PRACA DOKTORSKA

JAN KULIK

Jan Kulik

S. 73
S. 91

# STUDIA DOTYCZĄCE METODY OTRZYMYWANIA TLENKU GLINOWEGO WYSOKIEJ CZYSTOŚCI PRZEZ ROZKŁAD TERMICZNY UWODNIONEGO CHLORKU GLINOWEGO

661.82.22 : 661.862.321.046 (043)

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

R-405

Praca wykonana w
Katedrze Chemii i Technologii
Nieorganicznej Politechniki Śląskiej
i przedłożona Radzie Wydziału
Technologii i Inżynierii Chemicznej
celem uzyskania stopnia naukowego
doktora

Promotor

doc.dr inż. Tadeusz Pukas

Gliwice 1970

R D 41/70

S. 73
S. 91

661.82.22 : 661.862.321.046 (043)

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach

R- 405

RD 41/70

Składam serdeczne podziękowanie
Panu Docentowi Tadeuszowi Pukaszowi
za życzliwe rady i cenne wskazówki
udzielone mi podczas wykonywania
niniejszej pracy

# Spis treści


| | Strona |
|---|---|
| 1. Geneza pracy | 1 |
| 2. Budowa krystalograficzna, właściwości fizyczne $Al_2O_3$ | 2 |
| 3. Zastosowanie $Al_2O_3$ wysokiej czystości | 7 |
| 4. Metody otrzymywania $Al_2O_3$ wysokiej czystości /ogólnie/ | 12 |
| 5. Metody uzyskiwania $Al_2O_3$ w.cz. polegające na rozkładzie termicznym nieorganicznych soli glinowych | 19 |
| 6. Budowa krystalograficzna $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ | 22 |
| 7. Układ trójskładnikowy $AlCl_3$ -HCl-$H_2O$ | 23 |
| 8. Współwytrącenie się zanieczyszczeń podczas wysalania $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ | 26 |
| 9. Rozkład termiczny $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ | 29 |
| 10. Ocena dotychczasowego stanu badań nad otrzymywaniem $Al_2O_3$ wysokiej czystości i sformułowanie celu pracy | 31 |
| II Część | |
| 11. Spektrograficzna metoda oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń w $Al_2O_3$ wysokiej czystości | 35 |

12. Wpływ procesu wysalania na zawartość domieszek w $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ 61

13. Badania rozkładu termicznego $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 69

14. Wpływ obróbki termicznej na zawartość zanieczyszczeń w $Al_2O_3$ 91

15. Otrzymywanie spektralnie czystego $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ .
Suszenie preparatu 105

16. Analiza derywatograficzna tlenków glinowych wysokiej czystości 108

17. Otrzymywanie tlenku glinowego spektralnie czystego 116

18. Wnioski 121

Literatura 123

## 1. GENEZA PRACY.

W ostatnich latach zagadnienie substancji wysokiej czystości nabrało szczególnego znaczenia z uwagi na stosowanie ich w wielu gałęziach nowoczesnej techniki. Substancje te są bowiem niezbędnym materiałem do badań procesów jądrowych, do budowy reaktorów atomowych, stopów żarodpornych, luminoforów, monokryształów optycznych i scyntylacyjnych oraz półprzewodników.

W Katedrze Chemii Nieorganicznej podjęto problematykę opracowania metod otrzymywania szeregu metali i związków wysokiej czystości. Celem niniejszej rozprawy było opracowanie metody otrzymywania tlenku glinowego wysokiej czystości.

Badania poniżej przedstawione zostały przeprowadzone w ramach planu naukowo-badawczego Katedry.

## 2. BUDOWA KRYSTALOGRAFICZNA, WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE $Al_2O_3$.

### 2.1. Właściwości tlenku glinowego.

Glin tworzy z tlenem kilka związków: $Al_2O_3$, AlO, $Al_2O$. W przyrodzie spotykany jest jedynie trójtlenek glinowy $Al_2O_3$ i tylko on posiada znaczenie praktyczne. Zmiana entalpii w reakcji tworzenia $Al_2O_3$ / $\Delta H_{tw}$/ jest duża i wynosi - 65,3 kcal/gramorównoważnik.

