

Das Zustandsdiagramm des Systems Aluminiumoxyd/Wasser*

Von

K. Torkar und H. Worel

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1957)

Ausgehend von thermochemischen Daten wurde das Zustandsdiagramm des Systems Aluminiumoxy-Wasser berechnet. Durch den Vergleich mit Bildungsreaktionen von Aluminiumhydroxyden wurde Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung festgestellt. Ausgehend von diesem Gleichgewichtsdiagramm ergaben kinetische Überlegungen, daß man zur Erklärung des Auftretens von Böhmit bei der Zersetzung von grobteiligen Trihydroxyden die bisher angenommene Theorie des „inneren Autoklaven“ nicht heranzuziehen braucht, sondern daß unmittelbar aus dem Diagramm unter Berücksichtigung der verschiedenen Aktivierungsenergien und deren Veränderungen beim Entwässern von grobteiligem Trihydroxyd die Bildung von Böhmit und beim Entwässern von feinteiligem Trihydroxyd die Bildung von Gamma-Oxyden folgt.

Durch eine Reihe von Arbeiten¹⁻²⁴ sind in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Aluminiumhydroxyde und ihrer Abbauprodukte bei

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome und C. M. Tucker, Ind. Eng. Chem. **42**, 1398 (1950).

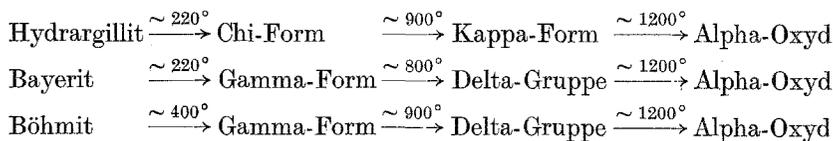
² A. S. Russel, Techn. Paper No. 10, Alumina Properties, Aluminium Company of America (Alcoa), Pittsburgh. 1953.

³ H. P. Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals. The Mineralogical Society British Museum, London SW 7, Edited by Brindley G. W. 1951.

⁴ R. A. van Nordstrand, W. P. Hettinger und C. D. Keith, Nature **177**, 713 (1956).

der thermischen Entwässerung wieder neue Probleme in den Vordergrund des Interesses gerückt, obwohl bis zu diesem Zeitpunkt dieses Gebiet, vor allem durch die Arbeiten von *G. F. Hüttig* und *R. Fricke*²⁵ im großen und ganzen abgeschlossen zu sein schien.

Eines dieser neuerdings wieder aufgeworfenen Probleme ist die Frage nach den Abbauprodukten bei der thermischen Entwässerung der Aluminiumhydroxyde unter Berücksichtigung der Teilchengrößenabhängigkeit und die Frage nach der Beschaffenheit und Struktur der im ehemaligen Gamma-Aluminiumoxyd-Gebiet (nach *F. Haber*²⁶) auftretenden Abbauprodukte. Man neigt jetzt zur Ansicht, daß beim thermischen Abbau *sehr feiner* Hydroxydteilchen nachstehende Abbaufolgen auftreten:



Man unterscheidet demnach im alten Gamma-Gebiet Nieder-
temperaturformen (Chi-Form und Gamma-Form) und Hochtemperatur-

⁵ *K. B. Day* und *V. J. Hill*, *J. Physic. Chem.* **57**, 946 (1953).

⁶ *M. H. Jellinek* und *J. Fankuchen*, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2259 (1949).

⁷ *J. H. de Boer*, *J. M. H. Fortuin* und *J. J. Steggerda*, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch.*, Ser. B **57**, 170 (1954).

⁸ *J. H. de Boer*, *J. M. H. Fortuin* und *J. J. Steggerda*, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch.*, Ser. B **57**, 434 (1954).

⁹ *O. Glemser* und *G. Rieck*, *Angew. Chem.* **68**, 182 (1956).

¹⁰ *H. Wiele*, *Angew. Chem.* **67**, 126 (1955).

¹¹ *W. Hüttig* und *H. Ginsberg*, *Z. anorg. Chem.* **278**, 93 (1955).

