

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 3. Mitt.:*

**Darstellung von Reinst-Böhmit und -Bayerit
im Autoklaven**

Von

K. Torkar

Unter Mitarbeit von **H. Worel** und **H. Krischner**

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

Mit 2 Abbildungen

(*Eingegangen am 28. Mai 1960*)

Über die Reaktion von metallischem Aluminium mit Wasserdampf im Autoklaven wird berichtet. Diese Reaktion wird zur Herstellung reinsten Böhmites verwendet, der gut kristallisiert und physikalisch einheitlich erhalten wird. Dieser Böhmit findet als Standardmaterial für unsere Untersuchungen Verwendung. Herstellungsbedingungen von Bayerit neben Böhmit im Autoklaven werden angegeben. Über die Darstellung eines Reinst-Böhmites aus Bayerit wird berichtet.

Bis vor wenigen Jahren war die Herstellung von Aluminiumhydroxyden aus metallischem Aluminium und Wasser nur dann möglich, wenn das Aluminium vorher aktiviert wurde. In den meisten Fällen geschah dies durch Amalgamieren des metallischen Aluminiums mit Quecksilber oder $HgCl_2$ (vgl. *H. Schmäh*¹).

Vor einigen Jahren wurde dann eine Methode entwickelt², die es gestattet, Aluminiumhydroxyde im Autoklaven direkt aus Aluminium und Wasserdampf herzustellen, ohne das Metall durch eine vorhergehende

* 2. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 450 (1960).

¹ *H. Schmäh*, Z. Naturforsch. **1**, 323 (1946).

² U. S. Patent 2758011 vom 7. August 1956; Universal Oil Prod. Co., Chicago.

Behandlung aktivieren zu müssen. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



Die Tatsache, daß sich aus metallischem Aluminium und Wasserdampf unter gewissen, noch zu besprechenden Voraussetzungen direkt ein Aluminiumhydroxyd bildet, fand für die Herstellung reinster Aluminiumhydroxyde bisher nur wenig Beachtung. Diese Reaktion wurde vielmehr meist von der Seite der Korrosion des Aluminums betrachtet (vgl. K. Lintner³, E. Nachtigall⁴ sowie D. Altenpohl⁵).

Im Verlaufe unserer Arbeiten, die sich mit der Herstellung von Reinst-Aluminiumhydroxyden beschäftigen, wurde die oben angeführte Reaktion näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß das metallische Aluminium in beliebiger Form im Autoklaven mit Wasserdampf zur Reaktion gebracht werden kann. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen ist es möglich, unterschiedliche Reaktionsprodukte zu erhalten. Darauf soll in den speziellen Kapiteln näher eingegangen werden.

Für unsere Versuche wurden Hochdruckautoklaven stehender Bauart verwendet. Das Reinstaluminium (99,996%) wurde in einen Platintiegel gegeben. Der Autoklav wurde mit einer bestimmten Menge doppelt destillierten Wassers gefüllt, der Platintiegel mit einem Deckel lose bedeckt und dann der Autoklav geschlossen. Die Beheizung des Druckgefäßes erfolgte elektrisch und wurde über einen Fallbügelregler mit Thermoelement gesteuert. Für die Druckanzeige wurden Federmanometer mit verschiedenen Anzeigebereichen verwendet.

Bei Verwendung von Aluminiumblech setzt die Reaktion bei etwa 200° C und dem zugehörigen Sättigungsdampfdruck des Wassers (das ist z. B. für 200° 15,85 at) ein. Die Oberfläche des Aluminiumbleches, das vorher mit Aceton entfettet und gereinigt wurde, wird dabei zuerst matt, dann rauh und verfärbt sich weißlich. Das Blech nimmt in der Dickenausdehnung um 100—150% zu. Es tritt parallel zur Oberfläche eine Schichtung auf. Die Oberfläche des Aluminiumbleches wird dann narbig und zeigt schließlich kraterförmige Vertiefungen. Bei fortschreitender Umsetzung zerfällt das ganze Blech zu einem weißen Pulver, das lose zusammenhängende Schuppen und lange spießige Gebilde enthalten kann. Dabei ist zu bedenken, daß bei genügend langen Reaktionszeiten mit einer 100proz. Ausbeute zu rechnen ist, das entstandene Aluminiumhydroxyd also ein Vielfaches des Aluminiumvolumens einnimmt. So werden z. B. aus 10 g Aluminium 22,2 g Böhmit erhalten. Auch muß

³ K. Lintner und E. Schmid, Metallkde. **47**, 267 (1956); Elektrotechn. u. Maschinenbau **72**, 334 (1955).

