

# Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 11. Mitt.:

Die Bildung von  $\alpha$ -Aluminiumoxyd aus  $\text{AlF}_3$

Von

**K. Torkar**

Unter Mitarbeit von **G. Faschinger, T. Helmen, K. Kleive, H. Moser** und  
**H. Worel**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
Graz

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 19. Februar 1962)*

Es wurden Versuche über die thermische Hydrolyse von  $\text{AlF}_3$  durchgeführt. Bei Temperaturen über  $320^\circ$  zersetzt sich das  $\text{AlF}_3$  im Wasserdampfstrom. Bei hohem HF-Partialdruck im Reaktionsraum entstehen Produkte, deren Gitter durch F-Ionen stabilisiert sind und deren Röntgeninterferenzen angegeben werden. Gelingt es, den HF-Partialdruck bei der Hydrolyse niedrig zu halten, so erhält man schon bei niedriger Temperatur  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in einer sehr feinteiligen Form. Es werden Versuche beschrieben, den HF-Partialdruck mittels Getter oder im Wirbelschichtverfahren zu erniedrigen.

Alpha-Aluminiumoxyd, das in der Natur als Korund vorkommt, kann durch Erhitzen beliebiger Aluminiumhydroxyde oder -oxyde bei Temperaturen von über  $1000^\circ$  erhalten werden. Bei dieser Temperatur bildet sich  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auch bei der Zersetzung der meisten Aluminiumverbindungen. Arbeitet man aber unterhalb von  $800^\circ$ , so entsteht in fast allen Fällen ein amorphes Produkt oder aber ein Gamma-Aluminiumoxyd. Über die verschiedenen Gamma-oxyde, die bei der Entwässerung von Aluminiumhydroxyden entstehen, wurde bereits in früheren Mitteilungen dieser Reihe berichtet. Über die Hydrolyse von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

arbeiteten *Wohlin*<sup>1</sup>, *Parravano*<sup>2-4</sup> sowie *Funaki*<sup>5</sup>. Diese Salze gehen mit Wasser bereits bei etwa 200° in Produkte über, die teilweise amorph sind, teilweise auch als Gamma-Aluminiumoxydformen identifiziert wurden. Aber auch aus diesen Präparaten kann  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> immer erst oberhalb von 1000° erhalten werden.

Bisher konnte, abgesehen von den in unserer 5. Mitt.<sup>8</sup> beschriebenen Autoklavenversuchen,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen unter 800° nur bei der thermischen Zersetzung von Diaspor (420°) erhalten werden. Dieser direkte Übergang eines Al-Hydroxydes in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ohne Ausbildung einer Gamma-Form, wird auf die Ähnlichkeit im Gitterbau von Diaspor und  $\alpha$ -Aluminiumoxyd zurückgeführt.

Von anderen Al-Verbindungen, die ein ähnliches Kristallgitter wie Korund aufweisen, ist nur das wasserfreie AlF<sub>3</sub> zu nennen. Bedingt durch die fast gleichen Ionenradien der beiden Anionen, ist der Gitteraufbau dieser beiden Verbindungen sehr ähnlich (vgl. Tab. 1 und Tab. 2). Es war daher naheliegend zu versuchen, ausgehend vom wasserfreien AlF<sub>3</sub> eine Herstellungsmethode für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen unterhalb 800° zu finden.

Tabelle 1. Vergleich der Ionenradien (in Å)

Ionenradien	Al <sup>3+</sup>	F <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>
<i>Goldschmidt</i> . . . . .	0,57	1,33	1,32
<i>Pauling</i> . . . . .	0,50	1,36	1,40
<i>Zachariasen</i> . . . . .	0,79	1,33	1,76

Tabelle 2. Vergleich des Kristallbaues

Kristallsystem	AlF <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Rhomboedrisch	Rhomboedrisch
Raumgruppe . . . . .	R 32 — D <sub>3</sub> <sup>7</sup>	R 3c — D <sub>3d</sub> <sup>6</sup>
Elementarzelle	$a = 5,03 \text{ \AA}$	$a = 5,12 \text{ \AA}$
Rhomboedrisch . . . . .	$\beta = 58^\circ 39'$	$\beta = 55^\circ 17'$

Über die Zersetzung von AlF<sub>3</sub> sind einige Veröffentlichungen bekannt, doch wurde bei diesen Versuchen immer über dem Sublimationspunkt des AlF<sub>3</sub> (etwa 1260°) gearbeitet. Bedingt durch diese hohe Reaktions-temperatur wurde dabei gut kristallisiertes  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten. Über eine Hydrolyse des AlF<sub>3</sub> bei tieferen Temperaturen liegen keine Angaben vor.

