

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES GELS ET DES HYDRATES CRISTALLISÉS D'ALUMINE

par Denis PAPÉE, Robert TERTIAN et M^{me} Régine BIAIS.

(Centre de Recherches d'Aubervilliers, Compagnie Pêchiney.)

Conférence faite à la Séance du 25 Avril 1958 par M. R. TERTIAN.

Introduction.

Cet exposé a pour base un travail expérimental poursuivi depuis deux ans à notre Centre de Recherches d'Aubervilliers, par la collaboration du Laboratoire de Chimie Minérale, pour la préparation et l'étude physicochimique des produits, et du Laboratoire de Physique pour l'examen des structures. Il s'agit donc d'un travail d'équipe conduit avec des moyens étendus allant de la chimie à la microscopie électronique en passant par les mesures d'adsorption, les rayons X et diverses méthodes d'analyse.

L'étude présentée est celle du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ et de ses réactions entre la température ordinaire et 100 à 120°. Les produits correspondants ont une teneur variable en eau de constitution, comprise grossièrement entre 1,5 et 3 molécules d'eau par mol. Al_2O_3 . Ils comprennent des espèces amorphes, pseudoamorphes, mal cristallisées, et même bien cristallisées, différant nettement par la composition et par les caractéristiques physiques, en particulier la surface spécifique qui peut aller de quelques m^2 à plusieurs centaines de m^2/g . Cette famille peut donc sembler hétérogène mais il est intéressant précisément d'y mettre de l'ordre en étudiant les transitions qui caractérisent le système.

On ne saurait aborder la question des gels d'alumine sans évoquer les travaux de pionniers de WILSTÄTTER, KRAUT et leurs collaborateurs (1) qui ont abouti d'abord à une classification purement chimique des « polyhydroxydes d'aluminium », basée sur la composition, l'aspect et les caractères de solubilité des produits. Leurs continuateurs, KRAUT et coll. (2), KOHLSCHÜTTER et coll. (3), GEILING et GLOCKER (4), SCHMÄH (5), FRICKE et SCHMÄH (6), FRICKE et JÖCKERS (7), ont précisé l'influence des conditions opératoires, notamment du pH de fin de précipitation, et étudié la constitution cristalline, ou encore décrit des modes d'obtention de gels chimiquement purs. Il convient de citer de même les contributions de WEISER, MILLIGAN et coll. (8), de FUKAKI (9) et, dans un esprit un peu différent, les travaux de WATSON, SOUZA-SANTOS et coll. (10) qui, de même que TURKEVICH et HILLIER (11) et plus récemment SUZUKI (12), se sont intéressés particulièrement à la morphologie des gels et des sols d'alumine.

En France également, certains chercheurs se sont affrontés ces dernières années au problème général de la préparation des gels, et de leur systématique, et en ont souligné les difficultés. C'est le cas de notre étude préliminaire avec CALVET, THIBON, MAILLARD et coll. (13), et des travaux d'IMÉLIK, MATHIEU, PRETTRE et TEICHNER (14).

C'est dans la mesure où ces recherches d'ensemble ne parviennent pas à donner une image suffisamment claire de la systématique des gels que nous avons repris l'étude

en nous donnant pour règle rigoureuse de préparer des produits purs et d'isoler des phases structuralement définies et homogènes, dont on étudiera les propriétés, la constitution et les transformations mutuelles.

Nous allons décrire les résultats de cette étude en restreignant volontairement le sujet aux préparations faites en milieu aqueux et à l'aide de matières premières minérales (sels d'aluminium et aluminates, Al métal). Nous n'examinerons en détail que les produits chimiquement purs qui, seuls, méritent le nom d'hydroxydes d'aluminium. De même nous n'évoquerons pas les produits obtenus à partir de composés organiques de l'aluminium; en effet, les produits ainsi préparés, lorsqu'ils sont purs, ne diffèrent pas essentiellement de ceux qui sont issus de composés minéraux. Les méthodes que nous avons choisies présentent l'avantage de permettre la préparation, à partir des mêmes matières premières, de tous les états caractéristiques que nous examinerons ci-dessous.

PRÉPARATIONS. ANALYSE CHIMIQUE. MÉTHODES D'ÉTUDE.

Ayant principalement en vue de discuter la constitution et la structure des gels nous n'avons pas lieu d'examiner en détail le problème des préparations. L'obtention de produits purs a été néanmoins une condition essentielle de succès et les difficultés que nous avons eu à résoudre dans ce domaine sont d'un ordre bien connu. Citons simplement la nécessité de contrôler intégralement la conduite de la préparation et d'assurer sa reproductibilité, le problème des purifications, enfin la nécessité de contrôler ou d'empêcher l'évolution des produits au cours des lavages, ou du séchage, ou par vieillissement plus ou moins rapide. Ces problèmes ont été heureusement résolus.

Les gels étudiés ont été obtenus par précipitation de solutions de nitrate d'aluminium (par NaOH , par NH_4OH), de sulfate d'aluminium (par NH_4OH), d'aluminate de soude (par NO_3H , SO_4H_2 ou CO_2), ou par décomposition par l'eau d'aluminium pur convenablement amalgamé.

Les déterminations analytiques ont été les suivantes : dosage de NO_3^- , de NH_4^+ , de Na^+ , de SO_4^{2-} , de CO_2 et teneur en eau d'après la perte au feu à 1000 °C.

Enfin les méthodes fondamentales de l'étude physique ont été l'adsorption et la diffraction des rayons X. L'expérience nous a montré que ces techniques, convenablement développées et perfectionnées, étaient non seulement les mieux appropriées pour le but poursuivi mais qu'elles suffisaient, seules, à interpréter le comportement et les propriétés des produits. Aussi le travail actuel, qui tend notamment à introduire une classification purement physique des gels, repose-t-il essentiellement sur l'exploitation de ces techniques.

Nous avons également utilisé, mais à un moindre degré, la microscopie électronique, en vue d'obtenir quelques indications sur la morphologie des gels, et d'autres techniques dont l'analyse thermique.

Nous ne décrivons pas ici les détails expérimentaux correspondant à ces diverses disciplines, nous réservant de donner les renseignements nécessaires soit dans le courant de l'exposé, soit dans la discussion.

I. — Classification des produits.

Nos recherches nous ont amenés à définir un certain nombre d'états caractéristiques. Nous les étudierons en allant des produits les plus amorphes vers les mieux cristallisés.

GELS AMORPHES.

Les gels amorphes obtenus par précipitation ont la réputation d'être ou instables ou impurs. WILLSTÄTTER et coll. (1) qui opéraient en précipitant une solution d'alun ammoniacal par l'ammoniaque à 58 °C notaient déjà l'instabilité du gel amorphe (C α) évoluant en quelques heures, à la température ordinaire et sous l'eau, vers une forme moins amorphe (C β) elle-même susceptible de vieillir, mais beaucoup plus lentement, vers une forme cristalline (C γ). On peut soupçonner en outre que les gels de WILLSTÄTTER n'étaient en général pas purs et renfermaient du sulfate.

