

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 7. Mitt.:

Der thermische Abbau von reinsten Aluminiumhydroxyden

Von

Karl Torkar

unter Mitarbeit von **H. Egghart, H. Krischner** und **H. Worel**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1961)

Reinste Aluminiumhydroxyde wurden unter Beachtung bestimmter, stets gleichbleibender Versuchsbedingungen thermisch abgebaut. Die Wasserabgabe wurde thermogravimetrisch, die strukturelle Umwandlungsfolge mittels *Debye-Scherrer*-Aufnahmen verfolgt. Der Abbau von Bayerit wurde elektronenmikroskopisch verfolgt und der Einfluß der Teilchengröße sowie des Kristallisationszustandes auf die Abbaufolge untersucht.

Einleitung

In der ersten Mitteilung¹ dieser Veröffentlichungsreihe haben wir auf die große Mannigfaltigkeit in der Literatur der Al-Hydroxyde bezüglich der Abbauformen und der Reaktionswege, die von verschiedenen Autoren angegeben wurden, hingewiesen. Die Tatsache, daß uns in unserem Reinstbayerit, im Autoklavenböhmit sowie im Diaspor Präparate zur Verfügung stehen, die physikalisch völlig einheitlich und überdies verunreinigungsfrei sind, gab uns die Möglichkeit in die Hand, für diese Al-Hydroxyde Entwässerungskurven und Abbaufolgen aufzunehmen, die weder von Verunreinigungen noch von sonstigen äußeren Einflüssen gestört waren.

Hinsichtlich der Untersuchungsmethoden erwies es sich als notwendig, einheitliche Versuchsbedingungen anzuwenden. Die Temperatursteigerung

¹ K. Torkar und O. Bergmann, Mh. Chem. **91**, 400 (1960).

mußte so bemessen werden, daß die Abbauförmien voll zur Ausbildung kommen können und daß sich der Wassergehalt einstellen kann, der der jeweiligen Temperaturstufe entspricht. Wir haben daher bei dieser und bei allen späteren Arbeiten, soweit es sich als zweckmäßig erwies, einen Aufheizrhythmus von 20° pro 12 Std. festgesetzt.

Der thermische Abbau von Bayerit

Ein Reinstbayerit, hergestellt aus Al-Äthylat (vgl. Mitt. 2)², wurde thermisch abgebaut. Dieses Präparat, das nach Behandlung des Hydrolysenproduktes mit Ultraschall und nachfolgender Sedimentation erhalten wurde, wies eine Teilchengröße von über 1 μ auf und zeigte kegelförmige Gestalt („Kegelfraktion“). Es wurde eine thermogravimetrische Abbaureihe, beginnend bei 60°, in Stufen von 20° pro 12 Std. durchgeführt. Parallel dazu wurde ein Präparat erhitzt und bei jeder Temperaturstufe eine Röntgenprobe entnommen.

Die thermogravimetrische Apparatur bestand aus einem einseitig verschlossenen, in der Vertikalen verschiebbaren Röhrenofen, in den ein Quarzrohr eingehängt war. Die Probe befand sich in einem Platintiegel, der mittels eines Platindrahtes am Balken einer analytischen Waage befestigt war, die sich gut isoliert über dem Ofen befand. Die Beheizung erfolgte elektrisch mittels eines Regeltransformators, der über einen magnetischen Spannungskonstanthalter vom Netz gespeist wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Ni—NiCr-Thermoelement. Die Apparatur befand sich in einem temperaturkonstanten Raum (22°), dessen Luftfeuchtigkeit zwischen 30 und 40% relativer Feuchtigkeit betrug. Die parallel dazu durchgeführten Erhitzungsreihen zur Herstellung der Röntgenproben wurden in einem Röhrenofen mit Platinheizung durchgeführt. Bei jeder Temperaturstufe wurde eine Probe entnommen und eine *Debye-Scherrer*-Aufnahme angefertigt.

Die voll ausgezogene Kurve in Abb. 1 gibt den Verlauf der Entwässerung bei Reinstbayerit (Kegelfraktion) wieder. Auf der Ordinate ist der Wassergehalt in Molen, bezogen auf ein Mol Al_2O_3 , aufgetragen, auf der Abszisse die Temperatur.