<sup>1</sup> *R. Wohlin*, Sprechsaal **46**, 750 (1913).

<sup>2</sup> *N. Parravano* und *G. Malquori*, Atti II. Cong. Naz. Chim. Pura Appl. **1132** (1926).

<sup>3</sup> *N. Parravano* und *V. Montoro*, Atti R. Accad. Lincei, Rend. [6] **7**, 885 (1928).

<sup>4</sup> *N. Parravano*, Mem. Accad. Italia **1**, Chimica **1**, 6 (1930).

<sup>5</sup> *K. Funaki* und *Y. Shimizu*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **62**, 782 (1959).

## Vorversuche

Um die Zersetzung des  $\text{AlF}_3$  bei tieferen Temperaturen zu verfolgen, wurden Proben unter verschiedenen Bedingungen erhitzt. Als Ausgangsmaterial wurde  $\text{AlF}_3$  (Bayer) verwendet, dessen Analyse in Tab. 3 angegeben ist.

Tabelle 3. Analyse der Firma Bayer von  $\text{AlF}_3$  (Bayer supra)

F.....	64—65%
Al (in Form von $\text{AlF}_3$ ) .....	30—31%
$\text{SiO}_2$ .....	max. 0,2%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	max. 0,1%
$\text{H}_2\text{O}$ .....	max. 0,5%
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	max. 1,0%
Na .....	0,2% (= ca. 0,4% NaF)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	Rest ca. 2,5%

Beim Erhitzen von  $\text{AlF}_3$  an nicht getrockneter Luft (ohne Strömung) konnte eine Umwandlung des Ausgangsmaterials bei etwa  $550^\circ$  festgestellt werden. Nach längerem Erhitzen auf  $570^\circ$  wurde röntgenographisch wenig  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  neben unzersetztem  $\text{AlF}_3$  und verschiedenen fluorhaltigen Abbauprodukten nachgewiesen. Die Netzebenenabstände dieser Abbauprodukte des  $\text{AlF}_3$  sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Form K		Form F		Form O		Form H		Form T	
$d$ (Å)	Int.	$d$ (Å)	Int.	$d$ (Å)	Int.	$d$ (Å)	Int.	$d$ (Å)	Int.
5,40	80	5,47	50	4,13	2	4,50	80	5,46	30
4,53	50	3,42	100	3,74	100	3,53	100	3,16	80
4,07	2	2,90	15	3,52	5	3,37	100	2,57	10
3,45	100	2,70	40	3,21	100	2,56	80	1,95	100
2,98	5	2,55	40	3,04	5	2,13	30	1,66	40
2,73	5	2,43	5	2,95	100	2,00	30	1,40	80
2,58	50	2,31	15	2,55	10	1,82	80	1,16	10
2,40	5	2,21	50	2,51	10	1,77	20	1,12	30
2,24	15	2,13	15	2,38	70	1,69	10		
2,13	100	1,91	2	2,20	5	1,58	10		
1,89	5	1,85	10	2,10	70	1,55	10		
1,84	2	1,71	15	2,01	2	1,485	10		
1,74	2	1,60	10	1,88	50	1,43	20		
1,61	30	1,53	30	1,76	5	1,39	10		
1,55	10	1,47	5	1,68	30	1,34	10		
1,49	5	1,45	5	1,61	30	1,29	5		
1,45	30	1,42	1	1,54	30	1,21	5		
1,39	100	1,36	2	1,47	2				
1,34	5	1,34	10	1,43	30				
1,29	10	1,28	30	1,40	30				
1,25	2			1,37	20				

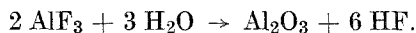
Der Anteil dieser F-hältigen Abbauprodukte konnte mit der Aufheizdauer vermindert werden. Daher wurde bei unseren Versuchen das  $\text{AlF}_3$  in den schon auf Versuchstemperatur vorerhitzten Ofen gebracht, wodurch die Reaktionstemperatur in kürzester Zeit erreicht wurde. So gelang es,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bereits bei  $700^\circ$  rein zu erhalten. Tab. 5 gibt einen Überblick über die Erhitzungsversuche.

