

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 12. Mitt.:

Abschließende Ergebnisse, insbesondere im Gebiet der
Gamma-Oxyde

Von

K. Torkar

unter Mitarbeit von *H. Krischner* und *H. Biegler*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. September 1962)

Es wird ein Überblick über Untersuchungsergebnisse an Aluminiumhydroxyden und -oxyden und eine Darstellung über das Gebiet der Gamma-Formen des Al_2O_3 gegeben. An Hand von Langzeit-Röntgenaufnahmen wird gezeigt, daß bei der Bildung von Gamma-Aluminiumoxyd gewisse Strukturelemente des Ausgangsmaterials übernommen werden. Aus weiteren Ergebnissen wird gefolgert, daß ebenso viele verschiedene Gamma- Al_2O_3 -Formen zu erwarten sind, als man Ausgangssubstanzen und Herstellungsmethoden kennt.

Einleitung

In den vorangegangenen 11 Mitteilungen¹⁻¹¹ dieser Reihe wurde über Arbeiten berichtet, die sich zum Ziele gesetzt hatten, das ehemalige

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

² *K. Torkar*, *H. Biegler*, *H. Egghart*, *G. Faye* und *H. Worel*, Mh. Chem. **91**, 450 (1960).

³ *K. Torkar*, *H. Worel* und *H. Krischner*, Mh. Chem. **91**, 653 (1960).

⁴ *K. Torkar* und *H. Krischner*, Mh. Chem. **91**, 658 (1960).

⁵ *K. Torkar* und *H. Krischner*, Mh. Chem. **91**, 757 (1960).

⁶ *K. Torkar* und *H. Krischner*, Mh. Chem. **91**, 764 (1960).

⁷ *K. Torkar*, *H. Egghart*, *H. Krischner* und *H. Worel*, Mh. Chem. **98**, 512 (1961).

⁸ *K. Torkar* und *L. Bertsch*, Mh. Chem. **92**, 525 (1961).

⁹ *K. Torkar* und *L. Bertsch*, Mh. Chem. **92**, 746 (1961).

¹⁰ *K. Torkar* und *H. Egghart*, Mh. Chem. **92**, 755 (1961).

¹¹ *K. Torkar*, *G. Faschinger*, *T. Helmen*, *K. Kleive* und *H. Moser*, Mh. Chem. **93**, 606 (1962).

Habersche Gamma-Gebiet des Aluminiumoxydes zu untersuchen und klarzustellen, ob und inwieweit es durch Verunreinigungen, vor allem durch Na, stabilisiert wird. Dazu wurden reinste Ausgangsmaterialien hergestellt und Na in verschiedenen Mengen und Arten eingebaut. In der vorliegenden letzten Mitteilung dieser Reihe sollen nun die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt und diskutiert werden.

1. Aluminiumtrihydroxyde

1.1 Bayerit

Reinstbayerit, der nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden kann, besitzt ein definiertes Kristallgitter, das in der ASTM-Kartei Nr. 8—96 (Ref. *H. P. Rooksby*) beschrieben ist. Die Indizierung gelingt nach den Angaben von *A. Unmack* (vgl. *H. Biegler*¹²), die Gitterkonstanten sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Werden Verunreinigungen in Bayerit eingebaut, so können scheinbare Strukturverschiedenheiten auftreten, die zur Beschreibung verschiedener Bayerit-Typen geführt haben. Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, haben wir an zwei verschiedenen Bayeritpräparaten eine genaue röntgenographische Untersuchung vorgenommen. Bei Präparat 1 handelt es sich um einen Reinstbayerit, der durch Hydrolyse von Aluminiumäthylat in Reinstwasser hergestellt worden war. Bayerit 2 ist ein Na-hältiger, nachgereinigter Industriebayerit, dessen chemische Analyse in Tab. 1 wiedergegeben ist.

Tabelle 1

Chem. Analyse des Bayerit 2

Na ₂ O	0,356 %	Fe	0,0078 %
Ti	0,0001 %	As	1 ppm
Cu	0,0001 %	Al ₂ O ₃	64,3 %
Der Glühverlust bei 1000°C betrug 36,2 %			

Während Reinstbayerit ein scharfes Röntgendiagramm aufwies, wurden bei dem verunreinigten Präparat vorwiegend diffuse Interferenzen festgestellt.

Beim Vergleich der Röntgen-Debye-Scherrer-Aufnahmen beider Präparate erkennt man, daß sich die Linienabstände und relativen Intensitäten gut decken. Obwohl im Röntgendiagramm des Industriebayerites eng benachbarte Linien auf Grund ihres diffusen Charakters zum Teil in Form breiter Banden koinzidieren, gelingt die Indizierung nach den Angaben von *A. Unmack*. Zusätzlich treten bei dem verunreinigten Präparat noch einige schwache Interferenzen auf, deren Zu-

¹² *H. Biegler*, Diss. T. H. Graz (1957).

ordnung nach den Angaben von *A. Unmack* nicht gelingt. Es handelt sich dabei um folgende Linien:

$d, \text{Å}$	Int.
2,39	30
2,045	10
1,79	10
1,74	5
1,41	5

Alle genannten zusätzlichen Interferenzen decken sich mit den Angaben für Hydrargillit (ASTM Karte 7—324, Ref. *Gillery*) und liegen untereinander auch im entsprechenden Intensitätsverhältnis vor.

