

# Zur Frage der schwarzen Aluminiumhydroxyde

Von

**K. Torkar und F. Mostad**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen  
Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. April 1962)

Bei dem Versuch, schwarzes und aktives Aluminiumhydroxyd-Gel durch Behandlung eines amorphen Aluminiumhydroxydes mit Wasserstoff bei etwa 700° C herzustellen, konnte nachgewiesen werden, daß eine Schwarzfärbung auch eintritt, wenn das Ausgangsprodukt in Gegenwart von CO<sub>2</sub> hergestellt worden war, wobei CO<sub>2</sub> eingebaut wird.

## Einleitung

In der Literatur scheinen in neuerer Zeit immer wieder Arbeiten auf, die über die Herstellung und Eigenschaften eines schwarzen Aluminiumhydroxydes bzw. -hydroxydgeles berichten<sup>1, 2, 3</sup>. Es wird beschrieben, daß dieses Produkt nach mehrstündigem Erhitzen eines Aluminiumhydroxyd-Gels auf 500° C und darüber bei einem Druck von 10<sup>-6</sup> mm Hg oder durch Behandeln mit reinem Wasserstoff bei diesen Temperaturen in einer grauen oder schwarzen Form anfällt. Es wird als aktiv beschrieben, soll sich in Säuren leicht lösen und Halbleitereigenschaften besitzen. Diese Eigenschaften werden auf ein durch die erwähnten Behandlungen hervorgerufenes Sauerstoffdefizit zurückgeführt.

<sup>1</sup> F. Juillet, M. Prettre und St. Teichner, C. r. hebdomad. Acad. Sci. **248** (1959) 1555, **249** (1959) 1356, **249** (1959) 1895.

<sup>2</sup> B. Arghiroopoulos, J. Elston, P. Hilaire, F. Juillet und S. J. Teichner, „Reactivity of Solids“, Proceedings of the 4th Internat. Sympos. Reactivity of Solids (Amsterdam, 30. 5.—4. 6. 1960) von J. H. De Boer; Elsevier, Amsterdam 1961, S. 525.

<sup>3</sup> A. J. Hegedüs und J. Kürthy, J. prakt. Chem. [4], **14** (1961) 113.

Da wir uns in unserem Institut sowohl mit Aluminiumhydroxyden<sup>4</sup> als auch mit den aktiven Zuständen der festen Materie beschäftigen, waren wir an dieser Substanz interessiert und versuchten, sie ebenfalls darzustellen. Als Darstellungsmethode wählten wir die Behandlung mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen. Dabei konnten wir ebenfalls schwarze Produkte erhalten, jedoch wird die schwarze Farbe durch elementaren Kohlenstoff verursacht, der bei CO<sub>2</sub>-haltigen Ausgangsprodukten durch die Behandlung mit Wasserstoff entsteht. Diese Tatsache schien uns interessant genug, um darüber kurz zu berichten.

### Durchführung der Versuche

Zur Herstellung von Fasertonerde nahmen wir Bleche aus 99,996proz. Aluminium, aktivierten sie kurz durch Behandlung mit einer n/10 HgCl<sub>2</sub>-Lösung und setzten sie 3 Tage lang feuchter und CO<sub>2</sub>-haltiger Luft aus. Die entstandene Fasertonerde hatte einen Gehalt von 0,275 Mol CO<sub>2</sub>/Mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; das entspricht etwa 8,5 Gewichtsproz. CO<sub>2</sub>. Gleichzeitig stellten wir eine andere Fasertonerde her, wobei wir Kohlendioxyd ausschlossen.

Durch Elektrolyse von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser zwischen Al-Kathoden und Pt-Anoden bei 20° C erhielten wir ebenfalls ein amorphes Produkt (vgl. 1. Mitt.<sup>4</sup>), welches 0,348 Mol CO<sub>2</sub>/Mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielt. Außerdem untersuchten wir ein Industrie-Produkt, welches durch eine ähnliche Hydrolyse — nämlich durch Hydrolyse einer verdünnten Ammoniumformiat-Lösung — erhalten wurde. Diese Probe enthielt 0,21 Mol CO<sub>2</sub>/Mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Um eine weitere CO<sub>2</sub>-freie Vergleichsprobe zu erhalten, hydrolysierten wir Aluminiumäthylat 4 Stunden lang bei 200° C in feuchter, aber CO<sub>2</sub>-freier Luft (vgl. 2. Mitt.<sup>4</sup>) zu einem amorphen Produkt.

