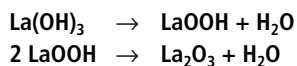


TG-IR-Untersuchungen

Bestimmung carbonathaltiger Verunreinigungen von oxidischen Lanthanverbindungen



Motivation

Die Darstellung und Charakterisierung der durch thermische Umwandlung entstehenden oxidischen Lanthanverbindungen wird durch Verunreinigungen des Edukts La(OH)_3 erschwert. Zur Überprüfung der Reinheit von kommerziellem Lanthanhydroxid (XRD) wurden routinemäßig die Röntgenpulverbeugung und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) eingesetzt. Beide Methoden lieferten keine Hinweise auf Verunreinigungen.

Experimentelles

Die gekoppelten thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage Netzsch TG209F1 Iris durchgeführt. Diese ist

Lanthanoxid La_2O_3 findet zunehmend als Katalysatormaterial Verwendung.

Die für die heterogene Katalyse wichtigen Parameter Teilchengröße und Oberflächenmorphologie lassen sich durch die thermische Dehydratation von Lanthanhydroxid La(OH)_3 optimieren. Bei der thermischen Umwandlung des hexagonalen Hydroxids La(OH)_3 in das trigonale Oxid La_2O_3 wird zunächst Lanthanoxidhydroxid LaOOH gebildet, das aufgrund seiner größeren spezifischen Oberfläche als ein im Vergleich zum Lanthanoxid reaktiveres Katalysatormaterial anzusehen ist [1, 2, 3].

simultan über eine beheizte Transferleitung mit der Gaszelle des Infrarotspektrometers Bruker Tensor27 verbunden (TG-FTIR, Abb. 1). Die Röntgenpulverbeugungsdaten wurden mit dem Röntgendiffraktometer D5000 der Firma Siemens in Reflexionsgeometrie (Bragg-Brentano) ermittelt.

Ergebnisse

Thermogravimetrische Untersuchungen an kommerziellem Lanthanhydroxid zeigen nach vollständiger Wasserabgabe bei $\sim 650^\circ\text{C}$ einen weiteren, nicht durch die Abgabe von Wasser erklärbaren Massenverlust von 1–2 % je nach Qualität der kommerziellen Probe. Mit Hilfe von TG-FTIR-Messungen konnte in einem Temperaturbereich zwischen 600°C und 800°C die Abgabe von CO_2 nachgewiesen werden (Abb. 2 und 3). Eine anschließende Elementaranalyse ergab einen Restkohlenstoffgehalt von $\sim 0,15\%$. Frühere Untersuchungen lediglich mit Hilfe der Thermogravimetrie (nicht mit TG-FTIR) führten Yamamoto et al. zu der irrtümlichen Annahme, dass die Freisetzung von Wasser die Massenverluststufe zwischen 600°C und 850°C bedingt [4].

Ursache

Kommerziell zu erwerbendes Lanthanhydroxid kann carbonathaltige Verunreinigungen enthalten, die den thermischen Darstellungsprozess zum Lanthanoxid überstehen.



