

# Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 4. Mitt.:\*

Beschreibung zweier neuer Aluminiumoxydformen, die bei hydrothermaler Zersetzung von metallischem Aluminium gefunden wurden

Von

K. Torkar

Unter Mitarbeit von H. Kirschner

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1960)

Bei der hydrothermalen Zersetzung von metallischem Al wurden im Bereich des ungesättigten Wasserdampfes zwei bisher unbekannte Aluminiumoxyd-formen gefunden. Bei niedrigeren Drucken bildet sich ein Gamma-Oxyd, das als *Autoklaven-Gamma* bezeichnet wird. Bei Drucken von 50—200 at erhielten wir ein gut kristallisiertes Produkt, das die Bezeichnung *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Form K I* erhielt. Beim Erhitzen an der Luft entsteht daraus bei etwa 600° eine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ähnliche Form.

## Autoklaven-Gamma

Im Verlaufe unserer hydrothermalen Versuche wurde im Gebiet des ungesättigten Wasserdampfes ein Gamma-Aluminiumoxyd gefunden, das von uns als Autoklaven-Gamma bezeichnet wird. Das Röntgendiagramm weist Ähnlichkeiten mit den Gammaformen  $\eta$ - bzw.  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf (vgl. A. S. Russel<sup>1</sup>), doch konnte die Ausbildung einer entsprechenden Hochtemperaturform nicht beobachtet werden. Oberhalb von etwa 700° wurde beim Erhitzen an der Luft ein direkter Übergang in  $\alpha$ -Aluminiumoxyd festgestellt.

\* 3. Mitt., Mh. Chem. 91, 653 (1960).

<sup>1</sup> A. S. Russel, Alumina Properties, Technical Paper 10, ALCOA 1953.

Autoklaven-Gamma bildet sich bei der Zersetzung von metallischem Al mit Wasserdampf im Autoklaven. Bei sehr kurzer Reaktionsdauer konnte es im gesamten untersuchten Gebiet (200—500°, 15—300 at) rechts von der Wasserdampfdruckkurve erhalten werden, doch war es zwischen 400 und 500° bei Drucken bis zu 100 at am längsten beständig. Bei den meisten Präparaten waren noch andere Aluminiumoxyd-formen beige-mengt, die sich bei längerer Versuchsdauer vermehrten. Autoklaven-Gamma kann also nicht als stabile Form im Zustandsdiagramm ange-sprochen werden.

In Tab. 1 sind einige Reaktionen zusammengefaßt, bei denen Autoklaven-Gamma erhalten wurde. Die vorhandenen Nebenbestandteile sind an zweiter Stelle angeführt, geringe Beimengungen sind in Klammer gesetzt. Als Reaktionsgefäß diente ein 1-l-Autoklav, in dem die zur Erreichung des geforderten Wasserdampfdruckes erforderliche Menge destillierten Wassers eingefüllt war. Die Beheizung erfolgte elektrisch, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 40—60 Min. Die angeführte Reaktions-dauer wurde stets vom Erreichen der gewünschten Temperatur bis zum Ausschalten der Heizung gerechnet. Als Ausgangsmaterial wurden Aluminiumspäne (99,996%) verwendet, die sich in einem Platintiegel befanden.

Tabelle 1. Herstellung von Autoklaven-Gamma aus Aluminium-spänen

Temp. °C	Druck at	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
220	18	33	Gamma* + Böhmit
360	30	60	Gamma + Böhmit + Alpha
395	30	4	Gamma + (Böhmit)
400	15	72	Gamma + Al
400	65	9	Gamma + Böhmit + Alpha
420	15	10	Gamma + Al + (Böhmit)
420	270	1/4	Gamma
430	120	1	Gamma
450	16	48	Gamma + (Böhmit)
450	35	80	Gamma + (Alpha)
480	40	44	Gamma + Alpha
480	80	20	Alpha + Gamma
500	30	9	Gamma
500	65	9	Gamma + Alpha + (Böhmit)

\* Unter Gamma ist in dieser Tabelle immer Autoklaven-Gamma zu verstehen.

Das Autoklaven-Gamma zeigt ein diffuses Röntgendiagramm, das Ähnlichkeit mit  $\eta$ - bzw.  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufweist. Es wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Ni gefilterter Cu-Strahlung hergestellt, deren Auswertung in Tab. 2 wiedergegeben ist. Zum Vergleich wurden daneben die Werte für  $\eta$ - und  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angegeben, wie sie in der ASTM-Kartei registriert sind.

