

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 1. Mitt.:

Darstellung von Reinst-Aluminiumhydroxyden durch
Elektrolyse

Von

Karl Torkar

(Unter Mitarbeit von O. Bergmann)

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 21. März 1960)

Da viele der bisher dargestellten Gamma-Aluminiumoxydformen Na als Verunreinigung enthalten haben, wird neuerlich die Frage aufgeworfen, welche Gamma-Aluminiumoxyde im reinen, natriumfreien Zustande tatsächlich existieren. Um sie zu erhalten, müssen zunächst reinste Aluminiumhydroxyde dargestellt werden. In dieser ersten Mitteilung wird die Darstellung durch Elektrolyse näher beschrieben.

Einleitung

Die bereits 1925 von *F. Haber*¹ getroffene Einteilung der Aluminiumhydroxyde und -oxyde, die auch *G. F. Hüttig* und *R. Fricke*² im Prinzip beibehalten haben und die bis vor kurzem noch immer als richtig angesehen wurde, ist durch eine Reihe von Veröffentlichungen in den letzten Jahren teilweise überholt worden. Während man bisher der Meinung war, daß die beiden Trihydroxyde der Gamma-Reihe, nämlich Hydrargillit und Bayerit, bei der thermischen Entwässerung zunächst in das Oxydhydroxyd Böhmit und dann in ein Gamma-Aluminiumoxyd übergehen, welches sich bei Temperaturen von etwa 1000° C schließlich in das α -Aluminium-

¹ *F. Haber*, Naturwiss. **13**, 1007 (1925).

² *G. F. Hüttig* und *R. Fricke*, Handbuch allg. Chemie **IX**, „Oxyde und Oxyhydrate“, Akad. Verlagsges. Leipzig 1937.

oxyd umsetzt, wurde durch mehrere Arbeiten der neueren Zeit, vor allem aber zuerst durch die Arbeit von *H. C. Stumpf* und *A. S. Russel*³ gezeigt, daß im Bereich des alten *Haberschen Gamma-Oxyd-Gebietes* mehrere voneinander verschiedene Oxydphasen existieren. Diese Feststellung löste eine Flut von weiteren Arbeiten aus, so etwa von *M. Prettre*⁴, *O. Glemser*⁵, *H. Ginsberg*⁶, *J. K. B. Day* und *V. J. Hill*⁷, *J. H. de Boer*⁸, *F. C. Frary*⁹, *H. B. Rooksby*¹⁰, *H. Thibon*¹¹ und vielen anderen.

Die Tatsache, daß *H. C. Stumpf*, aber auch manche der anderen genannten Forscher Präparate verwendet haben, die vor allem mit Na verunreinigt waren, und die Tatsache, daß Verunreinigungen wie besonders Na — wie wir aus anderen Gebieten wissen — oft einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf Phasenumwandlungen und auf die Stabilität von Phasen ausüben, haben dazu geführt, daß wir uns das Ziel gesetzt haben, zunächst äußerst reine Hydroxyde herzustellen, die außerdem noch physikalisch einheitlich, also auch sehr gut kristallisiert, sein sollen.

Von solchen Standardprodukten ausgehend sollen dann die Formen bestimmt werden, die bei der thermischen Entwässerung auftreten. Von diesem „Bezugspunkt“ aus müßte es dann gelingen, durch Untersuchung von mit steigendem Na-Gehalt verunreinigten Produkten den Einfluß des Na auf die Umwandlungen und die Stabilitäten der Formen feststellen zu können. Damit war zu hoffen, einige Klarheit in das auch derzeit noch sehr verwirrte und unübersichtliche Bild insbesonders der Gamma-Al-Oxyd-Formen bringen zu können.

G. F. Hüttig hat vor einigen Jahren ein Team ins Leben gerufen, welches sich mit diesen Fragen beschäftigen sollte und mit dessen Leitung der Verfasser beauftragt wurde. Nach Abschluß eines Teiles dieser Arbeiten soll nun zusammenfassend in fortlaufenden Mitteilungen über diese Ergebnisse berichtet werden.

³ *H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome und C. M. Tucker*, Ind. Engng. Chem. **42**, 1398 (1950) und Technic. Paper Nr. 10 (Alcoa).