Abb. 1: TG-FTIR Kopplungsapparatur Netzsch TG209F1 mit Bruker Tensor27

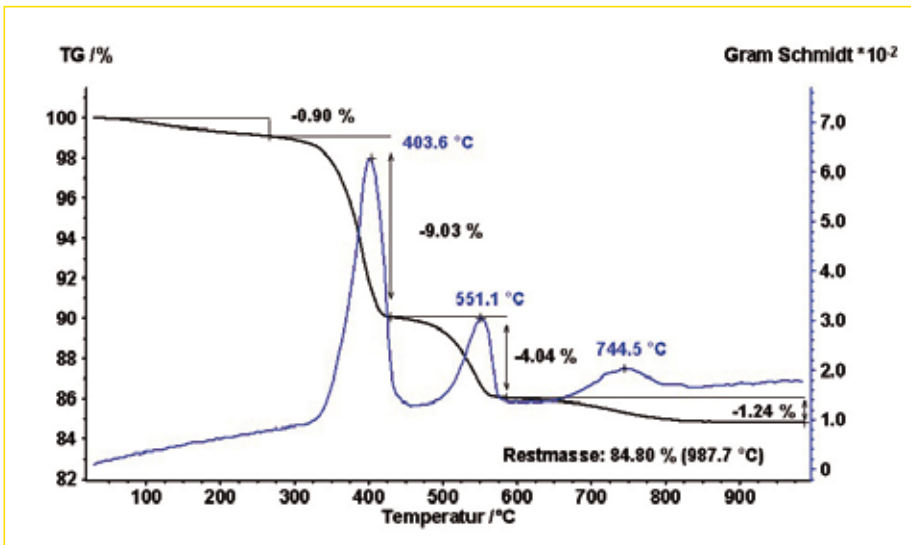


Abb. 2: TG-FTIR Ergebnisse von kommerziellem carbonathaltigem $\text{La}(\text{OH})_3$

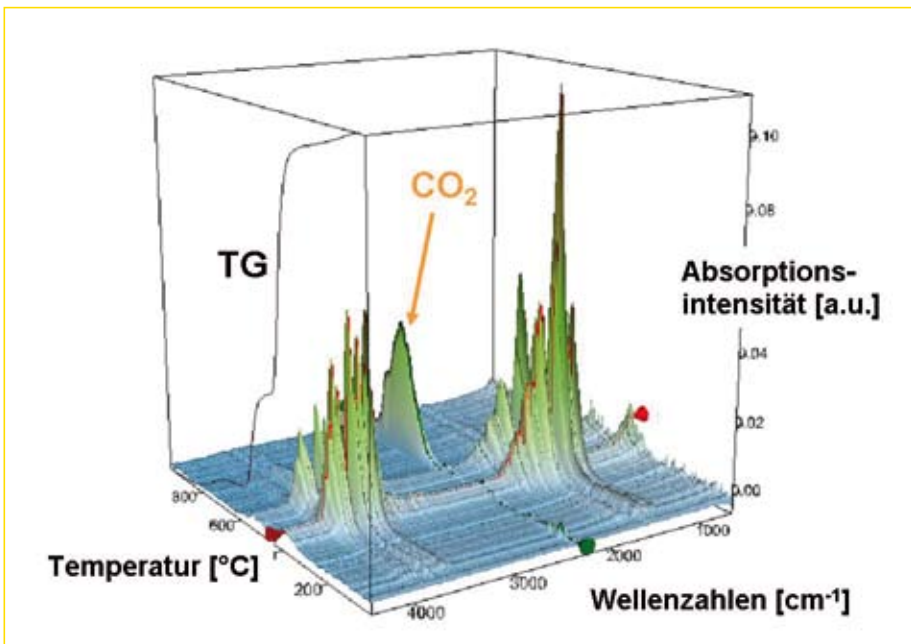


Abb. 3: Dreidimensionale Darstellung aller IR-Spektren aus der TG-FTIR-Analyse von carbonathaltigem $\text{La}(\text{OH})_3$



Abb. 4: (a) nach 1 Stunde (b) nach 10 Stunden (c) nach 17 Stunden
 Fotografische Dokumentation der Volumenzunahme während der Hydratation von La_2O_3 zu $\text{La}(\text{OH})_3$.

Lösung – Reinigung der Hydroxide

In einem ersten experimentellen Ansatz wurde das carbonathaltige Lanthanhydroxid unter Argonatmosphäre in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zugabe von carbonatfreier Natronlauge als reines Lanthanhydroxid wieder gefällt. Anschließend wurde das Hydroxid ebenfalls unter Argonatmosphäre gewaschen und getrocknet. Allerdings führte diese Vorgehensweise zu einem feinteiligen Produkt (geringe Partikelgröße), das für eine röntgenkristallographische Charakterisierung nicht geeignet war. Carbonatfreies und röntgenkristallines Lanthanhydroxid wurde hingegen erhalten, indem das verunreinigte Hydroxid zur vollständigen Oxidbildung zunächst auf 950°C erhitzt wurde. Anschließend erfolgte die Rückbildung des Hydroxids unter feuchter Argon-Atmosphäre bei 25°C über 24 Stunden. Mit der Hydratation geht eine Volumenvergrößerung einher, die nach etwa 18 Stunden beendet ist (Abb. 4). Das so dargestellte carbonatfreie Lanthanhydroxid wurde unter Argonatmosphäre gelagert. Die Verwendung von Schutzgasen während der Synthese und für die Lagerung von Substanzen dient normalerweise der Vermeidung von unerwünschten Reaktionen mit Luftsauerstoff oder Luftfeuchtigkeit. In diesem Falle jedoch wird, was zunächst unüblich erscheint, Argon als Schutzgasatmosphäre für die Synthese eines Hydroxids verwendet. Die Ursache liegt hier einzig in der Vermeidung einer Reaktion des Lanthanhydroxids mit dem CO_2 -Anteil aus der Luft.