Das Autoklaven-Gamma kann ebenso wie  $\eta$ - und  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kubisch indiziert werden, wenn die Gitterkonstante mit 7,955 Å angenommen wird. Für  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde  $a$  mit 7,94 Å, für  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 7,95 Å bestimmt (*H. C. Stumpf* und *A. Russel*<sup>2</sup>).

Tabelle 2. Röntgeninterferenzen von Autoklaven-Gamma,  $\eta$ - und  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

$d$ Å	Autoklaven-Gamma		$\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$		$\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	
	$I/I_1$	$d$ Å	$I/I_1$	$d$ Å	$I/I_1$	
4,6	3	4,6	2	4,8	1	
3,25	1					
2,8	1	2,8	1			
2,4	8	2,4	6	2,4	5	
2,3	1	2,29	1	2,29	1	
2,13	4			2,13	2	
1,99	1	1,99	8	2,00	1	
1,60	1					
1,56	1					
1,53	1	1,53	1	1,54	1	
1,41	10	1,41	10	1,40	10	

Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, zeigen die drei hier angeführten Tieftemperatur-Gamma-Formen eine starke Linie bei 1,40—1,41 Å, die für alle Gamma-Aluminiumoxyde charakteristisch ist (vgl. *G. Ervin*<sup>3</sup>).

Aus dem Glühverlust wurde der Wassergehalt mit 0,21 Mol Wasser pro Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestimmt. Dieser Wassergehalt entspricht dem eines Tieftemperatur-Gammaoxydes (vgl. *O. Glemser*<sup>4</sup>).

Es wurde eine Erhitzungsreihe an der Luft durchgeführt, bei der die Temperatur alle 12 Std. um 20° gesteigert wurde. Beim Erhitzen waren in den *Debye-Scherrer*-Aufnahmen im Bereich zwischen 100 und 760° keine Änderungen feststellbar. Oberhalb dieser Temperatur konnten die ersten Interferenzen des  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Dieser direkte Übergang von Autoklaven-Gamma zu Korund ist bemerkenswert, da alle anderen bekannten Tieftemperatur-Gamma-Formen über eine Hochtemperaturform in Alpha-Aluminiumoxyd übergehen. So entsteht aus  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  die  $\vartheta$ -Form, aus  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein  $\kappa$ -Aluminiumoxyd. Um festzustellen, ob auch nach langem Erhitzen auf höhere Temperaturen keine Hochtemperaturformen entstehen, wurden verschiedene Proben von Autoklaven-Gamma einer Langzeiterhitzung unterworfen. Nach 14täg. Erhitzen auf 500, 600, 700 und 800° war im Röntgendiagramm keine Änderung

<sup>2</sup> *H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome und C. M. Tucker*, Ind. Engng. Chem. **42**, 1398 (1950).

<sup>3</sup> *G. Ervin*, Acta Cryst. **5**, 105 (1952).

<sup>4</sup> *O. Glemser und G. Rieck*, Angew. Chem. **68**, 182 (1956).

festzustellen, außer daß bei den höheren Temperaturen der Alpha-Aluminiumoxydanteil zugenommen hatte.

Die Dichte des Autoklaven-Gamma wurde im Vakuumpyknometer mit Petroleumfüllung mit 3,4—3,5 g/ccm bestimmt. Von R. Fricke<sup>5</sup> wurde die Dichte verschiedener durch Entwässerung von Aluminiumhydroxyden hergestellter Gamma-Oxyde zwischen 3,3 und 3,65 g/ccm ermittelt; die Werte für Autoklaven-Gamma liegen also zwischen diesen Grenzen.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Autoklaven-Gamma ist in Abb. 1 zu sehen. Die Aufnahme konnte ohne Hülle durchgeführt werden, da sich das feine Material als elektronentransparent erwies. Aus dieser Aufnahme kann auf den schlechten Ordnungszustand des Gitters geschlossen werden.