Lorsque, plus tard, GEILING et GLOCKER étudiaient aux rayons X les caractéristiques de l' α -gel et du β -gel, ils maintiennent leurs produits à + 2 °C pendant toute la durée des expériences, soit 48 h, pour les préserver du vieillissement. Malgré ces précautions sévères, leur α -gel n'est pas strictement amorphe et présente aux rayons X des bandes de diffraction qui déjà le rapprochent d'un β -gel (4).

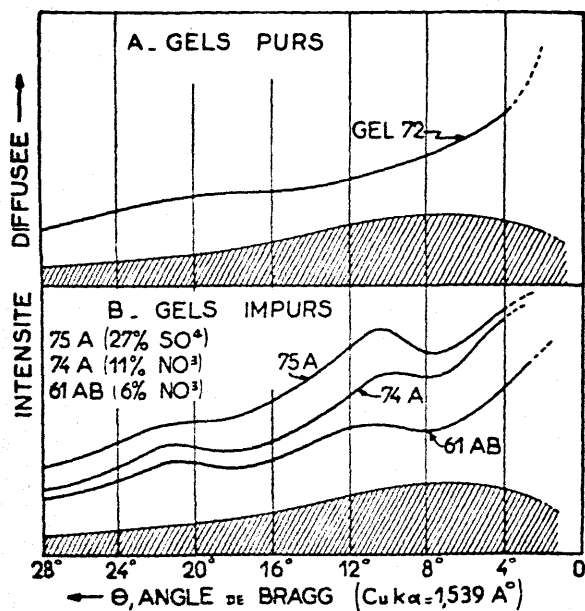


Fig. 1.

Plus récemment nous observons avec CALVET et coll. (13), et IMÉLIK et coll. (14) sont arrivés à des conclusions analogues, qu'on obtenait facilement des gels amorphes en précipitant la solution d'un sel d'aluminium par une base en maintenant un pH inférieur à 7, ou tout au plus voisin de 7, mais que ces gels étaient impurs et renfermaient des

teneurs plus ou moins importantes d'anions. Tout traitement destiné à les purifier en les débarrassant de ces anions a pour résultat de les faire évoluer vers une forme plus cristalline, ou moins amorphe, avec une augmentation concomitante très nette de la surface spécifique. De même une précipitation effectuée directement à pH plus alcalin, 9 par exemple, peut conduire à un gel pur mais non strictement amorphe. Tout se passait donc comme si c'étaient les anions retenus par le gel qui stabilisaient l'état amorphe, et on admettait pratiquement l'impossibilité de préparer par cette voie des gels à la fois amorphes et purs.

Ces restrictions ne sont plus valables car nous savons effectivement préparer par précipitation des gels purs et rigoureusement amorphes.

La figure 1 A représente la courbe de diffusion de rayons X d'un tel gel (gel 72) obtenu par précipitation de nitrate d'aluminium à pH 8, par l'ammoniaque, suivie d'un lavage rapide et d'un séchage à 25° sous vide jusqu'à poids constant. La composition du produit est $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,45 \text{ H}_2\text{O}$ et il renferme moins de 0,1 % de NO_3^- . On constate que la courbe de diffusion est constamment décroissante avec l'angle, à part un léger maximum très étalé qui se situe entre 16° et 26° de Θ . Le produit, qui présente une surface de 170 m²/g (fig. 10 A), est stable en pratique puisque la courbe précédente a été enregistrée plus d'un an après sa préparation. On peut obtenir un résultat analogue en précipitant le nitrate d'aluminium par la soude. Pour permettre une comparaison, la figure 1 B reproduit l'allure des courbes de diffusion pour quelques gels impurs préparés à pH acide et qui présentent des maxima de diffusion vers 10-11°, 21° et 32° de Θ (*).

Les gels du type 72 présentent des caractéristiques absolument exceptionnelles. Les observations que l'on peut faire sur l'arrangement atomique dans de tels produits sont nécessairement d'ordre général. L'absence de maxima dans la courbe de diffusion interdit pratiquement toute analyse de distribution radiale et on peut dire que sous ce rapport, le gel d'alumine apparaît bien plus amorphe que les verres, les résines, les noirs de carbone, les liquides même, sur quoi on peut tenter l'analyse en question. Qualitativement, et tenant compte du léger maximum entre 16° et 26° de Θ , on peut tout au plus pressentir une certaine concentration de la fréquence des distances interatomiques entre 1,5 et 3 Å environ, ce qu'il est aisé de prévoir d'après les rayons d'encombrement des atomes Al (1,4 Å) et O (0,66 Å).

En conclusion nous constaterons que les produits de ce type, correspondant à l'état le plus inorganisé qu'on puisse pratiquement concevoir dans l'état solide, représentent véritablement le gel *strictement amorphe* d'alumine, à opposer aussi bien aux produits étudiés par WILLSTÄTTER, ou GEILING et GLOCKER, C α et C β , qui sont seulement pseudoamorphes, qu'aux gels amorphes usuels qui sont impurs et présentent une certaine organisation.

GELS A PSEUDOBOEHMITE.

Par transformation ou par vieillissement des produits précédents, ou encore directement par précipitation d'un sel d'aluminium ou d'alumine de soude dans des conditions convenables de pH et de température, on peut obtenir un second type de gel, dont le diagramme de diffraction de rayons X présente une analogie avec celui du monohydrate cristallisé ou boehmite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nous avons proposé en 1953 le terme de *pseudoboehmite* pour désigner ces produits (13).

(*) L'aire hachurée à la base des figures 1 A et 1 B représente la correction correspondant au défaut de monochromatisme de la radiation utilisée; cette correction est obtenue par la méthode des filtres différentiels ou filtres de Ross; les ordonnées mesurées à partir de la courbe de correction représentent la diffusion purement monochromatique.

La figure 2A représente la courbe de diffusion caractéristique d'une pseudoboehmite (gel 98), de composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$, obtenue par précipitation de nitrate d'aluminium par l'ammoniaque à pH 9 ($\text{NO}_3^- < 0,1\%$). On a mis en regard (fig. 2B) le diagramme de diffraction d'une boehmite microcristalline de composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,00\text{H}_2\text{O}$.

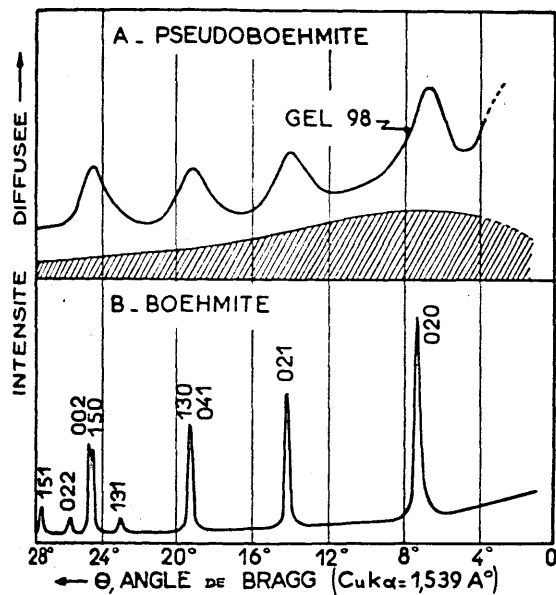


Fig. 2.

