

O kristalnoj modifikaciji spoja nastalog oksidacijom aluminija, aktiviranog pomoću žive

K. Kranjc

Fizički institut Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Zagreb

Primljeno 26. aprila 1954.

Rentgenogrami oksidacionog produkta aluminija, aktiviranog pomoću žive, snimljeni po Debye-Scherrerovoj metodi, protive se zaključku¹, da je taj spoj η - Al_2O_3 . Nakon diskusije o svojstvima preparata stvoren je zaključak, da mu je kristalna modifikacija aluminijev hidroksid, nazvan bayerit.

Nedavna ispitivanja¹ produkta oksidacije aluminija, nastalog raspadom aluminijeva amalgama, s pomoću termičke, diferencijalno-termičke, rentgenografske (po Debye-Scherreru) i elektronske difrakcione analize, dovela su do zaključka, da je taj spoj kubična modifikacija aluminijeva oksida η - Al_2O_3 . Ovdje su prikazana daljnja istraživanja iste supstance, koja su dovela do drugih zaključaka.

EKSPERIMENTALNI RAD

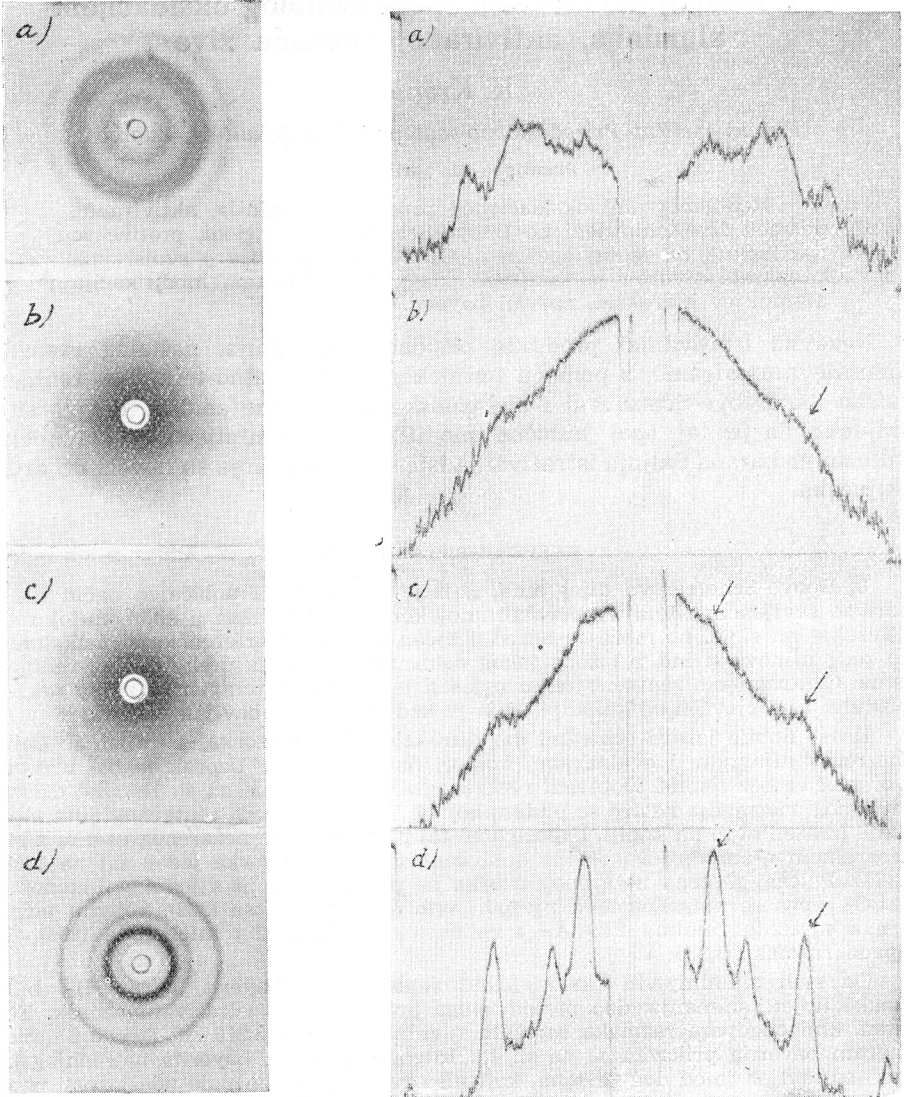
Iz Debye-Scherrerova dijagrama, koji je snimljen na uobičajen način (na cilindrično savijenom filmu u neevakuiranoj komori) i prikazan u spomenutoj radnji S. Težaka¹ na sl. 3., ne može se odrediti točan položaj interferencionih maksimuma, i to zbog njihove širine, a i zbog jakog difuznog zacrnjenja preko cijelog rentgenograma. Centralni dio rentgenograma nejasan je, jer su se rentgenske zrake raspršile u uzduhu i na cjevčici od kolodija, koja je kod snimanja obavijala uzorak.

