

М. И. БАНЕЕВА, Н. А. БЕНДЕЛИАНИ

О НОВОЙ МОДИФИКАЦИИ $\text{Al}(\text{OH})_3$, II, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 9 IV 1973)

При исследовании поведения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ в условиях высоких давлений и температур была обнаружена фаза, метастабильная в нормальных условиях, рентгенограмма которой отличалась от рентгенограмм всех изученных ранее фаз в этой системе. Неизвестная фаза была получена при давлении водяного пара 80 кбар* и температуре 400° по методике, позволяющей сохранять высокое давление водного флюида на протяжении всего эксперимента⁽¹⁾. Исходными твердыми продуктами служили химические реактивы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ марки ч.д.а., каждый из которых в результате 15-минутной экспозиции в указанных РТ-условиях образовывал одну и ту же известную фазу.

Химический состав синтезированной фазы удалось определить методом термовесового анализа, проведенного в атмосфере воздуха. Потеря веса образца при нагревании составляет 34,3% и сопровождается эндотермическим эффектом, который фиксируется в виде пика на дифференциальной кривой нагревания с минимумом при 363° (рис. 1); продукт отжига представляет собой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Количество потерянной воды соответствует трем молекулам на каждую молекулу окиси алюминия, п, таким образом, состав новой фазы отвечает формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Все рефлексы, присутствующие на дифрактограмме новой модификации, названной нами $\text{Al}(\text{OH})_3$, II, были проиндцированы на основе кубической ячейки с параметром $a = 7,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$; результаты индцирования, интенсивности рефлексов и межплоскостные расстояния приведены в табл. 1. Расчет плотности при $Z = 8$ дает величину $2,77 \text{ г/см}^3$; увеличение плотности по сравнению с фазой низкого давления $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) составляет 14,0%. Плотность спрессованного порошка новой фазы, измеренная пикнометрическим способом, оказалась равной $2,6 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$.

Поскольку было очевидно, что речь идет о полиморфизме $\text{Al}(\text{OH})_3$, вызванном действием давления, то для отыскания типа структуры новой плотной модификации следовало в первую очередь обратиться к структурам, характерным для гидроокислов трехвалентных металлов, имеющих больший, по сравнению с алюминием, ионный радиус. Оказалось, что индексы рефлексов $\text{Al}(\text{OH})_3$, II и характер распределения интенсивностей обнаруживают явную аналогию с таковыми для гидроокиси индия состава

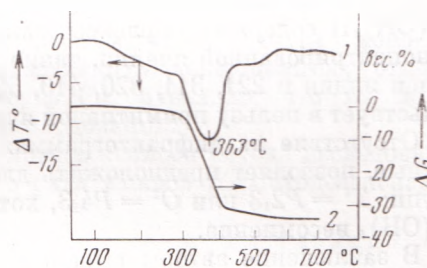


Рис. 1. Результаты термического анализа $\text{Al}(\text{OH})_3$, II. 1 — дифференциально-термический анализ, 2 — потери веса

* Давление в камере оценивалось по шкале, основанной на скачках электросопротивления Bi (25,4; 26,9; 77,0 кбар).

Таблица 1

Межплоскостные расстояния, интенсивность и индексы отражений новой фазы $\text{Al}(\text{OH})_3$ II. $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$

$I_{\text{виз}}$	hkl	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	$I_{\text{виз}}$	hkl	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$
100	200	3,579	3,601	5	520, 432	1,334	1,337
10	220	2,549	2,547	10	440	1,275	1,274
10	221	2,407	2,402	5	530, 433	1,239	1,235
30	310	2,259	2,278	10	531	1,220	1,218
60	311	2,171	2,172	10	600, 442	1,200	1,201
5	222	2,067	2,079	5	620	1,137	1,139
10	320	1,998	1,998	10	622	1,085	1,086
15	321	1,926	1,924	5	444	1,043	1,040
35	400	1,796	1,801	5	640	1,000	0,9990
5	410, 322	1,751	1,747	5	642	0,9620	0,9626
60	420	1,613	1,611	10	820, 644	0,8760	0,8736
25	422	1,469	1,470				

$\text{In}(\text{OH})_3$, которая считается изоструктурной $\text{Sc}(\text{OH})_3$ ⁽²⁾. Объемноцентрированная кубическая ячейка гидроокиси скандия (пространственная группа $T_h^5 = \text{Im}\bar{3}$, $Z = 8$) может рассматриваться как сверхструктура по отношению к мономолекулярной ячейке ReO_3 , которая в свою очередь родственна на структуре перовскита (CaTiO_3).

Однако в отличие от $\text{Sc}(\text{OH})_3$ дифрактограммы $\text{In}(\text{OH})_3$ ^(3, 4) и $\text{Al}(\text{OH})_3$ II содержат рефлексы, запрещенные законом погасания для объемноцентрированной ячейки, такие как 111, 210, 311, 320 в случае гидроокиси индия и 221, 311, 320, 410, 520, 531 в случае $\text{Al}(\text{OH})_3$ II, что свидетельствует в пользу примитивной ячейки.

Отсутствие на дифрактограммах обеих фаз отражений $h00$, где h нечетные, позволяет предположить для них одну из двух пространственных групп: $T^4 = P2_13$ или $O^2 = P4_23$, хотя близость их структур к структуре $\text{Sc}(\text{OH})_3$ несомненна.

В заключение авторы выражают благодарность Д. С. Порывкину за помощь в работе.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Бенделиани, С. В. Попова, Л. Ф. Верещагин, Геохимия, № 5, 499 (1966). ² K. Schubert, A. Seitz, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 256. 226 (1948). ³ A. Palm, J. Phys. Coll. Chem., 52, 959 (1948). ⁴ R. Roy, M. W. Shafer, J. Phys. Chem., 58, 372 (1954).