

氧化鋁化学与工艺学

譯文集

〔苏联〕A·M·卡里尼娜 等著

刘文启 等译

本文集中共有 21 篇文章，这些文章选译自“1958 年全苏氧化铝化学与工艺学会”论文集。书中主要阐述了氧化铝的多晶形现象，铝酸钠溶液的性质，从铝土矿和霞石等原料中制取氧化铝的新工艺流程，等等。此外，文章中还附有详细图表和数据。

本书可供氧化铝生产的技术人员和研究人员，以及冶金院校有关专业师生阅读。

本书由刘文启、王志鏗、李国勳、曲直、刘慎中、张文声、楊健生、曲修雁等翻译，并经刘文启校阅整理。

氧化铝化学与工艺学

译文集

刘文启等译

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑

(北京灯市口71号)

中国工业出版社出版(北京修脚胡同10号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张7·插页1·字数178,000

1964年9月北京第一版·1964年9月北京第一次印刷

印数0001—2,220·定价(科七)1.30元

*

统一书号: 15165·3115 (冶金-511)

目 录

1. 論氧化鋁的多晶形現象和热的轉化.....	1
2. 关于鋁酸盐溶液的理論.....	15
3. 硫化物-鋁酸盐溶液的某些性质	26
4. 碱性鋁酸盐溶液的性质.....	36
5. 鋁酸钠的結晶.....	48
6. 按拜耳法生产氧化鋁时某些过程 借电子显微镜作的研究.....	55
7. $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系	69
8. 彈性地蜡和苏打在高温下的相互作用.....	86
9. 还原剂在鋁矿石燒結过程中的作用.....	95
10. 在加有还原剂的条件下烏茹尔霞石 岩燒結产物的相組成.....	102
11. 关于 β -硅酸二鈣和苛性鈉溶液相互 作用时的固相組成.....	107
12. 滲濾溶出块状熟料时氧化鋁的二次反应的損失...	116
13. 鋁酸钠溶液的脫硅.....	124
14. 用联合碱法处理高硅鋁土矿制取氧化鋁.....	142
15. 用硫化物法处理粘土和高岭土制取氧化鋁.....	147
16. 含氧化硅鋁-鈣物料燒結的温度范围和 由此类物料中氧化鋁的溶出率.....	151
17. 二氧化鈦对鋁鈣渣溶解度的影响.....	159
18. 从氧化鋁生产廢料中制取水泥的物理化学.....	168
19. 硫酸鈉在氧化鋁生产中的应用.....	181
20. 霞石料的沸騰层燒結.....	193
21. 用拜耳法赤泥同还原剂一起燒結的方法 制取氧化鋁.....	206

1. 論氧化鋁的多晶形現象和熱的轉化

A. M. 卡里 尼娜

氧化鋁在許多工業部門中都起着很大的作用。因此，几十年来氧化鋁一直是大量研究工作的对象。但是一直到現在，不仅在氧化鋁的性质和組織方面沒有統一的意見，而在同质多晶变体的数量方面也沒有統一的意見，至于在文献中所見到的專門術語上的紊亂現象就更不要說了。

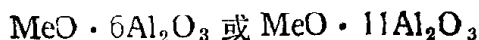
例如，現在就有关于四种变体 γ [1-7]，两种变体 α [1-3]，两种变体 δ [1,8,9]的报导。

直到不久以前，认为氧化鋁有四种变体 (α, γ, γ' 和 β) 的說法在化学工作者和生产人員中一直占着优势。近年来发表了一些关于新的无水型氧化鋁的报导[1-17]。氧化鋁变体的一些已知的主要性质列于表1。下面将指出，表中所列的某些变体被錯誤地认为是同质多晶变体。

α -变体大家早已熟知，并且研究得最为透彻。这种变体在自然界中就可遇到（刚玉），而且在1000—1300°的溫度范围内煅烧水合鋁或鋁盐也可得到。

由于 α -变体本身具有高耐热性（ $t_{\text{熔点}}=2040-2050^{\circ}\text{C}$ ， $t_{\text{沸点}}=2980^{\circ}\text{C}$ ）和高硬度（莫氏硬度9），所以这种变体广泛地应用于各个工業部門中。

在文献中常常可以看到 β -氧化鋁这个術語，但是这种 β -氧化鋁并不是氧化鋁的同质多晶变体。这个術語的含意，可以联系到含有少量盐基的各种类型的氧化鋁化合物。这些化合物的分子式为：



式中 $\text{MeO} - \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}$ [10—12]

