

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-H_2O$ *А.Н. Чванова, В.В. Викторов, М.А. Яшин*

Представлены результаты исследования процессов фазообразования в системе $Al_2O_3-H_2O$ в зависимости от способа смешения и условий охлаждения исходных реакционных смесей. Особое внимание уделено описанию свойств гидроксидов и оксидов алюминия, полученных нетрадиционным для производства керамики и абразивов криохимическим способом их синтеза.

В настоящее время поликристаллические материалы получают керамическим методом, т.е. спеканием смеси порошков из оксидов в субсолидусной области температур. К достоинствам этого метода относятся универсальность и относительная простота технологических схем. Однако при использовании порошков с размерами частиц более 10 мкм трудно избежать флуктуаций химического состава, а значит и микронеоднородностей в продуктах спекания. При механической активации твердых частиц компонентов возникает проблема намолта технологических примесей в количествах, способных заметно влиять на свойства конечного продукта [1]. Химические методы смешения компонентов – совместная кристаллизация и охлаждение позволяют избежать указанных недостатков керамического синтеза.

В технологии твердофазных материалов используются методы осаждения компонентов в форме труднорастворимых осадков – гидроксидов, карбонатов, сульфатов и оксалатов. Физико-химические процессы образования осадков сложны и по этой причине недостаточно изучены. Традиционный способ осаждения состоит в том, что определенный объем раствора осаждаемого реагента приливают к раствору осадителя, взятого, как правило, в избытке. Этот простейший по исполнению метод характеризуется непрерывным изменением физико-химических условий протекания процесса во времени, что обуславливает нестабильность свойств осадков, фазовый состав которых, как правило, определяется соотношением объемов осадителя и осаждаемого компонентов исходной смеси. При этом выпадение в осадок однофазного продукта наблюдается при соотношениях, близких к стехиометрическим, а при их нарушении состав твердой фазы редко изменяется [2, 3].

Понижение температуры проведения процессов соосаждения уменьшает значения произведений растворимости, а образующиеся при низких температурах осадки отличаются повышенной дисперсностью и химической однородностью, что создает предпосылки для последующего взаимодействия компонентов с образованием сложного оксидного соединения. Кривоосаждение выгодно отличается еще и тем, что позволяет получать практически чистые оксиды из широкого круга исходных солей: сульфатов, хлоридов, нитратов или оксалатов [2–5]. Сопоставление результатов многих исследований [5–10] позволяет сделать вывод, что использование различных типов исходных солей и разных вариантов метода совместного осаждения позволяет получать разнообразные твердофазные порошковые композиции и осуществлять синтез соединений и материалов сложного состава.

Показано [11, 12], что полученные методом криохимического синтеза порошки гидроксидов являются ультрадисперсными, а оксиды, изготовленные из них, отличаются повышенной химической однородностью и более гомогенным распределением микрокристаллов по размерам в сравнении с материалами, получаемыми из совместно осажденных компонентов при комнатной температуре. Улучшение свойств получаемых материалов связано с локализацией взаимодействия компонентов с раствором осадителя в приграничных областях отдельных криогранул и спецификой механизма кривоосаждения, которая связана с наличием двух протекающих одновременно процессов: криоэкстрагированием льда из гранул и взаимодействием их солевого каркаса с растворами щелочи.

Исходные гидроксиды получали осаждением из растворов нитратов, хлоритов, оксалатов и сульфатов различной концентрации трехкратным избытком 13% или 26%-ного раствора аммиака при комнатной температуре и при 243 К до pH 8. Гидроксид обезвоживали при комнатной температуре на воздухе и методом сублимационной сушки криогранул, полученных распылением в жидкий азот из водных суспензий.

Химия

Удельную поверхность исходных образцов и продуктов их термолитиза определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона. Средний размер кристаллитов определяли на электронном микроскопе ПЭМ-100. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Паулик, Паулик и Эрдей по стандартной методике при скорости нагревания 10 К/мин.

