

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 5. Mitt.:*

Darstellung von reinstem α -Aluminiumoxyd
und Diaspor

Von

K. Torkar

Unter Mitarbeit von **H. Krischner**

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1960)

Über verschiedene Darstellungsmöglichkeiten von reinstem α -Aluminiumoxyd wird berichtet. Ein „aktives“ α^* - Al_2O_3 wurde erhalten und untersucht. Bei Bewässerungsversuchen unter Druck geht dieses Produkt in Böhmit bzw. Diaspor über. Dadurch gelang es erstmalig, reinsten Diaspor ohne Zusatz von Impfkristallen herzustellen. Eine weitere Möglichkeit Diaspor herzustellen wurde bei der Zersetzung von metallischem Al mit Wasserdampf unter Druck gefunden.

Korund, das stabile α -Aluminiumoxyd, kann auf verschiedene Weise gewonnen werden. Schon *F. Haber*¹ wies darauf hin, daß alle genügend reinen Aluminiumhydroxyde und -oxyde bei Temperaturen über 1200° C in die stabile α -Form übergehen. Dieser Korund stellt das wasserfreie Aluminiumoxyd dar, das auf diese Weise in einer äußerst reaktionsträgen Form erhalten wird. Es ist in Säuren und Laugen praktisch unlöslich, die spezif. Oberfläche nach BET ist kleiner als 3 m²/g. Auch nach sehr langer Behandlung mit Wasserdampf unter Druck bei erhöhter Temperatur ist keine Reaktion feststellbar.

* 4. Mitt., Mh. Chem. **91**, 658 (1960).

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

Für die Herstellung eines reinen stabilen α -Aluminiumoxydes erhitzten wir Reinstbayerit bzw. Reinstböhmitpräparate, die nach einem in den ersten drei Mitteilungen angegebenen Verfahren hergestellt wurden, auf Temperaturen von 1200° C. Die so erhaltenen Präparate wiesen scharfe Röntgeninterferenzen auf und entsprachen in ihren Eigenschaften den in der Literatur für α -Al₂O₃ angegebenen Werten. Dabei war es bemerkenswert, daß äußerst reine Aluminiumhydroxyde bei langsamer thermischer Zersetzung früher in Korund übergehen als verunreinigte Produkte. So konnte bei der Erhitzung von Reinstbayerit auf 880° C nach einigen Wochen reines α -Aluminiumoxyd erhalten werden, während bei verunreinigten Präparaten, bei sonst gleicher Behandlungsweise, Temperaturen um 1200° C notwendig sind.

Bei wesentlich tieferen Temperaturen kann man Korund herstellen, wenn man das α -Aluminiumhydroxyd, den Diaspor, thermisch behandelt. Bei etwa 420° C geht Diaspor in α -Aluminiumoxyd über. Um auf diesem Wege reinen Korund herstellen zu können, ist es allerdings notwendig, ein Verfahren zur Darstellung reinsten Diaspors zu kennen, da natürlich vorkommender Diaspor nie diese extreme Reinheit aufweist, wie wir sie für unsere Untersuchungen verlangen.

Auch bei hydrothermalen Methoden kann man zu Korund gelangen. Erhitzt man beliebige Aluminiumhydroxyde oder -oxyde bei Temperaturen von etwa 430° C und darüber und Wasserdampfdrucken von über 30 Atm, so erhält man einen gut kristallisierten Korund. Je nach verwendetem Ausgangsmaterial können die angeführten Grenzen durch Veränderung der Aufheizzeit und Reaktionsdauer stark verschoben werden. In seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften entspricht dieses unter Druck gewonnene Produkt einem Korund, der durch thermische Entwässerung bei wesentlich höheren Temperaturen erhalten wurde.

Zersetzt man metallisches Al unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen über 400° C und Wasserdampfdrucken von über 100 Atm, so erhält man ebenfalls einen gut kristallisierten Korund, der sich von dem oben beschriebenen Produkt nicht unterscheidet. Bei Reaktionszeiten über 8 Stunden liegt die mittlere Teilchengröße des erhaltenen Korundes meist über 10 000 Å.