L'élargissement considérable des bandes de diffraction qui se manifeste dans le cas de la pseudoboehmite conduit,

de boehmite selon la direction de l'axe principal considéré(*). Cette dimension est évidemment une limite inférieure car la théorie en question suppose que l'arrangement atomique à l'intérieur des dits domaines est *parfait*, ce qui est ici inconcevable. Une valeur plus vraisemblable de l'ordre de 60 à 70 Å est déduite aussi bien de la mesure de la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote (300 à 350 m²/g) que de l'examen direct au microscope électronique. Elle constitue cette fois une limite supérieure et correspond à des domaines environ 10 fois plus étendus en volume.

Cependant la pseudoboehmite présente un ensemble de caractéristiques qui font qu'on ne peut simplement la considérer comme une boehmite colloïdale ou mal cristallisée, ni l'eau excédentaire comme de l'eau adsorbée.

I. — La structure interne des domaines élémentaires ne correspond pas à celle de la boehmite, comme le montre la variation importante du paramètre correspondant à la première interférence 020 (tableau I) qui passe de 6,11 Å pour la boehmite à 6,6-6,7 Å pour la pseudoboehmite, et quelquefois davantage. On connaît même des préparations (pseudoboehmite *b*) où la première interférence est *seule absente*, les autres persistant avec leurs intensités relatives; ce fait serait inexplicable dans l'hypothèse de petits cristaux de boehmite, car les réflexions 021, 041, 130, 150 correspondant à des plans relativement voisins des plans 020 devraient disparaître simultanément.

Une autre particularité importante du diagramme de la pseudoboehmite est qu'il ne présente aucune chute rapide des intensités diffusées aux grands angles, comme c'est toujours le cas pour les réseaux cristallins perturbés, mais plutôt un accroissement relatif en faveur de la pseudoboehmite. De même les interférences aux grands angles (correspondant aux faibles distances interatomiques) deviennent plutôt plus aiguës.

On peut rendre compte de ces faits en considérant que la pseudoboehmite présente un arrangement atomique pré-

TABLEAU I

Caractéristiques de diffraction comparées de la pseudoboehmite et de la boehmite cristallisée.

Pseudoboehmite (*)			Boehmite		
Angle θ	Distances réticulaires Å	Intensités relatives	Intensités relatives	Distances réticulaires	Indices de Miller
6,7°	6,70-6,58	100	100	6,11	020
14°	3,20-3,18	68	65	3,16	021
19,2°	2,34	61	53	2,346	041, 130
—	—	—	6	1,980	131
24,5°	1,86	73	{ 32	1,860	150
—	—	—	{ 27	1,850	002
—	—	—	6	1,770	022
27,8°	1,65	7	13	1,662	151
—	—	—	6	1,527	080
32,3°	1,44	40	{ 16	1,453	132
—	—	—	{ 9	1,434	200
33,1°	1,41	10	1	1,412	081
—	—	—	2	1,396	220
—	—	—	6	1,383	171
—	—	—	2	1,369	062
36°	1,31	20	15	1,312	152

(*) Les interférences dans le cas de la pseudoboehmite étant des bandes diffuses (voir fig. 2), les valeurs angulaires données correspondent simplement aux maxima de ces bandes.

si on applique le calcul classique de SCHERRER, selon la formule modifiée par WARREN, à des dimensions de « cristallites » de 25 à 30 Å, approximativement indépendantes d'ailleurs de la direction cristallographique. L'étendue de ces domaines correspondrait environ à 10, ou 2 ou 7 mailles

figurant certes celui de la boehmite mais qu'il s'agit d'un

(*) Paramètres cristallins de la boehmite (système orthorhombique): $a_0 = 2,868$ Å, $b_0 = 12,227$ Å, $c_0 = 3,700$ Å à 26 °C (15).

ordre à petite distance, de caractère intramoléculaire ou intramicellaire mais non cristallin. Si on imagine en outre l'existence de feuillets élémentaires, représentant ces molécules ou ces micelles, il n'est pas interdit de penser que l'interférence centrale (correspondant aux plans de « feuillets » moléculaires dans le monohydrate) est de nature un peu différente des autres, étant liée sans doute à des phénomènes d'empilement de feuillets, ce qui aurait l'avantage d'expliquer son comportement singulier. L'évanescence de cette raie, ou ses forts déplacements, notés par divers auteurs, seraient alors à rattacher très logiquement à des phénomènes de rétention d'eau ou, plus souvent, d'adsorption d'ions étrangers par la surface des micelles (cas des pseudoboehmites *b*). Ces phénomènes sont illustrés par les figures 3, *a* et *b*, où on a rapproché les dia-



Fig. 3. — Diagrammes de diffraction comparés d'une pseudoboehmite normale (*a*) et d'une pseudoboehmite impure (*b*). On notera dans ce dernier cas l'absence de l'anneau central de diffraction (radiation $\text{CuK}\alpha$; chambre de 114,6 mm).

grammes de diffraction d'une pseudoboehmite normale et d'une pseudoboehmite *b*. Les deux produits ont même origine (précipitation de sulfate d'alumine par l'ammoniaque à pH 9) mais la pseudoboehmite *b* renferme encore 9,4 % de SO_4 alors que la pseudoboehmite normale est pratiquement pure, renfermant seulement 0,5 % de SO_4 . On note simultanément un fort accroissement de la surface spécifique du produit, qui passe de 105 à 275 m^2/g , accompagné de la disparition des pores de rayon supérieur à 20 Å.

II. — La mise en évidence des propriétés particulières de la pseudoboehmite a pu également être effectuée dans le cadre d'une étude de la transformation progressive de la pseudoboehmite en boehmite à l'autoclave (16).

La teneur en eau de constitution de la pseudoboehmite, qui varie de 1,4 à 2 mol. H_2O par mol. Al_2O_3 , diffère sensiblement de celle du monohydrate. On serait tenté de rendre compte de l'eau excédentaire en admettant qu'elle est adsorbée à la surface d'une boehmite stoechiométrique, mais finement divisée (17, 18). C'est ainsi que pour un produit de composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ cette eau, si elle se présentait sous forme d'une monocouche, recouvrirait une surface de 265 m^2/g , qui est sensiblement celle d'une pseudoboehmite. Une telle hypothèse, outre qu'elle n'explique pas les différences de structure signalées, est également contredite par les expériences de transformation de la pseudoboehmite sous l'effet de traitements de plus en plus rigoureux à l'autoclave (tableau II).

changeant pas, la présence d'eau « excédentaire » était liée au développement de la surface. En vérité la disparition de la non stoechiométrie apparaît liée à un réarrangement structural de la pseudoboehmite en boehmite qui se manifeste par la diminution progressive du paramètre correspondant à la première interférence (tableau I);