⁴ *M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin und M. Petitjean*, Angew. Chemie **65**, 549 (1953).

⁵ *O. Glemser und G. Rieck*, Angew. Chemie **68**, 182 (1956).

⁶ *H. Ginsberg, W. Hüttig und G. Strunk-Lichtenberg*, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 33 und 204 (1957).

⁷ *M. K. B. Day und V. J. Hill*, Nature [London] **170**, 539 (1952) und J. Phys. Chem. **57**, 946 (1953).

⁸ *J. H. de Boer, J. M. Fortuin und J. J. Steggerda*, Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. **57** B, 170 und 434 (1954).

⁹ *F. C. Frary*, Ind. Engng. Chem. **38**, 129 (1946).

¹⁰ *H. P. Rooksby*, Chapter 10, X-Ray Identification and Crystal Struct. Clay Minerals, Ed. *G. W. Brindley*, Mineral. Soc. Brit. Museum (Nat. Hist.) London, S. W. 7 (1951).

¹¹ *H. Thibon, J. Charrier und R. Tertian*, Bull. Soc. Chim. France [5] **18**, 384 (1951).

Über die Herstellung von definierten (physikalisch einheitlichen) und sehr reinen Ausgangsprodukten wird in den ersten Mitteilungen referiert werden, während sich dann die späteren Mitteilungen mit den Abbauprodukten dieser Standardpräparate und mit den durch Na verunreinigten Präparaten beschäftigen werden, woran sich noch eine Arbeit über die aktiven Zustände der dabei auftretenden Phasen anschließen wird.

Zur Herstellung der erwünschten Standardpräparate kommen nur Verfahren in Frage, die von vornherein die Möglichkeit der Verunreinigung durch Na ausschließen. Da Na leicht adsorbiert bzw. eingebaut wird, müssen wir alle Präparationsmethoden, die von Natriumaluminat ausgehen oder die auf einer Fällung der Hydroxyde durch NaOH oder auch durch andere Laugen beruhen, aus unserem Betrachtungskreis ausschließen. Aus demselben Grunde dürfen auch keine Glasgefäß bei den Reaktionen verwendet werden.

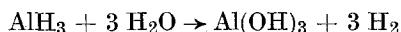
Für die Herstellung von Reinstprodukten haben wir daher letztlich nur drei Reaktionsmöglichkeiten in Erwägung gezogen und genauer untersucht.

1. Die Elektrolyse von reinem Wasser mit Aluminium-Elektroden.
2. Die Hydrolyse von Aluminium-organischen Verbindungen.
3. Die Reaktion von Aluminium mit Wasser im Autoklaven.

In unserer ersten Mitteilung soll nun über die Elektrolyse von Wasser mit Aluminium-Elektroden berichtet werden.

Die Elektrolyse von Wasser

Die erstmalige Erwähnung einer Möglichkeit, bei der Elektrolyse von Wasser Aluminiumhydroxyd zu erhalten, stammt offenbar von *E. Duter*¹², der Wasser unter Verwendung verschiedener Elektroden elektrolysierte und bei der Verwendung von Aluminium als Kathodenmaterial feststellte, daß dieses dabei unter Bildung eines weißen Pulvers zerfällt. Später berichtete auch *V. Kohlschüttter*¹³ über ähnliche Versuche. Als Reaktionsmechanismus wird hier angenommen, daß die Wasserstoff-Ionen des Wassers zur Kathode wandern, dort entladen werden und dabei mit der Aluminiumkathode Aluminiumhydrid bilden, welches durch Hydrolyse nach



sofort zu Aluminiumhydroxyd reagiert.

Bei der ebenfalls verwendeten Schaltung des Aluminiums als Anode kann man dagegen annehmen, daß dabei Aluminium-Ionen in Lösung gehen und mit den Hydroxyl-Ionen des Wassers Aluminiumhydroxyd bilden.

¹² *E. Duter*, C. r. acad. sci. Paris **109**, 108 (1889).

¹³ *V. Kohlschüttter*, Helv. Chim. Acta **14**, 14 und 309 (1931).

Für diese zweite Art der Durchführung verwendeten *R. Lorenz*¹⁴ und *V. Kohlschütter* NaCl-Lösungen als Elektrolyten.