⁴ E. Nachtigall, Aluminium Ranshofen **4/II**, 48 (1956); **33/II**, 95 (1957).

⁵ D. Altenpohl, Aluminium **31/1**, (1955); Metall **9**, 5/6, 164 (1955).

bei der Dimensionierung des Druckgefäßes berücksichtigt werden, daß, wie aus der Reaktionsgleichung zu ersehen ist, Wasserstoff bei der Umsetzung frei wird (auf je 10 g Aluminium 12,4 l H₂).

Für die Herstellung von Böhmit geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man das gereinigte metallische Al mit der berechneten Menge Wasser in den Autoklaven einsetzt. In dem eingangs erwähnten Patent² wird die Forderung nach Anwesenheit von flüssigem Wasser im Autoklaven bei der jeweiligen Reaktionstemperatur erhoben. Ein Umsatz von Al zu Böhmit tritt nach unseren Erfahrungen aber auch dann ein, wenn bei einer Reaktionstemperatur von über 200° das Wasser nur dampfförmig vorliegt. Gleichzeitig wurde durch Versuche nachgewiesen, daß der Druck auch geringer sein kann, als es dem Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei der entsprechenden Umsetzungstemperatur entspricht und dennoch die Reaktion zu Böhmit eintritt. Der Wassergehalt eines unter diesen Bedingungen hergestellten Böhmites liegt gleich hoch wie der eines Böhmites, der, bei sonst gleichen Bedingungen, bei Anwesenheit von flüssigem Wasser entstand. Allerdings nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei Drucken, die unter dem Druck des gesättigten Wasserdampfes gelegen sind, etwas ab. Auch zeigt ein so hergestellter Böhmit nicht ganz so scharfe Röntgeninterferenzen wie ein unter gesättigtem Wasserdampf hergestellter.

Bei Verwendung von Aluminiumblech (Dicke: 0,5 mm) als Ausgangsmaterial werden zur Erzielung eines homogenen Böhmitpräparates Reaktionszeiten benötigt, die bei 200° zwischen 8 und 12 Stdn. liegen, bei 300° etwa 3 bis 5 Stdn. betragen. Die Aufheizdauer unseres Autoklaven, die in der angeführten Reaktionszeit nicht inbegriffen ist, betrug bei 300° 45 Min. Bei Verwendung von Aluminiumspänen verkürzen sich die Reaktionszeiten um etwa 30%, bei Verwendung von Aluminiumwürfeln (5 mm Kantenlänge) werden entsprechend längere Reaktionszeiten benötigt. Bei Verwendung von Aluminiumspänen verschieben sich die zur Erzielung eines homogenen Präparates für Aluminiumblech angegebenen Reaktionsbedingungen etwas.

In nachfolgender Tab. 1 sind einige charakteristische Bedingungen angegeben, bei denen gut kristallisierter Böhmit erhalten wurde.

Tabelle 1. Herstellung von Böhmit aus Al und H₂O

Temp. °C	Druck at	Rkt.-Zeit Stdn.	Bemerkungen
200	15	12	
250	40	10	
250	15	12	Ungesättigter Wasserdampf
300	87	4	
300	20	8	Ungesättigter Wasserdampf
350	100	8	Ungesättigter Wasserdampf

Zur Veranschaulichung dieser Bildungsbedingungen von Böhmit wird in Abb. 1 ein Diagramm gezeigt, das von G. Ervin und E. Osborne⁶ aufgestellt wurde. Diese gingen bei ihren Versuchen nicht von metallischem Al aus, sondern behandelten Proben von Aluminiumhydroxyd-Gelen und Gamma-Aluminumoxyden unter verschiedenen Wasserdampfdruck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven. Die mit oder ohne Zusatz von Impfkristallen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden dann untersucht,

wobei in vielen Fällen nur die Tendenz einer Umwandlung festgestellt werden konnte. Die meisten Versuche wurden allerdings bei sehr hohen Drucken ausgeführt, so daß im Bereich niedriger Drucke die Grenzen nicht sehr genau erhalten wurden.

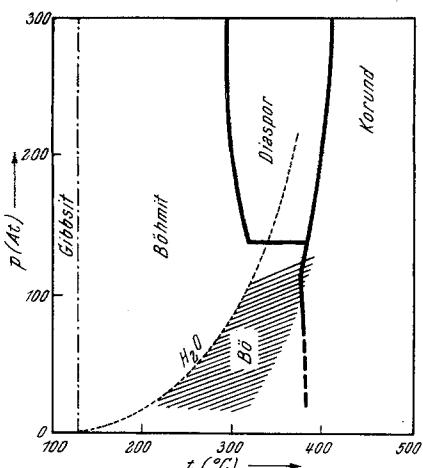
In dieses Diagramm haben wir das Gebiet, in dem bei unseren Versuchen reiner und gut kristallisierter Böhmit erhalten wurde, schraffiert eingezeichnet. Aus apparativen Gründen wurden bei uns links von der im Bild eingezeichneten Wasserdampfkurve keine Versuche durchgeführt.

