Jan Kulik i Tadeusz Pukas

Katedra Chemii Nieorganicznej
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Przegląd metod otrzymywania tlenku glinowego wysokiej czystości

W artykule omówiono zastosowania tlenku glinowego wysokiej czystości. Opisano różne metody jego wytwarzania oraz stosowane do tego celu surowce.

Zastosowanie Al_2O_3

Tlenek glinowy Al_2O_3 wysokiej czystości i wyroby z niego znajdują szerokie, stale wzrastające zastosowanie w wielu dziedzinach współczesnej techniki.

Poniżej omówione zostaną metody pozwalające na uzyskanie produktu drobno sproszkowanego o sumie zawartości wszystkich zanieczyszczeń metalicznych (w przeliczeniu na tlenki) poniżej 0,1%. W zakresie problematyki artykułu nie mieszczą się więc różne sposoby wytwarzania monokryształów z Al_2O_3, ich oczyszczania np. przez strefowe topienie jak również metody nie pozwalające na uzyskanie założonej czystości. W związku z tym nie zostaną one tutaj poruszone. Ponieważ w literaturze dotyczącej tlenku glinowego istnieje dosyć duża dowolność w stosowaniu terminu *wysoka czystość* wprowadzono powyższe określenie, które pozwala na szerokie potraktowanie zagadnienia.

Jednym z niewątpliwie najpoważniejszych zastosowań tlenku glinowego wysokiej czystości jest produkowana z niego cenna ceramika specjalna [1]. Takie jej właściwości, jak: odporność na wysokie temperatury (1900 °C i wyżej), przewodnictwo cieplne, dobra wytrzymałość mechaniczna, wysoki moduł elastyczności uwarunkowane są m. in. odpowiednim stopniem czystości jej składników. Tablicę 1, w której podano wartości twardości i wytrzymałości na złamanie przez zginanie dla materiałów ceramicznych o różnej zawartości Al_2O_3, zaczerpnięto z pracy Klinglera i Doerre'a [2].

Wyroby z tlenku glinowego cechuje mała rozszerzalność cieplna, odporność na zmiany temperatur, duży opór elektryczny w wysokich temperaturach, nieznaczne straty dielektryczne przy wysokich częstotliwościach. Już nieznaczne ilości zanieczyszczeń zmieniają w poważnym stopniu przewodnictwo i przenikalność magnetyczną korundu.

Szczególnie cenioną zaletą materiałów z Al_2O_3 jest ich wyjątkowa odporność chemiczna: na działanie kwasów (nawet H_2F_2), zasad, stopionych alkaliów, pary wodnej, atmosfery zarówno utleniającej jak i redukującej. Stąd też chętnie wykonuje się z korundu: tygle, łódki, wyładziny pieców, osłony termopar, pompy do cieczy silnie korodujących, a nawet niektóre elementy pojazdów kosmicznych [3]. Dodatek Al_2O_3 wysokiej czystości do różnych ceramik poprawia ich właściwości. Tlenek glinowy o dużej gęstości (spiekany, rekrystalizowany) uzyskuje się z surowca o zawartości 99,99% Al_2O_3. Z odmiany tej (prawie przezroczystej w wyrobach cienkościennych) wytwarza się aktualnie aparaturę używaną do wielu specjalnych celów przemysłowych i analitycznych: naczynia, gwinciarki, nasadki, moździerze, tłuczki, świece zapłonowe do silników. W tym ostatnim przypadku konieczny jest bowiem materiał o wysokim napięciu przebicia i odporny na działanie powstającego osadu węgla i ołowiu.

Nowe, wielorakie zastosowania czystego Al_2O_3 w dziedzinie elektrotechniki i elektroniki zostały bardziej szczegółowo omówione w kilku publikacjach [2,5,6]. Tutaj zwrócimy uwagę tylko na niektóre. Między innymi w elektronice spiekany korund wypiera klasyczny materiał izolacyjny steatyt. Tlenek glinowy dzięki dużemu przewodnictwu cieplnemu i wysokiemu oporowi elektrycznemu jest używany jako podłoże obwodów drukowanych [5]. Z korundu wykonuje się też pracujące w wyższych temperaturach izolatory, części radiowe, elementy nastawcze w przekaźnikach i przełącznikach [6]. Przy wytwarzaniu pewnych elementów półprzewodnikowych stosuje się cienkie, zwarte błonki Al_2O_3.