TG-FTIR-Messungen im Anschluss an die Hydratation belegen, dass ein nahezu carbonatfreies Lanthanhydroxid vorlag, das für die weiteren Untersuchungen eingesetzt wurde (Abb. 5).

Die Elementaranalyse am gereinigten Lanthanhydroxid ergab einen Restanteil an Kohlenstoff von etwa 0,2%. Das wird von den Resulta-

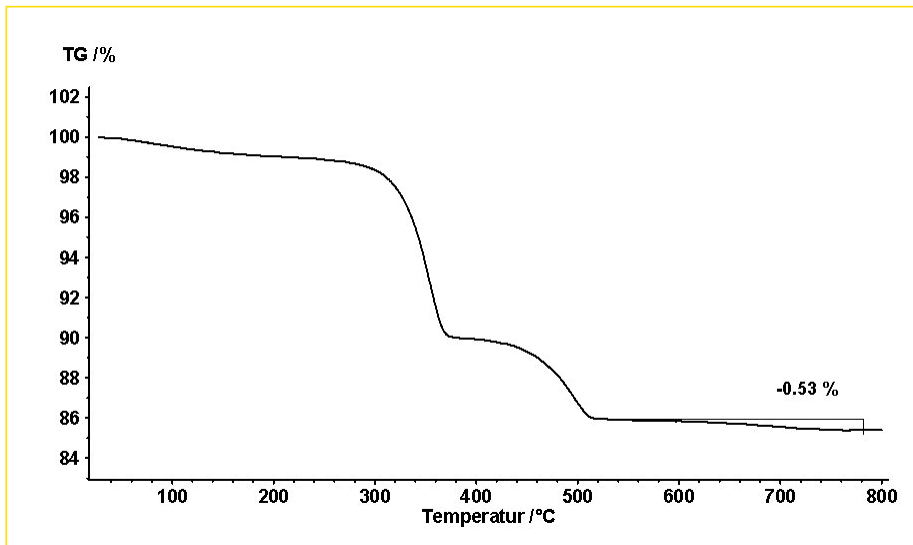


Abb. 5: TG-Ergebnisse des unter CO₂-reduzierten Bedingungen synthetisierten Lanthanhydroxids

