

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 9. Mitt.:

Der Einfluß geringer Na-Mengen auf den thermischen Abbau
von Böhmit

Von

K. Torkar

unter Mitarbeit von **L. Bertsch**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1961)

Anknüpfend an die Untersuchungen an verunreinigten Bayeriten wurden Böhmit mit geringem, definierten Na-Gehalt hergestellt und untersucht. Zwei Herstellungsmethoden standen zur Verfügung:

1. Aus metallischem Al und NaOH wechselnder Konzentration im Autoklaven. 2. Aus mit Na⁺ verunreinigtem Bayerit unter Wasser ebenfalls im Autoklaven. Die Entwässerungsvorgänge bei Böhmit erwiesen sich viel weniger von der Menge des eingebauten Na abhängig als dies bei Bayerit der Fall war.

Für Böhmit aus Al und Wasser wurde ferner gefunden, daß durch eingebautes Na die Gamma-Formen aktiviert werden, α -Al₂O₃ also mit zunehmendem Na-Gehalt früher auftritt. Bei Böhmit, der aus Bayerit hergestellt wurde, verzögert hingegen das Na die α -Al₂O₃-Bildung.

Über Langzeiterhitzungsversuche an Na-hältigen Bayerit- und Böhmit-Präparaten wird berichtet. Ein speziell für diesen Zweck angefertigter Ofen wird beschrieben.

Herstellung der Präparate

Die Umsetzung von metallischem Al und H₂O im Autoklaven verläuft nach



Für die Darstellung von Na-hältigen Böhmiten wurde wie bei der Herstellung von Reinstböhmiten vorgegangen.

10 g Al-Blech (99,996%) wurden mit 80 ml NaOH wechselnder Konzentration im Autoklaven zur Reaktion gebracht. Es wurde bei 300° und 87 Atm. Wasserdampfdruck gearbeitet. Die Reaktionszeit betrug 20 Stdn. Über das Verhältnis der vorgelegten zur eingebauten Na-Menge bei vier verschiedenen Präparaten gibt Tab. 1 Aufschluß.

Tabelle 1. Bei der Böhmitherstellung herrschende Verhältnisse und Ergebnisse der Alkalibestimmung.

Präparat Nr.	g Na ₂ O in der Vorlage (80 ml)	% Na ₂ O, bez. auf Al ₂ O ₃ in der Vorlage	Na-Gehalt der Präp. in % Na ₂ O, bez. auf Al ₂ O ₃
23 II	0,62	3,12	$7,9 \cdot 10^{-2}$
23 III	1,24	6,24	$7,7 \cdot 10^{-2}$
23 V	1,86	9,8	$13,4 \cdot 10^{-2}$
23 VI	2,48	13,1	$13,4 \cdot 10^{-2}$

Die Präparate wurden vor der Alkalibestimmung scharf an der Wasserstrahlpumpe gewaschen, bis die flammenphotometrische Untersuchung der letzten Waschwasseranteile negativ war. Die gewaschenen Pulver wurden über Phosphorpentoxyd getrocknet und in Polyäthylengefäßen aufbewahrt.

Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß Böhmit im Verhältnis zur vorgelegten Menge Na viel geringer einbaut als Bayerit (s. 8. Mitt.¹). Ferner steigt der Na-Gehalt nicht stetig mit der Konzentration in der Vorlage, sondern in deutlich unterscheidbaren Stufen an.

Experimentelle Ergebnisse

1. Thermogravimetrie

Die Entwässerungskurven (Abb. 1) wurden bei einer Temperatursteigerung von 20° pro 12 Stdn. aufgenommen.

In Abb. 1 haben wir von den in Tab. 1 angeführten Böhmiten nur die Präparate 23 II und 23 V ausgewählt, also je eines mit niedrigerem und eines mit höherem Na-Gehalt.

Der Einfluß des Na erweist sich bei Böhmit als viel geringer als bei Bayerit und vor allem wirkt das Na in der entgegengesetzten Richtung. Während bei Hydrolysen-Bayerit eine Störung im Aufbau des Gitters hervorgerufen wurde (Aktivierung), welche sich in einem früheren Beginn der Wasserabgabe äußerte, wirkt das Na auf Böhmit stabilisierend. Dies äußert sich in einer Verzögerung der Wasserabgabe.