Tablica 1. Twardość i wytrzymałość na zginanie różnych izolacyjnych materiałów ceramicznych

Materiał	Skład chemiczny	Twardość wg Vickersa [kG/mm²]	Wytrzymałość na zginanie [kG/mm²]
Porcelana	$K_2O.Al_2O_3.SiO_2$	600—800	7
Steatyt	$MgO.SiO_2$	600—800	14
Tlenek glinowy	80% Al_2O_3	1070	27
Tlenek glinowy	90% Al_2O_3	1460	30
Tlenek glinowy	95% Al_2O_3	1920	34
Tlenek glinowy	97—100% Al_2O_3	2300	30—50
Szafir syntetyczny	100% Al_2O_3	2550	30

Uzyskuje się je przez rozkład napylonych na metal organicznych związków glinowych [2]. Czystego Al_2O_3 używa się do sporządzania katalizatorów niektórych typów reakcji organicznych (odwodornienie połączone z izomeryzacją i cyklizacją) [3].

W produkcji syntetycznych kamieni szlachetnych wyjściowy tlenek uzyskuje się przez rozkład termiczny ałunu glinowo-amonowego $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [9,10]. Wytrącenia, w szczególności jonów metali alkalicznych, powodują defekty w siatce monokryształu [9]. Zanieczyszczenia jonami żelaza, magnezu i krzemu w ilości kilku części na milion można już stwierdzić w przezroczystym monokryształe nie uzbrojonym okiem [10].

Czysty tlenek glinowy używany jest do polerowania przy produkcji półprzewodników. Szczególnie wysokiej czystości Al_2O_3 jest stosowany do sporządzania wzorców w analizie spektralnej.

Metody otrzymywania Al_2O_3 wysokiej czystości

Tlenek glinowy uzyskany przez rozkład hydrargilitu powstającego w procesie Bayera zawiera znaczne ilości zanieczyszczeń głównie sodu, poza tym setne części procenta krzemu i żelaza, które trudno jest całkowicie wyeliminować; dodatkowe przemywanie rozcieńczonymi kwasami pozwala jedynie na zmniejszenie zawartości sodu do około 0,05% Na_2O [11]. Ogranicza to możliwość zastosowania takiego produktu do celów, w których wymagana jest szczególnie wysoka czystość. W przypadkach, gdzie taka czystość nie jest konieczna, metoda ta jest stosowana na skalę techniczną.

Na przestrzeni ostatnich lat w literaturze naukowej i patentowej ukazało się wiele nowych, ciekawych sposobów otrzymywania Al_2O_3 o wysokiej czystości:

— bezpośrednia synteza z aluminium i tlenu
— elektrolityczne utlenianie metalu
— spalanie w tlenie związków glinowych
— hydroliza związków glinowych (hydroliza w płomieniu wodorotlenowym, tzw. hydroliza płomieniowa)
— reakcja aluminium z wodą (w autoklawie pod ciśnieniem, tzw. reakcja hydrotermalna)
— rozkład termiczny związków glinowych.

W niektórych z tych reakcji nie uzyskuje się bezpośrednio tlenku glinowego, ale jego hydraty, które można odwodnić przez prażenie.

Surowce i sposoby ich oczyszczania

Czystość powstającego produktu uzależniona jest od stopnia czystości wyjściowych związków. Metaliczne aluminium, które często jest substratem, wytwarza się metodą elektrolityczną (czystość powyżej 99,99%) czystość powyżej 99,999% Al uzyskuje się metodą strefowego topienia. Metody te nie nastręczają w chwili obecnej większych trudności [12]. W ostatnim przypadku zwiększają się jednak koszty produkcji. Należy dodać że im czystsze aluminium, tym trudniej wstępuje w reakcje z alkoholami [7] i kwasami. Z drugiej strony stosowanie takiego aluminium nie zawsze jest konieczne, gdyż związki glinowe można oczyszczać przez destylację, sublimację i krystalizację.

Bardzo dobre rezultaty uzyskuje się przez zastosowanie do syntezy Al_2O_3 organicznych połączeń glinowych (alkoholany, trójetylek). I tak według Torkara [13] etanolan glinu poddany dwukrotnej destylacji w aparaturze srebrnej zawiera około 10 razy mniej zanieczyszczeń Cu, Ca, Si, Fe, Mg niż 99,996-procentowe aluminium użyte do jego otrzymania. Według Dawihla i Kuhna zawartość sodu (w przeliczeniu na Na_2O) w izopropanolanie glinu spadła po dwukrotnej destylacji z 34 do 5 ppm [14].

Z substancji nieorganicznych do otrzymywania tlenku glinowego najczęściej stosowany jest bezwodny chlorek glinowy $AlCl_3$. Decydującą rolę odgrywa tu fakt, że $AlCl_3$ można stosunkowo łatwo otrzymać np. przez chlorowanie stopionego metalu w temperaturze 660 °C [15]. Oczyszcza się $AlCl_3$ przez sublimację w temperaturze 178 °C. Ta stosunkowo niska temperatura decyduje o jego przydatności do otrzymywania Al_2O_3 w fazie gazowej.