Tabelle 5. Erhitzung von  $\text{AlF}_3$  (Bayer) an der Luft (ohne Strömung)

$^\circ\text{C}$	Reaktionszeit, Stdn.	Röntgenauswertung
300	168	Unverändertes $\text{AlF}_3$ , Linien schärfer
400	168	Unverändertes $\text{AlF}_3$ , Linien schärfer
500	168	Unverändertes $\text{AlF}_3$ , Linien schärfer
550	28	Form F
570	17	$\text{AlF}_3$ , Form F, + ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )
600	8	Form F, + (Form K)
700	22	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
800	4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Wie zu erwarten, reagiert  $\text{AlF}_3$  mit vollkommen trockener Luft auch bei  $900^\circ$  nicht. Auch führten Versuche, das  $\text{AlF}_3$  im getrockneten  $\text{O}_2$ - oder ozonhaltigen  $\text{O}_2$ -Strom zu zersetzen, zu keinem Erfolg.

Diese Versuche zeigen, daß die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus  $\text{AlF}_3$ , in Übereinstimmung mit der thermodynamischen Berechnung, nach folgender Reaktionsgleichung vor sich geht:



Versuche, das  $\text{AlF}_3$  in Wasser, Perhydrol oder wäßrigem Ammoniak zu hydrolysieren, hatten keinen Erfolg.

#### Einfluß von Feuchtigkeit auf die Hydrolyse

Durch Überleiten von Luft mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt konnte die Umwandlungstemperatur des  $\text{AlF}_3$  wesentlich herabgesetzt werden. Während in unvollständig getrockneter Luft eine Umsetzung erst über  $900^\circ$  festgestellt werden konnte, war beim Überleiten von reinem Wasserdampf (40—50 g  $\text{H}_2\text{O}$ /Stde.) schon bei  $320^\circ$  eine Umwandlung des  $\text{AlF}_3$  nachweisbar. Allerdings wurde bei Temperaturen unter  $650^\circ$  immer auch die Form K gebildet, deren Netzebenenabstände in Tab. 4 angegeben sind.

*Thilo*<sup>6</sup> beschreibt ein Präparat, das große Ähnlichkeit mit dieser Form K aufweist. Er bezeichnet es als Oxyfluorid und schreibt ihm die Formel  $\text{Al}_7\text{O}_{10}\text{F}$  zu. Da diese Form K beim Erhitzen in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

<sup>6</sup> *E. Thilo* und *R. Schober*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73 B**, 1219 (1940).

übergeht und bei der Bewässerung unter Druck Böhmit gebildet wird (vgl. *Faschinger*<sup>7</sup>), vertreten wir die Meinung, daß die Form K als fluorstabilisiertes Gamma-Aluminiumoxyd anzusehen ist, zumal es auch eine starke Linie, entsprechend  $d = 1,40 \text{ \AA}$ , im Röntgendiagramm aufweist.

In Tab. 6 sind die wichtigsten Versuche zusammengestellt, die den Einfluß verschiedener Feuchtigkeitsgehalte auf die thermische Hydrolyse des  $\text{AlF}_3$  zeigen.