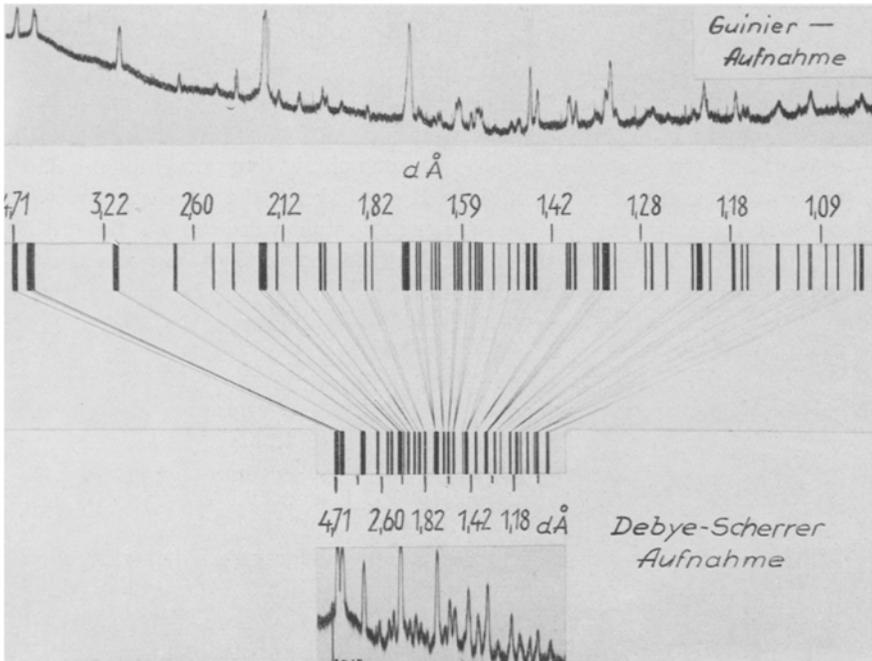


Abb. 1. Vergleich einer Debye-Scherrer- und einer Guinieraufnahme von Reinstbayerit

Während die Debye-Scherrer-Aufnahmen beider Präparate eine relativ gute Übereinstimmung zeigten, war diese Übereinstimmung beim Vergleich der Guinieraufnahmen nicht ohne weiteres zu erkennen. Die Guinieraufnahme von Bayerit 1 zeigt, wie erwähnt, gute Übereinstimmung mit der ASTM-Karte 8—96, während die Aufnahme des verunreinigten Bayerits 2 eine gute Übereinstimmung mit der ASTM-Karte

3—0156 (Ref. *W. Noll*) aufweist. Das läßt sich dadurch erklären, daß beim Aufnahmeverfahren nach Debye-Scherrer durch die gegenüber dem Guinierverfahren stark verminderte Auflösung eine Quasikoinzidenz eng benachbarter, diffuser Reflexe bewirkt wird, die auch eine geringfügige Verschiebung einzelner Intensitätsmaxima bewirken kann. Diese Verhältnisse sollen durch Abb. 1 veranschaulicht werden. Diesem Umstand schreiben wir es zu, daß über so viele verschiedene Bayerit-Typen berichtet wurde. Bei dem linienreichen Röntgendiagramm von Bayerit reicht die Auflösung des Debye-Scherrer-Verfahrens in den meisten Fällen nicht aus, um Beimengungen von Hydrargillit oder Nordstrandit als solche zu erkennen.

Aus unseren Untersuchungen an Reinstbayerit folgern wir, daß es nur *einen* Bayerit gibt und daß alle ähnlichen Formen durch Fremdstoffe stabilisierte Gitter aufweisen oder Gemenge von Bayerit mit geringen Anteilen Hydrargillit oder Nordstrandit darstellen, die ihrerseits ebenfalls durch Verunreinigungen stabilisierte Formen sind.

1.2 Hydrargillit

Da die Herstellung eines reinen Hydrargillites bisher nie gelungen ist, muß er, worauf schon mehrfach hingewiesen wurde, als alkalistabilisiertes Hydroxyd angesehen werden. Die Kristallstruktur ist der des Bayerits ähnlich und wurde auf Grund von Einkristall- und Guinieraufnahmen beschrieben. In Tab. 2 sind die kristallographischen Daten von Hydrargillit neben denen von Bayerit angegeben.