TRANSFORMATION DE LA PSEUDOBOEHMITE EN BOEHMITE COURBES D'ANALYSE THERMIQUE PONDERALE

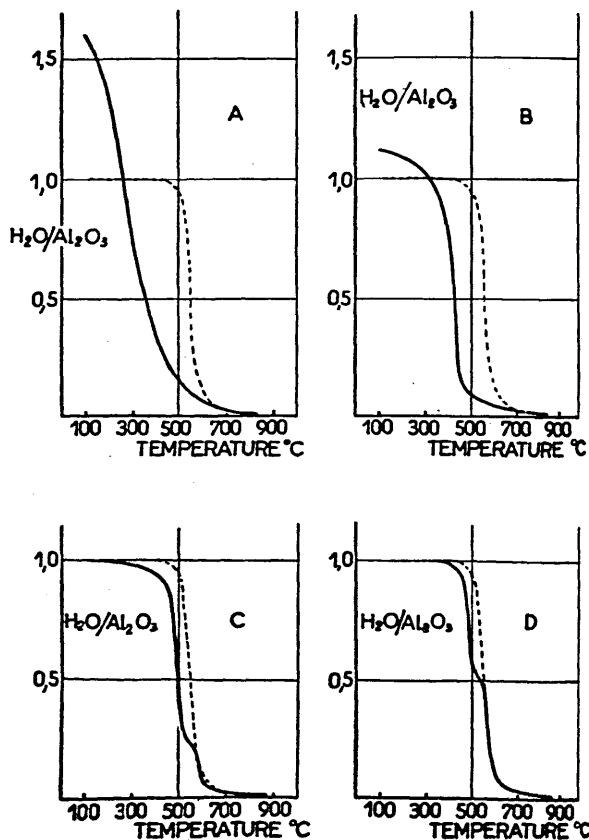


Fig. 4.

ce paramètre se confond avec celui de la boehmite dès que la stoechiométrie est atteinte. En ce sens l'échantillon C peut déjà être considéré comme une boehmite microcristalline à proprement parler, aussi bien du point de

TABLEAU II

Transformation de la pseudoboehmite en boehmite.

Réf.	Échantillon	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (*)	Surface m^2/g	Fraction de surface recouverte d'eau « excédentaire »
A	pseudoboehmite initiale	1,6	308	104 %
B	A traité 18 h à 200° à l'autoclave	1,12	189	34
C	A traité 18 h à 285° à l'autoclave	1,01	88	6
D	A traité 48 h à 300° à l'autoclave	1,00	40	0
E	boehmite témoin	1,00	4	0

(*) La teneur en eau est déterminée après séchage à 110°.

Il ressort de ces données qu'il n'y a pas parallélisme entre la variation de la teneur en eau « excédentaire » et celle de la surface, ce qui devrait être le cas si, la structure ne

vue de la structure que de celui des propriétés. Si on examine en effet les courbes d'analyse pondérale (fig. 4) on constate que celle de la pseudoboehmite (A) présente

une pente sensiblement constante dans un large intervalle de température, de 100 à 500°. Pour le produit C le départ de l'eau se fait principalement au-dessus de 400°. La portion initiale de la courbe reste néanmoins

TRANSFORMATION DE LA PSEUDOBÖEHMITE EN BÖEHMITE
ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE A 495°C

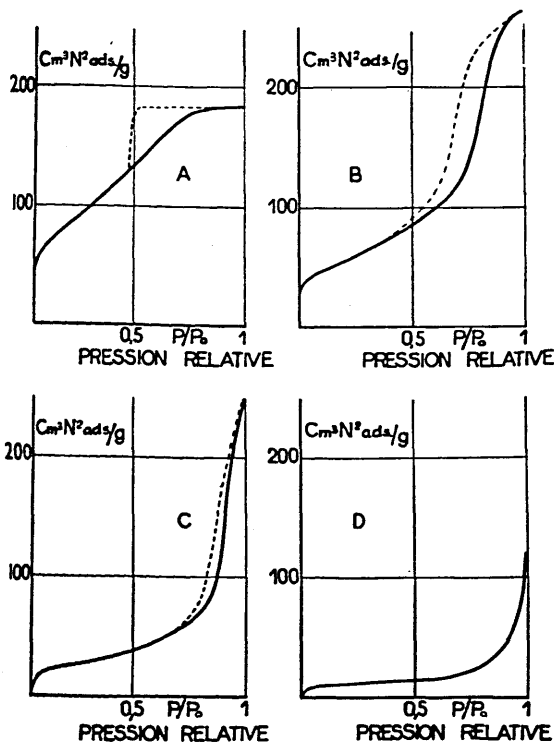


Fig. 5.

décalée de 50° environ par rapport à celle d'une boehmite témoin à gros cristaux, figurée en pointillé, tandis qu'une deuxième portion tend à se confondre avec elle. Cette

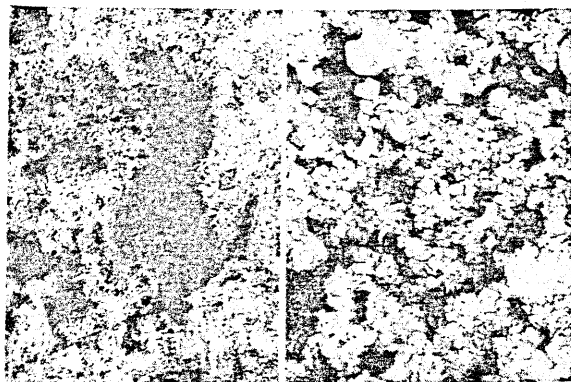


Fig. 6. — Images comparées d'une pseudoboehmite (à gauche) et de son produit de transformation par traitement sévère à l'autoclave (à droite). Grandissement: 33 000.

deuxième portion, qui traduit la présence d'une certaine quantité de boehmite à gros cristaux, gagne en importance avec la rigueur du traitement à l'autoclave (D) tandis que la surface diminue (fig. 5). La présence de ces gros cristaux

correspond à un processus secondaire de recristallisation dont le mécanisme nous est mal connu mais qui est vraisemblablement favorisé par les phénomènes d'orientation des particules mis en évidence par la microscopie. La figure 6 permet de comparer la morphologie de la pseudoboehmite initiale et celle de la boehmite obtenue en fin de transformation, telles qu'elles apparaissent au microscope électronique.

Notons pour terminer ce chapitre que la pseudoboehmite, de caractère *pseudoamorphe*, constitue en pratique le gel d'alumine par excellence, entre les produits amorphes examinés plus haut, qui sont métastables, et les composés à trihydrate que nous allons étudier à présent et qui ne sont plus à proprement parler des gels.

COMPOSÉS D'ALUMINE A TRIHYDRATE.

En effectuant des précipitations dans un domaine de pH compris entre 10 et 13 ou encore par traitement des gels précédents dans de semblables conditions de pH, on obtient des produits renfermant des trihydrates cristallisés d'alumine. Rappelons qu'il existe 2 composés classiques de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, l'hydrargillite (ou gibbsite ou α -trihydrate) et la bayerite (ou β -trihydrate) (*).

C'est la bayerite qui se forme le plus aisément lorsqu'on s'écarte des conditions de préparation des gels. L'étude de produits qui renferment ce composé est facilitée par le fait que la teneur en bayerite peut être déterminée quantitativement par analyse aux rayons X. Si l'on examine cependant une série de produits de teneur en bayerite variable, on s'aperçoit qu'ils se classent en deux groupes nettement distincts:

Produits renfermant du trihydrate et de la pseudoboehmite.

