitintervall.

4.5.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Kristallisationsreaktion

Trägt man für die unterschiedlichen Temperaturen den kristallinen Anteil α in der Probe gegen den Logarithmus der Zeitdauer der Wärmebehandlung auf, so erhält man Kurvenscharen mit sigmoidalen Verlauf. Für das Natriumaluminat ist ein solches Diagramm in Abbildung 23 dargestellt.

In einem ersten Auswertungsschritt wird angenommen, daß die Bildungsreaktion der kristallinen Phase einen exponentiellen Verlauf 1. Ordnung besitzt, d.h. der amorphe Anteil $1 - \alpha$ nähert sich asymptotisch dem Wert 0. Die temperaturabhängige Reaktionskonstante $K_{\text{form}}(T)$ der Bildungsreaktion ist dann jener Zeitdauer $t(1/2)$ umgekehrt proportional, nach welcher der kristalline Anteil genau 0.5 ist. $t(1/2)$ fällt näherungsweise mit dem Zeitpunkt der maximalen Kristallisationsrate zusammen. Für die weiteren Berechnungen wird dann $K_{\text{form}}(T)$

darauf normiert und der numerische Wert durch Kurvenanpassung in einem Diagramm α gegen $\ln(t)$ ermittelt. In Tabelle 14 ist für die untersuchten Aluminate K_{form} und $\ln(K_{\text{form}})$ bei den verschiedenen Temperaturen gegeben.

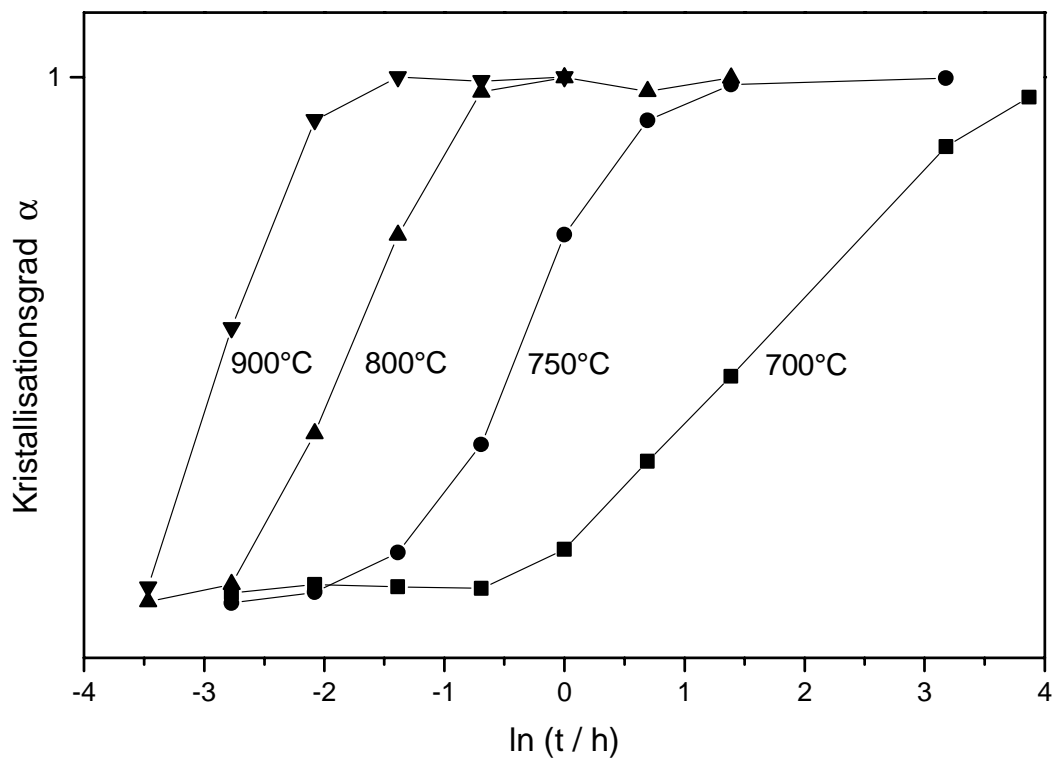


Abbildung 23. Zeitlicher Verlauf der Kristallisation des Natriumaluminats $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 14. Daten zur Reaktionskinetik der Kristallisation der Alkalialuminate aus der amorphen festen Phase bei verschiedenen Temperaturen, näheres siehe Text.

1. Natriumaluminat

T / °C	$10^3/T / \text{K}^{-1}$	$\ln(K_{\text{form}})$	K_{form}
700	1.028	-1.608	0.200
750	0.978	0.349	1.417
800	0.932	1.777	5.911

2. Kaliumaluminat

T / °C	$10^3/T / \text{K}^{-1}$	$\ln(K_{\text{form}})$	K_{form}
750	0.978	-0.275	0.759
800	0.932	1.389	4.010
850	0.890	2.115	8.290

3. Rubidiumaluminat

T / °C	$10^3/T / \text{K}^{-1}$	$\ln(K_{\text{form}})$	K_{form}
850	0.890	0.051	1.052
875	0.871	0.789	2.200
900	0.853	1.532	4.626

Eine gewisse Schwierigkeit besteht darin, daß das früheste Stadium der Keimbildung nicht nach diesen Gesetzmäßigkeiten verläuft, bzw. der Kristallisationsgrad am Übergang amorph zu kristallin nur schlecht bestimmt werden kann.

Trägt man dann in einem sog. „Arrhenius-Diagramm“ für die einzelnen Meßpunkte $\ln(K_{\text{form}})$ gegen die reziproke absolute Temperatur $1/T$ auf, so kann man entsprechend der Arrheniusschen Gleichung

$$K_{\text{form}}(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{aktiv}}}{R T}\right)$$

die Aktivierungsenergie E_{aktiv} ermitteln, wobei A dem „Häufigkeitsfaktor“ der Reaktion und $R = 8.31441 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ der universellen Gaskonstante entspricht. Es ist dann wegen

$$\Delta E_{\text{aktiv}} = -R \cdot \left(\frac{d(\ln(K_{\text{form}}))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)$$

die Aktivierungsenergie proportional der Steigung der Gerade im Arrhenius-Diagramm. In Abbildung 24 ist ein solches Diagramm für die drei Alkalialuminat-Endglieder dargestellt. Die geschlossenen Symbole bezeichnen dabei die so ermittelten Meßpunkte, die offenen Symbole bezeichnen die nach Avrami erhaltenen Ergebnisse (siehe Abschnitt 4.5.5).

Daraus ergibt sich für die Bildungsreaktion der reinen Alkalialuminate eine Aktivierungsenergie zwischen 230 und 325 kJ/mol.