Der Kurvenverlauf zeigt bis 200° nahezu Gewichtskonstanz. Dies beweist, daß der untersuchte Bayerit sehr gut kristallisiert war und als definierte Substanz eine eindeutige Zersetzungstemperatur hat. Der geringe Wasserverlust bei 220° äußert sich bereits in der parallel geföhrten Röntgenreihe. In der *Debye-Scherrer*-Aufnahme sind bei 220° neben den Bayeritlinien wenig Böhmit sowie die stärksten Linien des $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nachweisbar. Der sehr starke Wasserverlust bei 240° ist mit völligem Abbau des Bayerits zu Böhmit und $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ verbunden. Daraus, daß die Intensität der Böhmitlinien bei 220° und 240° gleich ist, während der $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteil stark zunimmt, kann man schließen, daß Böhmit und $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

² K. Torkar, H. Biegler, H. Egghart, G. Faye und H. Worel, Mh. Chem. 1, 450 (1960).

nicht gleichzeitig entstehen, sondern daß sich am Beginn der Bayeritzersetzung zunächst Böhmit bildet. Diese geringe Böhmitmenge bleibt bei dieser Temperaturerhöhung bestehen, daneben wandelt sich aber der noch vorhandene Bayerit in $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ um. Der kleine Knick bei 420° rührt von der Zersetzung des Böhmits her. Aus dem Vergleich der vorhergehenden Entwässerungsetappen mit der Wasserabgabe zwischen 420 und 440° läßt sich der Böhmitanteil mit 5% angeben. Ab 450° fällt der Wassergehalt parabolisch ab und nähert sich Null. Die thermogravimetrische Untersuchung wurde bei 960° abgebrochen.

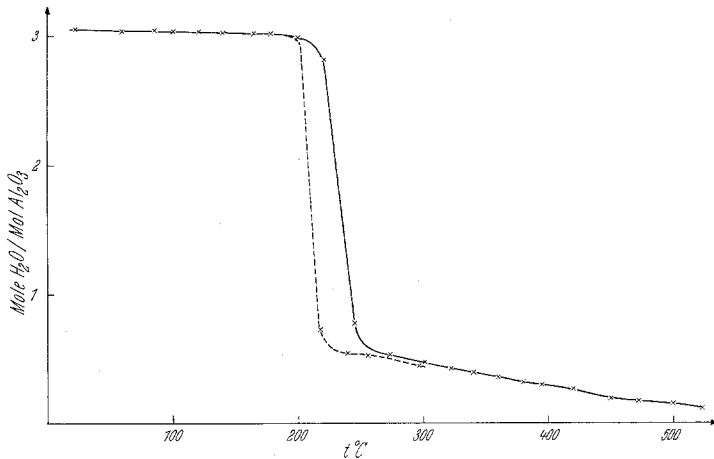


Abb. 1. Thermogravimetrische Abbaukurve von Reinst-Bayerit

In der Röntgenreihe zeigte sich bei 720° die Bildung einer neuen Form an. Es treten Linien entsprechend $d = 2,85 \text{ \AA}$ und $d = 2,72 \text{ \AA}$ auf, und ab 760° liegt ein Debyeogramm vor, das dem $\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$ von *A. S. Russel*³ entspricht. Die Linien des $\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$ erreichen bei 900° ihre maximale Intensität, allerdings tritt schon ab 800° die Linie entsprechend $d = 2,08 \text{ \AA}$ (113) des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hinzu, und ab 860° sind schon mehrere Linien des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gut sichtbar. Über 960° sinkt der Anteil an $\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$ rapid ab, und bei 1020° enthält das Debyeogramm außer scharfen und kräftigen Linien des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nur mehr schwach die Doppellinie des $\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$ entsprechend $d = 2,85$ und $2,72 \text{ \AA}$. Ab 1060° ist an dieser Stelle nur mehr eine Linie zu beobachten, von welcher *M. H. Jellinek* und *J. Fankuchen*⁴ glauben, daß sie dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zuzuordnen ist. Wir teilen diese Ansicht nicht, sondern halten diese Linie für eine Interferenz der Cu-K _{β} -Strahlung.

³ *A. S. Russel*, Technic. Paper No. 10, Alumina Properties, Aluminium Comp. America 1953.

⁴ *M. H. Jellinek* und *I. Fankuchen*, Ind. Engng. Chem. **41**, 2259 (1949).

In Tab. 1 sind die Entwässerung und das Umwandelungsgeschehen des Reinst-Bayerits in seinen wesentlichen Phasen zusammengefaßt. Die vollständigen Ergebnisse sind wiedergegeben bei *H. Egghart*⁵. Einklammernte Worte bedeuten, daß von der betreffenden Form nur sehr wenig vorhanden ist, zwei Klammern deuten darauf hin, daß die Form in den *Debye-Scherrer*-Aufnahmen gerade erkennbar ist.