2. Röntgenographische Verfolgung des Böhmitabbaues

Entsprechend den Ergebnissen der Thermogravimetrie konnten wir bei analoger Temperatursteigerung auch hier eine geringe Stabilisierung des Böhmites durch Na feststellen.

¹ K. Torkar und L. Bertsch, Mh. Chem. **92**, 525 (1961).

Stärker beeinflußt das Na die Formen γ - und δ - Al_2O_3 . Besonders fällt auf, daß sich bei den verunreinigten Produkten die Umwandlung $\gamma \rightarrow \delta$ - Al_2O_3

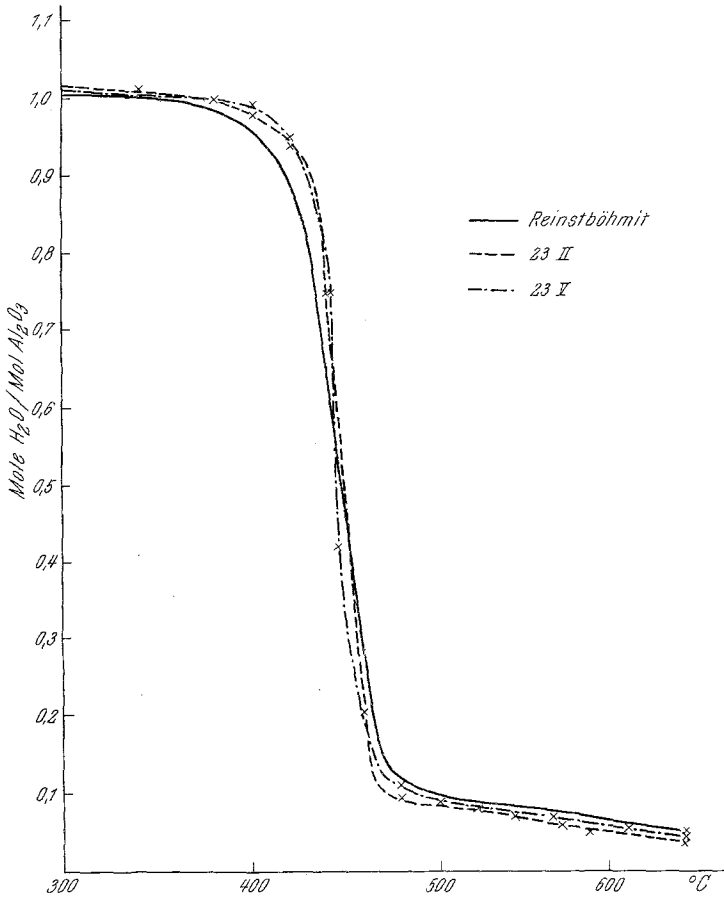


Abb. 1. Thermogravimetrische Abbaukurven von Na-hältigen Böhmitten (aus Al + H_2O)

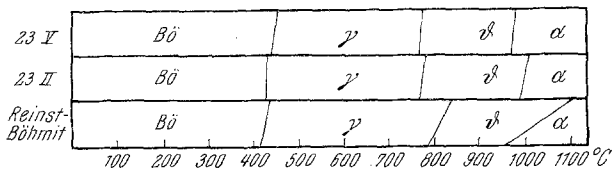


Abb. 2. Röntgenabbau von Na-hältigem Böhmite (aus Al + H_2O). Statt δ ist δ zu lesen

um 80° früher und innerhalb von 20° vollzieht, während beim Reinstprodukt $\gamma \rightarrow \delta$ - Al_2O_3 -Gemische über einen Temperaturbereich von fast 100° beständig sind.

Die Aktivierung der Gamma-Formen äußert sich auch in einer Verkleinerung des δ -Gebietes und in einem früheren Auftreten von reinem α - Al_2O_3 . Ebenso ist hier wesentlich, daß die Umwandlung $\delta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 , die bei Reinstböhmit ein Temperaturgebiet von 140° beansprucht, sich bei den verunreinigten Pulvern innerhalb von 40 bis 60° vollzieht.

Alle diese Tatsachen lassen erkennen, daß im Gegensatz zu den bei Bayerit gefundenen Ergebnissen das Vorhandensein des Na das „Gamma-Gebiet“ des abgebauten Böhmites aktiviert.