Данные по фазовому, дисперсному составу и удельной поверхности гидроксидов алюминия представлены в табл. 1 и 2. Гидроксиды, осажденные по традиционным методикам при комнатной температуре с теми же параметрами синтеза, были рентгеноаморфны. Фазовый и дисперсный состав образцов, осажденных по криохимической технологии, зависит от концентрации алюминия в исходном растворе и природы аниона соли.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов рентгенограмм гидратированных соединений алюминия, полученных криохимическим методом из растворов хлорида алюминия различной концентрации в сравнении с табличными данными

№ п/п	Концентрации раствора хлорида алюминия в пересчете на Al ₂ O ₃ , межплоскостные расстояния и относительные интенсивности гидроксидов алюминия.								
	1,0 моль/л		0,5 моль/л		0,25 моль/л		Данные по ASTM		
	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	hkl
1	6,15	100	6,16	40			6,11(x)	100	020
2			4,79	40	4,79	70	4,79 (x)	100	002
3	4,74	15	4,72	100	4,73	100	4,73 (y)	100	001
4	4,38	5	4,36	70	4,36	60	4,37 (y)	80	100
5			4,21	10	4,21	15	4,22 (z)	25	110
6			3,90	5	3,90	10	3,896 (z)	15	112
7			3,19	25	3,20	30	3,21 (y)	60	101
8	3,16	100	3,17	20			3,164 (x)	65	021
9			2,50	10	2,50	12	2,484 (z)	15	312
10			2,45	9	2,45	7	2,454 (z)	10	310
11			2,39	12	2,39	15	2,39 (z)	35	004,310
12			2,36	10	2,36	15	2,36 (y)	20	002
13	2,34	75					2,346 (x)	53	0,41,130
14			2,26	10	2,26	10	2,265 (z)	35	022
15	2,22	10	2,22	70	2,22	70	2,22 (y)	100	111
16			2,02	10		15	2,015 (z)	30	314

Обозначения: x – бемит, y – байерит, z – нордстандит.

Таблица 2

Влияние параметров синтеза на фазовый состав и средний размер кристаллов гидроксидов алюминия, полученных криохимическим способом

№	Показатель	Растворы солей алюминия и ее концентрации в пересчете на Al ₂ O ₃ , моль/л											
		Хлорид			Нитрат			Сульфат			Оксихлорид		
		1,0	0,5	0,25	1,0	0,5	0,25	1,0	0,5	0,25	1,0	0,5	0,25
1	Относительный фазовый состав продуктов	x>>y	y>z>>x	y>z	x	y>z>>x	y=z	x	y>z>x	y>z	x> а.ф.	y> а.ф.	y> а.ф.
2	Средний размер кристаллов бемита, Å	35	40	–	40	40	–	25	30	–	20	–	–
3	Средний размер кристаллов байерита, Å	250	300	330	–	350	350	–	270	300	–	200	200
4	Средний размер кристаллов нордстандита, Å	–	280	300	–	300	300	–	250	280	–	–	–
5	Отношение интенсивностей рефлекса (100) бемита и фона	0,6	–	–	0,8	–	–	0,4	–	–	0,1	–	–
6	Отношение интенсивностей рефлекса (100) байерита и фона	–	6	5	–	5	5	–	3	4	–	1	1
7	Удельная поверхность продуктов, м ² /г	200	100	55	160	80	45	340	100	65	20	10	10

Обозначения: x – бемит, y – байерит, z – нордстандит.

На рентгенограммах образцов, полученных из раствора хлорида алюминия с концентрацией 1 моль/л, присутствуют две группы дифракционных максимумов, резко отличающиеся по

своей ширине и интегральной интенсивности. Сопоставление с табличными данными (см. табл. 1) показывает, что первую группу широких рефлексов ($\Delta\theta = 3,5^\circ$) следует отнести к оксигидроксида алюминия α - $AlO(OH)$ (бемит). Другие группы узких малоинтенсивных рефлексов ($\Delta\theta = 0,5^\circ$) – к гидроксиду алюминия β - $Al(OH)_3$ (байерит).

При понижении концентрации раствора соли до 0,5 моль/л фазовый состав осадков претерпевает существенные изменения. Уменьшаются и, напротив, увеличиваются интегральные интенсивности бемита и байерита. На рентгенограммах появляются дополнительные рефлексы, которые из сопоставления с табличными данными следует отнести к гидроксиду алюминия модификации нордстандит (триклинная форма γ - $Al(OH)_3$). Образец, полученный из раствора хлорида алюминия с концентрацией 0,25 моль/л, представлен смесью фаз байерита и нордстандита. Средний размер кристаллитов полученных фаз, рассчитанный по ширине рентгеновских дифракционных максимумов, приведен в табл. 2. Аналогичная закономерность влияния концентрации раствора соли алюминия на фазовый состав осадка наблюдается и для случая сульфатных и нитратных растворов алюминия (см. табл. 2). При этом средний размер (r) кристаллитов окси- и гидроксидов алюминия в зависимости от аниона соли (из раствора которой прошло осаждение) монотонно возрастает в последовательности $r(SO_4^{2-}) < r(Cl^{-1}) \leq r(NO_3^{-})$, что согласуется с данными по изменению удельной поверхности $S_{уд}$ образцов, величина которой возрастает в обратной последовательности: $S_{уд}(NO_3^{-}) < S_{уд}(Cl^{-}) < S_{уд}(SO_4^{2-})$. Следует обратить внимание, что криохимические гидроксиды, осажденные из растворов хлоридов, нитратов или сульфатов имели удельную поверхность в 50–80 раз большую, чем гидроксиды полученные при тех же параметрах по обычным методикам. Удельная поверхность криогидроксидов возрастает с увеличением концентрации исходных солевых растворов и уменьшается с увеличением температуры осаждения криогранул.

