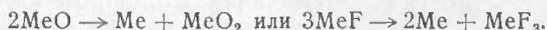


М. С. БЕЛЕЦКИЙ и М. Б. РАПОПОРТ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 20 VIII 1951)

Известно, что при высоких температурах образуются и в определенных условиях являются устойчивыми карбиды, нитриды, кислородные и другие соединения низшей валентности (субсоединения) и др. Наименее изучены так называемые субсоединения, которые являются промежуточными продуктами и играют определенную роль в высокотемпературных восстановительных процессах. Эти соединения во многих случаях ниже определенной температуры распадаются на металл и соединения обычной валентности по примерной схеме:



Несмотря на это, при известных условиях все же удается наблюдать некоторые субсоединения (SiO , TiO и др.) и в твердом виде.

Для технических процессов, идущих с восстановлением окиси алюминия, представляет значительный интерес возможность образования субокиси алюминия, сведения о существовании которой в газообразном состоянии, в виде AlO , известны из спектральных данных (1). Однако в твердом состоянии субокись алюминия до сих пор еще никто не наблюдал.

При изучении нами условий восстановления углеродом окиси алюминия совместно с кремнеземом при температурах выше 1800° в вакууме ($p = 1$ мм рт. ст.), среди известных продуктов реакции (SiC , SiO , Al_4C_3 , Al_2O_3) на угольном конденсаторе удалось наблюдать незнакомое образование в виде тонких удлиненных кристаллов. Микрхимическим анализом установлено наличие в них значительного количества алюминия.

Крупные кристаллы этой же фазы были получены при нагревании в вакууме ($p = 1$ мм рт. ст.) — при температуре выше 1800° — смеси, состоящей из алюминия и окиси алюминия. Такие же кристаллы получались из этой же смеси при нормальном давлении и температуре 1900 — 2000° в трубчатой короткозамкнутой печи, закрытой герметически с одной стороны, где при небольшом доступе воздуха преобладала атмосфера CO .

Во всех случаях нагревателями служили графитовые трубки. Исходная смесь, состоящая из алюминиевой пудры и чистого глинозема, брикетировалась без связующих материалов. Полученные в результате этого цилиндры диаметром 15 мм и высотой 10 мм разбивались на две части и помещались в графитовый тигель, который закрывался графитовой крышкой.

Образовавшиеся при указанных условиях светлоголубые кристаллы располагались в тигле в виде радиальной сетки на 10—15 мм выше загруженных исходных брикетов. Это обстоятельство свидетельствует о том, что они кристаллизовались из газообразной фазы. Судя по тому, что кристаллы были достаточно чистые и однородные и среди них не обнаружены ни карбид алюминия (Al_4C_3), ни карбонитрид алюминия (Al_3C_3N), хорошо знакомые нам по другим исследованиям, можно заключить, что они не являются продуктом взаимодействия алюминия или его окиси с углеродом.

Изучаемые кристаллы имели в большинстве случаев вид прозрачных игл и дендритов из хорошо ограненных шестигранных призм, увенчанных такими же пирамидами. На рис. 1 показаны кристаллы этого соединения при 45-кратном увеличении. Некоторые иглы достигали в длину 22—25 мм.

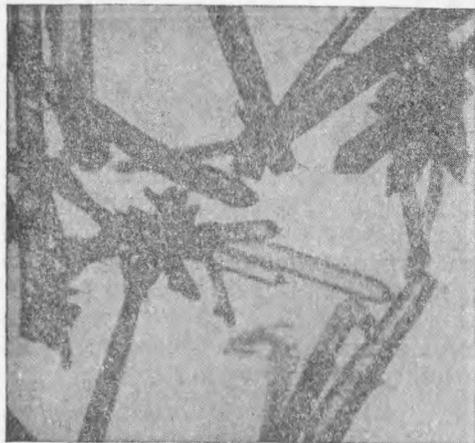


Рис. 1. Кристаллы образовавшегося соединения. $\times 45$

Кристаллооптическим исследованием установлена однородность и анизотропность полученных кристаллов. Показатели преломления, по данным В. В. Лапина, оказались: $N'_g = 2,19 \pm 0,03$, $N'_p = 1,13 \pm 0,02$.

Исследование кристаллов вдоль их продольной оси в непрерывном спектре молибденового излучения показало наличие у них шестерной оси симметрии. На основании исследования отдельных кристаллов и по другим направлениям приходим к выводу, что они должны быть отнесены к классу симметрии D_{6h} .

Для определения постоянных кристаллической решетки и других данных, характеризующих структуру и состав кристаллов образовавшегося соединения, последние были исследованы также методами вращения и порошков.

Вращение кристалла вокруг оси C позволило определить период идентичности вдоль этой оси, который оказался равным 4,95 Å.

С целью уточнения постоянных кристаллической решетки, в нефилтрованном железном излучении от измельченных кристаллов, получена рентгенограмма, показанная на рис. 2 (см. вклейку к стр. 729).