Da se dobije jasniji centralni dio difrakcione slike uzorka, snimljen je Debye-Scherrerov dijagram u evakuiranoj komori na ravni film. Uzorak je bio utisnut u otvor pločice bez ljepila. Dobiveni rentgenogram prikazan je na sl. 1b. Oko difuznog centralnog zacrnjenja nazire se prsten, koji je na originalnom rentgenogramu mnogo jasnije izražen nego na kopiji. Usporedimo taj rentgenogram nežarenog uzorka s rentgenogramom η -aluminijeva oksida dobivenog grijanjem uzorka jedan sat na 1000° C (sl. 1a). Položaj prstena nežarenog uzorka ne podudara se ni s jednim prstenom od η - Al_2O_3 , nego se nalazi između njegova vrlo slabog refleksa (222), kojemu pripada razmak mrežnih ravnina 2,29 Å,² i refleksa srednje jakog intenziteta (400), koji pripada razmaku 1,985 Å.²

Od svih aluminijevih oksida i hidroksida jedini bayerit [α - $\text{Al}(\text{OH})_3$] bi, uz jednake uvjete snimanja, dao prsten istoga promjera kao istraživani uzorak. To je prsten, koji odgovara razmaku mrežnih ravnina bayerita 2,216 Å.³ Debye-Scherrerov dijagram bayerita prikazan je na sl. 1d. Intenzivni prsten bayerita najmanjeg promjera sastavljen je od dva prstena, koji nisu razlučeni zbog male udaljenosti uzorka od filma. Njima pripadaju razmaci mrežnih ravnina 4,717 i 4,363 Å.³ Taj se prsten na rentgenogramu ispitivanog uzorka ne zamjećuje zbog jakog difuznog zacrnjenja u njegovoj okolini. Rentgenogram istog uzorka, snimljen dvije godine pošto je uzorak napravljen, jasno nam, međutim, pokazuje taj prsten (sl. 1c). Starenjem su se kristaliti u ishodnom uzorku povećali, pa su difrakcioni maksimumi jasnije izraženi.

Za objektivno uspoređivanje položaja difrakcionih maksimuma fotometriрани su rentgenogrami sa sl. 1. na Chalongeovu mikrofotometru s automatskim registriranjem. Njihove fotometarske krivulje prikazane su na sl. 2. Širok difuzni prsten ispitivanog uzorka na fotometarskoj je krivulji (sl. 2b i 2c) slabo izražen i očituje se kao mala

izbočina. Položaj mu nije jasno definiran, pa se čini, da mu je promjer manji od promjera prstena bayerita. Dva su razloga prividnom smanjenju promjera eksperimentalno registriranog prstena. Već sama činjenica, da je uzorak imao oblik pločice, razlog je većoj apsorpciji za one zrake, koje su u uzorku otklonjene pod većim ku-



Sl. 1. Debye-Scherrerovi dijagrami a) η - Al_2O_3 , b) svježeg ispitivanog uzorka, c) odležanog ispitivanog uzorka, d) bayerita. Dijagrami su snimljeni na ravni film u evakuiranoj komori s filtriranom Cu-radijacijom.

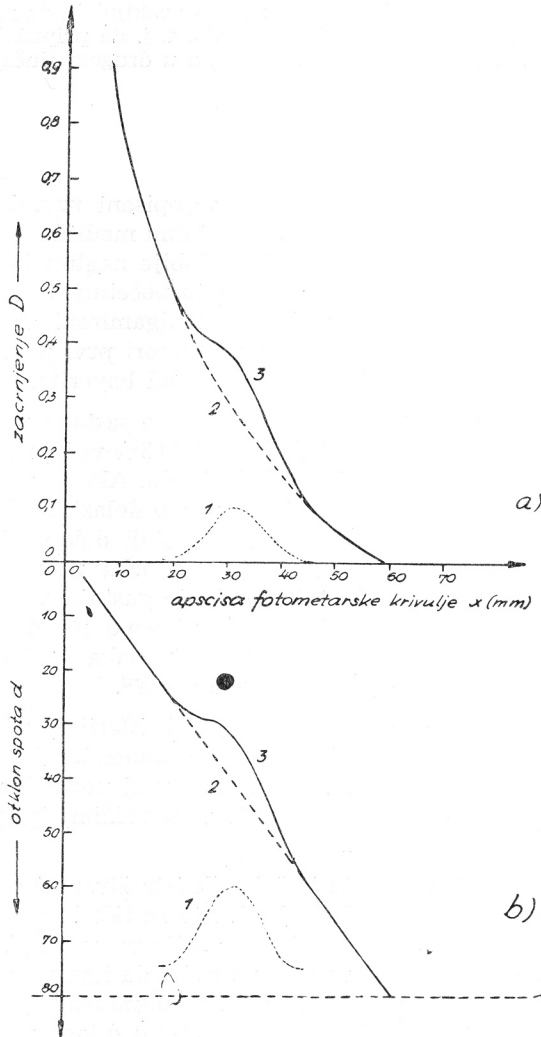
Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of (a) η - Al_2O_3 , (b) fresh specimen obtained through oxidation of amalgamated aluminium, (c) the same specimen aged two years, (d) aluminium hydroxide called bayerite.