De tels produits sont obtenus le plus souvent par maintien prolongé du précipité en milieu aqueux. Ils se comportent comme des mélanges de bayerite et de pseudoboehmite, dans lesquels la fraction qui n'est pas dosée à l'état de bayerite présenterait toutes les caractéristiques d'une pseudoboehmite normale: surface voisine de 300 m²/g, rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ inférieur à 2. Le tableau suivant réunit les résultats sur quelques produits de ce type dans lesquels la pseudoboehmite demeure toujours décelable aux rayons X et seuls ces produits peuvent encore être partiellement considérés comme des gels.

TABLEAU III

Produits renfermant de la bayerite et de la pseudoboehmite.

Réf.	Bayerite %	Surface spécifique m ² /g	Surface spécifique rapportée à la pseudoboehmite	Composition mol. $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
30	56	132	300	2,42
62 C	32	185	272	—
64 B	50	144	288	—
68 B ₁	45	150	272	—
71 B	66	70	206	—
130	44	160	286	2,13
131 B	40	169	282	—
152 A	65	97	277	2,58
153 B	75	88	352	2,68

Produits ne renfermant pas de pseudoboehmite.

Un deuxième groupe comprend des produits généralement préparés par précipitation rapide dans des conditions

(*) Les désignations α -trihydrate et β -trihydrate sont celles de la nomenclature américaine (ALCOA).

appropriées, de teneur en bayerite également variable, mais dans lesquels on ne peut caractériser la présence de gel à pseudoboehmite.

En effet l'examen usuel aux rayons X indique uniquement la présence de bayerite à l'exclusion de toute autre phase cristalline ou amorphe visible. D'autre part la surface spécifique demeure faible et la composition voisine de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ quelle que soit la teneur en bayerite. Le tableau IV résume les propriétés de quelques produits de ce type :

TABLEAU IV

Produits ne renfermant pas de pseudoboehmite.

Réf.	Bayerite %	Surface spécifique m^2/g	Surface spécifique rapportée à la fraction non bayerite	Composition mol. $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
By I	75	3	12	3,00
76 B	58	18	44	2,94
113	72	5	18	3,00
125	58	16	38	2,98
127	62	19	50	2,95

L'affaiblissement du diagramme de bayerite ne pouvant être assigné, dans ce cas, à la présence de pseudoboehmite, non plus qu'à une cristallisation défectueuse (on ne décèle dans ces produits aucun élargissement appréciable des raies de bayerite), nous devons logiquement l'interpréter par la présence d'une phase amorphe particulièrement bien dissimulée. Nous avons réussi récemment à mettre cette phase amorphe directement en évidence en usant d'une nouvelle méthode en rayonnement X rigoureusement monochromatique: en surexposant largement les

connues. Ses caractéristiques (composition, surface spécifique, diffraction) amènent dès à présent à la considérer comme un stade préparatoire de la formation des trihydrates cristallisés.

Il nous a paru intéressant d'insister sur la démonstration de l'existence même de cette phase amorphe car son apparition à côté de la bayerite est un phénomène *général*, quelle que soit la préparation adoptée, de sorte que bien des auteurs ayant étudié la bayerite ont travaillé à leur insu sur de tels mélanges, c'est-à-dire sur des bayerites plus ou moins appauvries. Jusqu'ici seule la méthode à l'amalgame (SCHMÄH, 1946) nous a paru donner, à condition de la bien conduire, de la bayerite structuralement pure. Une bayerite très riche a pu également être obtenue par réhydratation (16).

Produits renfermant un mélange de trihydrates cristallisés.

L'élévation du pH au cours de la précipitation ou du mûrissement des gels tend à introduire, à côté de la bayerite, l'hydrargillite ou encore un troisième trihydrate cristallisé, récemment découvert et appelé successivement « randomite » ou bayerite II, ou « nordstrandite ». Ce nouveau produit a été en effet signalé pour la première fois par Van NORDSTRAND (19), en 1956, comme apparaissant en mélange avec la bayerite et l'hydrargillite dans des gels, obtenus en précipitant par l'ammoniaque une solution de chlorure ou de nitrate d'aluminium, et maintenus à un pH compris entre 7,5 et 9.

Au cours de nos recherches, nous avons largement confirmé l'existence du nouveau trihydrate et nous avons réalisé des préparations riches, tenant environ 50 % de

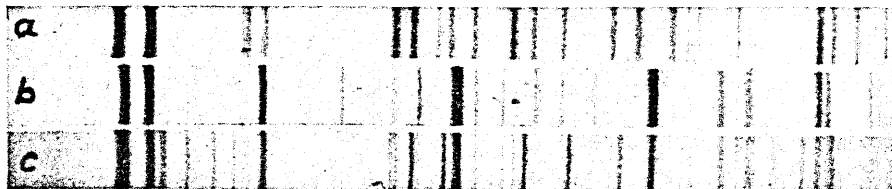


Fig. 8. — Diagrammes de diffraction monochromatiques de l'hydrargillite (a), de la bayerite (b) et d'une préparation riche en nordstrandite (c) (radiation $\text{CuK}\alpha$; chambre de 222,9 mm).

clichés — 3 à 4 fois le temps normal d'exposition — on parvient à une saturation du diagramme principal, celui de bayerite, sans provoquer pour autant de voile du cliché. Des bandes correspondant à la phase amorphe apparaissent alors sur le diagramme. La figure 7 illustre cette expérience; on y a rapproché les diagrammes (a) d'une bayerite riche et (b) d'une bayerite pauvre, à 58 %,

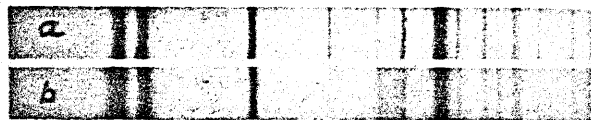


Fig. 7. — Diagrammes de diffraction monochromatiques d'une bayerite riche (a) et d'une bayerite pauvre (b) renfermant une phase pseudoamorphe (radiation $\text{CuK}\alpha$; chambre de 229,2 mm).

mais présentant les bandes de la phase amorphe. La situation de ces bandes vers 4,80 Å et 2,40 Å correspondant aux réflexions basales du 1^{er} et du 2^e ordre sur les feuillets constitutifs des trihydrates cristallisés nous a incités à dénommer provisoirement cette phase « trihydrate pseudoamorphe » en attendant que ses propriétés soient mieux

« nordstrandite », par exemple en traitant à pH 13, pendant 20 jours, un gel convenablement préparé à pH 9. Dans la figure 8 nous avons rapproché les diagrammes monochromatiques de l'hydrargillite (a), de la bayerite (b), et d'une préparation riche en « nordstrandite » (c) renfermant également de la bayerite et de l'hydrargillite. Au cours de nos essais nous avons rencontré des produits pouvant renfermer les trois trihydrates cristallisés et éventuellement du trihydrate pseudoamorphe, soit 4 phases de même composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Nous avons pu également obtenir de la « nordstrandite » par réhydratation d'alumine activée.