Duże możliwości uzyskania czystych związków glinowych daje krystalizacja soli nieorganicznych. Według Gorsztejna, Ermoliny i Fridenberga [16] jednorazowa krystalizacja ałunu glinowo-amonowego $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ przy wydajności 90% pozwala na kilkudziesięcio- względnie kilkusetkrotne zmniejszenie w nim śladowych zawartości jonów Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Na^+, Ag^+, Sb^{5+}, Sn^{4+}, P_2O_5, Co^{2+}, Jedynie jony potasu i talu ulegają nieznacznemu, czy też w ogóle nie ulegają zagęszczeniu w ługu pokrystalicznym.

Proces usuwania zanieczyszczeń zachodzący podczas wysalania z roztworu uwodnionego chlorku glinowego $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ za pomocą gazowego chlorowodoru badali Karabasz i in. [17]. Według nich trzykrotna krystalizacja $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (ciecz od osadu oddzielano każdorazowo przez dekantację) wystarcza, aby do ługu pokrystalicznego przeszły praktycznie ilościowo (85—100%): Be, Mg, Ca, Ba, Ti, V, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Sb, Bi, In. Badany zakres zawartości domieszek wynosił 10^{-4}% — 10^{-6}%. Jedynie chrom strąca się w znacznej części z osadem $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ tworząc izomorficzny $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. W obydwu powyżej wzmiankowanych pracach nie zbadano wpływu wielokrotnej krystalizacji soli na zawartość w nich takich pospolitych zanieczyszczeń, jak krzem i bor, a także magnezu [16] i sodu [17].

Uwagi ogólne dotyczące otrzymywania Al_2O_3

Produkt przydatny do produkcji ceramiki specjalnej otrzymuje się w fazie gazowej (plazmie). W tym celu pary lotnych połączeń glinowych wprowadza się w obecności gazu nośnikowego do strefy reakcyjnej, gdzie następuje ich konwersja w tlenek glinowy. Reakcję konwersji można przeprowadzić poprzez hydrolizę, utlenienie, czy też wreszcie pirolizę związków glinowych. Na skalę techniczną bywa to najczęściej utlenianie lub hydroliza bezwodnego $AlCl_3$.

Homogeniczne warunki powstawania w fazie gazowej (plazmie) cząstek Al_2O_3 sprawiają, że ich wymiary zawarte są w bardzo wąskich granicach. Wielkość i kształt powierzchni można regulować poprzez zmianę stężenia par związku glinowego w gazie temperatury reakcji i czasu ich przebywania w przestrzeni reakcyjnej. W wyniku szybkiego schłodzenia produktów powstają sferyczne cząstki Al_2O_3 bez porów o wymiarach znacznie mniejszych od 1 μ [18].

Im temperatura w strefie reakcyjnej jest wyższa, tym wyższy jest stopień konwersji substratu w tlenek, a powstały produkt zawiera mniej zanieczyszczeń niemetalicznych. Dlatego też stosuje się palnik wodoro-tlenowy i plazmę. W tych warunkach powstające cząstki Al_2O_3 topią się, co jest jedną z przyczyn ich sferoidyzacji. Mimo tego (temp. topn. Al_2O_3 = 2050 °) nie stanowią one (podobnie zresztą jak i w wypadku innych syntez prowadzonych w fazie gazowej) odmiany α — Al_2O_3. Aby uzyskać strukturę α — Al_2O_3 konieczne jest dodatkowe prażenie. Jako ciekawostkę dodajmy, że dozując proszek korundowy do płomienia palnika wodoro-tlenowego i schładzając następnie szybko spaliny, można przeprowadzić odmianę α w którąś z modyfikacji przejściowych; najczęściej bywa to odmiana Θ.

Innym problemem, z którym należy się liczyć podczas otrzymywania Al_2O_3 wysokiej czystości, jest możliwość wtórnego zanieczyszczenia (np. z naczyń) powstałego tlenku. Wg Dawihla i Kuhna [14] stosowanie naczyń szklanych niekorzystnie wpływa na czystość produktu. Świadczą o tym dane w tablicy 2 zaczerpniętej z ich pracy. Podobnie w badanym izopropanolanie glinu znajdowało się na początku 34 ppm Na_2O, podczas gdy wyjściowe aluminium, zawierało tylko 4 ppm sodu (w przeliczeniu na Na_2O).

Tablica 2. Wzrost zawartości Na_2O w izopropanolanie glinowym podczas gotowania w naczyniach szklanych

Czas gotowania [h]	Zawartość Na_2O [ppm]
0	34
24	85
48	170
72	306

Aby zapobiec zanieczyszczeniom sodem podczas rozkładu termicznego ałunu, Henry, i Kelly dokonywali go w naczyniach z Al_2O_3 wysokiej czystości [19]. Zaleca się również zastępowanie naczyń szklanych aparaturą ze srebra [13], ze stali nierdzewnej [14] lub ze szkła organicznego [13].