Tabelle 1. Der thermische Abbau von Reinst-Bayerit

Temp. °C	Mole H ₂ O/Al ₂ O ₃	Röntgenauswertung
60	3,040	Bayerit
200	2,985	Bayerit
220	2,808	Bayerit + Eta + (Böhmit)
245	0,776	Eta + (Böhmit)
420	0,263	Eta + (Böhmit)
450	0,189	Eta
620	0,062	Eta
720	0,042	Eta + Theta (beginnend)
800	0,031	Theta + Alpha (beginnend)
900	0,022	Theta + Alpha
960	0,011	Theta + Alpha
980		Alpha + Theta
1020		Alpha + (Theta)
1080		Alpha

Bemerkenswert ist auch, daß mit dem ersten Auftreten von α -Al₂O₃ bei 800° dieses hier bei einer Temperatur erhalten wird, die sonst nirgends in der Literatur erwähnt worden ist. Es ist dies auf die absolute Reinheit des Präparates sowie auf die lange Reaktionsdauer zurückzuführen.

Wie Tab. 1 zeigt, verursacht schon ein Wasserverlust von rund 0,2 Mol Wasser pro Mol Al₂O₃ das Auftreten von η -Al₂O₃ und Böhmit in einer röntgenographisch gut nachweisbaren Menge. Die Wasserabgabe scheint also fast gleichzeitig mit dem Gitterumbau vor sich zu gehen. *W. Hüttig* und *H. Ginsberg*⁶ sowie *M. Prettre*, *B. Imelik*, *L. Blanchin* und *M. Petitjean*⁷ nehmen dagegen an, daß der Gitterumbau hinter der Wasserabgabe nachhinkt. Als krasses Beispiel dafür führen sie einen Defizitärböhmite an, der mit nur 0,54 Molen H₂O pro Mol Al₂O₃ bei der Entwässerung von Hydrargillit erhalten wurde. Genau so wie wir bezweifeln auch *D. Papée* und *R. Tertian*⁸ die Existenz dieses Defizitärböhmities und halten ihn eben-

⁵ *H. Egghart*, Dissertation Technische Hochschule Graz (1958).

⁶ *W. Hüttig* und *H. Ginsberg*, Z. allg. anorg. Chem. **278**, 92 (1955).

⁷ *M. Prettre*, *B. Imelik*, *L. Blanchin* und *M. Petitjean*, Angew. Chemie **65**, 549 (1953).

⁸ *D. Papée* und *R. Tertian*, Bull. Soc. Chim. France **1955**, 983.

falls für ein Gemisch von Böhmit und γ - Al_2O_3 . Als Beweis hierfür läßt sich anführen, daß dieser Defizitärbohmit eine große spezifische Oberfläche hat, während Böhmit sonst nur eine kleine Oberflächenentwicklung aufweist. Die bei dem Defizitärbohmit gemessene große Oberfläche spricht also für das Vorhandensein einer oxydischen Abbauforn.

Elektronenmikroskopische Verfolgung des thermischen Abbaues von Reinstbayerit

Unter dem Elektronenmikroskop zeigte der bei unseren Versuchen verwendete Reinstbayerit kegel- bzw. pyramidenförmige Gestalt (vgl.

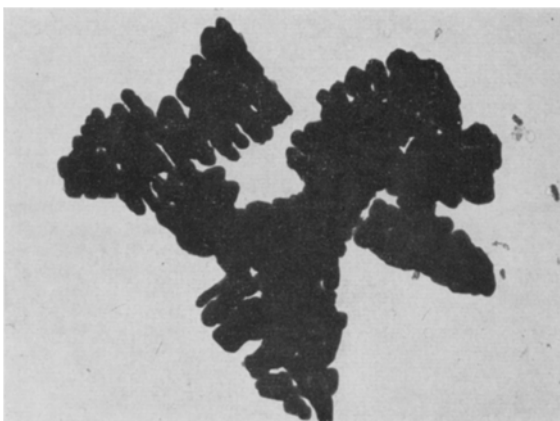


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Theta- Al_2O_3 (8000 \times)

Mitt. 2)². Diese pyramidenförmigen Teilchen treten nicht erst nach der Ultraschallbehandlung auf, sind also keine Spalt- oder Bruchstücke, sondern frei gewachsene Partikel. Die Gestalt der Teilchen kann ein Hinweis sein, daß die von *A. Unmack*⁹ vorgeschlagene Raumgruppenteilung des Bayerits (C^3_h) nicht richtig ist. Diese schließt Pyramiden aus, da eine Digyre und eine horizontale Symmetrieebene vorhanden sein müßten. Bei der Einteilung in das hexagonale System, wie sie u. a. *V. Montoro*¹⁰ vornahm, stößt man auf diesen Widerspruch nicht.