Tabelle 2

Hydrargillit (<i>H. Saalfeld</i> ¹³) Raumgruppe $P 2_1/n - C^2_2h$	Bayerit (<i>A. Unmack</i> ¹³) $P 2_1/a - C^2_2h$
$a = 8,676$	$a = 8,679$
$b = 5,077$	$b = 5,065$
$c = 9,731$	$c = 4,716$
$\beta = 94^\circ 34'$	$\beta = 90^\circ 12'$

1.3 Nordstrandit

*R. Nordstrand*¹⁴ beschrieb ein weiteres Aluminiumhydroxyd, das allgemein als Nordstrandit bekannt wurde. Aber bereits die Darstellungsweise durch Fällen von Aluminiumverbindungen mit Ammoniak läßt die Vermutung aufkommen, daß es sich auch hier, in Analogie zum Hydrargillit, um eine fremdstoffstabilisierte Form und nicht um ein reines $Al(OH)_3$ handelt.

¹³ *H. Saalfeld*, N. Jb. Miner., Abh. **96**, 1 (1960).

¹⁴ *R. Nordstrand*, Nature [London] **177**, 713 (1956).

2. Oxydhydroxyde

2.1 Diaspor

Diaspor zeigt als einziges Aluminiumhydroxyd die gleiche hexagonale Schichtfolge des Sauerstoffes wie Korund. Dadurch ist der direkte Übergang zu Korund bei relativ niedrigen Temperaturen möglich. Das Kristallgitter des Diaspor wird durch geringe Verunreinigungen nicht merklich verändert. Die im ASTM-Blatt 5—0355 angegebenen Werte für die Linienabstände von Diaspor gelten auch für Reinstdiaspor, über dessen Herstellung in ⁵ berichtet wurde.

2.2 Böhmit

Reiner Böhmit kann, wie bereits erwähnt³, entweder durch hydrothermale Zersetzung metallischen Aluminiums oder durch Behandlung von Reinstbayerit oder anderen Al-Hydroxyden mit Wasserdampf unter Druck hergestellt werden. Böhmit kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe D_{2h}^{17} mit den Achsen:

$$\begin{aligned} a &= 2,868 \text{ \AA} \\ b &= 12,227 \text{ \AA} \\ c &= 3,700 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Röntgeninterferenzen sind in der ASTM-Kartei 5—0190 (Ref. *H. E. Swanson* und *R. K. Fuyat*) angegeben.

Verunreinigungen, insbesondere Na, werden in viel geringerem Maße in das Böhmitgitter eingebaut als es bei Bayerit der Fall ist. Dabei konnten, in Abhängigkeit von der Entstehung und der Anwesenheit von Verunreinigungen, wohl Unterschiede im Kristallisationsgrad, nicht aber in der Kristallstruktur festgestellt werden. Dadurch ist es verständlich, daß bei Böhmit weniger verschiedene „Formen“ beschrieben wurden als bei Bayerit. Am häufigsten angegeben werden die beiden Formen, über die wir in der Folge diskutieren wollen.

O. Glemser und *R. Rieck*¹⁵ erhielten beim thermischen Abbau von Bayerit einen gestörten Böhmit, den sie als Böhmit A bezeichneten. Dieser Böhmit A, der ab 250—300°C vorliegt, zeigt Abweichungen vom bekannten Böhmitdiagramm. Hiezu können wir anführen, daß bei der beschriebenen Versuchsanordnung mit dem Auftreten eines Böhmites mit thermisch aufgeweiteter Struktur zu rechnen ist. Wir stellten fest, daß beim Erhitzen von Böhmit zwischen Zimmertemperatur und 430°C eine kontinuierliche Veränderung mehrerer Linien im Böhmitdiagramm auftritt. Während aber beim Erhitzen eines Bayeritpräparates eine proportionale Verlagerung sämtlicher Interferenzen zu kleineren Glanzwinkeln beobachtet werden kann, können bei Böhmit unter gleichen

¹⁵ *O. Glemser* und *R. Rieck*, *Angew. Chem.* **67**, 652 (1955).

experimentellen Bedingungen folgende Änderungen im Röntgendiagramm festgestellt werden:

a) Nur ein Teil der Interferenzen erfährt eine deutliche Verlagerung zu kleineren Glanzwinkeln, während andere Interferenzen hinsichtlich ihrer Lage unverändert bleiben.

b) Bei einigen der zu kleineren Glanzwinkeln verlagerten Interferenzen ist sowohl eine deutliche Abnahme der Intensität als auch der Linienschärfe zu beobachten.

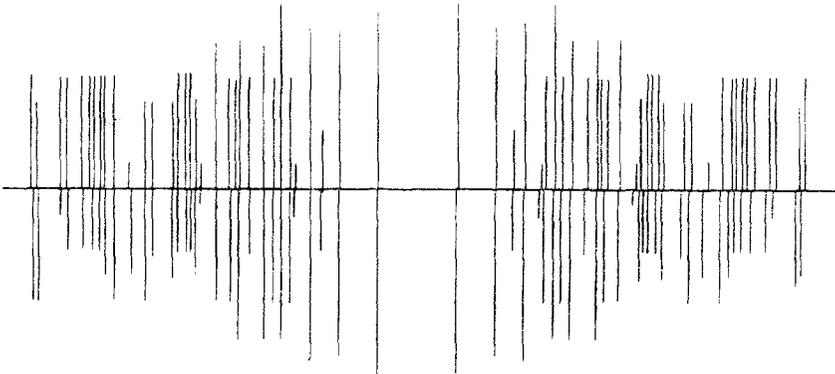


Abb. 2. Strichdiagramme von Böhmit bei Zimmertemperatur (oben) und 400° C (unten). Vergleiche Tabelle 3

c) Einige bei Zimmertemperatur deutlich voneinander getrennte Interferenzen mittlerer Glanzwinkel gehen im Bereich höherer Temperatur ineinander über. Andere, bei Zimmertemperatur nicht klar voneinander getrennte Interferenzen, sind im Bereich höherer Temperatur deutlich voneinander getrennt.