4.5.5 Auswertung nach der Theorie von Avrami

In der Arbeit von Avrami (1939) wird ein Zusammenhang zwischen dem Kristallisationsverlauf und der Geometrie des Kristallkeimwachstums hergestellt. Der Verlauf der Kristallisation erfolgt danach nicht mehr einem einfachen Exponentialgesetz, sondern wird durch den Avrami-Parameter n modifiziert:

$$1 - \alpha = \exp(-K_{\text{form}}(T) \cdot t)^n$$

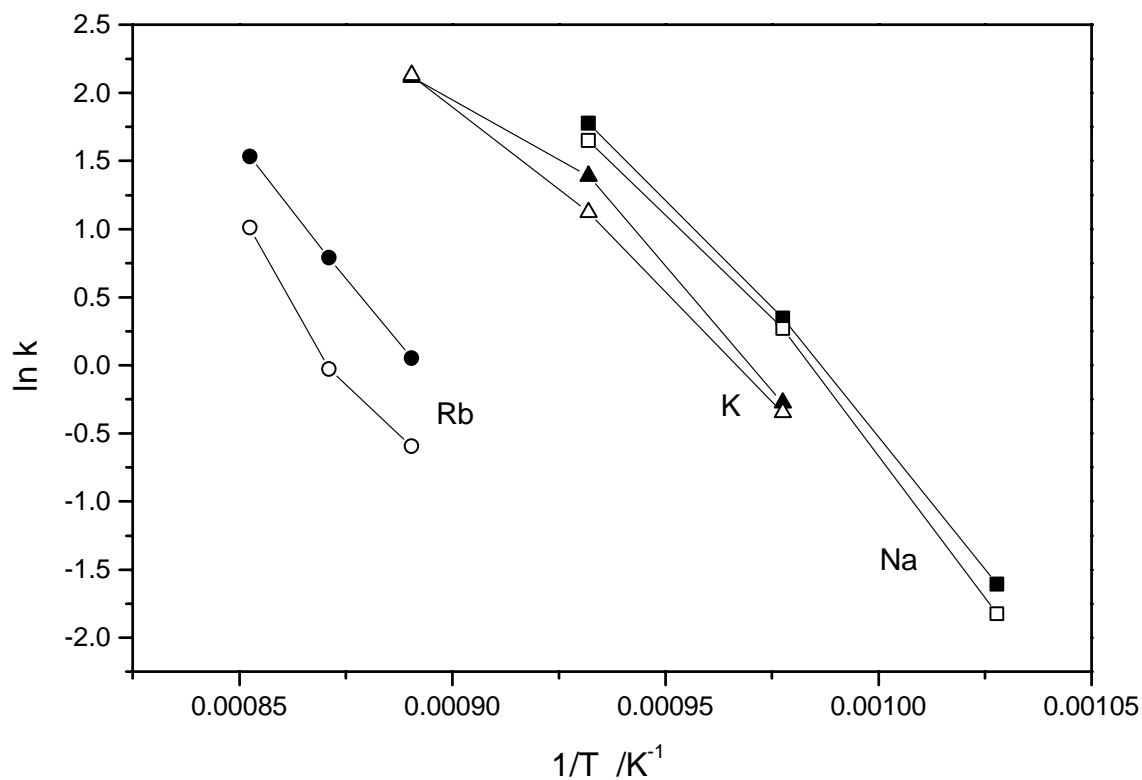


Abbildung 24. Arrhenius-Diagramm für die Kristallisationsreaktionen der Verbindungen Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, Kaliumaluminat $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ und Rubidiumaluminat $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$; geschlossene Symbole = Annahme eines exponentiellen Reaktionsverlaufes, offene Symbole = modifizierte Auswertung nach Avrami (siehe Abschnitt 4.5.5).

n variiert mit der Geometrie des Kristallwachstums, z. B. nadelförmige Kristalle = ein-dimensionales Wachstum, plättchenförmige Kristalle = zweidimensionales Kristallwachstum, polyedrische Kristalle = dreidimensionales Kristallwachstum.

Um den Parameter $n = n(T)$ zu ermitteln, wird in einem doppelt logarithmischen Diagramm $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ gegen $\ln(t)$ aufgetragen. Man erhält Geradenscharen, wobei jede Gerade einer Meßreihe bei einer bestimmten Temperatur entspricht. Es entspricht dann wegen

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = n(T) \cdot \ln(t) + n(T) \cdot \ln(K_{\text{form}}(T))$$

die Steigung der Geraden dem Parameter $n(T)$ und der Achsenabschnitt $n(T) \cdot \ln(K_{\text{form}}(T))$. In Tabelle 15 sind die Werte n , $n \cdot \ln(K_{\text{form}})$ und K_{form} für die untersuchten Verbindungen bei den verschiedenen Temperaturen angegeben.

Die Werte für n liegen alle in der Nähe von 1, die Reaktionskinetik kann also verhältnismäßig gut durch eine Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden. Dennoch kann man einen allmählichen Anstieg des Parameters n mit zunehmender Temperatur feststellen, was auf eine geringfügige Änderung des Kristallitbildungsmechanismus hindeutet. Die Variation des Avrami-Parameters n in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 25 für die einzelnen Verbindungen dargestellt.

Aus den so ermittelten Werten für $K_{\text{form}}(T)$ kann wieder eine Aktivierungsenergie abgeleitet werden. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in das Diagramm in Abbildung 24 eingetragen (offene Symbole). Die Aktivierungsenergie beträgt dann zwischen 240 und 350 kJ/mol.

Vergleicht man diese Werte mit den aus den DSC-Messungen ermittelten Kristallisationsenthalpien, so stellt man fest, daß eine größere Kristallisationenthalpie immer mit einer größeren Aktivierungsenergie korrespondiert. Es kann aber auch hier kein eindeutiger Zusammenhang zur Stabilität der untersuchten Verbindungen hergestellt werden. Für eine solche Interpretation müßte der Einfluß der Stabilität der Glasphase bekannt sein. Es steht also nicht fest, welche absoluten Bildungsenergien den kristallinen Phasen zuzuordnen sind.

Tabelle 15. Daten zur Reaktionskinetik der Kristallisation der Alkalialuminate aus der amorphen festen Phase nach dem Formalismus von Avrami (sigmoidaler Reaktionsverlauf), näheres siehe Text.