¹² *H. Ginsberg* und *M. Köster*, *Z. anorg. Chem.* **271**, 41 (1952).

¹³ *O. Glemser* und *G. Rieck*, *Angew. Chem.* **67**, 652 (1955).

¹⁴ *K. Sasvári* und *A. Hegedüs*, *Magyar Kémiai Folyóirat* **60**, 333 (1955).

¹⁵ *J. H. de Boer* und *G. M. H. Houben*, *Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids*, S. 237. Gothenburg. 1952.

¹⁶ *H. Thibon*, *J. Charrier* und *R. Tertian*, *Bull. soc. chim. France* **18**, 384 (1951).

¹⁷ *M. Prettre*, *B. Imelik*, *L. Blanchin* und *M. Petitjean*, *Angew. Chem.* **65**, 594 (1953).

¹⁸ *D. Papee* und *R. Tertian*, *Bull. soc. chim. France* **22**, 983 (1955).

¹⁹ *D. Papee*, *C. r. acad. sci.*, Paris **235**, 952 (1952).

²⁰ *D. Papee*, *C. r. acad. sci.*, Paris **235**, 2536 (1952).

²¹ *B. Imelik*, *C. r. acad. sci.*, Paris **233**, 1284 (1951).

²² *D. Papee* und *R. Tertian*, *C. r. acad. sci.*, Paris **235**, 1668 (1953).

²³ *R. Tertian* und *D. Papee*, *C. r. acad. sci.*, Paris **236**, 1565, 1668 (1953).

²⁴ *Ch. Alexanian*, *C. r. acad. sci.*, Paris **241**, 46 (1955).

²⁵ *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, *Hydroxyde und Oxyhydrate*. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. 1937.

²⁶ *F. Haber*, *Naturwiss.* **13**, 1007 (1925).

formen (Kappa-Form und Delta-Gruppe). Die Bezeichnung „Gruppe“ wurde gewählt, weil es derzeit noch nicht sicher ist, ob innerhalb einer solchen Gruppe nur eine oder mehrere definierte, allerdings sehr ähnliche Phasen existent sind. Von „Formen“ spricht man deshalb, weil es sich nicht um echte Oxyde, sondern im Sinne von *O. Glemser*⁹ eigentlich um Oxyde mit Hydroxylgruppen (Oxyhydroxyde) handelt. Da wir bei den späteren Berechnungen diese Differenzierung nicht berücksichtigen können, sprechen wir hier im Sinne von *Haber* weiterhin allgemein von Gamma-Oxyden.

Bei zunehmender Korngröße der Aluminium-Trihydroxyde tritt immer mehr die Umwandlung zu Böhmit und seine sich daranschließenden Abbaufolgen als paralleler Reaktionsweg auf, welcher auf das Auftreten einer sogenannten „inneren Autoklavenwirkung“ bei den großen Teilchen zurückgeführt wird.

Eine zweite Gruppe von Forschern beschäftigt sich neuerlich mit den Fragen eines Zustandsdiagramms bei dem System Aluminiumoxyd-Wasser. Dazu gehören besonders *G. Ervin* und *E. F. Osborne*²⁷ sowie *A. W. Laubengayer* und *R. S. Weisz*²⁸, die versucht haben, dieses Diagramm auf Grund experimenteller Erkenntnisse aufzustellen, wobei sie besonders das Gebiet höherer Drucke untersuchten. Sie verwendeten dabei als Ausgangsmaterial in der Hauptsache Aluminiumhydroxyd-Gele und Gamma-Oxyde, die sie im Autoklaven mit oder ohne Impfung behandelten und stellten die Reaktionsprodukte fest bzw. sehr oft nur die Tendenz einer Umwandlungsrichtung. Das nach diesen Ergebnissen aufgestellte Diagramm von *Osborne* ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Dazu ist zu bemerken, daß dieses Diagramm kein Zustandsdiagramm im üblichen Sinne sein kann, da die Zustände immer nur von einer Seite, und zwar von der wasserreichen oder ungeordneten (aktiven), erreicht wurden, wodurch das Charakteristikum eines Gleichgewichtes fehlt.