### 2.2. Budowa krystalograficzna $Al_2O_3$.

Do niedawna sądzono, że tlenek glinowy posiada dwie formy krystalograficzne: nieaktywną heksagonalną odmianę $\alpha$-$Al_2O_3$ /korund/ i aktywną regularną odmianę $\gamma$-$Al_2O_3$ o siatce typu spinelu. W komórce elementarnej $\gamma$-$Al_2O_3$ miały znajdować się 32 jony tlenu tworząc ściśle regularne upakowanie. 21 1/3 jonów glinu umiejscowionych było w 24 międzywęzłach /16 oktaedrycznych i 8 tetraedrycznych/. Natomiast struktura korundu charakteryzuje się ściśłym heksagonalnym upakowaniem, a jony glinu zajmują w niej 2/3 międzywęzli oktaedrycznych.

W roku 1950 ukazała się praca Stumpfa i współpracowników /1/. Zasygnalizowano w niej istnienie oprócz $\alpha$-$Al_2O_3$ jeszcze sześciu innych odmian krystalograficznych $Al_2O_3$. Dawniej mieściły się one w zakresie jednego pojęcia $\gamma$-$Al_2O_3$. Trzy z tych odmian oznaczonych greckimi literami $\eta$, $\chi$, $\gamma$ krystalizuje w układzie regularnym, przy czym pierwsze

i trzecia tworzą siatkę typu spinelu. Z pozostałych form $\varkappa$ i $\delta$ posiadają strukturę układu rombowego, a wreszcie $\theta$ tworzy układ jednoskośny.

Podczas prażenia hydratów tlenku glinowego przy coraz wyższej temperaturze zachodzą kolejno następujące przemiany strukturalne:

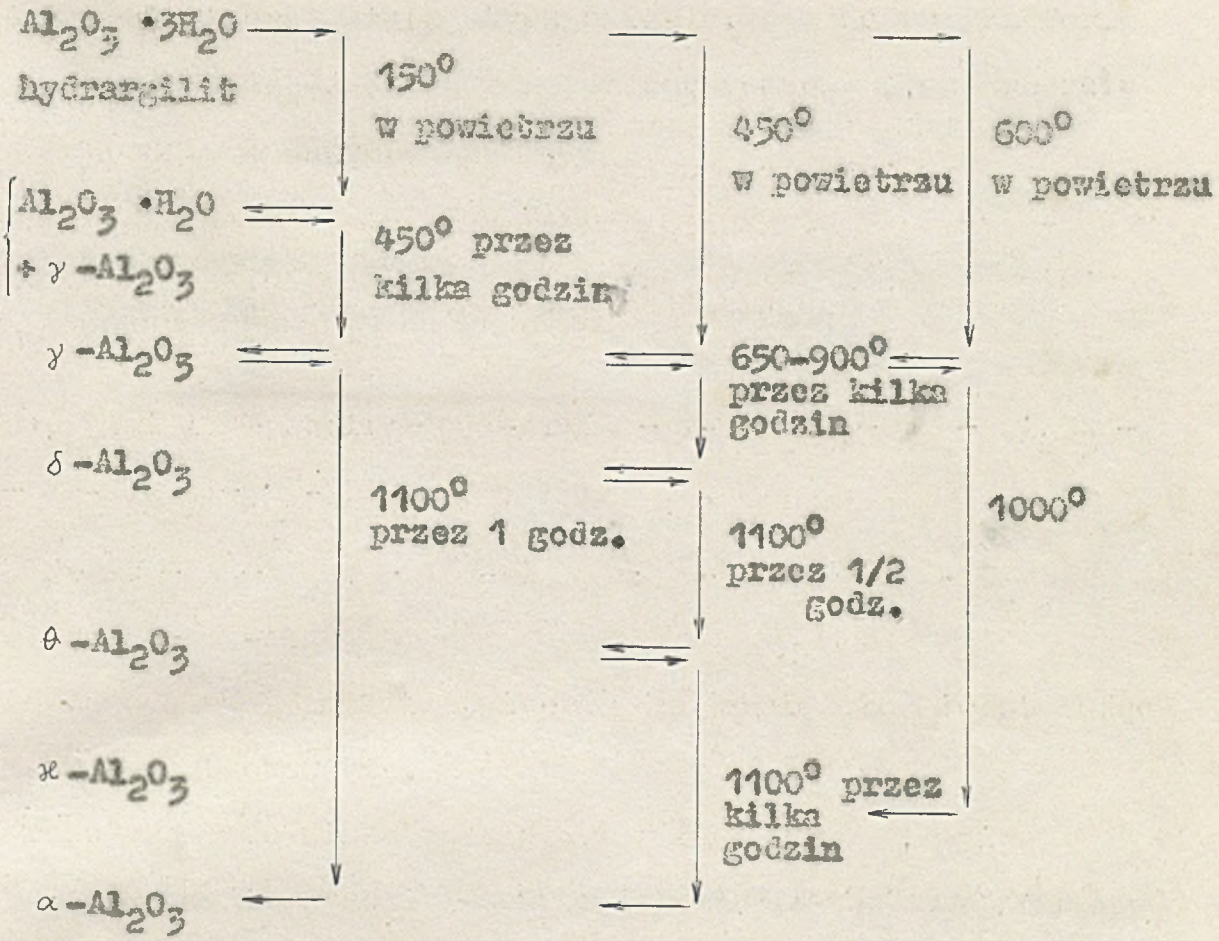
hydrargilit → bemit → $\chi$ -$Al_2O_3$ → $\gamma$- $Al_2O_3$ → $\varkappa$ - $Al_2O_3$ → → $\theta$ -$Al_2O_3$ → $\alpha$ -$Al_2O_3$