Bezpośrednia synteza tlenku glinowego

Wartenberg [20] uzyskał tlenek glinowy przez spalanie folii aluminiowej o grubości 0,5 μ w atmosferze tlenu. Folia była aktywowana przed reakcją przez zanurzenie w 10- procentowym HgO w nasyconym roztworze $HgCl_2$. Proces prowadzony w zamkniętej rurze kwarcowej był ini-

cjowany za pomocą iskry elektrycznej. Przebiegał on analogicznie jak w lampie błyskowej, jednak produkt miał bardzo niejednorodną strukturę, a średnice cząstek wynosiły od poniżej 0,1 μ do 50 μ. Ten fakt oraz trudności preparatyki sprawiają, że praca ma znaczenie wyłącznie laboratoryjne.

Podano sposób polegający na ciągłym spalaniu stopionego aluminium w strumieniu tlenu. W wyniku reakcji powstają sferyczne cząstki o średnicach 0,005 — 0,8 μ. Powierzchnia właściwa produktu wynosi 12—18 m^2/g, a wydajność procesu 68—76% [21]. Utlenianie aluminium jako sposób wytwarzania czystego tlenku na razie nie ma większego znaczenia technicznego.

Utlenianie elektrolityczne aluminium

W roku 1960 Torkar wraz z współpracownikami opublikował wyniki prac dotyczących otrzymywania wodorotlenków i tlenków glinowych o zdefiniowanej strukturze krystalograficznej. W kilku artykułach [13,22—26] omówiono szeroki wachlarz metod pozwalających na uzyskiwanie produktów o wysokim stopniu czystości. W pierwszej publikacji podano rezultaty badań procesu utleniania elektrody z czystego aluminium. Elektrolitem były wodne roztwory CO_2 i H_2O_2, które w trakcie elektrolizy nie zanieczyszczały powstającego wodorotlenku glinowego. Stosowano gęstości prądowe rzędu 10^{-4} A/cm^2. Wydajności były raczej małe (rzędu 0,1 g/godzinę). W poszczególnych próbach w zależności od temperatury elektrolitu uzyskiwano wodorotlenki bezpostaciowe, bajeryt lub mieszaniny bajerytu i bemitu. (Z używaną nomenklaturą wodorotlenków i tlenków glinowych można się zapoznać w artykule Fiedorowa [27]). We wszystkich tych produktach zawartość sodu jest nieznaczna.

Spalanie związków glinowych

W ostatnich latach szczególne zainteresowanie budzą metody związane z utlenieniem w fazie gazowej chlorku glinowego $AlCl_3$. Wskazuje na to znaczna ilość opisów patentowych dotyczących tej reakcji [28—34]. Pary chlorku glinowego i tlen podaje się do strefy reakcyjnej, gdzie ulegają zmieszaniu w strumieniu turbulentnym. Zachodząca reakcja jest egzotermiczna. Mimo to, aby zapewnić całkowite utlenienie jak i powstanie cząstek o odpowiednich wymiarach konieczne jest podwyższenie temperatury. Dokonuje się tego przez spalanie w strefie reakcyjnej takich gazów, jak: C_2H_2, CO, C_6H_6, względnie przez wyładowanie elektryczne.

Podano [35] ciekawą metodę utleniania bezwodnego $AlCl_3$. Pary chlorku glinowego doprowadza się do miejsca reakcji w strumieniu gorącej plazmy (argon lub azot). Wysoka temperatura (3570 °C) zapobiega tworzeniu się stałych cząstek bezpośrednio w chwili zainicjowania procesu po zmieszaniu z tlenem. Wytrącają się one dopiero po gwałtownym ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej. Powstaje produkt bardzo drobny (0,02—0,03 μ) o wysokim stopniu czystości. Proces prowadzony jest w sposób ciągły.

Hydroliza związków glinowych

Moldovan wraz ze współpracownikami [36] uzyskali η — Al_2O_3 do katalizy z izopropanolanu glinu przez jego hydrolizę i następnie długotrwałą obróbkę termiczną powstałego hydratu. Reakcję hydrolizy prowadzono wkraplając roztwór izopropanolanu glinu w alkoholu izopropylowym do wody. Analiza produktu wykazała, że zanieczyszczenia były zawarte w granicach (w procentach):

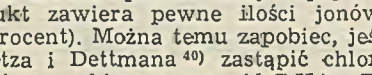
Ca 10^{-3} — 10^{-4}	Cu 10^{-3} — 10^{-4}
Fe 10^{-3} — 10^{-4}	B — 10^{-2}
Si 10^{-1} — 10^{-2}	

W pracach Torkara [13] zbadano możliwość wytwarzania wodorotlenków glinu poprzez reakcję z wodą $(C_6H_5NH)_3Al$ i etanolanu $(C_2H_5O)_3Al$. W konkretnym wypadku najlepsze rezultaty uzyskano dla etanolanu glinu. Sposób jego oczyszczania podano powyżej.