Der bei unseren Versuchen erhaltene Böhmit wies scharfe Röntgeninterferenzen auf, die mit den

Abb. 1. Entstehungsgebiet von Böhmit im Zustandsdiagramm nach G. Ervin und E. Osborne

in der ASTM-Kartei angegebenen Werten übereinstimmen. Der Wassergehalt lag zwischen 0,99—1,03 Mol H_2O/Al_2O_3 , entsprach also dem theoretisch geforderten Wert. Demgegenüber weisen anders hergestellte Böhmitpräparate oft stark abweichende Wassergehalte auf. Die pyknometrisch gemessene Dichte lag an der oberen Grenze der in der Literatur (3,06) angegebenen Werte. Die Reinheit des erhaltenen Produktes war sehr groß.

Bei Verwendung feiner Aluminiumspäne wurde die Reaktionstemperatur merklich herabgesetzt. Dadurch konnte schon bei Temperaturen um 100° Aluminium mit Wasser zur Reaktion gebracht werden, wobei ein Gemisch von Bayerit und Böhmit erhalten wurde. Die Entstehung eines Al-Trihydroxydes bei dieser Temperatur steht in Übereinstimmung mit dem abgebildeten Diagramm. Während der Reaktion, die bis zu 100 Stdn. dauerte, wurde das Reaktionsgemisch heftig gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das nicht umgesetzte Al abgetrennt



⁶ G. Ervin jr. und E. F. Osborne, J. Geol. **59**, 381 (1950).

und das Oxydgemisch untersucht. Der entstandene Bayerit zeigte dieselbe kegelförmige Gestalt wie der Reinst-Bayerit, der aus Aluminiumäthylat hergestellt wurde (vgl. 2. Mitt.), ist aber grobteiliger, u. zw. über 10 000 Å (Abb. 2).

Da aber kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte, ist es zweckmäßiger, Bayerit nach einem der früher erwähnten Verfahren herzustellen.

Eine weitere Möglichkeit, gut kristallisierten Böhmit zu erhalten, besteht darin, daß man beliebige Aluminium-tri-hydroxyde oder -Hydroxyde gele bei erhöhter Temperatur im Autoklaven behandelt (vgl. R. Fricke⁷ und A. Laubengayer⁸). Auf diese Weise kann nicht nur in dem in Abb. 1 schraffierten Gebiet, sondern im gesamten von G. Ervin und E. Osborne gezeichneten Böhmitgebiet ein gut kristallisierter Böhmit erhalten werden. Der Kristallisationsgrad dieser Produkte, gemessen an der Schärfe der Röntgeninterferenzen, nimmt mit Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Behandlungsdauer zu. Um für unsere Arbeiten physikalisch einheitliche Reinst-Böhmitte als Vergleichsmaterial zu bekommen, wurden bestimmte Kornfraktionen (Kegelfraktion; Feinanteil < 1 μ; [Agglomerate]) eines Äthylat-Bayerites bei Temperaturen zwischen 200 und 300° unter dem Druck des gesättigten Wasserdampfes behandelt. Über die Untersuchungen sowie den thermischen Abbau dieser Präparate wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

⁷ R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (1937), in P. Walden, Hdb. allg. Chemie IX.

⁸ A. W. Laubengayer und H. R. Engle, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1210 (1939); A. W. Laubengayer und R. S. Weisz, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 247 (1943).

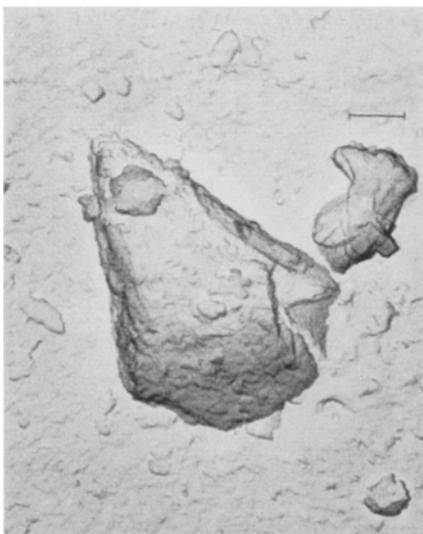


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Autoklaven-Bayerit (7200fach)