Diese Verhältnisse sollen durch Gegenüberstellen der Linienlagen und Intensitäten dieser beiden Zustände veranschaulicht werden. In Abb. 2 sind außer den Linienabständen auch die Strichdiagramme dieser beiden Formen angegeben.

Da die hier beschriebenen Strukturänderungen des erhitzten Böhmites nach Abschrecken auch bei Zimmertemperatur beständig sind, nehmen wir an, daß es sich bei dem von *O. Glemser* beschriebenen Böhmit A um einen Böhmit mit thermisch aufgeweiteter Struktur handelt.

Von einigen Autoren wurde über einen „Sekundär-Böhmit“ bzw. über einen „Defizitärbohmit“ berichtet. Allerdings wiesen schon *J. H. de Boer*¹⁶ und andere darauf hin, daß es sich bei diesem „nichtstöchiometrischen Böhmit“ um ein Gemisch aus Böhmit und $\text{Chi-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Eta-Al}_2\text{O}_3$ handelt und daß kein Grund vorliegt, dieses Gemisch als

¹⁶ *J. H. de Boer, J. Fortuin und J. Steggerda, Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. Ser. B 57, 434 (1954).*

eigene Form anzusprechen. Wir haben daher Grund zur Annahme, daß es im reinen Zustande nur *einen* Böhmit gibt.

Tabelle 3. Röntgen-Interferenzen von Böhmit bei Zimmertemperatur und 400°C. Vergleiche Abb. 2.

Böhmit (I, II) bei Zimmertemperatur		Böhmit (I, II) bei 400° C	
Int.	2 D _{mm}	2 D _{mm}	Int.
100	15,00	14,8	100
80	29,2	29,2	80
20	35,7	35,7	20
80	40,0	39,7	80
10	45,9	45,7	10
40	47,6	47,3	40
100	diff. 51,1	50,7 diff.	60
40	53,8	53,6	40
60	57,5	57,0	60
40	63,2	62,3	20
60	66,9		
40	67,6	66,7	60
40	70,7	69,6	40
60	75,3	74,9	40
10	81,1	80,5	5
30	82,9	82,8	30
40	85,5	84,7	20
40	86,8	85,4	20
40	89,6	89,1	20
30	91,5	91,2	30
30	99,2	98,5	20
30	101,9	101,3	40
10	108,1	106,5	30
40	113,5	112,9	40
40	117,0	116,1	30
40	118,5	118,2	20
40	120,9		
40	122,6	120,9 diff.	20
40	125,5	124,5	20
40	131,1	130,1 diff.	20
40	133,5	132,8	10
30	diff. 142,3	141,1	40
40	diff. 144,4	143,1	40

$$2D \times 0,9563 = 2\vartheta$$

Die Frage, ob es sich bei Böhmit um eine metastabile Form des Aluminiumoxydhydroxydes handelt und ob nur Diaspor als stabile Form anzusprechen ist, können wir auf Grund unserer Ergebnisse nicht entscheiden.

2.3 Al_2O_3 -Form K I

Über die Al_2O_3 -Form K I, die sowohl aus metallischem Aluminium als auch durch Behandlung von Aluminiumhydroxyden mit Wasserdampf unter Druck erhalten werden kann, wurde bereits in dieser Reihe⁴ berichtet. Dort wurde auch schon auf die Schwierigkeiten der systematischen Einordnung dieser Form hingewiesen. Beim Erhitzen der Al_2O_3 -Form K I, deren Röntgendiagramm keiner Gamma-Form ähnlich ist, erhält man an Luft ein Abbauprodukt, das Ähnlichkeit mit Kappa- Al_2O_3 aufweist.

3. Aluminiumoxyde

3.1 Alpha- Al_2O_3

Bei α - Al_2O_3 handelt es sich um das Endprodukt der Entwässerung aller genügend reinen Aluminiumhydroxyde und -oxyde. Die kristallographischen Daten von Korund wurden im ASTM-Blatt 5—0712 (Ref. H. E. Swanson und R. K. Fuyat) zusammengestellt.

Neben diesem stabilen Produkt gelang uns die Darstellung eines aktiven α - Al_2O_3 auf zwei verschiedenen Wegen^{5, 11}. Die kristallographischen Daten dieser aktiven Präparate stimmen mit denen des stabilen Korundes überein, doch sind die Interferenzen, bedingt durch geringe Teilchengröße und durch Gitterstörungen, gegenüber dem stabilen Präparat verbreitert. Als wichtige Reaktion sei hier auf die Bewässerung des aktiven α - Al_2O_3 mit Wasserdampf unter Druck zu Diaspor hingewiesen.