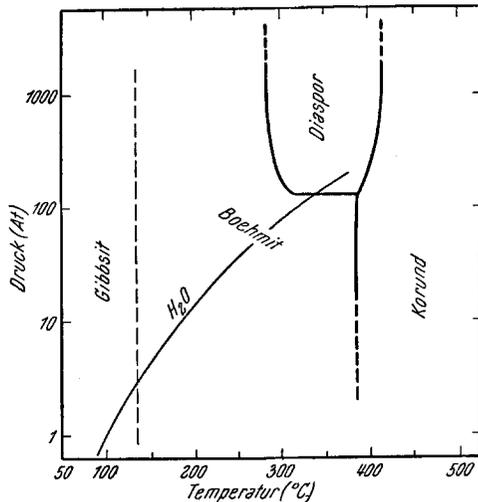


Abb. 1. Das Osbornesche Diagramm

Dazu ist zu bemerken, daß dieses Diagramm kein Zustandsdiagramm im üblichen Sinne sein kann, da die Zustände immer nur von einer Seite, und zwar von der wasserreichen oder ungeordneten (aktiven), erreicht wurden, wodurch das Charakteristikum eines Gleichgewichtes fehlt.

²⁷ *G. Ervin jr.* und *E. F. Osborne*, *J. Geol.* **59**, 381 (1950).

²⁸ *A. W. Laubengayer* und *R. S. Weisz*, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 247 (1943).

Das *Osbornesche* Diagramm ist daher kein Gleichgewichtsdiagramm, sondern ein Schaubild, aus dem man die Reaktionsprodukte ablesen kann, die bei der Behandlung eines Geles oder Gamma-Oxydes unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen entstehen.

Andererseits ist es aber ebenso unmöglich, aus Zersetzungsversuchen (thermischer Abbau) von Hydroxyden Rückschlüsse auf ein Gleichgewichtsdiagramm zu ziehen, da die Zersetzungstemperaturen im wesentlichen durch die Kinetik der Reaktion (Aktivierungsenergie) bestimmt werden.

Ein Zustandsdiagramm — also eine Aussage, in welchem Druck- und Temperaturgebiet die einzelnen Verbindungen thermodynamisch stabil sind — kann unserer Meinung nach nur durch Berechnung, ausgehend von thermochemischen Daten erhalten werden. Auch wenn wir wissen, daß in der Praxis die Reaktionen nicht oder nicht immer reversibel verlaufen, so gibt uns das auf Grund von Berechnungen unter der Annahme des Vorliegens echter Gleichgewichte aufgestellte Diagramm doch eine wertvolle Grundlage für weitere Überlegungen. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir die folgenden Berechnungen durchgeführt.

Für die Rechnungen wurden die folgenden Werte des Bureau of Standards, zitiert bei *K. Kelley*²⁹, verwendet:

	Normalbildungs- enthalpie	Normalentropie	Molwärme C_p bei 298° K
	kcal/Mol	Cl/Mol	cal/Grad Mol
Hydrargillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$)	— 613,7	33,51	44,49
Böhmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$)	— 471,00	23,15	31,37
Gamma- Al_2O_3	— 384,84	11,0*	18,88**
Wasserdampf	— 57,84	45,13	8,00

Für Bayerit waren keine Werte bekannt. Nach den Untersuchungen von *R. Fricke*³⁰ unterscheidet sich der Energieinhalt von Bayerit nur

²⁹ *K. Kelley*, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. X. High-Temperature Heat Content, Heat Capacity and Entropy Data for Inorganic Compounds. U. S. Department of Interior, Bureau of Mines Bulletin 476 (1949).

* Dieser Wert wurde angenommen aus der Überlegung, daß die Entropie für das Gamma-Oxyd nicht größer sein kann als die des Alpha-Oxydes (aus der Umwandlung Gamma \rightarrow Alpha folgend), aber aus Analogieschlüssen auch nicht sehr viel kleiner als diese sein wird. Ein etwaiger Fehler dieses Wertes — sowie der anderen Entropiewerte — beeinflusst die Gleichgewichtslage bei mittleren Temperaturen nur wenig, da bei der Reaktionsentropie der Entropiewert des Wasserdampfes überwiegt.