Tabelle 6. Einfluß der Feuchtigkeit auf die thermische Hydrolyse

Feuchtigkeit mg/Stde.	Temp. °C	Zeit Stdn.	Röntgenauswertung
„Trocken“	750	12	$\text{AlF}_3$
	850	×	$\text{AlF}_3$
	900	×	$\text{AlF}_3, (\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$
$3 \cdot 10^{-3}$	400	48	$\text{AlF}_3$
	500	48	$\text{AlF}_3$ , Form K
	600	58	Form K
	650	48	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Form K
	700	23	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
36	500	12	$\text{AlF}_3$
	550	×	$\text{AlF}_3$ , Form K
	600	×	Form K
	700	×	Form K
	800	×	Form K, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	900	×	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
3480	500	12	Form K
	600	×	Form K
	700	×	Form K
	800	×	Form K
	900	×	Form K, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$4-5 \cdot 10^5$	320	52	$\text{AlF}_3$ , Form K
	350	32	$\text{AlF}_3$ , Form K
	400	7	$\text{AlF}_3$ , Form K
	550	1	Form K
	600	1	Form K
	650	1	Form K, $(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$
	700	1	Form K, $(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$

Bei den mit × bezeichneten Proben wurde in Stufen zu 50°C aufgeheizt und das Präparat 12 Stdn. bei der jeweiligen Temperatur belassen.

#### Einfluß des Ausgangsmaterials

Eine weitere Versuchsreihe sollte den Einfluß verschiedenen Ausgangsmaterials auf die thermische Hydrolyse aufzeigen. Es wurden  $\text{AlF}_3$ -Präparate verschiedener Herkunft in einigen Fällen noch einer Nachbehandlung unterzogen (vgl. Tab. 7).

<sup>7</sup> G. Faschinger, Dissertat., Techn. Hochsch. Graz 1959.

Tabelle 7

AlF<sub>3</sub> der Firma BayerAlF<sub>3</sub>, im Vak. sublimiert (aus AlF<sub>3</sub> Bayer hergestellt)AlF<sub>3</sub>, aus (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> bei 550° im Vak. hergestelltAlF<sub>3</sub>, aus AlF<sub>3</sub>-Hydrat bei 550° im getrockneten Luftstrom hergestellt

In Tab. 8 sind einige dieser Versuche zusammengestellt. Bei niedrigen Gasfeuchtigkeiten reagieren alle Präparate ähnlich. Unterhalb von 670° erhält man hauptsächlich die Form K, bei AlF<sub>3</sub>, aus (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> hergestellt, die Form H, darüber meist  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im Wasserdampfstrom verhalten sich die nach verschiedenen Methoden bzw. bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten AlF<sub>3</sub>-Präparate verschieden. Die bei tieferer Temperatur dargestellten Präparate, die meist feinteiliger und nicht gut kristallisiert waren, ergaben auch bei hohen Wasserdampfgehalten die Form K bzw. die Form H. Anders reagierten gealterte, stabile Präparate (AlF<sub>3</sub> sublimiert), die direkt in  $\alpha$ -Korund übergingen.

Tabelle 8. Versuchsreihen

Ausgangsmaterial	Temp. °C	Zeit Stdn.	Produkt bei 40—50 g H <sub>2</sub> O/Stde.	Zeit Stdn.	Produkt bei 3.10 <sup>-2</sup> mg H <sub>2</sub> O/Stde.
AlF <sub>3</sub> der Fa. Bayer	320	52	AlF <sub>3</sub> , Form K		
	350	32	AlF <sub>3</sub> , Form K		
	400	7	AlF <sub>3</sub> , Form K	48	AlF <sub>3</sub>
	500			48	AlF <sub>3</sub> , Form K
	550	1	Form K		
	600	1	Form K	58	Form K
	650	1	Form K, (( $\alpha$ ))	48	Form K, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	700	1	Form K, ( $\alpha$ )	22	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AlF <sub>3</sub> , im Vak. subl.	320	113	AlF <sub>3</sub>		
	350	46	AlF <sub>3</sub>		
	400	161	AlF <sub>3</sub> , (( $\alpha$ ))		
	500	68	AlF <sub>3</sub> , ( $\alpha$ )		
	550	44	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ((AlF <sub>3</sub> ))		
	650	1	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ((AlF <sub>3</sub> ))	12	Form K, AlF <sub>3</sub> , (( $\alpha$ ))
	700	1	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	12	Form K, AlF <sub>3</sub> , ( $\alpha$ )
AlF <sub>3</sub> aus (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , i. Vak. bei 500°C hergestellt	400	27	AlF <sub>3</sub>		
	500	20	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ((AlF <sub>3</sub> ))		
	550	25	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	600	1	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	Form K
	650	1	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Form H	24	Form H
	700	1	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Form H	24	Form H
	770	1	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Form K)		
AlF <sub>3</sub> aus AlF <sub>3</sub> -Hyd., bei 500°C hergestellt	400	17	Form K		
	500			12	AlF <sub>3</sub>
	600			12	Form K, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	650	22	Form K, (( $\alpha$ ))	12	Form K, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	700	12	Form K, $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Die Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird also durch Verwendung inaktiven Ausgangsmaterials begünstigt. Allerdings erfolgt die Zersetzung des  $\text{AlF}_3$  zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nur bei kleinen Einsatzmengen (0,05 g). Bei größerem Einsatz entsteht die Form K oder andere F-hältige Abbauprodukte. Außerdem ist die Größe des HF-Partialdruckes im Reaktionsraum von maßgeblichem Einfluß. Diese Tatsache wird durch Versuche bestätigt, bei denen HF-Gas während der Reaktion über das Präparat geleitet wird. Dabei konnten auch bei kleinen Einsatzmengen, im Gegensatz zu den oben angeführten Versuchen, nur F-hältige Abbauprodukte erhalten werden.