Zur Aufnahme gelangten Reinstbayerit sowie dessen Abbauprodukte bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigte sich, daß die charakteristische Kegelgestalt des Bayerits bis zur Entstehung des α - Al_2O_3 beständig ist. Dies ist um so bemerkenswerter, da bei der Entstehung des η - und θ - Al_2O_3 grundlegende strukturelle und chemische Veränderungen vor sich gehen.

⁹ *A. Unmack*, 2. Int. Congr. Crystallogr. 1951 (Stockholm), Inorganic Structures No. 8, Section B.

¹⁰ *V. Montoro*, Ric. Sci. Progr. Techn. 13, 565 (1942).

Wahrscheinlich sind die kleinsten Bausteine des η - und ϑ - Al_2O_3 in Vorzugsrichtungen angeordnet, die durch die Struktur des Bayerits vorgegeben sind.

Die ersten äußeren Veränderungen der Präparate konnten bei 840° festgestellt werden. Das α - Al_2O_3 zeigt sich bei der Aufnahme der C-Hüllen als schwarze, scharfkantige Flecken, da es nicht aus den Hüllen gelöst werden kann. Ab 1020° ist zu erkennen, daß die Kegel bei der α - Al_2O_3 -Bildung Schichten parallel zur Kegelbasis bilden (vgl. Abb. 2). Wenn diese Schichtung nur ein Sichtbarwerden einer vorher viel feineren Schichtung bedeutet, so wird die große spezifische Oberfläche der Gamma-Aluminiumoxyd-Formen, besonders aber des η - Al_2O_3 verständlich.

An dieser Stelle möchten wir Herrn Dr. *F. Grasenick*, Leiter der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie, für die Hilfe bei der Anfertigung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen herzlich danken.

Stufenweiser isothermer Abbau von Bayerit

Wir haben schon in der Einleitung erwähnt, daß die Erhitzungsgeschwindigkeit von $20^\circ/12$ Stdn. immer noch relativ schnell ist, sich daher die den einzelnen Temperaturstufen entsprechenden Zustände nicht voll einstellen können. In einer weiteren Versuchsreihe haben wir daher Reinstbayerit nochmals thermogravimetrisch abgebaut, diesmal aber bei stufenweiser isothermer Erhitzung, d. h. es wurde so lange bei einer eingestellten Temperatur verweilt, bis keine Gewichtsänderung mehr festgestellt werden konnte. Die strichliert gezeichnete Kurve in Abb. 1 und Tab. 2 veranschaulichen die Ergebnisse dieses Abbaues.

Tabelle 2

Temp. °C	Mole $\text{H}_2\text{O}/\text{Mol Al}_2\text{O}_3$
140	3,020
178	3,010
190	2,990
200	2,960
217	0,730
240	0,540
255	0,530
275	0,497
297	0,452

Diese Versuchsreihe zeigte die völlige Beständigkeit des Bayerits bis 200° . Für die vollkommene Zersetzung bei 217° wurden 3 Wochen benötigt. Ein anderer Versuch zeigte aber, daß schon bei 205° ein kontinuierlicher Wasserverlust dieser Bayeritfraktion eintritt, doch ist die Zerset-

zungsgeschwindigkeit sehr gering. Die Zersetzungstemperatur des Bayerits läßt sich also etwa mit 205° angeben. Der auffallend niedrige Umsatz im Gleichgewicht läßt vermuten, daß der Entwässerungsvorgang bei Bayerit mit einer großen Aktivierungsenergie bzw. mit einer großen sterischen Hinderung behaftet ist. Auf Grund der thermogravimetrischen Daten errechneten wir die Aktivierungsenergie der Bayeritzersetzung mit 50 kcal. Dieser Wert erscheint hoch, doch kamen andere Autoren für die Zersetzung von Hydrargillit auf andere Weise zu ähnlichen Werten; vgl. *R. Fricke* und *M. Severin*¹¹, *R. Goton*¹² sowie *K. M. Wank*¹³.

Der thermische Abbau von Böhmit

Die thermogravimetrischen Abbaureihen von Böhmit sowie von Diaspor wurden in derselben Apparatur vorgenommen, wie sie beim Abbau von Bayerit beschrieben wurde. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug ebenfalls $20^\circ/12$ Stdn. Parallel dazu wurde eine Probe im Röhrenofen erhitzt und bei jeder Temperaturstufe eine Röntgenprobe entnommen.