** Es wurde hier der Wert für Alpha angenommen. Er spielt für den Kurvenverlauf in mittleren Temperaturgebieten fast keine Rolle.

³⁰ *R. Fricke* und *B. Wullhorst*, Z. anorg. Chem. **205**, 131 (1932).

wenig von dem des Hydrargillits, so daß man für orientierende Zwecke hier unter Hydrargillit allgemein ein Trihydroxyd verstehen kann. Diaspor wurde in diesem Diagramm nicht berücksichtigt. Die unsichersten Werte der obigen Tabelle sind diejenigen von Gamma-Oxyd, da es in verschiedenen Aktivitätsgraden vorliegen kann und schwer zu definieren ist.

Da bei allen Zersetzungsreaktionen zunächst Gamma-Oxyd entsteht, muß mit diesen Werten gerechnet werden, auch wenn Gamma-Oxyd

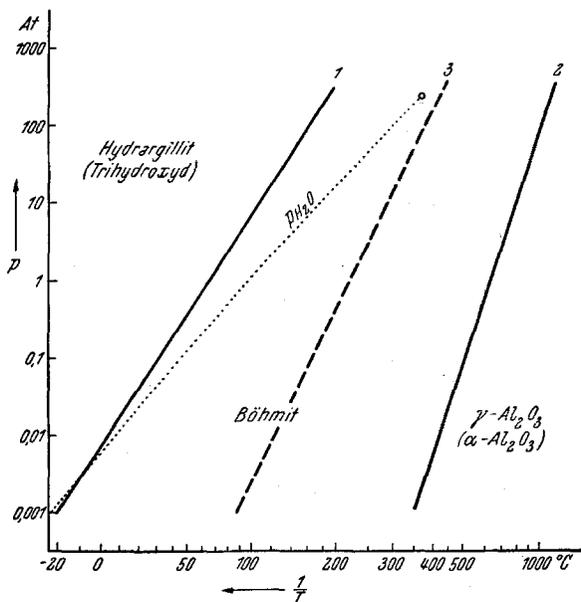
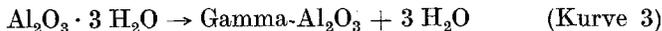
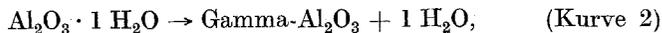


Abb. 2. Das berechnete Diagramm

bei allen Temperaturen instabil ist und in das Alpha-Oxyd übergehen sollte. Die Gleichgewichtskonstante K_p für die drei Reaktionen



wurde nach der zweiten Ulich'schen Näherung

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} + \frac{\overline{\Delta C_p} \cdot f(T)}{R}$$

berechnet. Die daraus berechneten Dampfdrucke sind in Abb. 2 eingezeichnet. Die Kurven sind bei den gewählten Koordinatenmaßstäben

praktisch geradlinig. Für Temperaturen über 400° C sind die Kurven infolge des Fehlens von genaueren Werten unsicher.

Bei Umwandlungen fester Stoffe und besonders bei der Reaktion $(AB)_{\text{starr}} \rightarrow A_{\text{starr}} + B_{\text{gasf.}}$ weiß man vor allem durch die Arbeiten von *G. F. Hüttig*^{31, 32}, daß der entstehende Stoff A_{starr} oft sehr stark mit Gitterbaufehlern usw. behaftet und somit aktiv ist, das heißt, einen größeren Energieinhalt als im stabilen Zustande hat. Nimmt nun ein aktiver Stoff an einem Gleichgewicht teil, so muß der Mehrgehalt an Energie berücksichtigt werden, und zwar in unserem Falle dadurch, daß man die Bildungsenthalpie um diesen Mehrbetrag verkleinert. Geringe Änderungen der Bildungsenthalpie bewirken aber bereits bemerkenswerte Verschiebungen der Dampfdruckkurven, welcher Umstand bei der Diskussion unseres Diagrammes besonders zu berücksichtigen ist. Ist bei der Reaktion Hydrargillit \rightarrow Böhmit + Wasser der Böhmit aktiv, so verschiebt sich die Dampfdruckkurve stark nach rechts, ist der Hydrargillit aktiv, erfolgt die Verschiebung nach links. Analoges gilt für die übrigen Reaktionen. Bei Annahme eines zum Beispiel um 1% größeren Energieinhaltes würden bei den vorliegenden Reaktionen diese Verschiebungen etwa 50 bis 100° ausmachen.