1. Natriumaluminat

T /°C	n	n · ln(K _{form})	ln(K _{form})	K _{form}
700	0.599	-1.093	-1.824	0.161
750	0.922	0.249	0.269	1.309
800	1.227	2.026	1.651	5.210

2. Kaliumaluminat

T /°C	n	n · ln(K _{form})	ln(K _{form})	K _{form}
750	1.024	-0.357	-0.348	0.706
800	0.983	1.101	1.121	3.068
850	1.733	3.690	2.129	8.408

3. Rubidiumaluminat

T /°C	n	n · ln(K _{form})	ln(K _{form})	K _{form}
850	0.707	-0.421	-0.595	0.552
875	0.780	-0.022	-0.029	0.972
900	1.326	1.341	1.011	2.749

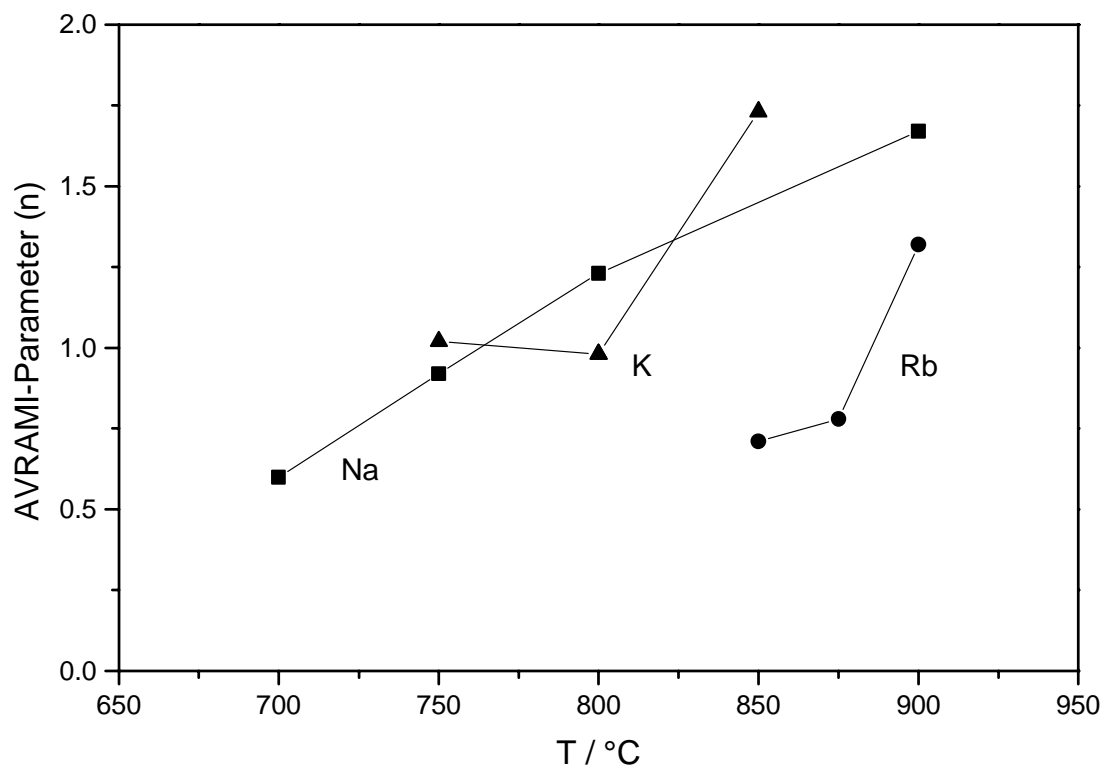


Abbildung 25. Werte des Avrami-Parameters $n = n(T)$ für die Kristallisationsreaktionen der Verbindungen Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, Kaliumaluminat $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ und Rubidiumaluminat $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

4.6 Ergebnisse der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC)

4.6.1 Qualitative Resultate

Der qualitative Verlauf der DSC-Kurve ist bei allen untersuchten Substanzen derselbe. In Abbildung 26 ist die typische DSC-Kurve des Natriumaluminates dargestellt. Man erkennt schwache endotherme Maxima bei niedrigen Temperaturen (bei ungefähr 200 °C), die mit der Entfernung von adsorbiertem Wasser und Stickoxiden in Zusammenhang stehen. Bei etwa 600 °C tritt ein exothermes Maximum auf, das mit der thermischen Zersetzung der organischen Anteile identifiziert werden kann.

Zwischen 800 und 900 °C beobachtet man das sehr starke exotherme Hauptmaximum, das dem Übergang von der amorphen festen Phase in die kristalline Phase mit Mullitstruktur entspricht. Bei etwa 1000 °C tritt dann ein schlecht erkennbares schwaches exothermes Maximum auf, es kann mit der Umwandlungsreaktion der Mullit-Phase in das entsprechende β -Aluminat zusammenhängen. Die bei noch höheren Temperaturen bei manchen Messungen beobachteten exothermen Ereignisse sind schwer zu identifizieren, es könnte sich um Zersetzungsreaktionen des β -Aluminates oder um Umwandlungen der untergeordnet vorhandenen Aluminiumoxid-Phasen handeln.

4.6.2 Quantitative Bestimmung der Kristallisationstemperatur und der Kristallisationsenthalpie bei der Bildung der Mullitphase

Die Temperatur, bei der die Mullitphase kristallisiert, variiert mit ihrer chemischen Zusammensetzung. Das exotherme Maximum in der DSC-Kurve wird beim Natriumaluminat bei 804 °C, beim Kaliumaluminat bei 819 und beim Rubidiumaluminat bei 877 °C beobachtet. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen aus den röntgenographischen Untersuchungen zur Kristallisationskinetik überein (siehe Kapitel 4.5). Trägt man die Kristallisationstemperatur einer jeden untersuchten Verbindung gegen ihr Formelgewicht in ein Diagramm auf (siehe Abbildung 27), so erkennt man, daß die Kristallisationstemperatur mit zunehmendem Formelgewicht (Molgewicht) ansteigt.

Einige gemessene Substanzen, gehorchen diesem annähernd linearen Zusammenhang nicht. Die Kristallisationstemperatur wird eben nicht nur durch die Zusammensetzung, sondern auch durch die herstellungsbedingte Homogenität der Precursorphase beeinflusst.

Auch die Kristallisationsenthalpie scheint von diesen Effekten abzuhängen. Es konnte kein klarer Zusammenhang zwischen dieser Größe und der chemischen Zusammensetzung, etwa eine lineare Entwicklung mit zunehmendem effektivem Ionenradius des Alkaliatoms, beobachtet werden. Die spezifische Kristallisationsenthalpie betrug bei den reinen Alkali-

aluminatverbindungen zwischen 414 und 669 kJ/mol. Diese Größe wird zwar von der thermodynamischen Stabilität der kristallinen Phasen beeinflusst. Es ist jedoch unklar, wie die Stabilitätsparameter der korrespondierenden amorphen Precursorphasen erfaßt werden können.