3.2 Gamma- Al_2O_3

Unter der Bezeichnung Gamma-Aluminiumoxyde werden allgemein diejenigen Aluminiumoxyde zusammengefaßt, die bei der Zersetzung von Aluminiumhydroxyden und Aluminiumverbindungen bei der Hydrolyse von Aluminiumsalzen bei höheren Temperaturen oder bei der Oxydation von metallischem Aluminium entstehen und die sich erst bei hohen Temperaturen (meist über $1000^\circ C$) in α - Al_2O_3 umwandeln. Das Kristallgitter dieser Verbindung wird als instabil angesehen. Gamma-Aluminiumoxyd enthält noch eine geringe Menge Wasser, das hauptsächlich in Form von OH im Gitter vorliegt.

3.2.1 Die Nomenklatur der Gamma-Aluminiumoxyde

Bezüglich der Nomenklatur der Gamma-Aluminiumoxyde herrscht eine Uneinheitlichkeit, die nicht zuletzt darauf zurückzuführen ist, daß einige Gamma-Aluminiumoxydformen gleichzeitig von verschiedenen Autoren beschrieben und mit verschiedenen Namen benannt, andererseits aber verschiedene Formen unter ein und derselben Bezeichnung zusammengefaßt wurden.

Bis zur Klärung dieser Verhältnisse und bis zur endgültigen systematischen Einordnung der verschiedenen Gamma-Formen des Aluminium-

oxydes, die eine Strukturaufklärung zur Voraussetzung hätte, sind wir in Nomenklaturfragen nach folgenden Richtlinien vorgegangen.

Alle Formen des Aluminiumoxydes, die bisher zum Gebiet des *Haberschen* Gamma-Aluminiumoxydes gerechnet wurden, fassen wir unter der Bezeichnung: „Gamma-Formen des Aluminiumoxydes“ zusammen. Wir verwenden diese Bezeichnung, obwohl wir uns bewußt sind, daß es sich nicht um wasserfreie Oxyde handelt, sondern weisen darauf hin, daß die Gamma-Formen des Al_2O_3 nach *O. Glemser*¹⁷ zur Gruppe der „Nichtstöchiometrischen Hydroxyde“ zu rechnen sind.

Die Gamma-Formen des Al_2O_3 teilen wir in eine Gamma-Gruppe und in eine Delta-Gruppe.

Zur Gamma-Gruppe zählen wir alle Formen, die Ähnlichkeiten mit dem primären Abbauprodukt des Böhmits aufweisen. Dazu sind alle bisher als Tieftemperaturformen bekannten Abbauprodukte, wie z. B. das $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Abbauprodukt des Bayerit oder das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Abbauprodukt des Böhmits, zu rechnen. Daneben sind hier aber auch jene Gamma-Formen des Al_2O_3 zusammengefaßt, die Ähnlichkeiten mit diesen primären Abbauprodukten der Aluminiumhydroxyde aufweisen. Als Beispiel sei das $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach *Steinheil*¹⁸ oder das Autoklaven-Gamma⁴ erwähnt. Zu dieser Gruppe wird auch das $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ gezählt, obwohl es als Abbauprodukt des Hydrargillits Na enthält. Die Pulveraufnahmen dieser Präparate zeigen nur wenige, meist diffuse Interferenzen, wobei die stärksten Linien bei $d = 1,40 \text{ \AA}$ und $d = 1,98 \text{ \AA}$ liegen. Die Präparate der Gamma-Gruppe besitzen ein verzerrtes Spinellgitter, in dem das Al bevorzugt in Oktaederlücken sitzt.

Die *Delta-Gruppe* umfaßt alle Hochtemperaturformen der Gamma-Aluminiumoxyde. Also ist das $\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$, welches als sekundäres Entwässerungsprodukt des Bayerits aus dem $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ entsteht, sowie das $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, das sich als sekundäres Abbauprodukt des Böhmits aus dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bildet, dazuzurechnen. Mit derselben Einschränkung wie früher ist auch das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dazuzuzählen, das als sekundäres Abbauprodukt des Hydrargillits aus dem $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ entsteht. Die Delta-Gruppe entsteht meist aus der Gamma-Gruppe bei Temperaturerhöhung, wobei eine Umgruppierung im Kristallgitter erfolgt. Dabei wechselt das Al von Oktaederbesetzung auf Tetraederplätze. Die Pulveraufnahmen dieser Gruppe weisen eine größere Zahl meist scharfer Interferenzen auf.

3.2.2 Abhängigkeit von der Struktur des Ausgangsmaterials

Bei der Entwässerung aller bekannten Aluminiumhydroxyde, mit Ausnahme von Diaspor, bildet sich eine kubische Packung des Sauer-

¹⁷ *O. Glemser*, *Angew. Chem.* **73**, 785 (1961).

