

М. С. БЕЛЕЦКИЙ

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ ОКИСИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ  
НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком [Д. С. Белянкиным] 30 IV 1953)

На основании ранее проведенного исследования (1) было высказано предположение о том, что на поверхности алюминия при обычных условиях образуется аморфная окись ( $Al_2O_3$ ), которая, взаимодействуя с водой, вначале дает бемит ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ), а затем байерит ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ). Такое предположение было основано на результатах рентгенографического структурного исследования продуктов, образовавшихся при реакции так называемой медицинской пудры\* с водой. Проведенные в дальнейшем опыты позволили углубить исследование и получить данные, дающие возможность сделать предположения о механизме окисления алюминия при обычных условиях и фазовом составе окисленного слоя. Для установления особенностей строения окисленного слоя, находящегося на поверхности алюминия, исследованы взаимодействия  $\gamma$ -окиси, полученной прокаливанием дисперсного бемита и медицинской пудры с водой в жидком и парообразном состояниях, а также проведены рентгенографическое и электронографическое изучение соответствующих продуктов.

Рентгенографическим структурным исследованием установлено, что кристаллики  $\gamma$ -окиси, получившиеся во время нагревания бемита при  $480^\circ$ , имеют размер примерно  $20 \text{ \AA}$ . При рентгенографическом и электронографическом исследованиях медицинской пудры дифракционные эффекты удалось наблюдать только от оставшегося неокисленного алюминия. От окисленной же части они не обнаружены, что может быть объяснено отсутствием в ней упорядоченного расположения атомов алюминия и кислорода.

В результате исследования поглощения паров воды обоими препаратами получены данные, показанные на рис. 1.

Ход этих кривых указывает на различный характер поглощения паров воды образцами. Частицы медицинской пудры (кривая I), поглощая небольшое количество паров воды (до 5%), сравнительно быстро насыщаются ими; дисперсная  $\gamma$ -окись, полученная при  $480^\circ \text{ C}$  (кривая II), поглощает за 10 суток до 21% воды, а полученная при  $600^\circ$  (кривая III) за это же время поглощает около 18%. Повышение температуры нагревания  $\gamma$ -окиси алюминия до  $800^\circ$  (кривая IV) приводит к резкому сокращению ее адсорбционной способности — в этом случае за 10 суток поглощено около 10% влаги. Таким образом, чем выше температура нагревания  $\gamma$ -окиси, тем меньше паров воды адсорбируют образовавшиеся кристаллики. Явление это вполне закономерно. Оно обусловлено большим

\* Медицинская пудра получена А. П. Беляевым, М. Н. Розовым и С. А. Которовой путем весьма тонкого измельчения и изотермического окисления алюминия при обычных температурах (2).

развитием поверхности частиц  $\gamma$ -оксида, а уменьшение ее адсорбционной способности объясняется укрупнением кристалликов и, следовательно, уменьшением удельной поверхности.

В свете этого казалось бы, что медицинская пудра должна состоять из кристалликов большего размера, чем  $\gamma$ -окись, нагретая при  $800^\circ$ . Однако это не так. Небольшая адсорбционная способность медицинской пудры объясняется не большими размерами кристалликов, а совершенно иным строением окисленного слоя, находящегося на поверхности алюминиевых частиц.

Рентгенографическим структурным исследованием образцов  $\gamma$ -оксида алюминия и медицинской пудры, поглотивших указанные количества паров воды, установлено отсутствие у них каких-либо структурных изменений. При нагревании этих же образцов вся влага удаляется при  $105^\circ$ .

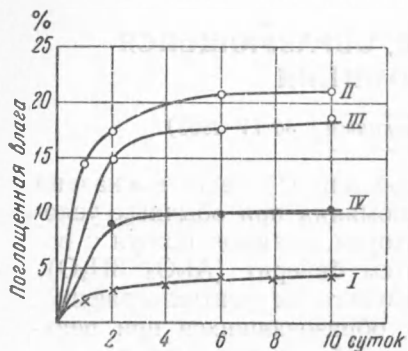


Рис. 1. Поглощение паров воды  $\gamma$ -окисью алюминия и медицинской пудрой

Эти данные, таким образом, также указывают на различное поведение обоих препаратов в воде. В то время как медицинская пудра претерпела существенное изменение и превратилась в байерит,  $\gamma$ -окись алюминия осталась такой же, какой она была до оводнения.