3. Vergleiche mit Böhmiten, welche unter geänderten Bedingungen hergestellt wurden

Um einen Einblick in die Art und Weise des Einflusses der Reaktionstemperatur einerseits und veränderter Ausgangssubstanzen andererseits zu bekommen, haben wir diese Faktoren bei der Böhmitdarstellung variiert.

A. Reaktionstemperatur

Bei diesem Versuch wurde die Reaktionstemp. von 300° auf 180° herabgesetzt, dafür die Reaktionszeit mit 75 Stdn. gegenüber 20 Stdn. nahezu vervierfacht. Der Gesamtdruck betrug 20 At. Die Na-Vorlage bei diesem Präparat 23 IV war gleich wie bei 23 II, also 0,62 g Na_2O in 80 ml Wasser. Umgesetzt wurden ebenfalls 10 g Al-Blech. Die Na-Analyse des resultierenden Böhmites ergab $6,7 \cdot 10^{-2}\%$ Na_2O , bezogen auf Al_2O_3 .

B. Reaktionstemperatur und Ausgangsmaterial

H. Krischner² hatte für Reinstböhmit festgestellt, daß die Eigenschaften von aus Aluminium und Wasser hergestelltem Böhmit mit denen von Böhmit, welcher unter gleichen Reaktionsbedingungen aus Bayerit hergestellt wurde, absolut vergleichbar sind. Bei der Herstellung des Präparates 23 I A wurde ein Na-hältiger Bayerit umgesetzt. Dieser mußte ungewaschen zur Reaktion gelangen, da sonst die zur Verfügung stehende Menge Alkali zu gering gewesen wäre.

Es kamen zum Umsatz: 5 g Bayerit, ungewaschen, mit $7,2\%$ Na_2O , davon eingebaut $26,8 \cdot 10^{-2}\%$, beides bezogen auf Al_2O_3 . Gesamtmenge des anwesenden Na_2O war also 0,36 g. Die Reaktion ging bei 220° und bei einem Druck von 25 At vor sich. Die Reaktionszeit war wieder 75 Stunden. Der Na-Gehalt des gewaschenen Präparates 23 I A war $2,8 \cdot 10^{-2}\%$ Na_2O .

Die thermogravimetrischen Abbaukurven (Abb. 3) lassen bei einem Vergleich mit Abb. 1 den Unterschied zwischen 23 II und 23 IV und damit den Einfluß der Reaktionstemp. erkennen. Trotz der viel längeren Reaktionszeit konnte sich der Böhmit 23 IV nicht so gut ausbilden wie 23 II, obwohl dieser unter demselben Na-Zusatz entstand.

Der Böhmit 23 I A aus Bayerit liegt in seinem Verhalten bei der Entwässerung zwischen den Präparaten 23 IV und 23 II. Vermutlich ist dies auf die höhere Reaktionstemp. zurückzuführen. Wir haben nämlich gesehen (Abb. 1), daß der Na-Gehalt der Produkte innerhalb

² H. Krischner, Dipl. Arb., Techn. Hochsch. Graz, 1957.

weiter Grenzen variieren kann, ohne daß eine allzu große Änderung der Entwässerungskurven erhalten wird.