Für den Bildungsmechanismus des Autoklaven-Gamma kommen nach unserer Meinung zwei Wege in Betracht. Die direkte Bildung dieser oxydischen Form aus metallischem Al stünde mit allen von uns durchgeföhrten Versuchen im Einklang. Danach müßte man annehmen, daß sich unter bestimmten Bedingungen auf dem kubischen Al eine ebenfalls kubische Oxydschicht von Autoklaven-Gamma ausbildet, die bei kurzer Reaktionsdauer erfaßt wird, bevor sie sich in diejenige Phase weiter umwandeln kann, welche unter den jeweils betrachteten Bedingungen die stabilste ist. Im Bereich des gesättigten Wasserdampfes, wo die Reaktionsgeschwindigkeit groß ist, ist es schwierig, diese Gamma-Form zu fassen. Dagegen wird sie im Bereich des ungesättigten Wasserdampfes wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit leicht erhalten. Auch bei der Oxydation von metallischem Al an der Luft werden Gamma-Oxyde erhalten. H. König<sup>6</sup> bestimmte die Gitter-

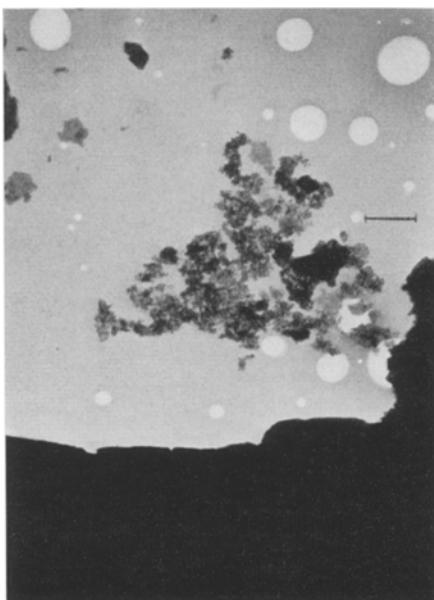


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Autoklaven-Gamma (6700fach)

<sup>5</sup> R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate; Akad. Verlagsges. Leipzig, 1937.

<sup>6</sup> H. König, Naturwiss. 35, 92 (1948).

konstanten dieser Oxyde zwischen 7,73 bis 8,06 Å. A. Steinheil<sup>7</sup> identifizierte ein Gamma-Aluminiumoxyd, das sich bei der Oxydation von metallischem Al bei Zimmertemp. an der Luft bildet. Er nannte es  $\varepsilon$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und bestimmte die Gitterkonstante mit 5,35 Å. Bei höherer Temperatur erhielt Steinheil ein Gamma-Aluminiumoxyd mit einer Gitterkonstante von 7,77 Å. Es wäre also naheliegend, in Analogie zu diesen Beobachtungen anzunehmen, daß sich bei der hydrothermalen Umsetzung von metallischem Al in allen Fällen zunächst Autoklaven-Gamma bildet, welches sich dann in die jeweils stabilste Phase umwandelt.

Andererseits könnte man sich die Bildung des Autoklaven-Gamma aber auch durch Entwässerungsvorgänge eines frisch gebildeten Hydroxydes erklären. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben jedoch, daß bei der Entwässerung bekannter Aluminiumhydroxyde und -Trihydroxyde unter Druck kein Autoklaven-Gamma erhalten wurde. Auch beim Einsatz amorpher Produkte wurden stets andere Gamma-Formen gefunden. Über diese Versuche soll in einer späteren Mitteilung ausführlicher gesprochen werden.

Wir nehmen daher an, daß unter hydrothermalen Bedingungen auf metallischem Al zunächst in allen Fällen Autoklaven-Gamma gebildet wird, das sich dann in die jeweils stabilste Form umwandelt.

Allen Gamma-Oxyden ist, wie bekannt, ein starker Röntgenreflex bei 1,39—1,41 Å gemeinsam. Dieser Reflex, der dem Ionenradius des Sauerstoffs entspricht, wird von G. Ervin<sup>3</sup> als die (440) Linie einer Spinelleinheitszelle angesehen. Da alle Ebenen, die diesen Reflex bewirken, durch die Zentren aller Sauerstoffionen und die möglichen Kationenplätze in kubisch dichtester Kugelpackung gehen, wird geschlossen, daß alle Haberschen Gamma-Oxyde die Sauerstoffionen in nahezu kubisch dichtester Kugelpackung haben und daß sich die Aluminiumionen in den Zwischenräumen befinden. Nach Ansicht von Ervin ordnen sich zunächst die Sauerstoffionen in kubisch dichtester Kugelpackung an, während die Aluminiumionen noch größtenteils willkürlich verteilt sind. Das kann auch als Grund dafür angesehen werden, daß es viele verschiedene Gamma-Formen gibt, da bei den hier betrachteten Temperaturen die Diffusion der Aluminiumionen sehr langsam vor sich geht. Die verschiedenen Gamma-Formen unterscheiden sich demnach also nur durch unterschiedliche Kationenanordnungen voneinander.

#### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Form K I

Bei hydrothermalen Zersetzungreaktionen von metallischem Al und einigen Aluminiumhydroxyden erhielten wir im Bereich des ungesättigten Wasserdampfes bei Drucken von über 50 at ein Aluminiumoxyd, das nachstehend näher beschrieben werden soll. Dieses Aluminiumoxyd, das

<sup>7</sup> A. Steinheil, Ann. Phys. **19**, 465 (1934).

ein scharfes linienreiches Röntgendiagramm liefert, erhielt von uns die Bezeichnung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I.

Geht man bei der Bildung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I von metallischem Al aus, so sind in den meisten Fällen noch wechselnde Mengen anderer Aluminiumoxyde beigemengt. Diese Beimengungen dürften sich während der Aufheizperiode gebildet haben. Einige Male gelang es, diese Form K I röntgenrein zu erhalten, doch wurde bei Wiederholung der Versuche meist eine geringe Beimengung eines anderen Oxydes festgestellt. Die Herstellung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I aus anderen Aluminiumhydroxyden wurde bei uns bisher nur durch einige Versuche nachgewiesen. Die besten Resultate erzielten wir bei Einsatz von röntgenamorphem Aluminiumhydroxyd, das durch Aktivierung von metallischem Al mittels  $\text{HgCl}_2$  erhalten wurde. Nach 50stdg. Behandlungsdauer bei  $450-470^\circ$  und Wasserdampfdrücken von 50 bis 60 at konnte daraus die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I erhalten werden.

In der Tab. 3 sind einige charakteristische Reaktionen angeführt, bei denen, ausgehend von metallischem Al, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I erhalten wurde. Die apparativen Bedingungen waren gleich wie sie am Anfang dieser Mitteilung bei Autoklaven-Gamma beschrieben wurden.

Tabelle 3. Bildungsbedingungen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I aus Aluminiumspänen und Wasserdampf

Temp. °C	Druck at	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
410	80	32	K I + Alpha + (Böhmit)
410	120	70	K I + (Alpha)
420	300	1	K I + Alpha
430	300	7	Alpha + K I
430	275	5	K I + Alpha
440	140	10	Böhmit + K I
440	140	40	K I + Alpha
440	140	87	K I + ((Alpha))
450	200	34	K I + Alpha
490	200	34	Alpha + K I

Um bei der Herstellung der Form K I befriedigende Ergebnisse zu erhalten, müssen die angegebenen Reaktionsbedingungen genau eingehalten werden. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die Präparation des Ausgangsmaterials zu legen. Bei unseren Versuchen wurden sehr feine, frisch bereitete Reinstaluminiumspäne verwendet. Bei etwas größerem Material wurden abweichende Ergebnisse erhalten. Bei der Behandlung von Bayerit im Autoklaven reagierte Äthylat-Bayerit (vgl. Mitt. 2) anders als ein Bayerit nach H. Schmäh<sup>8</sup>, obwohl sich diese Produkte röntgenographisch nicht unterschieden.

<sup>8</sup> H. Schmäh, Z. Naturforsch. 1, 323 (1946).

Zur genauen röntgenographischen Untersuchung wurden Präparate der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I, hergestellt aus Aluminiumspänen, verwendet. Es wurden sowohl symmetrische als auch asymmetrische Aufnahmen mit kristallreflektierter monochromatischer Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung hergestellt. Die Kopie einer solchen Aufnahme, die unter  $45^\circ$  (asym. vorw. Subtr. Stlg.) aufgenommen wurde, ist in Abb. 2 wiedergegeben. In der Mitte ist ein stabiles  $\alpha$ -Aluminiumoxyd als Vergleichsaufnahme abgebildet.

Als dritte Substanz ist die Abbauform von K I zu sehen, die bei der thermischen Entwässerung bei  $660^\circ$  erhalten wurde.