Bei Temperaturen zwischen 320 und etwa 400–450° C erhält man bei Behandlung von metallischem Al mit Wasserdampf bei Drucken von 15 bis etwa 100 Atm ein Produkt, das röntgenographisch die Linienfolge des α -Al₂O₃ aufweist. Dieses Produkt, das von uns als aktives α^* -Aluminiumoxyd bezeichnet wird, unterscheidet sich von den bei höheren Wasserdampfdrucken erhaltenen Alpha-Aluminiumoxyden wesentlich. Die Röntgeninterferenzen sind verbreitert, die Interferenzintensitäten sind stark geschwächt. Der Wassergehalt wurde mit 0,14 bis

0,17 Molen $\text{H}_2\text{O}/\text{Mol Al}_2\text{O}_3$ festgestellt, die Dichte betrug 3,6–3,7 g/ccm (für stabilen Korund beträgt die Dichte 3,96 g/ccm). Röntgenographisch wurde die mittlere Primärteilchengröße mit 400–800 Å bestimmt, die spezif. Oberfläche nach BET betrug 40–60 m²/g. Dieses aktive α^* -Aluminiumoxyd, das in den meisten Fällen noch eine geringe Menge von Autoklaven-Gamma (vgl. Mitt. 4) enthielt, war in heißer Schwefelsäure (1 : 1), sowie in kochender Flußsäure löslich. Das ist bemerkenswert, da sich stabiles $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in diesen Säuren nicht merklich löst.

Tabelle 1. Herstellung von aktivem $\alpha^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ im Autoklaven

A. Von Aluminiumspänen ausgehend

Temp. °C	Druck Atm	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
330	20	9	Alpha*† + (Böhmit)
360	50	24	Alpha* + (Böhmit)
380	65	27	Alpha* + Gamma†† + (Böhmit)
385	100	34	Alpha* + K I†††
400	20	17	Alpha* + (Böhmit) + (Gamma)
420	60	48	Alpha* + (Gamma)
450	60	75	Alpha* + Gamma

B. Von Aluminiumwürfeln ausgehend

Temp. °C	Druck Atm	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
330	30	24	Alpha* + (Böhmit)
350	50	24	Alpha* + Böhmit
360	30	60	Alpha*
360	80	33	Alpha* + (Gamma)
380	80	56	Alpha*
400	18	200	Alpha*
420	100	24	Alpha* + KI

† Unter Alpha* wird ein aktives α^* -Aluminiumoxyd verstanden.

†† Unter „Gamma“ wird hier immer ein Autoklaven-Gamma verstanden, über das in Mitt. 4 berichtet wurde.

††† K I ist die Aluminiumoxydform K I, über die ebenfalls in Mitt. 4 berichtet wurde.

In Tab. 1 sind einige Reaktionen angeführt, bei denen aktives α^* -Aluminiumoxyd erhalten wurde. Für diese Versuche wurden Hochdruckautoklaven verwendet, die in Mitt. 3 näher beschrieben wurden. Die Aufheizdauer des Druckgefäßes betrug zwischen 40 und 50 Minuten.

In Abb. 1 ist die elektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen aktiven α^* -Aluminiumoxydes abgebildet. Das Aluminiumoxyd wurde nach Bedampfen mit Kohlenstoff vor der Aufnahme mit heißer Schwefel-

säure herausgelöst. Bei dem schwarzen Sechseck am Rand des Bildes, das sich unter den angegebenen Umständen als unlöslich erwies, dürfte es sich um einen stabilen Korund handeln. Diese Aufnahme (ebenso wie Abb. 3) konnte am Institut für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule in Graz durchgeführt werden, wofür wir Herrn

Dr. F. Grasenick an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen.

Eine weitere Möglichkeit, ein sehr reaktionsfreudiges, aktives α^* -Aluminiumoxyd herzustellen, besteht in der Hydrolyse von Aluminiumfluorid. Unter bestimmten Bedingungen erhält man dabei ein Produkt, das dem hier beschriebenen in vielen Eigenschaften gleicht, aber in einer noch aktiveren Form erhalten wurde. Über diese Ergebnisse wird in einer späteren Mitteilung ausführlicher berichtet.

Den deutlichsten Beweis für die Aktivität der in Autoklaven erhaltenen α^* - Al_2O_3 -Präparate lieferten aber die Bewässerungsversuche unter Druck. Während stabiler Korund auch nach sehr

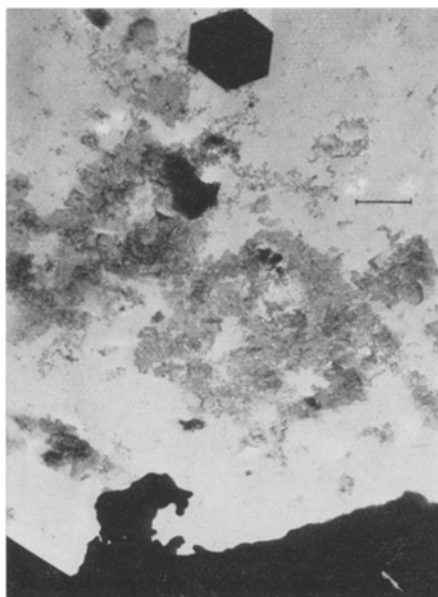


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von aktivem α^* - Al_2O_3 (C-Hülle)

langer Behandlung mit Wasserdampf bei erhöhten Drucken und Temperaturen keine Reaktion zeigt, konnte unser aktives α^* -Aluminiumoxyd zu Aluminiumhydroxyden bewässert werden. Das ist deshalb bemerkenswert, da bei diesen Bewässerungsversuchen nicht nur Böhmit erhalten wurde, sondern auch die Darstellung eines äußerst reinen Diaspors möglich war.