В образцах, полученных из оксихлоридных растворов алюминия, наряду с кристаллическими фазами бемита и байерита обнаружены аморфные гидроксиды алюминия, о чем свидетельствует резкое возрастание фона на рентгенограммах и появление диффузионного гало с максимумом в интервале межплоскостных расстояний от 5 до 4,5 Å. Формирование аморфных гидроксидов алюминия в данном случае, по-видимому, объясняется наличием в исходном солевом растворе полядерных гидрооксокомплексов алюминия, которые по сравнению с моноядерными, обладают более низкой диффузионной подвижностью и вследствие этого не принимают участия в росте кристаллов.

Отличительной особенностью криохимических методов синтеза по сравнению с традиционными способами осаждения гидроксидов алюминия является формирование кристаллических осадков, что на первый взгляд не соответствует общепринятым представлениям о влиянии температуры на процесс роста кристаллов [13]. Противоречие снимается, если учесть, что в данном случае пересыщение раствора регулируется не скоростью добавления щелочи к раствору исходной соли, а процессами плавления криогранул. Это позволяет путем подбора соответствующей температуры синтеза поддерживать пересыщение в определенных пределах, обеспечивающих получение кристаллических фаз. Вместе с тем, найденные зависимости фазового и дисперсного состава гидратированных соединений алюминия от концентрации соли свидетельствует, что формирующиеся фазы являются метастабильными, и их образование во многом зависит от степени пересыщения раствора относительно гидрооксокомплексов алюминия, величина которого в данном случае прямо пропорциональна концентрации соли в криогрануле.

Термограммы гидроксидов алюминия с криохимической предысторией имеют два эндотермических пика (рис. 1). Эндотермический эффект в области 390 К соответствует выделению адсорбционной воды и не сопровождается изменением фазового состава образцов; второй эндотермический эффект – термическому разложению гидроксидов и образованию из них оксидов алюминия. Механизм образования оксидов алюминия при термолитизе бемита и байерита существенно различен. При термолитизе образцов, полученных из растворов средних солей с концентрацией 1 моль/л (ведущая фаза – бемит), основная потеря массы происходит за счет адсорбционной воды ~20% (при общей потере в 34%). Потери массы за счет адсорбированной воды у образцов, полученных из разбавленных растворов с концентрацией 0,5 и 0,25 моль/л (ведущая фаза – байерит) составляет всего 4–6 %, а основная потеря массы 30–32 % происходит при разложении байерита. Фазового перехода байерита в бемит обнаружено не было, что согласуется с результатами

работы [14]. Как показали высокотемпературные рентгеновские исследования, начало разложения байерита начинается уже при температуре 530 К и, по-видимому, за счет большой потери массы, заканчивается при 570 К полной его аморфизацией. Кристаллизация оксида в этом случае происходит из аморфной фазы.

Бемит при нагревании сохраняется до 570 К и с потерей воды в результате топохимической реакции переходит в слабокристаллизованную фазу $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$. Связи О–ОН у бемитной модификации гидроксида алюминия более короткие 2,47 Å, чем у байерита 2,71 Å [15], что, по всей видимости, и обеспечивает большую термическую устойчивость $\alpha\text{-AlOOH}$ по сравнению с $\beta\text{-Al(OH)}_3$.

Термограммы образцов, полученных осаждением из оксихлоридов алюминия, соответствуют термограммам механических смесей аморфных гидроксидов алюминия и бемита или байерита соответственно.