Als Präparat A wurde ein Böhmit abgebaut, der aus metallischem Al und Wasserdampf im Autoklaven hergestellt wurde (vgl. Mitt. 3)¹⁴. Al-Blech (99,996%) wurde bei 300° und 87 at 20 Stdn. im Autoklaven belassen. Der erhaltene Böhmit hatte einen Wassergehalt von 1,029 Mol, seine Dichte betrug 3,08. Die Teilchengröße betrug etwa 1μ . Vor Beginn des Abbaues wurde das Präparat mit Ultraschall behandelt, um gebildete Agglomerate gleichmäßig zu verteilen.

Präparat B war ein Böhmit, der aus Reinstbayerit, hergestellt aus Al-Äthylat (vgl. Mitt. 2)² nach Autoklavenbehandlung, erhalten wurde. Eine Kegelfraktion des Bayerits wurde 92 Stdn. bei 215° und 23 at im Autoklaven belassen. Der erhaltene Böhmit hatte einen Wassergehalt von 1,118 Molen, die Dichte betrug 3,18. Die Teilchengröße lag zwischen 1 und 2μ . Vor Einsatz in die Thermogravimetrie wurde dieses Präparat 24 Stdn. bei 110° getrocknet.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Abbaureihe sind in Abb. 3 wiedergegeben. Auf der Ordinate ist der jeweilige Wassergehalt in Molen, bezogen auf ein Mol Al_2O_3 , aufgetragen. Die Abszisse gibt die Temperatur an. Der Verlauf dieser Kurven zeigt, daß das Gewicht der Proben bis 160° konstant bleibt, die maximale Wasserabgabe aber erst zwischen 440° und 480° erfolgt. Die nachfolgende Tab. 3 soll über die wichtigsten Stufen der Wasserabgabe Aufschluß geben (die vollständige Tabelle ist bei *H. Worel*¹⁵ und *H. Krischner*¹⁶ niedergelegt).

¹¹ *R. Fricke* und *H. Severin*, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 287 (1932).

¹² *R. Goton*, Thèse Univ. Lyon (1955).

¹³ *K. M. Wank*, Diplomarbeit Technische Hochschule Graz (1959).

¹⁴ *K. Torkar*, *H. Worel* und *H. Krischner*, Mh. Chem. **91**, 653 (1960).

¹⁵ *H. Worel*, Dissertation Technische Hochschule Graz (1957).

¹⁶ *H. Krischner*, Diplomarbeit Technische Hochschule Graz (1957).

Tabelle 3

°C	Mol Wasser		°C	Mol Wasser	
	Böhmit A	Böhmit B		Böhmit A	Böhmit B
160	1,028	1,118	460	0,275	0,126
200	1,026	1,114	480	0,120	0,108
260	1,018	1,103	500	0,107	0,096
320	1,007	1,039	600	0,065	0,046
380	0,998	0,986	700	0,043	0,016
400	0,965	0,954	760	0,020	0,008
420	0,896	0,869	860	0,015	0,000
440	0,682	0,564	970	0,008	0,000

Die gleichzeitig durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen zeigten, daß das Gitter des Böhmits bis 400° rein erhalten bleibt. Zwischen 420 und 440° ist neben Böhmit bereits γ - Al_2O_3 nachweisbar. Oberhalb

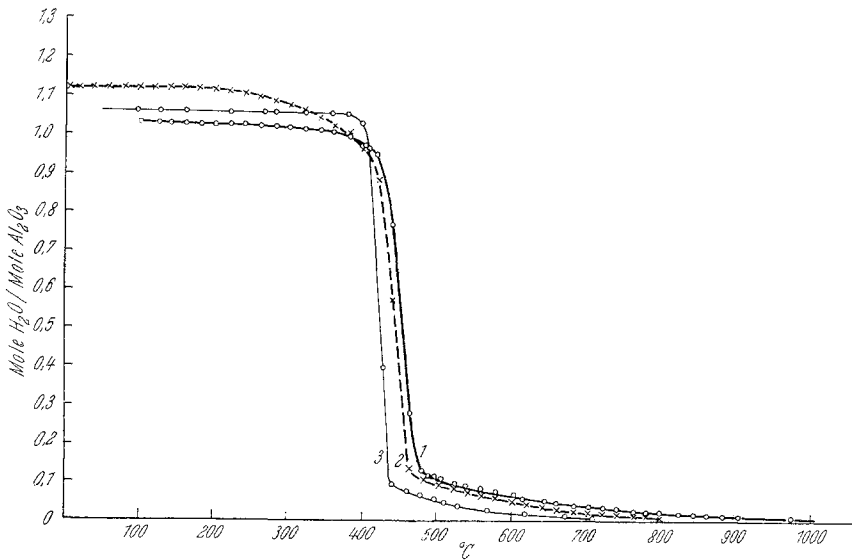


Abb. 3.