Gelingt es also, den HF-Partialdruck während der Reaktion niedrig zu halten, kann man mit der Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  rechnen. Dies wird einerseits dadurch erzielt, daß man die Zersetzungsgeschwindigkeit niedrig hält, wie es bei der Verwendung von inaktivem Material der Fall ist, andererseits durch rasche Entfernung des HF-Gases während der Entstehung aus dem Reaktionsraum. Dies ist bei der hier beschriebenen Versuchsanordnung nur dann möglich, wenn mit kleinen Einsatzmengen gearbeitet wird.

Um auch bei größeren Einsatzmengen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu erhalten, wurden andere Möglichkeiten gesucht, das bei der Reaktion entstehende HF-Gas rasch aus dem Reaktionsraum zu entfernen. Eine Versuchsreihe beschäftigte sich mit der Entfernung des HF-Gases mittels Gettersubstanzen, andere Versuche wurden in der Wirbelschicht vorgenommen.

#### Versuche, HF aus dem Reaktionsraum mittels Getter zu entfernen

Bei allen folgenden Versuchen wurde als Ausgangsmaterial  $\text{AlF}_3$  (Bayer supra) mit einer Korngröße kleiner als  $63\ \mu$  eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug  $350^\circ$ , die Reaktionszeit 68 Stdn. Als HF-Getter wurden verschiedene Substanzen zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

Bei der Verwendung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaO}$  konnte der HF-Partialdruck im Reaktionsraum so weit gesenkt werden, daß schon bei  $350^\circ$  ein  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  erhalten wurde. Dem  $\text{AlF}_3$ -Pulver mit einer Korngröße kleiner als  $63\ \mu$  wurde dabei eine Fraktion  $\text{CaO}$  zwischen  $240\text{--}340\ \mu$  zugesetzt, das nach der Reaktion zum Großteil durch Sieben wieder abgetrennt werden konnte. Der bei der Reaktion entstehende Feinanteil von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaF}_2$  wurde durch Lösen in konz.  $\text{HCl}$  aus dem Korund entfernt (Patent).

Interessanterweise ist bei der Verwendung von  $\text{CaO}$  als Getter dessen Aktivität für die Entstehung von Korund von wesentlicher Bedeutung. Nur frisch gebranntes  $\text{CaO}$  bindet das bei der thermischen Hydrolyse des  $\text{AlF}_3$  entstehende HF genügend schnell, um die Bildung der fluor-

hältigen Formen zu verhindern. Bereits vier Tage nach dem Brennen ist die Aktivität des CaO so gering, daß kein reines  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu erhalten ist. Das Hydrolysenprodukt ist dann stark mit der Form K verunreinigt.