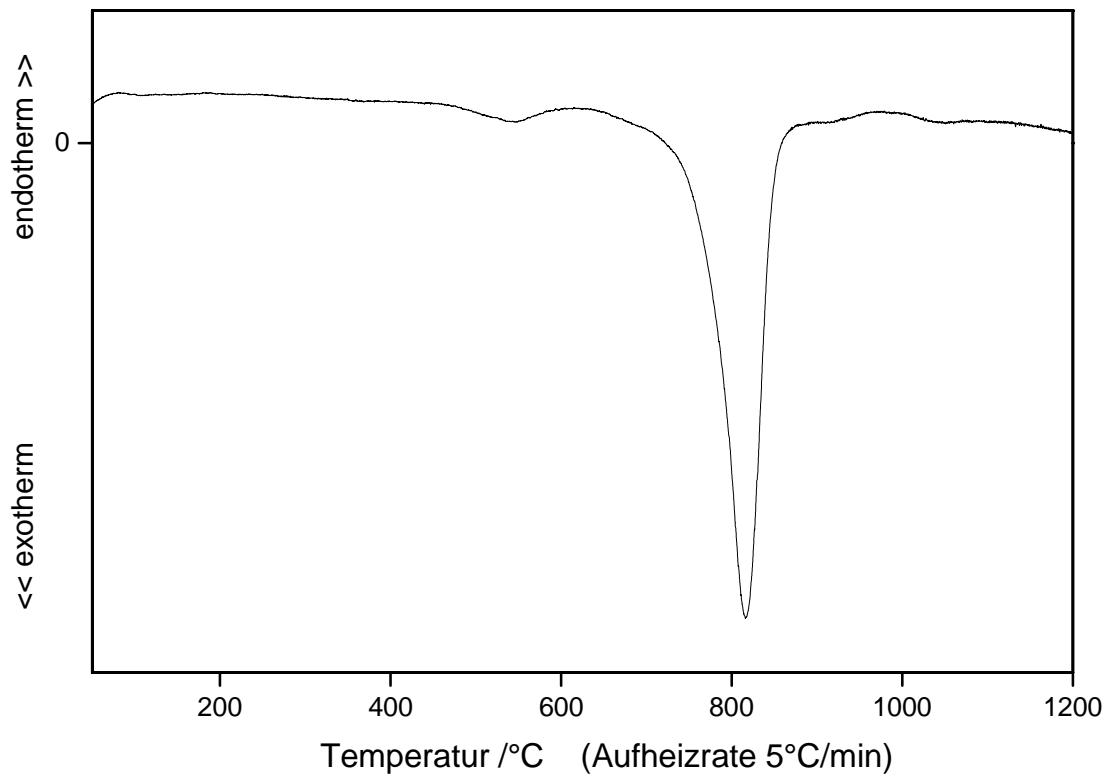


Abbildung 26. DSC-Kurve des Natriumaluminates $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.3}$ im Bereich von 100°C bis 1200°C bei einer Aufheizrate von 5°C/min.

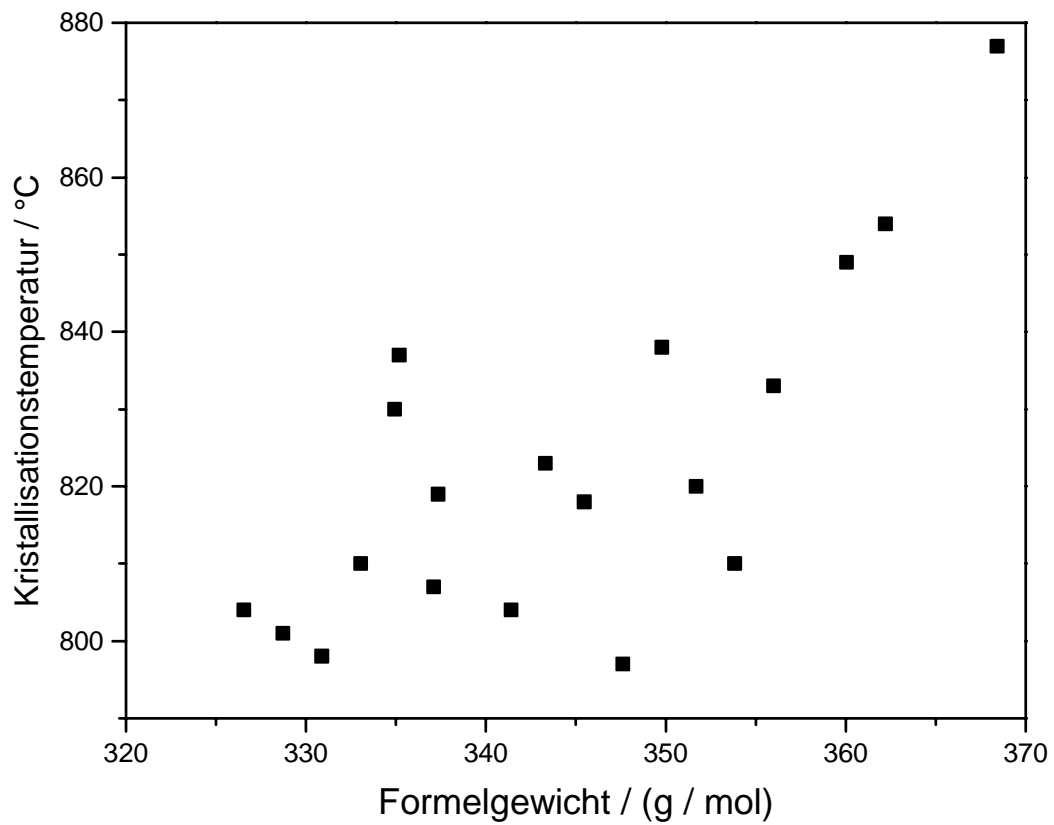


Abbildung 27. Kристаллисаионстаиенпериури von verschiedenen Alkaliалуминатverbindungen vom Typ $\text{Al}_6(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Rb}_z)_{0.67}\text{O}_{9.33}$ in Abhängigkeit von ihrem jeweiligen Formelgewicht.

4.7 Ergebnisse und Interpretation der infrarotspektroskopischen Messungen

Prinzipiell entsprechen die Absorptionsspektren aller untersuchten Verbindungen demselben Muster. Die Spektren der einzelnen Alkalialuminate ähneln dabei einander besonders stark, die Unterschiede zwischen dem Kalium- und dem Rubidiumgallat sind ebenfalls nur sehr gering. Die Positionen der Absorptionsbanden bei den Gallaten sind jedoch gegenüber den Aluminaten zu kleineren Wellenzahlen hin stark verschoben.