- Thermogravimetrische Abbaukurve von Böhmit (Al + H₂O)
- - -○- - - Thermogravimetrische Abbaukurve von Diaspor
- x - x - x - Entwässerungskurve von Böhmit aus Bayerit

dieser Temperaturen ist nur noch γ - Al_2O_3 festzustellen. Bei 780° treten die ersten Linien der Delta-Gruppe auf, die bei 860° rein vorhanden ist. Zwischen 940 und 980° treten die stärksten Linien des α - Al_2O_3 auf. Wenig über 1000° sind sämtliche Interferenzen des α - Al_2O_3 scharf abgebildet.

Der Vergleich der Abbaukurven des Böhmits A und B zeigt, daß sich diese verschieden hergestellten reinen Präparate sehr ähnlich ver-

halten. Als Abbauprodukte wurde bei beiden Präparaten γ - Al_2O_3 und δ - Al_2O_3 erhalten, deren Linienfolge mit den Werten übereinstimmen, die *H. C. Stumpf* und *A. S. Russel*¹⁷ für γ - bzw. δ - Al_2O_3 beschrieben. Der Kristallaufbau des Böhmits ändert sich bereits bei einer geringen Wasserabgabe (etwa 1%), worauf das Erscheinen einer verwaschenen Linie bei $d = 1,40 \text{ \AA}$ bei etwas über 400° im Röntgendiagramm schließen läßt. Ein Nachhinken des Gitterumbaues mit der Wasserabgabe, wie es *W. Hüttig* und *H. Ginsberg*⁶ auf Grund ihrer Arbeiten gefunden haben, ist also auch hier nur in ganz geringem Maße feststellbar.

Der Abbau von Diaspor

Ein Diaspor, hergestellt durch Druckbewässerung von aktivem α - Al_2O_3 (vgl. Mitt. 5)¹⁸, wurde ebenfalls thermogravimetrisch abgebaut. Das Ausgangspräparat hatte einen Wassergehalt von 1,06 Molen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug, gleich wie bei Böhmit, $20^\circ/12$ Stdn. In Tab. 4 sind einige charakteristische Werte der Abbaureihe angegeben (vollständige Tabelle bei *H. Krischner*¹⁹):

Tabelle 4

$^\circ\text{C}$	Mol Wasser	$^\circ\text{C}$	Mol Wasser
125	1,061	420	0,393
160	1,059	440	0,099
200	1,059	460	0,081
260	1,057	480	0,069
320	1,052	500	0,057
380	1,034	600	0,021
400	0,960	700	0,000

In Abb. 3 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt. Aus dem Vergleich mit den beiden Abbaukurven von Böhmit kann man ersehen, daß die Wasserabgabe beim Diaspor etwa bei derselben Temperatur beginnt wie bei Böhmit, jedoch früher beendet ist.

Das bei der Entwässerung von Diaspor gebildete α - Al_2O_3 zeigte elektronenmikroskopisch dieselbe stäbchenförmige Gestalt wie das Ausgangsprodukt.

Der Einfluß der Teilchengröße

Die im bisherigen Teil dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen bezogen sich auf Präparate, deren Teilchen größer als 1μ waren. Um nun den Einfluß der Teilchengröße zu ermitteln, wurde eine „Feinfrak-

¹⁷ *H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newsome und C. M. Tucker*, Ind. Engng. Chem. **42**, 1398 (1950).

¹⁸ *K. Torkar und H. Krischner*, Mh. Chem. **91**, 757 (1960).

¹⁹ *H. Krischner*, Dissertation Technische Hochschule Graz (1959).

tion“ des Äthylatbayerits thermisch abgebaut. Dieses Präparat bestand, ebenso wie die früher untersuchten Proben, aus kegelförmigen Kristallen, doch waren diese kleiner als $1\ \mu$. Über die Trennung dieser beiden Fraktionen wurde bereits in Mitt. 2¹ berichtet.

Beim thermischen Abbau der größeren Kegelfraktion trat neben η - Al_2O_3 immer ein, wenn auch geringer, Anteil Böhmit auf. Diese geringe Böhmitmenge beeinflusste die weitere Abbaufolge allerdings nicht. Beim Abbau der Bayerit-Feinfraktion dagegen ergab sich die reine Abbaufolge:

Bayerit \rightarrow Eta \rightarrow Theta \rightarrow Alpha- Al_2O_3 , ohne Ausbildung einer Böhmitphase.