Die so hergestellten Proben wurden in einem Röhrenofen bei verschiedenen Temperaturen verschieden lang mit reinem Wasserstoff behandelt. Dabei blieben die beiden CO<sub>2</sub>-freien Proben rein weiß, während die drei CO<sub>2</sub>-haltigen Präparate grau bis schwarz wurden.

Beläßt man die Proben jeweils 24 Stunden auf einer bestimmten Temperatur, so sind die CO<sub>2</sub>-haltigen Präparate bei 500° C bereits bräunlich verfärbt, werden bei 600° C grau und bei 700° C schwarz. Bei 750° C sind die CO<sub>2</sub>-haltigen Proben bereits nach 1 Stunde dunkelgrau bis schwarz.

Werden Aluminiumhydroxyd-Gele unter Ausschluß von CO<sub>2</sub> hergestellt, aber nach der Herstellung 1 Woche lang unter CO<sub>2</sub> aufbewahrt, so bewirkt das an der Oberfläche adsorbierte CO<sub>2</sub> bei der Behandlung mit Wasserstoff keine Schwarzfärbung. Es scheint also für unsere Reaktion wesentlich zu sein, daß das CO<sub>2</sub> bei der Entstehung der Aluminiumhydroxyd-Gele anwesend ist und mit eingebaut wird, bzw. in einem gebundenen Zustand vorliegt.

### Diskussion der Versuchsergebnisse

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse wurden von allen Proben Analysen auf CO<sub>2</sub> und Gesamtkohlenstoff durchgeführt. Die CO<sub>2</sub>-Bestimmung geschah in einer Zersetzungsapparatur, wobei die Gele mit HCl

<sup>4</sup> K. Torkar et al., bisher 10 Mitteilungen über „Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde“ Mh. Chem., in den Bänden 91 (1960) bis 92 (1961).

zersetzt und das freigewordene  $\text{CO}_2$  volumetrisch bestimmt wurde. Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes wurde eine Apparatur der Fa. Ströhlein, wie sie zur Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl üblich ist, verwendet, die ebenfalls gasvolumetrisch arbeitet. Beide Werte wurden mit einer relativen Genauigkeit von  $\pm 2\%$  bestimmt.

Durchgeführte röntgenographische Untersuchungen nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren zeigten, daß die Proben unter den gewählten Versuchs-

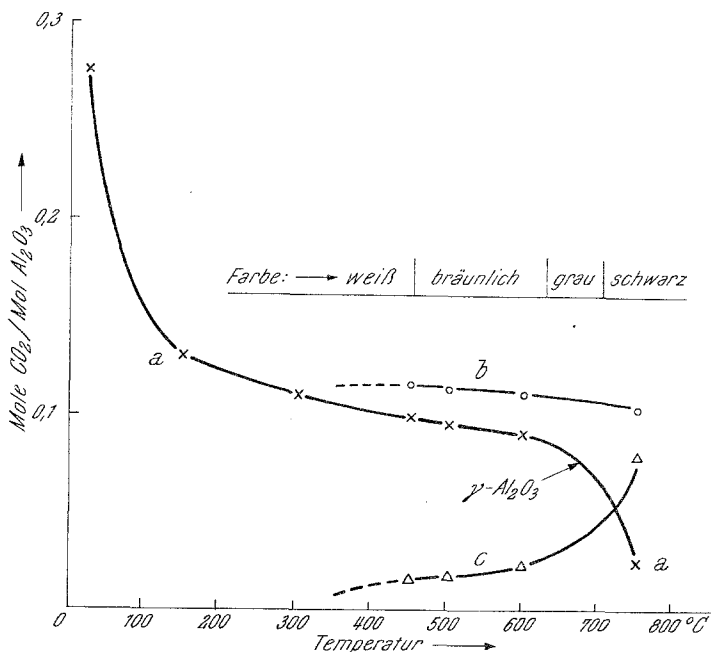


Abb. 1. C- und  $\text{CO}_2$ -Gehalt von  $\text{CO}_2$ -haltiger Fasertonerde (amorph) nach 24stündigem Erhitzen in Wasserstoff auf verschiedene Temperaturen