In Tabelle 16 ist eine Aufstellung der Wellenzahlen der beobachteten Absorptionsbanden und ihre Identifikation von sämtlichen im Rahmen dieser Arbeit untersuchter Verbindungen gegeben. Die Interpretation der Spektren bezieht sich im folgenden auf die Ergebnisse bei den Rubidiumverbindungen, die Auswertung der Unterschiede innerhalb der Aluminate einerseits, und der Gallate andererseits wird in zukünftigen Arbeiten durchgeführt werden müssen. Diese Untersuchungen werden sich auch auf den Bereich von Wellenzahlen kleiner als 400 cm^{-1} (fernes Infrarot, FIR) erstrecken müssen. In diesem Bereich liegen die durch die Alkali-Sauerstoff-Bindungen verursachten Absorptionsbanden.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden zu einzelnen Schwingungstypen erfolgte durch Vergleich mit bekannten Spektren von Verbindungen mit Mullitstruktur. In Abbildung 28 werden die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren des Rubidiumaluminats (RbAl) und des Rubidiumgallats (RbGa) im Bereich von $1400 - 400\text{ cm}^{-1}$ denen des Al-Si-Mullits (Al-Si), des Al-Ge-Mullits (Al-Ge) und des Ga-Ge-Mullits (aus Voll, Lengauer, Beran & Schneider, 2001) gegenübergestellt. Die dort verwendete Bezeichnungsweise der Absorptionsbanden und ihre Zuordnung zu bestimmten Schwingungszuständen wurde in dieser Arbeit übernommen. Eine solche Zuordnung ist aber nicht eindeutig, sondern kann nur ein Anhaltspunkt sein, denn für eine bestimmte Absorptionsbande sind immer mehrere Schwingungstypen verantwortlich.

Man beobachtet eine Verschiebung der Banden D, E und F, wobei deren Position beim Al-Si-Mullit (AlSi) bei den größten, beim Rubidiumgallat (RbGa) bei den kleinsten Wellenzahlen liegt. Diese Banden werden hauptsächlich durch Schwingungen im Tetraedergerüst verursacht, D und E werden T-O Streckschwingungen im TO_4 -Tetraeder zugeordnet, F eine T-O-T Biegeschwingung im Tetraeder.

An dieser Tetraederposition T können sich bei den von Voll, Lengauer, Beran & Schneider (2001) und im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen Aluminium-, Gallium-, Silicium- oder Germaniumatome befinden. Bezüglich der Tetraederposition T* gilt dasselbe. In Abbildung 29 ist für die verschiedenen gemessenen Verbindungen die Position der Banden D, E und F in Abhängigkeit von dem aus den effektiven Ionenradien berechneten

Tabelle 16. Zusammenstellung der Positionen (Wellenzahlen, in cm^{-1}) der beobachteten Absorptionsbanden im Bereich von $1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$ bei den Verbindungen mit Mullitstruktur: NaAl = Natriumaluminat $\text{Al}_6\text{Na}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, KAl = Kaliumaluminat $\text{Al}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, RbAl = Rubidiumaluminat $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, KGa = Kaliumgallat $\text{Ga}_6\text{K}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, RbGa = Rubidiumgallat $\text{Ga}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$.

NaAl	KAl	RbAl	KGa	RbGa	Zuordnung
			1380	1370	$\text{NO}_3?$
			1090	1090	?
			1000	985	?
			960	955	?
885	885	880			
860	870	860	730	725	D
830	830	820	680	670	E
780	760	755			
705	710	710	625	620	F
			585	550	
545	560	565			G
525	535	530	475	455	H
485	490	490			I

Zuordnung und Bezeichnungsweise der Absorptionsbanden entsprechend der Arbeit von Voll, Lengauer, Beran & Schneider (2001).