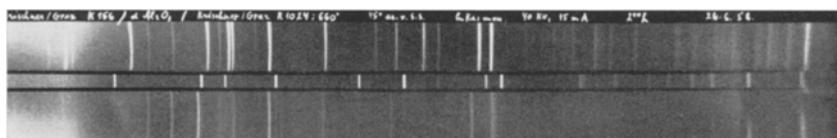


Abb. 2. Röntgendiagramm der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I, von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und von der Abbauform von K I

In der Tab. 4 ist die Auswertung dieser Röntgenaufnahme der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I zusammengefaßt. Die angegebenen Intensitäten wurden geschätzt, wobei die stärkste Linie als 10 angenommen wurde. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I läßt sich rhombisch indizieren, wenn die Achsen wie folgt angenommen werden:  $a = 8,737 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,668 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,5814 \text{ \AA}$ .

Tabelle 4. Röntgeninterferenzen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I

$d \text{ \AA}$	$I/I_1$	$h \ k \ l$	$d \text{ \AA}$	$I/I_1$	$h \ k \ l$
4,826	1	0 2 0	1,328	2	2 6 2
4,373	7	2 0 0	1,292	1	6 0 2
4,226	2	1 2 0	1,281	2	2 7 1
3,240	8	2 2 0	1,264	1	5 1 3
2,792	3	3 1 0	1,248	2	3 1 4
2,496	8	3 2 0	1,216	2	0 6 3
2,413	3	0 4 0	1,210	1	7 1 1
2,353	9	2 0 2	1,197	2	1 8 0
2,326	8	1 4 0	1,176	1	4 0 4
2,187	2	4 0 0	1,163	2	2 4 4
2,114	10	2 2 2	1,116	2	6 2 3 / 3 4 4
1,862	8	0 0 3	1,110	1	0 1 5
1,721	1	4 0 2	1,095	1	2 5 4
1,682	4	2 5 1	1,073	1	6 5 2
1,645	1	5 1 1	1,057	2	4 4 4
1,621	5	4 2 2	1,055	1	2 2 5
1,549	6	3 1 3	1,042	1	3 0 5
1,511	3	2 3 3	1,036	1	3 7 3
1,457	1	6 0 0	1,030	1	7 1 3
1,417	9	4 0 3	1,024	3	2 9 1
1,394	10	3 5 2	1,019	1	3 2 5
			1,008	2	6 0 4
			0,994	4	5 4 4

Der Wassergehalt dieser Form wurde aus dem Glühverlust mit 0,16—0,20 Molen Wasser pro Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestimmt. Er liegt also etwa in der Größenordnung des Wassergehaltes der Tieftemperatur-Gamma-Formen der Aluminiumoxyde.

Bei der Erhitzung an der Luft, die mit einer Temperatursteigerung von  $20^\circ$  pro 12 Stdn. durchgeführt wurde, konnte oberhalb von  $560^\circ$  eine Umwandlung beobachtet werden. Bei  $640^\circ$  war das neue Gitter durchgebildet, das eine große Ähnlichkeit mit dem in der ASTM-Kartei für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  angegebenen Gitter aufwies. Es wurden Aufnahmen mit kristallreflektierter, monochromatischer  $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung angefertigt. Die bestimmten Netzebenenabstände sind in Tab. 5 neben den ASTM-Werten für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  angegeben.

Tabelle 5. Röntgeninterferenzen des Abbauproduktes der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I im Vergleich mit den in der ASTM-Kartei angegebenen Werten für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Abbauform der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I		ASTM-Werte für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
$d \text{ \AA}$	$I/I_1$	$d \text{ \AA}$	$I/I_1$
6,023	10	6,2	20
4,437	20	4,52	10
		4,2	5
3,041	40	3,06	40
2,972	5	2,81	60
2,795	80	2,72	10
2,569	100	2,59	80
2,413	10	2,43	20
2,322	30	2,34	40
2,233	5	2,28	5
2,161	5	2,18	5
2,116	100	2,13	80
2,056	20	2,07	20
		2,00	40
		1,96	10
1,875	50	1,88	60
1,832	10	1,84	20
1,638	30	1,76	10
		1,65	60
		1,55	5
1,451	10	1,50	20
		1,46	20
1,435	90	1,44	80
1,392	80 dff.	1,40	100
1,340	5	1,35	20
1,311	5	1,31	20
1,266	5	1,27	20