bajeryt → $\gamma$ -$Al_2O_3$ → $\delta$ -$Al_2O_3$ → $\theta$ -$Al_2O_3$ → $\alpha$ -$Al_2O_3$

diaspor → $\alpha$ -$Al_2O_3$

Poszczególne formy $Al_2O_3$ identyfikuje się głównie stosując metody rentgenowskie.

Przez prażenie niskotemperaturowych odmian $\eta$ , $\chi$ i $\gamma$ w dostatecznie wysokiej temperaturze /powyżej 800°/ można uzyskać formy wysokotemperaturowe / $\theta$ , $\varkappa$ , $\delta$ /. Wiąże się to ze zmniejszeniem powierzchni właściwej tlenku z kilkuset tysięcy $m^2/kg$ do kilkudziesięciu tysięcy $m^2/kg$. Niskotemperaturowe odmiany $\chi$ i $\eta$ stanowią zasadniczy składnik aktywnych tlenków glinu. Sprawa ilości form i kolejności przemian zachodzących podczas kalcynowania hydratów nie jest definitywnie rozwiązana. Rooksby /2/ np. rozróżniał oprócz korundu tylko cztery formy bezwodnego $Al_2O_3$ / $\gamma$ , $\delta$ , $\theta$ , $\varkappa$ /. Szeregi przemian strukturalnych podczas prażenia hydrargilitu wg. tego autora były następujące:




Badacz ten przyjmował istnienie tylko jednej formy niskotemperaturowej a mianowicie $\gamma$ -$Al_2O_3$. Odpowiada ona prawie ściśle odmianie określonej przez Stumpfa i współpracowników jako $\eta$ -$Al_2O_3$.

W późniejszej swojej pracy /3/ Rooksby przyjął istnienie jeszcze jednej modyfikacji niskotemperaturowej mianowicie heksagonalnej $\chi$ -$Al_2O_3$, odmiana ta stanowi ogniwo pośrednie podczas odwadniania hydrargilitu do $\varkappa$ -$Al_2O_3$.
Referowanej problematyki postaci polimorficznych $Al_2O_3$ dotyczą pozatym prace Daya i Hilla / 4 /, Browna i współpracowników / 5 / Glemsera i Riecka /6 /, Sato / 7/ .

