

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. БЕЛЕЦКИЙ

О СТРУКТУРЕ ОКИСИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ
АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 3 X 1950)

Структура окисной пленки, образующейся в естественных условиях на поверхности алюминия, до настоящего времени никем еще не определена из-за того, что ни рентгеновские, ни электронные интерференции от нее не получаются. С целью увеличения толщины этой пленки А. Рот ⁽¹⁾, подвергая алюминий электролитическому окислению, получил сравнительно толстые пленки окиси, которые, однако, также не дали своих дифракционных линий при исследовании их в монохроматическом рентгеновском излучении методом порошков. Только после нагревания указанных пленок при температуре выше 700° ему удалось наблюдать на рентгенограмме линии, расчет которых позволил определить постоянную кристаллической решетки, равную 7,90 Å, которая соответствует γ-окиси алюминия.

П. Д. Данков и Д. В. Игнатов ⁽²⁾, Д. В. Игнатов ⁽³⁾ и др. исследовали методом дифракции электронов окисные пленки, образовавшиеся при окислении алюминия в газовом разряде, в атмосфере кислорода. В результате авторы обнаружили на электронограммах дифракционные кольца, по которым определили постоянную кристаллической решетки, совпавшую с таковой для γ-окиси алюминия. На основании полученных данных авторы считают, что пленка окиси, образующаяся в обычных условиях на поверхности алюминия, также состоит из γ-окиси алюминия.

Не останавливаясь на обзоре литературы, посвященной структуре окиси алюминия, образующейся на поверхности алюминия (достаточно подробный обзор приведен в различных работах указанных авторов), обратим внимание только на две появившиеся недавно работы по рентгенографическому и электронографическому исследованию окисных слоев, полученных анодным окислением алюминия в сернокислой ванне ⁽⁴⁾ и на поверхности алюминиевого анода электролитического конденсатора ⁽⁵⁾, в которых указывается на образование при окислении поверхностного слоя алюминия γ-окиси алюминия и бемита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Проведенные нами эксперименты позволили установить, что бемит образуется не при окислении алюминия, а является продуктом вторичной реакции, происходящей между весьма дисперсной окисью алюминия, находящейся на поверхности алюминия, и водой.

Мы исследовали рентгенографическим и электронографическим методами так называемую «алюминиевую медицинскую пудру», полученную А. П. Беляевым, М. Н. Розовым и С. А. Конторовой ⁽⁷⁾, путем весьма тонкого измельчения и изотермического окисления алюминия, ко-

торая напоминает по своему виду ламповую копоть. Химическим методом установлено содержание в указанной пудре 10—15% активного алюминия. Остальное представляет собой окись алюминия. Степень измельчения этой пудры такова, что 80% частиц имеет размеры до 1 μ , 19,3% — до 5 μ и 0,7% — 5 μ .

Несмотря на такое большое содержание в этом препарате окиси алюминия, ни рентгенографическим методом, ни электронографическим обнаружить окиси алюминия в нем не удалось. Во всех случаях на соответствующих снимках появлялись значительный фон от некогерентно рассеянного излучения и, кроме него, весьма слабые интерференционные линии на рентгенограммах и кольца на электронограммах от алюминия.

На основании этого можно предположить, что либо кристаллики окиси алюминия в указанной пудре весьма дисперсны, либо поверхностный окисный слой на алюминии состоит из незакономерно расположенных атомов алюминия и кислорода, т. е. представляет собой аморфное вещество.

Поскольку в одной из наших прежних работ (6) был исследован процесс оводнения дисперсной γ -окиси алюминия (кристаллы были равны 20 \AA) и тогда не были установлены какие-либо структурные изменения γ -окиси алюминия, мы, имея столь дисперсную окись алюминия, как в медицинской пудре, сочли необходимым вновь изучить процесс оводнения этой окиси. Для этого пробирки с указанным препаратом и дистиллированной водой находились длительное время при температуре 10—12°. Следы реакции видны были уже на второй день, так как заметно стало увеличение объема содержимого пробирок и быстрое поглощение воды препаратом, вследствие чего пришлось несколько раз доливать в них воду. Со временем содержимое пробирок стало светлеть. Засыпанный черный порошок на 6-е сутки сделался темносерым. На 10-е сутки препарат стал серовато-желтым.