Dies führt deutlich vor Augen, daß die Teilchengröße nicht nur auf die Reaktionsbereitschaft, sondern auch auf die Reaktionsrichtung Einfluß nimmt. Dabei fällt interessanterweise schon ein so geringer Größenunterschied ins Gewicht, wie er zwischen Kegel- und Feinfraktion besteht. Allerdings nimmt der Böhmitanteil im Abbauprodukt mit Größerwerden des Ausgangs-Bayerits stark zu.

Die höhere Aktivität der Feinfraktion setzt auch die Zersetzungstemperatur herab. Bei 200° ist nur bei der Feinfraktion die erste Linie des η - Al_2O_3 erkennbar, bei 220° ist die Intensität der η -Linien bei der Feinfraktion stärker als bei der Kegelfraktion.

Einfluß des Kristallisationszustandes

Es ist von uns schon wiederholt bemerkt worden, daß neben dem Reinheitsgrad auch die kristalline Durchbildung für das Verhalten von Al-Hydroxyden und -Oxyden beim thermischen Abbau maßgebend ist. Gegenstand der nun folgenden Untersuchungen sollte es sein, zu erkennen, wie weit und in welcher Richtung im Verlaufe einer Erhitzungsreihe die Temperatur auf Ausmaß und Richtung einer Ordnung Einfluß nimmt. Den Versuchen wurden die folgenden 5 Präparate unterworfen.

- I. Reinstbayerit Kegelfraktion (als Testsubstanz).
- II. Ein röntgenamorpher Stoff, der durch Hydrolyse von Al-Äthylat an der Zimmerluft entstand und seinen amorphen Zustand auch nach einjähriger Alterung an der Luft behielt.
- III. Ein röntgenamorpher Stoff, der durch Hydrolyse von Al-Äthylat in 30proz. H_2O_2 bei 0°C und 2stdg. Alterung unter H_2O_2 bei 0°C erhalten wurde.
- IV. Ein röntgenamorpher Stoff, der durch Hydrolyse von Al-Äthylat in mit CO_2 gesättigtem Wasser gewonnen wurde.
- V. Ein schlecht strukturierter Böhmit, hergestellt durch Hydrolyse von Al-Äthylat in Wasser bei 72°C und anschließende 2stdg. Alterung. Zeigte sehr breite und diffuse Röntgeninterferenzen.

Diese Stoffe wurden im Laufe einer Stunde von Zimmertemperatur auf 400° erhitzt und dann je eine Stunde bei 400, 450, 500 bis zu 1100° gehalten, also nach einem Rhythmus von 50°/Stde. aufgeheizt. Tab. 5 gibt Aufschluß über die Ergebnisse.

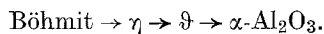
Gut kristallisierte Hydroxyde ergeben also beim thermischen Abbau relativ gut kristallisierte Abbaufornien, die dann bei höheren Temperaturen in die entsprechenden gut kristallisierten Hochtemperaturformen übergehen. Aus amorphen Ausgangsmaterialien entstehen amorphe Abbauprodukte, die mit zunehmender Wärmebehandlung teilweise sukzessive, teilweise bei einer bestimmten Temperatur in η -Al₂O₃ übergehen, welches immer sehr breite und diffuse Röntgeninterferenzen aufweist. Das schlecht strukturierte η -Al₂O₃ bleibt bis 1000° erhalten, während dasselbe aus I von Anfang an schärfere Linien zeigt und schon bei 800° in die gut kristallisierte ϑ -Form übergeht. Bei III und IV tritt der interessante Fall ein, daß das η -Al₂O₃ direkt in α -Al₂O₃ übergeht. Dies konnte bisher noch nicht beobachtet werden. Dabei muß noch gesagt werden, daß auch das aus III und IV entstehende α -Al₂O₃ gut durchkristallisiert ist und scharfe Röntgeninterferenzen zeigt.

Einen Stoff, der nur die Linie entsprechend $d = 1,40 \text{ \AA}$ zeigte, erhielten auch *D. Papée* und *R. Tertian*⁸, als sie Bayerit und Hydrargillit bei 10⁻² Torr abbauten. Die Autoren betrachteten diesen Körper als selbständige Form und gaben ihr den Namen ρ -Al₂O₃. Die große Wiederbewässerungsfreudigkeit dieser Form und die Tatsachen, daß nur die 1,40-Linie, die Hauptlinie aller „Gamma-Formen“ erkennbar ist, daß im Vakuum, weil bei besonders tiefer Temperatur, sehr schlecht strukturierte Stoffe entstehen müssen, lassen uns das ρ -Al₂O₃ als selbständige Form anzweifeln. Wir glauben vielmehr, daß es sich dabei um den Beginn einer Ordnung in Richtung η -Al₂O₃ handelt.