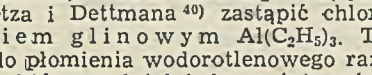
Stopiony etanolan wkraplano do wody dwukrotnie destylowanej. Hydrat po trzymiesięcznym starzeniu stanowił bardzo czysty bajeryt. Analiza aktywacyjna wykazała obecność w nim miedzi w ilościach 3 ppm i sodu poniżej 1 ppm.

Z powodów wyżej podanych hydroliza lotnych połączeń glinu jest korzystna w fazie gazowej, przy użyciu pary wodnej [37]. Unika się w ten sposób konieczności sączenia (odwirowywania) osadu jak i możliwości współstrącania z powstającym wodorotlenkiem zanieczyszczeń. W wyniku uzyskuje się od razu bezwodny tlenek, zwłaszcza gdy stosuje się stechiometryczne ilości pary wodnej. Jedno ze stosowanych rozwiązań technologicznych polega na hydrolizie bezwodnego $AlCl_3$ stechiometryczną ilością pary wodnej w temperaturze 550 °C. Jeśli natomiast $AlCl_3$ wprowadzić do płomienia wodorotlenowego (tzw. hydroliza płomieniowa), to zachodzą w nim równocześnie lub następują bezpośrednio po sobie synteza wody, hydroliza chlorku i dehydratacja tlenku [18,38,39].

W wyniku reakcji



$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$



$$2\,AlCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 6\,HCl$$

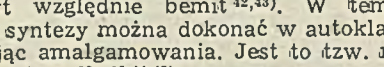
powstaje drobno sproszkowany Al_2O_3 i chlorowodór.

Produkt zawiera pewne ilości jonów chlorkowych (do kilku procent). Można temu zapobiec, jeśli według Thielego, Schwartza i Dettmana [40] zastąpić chlorek glinowy trójetylkiem glinowym $Al(C_2H_5)_3$. Trójetylek wprowadzono do płomienia wodorotlenowego razem ze strumieniem wodoru, który spełniał jednocześnie rolę gazu nośnikowego. Średnice otrzymanych sferycznych, nieporowatych cząstek wahały się w granicach 0,02—0,2 μ. Powierzchnia właściwa wynosiła 24,7 m^2/g. Główne zanieczyszczenia Al_2O_3 oprócz śladów magnezu stanowiły Fe_2O_3 poniżej 0,01%, SiO_2 poniżej 0,01% i Cl poniżej 0,001%.

Podano również sposób polegający na odparowaniu etanolanu względnie izopropanolanu glinowego razem z wodorem i spaleniu mieszaniny z dodatkiem powietrza [41]. Powstające cząstki miały średnice od 0,05 μ do 0,1 μ.

Reakcja aluminium z wodą

Znany jest fakt, że reakcja aluminium z wodą zachodzi dopiero po uprzednim zaktywowaniu powierzchni metalu (np. za pomocą $HgCl_2$). Otrzymuje się w ten sposób czysty bajeryt względnie bemit [42,43]. W temperaturze powyżej 100 °C syntezy można dokonać w autoklawie pod ciśnieniem, unikając amalgamowania. Jest to tzw. reakcja hydrotermalna [23—26,44,45].



$$2\,Al + 3\,H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2$$

Metaliczne aluminium poddane działaniu pary wodnej o ciśnieniu powyżej 100 atm w temperaturze wyższej od 400 °C daje dobrze wykształcony korund. W wyniku ośmiogodzinnego procesu otrzymuje się cząstki α — Al_2O_3 o średnicy powyżej 1 μ. Właściwości chemiczne i fizyczne produktu odpowiadają właściwościom korundu powstałego przez odwodnienie hydratów w normalnych warunkach w dużo wyższych temperaturach (powyżej 1200 °C). Poprzez zmianę parametrów, w których przebiega reakcja, otrzymuje się różne odmiany (hydraty) tlenku glinowego.

Produkt uzyskany w bombie hydrotermalnej często zawiera nie przereagowany glin [45], chociaż według Torkara [23] proces można poprowadzić ze stuprocentową wydajnością. Wymaga to jednak dostatecznie długiego czasu.

Rozkład termiczny związków glinowych

W roku 1967 Kobakhshi [46] wraz ze współpracownikami opatentowali sposób otrzymywania szeregu tlenków metali, m.in. Al_2O_3 przez pirolizę alkoholanów. W tym celu pary alkoholanów po zmieszaniu z gazem nośnikowym N_2, Ar lub He) rozkłada się suchym, przegrzanym gazem (N_2, Ar, He, O_2) obojętnym względem nośnika. Powstałe tlenki wytrąca się elektrostatycznie.