表 1 各种类型氧化铝的特点

名称及形式	比重 [5, 7, 9]	晶系	单位晶格大小 [4, 5, 9—17]	光学性质 [5, 7, 9—14]	稳定剂
刚玉- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.95—4.02	斜方晶系	$n_0 = 5.118$ $\alpha = 55^\circ, 17'$	1.767 1.759	
γ -氧化铝 $\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{\text{低密的}(\eta)}\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ \gamma_{\text{致密的}(\xi)}\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ \gamma_{\text{非等轴晶系的}}\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ \gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	3.29—3.42	等轴晶系	$n_0 = 7.73$ — 8.06	1.69— 1.695	
	3.6—3.619	等轴晶系	$n_0 = 7.83$ — 7.9	1.735— 1.736	Li_2O (0.35 [6]—0.4%) [15]
	—	—	—	—	
	—	等轴晶系	$n_0 = 3.95$	—	
	—	—	—	—	
	—	—	—	—	
β -氧化铝 $\left\{ \begin{array}{l} \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ \textcircled{1} \\ \text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \\ \textcircled{1} \\ \text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	3.30—	六角形	$n_0 = 5.536$ —	1.665—	$\text{Me}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O},$
	3.637	晶系	5.584	1.702	$\text{K}_2\text{O}.$
			$n_0 = 21.825$ —	1.635—	$\text{MeO} : \text{CaO},$
			22.67	1.694	$\text{BaO},$ SrO (10—12)

① Me为Металл (金属) 的缩写——译者。

在工业中, 用含有各种碱性氧化物的工业氧化铝炼制人造白刚玉时, 便可得到 β -氧化铝 [10, 12]。

在试验室条件下, 从含有适量氧化物的富氧化铝熔融物中或者用阳离子交换法都可得到 β -氧化铝 [12—14]。

对所有各类 β -氧化铝的碱金属变体和碱土金属变体来说, 其特点是均为六角形晶系结构, 而且它们相互之间的单位晶格差别也不大 [10, 11]; 这些变体的密度由3.3到3.637克/厘米³ [13] (见表1)。

在1000—1700°温度下加热时, β -氧化铝分解, 起稳定作用的氧化物挥发, 并且由于周围介质的条件及氧化物的析出温度

不同，而生成刚玉或一氧化铝〔12〕。 β -氧化铝的硬度小与 α -氧化铝的硬度，所以，研磨材料中有 β -氧化铝时，会降低这种材料的质量〔10〕。

在耐火制品中应用 β -氧化铝也是不适宜的，因为在高温下 β -氧化铝所发生的变化会使耐火制品变形。近来， β -氧化铝可用作砌筑玻璃熔炉的耐火砖〔12〕。

对于 γ -氧化铝，已知有四种氧化铝变体：

γ 致密的 Al_2O_3 ——显晶质的（或致密的），用锂稳定的氧化铝；在国外文献中这种氧化铝称为 ζ 〔6,15〕；

γ' - Al_2O_3 ——〔4〕；

γ 低温的 Al_2O_3 ——细晶的，等轴晶系的氧化铝〔5,8,16〕，许多作者称之为 η - Al_2O_3 〔1,3〕；

γ - Al_2O_3 ——非等轴晶系的氧化铝〔1〕。

在冷却含锂铝代硅酸盐和铝代磷酸盐溶体时，便得到了显晶质的 γ -氧化铝。这种氧化铝在有缺陷构型的尖晶石的组织中结晶，并且可以得到清晰的具有鲜明射线的绕射图。

这种氧化铝的折射密度和折射率均接近于理论值（见表1）。

显晶质的 γ -氧化铝在高温下是稳定的，而只有超过 1600° 时它才转变为 α - Al_2O_3 。科尔戴斯把这种现象与氧化锂（0.35%—巴尔列特〔6〕和0.40%—科尔戴斯〔15〕）对氧化铝晶格所起的稳定作用联系在一起。

由于显晶质的 γ -氧化铝只是在有氧化锂杂质的参与下才能生成，所以不能认为这种氧化铝是氧化铝变体的一种。把它认为是 Al_2O_3 中 Li_2O 的固体溶液则更正确。

1935年维尔维电解氧化铝时，在电极上得到的氧化铝 γ' -变体与显晶质氧化铝的不同点是， γ' -变体单位晶格的棱线少 $\frac{1}{2}$

（3.95kX）〔4〕；这种氧化铝的晶格是面心体的。

对 γ' -氧化铝的物理-化学性质没有作过研究；在氧化铝顺序热转化的系列中不能生成 γ' -氧化铝。以后未发表过任何能证实

維爾維所得数据的文章。

在 600—950° 溫度範圍內煅燒水合型的氧化鋁或鋁鹽時，可以生成細散的 γ 低溫的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。細散的 γ 低溫的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的德拜圖具有相當於晶体平均大小 50 Å 的特殊的擴散環 [5, 7, 9, 16]。 γ 低溫的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的結晶組織是等軸晶系的；原子的分布相當於有缺陷構型的尖晶石。這種結晶組織的單位晶格參數，不同作者說法不一，從 7.73 到 8.06 Å，這顯然是與各種雜質有關。根據文獻 [5, 7] 的介紹，密度值 (3.29—3.42) 和折光率 (1.69)，與理論求得的 3.65 和 1.73 相差很大。

細散的 γ 低溫的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已作為催化劑 [18, 19] 和拋光材料 [5] 在工業中應用。

一些作者認為，隨著煅燒溫度的升高，在 γ 低溫的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的德拜圖上出現附加線的原因，是由於單位晶格增長所致 [9, 16]；另一些作者認為，在氫氧化鋁脫水過程中生成的細散的氧化鋁並不是等軸晶系的；其單位晶格近似於 c/a 比值 = 1.12 的正方晶格 [1, 20]。