¹⁸ *A. Steinheil*, *Ann. Physik* [5] **19**, 465 (1937).

stoffes aus, die erst bei hohen Temperaturen in die hexagonale des Korundes übergeht. *H. Saalfeld*¹³ hat an Hand von Einkristalluntersuchungen den Entwässerungsmechanismus der Hydrargillit-Chi-Reihe untersucht. Dabei wurde beobachtet, daß sich beim Austritt des Wassers aus dem Hydrargillitgitter zunächst eine stark fehlgeordnete Kugelpackung des Sauerstoffes bildet, wobei Al-Ionen auf Oktaederplätzen sitzen. Als wichtige Tatsache wurde festgestellt, daß der thermische Zerfall Hydrargillit $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in bezug auf das Kristallgitter nicht regellos erfolgt, sondern daß gewisse Gitterrichtungen bevorzugt werden, wodurch sich im Abbauprodukt bestimmte Gitteranordnungen stärker ausbilden.

Obwohl wir bei der Beobachtung des Bayeritabbaues nicht in der Lage waren, Einkristallaufnahmen durchzuführen, konnten wir doch an Hand von Röntgenaufnahmen, die in einer kontinuierlich arbeitenden Hochtemperaturkammer angefertigt wurden (*F. Endter*¹⁹), zeigen, daß die entstehenden

Gamma-Aluminiumoxyde ebenfalls gewisse Strukturelemente aus dem Gitter des Ausgangsmaterials übernehmen.

In Abb. 3 ist die Langzeitaufnahme eines Bayeritabbaues wiedergegeben. Bei der ersten Zeitmarke (unten) wurde der Bayerit innerhalb weniger Sekunden auf 210° erhitzt. Dabei tritt sofort eine Aufweitung des Kristallgitters auf, wie man aus der Lageveränderung der Röntgeninterferenzen erkennen kann. Diese Aufweitung des Kristallgitters tritt immer beim Erhitzen von Bayerit in Abhängigkeit von der herrschenden Tempera-

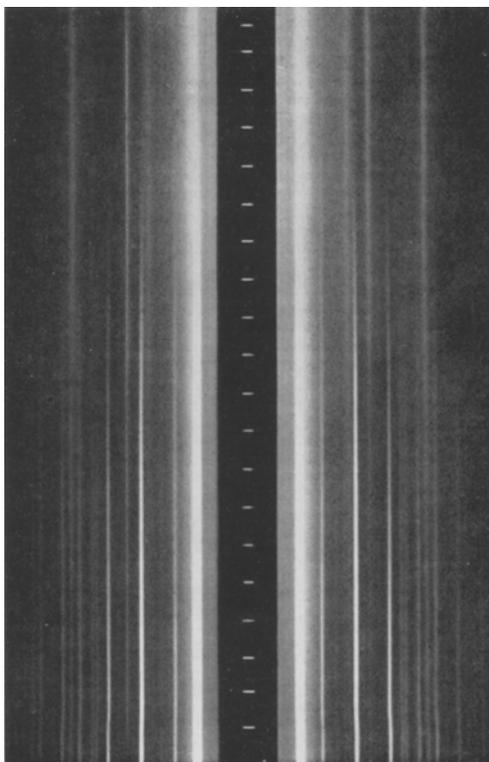


Abb. 3' Langzeitaufnahme eines Bayeritabbaues

¹⁹ *F. Endter*, Trabajos de la Tercera Reunión Internacional Sobre Reactividad De Los Solidos, Madrid, 291 (1957).

tur auf. Die Temperatur wurde in der Folge konstant gehalten und jede Stunde eine Zeitmarke angebracht. Ab Marke 2 erfolgte eine kontinuierliche Intensitätsabnahme aller Bayeritinterferenzen. Am weiteren Linienverlauf erkennt man, daß mit zunehmender Erhitzungszeit einzelne Orientierungen erhalten bleiben, während intensitätsschwächere Interferenzen bereits auslaufen und abbrechen. Es ist deutlich zu erkennen, daß einige γ - Al_2O_3 -Interferenzen in mehr oder weniger diffuser Form eine Fortsetzung von bereits im Bayeritdiagramm vorhandenen Linien bilden. Dies deutet darauf hin, daß gewisse geometrische Beziehungen, die im Gitter des Bayerits vorgegeben sind, im γ - Al_2O_3 erhalten bleiben.

3.2.3 Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Bildung und Stabilität von Gamma-Aluminiumoxyden

Verunreinigungen können in größerer Menge in das Gitter von Gamma-Formen eingebaut werden. Als Beispiel sei hier auf den Einbau von Li-Ionen hingewiesen. Dabei entstehen je nach Versuchsbedingungen verschiedenartige Präparate, die bei Temperaturerhöhung meist in das von E. Kordes²⁰ beschriebene ζ - Al_2O_3 übergehen.

Sehr unübersichtlich waren die Verhältnisse auch beim Einbau von F-Ionen. Einige dieser Formen haben wir bei der Beschreibung der thermischen Hydrolyse des AlF_3 gefunden und dort beschrieben¹¹. In manchen Fällen blieben bei solchen Präparaten die charakteristischen Gamma-Linien erhalten und neue Interferenzen waren daneben nachweisbar. Aber auch vollkommen neue Gitterformen wurden identifiziert.