Tabelle 9

Getterzusatz	Produkt
$\text{H}_2\text{SiO}_3$ .....	Form K, ( $\text{AlF}_3$ )
$\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel .....	Form K, $\text{AlF}_3$
Al-Späne .....	Form K, $\text{AlF}_3$
CuO .....	Form K, $\text{AlF}_3$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ .....	Form K, $\text{AlF}_3$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .....	Form K, $\text{AlF}_3$
NaF .....	Form K, ( $\alpha$ )
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ .....	Form K, ( $\alpha$ )
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ .....	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
CaO .....	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

#### Versuche, HF im Wirbelschichtverfahren aus dem Reaktionsraum zu entfernen

Im Bestreben, das bei der Hydrolyse entstehende HF ohne Verunreinigung des Endproduktes aus dem Reaktionsraum zu entfernen, wurde versucht, die Hydrolyse des  $\text{AlF}_3$  in einem Wirbelschichtofen durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde ein Ofen entworfen, der in Abb. 1 wiedergegeben ist.

Der Reaktionsraum war aus vernickeltem Cu-Blech hergestellt, in den von oben überhitzter Wasserdampf, vermischt mit Preßluft, durch ein Metallrohr eingeleitet wurde, das fast bis zur Spitze des Raumes reichte. Während der gesamten Versuchsdauer wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Das in den Reaktionsraum ragende Ende des Absaugrohres war mit Glaswolle

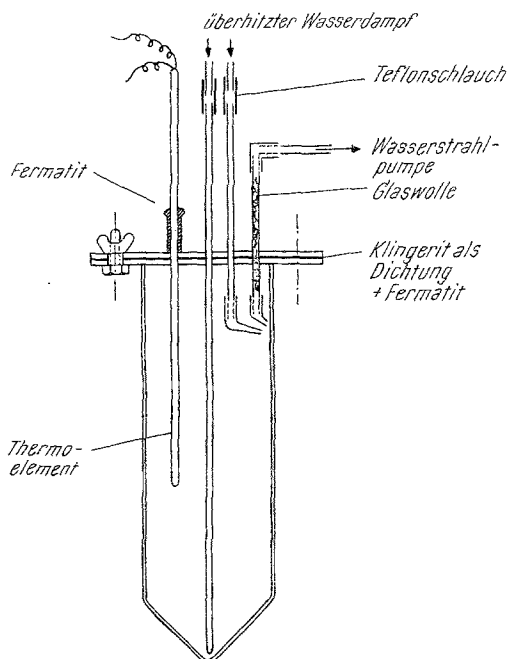


Abb. 1. Wirbelschichtofen



gefüllt und ein zweiter Wasserdampfstrom blies gegen die Eintrittsöffnung. Durch diese Versuchsanordnung wurde eine gleichmäßige Durchmischung des Reaktionsgutes durch die spiralförmige Wirbelschicht bewirkt.

Beim Einsatz von  $\text{AlF}_3$  (Bayer, Fraktion unter  $63 \mu$ ) konnte keine Umwandlung des  $\text{AlF}_3$  in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  festgestellt werden. Je nach den zur Anwendung gelangenden Temperaturen und Zeiten wurden entweder die Form K oder ein Gemisch dieser Form K mit einer mit T bezeichneten neuen Form erhalten. Diese Form T war im Ausgangsfluorid bereits in geringer Menge nachweisbar, konnte aber bei entsprechender Reaktionsführung fast rein erhalten werden. Die Netzebenenabstände dieser Form T sind in Tab. 4 enthalten.

Da bei der Hydrolyse von  $\text{AlF}_3$  (Bayer) im Wirbelschichtverfahren fluorhaltige Produkte entstehen, war anzunehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu groß war, um den HF-Partialdruck genügend niedrig zu halten und so die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bildung zu ermöglichen. Zur Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei den weiteren Versuchen inaktives  $\text{AlF}_3$  ( $\text{AlF}_3$  Bayer, im Vak. sublimiert) hydrolysiert. Dadurch gelang es,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei  $550^\circ\text{C}$  ohne Anwendung von Gettern zu erhalten. Tab. 10 gibt eine Übersicht über diese Versuche.