a (— X —):  $\text{CO}_2$ -Gehalt; b (— O —): Gesamtkohlenstoff (C +  $\text{CO}_2$ ), berechnet als  $\text{CO}_2$ ;  
c (—  $\Delta$  —): elementarer Kohlenstoff C, berechnet als  $\text{CO}_2$

bedingungen bis etwa  $650\text{--}700^\circ\text{C}$  röntgenamorph blieben. Erst bei diesen Temperaturen beginnen im Röntgenogramm Linien von Gamma-Phasen des Aluminiumoxydes aufzutreten.

Das Ergebnis der  $\text{CO}_2$ - und Gesamtkohlenstoff-Analysen ist in Abb. 1 wiedergegeben. Man sieht, daß der Gehalt an  $\text{CO}_2$ , der bei tieferen Temperaturen gleich ist dem Gehalt an Gesamtkohlenstoff, am Beginn der Erhitzungsreihe rasch abfällt. Dabei wird hauptsächlich das adsorbierte  $\text{CO}_2$  abgegeben. Der Rest — in unserem Falle etwa  $0,1$  Mole/Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ist gebundenes  $\text{CO}_2$ , ein Anteil, über dessen Bindungsart wir uns noch nicht im klaren sind. Dieser Anteil bleibt bis zu etwa  $650\text{--}700^\circ\text{C}$  erhalten und wird dann rasch abgegeben. Solange gebundenes  $\text{CO}_2$  vorhanden ist,

bleibt die Substanz röntgenamorph. In unserem Beispiel sind bei  $650^{\circ}\text{C}$  die ersten, sehr schwachen Linien vom Gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Röntgenogramm zu erkennen (siehe Pfeil in Abb. 1). Bei dieser Temperatur beginnt auch eine stärkere Umsetzung des  $\text{CO}_2$  mit dem Wasserstoff (die sich unterhalb nur schwach zu erkennen gab), welche zu einem raschen Abbau des  $\text{CO}_2$  unter Bildung von elementarem Kohlenstoff führt, wobei der Gesamtkohlenstoffgehalt fast unverändert bleibt. Das Produkt wird in diesem Zeitpunkt grau bis schwarz. Die beiden anderen  $\text{CO}_2$ -haltigen Produkte zeigten im Prinzip dasselbe Verhalten, nur waren die Anfangsgehalte an  $\text{CO}_2$  verschieden (Details bei *F. Mostad*<sup>5</sup>).

Aus den in Abb. 1 wiedergegebenen Verhältnissen ist eindeutig zu entnehmen, daß die Behandlung von  $\text{CO}_2$ -haltigen Aluminiumhydroxyd-Gelen mit Wasserstoff zu kohlenstoffhaltigen Produkten führt und daß dadurch die Schwarzfärbung verursacht wird. Diese Produkte lösen sich mit normaler Geschwindigkeit in  $\text{HCl}$ , hinterlassen aber einen geringen schwarzen Rückstand, eben den Kohlenstoff.

Es soll natürlich nicht bestritten werden, daß es ein aktives, schwarzes Aluminiumhydroxyd-Gel mit Halbleitereigenschaften gibt, aber es soll mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß bei den durch Wasserstoffbehandlung hergestellten schwarzen Produkten auch die Möglichkeit besteht, daß diese Produkte ihre Schwarzfärbung einem  $\text{CO}_2$ - bzw. Kohlenstoffgehalt verdanken.

---

<sup>5</sup> *F. Mostad*, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Graz 1961.