對 γ 低溫的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 γ 非等軸晶系的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的繞射圖所作的比較表明，這兩種氧化鋁之間的差別僅在於， γ 低溫的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 射線 (111) 的漫射率大以及 γ 非等軸晶系的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的射線 (440) 分成兩條（下面將指出， γ 非等軸晶系的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的射線分成兩條是由於 κ -變體的晶核生成而引起的）。

在三水鋁石順序轉化的系列中，會出現變體 χ ，而這種變體與 γ 低溫的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的不同點是，前一種變體的繞射圖較弱以及沖洗不清。根據一切可能性來看，這種較弱的繞射圖可能表示高細散的氧化鋁變為 γ 低溫的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的轉化階段。

許多作者在研究各種類型氫氧化鋁的熱轉化進程時，都發現了變體 δ ①， θ 和 κ [1—3, 9]。

① 最初是認為在 165—250° 溫度範圍內氫化鋁結晶的水合物分解時得到之產物叫作 δ -變體 [21]。後來又指出，這種 δ -變體並不是無水型的，而是波美石的一水水合物 [7, 9]。

对这些变体的性质未作过研究。关于生成这些变体的条件，其說不一。

根据施坦普的热轉化流程来看， δ -变体是在沉降的一水水合物轉化过程中产生的； κ -变体是在煅烧三水鋁石时生成的； θ -变体是在 α -变体生成之前生成的〔1〕。

根据布劳恩，克拉尔克和埃里特提出的三水鋁石的热轉化流程〔3〕来看，三水鋁石分两步分解：首先生成波美石，然后生成 χ -变体。按上述作者的意見，这两种产物的繼續轉化是各按独立的方向进行的。

布劳恩、克拉尔克和埃里特〔3〕未能得到純的 χ -变体。上述作者是用从推測的杂质中減去波美石或 γ 与 χ - Al_2O_3 的方法得出的面間距离值；这些数值与施坦普〔1〕所得之 χ -变体的面間距离值不同，而与 κ - Al_2O_3 的面距离值相符。

我們將施坦普〔1〕和卢克斯比〔9〕所得的 γ -低溫的， γ -非等軸晶系的， δ -和 θ - Al_2O_3 的繞射图加以比較便表明，施坦普和卢克斯比所得的 δ -变体都是两种变体— γ -低溫的- Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 的混合物。在 γ -低溫的- Al_2O_3 的繞射图上有十分鮮明的 θ - Al_2O_3 的綫(同时，在卢克斯比的 δ -变体中 θ - Al_2O_3 綫的数量少些；这些綫的强度比施坦普所得 δ - Al_2O_3 的綫弱)。因此，如果改变試样加热的速度、溫度和時間(热处理制度)，便可在試样中得到不同数量的呈混合物状态的 γ -低溫的- Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 。这就沒有根据认为， δ - Al_2O_3 是同质多晶变体。所以可以指出，对 γ -低溫的- Al_2O_3 和 κ - Al_2O_3 來說，也可得到类似的情况。

我們曾系統地研究了由不同化学化合物所得之氧化鋁的热轉化过程与在200—1400°溫度范围内热处理制度的关系。必須确定过渡变体的生成条件及其性质：这些变体是不是某些相的混合物或是当其結晶时伴随有热效应的分散相。

研究结果

我們选择了經适当的热处理后轉变为氧化鋁的各种化合物

(三水鋁石, 鋁的硝酸盐和硫酸盐) 作为我們的研究对象。

我們所用的研究方法是热学分析和 X-射綫物相分析加电离和照像再生法。所用之备有高温室的 X-射綫电离装置使我們可以观察到不同温度下的物质状态。为了计算出精确的面間距离值, 我們曾借助鈷的单色輻射作出了空气淬火試样的德拜图。用方解石作单色光鏡。

試样曾在 200—1300° 的温度范围内, 每隔 50—100° 焙烧一次。焙烧时间从一分钟改变到几小时, 在某些情况下, 达三百小时。

在白色和粉紅色的 (按化学分析数据, 其中含有 0.014% 氧化鉄) 三水鋁石加热曲綫 (图 1) 上有三个吸热效应 [3, 16, 22] 和两个放热效应 [23]。

借动力称量法对三水鋁石試样重量損失进行的观察查明, 在吸热效应区内水是分阶段脫出的 [22]。

图 2 所示为在不同温度^①下所得的三水鋁石强度的 X-射綫曲綫。在 200° 的温度 (第一次少量吸热效应区: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{H}_2\text{O}$) 下, 三水鋁石的組織部分碎裂 (观察到曲綫減弱和稍有冲淡), 而生成少量的新相; 此新相的性质尚未查明。这种新相在下一条曲綫上較为明显 (新相的曲綫标有 π 符号)。在第二次吸热效应的温度范围 (300—400°: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1.5\text{H}_2\text{O}$) 内繼續脫水, 三水鋁石全部碎裂, 并生成波美石。生成波美石的同时, 也出現少量高細散的氧化鋁; 根据最鮮明曲綫帶 (440) 最高点的扩大, 可以断定有这种氧化鋁的存在。