Da wir jede Verunreinigung des Aluminiumhydroxyds vor allem durch Na vermeiden wollten, haben wir die zuerst erwähnte Methode von Duter wieder aufgegriffen und reinstes Wasser mit Hilfe von Elektroden aus Reinstaluminium elektrolysiert. Dabei sind zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen: Obwohl man dabei grundsätzlich Aluminium als Kathoden- und Anodenmaterial verwenden könnte, sind wir davon abgegangen, weil die Anode rasch passiviert wird und die Ausbeute rapid absinkt. Deshalb verwendeten wir Aluminium nur als Kathode und Platin-Anoden. Bei Verwendung von Reinstwasser ist aber auch bei diesem Verfahren die Ausbeute infolge der geringen Wasserstoffionen-Konzentration sehr klein. Wir mußten daher trachten, die Wasserstoffionen-Konzentration zu erhöhen, ohne dadurch Verunreinigungen einzuschleppen, die in das Aluminiumhydroxyd merklich eingebaut werden könnten. Unsere Wahl fiel auf Zusätze von CO₂ und H₂O₂. Später verwendeten wir auch (NH₄)₂CO₃, wodurch die Ausbeute noch besser, aber das Aluminiumhydroxyd bereits etwas verunreinigt wurde.

Als Elektrolysiergefäß verwendeten wir eine Wanne aus Plexiglas in den Abmessungen von 40 × 20 × 14 cm, in welchen sich 10 Platinbleche (10 × 10 cm) und acht ebenso große Bleche aus Reinstaluminium befanden, wobei diese Bleche abwechselnd angeordnet waren und einen gegenseitigen Abstand von 1 cm aufwiesen. Außerdem waren ein Rührer, ein Einleitungsrohr für CO₂ — beides aus Plexiglas — und ein Thermometer eingebaut, welches sich in einer Silberhülse befand. Zur Konstanthaltung der Temperatur befand sich eine Kühlslange aus Silber in dem Gefäß, in welcher gekühlter Methylalkohol umgepumpt wurde. Die Pumpe für die Kühlung wurde durch ein Kontaktthermometer reguliert. Dadurch wurde die Stromwärme abgeführt und die Temperatur konstant gehalten. Das verwendete Wasser war doppelt destilliert und wurde ein drittes Mal über einen Silberküller abdestilliert.

Die Versuchsdaten und Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten bei *O. Bergmann*¹⁵.

Wie man sieht, erhält man bei der CO₂-Reihe bei tieferen Temperaturen röntgenamorphe Produkte, während über 30° Böhmit-Bayerit-Gemische entstehen. Die amorphen Produkte enthalten relativ viel CO₂ (9%), bei den Böhmit-Bayerit-Gemischen nimmt der CO₂-Gehalt mit zunehmender Temperatur ab. Durch diesen CO₂-Gehalt ist diese Methode zur Herstellung von Reinstprodukten nicht verwendbar. Interessant ist aber, daß dieses CO₂ offenbar stabilisierend wirkt, denn die röntgen-

¹⁴ *R. Lorenz*, Z. anorg. Chemie **12**, 436 (1896).

¹⁵ *O. Bergmann*, Diplom-Arb. 1956 und Dissert. 1958, Techn. Hochsch. Graz.

amorphen Produkte dieser Reihe blieben bei den durchgeföhrten Erhitzungsreihen bis zu 750° noch röntgenamorph. Erst bei dieser Temperatur wird die Hauptmenge des CO_2 abgegeben und es beginnt eine Gamma-Aluminimumoxydform (und zwar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) aufzutreten.

Tabelle 1. Ergebnisse der Elektrolysenversuche mit CO_2 als Leitsalz

Temp. °C	Volt	Ampere	Stromdichte A/cm^2	Aus- beute g/Stde.	Mole $\text{H}_2\text{O}/$ Mol Al_2O_3	Mole $\text{CO}_2/$ Mol Al_2O_3	Röntgenauswertung
3	33	0,65	$4 \cdot 10^{-4}$	0,023	3,02	0,44	amorph
10	41	1,39	$9 \cdot 10^{-4}$	0,045	2,96	0,45	amorph
20	50	1,70	$11 \cdot 10^{-4}$	0,134	2,99	0,44	amorph
30	62	1,94	$12 \cdot 10^{-4}$	0,240	2,94	0,41	amorph
40	66	2,44	$15 \cdot 10^{-4}$	0,291	2,60	0,24	Böhmit + (Bayerit)
50	63	2,88	$18 \cdot 10^{-4}$	0,344	2,28	0,16	Böhmit + (Bayerit)
60	92	3,21	$20 \cdot 10^{-4}$	0,415	2,02	0,07	Böhmit + Bayerit