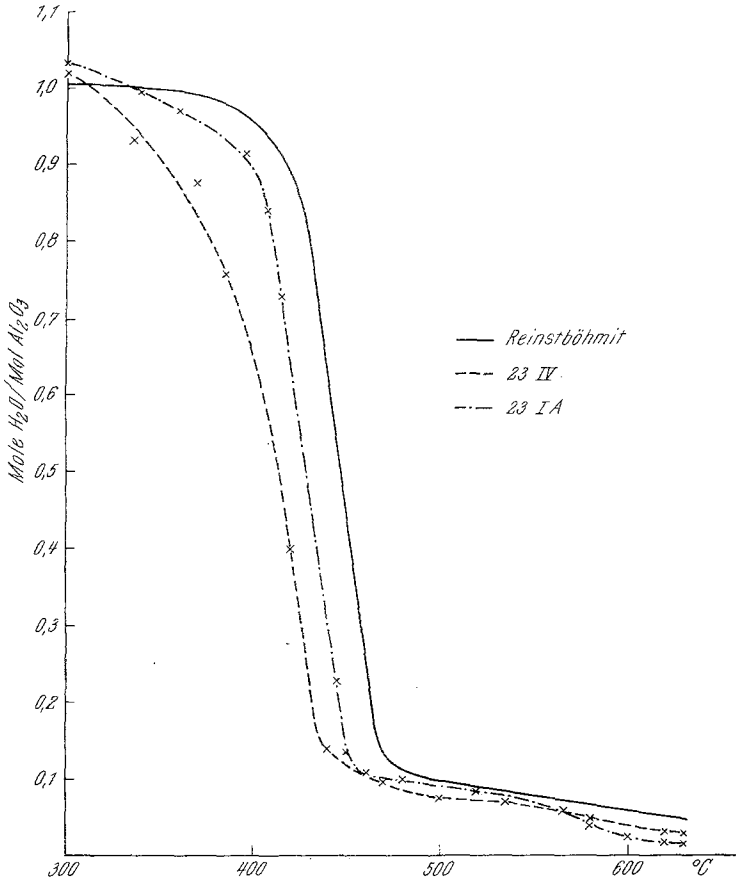


Abb. 3. Thermogravimetrische Abbaukurven von Na-hältigen Böhmitten (aus Bayerit)

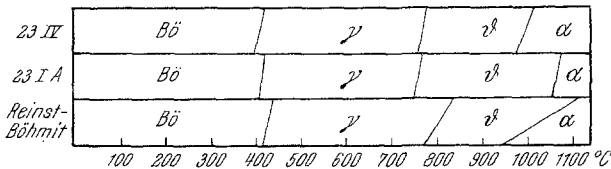


Abb. 4. Röntgenabbau von Na-hältigen Böhmite (aus Bayerit). Statt β ist δ zu lesen

Das eigentliche interessante Ergebnis brachte erst die röntgenographische Verfolgung des Abbaues (Abb. 4). Bei 23 IV erfolgte die Zersetzung zu γ - Al_2O_3 früher, entsprechend der bedeutend schlechteren

Durchbildung des Präparates, doch sonst ergab sich das aus Abb. 2 gewohnte Bild, nämlich die Aktivierung der „Gamma-Formen“.

Bei 23 I A fanden wir jedoch die aus den Untersuchungen über Bayerit bekannte Stabilisierung der „Gamma-Formen“, also eine Verzögerung der Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es ist dies ein interessanter Einfluß der Vorgeschichte des Präparates, um so mehr, als bei Reinstböhmit irgendein Unterschied zwischen Präparaten aus Al und Wasser und denen aus Bayerit nicht festgestellt werden konnte.

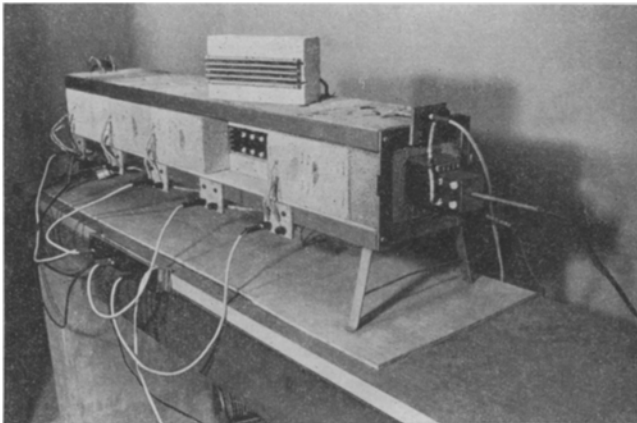


Abb. 5. Heizbank

Diese Ähnlichkeit des Verhaltens erstreckt sich aber nur insoferne auf Bayerit, als dieser durch Hydrolyse von Al-Äthylat hergestellt worden war. Elektrolytisch erzeugter Bayerit verhält sich bei Anwesenheit von Na wie Böhmit aus Al und Wasser im Autoklaven. Wir werden in einer zusammenfassenden Gegenüberstellung alle hier besprochenen Erscheinungen diskutieren.

Langzeiterhitzungsversuche mit Al-Oxyden und -Hydroxyden

Beim thermischen Abbau von Al-Hydroxyden und -Oxyden sind sowohl Aufheizrhythmus als auch Erhitzungsdauer für die Ausbildung der einzelnen Abbauformen von Bedeutung. Wir waren uns bewußt, daß die für unsere Untersuchungen gewählte Aufheizgeschwindigkeit von $20^\circ/12$ Stdn. in diesem Sinne ein Kompromiß darstellt, da dabei die einzelnen Abbauformen zwar zur völligen Ausbildung kamen, wir jedoch von den eigentlichen Umwandlungspunkten noch etwas entfernt waren. Es war daher unsere Absicht, in einer Versuchsreihe den eigentlichen Umwandlungspunkten möglichst nahe zu kommen. Zu diesem Zwecke

wurde ein Ofen mit annähernd linearem Temperaturabfall zwischen 1000° und 100° gebaut, in dem die Präparate über lange Zeiträume belassen wurden.