布劳恩, 克拉尔克和埃里特 [3] 关于第一次吸热效应是由生成波美石而引起的推測沒有得到証实, 因为波美石是在第二次吸热效应的温度范围内生成的。在几乎脫去全部水的 (只剩有 ~

① 測量温度时, 試样是放在鉑夹具中, 所以在某些电离曲綫上出現有尖突的鉑綫; 这种綫旁标有 +Pt 符号。

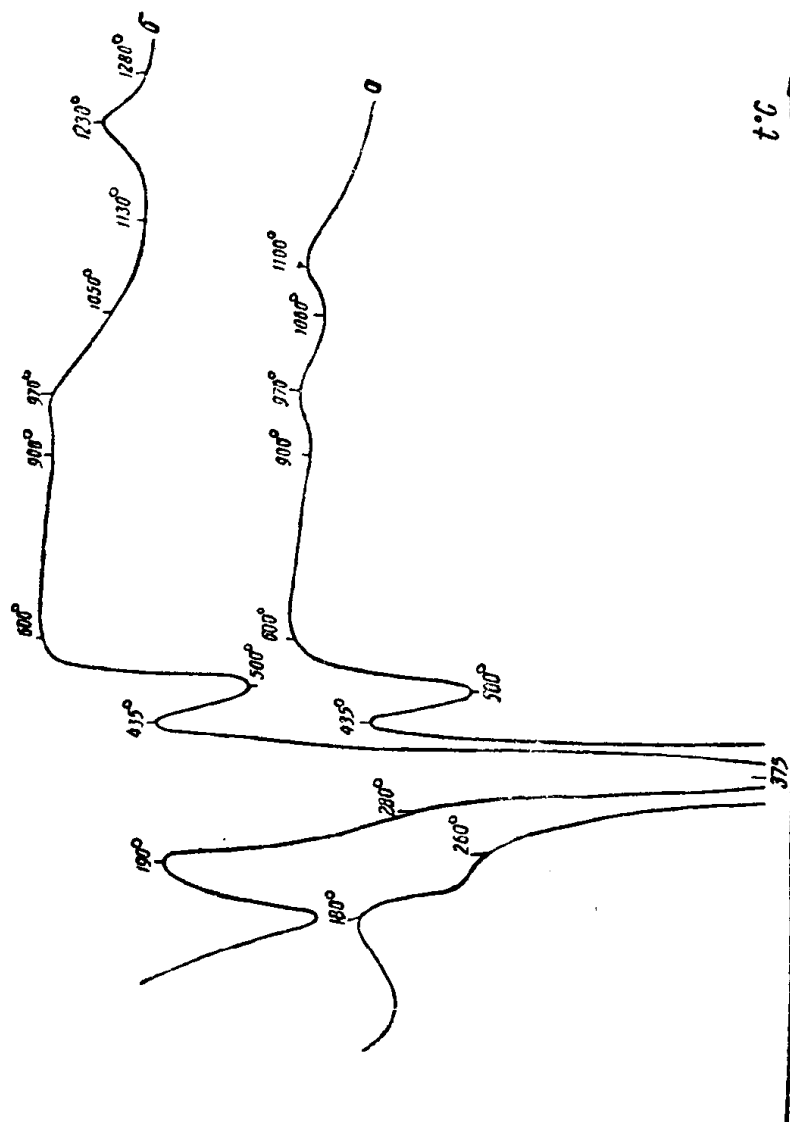


图 1 三水铝石的热谱图:

