

Anja Neumann¹ und Dirk Walter^{1,2}

¹Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin

²Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität Gießen

Einleitung

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 $\text{La}(\text{OH})_3$ optimieren. Bei der thermischen Umwandlung des hexagonalen Hydroxids $\text{La}(\text{OH})_3$ 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. [1-3].



Probleme

Die Charakterisierung der durch thermische Umwandlung entstehenden oxidischen Lanthanverbindungen wird durch Verunreinigungen erschwert. Zur Überprüfung der Reinheit von Lanthanhydroxid wurden routinemäßig die Röntgenpulverbeugung und die Rasterelektronenmikroskopie mit EDX-Analyse eingesetzt. Beide Methoden lieferten keine Hinweise auf Verunreinigungen.

Ergebnisse

Thermogravimetrische Untersuchungen an kommerziellm Lanthanhydroxid hingegen zeigen nach vollständiger Wasserabgabe bei $\sim 650^\circ\text{C}$ einen weiteren, nicht durch die Abgabe von Wasser erklärten Masseverlust. Mit Hilfe von TG-FTIR-Messungen konnte bei einer Temperatur von $\sim 650^\circ\text{C}$ die Abgabe von CO_2 nachgewiesen werden (Abbildungen 1 und 2). Eine anschließende Elementaranalyse ergab einen Kohlenstoffgehalt von $\sim 0,4$ Masse-%.

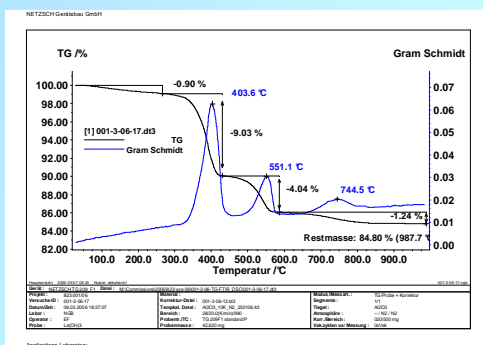


Abbildung 1: TG von carbonathaltigem $\text{La}(\text{OH})_3$

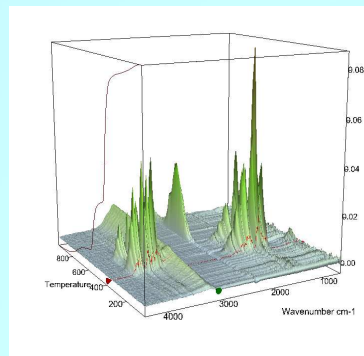


Abbildung 2: TG-FTIR von carbonathaltigem $\text{La}(\text{OH})_3$

Ursache

Kommerziell zu erwerbendes Lanthanhydroxid kann carbonathaltige Verunreinigungen enthalten, die den thermischen Darstellungsprozess zum Lanthanoxids überstehen!

Lösungen

Zur Darstellung von carbonatfreiem Lanthanhydroxid wird $\text{La}(\text{OH})_3$ zunächst bei 950°C unter vollständiger H_2O - und CO_2 -Abgabe zu La_2O_3 umgewandelt. Im Anschluss erfolgt die Umsetzung des thermisch frisch dargestellten Lanthanoxids mit Wasserdampf unter Argon-Atmosphäre.

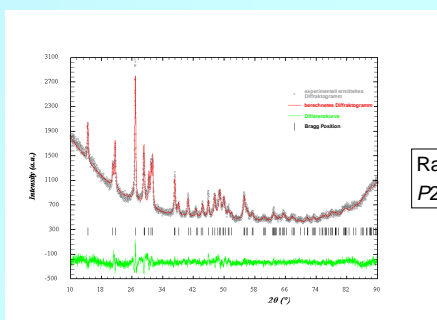


Abbildung 3: Rietveld-Verfeinerung von LaOOH

Aus carbonatfreiem Lanthanhydroxid gelingt bei 400°C die Darstellung von Lanthanoxidhydroxid.

Eine Charakterisierung der Kristallstruktur von Lanthanoxidhydroxid erfolgte durch Röntgenpulverbeugung (Siemens D5000, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) mit anschließender Rietveld-Verfeinerung (Abbildung 3). LaOOH kristallisiert monoklin mit den Gitterparametern $a = 444,76(9)$ pm, $b = 397,10(7)$ pm, $c = 661,9(1)$ pm und $\beta = 111,93(1)^\circ$ in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11).

Zusammenfassung

Lanthanhydroxid bildet aufgrund seiner Eigenschaft CO_2 aus der Luft zu binden Verunreinigungen der allgemeinen Form $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Lanthan carbonate), $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Lanthanoxidcarbonate) und/oder $\text{La}_2(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Lanthanhydroxidcarbonate). Die Ergebnisse der Untersuchungen führten zu Veränderungen im Darstellungsprozess von Lanthanhydroxid: Zur Darstellung von $\text{La}(\text{OH})_3$ ist eine Reaktionsführung in Argon-Atmosphäre von entscheidender Bedeutung!

Dank

Frau Dr. Elisabeth Irran danken wir für ihre Hilfe bei den Rietveld-Verfeinerungen.
Herrn Dr. Ekkehard Füglein, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, gilt unser Dank für die Durchführung der TG-FTIR-Messungen.

Literatur

- [1] A. N. Christensen, J. Solid State Chem. 1972, 4, 46
- [2] D. Walter, A. Neumann, Z. Kristallogr. Suppl. 2006, 24, 31
- [3] A. Neumann, D. Walter, Thermochim. Acta 2006, 445(2), 200