Większość alkoholanów glinu ulega rozkładowi termicznemu w temperaturze 200—265 °C z utworzeniem tlenku glinowego oraz odpowiednich olefin i alkoholi. W temperaturze powyżej 300 °C proces ten jest całkowity [47]. Natomiast metanolan glinowy zaczyna się rozkładać już w 110 °C. W wyniku tej reakcji powstaje oprócz Al_2O_3 eter dwumetylowy albo (w wyższych temperaturach) CH_4, CO i H_2 [48].

Według Torkara termiczny rozkład etanolanu glinowego $Al(OC_2H_5)_3$ w obecności tlenu daje biały produkt, który w temperaturze do 800 °C jest rentgenograficznie bezpostaciowy. Powyżej tej temperatury zaczynają się pojawiać na rentgenogramach pojedyncze linie odpowiadające modyfikacji γ — Al_2O_3. Dla temperatur wyższych od 900 °C reakcja ma charakter wybuchowy [13].

Dawihl i Kuhn [14] uzyskali czysty korund z rozkładu termicznego metanolanu glinowego $Al(OCH_3)_3$. Metanolan

otrzymywano przez reakcję wymiany metanolu z izopropanolanem glinowym. Ten ostatni oczyszczano przez dwukrotną destylację. $Al(OCH_3)_3$ rozkładano wstępnie przez 1 godzinę w temperaturze 300 °C pod ciśnieniem 5 mm Hg. Było to konieczne ze względu na możliwość wybuchowego przebiegu reakcji. Produkt prażono następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze 1300 °C. Wydajność procesu w przeliczeniu na wyjściowy metal wynosiła 86%. Metoda ta zawiera wiele czasochłonnych operacji pośrednich i nie ma większego znaczenia technicznego.

Rozkład termiczny nieorganicznych soli glinowych pozwala uzyskać produkt drobnokrystaliczny. Kształt powstających cząstek nie jest tak korzystny dla ceramiki specjalnej jak w przypadku syntez w fazie gazowej. Otrzymuje się jednak w ten sposób przy użyciu prostych operacji bardzo czyste tlenki.

Dysocjacja termiczna zarówno ałunu glinowo-amonowego, jak i uwodnionego chlorku glinowego stosowana jest do przemysłowego wytwarzania czystego korundu.

Badania termograwimetryczne wykazują, że ałun glinowo-amonowy $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ ulega rozkładowi w kilku kolejnych etapach. W zakresie temperatury do 310 °C odszczepiają się cząsteczki wody krystalizacyjnej. Między 524 °C a 620 °C rozpada się siarczan amonowy $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{524-620^\circ C} Al_2(SO_4)_3 + 2NH_3 + SO_3 + H_2O$. Z kolei w temperaturze około 620 °C rozpoczyna się dysocjacja $Al_2(SO_4)_3$.

$$Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t > 620^\circ C} Al_2O_3 + 3SO_3,$$

przy czym nie jest ona całkowita nawet w temperaturze 1030 °C [19]. Produkt prażony w temperaturze 1000 °C zawiera jeszcze ponad 1% nie usuniętych jonów SO_4^{2-} [19]. Aby je usunąć praktycznie całkowicie stosuje się temperaturę nawet 1250 ° — 1300 °C [50].

Kalcynowanie w temperaturze poniżej 1150 °C daje różne przejściowe modyfikacje tlenku glinowego o wymiarach krystalitów mniejszych od 100 Å. Powyżej temperatury 1150 °C następuje przejście w odmianę α — Al_2O_3, co wiąże się ze wzrostem krystalitów do wymiarów powyżej 1000 Å [19].

Rozkładowi ałunu towarzyszy znaczny ubytek masy. Wytworzony w ten sposób tlenek glinowy stanowi zaledwie 1/9 masy ałunu (teoretycznie z 907 g ałunu otrzymuje się 102 g Al_2O_3). Według Henry'ego i Kelly'ego [19] tlenek glinowy uzyskany przez nich z ałunu dwukrotnie przekrystalizowanego zawierał jako główne zanieczyszczenia potas w ilości $2 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$% i gal ($2 \cdot 10^{-3}$%).

Proszek przydatny do produkcji monokryształów Al_2O_3 wytwarza się z ałunu umieszczając go od razu w gorącym piecu w temperaturze 1000 — 1100 °C [10]. Powstały w ten sposób tlenek jest bardzo drobnoziarnisty. Przez rozkład $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12 \cdot H_2O$ otrzymuje się czysty Al_2O_3, który spieka się w temperaturze niższej od 1500 °C [51] na produkt o dużej gęstości. Podobnie w wyniku 3-godzinnego prażenia γ — Al_2O_3 (powstałego z rozkładu $Al_2(SO_4)_3$ o wysokiej czystości) w temperaturze 1000 °C w atmosferze chlorowodoru otrzymuje się α — Al_2O_3. Produkt ten uzyskany wg [52], ogrzewany do 1850 °C nie ulega kontrakcji objętości i nie rekrystalizuje.