a — 粉红色的; 6 — 白色的

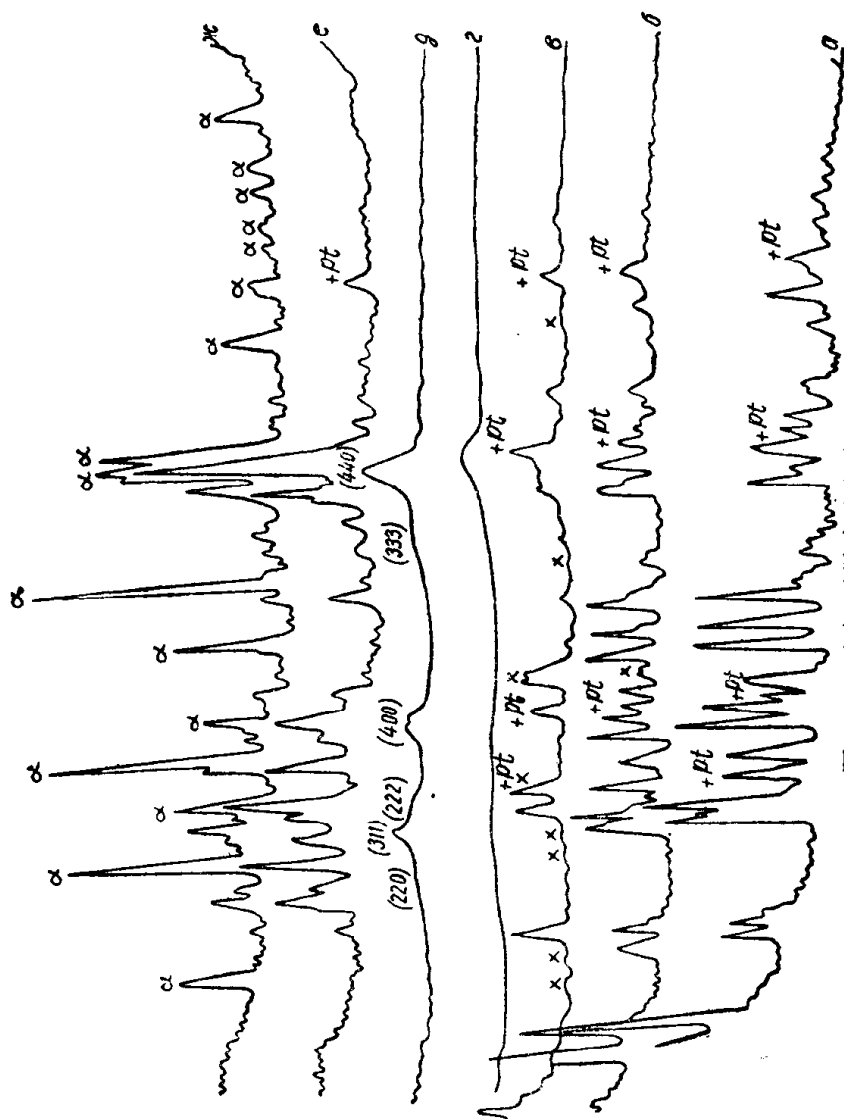


图 2 三水铝石强度的电离曲线:

a—室温下得到的曲线; b—200°C下; c—300°C下; d—500°C下; e—600—900°C下; f—1000°C下; g—1100°C下

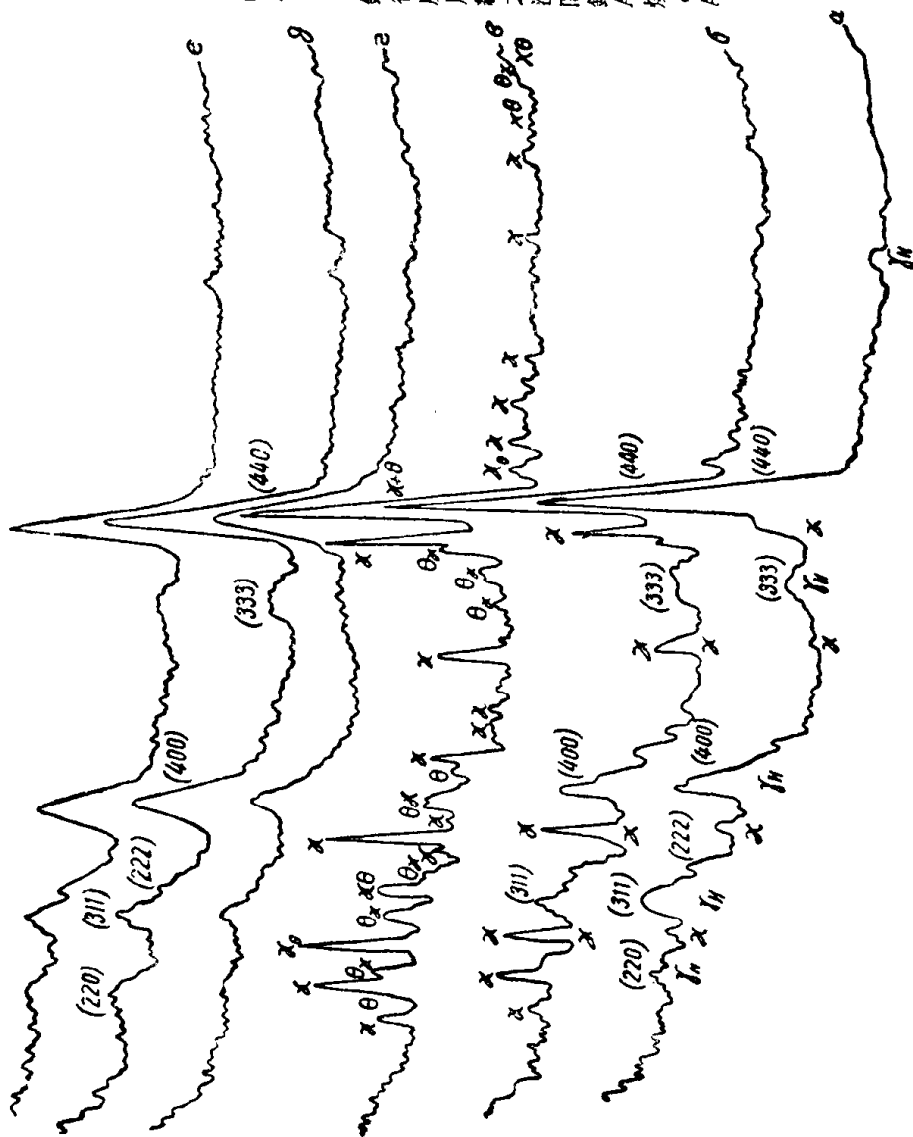
1—2% [1, 3]) 第三次吸热效应的温度范围内, 波美石和未知相 (χ 相) 的组织发生碎裂, 而试样则转变为非晶形态。除了非晶形的相外, 还有高细散的氧化铝。只是在相当窄的温度范围内试样是呈这种状态。有两个宽广的最高点表示这种状态, 而且其中第二个最高点的位置接近于 γ -氧化铝的低温变体最鲜明线 (440) 的位置。根据布劳恩, 克拉尔克和埃里特 [3] 的流程, 在这个温度范围内, 我们应该发现 χ 和 γ 低温的 γ -氧化铝的两种变体的线。但从图 2 上可以看出, 在 500° 的温度下得到的电离曲线上并没有这两种变体的线。