Diskussion des Diagrammes

Das Auffallendste in dem Diagramm, das im Gebiet höherer Temperaturen und höherer Drucke keinen Anspruch auf Genauigkeit mehr erheben kann und dort nur mehr orientierenden Charakter hat, ist die Feststellung, daß das Existenzgebiet des Hydrargillits oder allgemein der Trihydroxyde bei relativ tiefen Temperaturen liegt, und zwar bei Temperaturen, die dem mit Zersetzungsreaktionen der Aluminiumhydroxyde vertrauten Chemiker als viel zu tief erscheinen mögen. Die zweite Feststellung ist die, daß wir uns von Zimmertemperatur an oder wenig darüber bis zu mittleren Temperaturen im Existenzgebiet des Böhmits befinden (zwischen Kurve 1 und 2), welche Feststellung besonders für die Theorie des „inneren Autoklaven“ interessant ist.

Zur ersten Feststellung möchten wir anführen, daß die Zersetzungsreaktionen der Hydroxyde zunächst in keinem Zusammenhang mit dem Gleichgewichtsdiagramm stehen, sondern kinetisch zu behandeln sind. Wenn wir das Diagramm an Beispielen der Praxis erproben wollen, dann müssen wir Bildungsreaktionen heranziehen, die den von der Berechnung aus gestellten Bedingungen eher entsprechen.

³¹ *G. F. Hüttig* und *A. Zörner*, Z. anorg. Chem. 184, 180 (1929).

³² *G. F. Hüttig*, Handbuch der Katalyse, Bd. VI. Wien: Springer-Verlag. 1943.

A. Bildungsreaktionen

Darunter wollen wir hier Reaktionen verstehen, die zur Bildung von Aluminiumhydroxyden oder -oxyden führen, wobei von anderen Aluminiumverbindungen ausgegangen werden soll. Wenn zum Beispiel bei der Hydrolyse von Aluminiumäthylat ein Hydroxyd entsteht, so ist es wahrscheinlich, daß dabei dasjenige entsteht, das unter den gewählten Bedingungen das thermodynamisch stabilste ist. Wenn auch bei diesen Reaktionen die *Ostwalds*che Stufenregel die Verhältnisse etwas verschleiern kann, so haben wir doch dabei den Vorteil, daß die Aktivierungsenergien dieser Vorgänge im Gegensatz zum thermischen Abbau der Hydroxyde hier keine Rolle spielen.

a) Die Reaktion: Aluminium + Wasser gibt Aluminiumhydroxyd

Diese Reaktion kann so durchgeführt werden, daß man ein mit Quecksilber oder Quecksilberchlorid aktiviertes Aluminium mit Wasser reagieren läßt. Dabei entstehen zwar mit Quecksilber verunreinigte Hydroxyde, aber der Vergleich mit dem Diagramm zeigt gute Übereinstimmung, denn es entsteht bei Zimmertemperatur Bayerit (und nach *Fricke*²⁵ bei langer Lagerung unter Wasser Hydrargillit), bei merklich erhöhter Temperatur und besonders bei 100° aber bereits Böhmit.

Eine andere Art der Ausführung dieser Reaktion ist die Behandlung von Aluminium ohne Aktivator mit Wasser im Autoklaven bei Temperaturen von oberhalb 200° C³³. Dabei erhält man in Übereinstimmung mit dem Diagramm immer Böhmit.

b) Hydrolyse von Al-Verbindungen, besonders Alkoholate

Diese Reaktion führt zum Beispiel bei Aluminiumäthylat³⁴ zwischen 0 bis 20° C immer zu Bayerit, zwischen 20 und 70° C entsteht daneben auch Böhmit, der sich allmählich in Bayerit umwandelt und über 70° C entsteht bei der Hydrolyse nur mehr Böhmit.

c) Elektrolyse von Wasser mit Aluminiumelektroden

Bei dieser Reaktion wird intermediär an der Kathode zunächst Aluminiumhydrid gebildet, das sich mit Wasser sofort zu Hydroxyd umsetzt. Auch bei dieser Reaktion entsteht bei Zimmertemperatur Bayerit oder ein Gel, bei Temperaturen über 50° C aber Böhmit³⁵.