Die Heizbank

Dieser Ofen (die sog. Heizbank) bestand aus einem zunderfreien Stahlstab (FFB Antitherm der Firma Böhler & Co., Kapfenberg) von $1200:50:50$ mm, der mit 80 Bohrungen versehen war, die paarweise übereinander angeordnet waren. Die Präparate wurden, in Sinterkorundröhrchen gefüllt, zu je 8 in eine Bohrung gelegt. Die Beheizung erfolgte elektrisch durch Heizelemente, die rund um den Stahlstab angeordnet waren. Diese Heizelemente aus Kanthal A (0,8 mm) waren in Keramikbettungen eingelassen und mit Leichtschamottesteinen isoliert. Der Temperaturabfall wurde durch vorgeschaltete Widerstände erreicht.

Experimentelle Ergebnisse

Die untersuchten Präparate sind in Tab. 2 angeführt.

Tabelle 2. Beschickung der Heizbank

Nr. Präparat	Mole H_2O pro Mol Al_2O_3	% Na_2O in Al_2O_3
1 Reinstbayerit „Kegelfraktion“	3,044	0
2 Reinstbayerit „Feinanteil“	3,040	0
3 Bayerit 17 F	3,062	$17,1 \cdot 10^{-2}$
4 Bayerit (industriell)	3,11	$34,0 \cdot 10^{-2}$
5 Reinstböhmmit aus Al	1,019	0
6 Böhmmit 23 II	1,033	$7,9 \cdot 10^{-2}$
7 Böhmmit 23 III	1,030	$7,7 \cdot 10^{-2}$
8 Böhmmit (industriell)	2,37 (!)	—

Diese Präparate wurden nach folgendem Zeitschema untersucht:

Nach 2wöchiger Erhitzungsdauer (Index a)

Nach 8wöchiger Erhitzungsdauer (Index b)

Nach 1jähriger Erhitzungsdauer (Index c)

Die Indices beziehen sich auf die Bezeichnung in den Abb. 6 und 7. Die in den Diagrammen mit „N“ bezeichnete Abbaureihe enthält zum Vergleich die Abbaufolge des jeweiligen Reinsthydroxydes bei Erhitzung nach dem $20^{\circ}/12$ Stdn.-Rhythmus. Die Umwandlungen wurden mit Hilfe von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen verfolgt.

Bei Bayerit (Abb. 6) ist zu erkennen, daß der bei der Zersetzung des Hydroxydes neben η - Al_2O_3 entstehende Böhmmit nicht beständig ist, wenn von Reinstprodukten ausgegangen wird. Allerdings tritt bei dem sehr feinteiligen Präparat 2 Böhmmit auch nicht im Verlauf der normalen Er-