Рентгеноструктурное исследование получившихся образцов показало, что препарат серовато-желтого цвета представляет собой дисперсный бемит. На полученной рентгенограмме видны наиболее интенсивные, но расширенные интерференции от бемита. Со временем содержимое пробирки становилось все более светлым. Не останавливаясь на исследовании других промежуточных образцов, укажем только, что на 24-е сутки получился препарат, от которого в железном излучении получена рентгенограмма. Некоторые из расчетных величин приведены в табл. 1. Оказалось, что образовавшийся препарат имеет кристаллики гексагональной системы.

Из полученных данных следует, что среднее значение постоянных кристаллической решетки $a = 5,01 \text{ \AA}$ и $c = 4,70 \text{ \AA}$, что удовлетворительно совпадает с литературными данными (9) для байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$, согласно которым $a = 0,01 \text{ \AA}$ и $c = 4,76 \text{ \AA}$.

Принимая плотность байерита равной 2,529 (8) и число молекул в элементарной ячейке равное 2, находим молекулярный вес соединения, который оказался равным 78,5, удовлетворительно совпадающий с величиной молекулярного веса соединения $\text{Al}(\text{OH})_3$ равного 78.

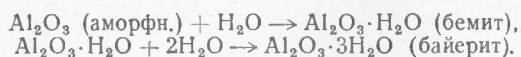
Таким образом, в элементарной ячейке байерита содержится 2 молекулы $\text{Al}(\text{OH})_3$, на основании чего мы имеем право приписать соеди-

Таблица 1

$\frac{hkl}{n, p.}$	2τ в \AA	$\sin^2 \theta$	hkl	a^2 в \AA^2	c^2 в \AA^2
1	24,81	0,0424	001	—	22,0
2	26,70	0,0497	100	25,00	—
3	36,28	0,0924	101	25,23	—
4	47,25	0,1544	110	25,01	—
5	52,70	0,1909	111	25,21	—
6	69,61	0,3203	112	25,23	—
7	84,18	0,4403	103	25,10	—
8	94,02	0,5383	113	25,12	—

552

нению, образующему одну элементарную ячейку, состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, реакции оводнения окиси алюминия можно представить в следующем виде:



Кстати укажем, что получившийся в описанных условиях байерит довольно стоек, так как в течение 26 суток не замечено перехода его в гидрагиллит, который является, как принято до сих пор считать, конечным продуктом старения байерита.

На основании изложенного мы полагаем, что гидроокись алюминия — бемит, обнаруженный авторами работ (⁴, ⁵) в окисной пленке на поверхности алюминия, является продуктом вторичной реакции, реакции высокодисперсной или аморфной окиси алюминия, образующейся при окислении алюминия, с водой. Не исключено поэтому, что при весьма длительном нахождении алюминия во влажной атмосфере на его поверхности со временем может образоваться весьма тонкий слой гидроокиси алюминия с одной или тремя молекулами воды, в зависимости от продолжительности нахождения алюминия во влажном воздухе.

Государственный всесоюзный научно-исследовательский
алюминиево-магниевый институт

Поступило
4 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Рот, Zs. anorg. u. allg. Chem., **244**, 48 (1940). ² П. Д. Данков и Д. В. Игнатов, ДАН, **54**, № 3 (1946). ³ Д. В. Игнатов, ДАН, **54**, № 4 (1946). ⁴ J. Trillat et O. R. Tertian, Rev. de l'Aluminium, **10**, № 159, 315 (1949). ⁵ E. Brandenberger u. Häfeli, Helv. chim. Acta, **31**, 4, 1168 (1948). ⁶ М. С. Белецкий, Сборн. Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов, 1949, стр. 185. ⁷ А. П. Беляев, М. Н. Розов и С. А. Конторова, Горн. журн., № 4—5, 30 (1946). ⁸ R. Fricke u. H. Severin, Zs. anorg. u. allg. Chem., **205**, 287 (1932). ⁹ B. Montoro, Ric. Sci. Progr. Techn., **13**, 565 (1942).