Tabelle 2. Ergebnisse der Elektrolysenversuche mit H_2O_2 als Leitsalz

Temp. °C	Volt	Ampere	Stromdichte A/cm^2	Aus- beute g/Stde.	Mole $\text{H}_2\text{O}/$ Mol Al_2O_3	Röntgenauswertung
3	150	0,23	$14 \cdot 10^{-5}$	0,114	3,00	amorph + (Bayerit)
10	150	0,30	$19 \cdot 10^{-5}$	0,134	2,98	amorph + Bayerit
20	132	0,49	$31 \cdot 10^{-5}$	0,148	2,96	Bayerit
30	128	0,95	$59 \cdot 10^{-5}$	0,410	2,85	Bayerit
40	150	0,65	$41 \cdot 10^{-5}$	0,250	2,63	Bayerit + (Böhmit)
50	150	0,56	$35 \cdot 10^{-5}$	0,124	2,84	Bayerit + (Böhmit)
60	147	0,47	$29 \cdot 10^{-5}$	0,091	3,03	Bayerit

Bei der Verwendung von H_2O_2 als Leitsalz konnten wir keine Verunreinigung des entstehenden Aluminiumhydroxydes (etwa durch Peroxyde) feststellen. Dadurch ist dieses Verfahren zur Herstellung von Reinstsubstanzen geeignet. Aus Tab. 2 ersieht man, daß dabei vor allem Bayerit (und zwar bei etwa 25°) herstellbar ist. Wir werden über einen so hergestellten Bayerit und sein Verhalten beim thermischen Abbau noch später berichten.

Eine andere Art der Herstellung von Aluminiumhydroxyden bzw.-oxyden besteht in der Reaktion von geschmolzenem Aluminium mit Wasser. Dies kann leicht erreicht werden durch Ziehen eines Lichtbogens zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser, so daß wir diese Methode hier erwähnen wollen. Bei dieser Reaktion bildet sich ein weißer Niederschlag, der durch Aluminiumkugeln, die nicht fertig reagiert haben, verunreinigt ist; die beiden Anteile sind aber relativ leicht

zu trennen. Der weiße Niederschlag bestand aus Böhmit (diffuse Röntgenlinien) und einem Aluminiumoxyd der Gamma-Gruppe (scharfe Röntgenlinien). Nach Erhitzen dieses Präparates auf 600° verschwand der Böhmitanteil und es war nur mehr Oxyd der Gamma-Gruppe vorhanden. Nach höherem Erhitzen entstehen bereits merkliche Mengen an δ -Aluminiumoxyd und schließlich α -Aluminiumoxyd.

Das nach dem Erhitzen auf 600° erhaltene Produkt ist eine Gamma-Aluminiumoxydform, welche im Röntgendiagramm außerordentlich scharfe Linien zeigt, die dem γ -Aluminiumoxyd sehr ähnlich sind. Wir haben bisher in keinem anderen Fall eine Gamma-Form beobachten können, die ähnlich scharfe Linien gezeigt hätte.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Elektrolyse eine interessante Methode zur Herstellung¹⁶ von Aluminiumhydroxyden ist, welche bisher wenig verwendet wurde. Die Art der Reaktionsprodukte hängt von den Arbeitsbedingungen, wie Temperatur und Leitsalz (CO_2 oder H_2O_2), ab. Man erhält dabei verschiedene Reaktionsprodukte, von denen einige technisch interessant sein mögen, andere wiederum infolge ihrer Reinheit als Standardpräparate für später auszuführende Entwässerungsversuche geeignet sein können. Allerdings läßt die physikalische Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte noch zu wünschen übrig.

¹⁶ U. K. Prov. Pat. 15039/57 und 12306/58 (O. Bergmann und K. Torkar).