Alle diese Bildungsreaktionen beweisen eindeutig, daß das Existenzgebiet des Böhmits tatsächlich bis in die Nähe der Zimmertemperatur reicht.

³³ U. S. Pat. 2758011 vom 7. 8. 1956.

³⁴ Brit. Pat. 760081 vom 31. 10. 1956.

³⁵ V. Kohlschütter, Helv. Chim. Acta 14, 14 (1931).

B. Zersetzungsreaktionen

Hier spielen, wie schon erwähnt, die Fragen des Energieinhaltes der entstehenden Phasen (aktive Zustände) und der Aktivierungsenergien die entscheidende Rolle. Trotzdem können wir einige qualitative Überlegungen an das Diagramm anschließen.

a) Die Umwandlung: Trihydroxyd \rightarrow Böhmit

Sie geht im allgemeinen bei rund 200° C vor sich. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion scheint demnach ziemlich hoch zu sein. Erwähnt sei hier noch, daß bei der Trocknung von feuchtem Bayerit (also Bedingungen, die dem Gleichgewichtsdigramm mehr entsprechen) bereits bei 110° C etwas Böhmit entstehen kann.

b) Die Umwandlung: Böhmit \rightarrow Gamma-Oxyd

Sie geht im allgemeinen in der Gegend von 400° vor sich. Es handelt sich jedoch dabei meist um Böhmit, die durch Zersetzung von Trihydroxyden entstanden und dementsprechend aktiv sind. Dadurch verschiebt sich die Dampfdruckkurve entsprechend unserer vorhin gemachten Bemerkung nach links. Im Autoklaven hergestellte und stabile Böhmit (1,0 Mole Wasser!) zersetzen sich erst bei rund 460° C. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion scheint demnach klein zu sein.

c) Die Umwandlung: Trihydroxyd \rightarrow Gamma-Oxyd

Die Affinität dieser Reaktion ist bei allen Temperaturen kleiner als diejenige der Umwandlung zum Böhmit. Böhmit ist also bei den mittleren Temperaturen die stabile Phase. Ist aber die Umwandlung vom Trihydroxyd zum Böhmit durch irgendwelche Gründe gehemmt, so könnte eine Umwandlung von Trihydroxyd zum Gamma-Oxyd rechts von der Kurve 3 des Diagrammes stattfinden. Das so gebildete Gamma-Oxyd müßte sich zwar wieder zu Böhmit bewässern, aber bei den üblichen Zersetzungsreaktionen ist das dafür notwendige Wasser meist nicht vorhanden.

d) Die Theorie des „inneren Autoklaven“

Die Theorie des inneren Autoklaven besagt, daß der normale Weg des thermischen Abbaues eines Trihydroxyds derjenige zum Gamma-Oxyd ist. Er tritt bei sehr feinteiligen Trihydroxydpulvern ein. Bei großen Pulverteilchen tritt zunächst auch eine geringfügige Zersetzung zum Gamma-Oxyd ein, aber das dabei entstehende Wasser staut sich im Inneren des Kornes durch eine zu kleine Diffusionsmöglichkeit nach außen und erzeugt dadurch einen Überdruck, wodurch — genau wie bei den Reaktionen in einem Autoklaven — die Bedingungen zur Ent-

stehung von Böhmit gegeben sind. Dadurch tritt bei der Entwässerung grober Trihydroxyde in der Hauptsache Böhmit auf.