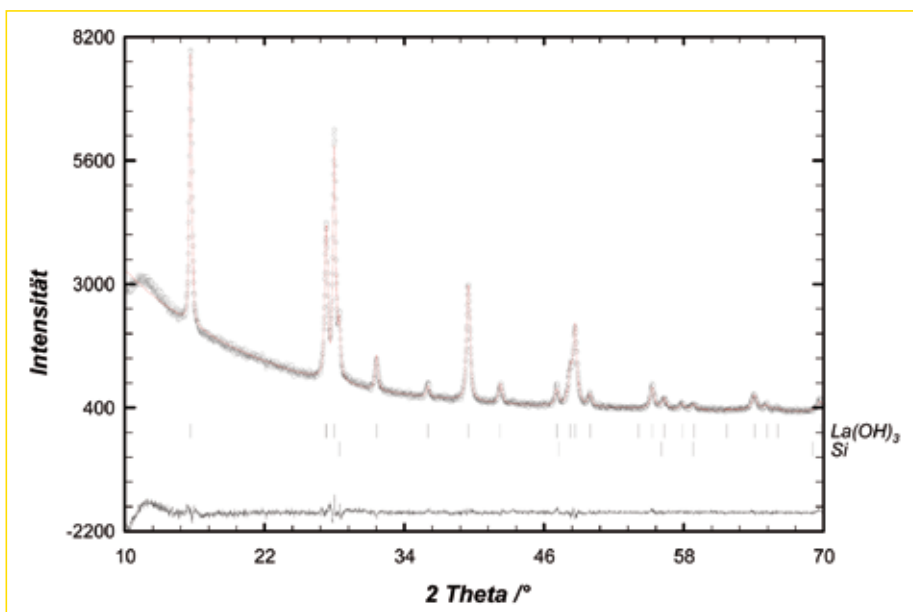


Abb. 6: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des carbonatfreien La(OH)₃; experimentell ermitteltes Diffraktogramm (schwarze Kreise); berechnetes Diffraktogramm (rote Linie); Reflexlagen (schwarze Balken); Differenzkurve (schwarze Linie)

ten der thermogravimetrischen Untersuchung bestätigt, die zwischen 600 °C und 800 °C einen Massenverlust von 0,5 % für die Freisetzung von CO₂ aus dem Carbonat ausweist. Dieser Carbonatanteil kann durch die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft beim Einbringen in die Messapparatur erklärt werden.

Aus carbonatfreiem Lanthanhydroxid gelingt bei 400 °C die Darstellung von Lanthanhydroxid. Abbildung 6 zeigt das Diffraktogramm des carbonatfreien Lanthanhydroxids. Es kristallisiert in einer hexagonalen Struktur mit der Raumgruppe *P6₃/m*. Aus der Rietveld-Verfeinerung ergeben sich die Gitterparameter $a = 652,73(4)$

pm , $c = 385,47(2)$ pm und $V = 142,23(1) \cdot 10^6$ pm^3 ($R_{Bragg} = 0,026$). Diese Werte stimmen sehr gut mit den von Beall et al. beschriebenen Strukturparametern überein [5] und sind mit den Werten der Lanthanhydroxidproben vergleichbar, die aus Lanthannitrat dargestellt wurden.

Zusammenfassung

Lanthanhydroxid bildet aufgrund seiner Eigenschaft, CO₂ aus der Luft zu binden, Verunreinigungen der allgemeinen Form La₂(CO₃)₃ · xH₂O (Lanthan carbonate), La₂O(CO₃)₂ · xH₂O, La₂O₂CO₃ · xH₂O (Lanthanoxidcarbonate) und/

oder La₂(OH)₄CO₃ · xH₂O (Lanthanhydroxidcarbonate). Diese Vielzahl von potentiellen Verunreinigungen des Lanthanhydroxids liegen zum einen jeweils in geringen Konzentrationen vor und sind zum anderen größtenteils amorph, also nicht kristallin und somit auch für die Röntgenanalytik nicht detektierbar. Mit der Kombination aus Thermogravimetrie (TG) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) konnten diese Verunreinigungen in ihrer Summe nicht nur nachgewiesen und quantifiziert werden, sondern es gelang darüber hinaus auch die Identifizierung der freigesetzten Gase. Fehler bei der Zuordnung oder der Interpretationen thermoanalytischer Daten können so vermieden werden. In der Konsequenz führten diese Ergebnisse zur Veränderung der Synthese von Lanthanhydroxid. Es hat sich gezeigt, dass sowohl für die Darstellung von La(OH)₃ als auch für dessen Lagerung die umgebende Schutzgasatmosphäre von entscheidender Bedeutung ist.

Literatur

- [1] Christensen A. N.: J. Solid State Chem. 4, 46 (1972)
- [2] Walter D. und Neumann A.: Z. Kristallogr. Suppl. 24, 31 (2006)
- [3] Neumann A. und Walter D.: Thermochem. Acta, 445(2), 200 (2006)
- [4] Yamamoto O. et al.: Solid State Ionics 17, 107 (1985)
- [5] Beall G. W. et al.: J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 65 (1977)

► KONTAKT

Dr. Anja Neumann

Dozentin für Anorganische Chemie
Hochschule für Technik und Wirtschaft in Berlin

PD Dr. Dirk Walter

Leiter der Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik
Institut für Arbeits- und Sozialmedizin,
Justus-Liebig-Universität Gießen

Dr. Ekkehard Füglein

Anwendungsberatung zur Thermischen Analyse
Netzsch-Gerätebau GmbH
Selb
Tel.: 09287/881-110
Fax: 09287/881-505
at@netzsch.com
www.netzsch.com