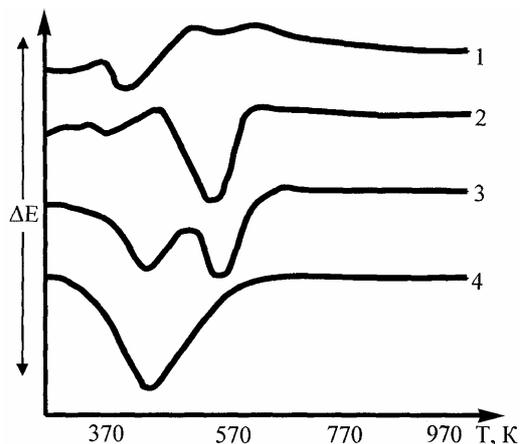


Рис. 1. Кривые ДТА гидроксидов алюминия: 1 – бемит, осажденный из хлоридных растворов алюминия (III) с концентрацией по Al_2O_3 1 моль/л; 2 – байерит (0,5 моль/л); 3 – образец, осажденный из оксихлоридных растворов (0,6 моль/л); 4 – аморфный гидроксид, полученный по традиционным методам осаждения (1 моль/л)

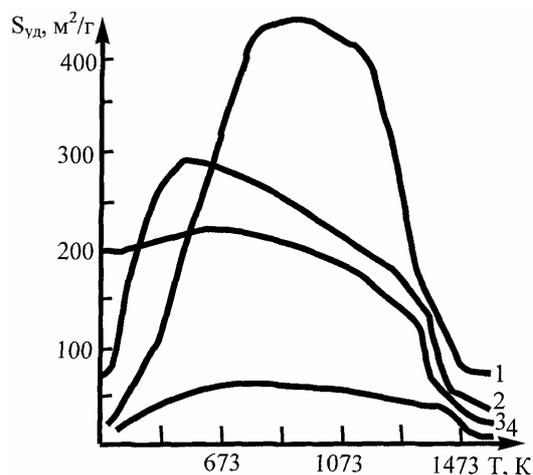


Рис. 2. Удельная поверхность $S_{уд}$ продуктов прокаливании гидроксидов алюминия: 1 – байерит с оксихлоридной предысторией; 2 – байерит с хлоридной предысторией; 3 – бемит с хлоридной предысторией; 4 – бемит с оксихлоридной предысторией

мически равновесной фазы $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ в этом случае происходит при 1270 К, что на 100 К ниже, чем для других криохимических гидроксидов и на 200–300 К ниже, чем для гидроксидов, полученных по обычным методикам. Образцы $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$, полученные при 1270 К из криогидроксидов с оксихлоридной предысторией, имели удельную поверхность $\sim 90 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как термолиз

Фазовый состав продуктов прокаливании гидроксидов представлен в табл. 3, а изменение их удельной поверхности в процессе термолиза показаны на рис. 2. Для образцов, осажденных из концентрированных растворов, термические превращения совпадали с последовательностью образования фаз при термолизе бемита:

бемит $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Термические превращения гидроксидов, осажденных из растворов с концентрацией $< 0,5$ моль/л, представляли последовательность образования фаз при термолизе байерита:

байерит \rightarrow аморфная фаза \rightarrow

$\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При этом образование $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ из $\alpha\text{-AlOOH}$ происходит без изменения удельной поверхности до 1070 К. При дальнейшем увеличении температуры прокаливании до 1370 К величина удельной поверхности уменьшается. Формирование δ - и θ -модификаций, по данным [16, 17], сопровождается перераспределением катионов алюминия между тетраэдрическими междоузлиями, а фазы $\delta = \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\theta = \text{Al}_2\text{O}_3$ являются переходными формами между $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$. В связи с тем, что этот переход растянут в довольно широком интервале 1070–1370 К экзотермического эффекта образования $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ на термограммах образцов не наблюдали.

Образование $\eta = \text{Al}_2\text{O}_3$ происходит при 670 К после аморфизации байерита и сопровождается резким изменением величины удельной поверхности образцов, что, по-видимому, связано с уменьшением размеров кристаллитов при прокаливании. Особенно сильное увеличение удельной поверхности наблюдали при термолизе образцов, осажденных из оксихлоридов алюминия с концентрацией 0,5 моль/л. Отметим, что для последних образцов характерно сохранение аморфных фаз (а.ф.) до достаточно высоких температур. Образование термодина-

гидроксидов, осажденных по обычной методике, ведет к образованию при 1470 К корунда с величиной удельной поверхности $\sim 4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 3
Фазовый состав продуктов термоллиза при различных температурах гидроксидов алюминия ($T_{\text{осаждения}}=243 \text{ К}$)