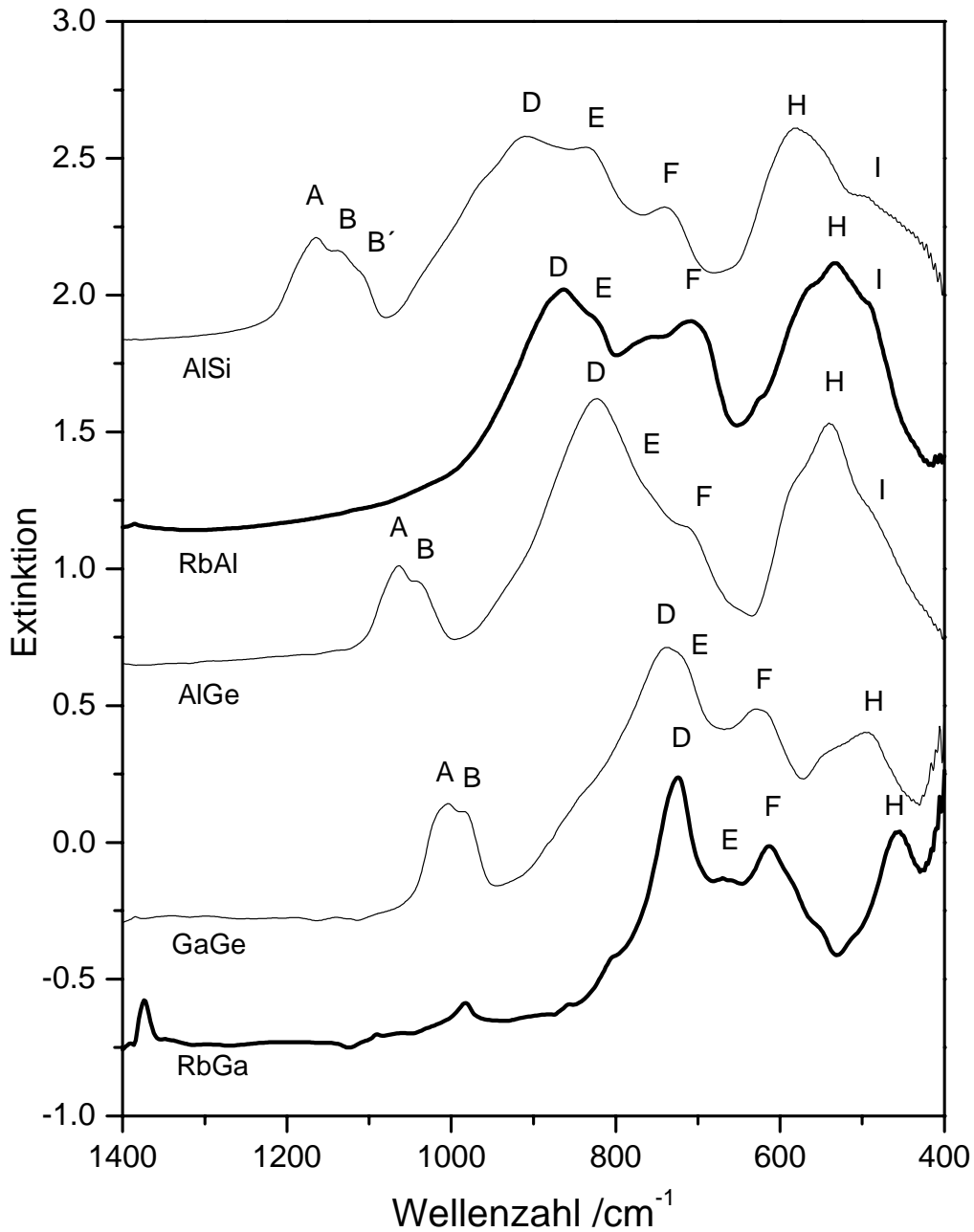


Abbildung 28. Infrarotspektren der Verbindungen Rubidiumaluminat $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ (mit „RbAl“ bezeichnet) und Rubidiumgallat $\text{Ga}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ („RbGa“) im Bereich von Wellenzahlen von 1400 bis 400 cm^{-1} sowie entsprechende Vergleichsspektren von Al-Si-, Al-Ge- und Ga-Ge-Mulliten aus Voll, Lengauer, Beran & Schneider (2001).

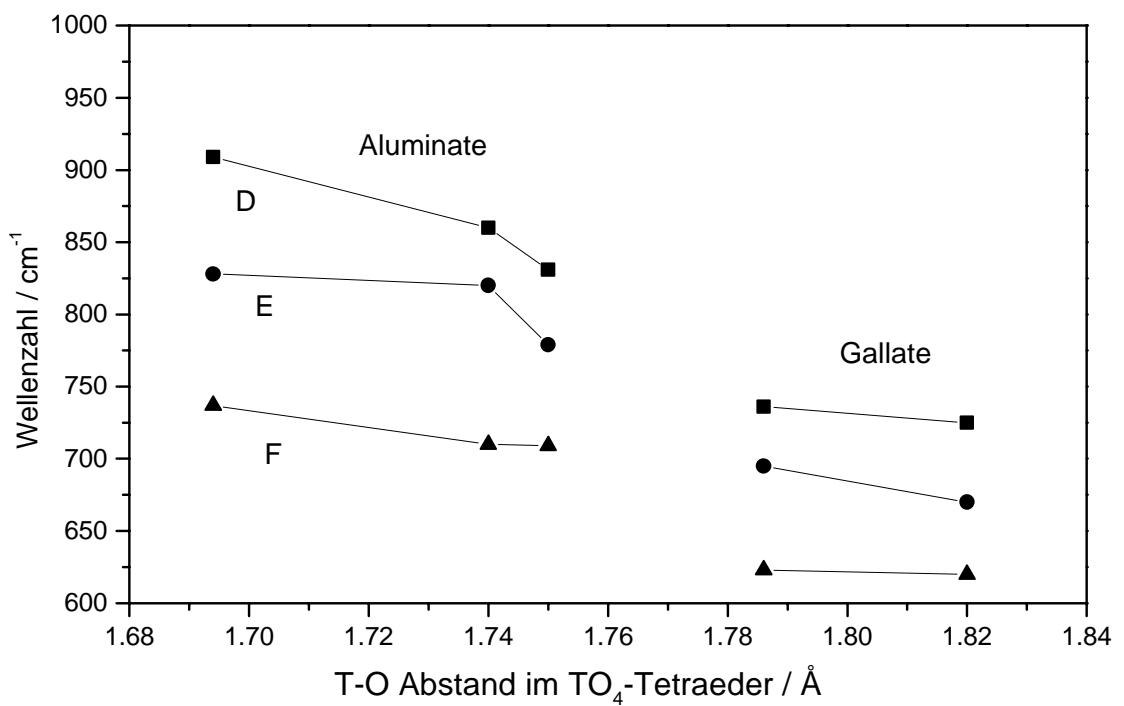


Abbildung 29. Lage (Wellenzahlen) der Absorptionsbanden D, E und F bei den Verbindungen Rubidiumaluminat $\text{Al}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ und Rubidiumgallat $\text{Ga}_6\text{Rb}_{0.67}\text{O}_{9.33}$ sowie bei den Al-Si-, Al-Ge- und Ga-Ge-Mulliten in Abhängigkeit von dem theoretischen mittleren Tetraederabstand T-O in den jeweiligen Strukturen (näheres siehe Abschnitt 4.7).

theoretischen T-O Abstand aufgetragen. Man erkennt, wie sich mit zunehmender Bindungslänge im Tetraeder die Banden proportional zu immer kleineren Wellenzahlen verschieben.

Zwischen den Aluminiumverbindungen und den Galliumverbindungen beobachtet man eine geringe Abweichung vom rein linearen Verlauf. Die Absorptionsbanden liegen bei den Gallaten bei etwas geringeren Wellenzahlen als es bei einer rein linearen Beziehung zu erwarten wäre ($\Delta\bar{\nu} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$). Offenbar ist die Tetraederbindung in den Gallaten etwas schwächer. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß nicht nur allein die Anionentetraeder, sondern auch die an der Oktaederposition befindlichen Aluminium- und Galliumatome diese Absorptionsbanden beeinflussen. Zusätzlich kann aber auch der Bindungscharakter, der von der Art des Alkaliatoms abhängt, die Lage der Absorptionsbanden verändern.

Den Absorptionsbanden H und I werden Schwingungen im Oktaedergerüst zugeordnet. Nur H -entsprechend einer Al-O bzw. Ga-O Streckschwingung- konnte bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen klar identifiziert werden. An der oktaedrischen Position befinden sich bei allen Verbindungen entweder nur Aluminium- oder nur Galliumatome. Die Bande H müßte also somit jeweils auf zwei klar getrennten Positionen liegen. Innerhalb der Aluminiumverbindungen und innerhalb der Galliumverbindungen beobachtet man aber auch hier Abweichungen.

Es fällt auf, daß die starken Banden D, F und H bei den Gallatspektren geringere Halbwertsbreiten als bei den Aluminaten besitzen. Zumeist deutet ein solches Verhalten auf eine besser geordnete Struktur hin. Möglicherweise ist in der realen Gallatstruktur die Variation der entsprechenden Bindungslängen geringer, so wie es z. B. bei einem weniger verzerrten Polyedergerüst der Fall wäre.

Man erkennt, daß die Banden A und B bzw. B' nur bei den Ge- und Si- haltigen Verbindungen auftreten. Die Banden werden einer Si-O Streckschwingung zugeordnet, sie treten nur dann auf, wenn zusätzlich vierwertige Ionen die Tetraederposition besetzen. Diese Zuordnung wird damit bestätigt.