The diagrams of specimens without any binder have been obtained in an evacuated flat-film camera by filtered copper radiation.

Sl. 2. Mikrofotometarske krivulje rentgenograma prikazanih na sl. 1. Povećanje 2 : 1.

Fig. 2. Microphotometer curves of diagrams represented in Fig. 1.

tovima. Zbog toga vanjski dio difuznog prstena nije tako intenzivan kao unutarnji. (To se očituje kao prividni pomak maksimuma intenziteta prema manjim kutovima.) Drugi je razlog prividnom smanjenju promjera jako zacrnjenje u okolini difuznoga prstena; taj je utjecaj računski ispitan, a rezultati računa prikazani su grafički.



Sl. 3. Teorijski utjecaj difuznog zacrnjenja filma u okolini refleksa na položaj maksimuma: a) na krivulji zacrnjenja, b) na mikrofotometrijskoj krivulji.

Fig. 3. The theoretical influence of the diffuse blackening in the reflection neighbourhood on the maximum position, (a) on the density curve, (b) on the microphotometer curve.

Na sl. 2b vidi se, da se fotometrijska krivulja u okolini izbočine može aproksimirati pravcem. Raspodjelu zacrnjenja na filmu, koja odgovara takvoj fotometrijskoj krivulji, prikazuje krivulja 2 na sl. 3a. Krivulja 1 na istoj slici prikazuje refleks, kojemu je širina približno jednaka širini difuznoga prstena. Raspodjela rentgenskih zraka u refleksu aproksimirana je Gaussovom zvonolikom krivuljom. Superpozicijom

zacrtnjenja 1 i 2 dobije se krivulja 3. Što je intenzivniji refleks 1, to je jače izražen maksimum na krivulji 3, ali je u svakom slučaju pomaknut prema manjim kutovima. Sl. 3b prikazuje fotometarske krivulje, koje pripadaju zacrnjenjima 1, 2 i 3 sa slike 3a. Ako na krivulji 3 sa slike 3b zamislimo još nepravilnosti, uzrokovane zrncom u emulziji filma, dobivamo izgled sličan fotometarskoj krivulji ispitivanog uzorka.

Uzevši u obzir oba spomenuta razloga, može se zaključiti, da refleksi ispitivanog uzorka imaju jednak položaj kao refleksi bayerita, t. j. da pripadaju istoj supstanci, u jednom slučaju građenoj od sićušnih kristalita, a u drugom slučaju dobro kristaliziranoj supstanci.

DISKUSIJA

U nekim novijim radovima spominje se opisani uzorak kao aluminijev hidroksid bez točnijeg opisa s obzirom na kristalnu modifikaciju.⁴ H. C. Stumpf i saradnici² spominju, da je bayerit, koji se dobije naglim taloženjem otopine Na-aluminata s pomoću CO₂ kod 40° C, dao istu početnu sliku uzorka kao preparat, koji su dobili djelovanjem vode na amalgamirani aluminijski. Kristalnu η -modifikaciju aluminijeva oksida, koju su ti autori prvi počeli razlikovati od γ -modifikacije, uvijek su dobili, kad su polazili od bayerita.