Tabelle 10. Produkte des Wirbelschichtverfahrens

Ausgangsprodukt Korngröße in $\mu$	Reaktions- temperatur	Zeit Stdn.	Preßluft l/Stde.	Röntgenauswertung
$\text{AlF}_3$ , Bayer 63 . . . . .	400	$\frac{3}{4}$	430	$\text{AlF}_3$
$\text{AlF}_3$ , Bayer 63 . . . . .	450	4	430	$\text{AlF}_3$
$\text{AlF}_3$ , Bayer 63 . . . . .	450	8	430	$\text{AlF}_3$ , (Form T)
$\text{AlF}_3$ , Bayer 63 . . . . .	450	8	keine	Form F, (Form T)
$\text{AlF}_3$ , Bayer 63 . . . . .	550	16	370	Form T, (Form K)
$\text{AlF}_3$ , Bayer 63 . . . . .	550	22	620	Form T, (Form K)
$\text{AlF}_3$ , subl. 40—50 . . . . .	500	17	300	$\text{AlF}_3$ , ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )
$\text{AlF}_3$ , subl. 40—50 . . . . .	550	24	300	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\text{AlF}_3$ )
$\text{AlF}_3$ , subl. 50—115 . . . . .	550	26	300	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{AlF}_3$
$\text{AlF}_3$ , subl. 40—50 . . . . .	550	60	300	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\text{AlF}_3$ )
$\text{AlF}_3$ , subl. 40—50 . . . . .	550	82	300	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{AlF}_3$ , ((Form K))
$\text{AlF}_3$ , subl. 63—115 . . . . .	580	20	1550	Form F,
$\text{AlF}_3$ , subl. 40—50 . . . . .	600	26	650	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ( $\text{AlF}_3$ )
$\text{AlF}_3$ , subl. 40—50 . . . . .	600	59	650	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (( $\text{AlF}_3$ ))
$\text{AlF}_3$ , subl. 40—50 . . . . .	600	70	650	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (( $\text{AlF}_3$ ))

Die Hydrolyse von  $\text{AlF}_3$  erwies sich als wesentlich unübersichtlicher als die anderer Aluminiumverbindungen. Durch die ähnlichen Ionenradien von Fluor und Sauerstoff bedingt, erhält man leicht fluorhaltige Produkte, die vielfach erst bei Temperaturen um  $1000^\circ$  in  $\alpha$ -Aluminiumoxyd übergehen. Obwohl also durch die Ähnlichkeit im Kristallbau von  $\text{AlF}_3$  und Korund die Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  erleichtert wird, stabilisiert das im

Reaktionsraum anwesende HF doch vielfach andere Abbauprodukte, die zumindest teilweise als fluorstabilisierte Gamma-Aluminiumoxyde anzusehen sind. Die Ausbildung dieser meist sehr beständigen fluorhaltigen Präparate kann nur dann verhindert werden, wenn der HF-Partialdruck im Reaktionsraum niedrig gehalten wird.

Das bei der Hydrolyse entstehende  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weist, unabhängig von der Korngröße des zum Einsatz gelangenden AlF<sub>3</sub>, eine sehr geringe Teilchengröße auf, die röntgenographisch zu 400—700 Å bestimmt wurde. Wie aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu entnehmen war, werden die großen AlF<sub>3</sub>-Kristalle in viele kleine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle umgewandelt, wobei aber die ursprüngliche Form des Fluoridkristalles erhalten bleibt. Die spezifische Oberfläche dieser, röntgenographisch als reines  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erscheinenden, Präparate wurde nach BET mit 50 bis 60 m<sup>2</sup>/g bestimmt. Dieses  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weist also eine große Ähnlichkeit mit dem aktiven  $\alpha^*$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf, das bei der Zersetzung von metallischem Aluminium mittels Wasserdampf im Autoklaven erhalten wurde (vgl. 5. Mitt.<sup>8</sup>).

Allerdings handelt es sich bei dem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das durch Hydrolyse von AlF<sub>3</sub> erhalten wurde, nicht um eine Reinstsubstanz, da die Präparate immer noch Fluorid-Ion enthalten (etwa 0,3%). Bei der Charakterisierung dieser aktiven Produkte muß der Einfluß der Fluorid-Ionen berücksichtigt werden.

---

<sup>8</sup> K. Torkar und H. Krischner, Mh. Chem. **91**, 757 (1960).