Der Einfluß von Alkalimetallen, vor allem von Na, auf die Stabilität der γ -Al-oxyde wurde bereits in der 8. und 9. Mitt. dieser Reihe behandelt^{8,9}. Dabei war besonders der Unterschied zwischen Präparaten auffallend, die einerseits durch Hydrolyse von Al-Äthylat hergestellt, andererseits direkt aus metallischem Aluminium gewonnen worden waren. Während nämlich Bayerit oder Böhmit, die durch Hydrolyse von Al-Äthylat hergestellt waren, durch Zugabe von Na aktiviert wurden, war bei Präparaten, die direkt aus metallischem Al, sei es durch Elektrolyse oder im Autoklaven, entstanden waren, eine stabilisierende Wirkung des Natriums festzustellen. In der Folge wurden die Gamma-Formen, die aus stabilisierten, also besser kristallisierten Hydroxyden gebildet wurden, aktiviert; die aus aktiven Hydroxyden gebildeten Gamma-Formen dagegen stabilisiert.

3.2.4 Der Einfluß der Entwässerungsbedingungen auf den thermischen Abbau

Bei der Besprechung des thermischen Abbaues von Bayerit haben wir bereits auf die Zweigleisigkeit dieses Abbaues hingewiesen. Liegt die Teilchengröße des verwendeten Bayerits über einigen Mikron, so ent-

²⁰ E. Kordes, Z. Kristallogr. (A) **91**, 592 (1935).

steht beim Erhitzen an Luft eine Böhmit-Zwischenphase, deren Ausbildung im Verlauf der weiteren Erhitzung von der herrschenden Atmosphäre abhängt. Eine wasserdampfreichere Atmosphäre bewirkt eine Anreicherung der Böhmitphase, wogegen eine wasserdampfarme Atmosphäre der Böhmitbildung entgegenwirkt. *De Boer* und Mitarbeiter²¹ vertreten die Ansicht, daß, in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, Böhmit nur unter hydrothermalen Bedingungen entstehen kann. Dieser Auffassung wird die Annahme zugrunde gelegt, daß bei der Entwässerung von Aluminiumhydroxyden im Inneren der Kristalle ein Wasserdampfüberdruck entsteht, der sich durch die engen Poren nicht rasch genug ausgleichen kann. Unter Wirkung dieses Überdruckes soll sich beim Erhitzen Böhmit bilden.

Unsere Versuche zu dieser Frage haben gezeigt, daß eine wasserdampfreiche Atmosphäre wohl die Entstehung von Böhmit fördert, daß Böhmitbildung aber gänzlich verhindert werden kann, wenn Bayerit in einem Rohr im trockenen Stickstoffstrom erhitzt wird. Auch grobe Bayeritpräparate zeigen unter diesen Bedingungen beim thermischen Abbau keine Böhmitphase.

Mit der oft geäußerten Meinung, daß sich Böhmit als Hydratationsprodukt der bei der Bayeritentwässerung primär entstehenden Zersetzungsprodukte bildet, können wir nicht übereinstimmen, da bei der Entwässerung von Bayerit die Böhmitphase bereits in einem Temperaturgebiet entsteht, in dem neben Bayerit keine weiteren Zersetzungsprodukte nachweisbar sind.

Für die Böhmitbildung sind beim thermischen Abbau von Bayerit sowohl die Teilchengröße als auch die herrschende Wasserdampf-atmosphäre von Bedeutung, wobei sich beide Parameter überlagern können. Die Böhmitbildung wird sowohl durch Steigerung des Wasserdampf-partialdruckes über der Probe als auch durch Zunahme der Teilchengröße des Ausgangsmaterials verstärkt oder erst ermöglicht.

3.2.5 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse an Gamma-Formen des Al_2O_3

*F. Haber*²² sprach nur von einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, welches der ganzen Gruppe den Namen gegeben hat. Erst viel später erkannte man (vgl. *H. Stumpf*, *A. Russel*²³), daß in dem ursprünglichen Gamma-Gebiet zwischen Oxydhydroxyden und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine große Anzahl verschiedener Gamma-Formen existieren. Nachträglich wurde allerdings bei einigen Formen

²¹ *J. H. de Boer*, *J. Fortuin* und *J. Steggerda*, Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch., Ser. B. **57**, 170 (1954).

²² *F. Haber*, Naturwiss. **13**, 1007 (1925).

²³ *H. Stumpf* und *A. Russel*, Ind. Engng. Chem. **42**, 1398 (1950) und Alcoa Technical Paper Nr. 10.

festgestellt, daß es sich nicht um reine Aluminiumoxyd-Formen handelt, sondern daß fremdstoffstabilisierte Kristallgitter vorlagen. Da aber die meisten bisher untersuchten Gamma-Formen besonders durch Na verunreinigt waren, vermutete *G. F. Hüttig*, daß sich die Stabilitätsbereiche verändern und die Zahl der Gamma-Formen verringern könnten, wenn man sie in ganz reinem Zustand herzustellen versucht. Dies war der Grund für die Arbeiten, über die in den letzten 11 Mitteilungen berichtet wurde.