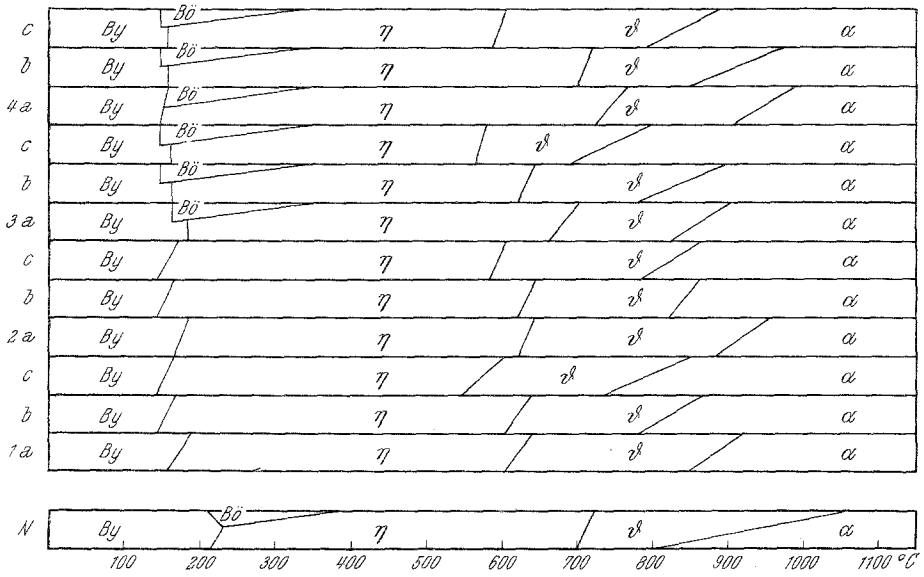


Abb. 6. Langzeiterhitzung von Bayerit

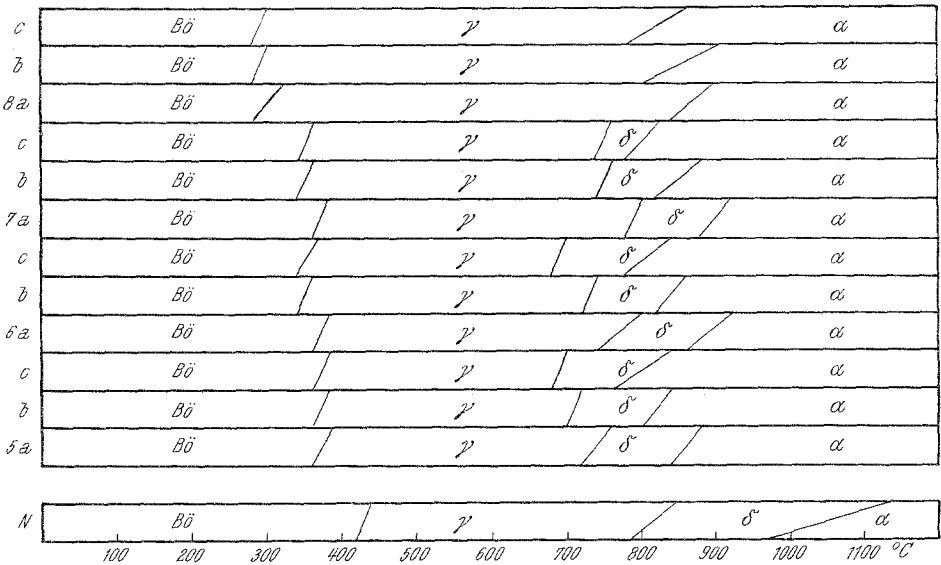


Abb. 7. Langzeiterhitzung von Böhmit

hitzungsreihe auf. In den Na-hältigen Proben bleibt Böhmit jedoch über die ganze Versuchsdauer erhalten. Es konnte, soweit dies durch Schätzung möglich ist, auch keine Verminderung des Böhmitanteiles festgestellt werden. Das „Gamma-Gebiet“ der Reinstbayerite wird von der langen Erhitzungsdauer stärker beeinflusst als das der verunreinigten Präparate. Dies ist auf die stabilisierende Wirkung des Na zurückzuführen. Es fällt auch auf, daß bei den Serien „b“ der verunreinigten Präparate das Umwandlungsgebiet $\vartheta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ am breitesten ist. Erst nach 1jähriger Erhitzung wird die Beständigkeit des $\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$ merklich beeinflusst. Bei den Reinstprodukten fehlt diese Erscheinung. Die Umwandlungspunkte verschieben sich ziemlich regelmäßig.

In der Reihe der Böhmiten (Abb. 7) ist von diesen Unregelmäßigkeiten nichts zu bemerken. Die Umwandlungspunkte verschieben sich bei allen Präparaten gleichmäßig mit steigender Temperzeit nach tieferen Temperaturen. In Serie „e“ des Präparates 7 konnte die Ausschaltung des $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ fast gelingen. Die Effekte sind bei den Böhmiten deshalb größer, weil die Anwesenheit des Na mit der Wirkung der Langzeiterhitzung parallel verläuft und nicht wie bei Bayerit das Na durch Stabilisierung des „Gamma-Gebietes“ der Verschiebung der Umwandlungspunkte nach tieferen Temperaturen entgegenwirkt. Eine Sonderstellung nimmt der Industrieböhmit (Nr. 8) ein. Schlecht struktuierte Böhmiten gehen über $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ohne Ausbildung der δ -Form in das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ über. Es konnte selbst nach 1jähriger Temperzeit keine bessere Durchbildung der Abbau-
produkte beobachtet werden.