Die hier beschriebene Abbauform von K I ist bis  $860^\circ$  beständig. Bei  $880^\circ$  treten die ersten Linien von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf, bei  $920^\circ$  ist nur noch

$\alpha$ -Aluminiumoxyd nachweisbar. Der Übergang zu  $\alpha$ -Aluminiumoxyd tritt also bei relativ tiefen Temperaturen ein, jedenfalls tiefer als es für den Übergang von  $\kappa \rightarrow \alpha$  von anderen Autoren angegeben wurde. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß wir es mit äußerst reinen Produkten zu tun haben, während sonst meist mit Alkali verunreinigte Präparate Verwendung fanden. Durch die Verwendung alkalifreier Prä-

parate wird hier, wie in einer späteren Mitteilung näher ausgeführt wird, die Übergangstemperatur zu  $\alpha$ -Aluminiumoxyd merklich herabgesetzt.

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I erwies sich als äußerst beständig. Eine Lösung konnte nur nach längerer Behandlung mit heißer Schwefelsäure oder heißer Flußsäure erreicht werden. Bei mehrtägiger Reaktion mit Wasserdampf unter Druck ( $300^\circ$ , 87 at, das ist im Zustandsgebiet des Böhmit), konnte eine geringe Böhmitbildung beobachtet werden, die sich bei längerer Dauer verstärkte.

Die in Abb. 3 wiedergegebene elektronenmikroskopische Aufnahme wurde nach Bedampfen mit Kohlenstoff und

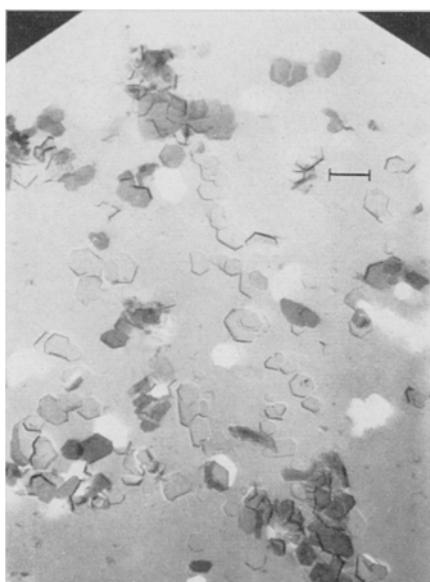


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I (Vergr. 5400fach)

nachträglichem Herauslösen des Aluminiumoxydes mit heißer Schwefelsäure durchgeführt. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I bildet sechseckige Plättchen, wie sie sonst bei Korund beobachtet werden. Doch ist Korund schwerer löslich als die Form K I, wodurch auch elektronenmikroskopisch eine Unterscheidung möglich ist.

Die Einordnung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I bereitet Schwierigkeiten, da sie nicht in das bisher bekannte Schema der Aluminiumoxyde paßt. Nach F. Haber<sup>9</sup> ist sie zu der Gamma-Reihe der Aluminiumoxyde zu rechnen, da sie bei der Erhitzung in  $\alpha$ -Aluminiumoxyd übergeht. Da die Form K I eine Hochtemperatur-Gamma-Form bilden kann, wäre es naheliegend, sie zu den Tieftemperatur-Gamma-Formen zu zählen. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß alle Tieftemperatur-Gamma-Formen äußerst diffuse Röntgendiagramme liefern, während die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I scharfe

<sup>9</sup> F. Haber, Naturwiss. 13, 1007 (1925).

Röntgeninterferenzen zeigt. Auch läßt sich das Gitter der Form K I nicht in Übereinstimmung bringen mit dem Strukturmodell der  $\gamma$ -Aluminioxide nach *G. Ervin*<sup>3</sup>.

Es wäre eher zu vertreten, diese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I in Analogie zu den Eisenhydroxyden als  $\beta$ -Aluminiumhydroxyd anzusprechen. Betrachten wir in diesem Zusammenhang die Strukturen der Aluminiumhydroxyde neben denen der Eisenhydroxyde, so können gewisse Analogien festgestellt werden. In der Tab. 6 sind einige Daten dieser Hydroxyde nebeneinander angeführt.