I gustoća uzorka može dati neke indicacije o sastavu uzorka. Na osnovu podatka¹, da se uzorak sastoji od 59,5% Al₂O₃ i 40,5% vode, možemo izračunati, kolika bi bila gustoća kod oksida i kod hidroksida. Ako je uzorak bayerit, dio vode je vezan u kristalnoj rešetki. Na 102 g Al₂O₃ dolazi 54 g kristalno vezane vode; ostala je voda adsorbirana. Uzorak se sastoji dakle od 91% bayerita i 9% adsorbirane vode. Izračunamo li gustoću uzorka uz pretpostavku da je gustoća bayerita 2,49 g cm⁻³,³ vidjet ćemo, da je gustoća uzorka 2,196 g cm⁻³. Ako je uzorak η -aluminijev oksid, 40,5% njegove mase čini adsorbirana voda. Pretpostavimo li, da je gustoća η -Al₂O₃ jednaka gustoći γ -Al₂O₃, dakle 3,67 g cm⁻³,³ dobit ćemo gustoću smjese 1,764 g cm⁻³.

Gustoću ispitivanog uzorka izmjerio je S. Maričić, određivši volumen uzorka s pomoću ksilola ulivenog u evakuirani piknometar. Prosječna od izmjerenih vrijednosti bila je 2,2 g cm⁻³. Premda se ovaj podatak zbog same nesavršene metode mjerenja ne može smatrati vrlo točnim, ipak se dobro slaže s tvrdnjom, da se radi o bayeritu.

Još treba promotriti rezultate Težakovih istraživanja¹ s obzirom na mogućnost, da je uzorak aluminijev hidroksid. Što se tiče krivulja, koje su dobivene termičkom i diferencijalno-termičkom analizom, one bi bile jednake, kad bi ishodni produkt gubio kristalnu vodu, uz uvjet da ima vrlo sitne čestice. Da su čestice doista vrlo sitne, pokazuje elektronsko-mikroskopska slika uzorka, zatim velika difuznost linija na Debye-Scherrerovu dijagramu i konačno provedeno istraživanje uzorka metodom ogiba rentgenskih zraka pod malim kutom.

Činjenicu, da elektronogram pokazuje jasnu sliku η -Al₂O₃¹, možemo razjasniti time, da je bayerit za vrijeme registriranja elektronske difrakcije u visokom vakuumu pod udarcima elektrona izgubio vezanu vodu i da je prešao u fazu oksida.

Uzevši u obzir rezultate istraživanja i činjenicu, da se oksidacija aluminijska zbiva u prisutnosti vode, zaključujemo, da je istraživani uzorak aluminijev hidroksid, nazvan bayerit, a ne η -aluminijev oksid.

Rentgenografsko istraživanje izvršeno je u Fizičkom institutu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, a fotometriiranje u Institutu Ruđer Bošković. Najljepše se zahvaljujem predstojniku Fizičkog instituta prof. M. Paiću za susretljivost i za vrijedne savjete. Ing. S. Maričiću zahvaljujem za mjerenje gustoće i za uzorak bayerita.

LITERATURA

1. S. Težak, *Arhiv kem.* **24** (1952) 45.
2. H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome i C. M. Tucker, *Ind. Eng. Chem.* **42** (1950) 1398.
3. G. W. Brindley, *X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals*, London 1951. str. 244.
4. V. Monotro i M. Angelis, *Ricerca Sci.* **13** (1942) 186.

ABSTRACT

The Crystal Modification of the Alumina Hydrate, Obtained by Oxidation of Aluminium Activated with Mercury.

K. Kranjc

The alumina hydrate obtained by oxidation of pure aluminium activated with mercury has been examined by X-ray powder diffraction analysis. The diagrams of the specimen (without any binder) were obtained in a flat-film evacuated camera immediately after preparing (Fig. 1b) and two years later (Fig. 1c). In order to compare them with the diffraction pattern of the newly proposed phase η -Al₂O₃,¹ Fig. 1a represents the diagram of the same specimen heated at 1000° C for 1 hour. It is obvious that the position of diffraction rings of the examined specimen does not correspond to the position of the rings of η -Al₂O₃, but corresponds to those of aluminium hydroxide called bayerite, whose diagram is shown in Fig. 1d.

Fig. 2. shows the microphotometer curves of diffraction patterns seen in Fig. 1. The absorption of X-rays in the specimen and the strong background in the neighbourhood of the rings explain their slightly smaller diameters as compared with those of bayerite.

The measured density of the specimen (2.2 g cm⁻³), containing 40.5% H₂O, agrees much better with the computed density of bayerite than of η -Al₂O₃, supposing there is the same content of water.

Results of recent examinations¹ of the same product can be explained by the fact that the examined specimen has very small grain size. The electron diffraction pattern of the specimen, showing lines of η -Al₂O₃,¹ can be explained by alumina hydroxide transformation into alumina occurring during operation in high vacuum and under electron bombardment.

PHYSICAL INSTITUTE
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received April 26, 1954