Невозможность образования при обычных условиях из  $\gamma$ -оксида и воды гидрооксида объясняется, повидимому, тем, что для внедрения молекул воды в трехмерную решетку с довольно большой степенью упорядоченности расположения атомов алюминия и кислорода необходима затрата значительной энергии. Без затраты энергии самопроизвольное образование гидрооксида (как это имеет место в случае взаимодействия медицинской пудры с водой) невозможно.

На основании рассмотрения условий приготовления медицинской пудры можно считать, что фазовый состав ее должен быть примерно таким же, как состав окисной пленки, находящейся на поверхности алюминия, окислившегося при обычных условиях.

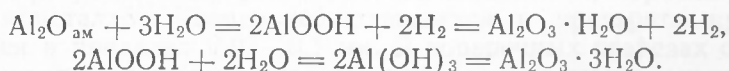
В соответствии с современными воззрениями алюминий окисляется диссоциированными молекулами кислорода. Так как при обычных условиях диффузия ионов кислорода в решетку алюминия не может быть значительной, то строение окисленного слоя должно определяться относительно небольшой энергией взаимодействия между поверхностными атомами алюминия и ионами кислорода. При этих условиях маловероятно, чтобы окисленный слой состоял из трехмерных образований окиси алюминия. Следует предположить, что в таком случае на поверхности алюминия должны прочно удерживаться лишь те ионы кислорода, которые адсорбированы и непосредственно соприкасаются с атомами алюминия.

Такое предположение, между прочим, может быть подтверждено данными Гертинга (3), изучавшего фотоэффект при облучении алюминия ультрафиолетовыми лучами. При изучении этого явления установлено значительное перемещение порога в сторону коротких волн и уменьшение

фототока при окислении поверхности алюминия кислородом воздуха, впущенного в вакуумную установку. После повторного эвакуирования установки фототок хотя и увеличился, но прежней величины не достиг. Полученные данные позволяют считать, что при откачке воздуха из установки с поверхности алюминия удаляются молекулы кислорода, непрочно удерживаемые атомами алюминия.

Таким образом, окисленный слой, находящийся на поверхности алюминия, по видимому, состоит из одинарного или близкого к нему слоя атомов кислорода, удерживаемых относительно небольшими силами притяжения, действующими между атомами алюминия и кислорода. Исходя из этого, можно предположить, что в результате такого взаимодействия  $3p$ -электроны двух атомов алюминия переходят на  $2p$ -оболочку адсорбированных атомов кислорода после диссоциации его молекулы. Образующийся в результате этого мономолекулярный окисленный слой, состоящий из двумерных образований  $Al_2O^*$ , не дает диффракционных эффектов при исследовании рентгеновским и электронографическим методами. Если же окисление алюминия будет происходить при более высоких температурах, то в реакции примут участие также и два  $3s$ -электрона атома алюминия. В этом случае в зависимости от температурных и иных условий может образоваться кристаллическое соединение  $Al_2O$ . Такой случай действительно установлен нами при исследовании окислившихся мельчайших брызг, вылетающих из струи алюминия при выливании его из ванны\*\*. Рентгенографическим структурным исследованием установлено, что эти окислившиеся частицы состоят из смеси  $Al_2O$  и  $\alpha-Al_2O_3$ . После нагревания этих частиц на воздухе при  $1250^\circ$   $Al_2O$  полностью окисляется до окиси, превращаясь в  $\alpha-Al_2O_3$ .

Таким образом, если допустить, что при окислении алюминия возникает слой, состоящий из неупорядоченных двумерных образований  $Al_2O$ , то спонтанно происходящие реакции, в результате которых из медицинской пудры получают бемит и байерит, могут быть записаны в виде:



Всесоюзный алюминиево-магниевый институт  
Ленинград

Поступило  
30 III 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. С. Белецкий, ДАН, 75, № 4, 551 (1950). <sup>2</sup> А. П. Беляев, М. Н. Розов, С. А. Конторова, Горн. журн., № 4—5, 30 (1946). <sup>3</sup> Н. Gerding, Z. phys. Chem., Abt. B, 11, N. 1, 1 (1930). <sup>4</sup> М. С. Белецкий, М. Б. Рапопорт, ДАН, 80, № 5, 751 (1951).

\* Существование такого соединения в кристаллическом виде доказано в работе (4).

\*\* Образцы найдены и присланы нам для исследования П. К. Ковшиковым.