Исходные соли и гидроксиды	Концентрации растворов, моль/л	Температура разложения (термоллиза) гидроксидов алюминия ($T, \text{ К}$)									
		570	670	770	870	970	1070	1170	1270	1370	1470
Фазовый состав продуктов термоллиза											
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	1,0	Бемит	γ	γ	γ	γ	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\theta + \alpha$	α	α
	0,5	а.ф.	η	η	η	η	$\eta + \theta$	$\eta + \theta$	$\theta + \alpha$	α	α
$AlCl_3 \cdot 5H_2O$	1,0	Бемит	а.ф.	γ	γ	γ	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\theta + \alpha$	α	α
	0,5	а.ф.	η	η	η	η	η	η	$\theta + \alpha$	α	α
$Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1,0	Бемит	γ	γ	γ	γ	$\gamma + \delta$	$\delta + \gamma$	$\delta + \theta$	α	α
	0,5	а.ф.	η	η	η	η	$\eta + \theta$	$\eta + \theta$	$\theta + \alpha$	α	α
$Al_2(OH)_xCl_y$ ($OH^- = 68,2\%$)	1,2	Бемит	а.ф.	а.ф.	γ	γ	$\gamma + \theta$	θ	$\alpha + \theta$	α	α
	0,5	а.ф.	а.ф.	а.ф.	а.ф.	η	θ	$\alpha + \theta$	α	α	α

Обозначения: а.ф. – аморфная фаза; $\eta, \gamma, \delta, \theta, \alpha$ – полиморфные модификации Al_2O_3 .

Наряду с типом кристаллической структуры большое влияние на ход термических превращений гидроксидов алюминия оказывают и морфологические особенности строения кристалликов бемита и байерита. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы байеритной модификации гидроксида алюминия состоят из круглых плотноупакованных кристаллитов, образовавшихся через ориентированное срастание первичных кристалликов. При исследовании удельной поверхности, объем такой плотноупакованной частицы недоступен для молекул аргона, поэтому поверхность образцов байерита определяется только внешней поверхностью вторичных частиц и зависит от их размеров и упаковки. Отсюда становится понятной причина низкого значения удельной поверхности байерита и ее резкое увеличение с повышением температуры прокаливания выше 470 К.

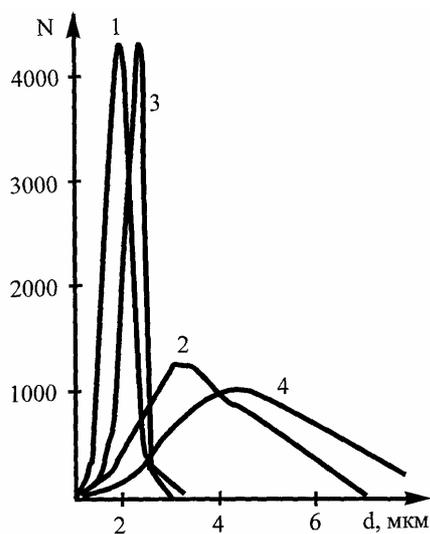


Рис. 3. Распределение по размерам частиц гидроксидов и оксидов алюминия: 1 и 3 – бемит и корунд с криохимической предысторией; 2 и 4 – те же, полученные по обычным методикам

Частицы бемита имеют форму иголок, толщина которых определяется величиной первичных кристалликов бемита, упакованных ориентированно по слоям, а также количеством этих слоев. Электронно-микроскопические снимки низкотемпературных модификаций оксида алюминия показали, что при термическом разложении вторичные частицы оксидов алюминия сохраняют форму частиц исходного гидроксида, то есть образуют псевдоморфозу. Таким образом, величина и форма вторичных частиц оксида алюминия, создающих его структуру, обусловлены размерами и формой частиц исходного гидроксида.

Отметим также гомогенное распределение по размерам кристалликов как самих криогидроксидов, так и частиц оксидов алюминия, после их термообработки (рис. 3). Монодисперсный состав оксидов алюминия, полученный из гидроксидов с криохимической предысторией, делает перспективным их использование в абразивной промышленности в полировальных операциях для достижения высокой чистоты поверхностей стекол, металлов и других материалов [18].