Präparat V unterscheidet sich von gut kristallisiertem Böhmit nicht nur hinsichtlich der Qualität der Abbaufornien, es ist auch ein Unterschied in den Abbaufolgen festzustellen. Für gut kristallisierten Böhmit gilt:



der Abbau des Präparates V hingegen ergab:



Die Tatsache, daß also schlecht strukturierter Böhmit eine andere Abbaufolge ergibt als gut durchgebildeter, ist mit eine Ursache für die große Mannigfaltigkeit des Al₂O₃-Gebietes und der oft unterschiedlichen Ergebnisse verschiedener Autoren. Dies läßt zum Beispiel die Unterschiede in den Veröffentlichungen von *H. C. Stumpf* und *A. S. Russel*¹⁷

Tabelle 5

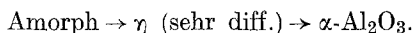
Temp. °C	I	II	III	IV	V
400	Eta	am. + 1,40	am.	am.	Eta + Bö
450	Eta	am. + 1,40	am.	am.	Eta
500	Eta	am. + (Eta)	am.	am. + 1,40	Eta
550	Eta	am. + (Eta)	am.	am. + 1,40	Eta
600	Eta	am. + (Eta)	am.	am. + (Eta)	Eta
650	Eta	(Eta)	am.	am. + (Eta)	Eta
700	Eta	(Eta)	am.	am. + (Eta)	Eta
750	Eta	Eta	am.	Eta	Eta
800	Theta	Eta	Eta	Eta	Eta
850	Theta	Eta	Eta	Eta	Eta
900	Theta	Eta	Eta	Eta	Eta-Theta
950	Theta	Eta	Eta	Eta	Eta-Theta
1000	Theta	Eta-Theta	Eta	Eta	Theta
1050	Theta + Alpha	Theta + Alpha	Alpha + Eta	Eta + Alpha	Alpha + Theta
1100	Alpha	Alpha	Alpha	Alpha	Alpha

am. = amorph.
 am. + 1,40 = diffus geschwärtztes Debyeogramm plus eine schwache diffuse Linie entsprechend $d = 1,40 \text{ \AA}$.
 am. + (Eta) = diffus geschwärtztes Debyeogramm plus schwache diffuse Linien entsprechend $d = 1,40 \text{ \AA}$ und $d = 1,90 \text{ \AA}$.
 Eta-Theta = Eta- Al_2O_3 im Übergang zu Theta- Al_2O_3 .

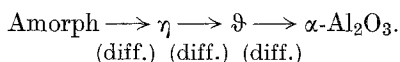
und *H. Thibon, J. Charrier* und *R. Tertian*²⁰ über die Abbaufolgen von Böhmit und Hydrargillit ohne weiteres verstehen.

Unseren Beobachtungen zufolge hat das nachstehende Abbauschema Gültigkeit:

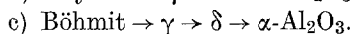
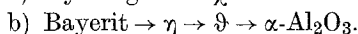
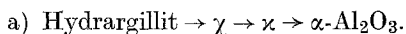
1. Für amorphe Aluminiumhydroxyde, wenn dieser Zustand besonders ausgeprägt ist:



2. Für amorphe Aluminiumhydroxyde, wenn dieser Zustand weniger ausgeprägt ist, und für sehr schlecht strukturierte Aluminiumhydroxyde:



3. Für gut kristallisierte Aluminiumhydroxyde (s. bei *H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome* und *C. M. Tucker*¹⁷, bei *A. S. Russel*³, *H. Krischner*¹⁶ und *H. Egghart*⁵):



Da Bayerit, wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, im gut kristallisierten Zustand sowie im schlecht strukturierten Zustand dieselbe Abbaufolge zeigt, ist es verständlich, daß hinsichtlich der Abbaufolge hier keine Meinungsverschiedenheiten zwischen einzelnen Autoren herrschen. Die verschiedenen Abbauprodukte von gut bzw. schlecht kristallisiertem Hydrargillit und Böhmit bedingen allerdings unterschiedliche Abbaureihen. Die Abbaufolge $\text{Amorph} \rightarrow \eta \rightarrow \alpha$ und $\text{Amorph} \rightarrow \eta \rightarrow \vartheta \rightarrow \alpha$ erscheinen so als Typen des thermischen Abbaues strukturloser Aluminiumhydroxyde. Die Formen χ -, κ -, γ - und δ - Al_2O_3 erscheinen als Formen, die durch die Struktur der Ausgangshydroxyde bedingt sind.

²⁰ *H. Thibon, J. Charrier* und *R. Tertian*, Bull. Soc. Chim. France [5] **18**, 384 (1951).