Dieser Theorie des inneren Autoklaven ist entgegenzuhalten, daß nach Lage des Zustandsdiagrammes gar kein Grund besteht, solche Annahmen für die Bildung des Böhmites ins Treffen zu führen. Nach dem Diagramm ist ja die Umwandlung zum Böhmit, als der in diesem Bereich stabilen Phase, der „normale“ Weg. Es bleibt lediglich zu erklären, warum man, ausgehend von einem sehr feinteiligen Trihydroxyd, ein Gamma-Oxyd erhält. Zur Erklärung dieser Tatsache bieten sich die verschiedenen Aktivierungsenergien an.

Wie schon erwähnt, muß die Aktivierungsenergie der Umwandlung Trihydroxyd \rightarrow Böhmit verhältnismäßig groß sein, jedenfalls viel größer als die Aktivierungsenergie der Umwandlung Trihydroxyd \rightarrow Gamma-Oxyd, denn beide Reaktionen gehen in der Gegend von 200° vor sich, also ist der experimentell gefundene Umwandlungspunkt sehr viel weiter von dem theoretischen Umwandlungspunkt Trihydroxyd \rightarrow Böhmit als vom theoretischen Umwandlungspunkt Trihydroxyd \rightarrow Gamma-Oxyd entfernt. Die Aktivierungsenergien liegen so, daß kleinere Änderungen bereits eine Umkehrung der Reaktionsabläufe bewirken können. Im normalen Fall, also bei Vorliegen eines grobkörnigen und dementsprechend stabilen Trihydroxydes liegt das Verhältnis der Aktivierungsenergien derart, daß zuerst die Reaktion Trihydroxyd \rightarrow Böhmit abläuft. Ein feinteiliges Trihydroxyd ist aber durch die große Oberfläche und andere Störungen, wie sie bei sehr feindispersen Pulvern immer vorhanden sind, aktiviert und hat demnach einen Mehrgehalt an Energie. Dieser Mehrgehalt an Energie bewirkt aber eine Herabsetzung der Aktivierungsenergien für beide Reaktionswege um einen bestimmten Betrag. Diese Herabsetzung wirkt sich bei der relativ hohen Aktivierungsenergie des Vorganges Trihydroxyd \rightarrow Böhmit nur wenig aus, aber um so stärker bei der dagegen kleinen Aktivierungsenergie des Vorganges Trihydroxyd \rightarrow Gamma-Oxyd. Dadurch werden die Verhältnisse umgedreht: die Reaktion Trihydroxyd \rightarrow Böhmit ist durch die nach wie vor noch große Aktivierungsenergie gleich stark gehemmt wie früher, aber für die Reaktion Trihydroxyd \rightarrow Gamma ist die Aktivierungsenergie jetzt wesentlich kleiner wie früher, somit bildet sich als Abbauprodukt ein Gamma-Oxyd. Der Böhmit wäre wohl die stabile Phase, aber er kann sich infolge seiner zu großen Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion Trihydroxyd \rightarrow Böhmit nicht bilden. Das bei diesem Vorgang gebildete Gamma-Oxyd hätte wohl nach dem Diagramm die Verpflichtung, sich zum Böhmit wiederzubewässern, aber bei den normalen Abbaureaktionen ist in der Praxis das dafür notwendige Wasser nicht vorhanden.

Diese geschilderte Auffassung ist unserer Meinung nach naheliegender und mit dem Zustandsdiagramm besser im Einklang als die Autoklaven-

theorie und erklärt ebenfalls das Auftreten von Gamma-Oxyd bei der Zersetzung feinteiliger Trihydroxyde. Die Tatsache, daß bei Schichtenanalysen im Inneren des Kornes Böhmit, an den Außenbezirken aber Gamma-Oxyd gefunden wurde, ist mit unserer Auffassung genau so verträglich wie mit der Autoklaventheorie, denn im Inneren eines Kornes haben wir stabiles Trihydroxyd, welches sich im „normalen“ Weg zum Böhmit umsetzt, während die Außenbezirke immer aktiver und energiereicher sind (vgl. den Oberflächenraum nach *G. F. Hüttig*³⁶) und sich daher im Sinne des soeben Vorgebrachten zu Gamma-Oxyd umsetzen.

³⁶ Siehe bei *K. Torkar*, *O. Scheikl* und *H. Egghart*, Arch. Eisenhüttenwesen, dzt. im Druck.