Выводы

Исследован фазовый и дисперсный состав гидроксидов (оксидов) алюминия (III), полученными криохимическими методами синтеза. Установлено, что наиболее высокодисперсные гидроксиды с гомогенным распределением кристалликов по размерам осаждаются из концентрированных растворов. Разбавление раствора, как и повышение температуры осаждения уменьшает удельную поверхность гидроксидов и увеличивает их средний размер кристалликов. Удельная

поверхность гидроксидов осажденных из растворов солей с концентрацией 1 моль/л составляла величину 160–340 м²/г в зависимости от аниона соли. При уменьшении концентрации солей в растворах до 0,25 моль/л удельная поверхность образцов уменьшается до 45–55 м²/г. Фазовый состав гидроксидов алюминия с разбавлением растворов от 1 до 0,25 моль/л изменялся в последовательности: бемит (α -AlOOH)–байерит (β -Al(OH)₃)–нордстандит (γ -Al(OH)₃). Выявлена роль катиона исходных осаждаемых солей на дисперсный состав осадков. Удельная поверхность гидроксидов алюминия (III), определяется анионом соли и возрастает в ряду $S(\text{NO}_3^-) < S(\text{Cl}^-) < S(\text{SO}_4^{2-})$. Размеры кристалликов (г) уменьшаются в той же последовательности $r(\text{NO}_3^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{SO}_4^{2-})$. Максимальную удельную поверхность ~300–340 м²/г имеют образцы, осажденные криохимическим способом из растворов основных солей (оксихлориды, оксисульфаты).

Показано, что температуры фазовых и химических превращений гидроксидов (оксидов) алюминия (III) зависят от исходной дисперсности образцов, которая определяется предысторией их получения. Образование термодинамически равновесной α -модификации оксида алюминия при прокаливании гидроксидов, полученных из концентрированных растворов солей с повышенной величиной удельной поверхности, наблюдали при 1270–1370 К, что на 100–200 К ниже, чем при прокаливании гидроксидов, осажденных стандартными методами при комнатной температуре. Удельная поверхность α -Al₂O₃ при прокаливании криохимических гидроксидов ~90 м²/г, тогда как при прокаливании обычных гидроксидов ~10 м²/г.

Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Грант Ур. Чел. № 04-03-96072).

Литература

1. Теоретические основы механической активации при синтезе ВТСП керамики на основе купратов/ В.А. Фотиев, О.М. Розенталь, В.М. Гольдман и др. // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 4. – С. 569–573.
2. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П. Основы криохимической технологии. – М.: Высшая школа, 1987. – 143 с.
3. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. // Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка. – 1974. – С. 346–351.
4. Патент США №3084123. Process of producing ferrites. Printed 02.04.63. – 252–62.5.
5. Третьяков Ю.Д. Синтез редкоземельных ферритов заданного состава// Вестник МГУ. Сер.2. Химия. – 1963. – Т. 3. – № 4. – С. 59–60.
6. Аксельрод Г.А., Молчанов Д.Н. Растворение твердых веществ. – М.: Химия, 1977. – 268 с.
7. Здановский А.Б. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1970. – 527 с.
8. Весарман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 280 с.
9. Анастасюк Н.В. Исследование эффективных методов получения ферритов. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. – МГУ. – 1972. – 140 с.
10. Корменко В.П., Смага Н.М., Юдин В.А. Способ изготовления шихты для металлокерамических контактов // А.с. № 150953 СССР. Опубл. в БИ. – 1962. – № 20.
11. Ciazza A.E., Messier D.P. Cryo-cooprecipitation method for productin of Ultrafme mixed metallic oxide particles // Patent USA № 3681001. Printed 10.01.71.
12. Старцева И.В., Левин М.Е., Третьякова Ю.Д., Фокин В.А. Способ получения поликристаллических оксидных материалов// А.с. СССР № 635071. МКИ С 01 F7/02. Опубл.ВИ.1978. № 44.
13. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. – Л.: Наука, 1967. – 150 с.
14. Ervin G., Structural Interpretation of the Diaspore-Corundum and Boehmite-Al₂O₃ Transitions// Acta. Crust. – 1952. – V. 5. – № 1. – P. 103–107.
15. Комаров В.С. Структура и пористость адсорбентов. – Минск: Наука и техника, 1988. – 288 с.
16. Ушаков В.А., Мороз Э.М. Рентгеновское исследование оксидов алюминия // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – № 4. – С. 963–973.
17. Калинина А.М. О полиморфизме в ходе термических превращений окиси алюминия // Журнал неорганической химии. – 1959. – Т. 4. – Вып. 6. – С. 1260–1269.
18. Евдокимов И.В., Викторов В.В., Фотиев А.А. Способ получения глинозема // А.с. СССР № 1279964. – 1989.

Поступила в редакцию 14 октября 2005 г.