Van NORDSTRAND a d'abord considéré le nouveau trihydrate comme une forme de surstructure entre l'arrangement de la bayerite et celui de l'hydrargillite, d'où le nom de « randomite », puis comme une forme où l'empilement des couches successives (feuillets structuraux) obéirait à une loi de translation hélicoïdale analogue à celle qui régit les formes polymorphiques du carbure de silicium. Ce qui est certain, c'est que le nouveau réseau est parfaitement caractérisé; il n'y a guère de raison de l'appeler bayerite II plutôt qu'hydrargillite II et le terme « nordstrandite » paraît préférable. Dans une expérience récente nous avons obtenu de la *nordstrandite non mêlée aux autres trihydrates*, ce qui a permis de compléter les données de Van NORDSTRAND et d'effectuer la détermination précise des distances réticulaires (tableau V).

TABLEAU V

Distances réticulaires de la « nordstrandite. »

Raies N°	Intensités relatives	d_{λ}	Données de Van NORDSTRAND		Raies N°	Intensités relatives	d_{λ}
			d_{λ}	I			
1	FF	4,790	4,785	100	21	m	1,777
2	f	4,373			22	ff	1,717
3	m	4,310	4,33	20	23	ff	1,698
4	m	4,205	4,20	15	24	ff	1,680
5	m	4,153	4,15	13	25	ff	1,667
6	m	3,880	3,89	7	26	f	1,647
7	m	3,600	3,60	7	27	f	1,591
8	f	3,462			28	f	1,569
			3,18	11	29	f	1,545
9	f	3,022			30	m	1,510
10	f	2,845					
					31	m	1,475
11	ff	2,706			32	F	1,438
12	ff	2,490			33	f	1,400
13	m	2,478					
14	f	2,451					
15	F	2,390	2,39	15			
16	F	2,261	2,26	15			
17	ff	2,277					
18	ff	2,029					
19	m	2,013	2,01	11			
20	m	1,898	1,898	11			

Intensités : FF intense
F forte
m moyenne
f faible
ff très faible

II. — Caractères généraux des gels.

Les distinctions précédentes et la classification proposée se présentent comme un préalable nécessaire à l'étude des propriétés générales des gels, et de leurs caractéristiques physiques, considérées maintenant comme une conséquence de leur mode de préparation.

Sous cet aspect le problème présente des difficultés et ne peut recevoir qu'une solution partielle, en raison de la grande complexité des facteurs entrant dans la préparation des gels.

Ainsi, nous avons indiqué plus haut, en nous référant à des études antérieures, qu'une élévation du pH de précipitation du domaine acide au domaine alcalin entraînait l'apparition d'une structure pseudocristalline du produit, accompagnée d'une augmentation simultanée de la pureté chimique et de la surface spécifique. Il n'existe pas toutefois de relation simple entre la présence d'ions étrangers et l'importance de la surface lorsqu'on considère des préparations différant par les conditions de précipitation et de lavage. C'est ainsi qu'on peut préparer des gels « amorphes impurs » de surface inférieure à 5 m²/g et ne renfermant que 3 à 4 % de NO₃⁻ et d'autre part des gels à pseudoboehmite de surface supérieure à 200 m²/g et renfermant une teneur double de ces mêmes ions. On peut citer également des préparations de gels très impurs, à grande surface : ces produits caractérisés par une nette instabilité ne peuvent plus être considérés à proprement parler comme des gels d'alumine (20).

De même, si l'on se limite aux gels chimiquement purs, surface et organisation cristalline ne sont pas liées de la même façon pour des gels d'origine différente. C'est donc l'étude de l'évolution des gels et l'examen de séries homogènes d'échantillons ayant même origine qui permettent d'établir des relations entre les caractéristiques des produits.

TRANSFORMATION DU GEL AMORPHE EN PSEUDOBOEHMITE.

L'examen étant effectué sur des produits séchés il convient de distinguer les transformations ayant pour

siège la suspension aqueuse du précipité de celles qui sont susceptibles de se produire au cours du séchage du produit.

a) Transformations au sein de la suspension aqueuse.

L'influence du pH final de la suspension sur la formation de la pseudoboehmite paraît déterminante, puisque celle-ci n'a jamais pu être obtenue qu'au pH alcalin.

Une alumine précipitée à pH acide conduit après lavage et séchage à 25° sous vide à un gel amorphe impur à faible surface; toutefois si le même précipité est remis en suspension dans un tampon alcalin, on obtient après lavage et séchage dans les mêmes conditions que précédemment, une pseudoboehmite à grande surface.

Il est intéressant de noter que ce processus peut être réversible: c'est ainsi qu'une suspension alcaline de gel d'alumine qui peut conduire après lavage et séchage sous vide à une pseudoboehmite, fournit un gel amorphe si elle a été amenée préalablement à pH 5.

Le caractère particulier de ce comportement est souligné si on le compare à celui des trihydrates cristallisés: une suspension alcaline peut conduire à un gel renfermant à côté de la pseudoboehmite une certaine quantité de bayerite (qui a pu se former à pH élevé au cours de la première phase de la précipitation). Or cette bayerite demeure inaltérée si on abaisse le pH de la suspension avant le séchage et apparaît alors à côté du gel amorphe qui remplace la pseudoboehmite.

b) Transformations produites hors de la suspension.

Des gels présentant aux rayons X un diagramme intense de pseudoboehmite peuvent être obtenus après un séchage sous vide à 25°. Cependant ceux qui sont préparés rapidement à pH faiblement alcalin sont généralement amorphes après séchage dans ces conditions et peuvent être conservés sous cette forme pendant plus d'un an sans subir de modification. Nous examinerons maintenant les traitements qui permettent de les transformer en pseudoboehmite.

Ces transformations pourront être suivies par leur répercussion sur l'ensemble des propriétés du solide, alors que celles qui ont été décrites dans le paragraphe précédent ne pouvaient être observées qu'indirectement.

Les gels amorphes présentent, après séchage à 25° sous vide jusqu'à une pression d'équilibre inférieure à 10^{-2} mm Hg, une composition voisine de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Leur surface spécifique est comprise entre 150 et 250 m^2/g et leur texture poreuse est caractérisée par l'absence de pores de rayon inférieur à 20 Å.

profonde qui aboutit à des échantillons (D et E) analogues à l'échantillon (B) directement obtenu par séchage à l'air à 110° du gel humide.

Ce n'est donc pas l'élévation de température seule mais l'élévation de la température en présence de vapeur d'eau qui a provoqué la formation de pseudoboehmite. Il va sans dire que cette transformation est particulière aux gels amorphes purs du type précédent et ne peut être obtenue dans le cas d'un gel amorphe impur préparé à pH acide, qui est de nature différente.

TABLEAU VI

Transformation de gel amorphe en gel à pseudoboehmite.

Échantillon	Traitement	Surface m^2/g	Volume poreux cm^3/g	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Structure rayons X
A	Gel humide séché sous vide à 25°	170	0,20	3,3	amorphe
B	Gel humide séché à l'air à 110°	335	0,30	1,7	pseudoboehmite
C	Échantillon A traité sous vide à 100°	160	0,24	1,8	amorphe
D	Échantillon A traité à l'air à 110°	325	0,26	2,0	pseudoboehmite
E	Échantillon C traité dans l'eau à 110°	345	0,39	1,8	pseudoboehmite

Les gels à pseudoboehmite ont une teneur en eau inférieure à 2 mol./mol. Al_2O_3 . Ils possèdent une surface voisine de 300 m^2/g , dont une part est généralement localisée dans des pores de rayon inférieur à 20 Å. Cette description s'applique aussi bien aux pseudoboehmites séchées à 25° sous vide qu'à celles qui ont subi un séchage à l'air à 110°. La teneur en eau n'est donc pas déterminée par la température de séchage.