Uwodniony chlorek glinowy $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ podgrzany do temperatury powyżej 118 °C rozpada się dając tlenek glinowy, chlorowodór i wodę

$$2\ AlCl_3 \cdot 6\ H_2O \xrightarrow{t > 118^\circ C} Al_2O_3 + 6\ HCl + 9\ H_2O$$

Przy wzroście temperatury do 500 °C dysocjacja termiczna zachodzi szybko, a następnie już wolniej. W temperaturze 800 °C przemiana $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ w tlenek jest całkowita [49]. Temperatura ta jest niższa od analogicznej dla ałunu. Ubytek masy podczas rozkładu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ jest mniejszy niż w przypadku ałunu (teoretycznie z 483 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ powstaje 102 g Al_2O_3).

Przemianami fazowymi zachodzącymi podczas prażenia czystego Al_2O_3 (Si $< 1.10^{-3}$%, Fe $< 1.10^{-3}$%) uzyskanego z rozkładu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ zajmowali się Stirland, Thomas i Moore [53]. Jeśli końcową obróbkę termiczną prowadzono w zakresie temperatur 840—1000 °C, produkt zawierał głównie odmiany γ Al_2O_3 i $\varkappa$ — Al_2O_3; w temperaturze 1100 °C uzyskiwano α — Al_2O_3.

W jednej ze stosowanych technologii rozpuszcza się aluminium wysokiej czystości w kwasie solnym. Po wydzieleniu z roztworu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ rozkłada się go wstępnie w temperaturze 600 °C, a następnie kalcynuje się w 1200 °C.

Podano [54] sposób otrzymywania bardzo czystego Al_2O_3 przez rozkład termiczny uwodnionego chlorku glinowego w temperaturach 900 ° — 1000 °C. Zanieczyszczenia z chlorku glinowego usuwano stosując współstrącanie z kupferronem (głównie żelazo), ekstrakcję miedzi chloroformowym roztworem dwuetylodwutiokarbaminianu dwuetyloamoniowego oraz dwukrotne wysalanie $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ z roztworu wodnego gazowym chlorowodorem.

Tlenek glinowy analizowano spektrograficznie i stwierdzono w nim obecność krzemu (1.10^{-4}%), magnezu (2.10^{-4}%) i żelaza (1.10^{-4}%). Wysoki stopień czystości preparatu sprawia, że może on znaleźć zastosowanie do różnych specjalnych celów, przede wszystkim jako wzorzec spektralny.

Analiza zanieczyszczeń w Al_2O_3 wysokiej czystości

Do wyznaczania zawartości śladowych zanieczyszczeń w wysokiej czystości Al_2O_3 za najbardziej przydatną uważa się analizę spektrograficzną. Pozwala ona bowiem na oznaczanie szeregu pierwiastków bez konieczności roztwarzania badanej próbki Al_2O_3, co jest zadaniem kłopotliwym i wiąże się z możliwością wprowadzenia dodatkowych zanieczyszczeń. Vilnat i Voinovitch [55] opracowali metodę spektralną oznaczania śladowych zawartości 1.10^{-4}% — 1.10^{-2}% następujących pierwiastków: Si, Ti, Fe, Ca, Mg, Cr, Pb, Zn, Mn, V, Cu, B. Tego samego rzędu zawartości sodu, potasu i litu oznaczano przy użyciu fotometru płomieniowego.