Es stellt sich dabei heraus, daß durch die Verwendung reiner Ausgangssubstanzen die Zahl der Gamma-Formen kaum verringert werden konnte, daß sich durch den Einbau von Na aber wohl die Stabilität und damit die Umwandlungstemperaturen, z. B. in α - Al_2O_3 , ändern. Darüber hinaus konnte aber auch gezeigt werden, daß durch andere stabilisierend wirkende Verunreinigungen — und zwar besonders durch Fluor — manche bisher unbekannte Gamma-Formen auftraten, die im reinen Zustande nicht bekannt sind. Ferner wurde gezeigt, daß auch bei reinen Ausgangsmaterialien je nach dem Kristallisationsgrad der Ausgangsmaterialien und je nach den Entwässerungsbedingungen verschiedene Gamma-Formen erhalten wurden. Daß einige dieser Formen, wie etwa γ -, η -, χ -, ϑ -, δ - und κ - Al_2O_3 besonders bekannt sind, liegt nur daran, daß man für ihre Herstellung immer wieder dieselben Ausgangsmaterialien, nämlich die Hydroxyde, verwendet. Geht man aber von metallischem Aluminium oder von Aluminiumsalzen aus, so gibt es noch eine große Zahl von bisher wenig oder nicht bekannten Gamma-Formen, die sich untereinander immer nur wenig, aber doch merkbar unterscheiden. Da sich diese Formen auch noch in ihrem Kristallisationsgrad oft stark unterscheiden, gibt man diesen anderen Formen meist keine eigenen Namen mehr, sondern spricht nur mehr von Al_2O_3 -Formen, entweder der Gamma- oder der Delta-Gruppe. Diese Vielgestaltigkeit im Bereich der Gamma-Formen des Al_2O_3 führen wir, abgesehen von dem Umstand, daß das Al im Kristallgitter weitgehend zwischen Oktaeder- und Tetraederbesetzung wechseln kann, auf zwei weitere Ursachen zurück: Durch den geringen Ordnungsgrad der zunächst entstehenden Gamma-Formen ist es möglich, daß bestimmte Strukturelemente des Ausgangszustandes im Gitter des γ -Aluminiumoxydes eine Fortsetzung finden. Dadurch erklären wir die Tatsache, daß sich sehr reine Gamma-Formen, wie etwa das η - Al_2O_3 , das γ - Al_2O_3 oder das Autoklaven-Gamma, um nur einige Beispiele zu nennen, voneinander unterscheiden.

Andererseits ist allgemein die wichtige Rolle bekannt, die der Wassergehalt auf die Ausbildung der verschiedenen γ -Aluminiumoxyde ausübt. Vielfach wird die Ansicht vertreten, daß es sich bei γ - Al_2O_3 um kein reines Aluminiumoxyd handelt, sondern daß ein Wasserstoff-Aluminiumspinell etwa der Zusammensetzung $5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ vorliegt. Der Wasser-

stoff, der in Form von OH im Gitter eingebaut ist, kann durch andere Ionen ersetzt werden. Als Beispiel sei hier auf das ζ - Al_2O_3 nach *E. Kordes*²⁰ verwiesen, dessen Gitter durch Li-Zusätze stabilisiert wird. Auch wären in diesem Zusammenhang die F-stabilisierten γ -Aluminiumoxyde zu nennen, auf die bereits hingewiesen wurde. In diesem Falle sind die Einbaumöglichkeiten, bedingt durch die ähnlichen Ionenradien des F- und des OH-Ions, besonders günstig. Aber vielfach dürfte der Ersatz nur weniger OH-Ionen im Gitter genügen, um Strukturunterschiede hervorzurufen. Bei Anwesenheit auch nur geringer Verunreinigungen kann man also mit dem Auftreten abweichender Abbauprodukte rechnen. Auf diese Weise lassen sich die vielfältigen Formen erklären, die beim Abbau verschiedener Aluminiumverbindungen erhalten werden.

Unsere Ergebnisse lassen sich damit in der Aussage zusammenfassen, daß ebenso viele verschiedene γ -Aluminiumoxyde zu erwarten sind, als man Ausgangssubstanzen und Bildungsbedingungen findet.

Die in 12 Mitteilungen in den Monatsheften für Chemie veröffentlichten Arbeiten über Aluminiumhydroxyde und -oxyde wurden auf Initiative und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *G. F. Hüttig* im Jahre 1954 begonnen und nach seinem Tode am 1. XII. 1957 in seinem Sinne weitergeführt und vollendet.

Es ist den Mitarbeitern und Schülern *Hüttigs* ein Bedürfnis, auf diesem Wege ihre Dankbarkeit und Verehrung für ihren allzu früh verstorbenen Lehrer nochmals zum Ausdruck zu bringen.