随温度升高到 600° 时, 除最高点 (440) 之外, 还出现了相当于标有 (311) 和 (400) 符号的两个新的宽广的最高点。这些线的面间距离值与 χ -变体的最强线吻合。将细散的氧化铝经于 $600—950^\circ$ 的温度范围内热分析制度相同的热处理后, 便可得到呈等轴晶系的 γ 低温的 γ -变体的氧化铝 (在文献中所见到的这种状态的变体如: η - Al_2O_3 [1], γ - Al_2O_3 [9] 和 γ 低温的 γ - Al_2O_3 [24])。对于这种氧化铝来说, 上面的三条线是最为鲜明的。因此, 这三条线所表示的这种状态就是高细散氧化铝向 γ 低温的 γ -变体的开始转变阶段, 而变体 χ 正是高细散的氧化铝和少量 γ 低温的 γ - Al_2O_3 的混合物 [1]。

根据在第一次放热效应的温度范围 ($900—1050^\circ$) 内所得的电离曲线, 查明了 μ -变体的情况。在这个温度范围内, γ 低温的 γ - Al_2O_3 是经过所谓 γ 非等轴晶系的 γ -变体和 δ -变体转变成 μ - Al_2O_3 。许多作者都认为有 γ 非等轴晶系的 γ 和 δ 同质多晶变体的存在; 这显然是他们没有相当严格地控制实验条件, 因为随着焙烧温度和时间不同, 就可能得到试样在少量线或多量线表示之 μ -变体中不同程度的结晶率。多量线证明, μ -变体是在大大低于长时间煅烧时第一次放热效应的温度下生成的。在 800° 温度下经 60 和 325 小时煅烧的三水铝石的试样是 γ 低温的 γ 和 μ - Al_2O_3 的混合物 (图 3, a, 6)。在第一种情况下, 只是 μ -变体的晶核生成 (图 3, a), 出现了许多最强的特殊线。在电离曲线上, 这些特殊线的强度仍小

图 3 經長時間焙烧之
 Al_2O_3 試样强度的电离
 曲綫

a—用在 800°C 温度下三水
 鋁石經 60 小时煅烧的方法所
 得之氧化鋁；b—在同一温度
 下經 325 小时煅烧；c—用
 在 930°C 温度下三水鋁石
 經 115 小时煅烧的方法所得
 之氧化鋁；r—用在 800°C
 温度下 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 經 60 小
 时煅烧的方法所得之氧化
 鋁；a—用在 800°C 温度下
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 經 325 小时煅
 烧的方法所得之氧化鋁；
 e—用在 930°C 温度下
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 經 115 小时煅
 烧的方法所得之氧化鋁



于 $r_{\text{低温}}$ 的 κ -变体的綫的强度,这表明有少量 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成。在第二种情况下,試样主要是呈 κ -变体状(图3, 6),但尚剩有标有(333), (400)和(311)符号的 $r_{\text{低温}}$ 的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的綫。

$r_{\text{低温}}$ 的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 这些綫的稳定性可以使我們理解到, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成在某种程度上是由于在已脫水的三水鋁石中有非晶形相的存在而造成的。这說明, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是由非晶形相开始生成的,而且只是此后在高溫(900—950°)下煅烧时才轉化为 $r_{\text{低温}}$ 的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。正是由于試样中存在着具有扩大表面的非晶形相,所以其中才总是有实际上不可能除掉的少量的水($\sim 1-2\%$)〔1〕。在900—930°的溫度范围內長時間煅烧时,在 $r_{\text{低温}}$ 的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稳定的曲綫位置上会出现其面間距离值非常接近于 θ -变体的綫(图3, B)。 θ 和 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的面間距离主要是在数值方面吻合,而曲綫①的强度却有所不同。我們有这种印象:当長時間煅烧时在第一次放热效应的溫度范围內或低于此溫度下,在用于研究的試样中首先是非晶形相生成 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$,然后由 $r_{\text{低温}}$ 的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$,而且曲綫的相对强度表明 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的量大大超过 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的量。因此,在600—930°的溫度范围內,由于热处理的条件不同而可能得到各种不同状态的氧化鋁,某些作者就把这些不同状态的氧化鋁当作了同质多晶变体,即:在600—700°的溫度范围內得到的氧化鋁是 $r_{\text{低温}}$ 的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ (高細散的)和非晶形相的混合物,并且把这种混合物作为 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$;在700—800°的溫度范围內同时存在着不同程度的結晶率的 $r_{\text{低温}}$ 的和 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ —— r 非等軸晶系的 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特点,就是这种状态以及在900—930°的溫度范围內生成之氧化鋁作为 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