Otrzymano 18.VI.68

LITERATURA

1. I. E. Kempbell, *Technika wysokich temperatur*, Moskwa 1959.
2. E. A. Klingler, E. Doerre, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 44, 498 (1967).
3. Spravočnik *„Ogneupory dlja kosmosa"*, Moskwa 1967.
4. *Pat. USA* 3311482 (1967); *Chem. Abstr.*, 67, 25108 (1967).
5. W. R. Buessem, *Keramische Zeitschrift*, 19, 761 (1967).
6. P. P. Budnikov, G. N. Maslennikova, *Izw. Akad. Nauk SSSR, Nieorg. Mat.* 3, 1862 (1967).
7. L. A. Rjabova, E. A. Gerasimova, Ja. S. Savickaja, *Ż. prikł. chim.*, 38, 1862 (1965).
8. Kirk-Othmer, *Encyklopedia of Chemical Technology*, New York 1963, t. 2, str. 54.
9. *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Monachium 1955, t. 6, str. 5220.
10. Kirk-Othmer, *Encyklopedia of Chemical Technology*, t. 10, 1966.
11. Kirk-Othmer, *Encyklopedia of Chemical Technology*, New York 1963, t. 2, str. 53.
12. Chaudron, *Met. Ital.* 58, 1 (1966); *Chem. Abstr.* 65, 4157 (1966).
13. K. Torkar, M. Biegler, M. Egghart, G. Faye, H. Worel, *Monatsh.*, 91, 450 (1960).
14. W. Dawihl, K. D. Kuhn, *Ber. Deut. Keram. Ges.* 41, 365 (1964).
15. Faith, Keyes, Clark, *Industrials chemicals*, New York 1957.
16. G. J. Gorsztejn, N. S. Ermolina, E. S. Fridenberg, *Trudy IREA*, 30, 452 (1967).
17. A. G. Karabasz, Sz. J. Pejzulaev, P. J. Sljusareva, W. M. Meszkova, *Ż. anal. chim.*, 14, 598 (1959).
18. E. Wagner, M. Brünner, *Angew. Chem.*, 72, 744 (1960).
19. J. Henry, H. Kelly, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 217 (1965).
20. H. Wartenberg, *Z. anorg. Chem.*, 269, 82 (1952).
21. *Pat. bryt.* 691769 (1953); *Chem. Abstr.*, 47, 108216 (1953).
22. K. Torkar, O. Bergmann, *Monatsh.*, 91, 400 (1960).
23. K. Torkar, H. Worel, H. Krischner, *Monatsh.*, 91, 653 (1960).
24. K. Torkar, H. Krischner, *Monatsh.*, 91, 658 (1960).
25. K. Torkar, H. Krischner, *Monatsh.*, 91, 757 (1960).
26. K. Torkar, H. Krischner, *Monatsh.*, 91, 764 (1960).
27. R. Fiedorow, *Wiad. Chem.*, 21, 761 (1967).
28. *Pat. szwajc.*, 265192 (1950); *Chem. Abstr.*, 44, 9642h
29. *Pat. szwajc.*, 27685 (1951); *Chem. Abstr.*, 46 8340b (1952).
30. *Pat. szwajc.*, 295398 (1954); *Chem. Abstr.*, 49, 13612a (1955).

31. *Pat. holend.*, 6503408 (1965); *Chem. Abstr.*, 64, 7725a (1966).
32. *Pat. holend.*, 6513696 (1966); *Chem. Abstr.*, 65, PC8402g 1966).
33. *Pat. holend.*, 6507087 (1965); *Chem. Abstr.*, 64, P13802g (1966).
34. *Pat. USA* 3361525 (1968); *Chem. Abstr.*, 68, 51418 (1968).
35. *Pat. bryt.* 1040657 (1966); *Trans. of Brit. Ceram. Soc.*, 66, 160 (1967).
36. I. Moldovan, D. Sandulescu, Al. Gh. Jonesco, Radovici, *Rev. Chim.* Bucuresti, 15, 665 (1964).
37. *Pat. NRF* 1212047 (1966); *Chem. Abstr.*, 64, P17098h (1966).
38. R. Caillat, I. P. Cuer, J. Elston, F. Juillet, R. Pointud, M. Prettre, S. Teichner, *Bull. Soc. Chim. France*, (1959) 152.
39. *Pat. franc.* 1458298 (1966); *Chem. Abstr.* 67, 23630c (1967).
40. K. H. Thiele, W. Schwartz, L. Dettmann, *Z. anorg. Chem.*, 349, 324 (1967).
41. *Pat. USA* 2754176 (1956); *Chem. Abstr.*, 50, 17361d (1956).
42. H. Schmäch, *Z. Naturforsch.*, 1, 323 (1946).
43. R. Fricke, K. Jockers, *Z. anorg. Chem.*, 262, 3 (1950).
44. *Pat. USA* 2758011 (1956); *Chem. Abstr.*, 50, 17361a (1956).
45. *Pat. USA* 2867505 (1959); *Chem. Abstr.*, 53, 9591d (1959).
46. *Pat. USA* 3297414 (1967); *Chem. Abstr.*, 66, 77829 (1967).
47. W. Tiszczenko, *Z. Russk. Fiz. Chim.*, 31, 784 (1899).
48. R. Piękoś, *Wiad. Chem.*, 20, 145 (1966).
49. C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 20, 21 (1959).
50. Ju. V. Karjakin, I. I. Angelov, *Czistye chimiczeskije rieaktiwy*, Moskwa 1955.
51. K. Seip Foerland, *Tidsskr. Kemi, Bergvesen, Met.*, 27, 62 (1967).
52. *Pat. NRD* 52663 (1966); *Chem. Abstr.*, 66, 117473k (1967).
53. D. J. Stirland, A. G. Thomas, N. C. Moore, *Trans. of Brit. Ceram. Soc.*, 57, 69 (1958).
54. A. Horecka, J. Kulik, *Zesz. Nauk. Politech. Śląsk. Chemia*, z. 39, 149 (1967).
55. I. Vilnat, I. A. Voinovitch, *Publ. Group. Avan. Methodes Spectrograf.* (1962) 307.