Die Bewässerungsversuche unter Druck wurden so ausgeführt, daß das aktive α^* -Aluminiumoxyd in einem Platintiegel in den Autoklaven eingesetzt wurde. Der Autoklav wurde dann mit einer bestimmten Menge Wasser gefüllt und aufgeheizt. Die Reaktionstemperatur betrug bei allen in folgender Tabelle angeführten Reaktionen 300° C, der Reaktionsdruck 87 Atm. Die Reaktionszeiten schwankten zwischen 20 und 240 Stunden.

Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, gelang die Bewässerung dieser aktiven α^* -Aluminiumoxyde sowohl zu Böhmit als auch zu Diaspor. Bei kurzen

Reaktionszeiten wurde in allen Fällen zunächst Böhmit festgestellt, der meist eine mittlere Teilchengröße von über 10 000 Å aufwies. Bei längerer Behandlungsdauer wurde dann, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, bei einer Reihe von Präparaten eine Bewässerung zu Diaspor erzielt.

Tabelle 2. Bewässerungsversuche an aktiven α^* -Aluminiumoxyden bei einer Temperatur von 300°C und einem Wasserdampfdruck von 87 Atm

Temp. °C	Druck Atm	Zeit Std.	Röntgenauswertung	Zeit Std.	Röntgenauswertung
360	20	56	Alpha* + (Böhmit)	72	Böhmit + (Alpha)
370	60	65	Alpha* + (Gamma)	48	Böhmit + Alpha
370	60	65	Alpha* + (Gamma)	80	Diaspor
390	30	130	Alpha*	20	Böhmit + Alpha
420	60	48	Alpha* + (Gamma)	73	Diaspor
420	100	12	Alpha* + K I	73	Diaspor
450	60	32	Alpha* + (Gamma)	80	Alpha + (Gamma) + (Böhmit)
450	60	32	Alpha* + (Gamma)	120	Diaspor

Die Möglichkeit, reinen Diaspor auf diesem Wege herzustellen, erscheint uns von Wichtigkeit, da es bisher noch nicht gelungen ist, Diaspor ohne Verwendung von Impfkristallen darzustellen. *G. Ervin* und *E. Osborne*² sowie *A. Laubengayer* und *R. Weisz*³ berichten in ihren Arbeiten über ein Wachstum von Diaspor an Impfkristallen, doch konnte bei diesen Arbeiten meist nur die Tendenz eines Wachstums festgestellt werden. *N. Drushinina*⁴ gelang es nur unter Zusatz von Impfkristallen, aus alkalischer Lösung unter Druck Diaspor herzustellen. Ohne Impfkristalle erhielt sie in allen Fällen Böhmit. Vor allem in älteren Arbeiten wurde vielfach behauptet, Diaspor künstlich hergestellt zu haben. Diese Annahme erwies sich allerdings bei Wiederholung der Experimente und röntgenographischer Untersuchung der Präparate als irrig, da in allen uns bekannten Fällen Böhmit erhalten wurde. Vgl. *G. Fiedel*⁵, *St. J. Thugutt*⁶ sowie *C. Doelter*⁷.

Die Frage, warum es nur bei bestimmten aktiven α^* -Aluminiumoxydpräparaten gelang, sie zu Diaspor zu bewässern, erklären wir damit, daß bei der Bildung des aktiven α^* -Aluminiumoxydes aus Al und Wasser unter bestimmten Bildungsbedingungen Diasporkeime vorgebildet werden, die bei der Bewässerung die Bildung von Diaspor ermöglichen.

² *G. Ervin* und *E. Osborne*, *J. Geol.* **59**, 381 (1950).

³ *A. Laubengayer* und *R. Weisz*, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 247 (1943).

⁴ *N. Drushinina*, *Dokl. Akad. Nauk USSR* **88**, 133 (1953).

⁵ *G. Fiedel*, *Bull. Soc. Franç. Mineral.* **14**, 7 (1891).

⁶ *St. J. Thugutt*, *N. Jb. Mineral. Geol. Beilage* **9**, 554 (1895).

⁷ *C. Doelter*, *Mineralog. petrogr. Mitt.* **25**, 108 (1906).

Diese Keime sind röntgenographisch nicht bestimmbar, doch gelang es uns, sie elektronenmikroskopisch nachzuweisen.