Darüber hinaus treten bei den Gallatverbindungen noch schwächere Absorptionsbanden bei 1370, 1090 und 985 cm^{-1} auf. Diese konnten noch nicht identifiziert werden, sie werden wahrscheinlich durch unzersetztes Nitrat oder organische Beimengungen verursacht.

Insgesamt korrespondieren die IR-Untersuchungen mit den röntgenographisch gewonnenen Strukturdaten. Eine vollständige Bandeninterpretation konnte aber noch nicht durchgeführt

werden, jedoch kann mit dem angenommenen Modell der Zuordnung der Absorptionsbanden auch die Verschiebung einzelner Banden gut erklärt werden.

5. Zusammenfassung

Die Verbindungen Natriumaluminat, Kaliumaluminat und Rubidiumaluminat kristallisieren in einer dem Mullit isotypen Struktur. Innerhalb des Systems dieser Verbindungen besteht vollständige Mischbarkeit im gesamten binären und ternären Bereich. Der Einfluß der gerüst-modifizierenden Alkaliatome auf die Struktur ist gering, die Gitterkonstanten variieren im gesamten System der Alkalialuminate nur wenig.

Weitere Alkalialuminate wurden nicht gefunden. Der größere Ionenradius des Caesiumions erlaubt nicht den Einbau dieses Elements an der Sauerstoffdefektposition. Das Lithiumaluminat bildet offenbar Phasen ohne Mullitstruktur mit einer höheren Stabilität.

Erdalkalialuminate mit Mullitstruktur konnten nicht hergestellt werden. Auch ein teilweiser Einbau von Erdalkalien in die Alkalialuminate wurde nicht beobachtet. Das höher geladene Erdalkaliatom scheint an der Sauerstoffdefektposition kein stabiles Koordinationspolyeder bilden zu können.

Die Verbindungen Kaliumgallat und Rubidiumgallat besitzen ebenfalls Mullitstruktur, ein dazu isotypes Natrium- oder Caesiumgallat wurde aber nicht gefunden.

In der gesamten binären Mischreihe Rubidiumaluminat - Rubidiumgallat besteht eine vollständige Mischbarkeit. Die Gitterkonstanten zeigen eine starke Veränderung durch den Einfluß der gerüstbildenden Elemente Aluminium und Gallium.

Anstelle des Aluminiums kann auch bis zu 30% dreiwertiges Eisen, bzw. bis etwa 20% anstelle des Galliums eingebaut werden. Diese Zahlenwerte beziehen sich auf reine Rubidiumverbindungen. Reine Alkaliferrate(III) mit Mullitstruktur sind nicht beobachtet worden.

Von allen Phasen mit Mullitstruktur wurde die Zellmetrik durch Verfeinerung der Positionen der stärkeren Beugungsreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm ermittelt. Bei den reinen Aluminatendgliedern, beim Rubidiumgallat, sowie bei den binären Aluminaten der Natrium-Kalium-Mischreihe wurden darüber hinaus Untersuchungen mittels Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Von allen Verbindungen konnten nur polykristalline Proben hergestellt werden, zumindest mit der angewandten Synthesemethode ist die Herstellung von Einkristallen unmöglich.

In den untersuchten Verbindungen mit Mullitstruktur wird die negative Ladung des tetraedrischen und oktaedrischen Anionennetzwerkes durch Alkaliatome kompensiert. Diese besetzen die Sauerstoffdefektstelle Oc. Die untersuchten Verbindungen besitzen die konstante

Zusammensetzung $\text{Me}^{3+}_6\text{Me}^{+}_{0.67}\text{O}_{9.33}$, d. h. sämtliche vorhandenen Sauerstofflücken in der Struktur, also $2/3$ in jeder Elementarzelle, sind von den Alkaliatomen besetzt.

Weiters wurde bei den reinen Alkalialuminatendgliedern der Reaktionsverlauf der Kristallisation aus der amorphen festen Phase bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Die daraus abgeleiteten Aktivierungsenergien und Kristallisationsenthalpien zeigen keine klar interpretierbare Abfolge entsprechend der isotypen Reihe Natrium-Kalium-Rubidium.

Schließlich wurden von den reinen Aluminat- und Gallatendgliedern, und von den binären Aluminaten der Natrium-Kalium-Mischreihe Infrarotspektren im Bereich von Wellenzahlen von $1400 - 450 \text{ cm}^{-1}$ gewonnen und mit den bereits bekannten Daten des Al-Si-, des Al-Ge- und des Ga-Ge-Mullits verglichen. Starke Absorptionsbanden wurden Streckschwingungen und Biegeschwingungen im Tetraedergerüst zugeordnet. Diese Banden verschieben sich mit zunehmender Tetraederbindungslänge hin zu kleineren Wellenzahlen. Andere, den Oktaederschwingungen zugeordnete Absorptionsbanden zeigen ein solches klares Verhalten nicht.

6. Literatur

- Aksay, I. A., Dabbs, D. M. & Sarikaya, M. (1991). Mullite for Structural, Electronic and Optical Applications. *J. Amer. Ceram. Soc.* 74, 2343 - 2358.
- Angel, R. J. & Prewitt, C. T. (1986). Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure. *Amer. Min.* 71, 1476 - 1482.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of Phase Change. I - General Theory. *J. Chem. Phys.* 7, 1103 - 1112.
- Ban, T. & Okada, K. (1992). Structure Refinement of Mullite by the Rietveld Method and a new Method for Estimation of Chemical Composition. *J. Amer. Ceram. Soc.* 75, 227 - 230.
- Bowen, N. L., Greig, J. W. & Zies, E. G. (1924). Mullite, a silicate of alumina. *J. Wash. Acad. Sci.* 14, 183 - 191.
- Duvigneaud, P. H. (1974). Existence of mullite without silica. *J. Amer. Ceram. Soc.* 57, 224.
- Elliot, A. G. & Huggins, R. A. (1975). Phases in the System $\text{NaAlO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. *J. Amer. Ceram. Soc.* 58, 497 - 500.
- Fischer, R. X., Angerer, P. & Schneider, H. (2000). Kristallchemische Charakterisierung von Na-K-Mulliten. *Ber. D. Min. Ges. (Beih. Eur. J. Min.)* 12, 46.
- Fischer, R. X., Lengauer, C., Tillmanns, E., Ensink, R. J., Reiss, C. A. & Fantner, E. J. (1993). PC-Rietveld plus, a comprehensive Rietveld analysis package for PC. *Mater. Sci. Forum* 133 - 136, 287 - 292.
- Fischer, R. X., Schmücker, M., Angerer, P. & Schneider, H. (2001). Crystal structures of Na and K aluminate mullites. *Amer. Min.* (eingereicht).
- Fischer, R. X., Schneider, H. & Schmücker, M. (1994). Crystal structure of Al-rich mullite. *Amer. Min.* 79, 983 - 990.
- Fischer, R. X., Schneider, H. & Voll, D. (1995). Formation of aluminum rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating. *J. Eur. Ceram. Soc.* 16, 109 - 113.
- Foster, P. A. (1959). Nature of Alumina in Quenched Cryolite-Alumina Melts. *J. Electrochem. Soc.* 106, 971 - 975.
- Gelsdorf, G., Müller-Hesse, H. & Schwiete, H. E. (1958). Einlagerungsversuche an synthetischem Mullit und Substitutionsversuche mit Galliumoxyd und Germaniumoxyd. Teil II. *Arch. Eisenhüttenwesen* 29, 513 - 519.