試样的电离测量表明,在第二次放热效应的溫度范围內发生由 κ -和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过渡变体結晶成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的过程。第二次放热效应应在加热曲綫上的位置与各种杂质的存在有关。例如,在含有少

① 在图3的曲綫上属于 κ -和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的綫均相应地标有这两个字母。如 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 綫的强度大于 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 綫的强度时,則标有 $\theta\chi$ 符号。

量氧化铁的試样中，在 1050° 的溫度下便开始生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在 1100° （第二次放热效应的最高点）下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主要相。在无氧化铁杂质的試样中，轉化成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的溫度移向較高的溫度区（最高点 1230° ）。

在由鋁的硝酸盐和硫酸盐所得的氧化铝中呈現为另一种热轉化过程〔23〕。在 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的加热曲綫（图 4，a）上有三个吸热效应和两个放热效应。在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的加热曲綫（图 4，б）上只有几个吸热效应，在 1100° 以下沒有放热效应。

在两种試样的曲綫上，前两个吸热效应是由吸附水和結晶水的脫出而引起的。正如溫度測量所表明的， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的加热曲綫上 380° 时的最高点相当于鋁的硝酸盐的分解点，此时，物质非晶形化。 $r_{\text{低温}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是在第二次放热效的溫度范围（最高点 850° ）內由非晶形状态結晶。

鋁的硫酸盐是在大大高于非晶形氧化铝稳定化区域的溫度下分解，因此，在分解（ 900° ）的同时会看到 $r_{\text{低温}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的結晶。

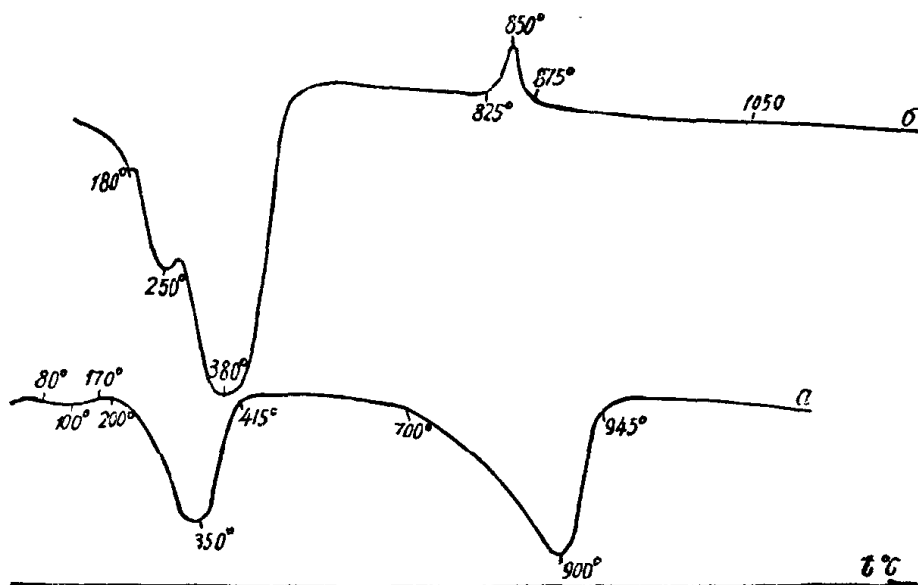


图 4 鋁的硝酸盐和硫酸盐的热譜图：

a — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

在800°下長時間焙燒時，只是晶體長大，而沒有 $r_{\text{低溫的}}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 等軸晶系組織明顯的畸變現象。在兩種試樣（圖3，г，д，е）中，均未發現生成 $\kappa-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中間變體。在放熱效应的溫度範圍（最高點1050°）內產生由硝酸鹽轉變為 $r_{\text{低溫的}}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的過程。在相當高的溫度（1250°）下，產生由 $r_{\text{低溫的}}-\text{Al}_2\text{O}_3$ （由鋁的硫酸鹽得到的）結晶成 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的过程。

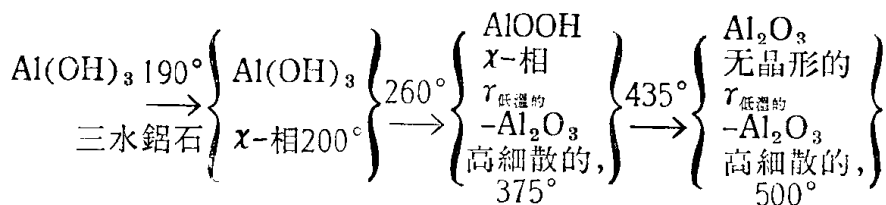
結 論

上面談到的氧化鋁的各種變體應該認為是多晶形的 $r_{\text{低溫的}}$ ， κ —， θ —和 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ ，它們的生成都由熱效应集中表示在加熱曲線上。