Eine weitere Möglichkeit, ohne Verwendung von Impfkristallen zu Diaspor zu gelangen, fanden wir bei der direkten Reaktion von metallischem Al mit Wasserdampf im Autoklaven. Bei Temperaturen über etwa 340° C und Drucken von über 100 Atm erhielten wir wechselnde

Mengen Diaspor neben Böhmit. Dieses Diasporgebiet schließt sich also an das in Mitt. 3 angegebene Böhmitgebiet gegen höhere Drücke an und wird von der Al_2O_3 -Form KI sowie von stabilem Korund gegen höhere Temperaturen begrenzt. In Abb. 2 wurde im Diagramm nach *Ervin* und *Osborne* das Gebiet, in dem bei unseren Versuchen Diaspor erhalten wurde, schraffiert eingezeichnet. Sowohl bei der direkten Zersetzung von metallischem Al mit Wasserdampf als auch bei der Bewässerung aktiver $\alpha^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ Präparate wurde Diaspor etwa in dem Zustandsgebiet gefunden, in dem *Ervin* und *Osborne* ein Wachstum von Diaspor an eingebrachten Impfkristallen feststellen konnten.

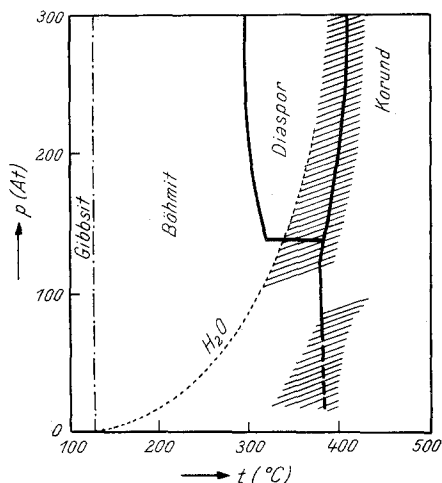


Abb. 2. Bildungsgebiet von Diaspor (oben) und aktivem $\alpha^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ (unten)

Links von der im Diagramm eingezeichneten Wasserdampfkurve wurden bei uns keine Versuche durchgeführt. Ferner wurde in Abb. 2 das Entstehungsgebiet des aktiven $\alpha^*\text{-Al}_2\text{O}_3$, das bei tieferen Drucken gelegen ist, ebenfalls durch Schraffen kenntlich gemacht.

Tabelle 3. Herstellung von Diaspor durch direkte Zersetzung von Aluminiumspänen mit Wasserdampf unter Druck

Temp. °C	Druck Atm	Reakt. Zeit Std.	Röntgenauswertung
350	125	9	Böhmit u. Diaspor
360	160	15	Böhmit u. Diaspor
370	215	8	Böhmit u. Diaspor
385	200	9	Diaspor u. Böhmit
390	200	30	Diaspor u. Böhmit

In Tab. 3 sind einige Reaktionen angegeben, bei denen Diaspor erhalten wurde.

Sowohl bei der Herstellung von Diaspor durch Bewässerung von aktivem α^* -Aluminiumoxyd als auch bei der Zersetzung von metallischem Al im Autoklaven wurde der Diaspor in Form von Stäbchen oder Leisten erhalten. Die Dicke dieser Leisten schwankte zwischen $0,1\text{--}3\ \mu$, die Länge betrug bis zu $40\ \mu$. In Abb. 3 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme solcher Diasporleisten zu sehen. Diese Aufnahme wurde nach Bedampfen der Kristalle mit Kohlenstoff und nachträglichem Herauslösen durchgeführt. Das Herauslösen aus den Kohlenstoffhüllen war wegen der Schwerlöslichkeit des Diaspors schwierig, wurde aber durch abwechselnde Behandlung mit heißer Flußsäure und heißer Schwefelsäure ermöglicht.



Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme von einem im Autoklaven hergestellten Diaspor (C-Hülle)

Ein durch Bewässerung von aktivem α^* - Al_2O_3 erhaltener Diaspor wurde näher untersucht. Das Röntgendiagramm war scharf und stimmte mit den ASTM-Werten überein. Der Wassergehalt lag zwischen 1,00 und 1,05 Molen $\text{H}_2\text{O}/\text{Mol Al}_2\text{O}_3$. Die Dichte wurde mit $3,36\text{--}3,40\ \text{g/ccm}$ bestimmt (Literaturangabe $3,40\ \text{g/ccm}$. Vgl. *R. Fricke*⁸).

Über den thermogravimetrischen Abbau eines solchen Diaspors wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

⁸ *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, Handbuch allg. Chemie IX, „Oxyde und Oxyhydrate“, Akad. Verlagsges. Leipzig 1937.