- Ghate, B. B., Hasselman, D. P. H. & Spriggs, R. M. (1973). Synthesis and Characterisation of High Purity, Fine Grained Mullite. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 52, 670 - 672.
- Hahn, T., Ed. (1983). *International tables for crystallography, Vol. A.* Kluwer, Dordrecht, Niederlande.
- Hovestreydt, E. (1983). On the atomic scattering factor for O^{2-} . *Acta Cryst.* A39, 268 - 269.
- Ibers, J. A. & Hamilton, W. C., Eds. (1974). *International tables for X-ray crystallography, Vol. 4,* 99 - 149. Kynoch, Birmingham, England.
- Mazza, D., Vallino, M. & Busca, G. (1992). Mullite-Type Structures in the Systems Al_2O_3 - Me_2O ($Me = Na, K$) and Al_2O_3 - B_2O_3 . *J. Amer. Ceram. Soc.* 75, 1929 - 1934.
- Mighell, A. D., Hubbard, C. R. & Stalick, J. K. (1983). NBS*AIDS83. A FORTRAN program for crystallographic data evaluation. NBS Technical Note 1141.
- Perrotta, A. J. & Young, J. E. (1974). Silica-Free Phases with Mullite-type Structures. *J. Amer. Ceram. Soc.* 57, 405 - 407.
- Rietveld, H. M. (1969). A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.* 2, 65 - 71.
- Saalfeld, H. (1962). A modification of Al_2O_3 with sillimanite structure. In: *Transactions VIIIth International Ceramic Congress, Copenhagen,* 71 - 74.
- Saalfeld, H. & Guse, W. (1981). Structure refinement of 3 : 2 mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). *N. Jb. Miner. Mh. H.* 4, 145 - 150.
- Schneider, H., Okada, K. & Pask, J. A. (1994). *Mullite and mullite ceramics,* Wiley, Chichester, England.
- Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* A 32, 751 - 767.
- Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. (1969). Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst.* B25, 925 - 946.
- Thomas, H. H. (1922). On certain xenolithic tertiary minor inclusions in the island of Mull (Argyllshire). *Q. J. Geol. Soc. London* 78, 229 - 260.
- Voll, D., Lengauer, C., Beran, A. & Schneider, H. (2001). Infrared band assignment and structural refinement of Al-Si, Al-Ge, and Ga-Ge mullites. *Eur. J. Min.* (im Druck).
- Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthé, E. (1977). LAZY PULVERIX, a Computer program for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 10, 73 - 74.

7. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Köln-Porz. Die Forschungsarbeiten wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 408 „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“ ermöglicht.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. H. Schneider für zahlreiche Anregungen, sowie für sein stets reges Interesse am Fortschritt der Arbeit. Darüber hinaus war er ein eifriger Förderer der Zusammenarbeit mit mehreren anderen Forschungseinrichtungen im In- und Ausland.

Bei Herrn Prof. Dr. S. Rahman vom Institut für Mineralogie der Universität Hannover bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferates.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Institutes in Köln, die mich bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit unterstützten. Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. B. Hildmann für seine unentwegte Hilfe bei der Benützung der experimentellen Einrichtungen zur Röntgenpulverdiffraktometrie und bei der damit verbundenen rechnerischen Auswertung, sowie für zahlreiche weitere Anregungen auf dem Gebiet der Kristallographie.

Herr Dr. M. Schmücker half mir in vielen Fragen, die die praktische Durchführung der Arbeit betrafen. Herrn Dr. P. Mechnich verdanke ich wichtige Hinweise, die insbesondere zur Optimierung der Synthesemethode beigetragen haben. Frau G. Paul hat die gewissenhafte Durchführung der Messungen auf dem Gebiet der dynamischen thermischen Analyse ermöglicht. Die Herren B. Kanka und W. Luxem unterstützten mich immer tatkräftig bei der technischen Umsetzung in allen Schritten der Syntheseexperimente.

Darüber hinaus geht mein Dank an jene auswärtige Kollegen, die mit weitergehenden Untersuchungen viel zur Klärung der in der vorliegenden Arbeit aufgeworfenen Fragestellungen beigetragen haben. Herr Prof. Dr. R. X. Fischer vom Fachbereich Geowissenschaften - Kristallographie der Universität Bremen führte die zur Bestimmung der Strukturparameter erforderlichen Messungen und die anschließende rechnerische Auswertung (Rietveld-Verfeinerung) durch. Herr Prof. Dr. A. Beran und Herr Dr. D. Voll vom Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien führten schließlich die infrarotspektroskopischen Messungen durch und halfen bei der Interpretation der Spektren.

8. Lebenslauf Paul Angerer

geboren am 4. 12. 1967 in Linz a. d. Donau / Oberösterreich

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1974 - 1978 Besuch der Volksschule 27 in Linz.

1978 - 1986 Besuch des Bundesrealgymnasiums Landwiedstraße in Linz.

4. 6. 1986 Reifeprüfung

Grundwehrdienst:

1986 - 1987 Grundwehrdienst beim Österreichischen Bundesheer

Universitätsausbildung:

1987 - 1990 Studium der Technischen Chemie an der Technischen Universität Wien.

1990 - 1997 Studium der Erdwissenschaften, Studiengang Mineralogie - Kristallographie an der Universität Wien.

1992 - 1997 Mitarbeit am JCPDS-ICDD Projekt „Measurement and Interpretation of High Quality XRPD-Patterns“.

1995 - 1997 Diplomarbeit „Strukturuntersuchungen an Amidosulfat-Tetrahydraten mit zweiwertigen Kationen“ (Betreuung Prof. Dr. E. Tillmanns).

1996 - 1997 Tutor am Institut für Mineralogie und Kristallographie

9. 1. 1998 Diplomprüfung

seit 1998 Dissertation „Alkalialuminate und Alkaligallate mit Mullitstruktur“ am Institut für Werkstoff-Forschung des DLR, Abteilung Keramik (Betreuung Prof. Dr. H. Schneider).