L'influence de divers traitements thermiques sur la transformation peut être examinée de façon quantitative dans le cas d'une série d'échantillons (tableau VI) obtenus à partir d'un même lot de gel, précipité et lavé à pH 8.

Il ressort du tableau VI, ainsi que des figures 9 et 10, que la même préparation conduit à des produits de pro-

La pseudoboehmite peut donc être obtenue sans élévation de la température au-dessus de 25°; toutefois sa formation à partir de gel amorphe ou faiblement organisé préparé à pH alcalin, est favorisée par une élévation de la

INFLUENCE DES CONDITIONS DE SECHAGE SUR LA FORMATION DE PSEUDOBOEHMITE ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE A -195°C

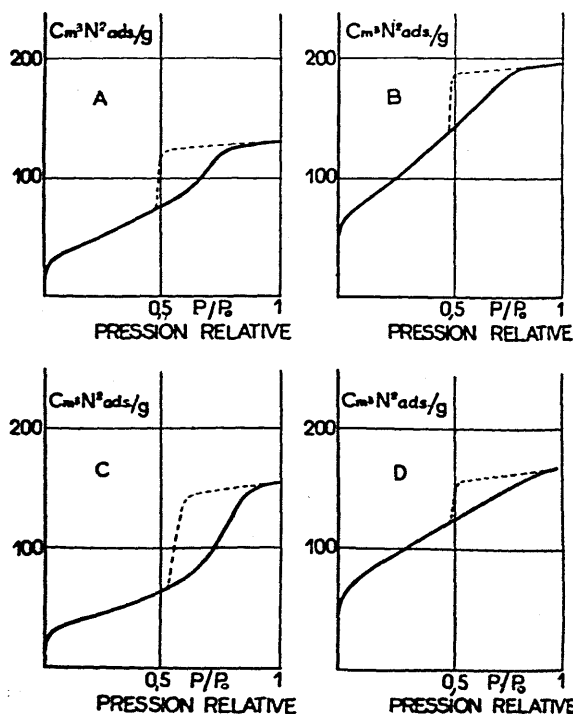


Fig. 10.

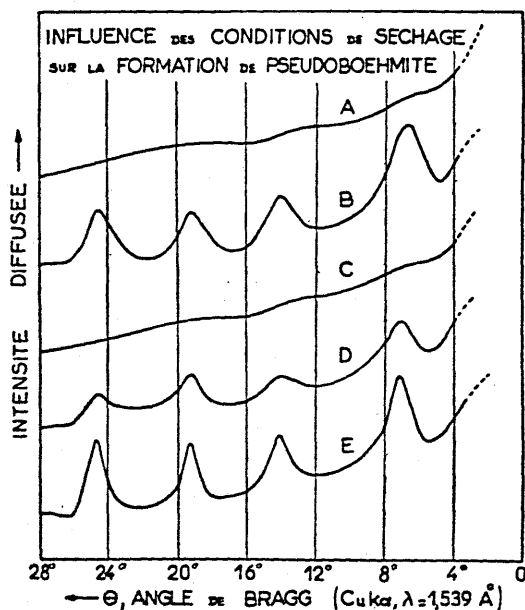


Fig. 9.

priétés très différentes, suivant le mode de séchage (échantillons A et B). Un traitement sous vide à 100° de l'échantillon A aboutit à une élimination d'eau importante sans altération de la texture poreuse ni du diagramme de diffraction (échantillon C). Au contraire, un traitement à 110° à l'air en présence de vapeur d'eau, ou en ampoule scellée dans l'eau liquide, provoque une transformation

température, soit au cours du séchage initial, soit postérieurement en présence d'eau. D'une façon générale la transformation du gel amorphe en pseudoboehmite, soit sous l'effet d'un maintien prolongé en suspension, soit au cours du séchage, s'accompagne d'une augmentation de la surface qui doit être rapprochée de la formation des feuillets de la pseudoboehmite: lorsque cette transfor-

mation n'a pas lieu, la seule élimination d'eau n'entraîne pas d'augmentation de la surface.

Aussi la séquence couramment évoquée :

gel amorphe $\rightarrow$ pseudoboehmite $\rightarrow$ trihydrate

TRANSFORMATION DES GELS EN TRIHYDRATES CRISTALLISÉS.

Si l'on étudie l'évolution d'un précipité en suspension en milieu faiblement alcalin à pH 9 par exemple, en effectuant des prélèvements au bout de temps croissants, on constate que les échantillons, après séchage sous vide à 25°, présentent une surface d'abord croissante en raison du développement de la pseudoboehmite, puis décroissante : on assiste alors à la formation de trihydrates cristallisés (fig. 11).

EVOLUTION DES GELS D'ALUMINE

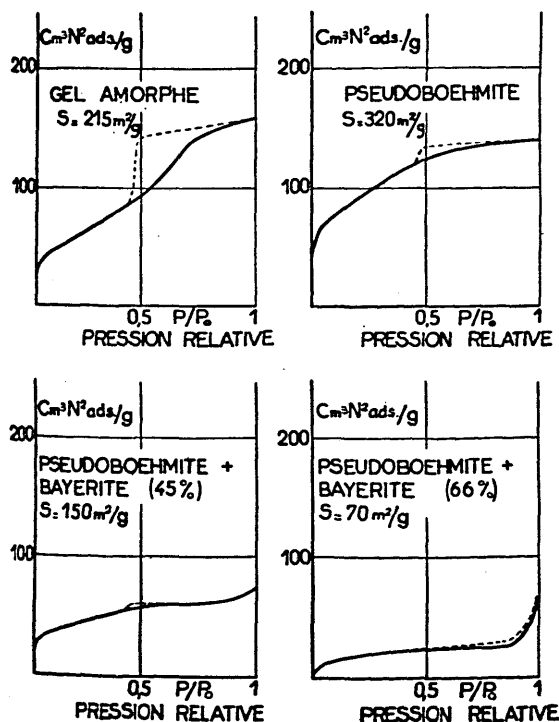


Fig. 11.

La texture poreuse de la pseudoboehmite à grande surface est constituée le plus souvent uniquement par des pores de rayon égal ou inférieur à 20 Å. L'apparition de trihydrate coïncide avec un étalement de la distribution des pores vers les grandes dimensions. Le palier horizontal de l'isotherme d'adsorption fait place à une portion concave ascendante au voisinage de la saturation. Il se forme en outre des pores de rayon supérieur à 1000 Å qui échappent à l'adsorption en phase gazeuse. La formation de ces larges pores est concomitante de celle de larges domaines cristallisés et la quantité de trihydrate formé est sensiblement proportionnelle à la diminution de la surface. On peut donc admettre que le trihydrate de faible surface se substitue progressivement à la pseudoboehmite dans le solide obtenu. Il convient de noter cependant, pour être exact, que ce n'est pas la pseudoboehmite elle-même qui se transforme en trihydrate, mais la suspension de gel qui est susceptible, après séchage, de conduire à la pseudoboehmite.

ne correspond-elle pas exactement à l'évolution qui se produit en suspension.