В результате графического индцирования интерференций, появившихся на указанной рентгенограмме, и расчетов по квадратичной формуле для гексагональной системы, с учетом поглощения образцом рентгеновских лучей, определены значения a и c кристаллической решетки, которые оказались следующими: $a = 3 \cdot 10 \pm 0,01$ Å; $c = 4,99 \pm 0,01$ Å; $c/a = 1,61$.

Таким образом, исследованные кристаллы относятся к гексагональной системе и имеют наиболее плотную упаковку атомов.

Анализ индексов интерференций позволил установить, что указанная решетка может быть отнесена к одной из следующих пространственных групп: D_{3h} , C_{6v}^4 или D_{6h}^4 .

В структурных таблицах с найденными нами постоянными кристаллической решетки хорошо совпадают значения для нитрида алюминия AlN , в элементарной ячейке которого находятся 2 молекулы. Однако исследование различных свойств полученных нами кристаллов показывает отличие их от нитрида алюминия. Так например, не-

которые авторы (2, 3), изучавшие нитрид алюминия, указывают, что он либо белого, либо желтого, либо серого цвета. Удельный вес его, по одним данным, 3,05 (3), по другим, 3,26 (4). Последняя величина, кстати, больше соответствует найденной нами рентгенографической плотности. Известно также свойство нитрида алюминия разлагаться водой, что явилось, между прочим, основой так называемого способа Серпека, рассчитанного на одновременное получение из него глинозема и аммиака.

Свойства полученного нами вещества отличаются от указанных свойств нитрида алюминия. Кристаллы исследуемого соединения крупные, голубого цвета, в измельченном виде совершенно не реагируют ни с водой, ни с соляной, ни с серной кислотами как на холоду, так и при длительном кипячении. Наблюдалось лишь медленное взаимодействие при нагревании со щелочью. Кристаллы найденного нами соединения при 1000—1100° покрываются на поверхности окисью алюминия. Плотность соединения, определенная пикнометрически, равна 2,74.

Полностью химический состав указанного соединения определить не удалось из-за малого количества имевшегося вещества.

Следует указать, что опыты по получению новых количеств кристаллов, несмотря на соблюдение условий эксперимента, оказались во многих случаях невозможными. Вместе с тем совпадение структурных данных с таковыми для нитрида алюминия настоятельно требовало определения азота в исследуемых кристаллах. С этой целью проба вещества подвергалась анализу на азот по методу Кьельдаля, который рекомендуется (5) для определения нитридов и, в частности, AlN в сталях. При этом было установлено, что разложения кристаллов с выделением аммиака, указывающего на присутствие нитрида алюминия, ни разу не происходило.

Так как образование кристаллов происходило (и в вакууме, и при нормальном давлении в атмосфере, обогащенной CO) в результате реакции между алюминием и окисью алюминия, то мы предположили, что в описанных условиях образовалось одно из соединений алюминия низшей валентности с кислородом — AlO или Al₂O по схеме:



Для установления состава образовавшегося соединения нами определен его молекулярный вес, исходя из рентгеноструктурных данных и величины плотности.

Подставляя в известное равенство $nM = v\rho / m_H$ (где n — число молекул соединения в элементарной ячейке, M — молекулярный вес соединения, v — объем элементарной ячейки, ρ — плотность соединения, m_H — вес атома водорода, равный $1,65 \cdot 10^{-24}$ г) полученные нами экспериментальные данные, находим значение $v\rho / m_H = 69,74$. Сравнение этой величины с молекулярными весами AlO и Al₂O указывает на наиболее близкое совпадение ее со значением для Al₂O. Принимая молекулярный вес наблюдаемого нами соединения равным 69,94, получаем число молекул n в элементарной ячейке, равное 1.

Подстановка в приведенное уравнение величины молекулярного веса нитрида алюминия (AlN) дает число молекул в элементарной ячейке, равное 1,69, что значительно отличается от упомянутой выше величины.

Таким образом, исследованные нами кристаллы, вероятнее всего, состоят из соединения состава Al₂O. Такой состав соединения, где алюминий одновалентный, можно ожидать, исходя из строения электронной оболочки алюминия. Если при обычных условиях алюминий

трехвалентен, т. е. в образовании соединения участвуют все внешние (s^2p -) электроны, то при особых условиях соединение может образоваться при отдаче атомом алюминия лишь p -электрона.

Выше указано, что решетка исследуемого соединения может быть отнесена к одной из следующих пространственных групп: D_{3h} , C_{6v}^4 или D_{6h}^4 . Но так как для каждой из них требуется не меньше двух молекул, а согласно нашим расчетам в элементарной ячейке Al_2O содержится только одна молекула, то это несоответствие должно быть выяснено дальнейшим изучением характера описанного соединения и его структуры.

Всесоюзный алюминиево-магниевый институт

Поступило
4 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Пирс и А. Гейдон, Отождествление молекулярных спектров, 1949.
² Ullmann, Enzyklopedie der techn. Chemie, 1, 274 (1928). ³ J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorg. and Theoret. Chem., 8, 111 (1940). ⁴ Stackelberg u. Spiess, Zs. f. phys. Chem., 175, 140 (1935). ⁵ А. М. Дымов, Технический анализ руд и металлов, 1943.