Tabelle 6. Vergleich der Aluminiumhydroxyde mit den Eisenhydroxyden

$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Goethit	Rhomb., $a = 4,64 \text{ \AA}$ , $b = 10,01 \text{ \AA}$ , $c = 3,04 \text{ \AA}$ .
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Diaspor	Rhomb., $a = 4,40 \text{ \AA}$ , $b = 9,39 \text{ \AA}$ , $c = 2,84 \text{ \AA}$ .
$\gamma\text{-FeO(OH)}$	Lepidokrokit	Rhomb., $a = 3,87 \text{ \AA}$ , $b = 12,40 \text{ \AA}$ , $c = 3,06 \text{ \AA}$ .
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Böhmit	Rhomb., $a = 2,86 \text{ \AA}$ , $b = 12,24 \text{ \AA}$ , $c = 3,69 \text{ \AA}$ .
$\beta\text{-FeO(OH)}$		Rhomb., $a = 10,56 \text{ \AA}$ , $b = 10,24 \text{ \AA}$ , $c = 3,03 \text{ \AA}$ .
$\beta\text{-AlO(OH)}$ ? $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I		Rhomb., $a = 8,73 \text{ \AA}$ , $b = 9,66 \text{ \AA}$ , $c = 5,58 \text{ \AA}$ .

Die angegebenen Werte stammen aus *R. Glockner*<sup>10</sup>.

Der Wert für  $\gamma\text{-AlO(OH)}$ -Böhmit stammt von *P. Reichhertz*<sup>11</sup>.

Wenn auf diese Weise auch eine Einordnung in ein bekanntes System möglich erscheint, so ist doch darauf hinzuweisen, daß der Wassergehalt unserer Präparate unter dem theoretisch geforderten Wert gelegen ist. Es sind zwar in der Literatur Hinweise auf stark schwankende Wassergehalte bei Aluminiumhydroxyden zu finden (vgl. *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*<sup>5</sup>), doch müßten in dieser Richtung weitere Versuche angestellt werden. Wollte man die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I als  $\beta\text{-AlO(OH)}$  bezeichnen, so müßte darauf hingewiesen werden, daß *kein* Zusammenhang besteht mit dem in der Literatur angegebenen  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , das von *Hansen* und *Brownmiller*<sup>12</sup> bei Anwesenheit

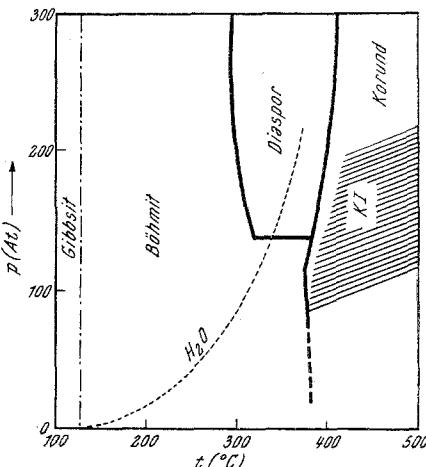


Abb. 4. Entstehungsgebiet der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form K I im Zustandsdiagramm nach *G. Erwin* und *E. Osborne*

<sup>10</sup> *R. Glockner*, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen; Springer Verlag Berlin, 1958.

<sup>11</sup> *P. Reichhertz*, J. Chem. Phys. **14**, 495 (1946).

<sup>12</sup> *W. C. Hansen* und *L. T. Brownmiller*, Amer. J. Sci. **15**, 226 (1928).

von Alkalioxyden bei sehr hohen Temperaturen erhalten wurde und das nach *Stumpf* als Natrium-Beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezeichnet wird.

Schließlich könnte noch in Betracht gezogen werden, die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Form K I als stabile Phase anzusehen. Wie man aus Tab. 3 ersehen kann, erwies sich dieses Aluminiumoxyd bei 440° und 140 at Wasserdampfdruck als durchaus beständig, obwohl bei kürzerer Reaktionsdauer ein größerer Anteil  $\alpha$ -Aluminiumoxyd beigemengt war. In Abb. 4 ist das Gebiet, in dem die Form K I, ausgehend von Aluminiumspänen, erhalten wurde, schraffiert eingezeichnet. Dieses Gebiet schließt sich rechts an das Zustandsgebiet des Böhmit bzw. Diaspor an und geht gegen höhere Drucke in das  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gebiet über. Von weiteren Versuchen über die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Form K I soll in einer späteren Mitteilung ausführlicher berichtet werden.

Herrn Dr. *F. Grasenick*, Leiter der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule in Graz, möchten wir für das Entgegenkommen danken, das er uns bei der Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zuteil werden ließ.