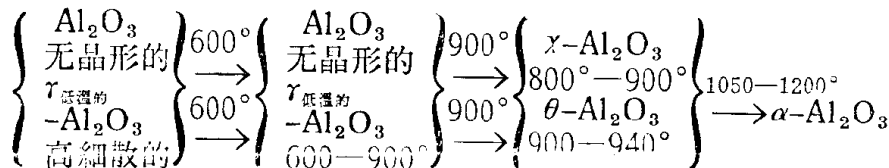
β 和 r ——顯晶質的氧化鋁乃是固溶體。

χ ， r 非等軸晶系的 和 δ 變體不是分散相，它們的繞射圖或說明由高細散狀態向更完整的狀態的轉化階段或說明由一種變體向另一種變體的轉化階段。

就上述一些實驗的事實來看，氫氧化鋁的熱轉化过程應該是下述的形式①：

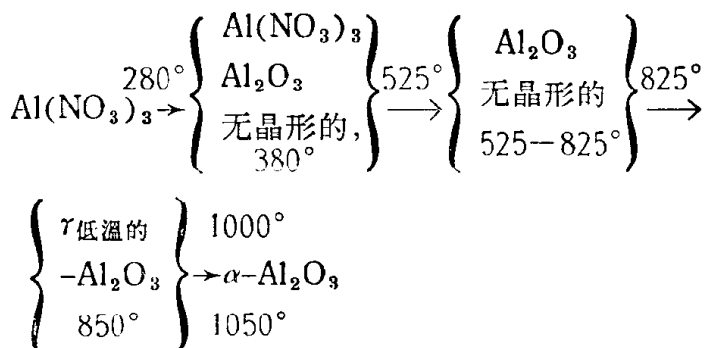


氧化鋁由三水鋁石的熱轉化过程應該認為是：

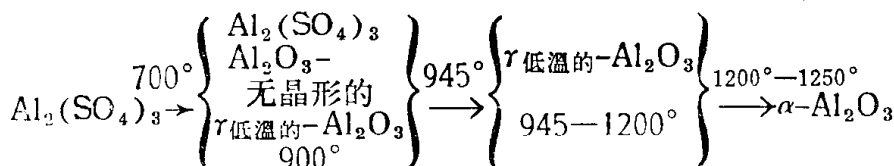


由硝酸鹽的熱轉化过程：

① 這個簡圖可以補充我們以前所提出的假設〔23〕。大括弧表示在一定的溫度範圍內各相的並存。括弧中的溫度相當於熱效应或穩定化區域的最高點。



由硫酸盐的热转化过程:



由此可见, 多晶形变体的生成和热转化过程与热处理的条件和原化学化合物有极大的关系。

参考文献

1. H. C. Stumpf, A. S. Rassel, I. W. Newsome, C. M. Tucker, Ind. Eng. Chem., 42, 1398, 1950.
2. R. Terrian, D. Pappe, I. Charrier, C. R. Acad. Sci., 238, 98—99, № 1, 1954.
3. S. F. Brown, D. Clark, W. W. Elliot, Journ. Chem. Soc., 1, 84, 1953.
4. E. I. W. Verwey, Zeits. f. Kristallogr., 91, 317, № 3—4, 1935.
5. Д. С. Белянкин, Тр. ин-та геол. наук, вып. 106, 1, № 30, 1949.
6. H. B. Barrett, Journ. Americ. Cer. Soc., 15, 361, № 7, 1932.
7. Н. А. Торопов, Нисалюминий, 9, 76, 1934.
8. П. П. Будников, А. С. Бережной, Реакции в твердом состоянии, 1949.
9. X. П. Руксби, Окислы и гидроокислы алюминия и железа. Рентгеновские методы определения минералов глины, 1955.
10. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, 1950.
11. Н. А. Торопов, Тр. III совещ. по эксперимент. минерал. и петрографии, 1940.
12. Ф. Я. Галахов, Тр. IV совещ. по эксперимент. минерал. и петрографии, вып. 1, 1951.
13. Н. А. Торопов, М. М. Стукалова, ДАН СССР, 27, 974, № 9, 1940.
14. Н. А. Торопов, ДАН СССР, 1, 47, № 2—3, 1935.
15. E. Kordes, Zeits. f. Kristallogr., 91, 193, 1935.
16. М. С. Белецкий, Тр. совещ. по применению рентгеновских лучей к исслед. материалов, 1949.
17. Structure Reports, 11, 514, 1947—1948.
18. W. S. Brey, K. A. Krieger, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 3637, 1949.
19. М. Елннек, Фанкухен, Катализ. Вопросы и методы исследования, 1955.
20. М. Н. Sellinen, I. Tankuchen, Ind. Eng. Chem., 41, 2259, № 10, 1949.
21. B. Harry, Weiser, W. O. Milligan, Journ. Phys. Chem., 36, 3010, № 12, 1932.
22. К. М. Федотьев, Сб., посвящ. акад. Д. С. Белянкину, к 70-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности, 1946.
23. А. М. Калинина, Е. А. Порай-Кошиц, ДАН СССР, 114, 365, № 2, 1957.
24. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, 1946.

刘文启 译