Une pseudoboehmite présentant un diagramme de diffraction intense est un produit stable n'évoluant que très difficilement vers les formes mieux cristallisées, même si on la remet en suspension à pH très élevé, alors que le même gel non séché, évolue beaucoup plus rapidement dans les mêmes conditions. De même, si on remet en suspension 2 échantillons de même origine, tels que les échantillons A et B du tableau VI, on constate que le gel amorphe se transforme beaucoup plus rapidement que la pseudoboehmite. Nous avons vu également plus haut que la suspension susceptible de fournir la pseudoboehmite au séchage se transforme en suspension de gel amorphe par diminution du pH, alors que le trihydrate n'est pas altéré dans les mêmes conditions.

Il n'y a donc pas identité de comportement entre le gel humide et la pseudoboehmite qu'il est susceptible de fournir au séchage. Ceci résulte du caractère irréversible du processus de séchage du gel humide au cours duquel la quantité d'eau qui est éliminée représente 30 à 40 fois l'eau de constitution restant dans le solide. Au contraire, le trihydrate en suspension se présente déjà sous sa forme définitive qui ne sera pas altérée au cours du séchage : d'ailleurs le précipité humide ne retient qu'une quantité d'eau négligeable en excès par rapport à l'eau de constitution.

Conclusions.

On peut résumer comme suit les principaux résultats de cette étude :

1° En utilisant exclusivement les réactifs usuels (Al métal, sels d'aluminium et aluminates, bases et acides minéraux) et le milieu aqueux, nous avons pu préparer à l'état de pureté chimique l'ensemble des gels et hydrates cristallisés d'alumine.

2° Nous avons étudié ces produits du point de vue de la composition, de la structure cristalline ou pseudocristalline et de la texture poreuse, en insistant notamment :

- a) sur l'existence d'un gel rigoureusement amorphe ;
- b) sur la physionomie particulière de la pseudoboehmite qui est le gel d'alumine par excellence ;
- c) sur la constitution des produits complexes où paraissent, outre le gel proprement dit, les trihydrates cristallisés d'alumine (bayerite, nordstrandite, hydrargillite) ou encore un « trihydrate pseudoamorphe » de propriétés particulières.

3° Nous avons examiné l'influence des conditions de préparation sur les propriétés des produits en distinguant les transformations qui se font au sein de la suspension aqueuse de celles, également très importantes, qui peuvent se produire au cours du séchage.

S'il n'est pas possible, pour des produits d'origine différente, de fixer des règles simples de corrélation entre préparation, pureté et propriétés physiques, en raison de la complexité des facteurs entremêlés dans leur histoire, nous sommes en mesure d'étudier l'influence de ces facteurs pour chaque type donné de préparation et pour des séries homogènes de produits.

Dans de telles séries, nous avons pu mettre en évidence un parallélisme étroit entre les modifications de la texture poreuse et l'évolution de la structure cristalline. Cet état de choses semble particulier au cas de l'alumine qui se distingue ainsi d'autres composés minéraux, tels la silice, pour laquelle les modifications de la texture ne s'accompagnent d'aucune transformation structurale profonde. On

peut donc constater que la complexité même du système de l'alumine, due au grand nombre de phases en présence, se révèle finalement comme un facteur favorable à sa compréhension, à partir du moment où l'on sait isoler ces différentes phases et caractériser leurs propriétés individuelles.

4° L'étude du séchage des gels nous a fourni un exemple de transformation où les conditions opératoires influent de façon *qualitative* sur la nature du produit formé. Nous avons obtenu un résultat analogue à propos de la déshydratation de l'hydrargillite, qui nous avait conduit à la mise en évidence de l'alumine *rho* (21). Dans les deux cas, une élimination progressive de l'eau sous pression réduite fournit un solide de moindre degré d'organisation cristalline.

Ce sont des exemples frappants de réactions à l'état solide qui sont régies non seulement par le stade final atteint mais aussi de façon déterminante par les particularités du processus de transformation.

* *

Nous remercions la Direction de la Compagnie Pechiney d'avoir autorisé la publication de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) R. WILLSTÄTER, H. KRAUT et O. ERBACHER, *Ber.*, 1925, 58 B, 2448-2458.

(2) H. KRAUT, E. FLAKE, W. SCHMIDT et H. VOLMER, *Ber.*, 1942, 75 B, 1357-1373.

(3) H. V. KOHLSCHÜTTER et W. BEUTLER, *Helv. Chim. Acta.*, 1931, 14, 305-354; — H. V. KOHLSCHÜTTER, *Kolloid Z.*, 1941, 96, 237.

(4) S. GEILING et R. GLOCKER, *Z. Elektrochemie*, 1943, 49, 269-273.

(5) H. SCHMÄH, *Z. Naturforsch.*, 1946, 1, 323-324.

(6) R. FRICKE et H. SCHMÄH, *Z. anorg. Chem.*, 1947, 253, 253-268.

(7) R. FRICKE et K. JOCKERS, *Z. anorg. Chem.*, 1950, 262, 3.

(8) H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN et W. R. PURCELL, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1487-1490; 1941, 33, 669-672; — W. O. MILLIGAN, *J. phys. and Colloid Chem.*, 1951, 55, 497-506.

(9) K. FUNAKI, *J. electrochem. Jap.*, 1942, 40, 103; Voir aussi: *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, 1950, B-1.

(10) J. H. L. WATSON, P. SOUZA-SANTOS et coll., *Kolloid Z.*, 1953, 133, 101-107; 1955, 140, 102-112; 1957, 154, 4-15.

(11) J. TURKEVICH et J. HILLIER, *Anal. Chem.*, 1949, 21, 475-485.

(12) S. SUZUKI, *Kolloid Z.*, 1958, 156, 67-70.

(13) E. CALVET, P. BOIVINET, M. NOEL, H. THIBON, A. MAILLARD et R. TERTIAN, *Bull. Soc. chim.*, 1953, 99-108.

(14) B. IMELIK, M. V. MATHIEU, M. PRETTRE et S. TEICHNER, *J. Chim. phys.*, 1954, 51, 651-662; — Voir aussi M. V. MATHIEU, *Thèse*, Lyon, 1956.

(15) H. E. SWANSON, R. K. FUYAT et G. M. UGRINIC, *Standard X-ray Diffraction Patterns, NBS Circular 539*, 1954, vol. III, 38-40.

(16) R. TERTIAN et D. PAPÉE, *J. Chim. phys.*, 1958, 341.

(17) J. DE BOER et coll., *2nd Intern. Congress of Surface Activity*, London, 1957, t. II, 93.

(18) J. J. KIPLING et D. B. PEAKALL, *J. chem. Soc.*, 1957, 834-842.

(19) R. A. VAN NORDSTRAND, W. P. HETTINGER et C. D. KEITH, *Nature*, 1956, 177, 713.

(20) M. R. HARRIS et K. S. W. SING, *J. appl. Chem.*, 1957, 7, 397-401.

(21) D. PAPÉE et R. TERTIAN, *Bull. Soc. chim.*, 1955, 983.