Tablica 1. Porównanie nazewnictwa odmian polimorficznych $Al_2O_3$ stosowanego w literaturze amerykańskiej i angielskiej /4/.

| Symbol w nomenklaturze amerykańskiej /Stumpf / | Odpowiadająca odmiana /mieszanina odmian/ w nomenklaturze angielskiej /Rooksby / |
|---|---|
| $\eta$ | $\gamma$ |
| $\gamma$ | $\delta$ |
| $\delta$ | $\delta + \theta$ |
| $\theta$ | $\theta$ |
| $\chi$ | $\chi + \gamma$ |
| $\varkappa$ | $\varkappa + \theta$ |

Krytycznie do wzmiankowanej pracy Stumpfa ustosunkował się wkrótce po jej opublikowaniu Erwin /8/. Według tego badacza wykrycie wielu form $Al_2O_3$ zamiast dotąd znanych dwóch należy przypisać różnemu uporządkowaniu jonów glinu w spinelowej siatce krystalograficznej $\gamma$ - tlenku. Atomy tlenu znajdujące się w węzłach tej sieci tworzą ściśle regularne upakowanie. Międzywęźla struktury zajęte są przez kationy glinu. W formach niskotemperaturowych część między węźli jest nieobsadzona, natomiast w formach wysokotemperaturowych stopień uporządkowania wzrasta powodując w końcu przejście ściśle upakowanej sieci regularnej w ściśle upakowaną sieć heksagonalną korundu. Według Erwina niskotemperaturowe modyfikacje stanowią jedynie nieuporządkowane odmiany $\gamma$ -tlenku.

W pracy niniejszej oparto się na symbolice Rooksby'ego/3/. Jest ona obok oznaczeń Stumpfa najczęściej przez autorów stosowana. Doniesiono również o licznych odmianach $Al_2O_3$ powstających w sposób różny od rozkładu termicznego /dehydratacji/ soli /wodorotlenków/ glinowych. Jako takie nie stanowią one przedmiotu zainteresowania niniejszego opracowania.

Przejdźmy z kolei do grupy związków jakie tlenek glinowy tworzy ze śladami domieszek innych tlenków. W literaturze fazy /związki/ te zapisuje się analogicznie do form polimorficznych np. $\beta$-$Al_2O_3$, $\lambda$-$Al_2O_3$. W rzeczy samej nie stanowią one odmian polimorficznych, a są glinianami. W/g Alexaniana /9/ zanieczyszczenia $SiO_2$, $K_2O$, $Na_2O$ i $Li_2O$ reagują w temperaturze powyżej 600°C z $Al_2O_3$. W tym przypadku w widmie rentgenowskim obserwuje się refleksy, które w nieobecności tych zanieczyszczeń nie występują. $\beta$-$Al_2O_3$ o składzie $Na_2O \cdot /11\text{-}12/Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$, $BaO \cdot 6Al_2O_3$ tworzy się zawsze w postaci domieszki w czystym korundzie i to zarówno topionym jak i rekrystalizowanym. Jego powstanie uwarunkowane jest zawartością w wyjściowym tlenku 0,5 - - 0,7 % $Na_2O$. Obecność tych bogatych w $Al_2O_3$ faz w korundzie wyraźnie pogarsza jego walory mechaniczne i elektryczne. Aby zapewnić sobie odpowiednie właściwości konieczne jest więc wyeliminowanie nawet śladów zanieczyszczeń szczególnie alkaliami.

## 3. ZASTOSOWANIE $Al_2O_3$ WYSOKIEJ CZYSTOŚCI.

### 3.1. Ceramika specjalna.

Jednym z niewątpliwie najważniejszych zastosowań tlenku glinowego wysokiej czystości jest produkowana z niego cenna ceramika specjalna /10/. Takie jej właściwości jak: odporność na wysokie temperatury /1900°C i wyżej/, przewodnictwo cieplne, dobra wytrzymałość mechaniczna, wysoki moduł elastyczności uwarunkowane są między innymi odpowiednim stopniem czystości jej składników. Tablicę 2, w której podano wartości twardości i wytrzymałości na zginanie dla różnych materiałów ceramicznych, zaczerpnięto z pracy Klinglera i Doerre'a /11/.

Tablica 2. Twardość i wytrzymałość na zginanie różnych izolacyjnych materiałów ceramicznych.

| Materiał | Skład chemiczny | Twardość wg Vickersa $kG/mm^2$ | Wytrzymałość na zginanie $kG/mm^2$ |
|---|---|---|---|
| Porcelana | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ | 600 - 800 | 7 |
| Steatyt | $MgO \cdot SiO_2$ | 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 |

Ważną cechą $Al_2O_3$ jest fakt, że promieniowanie jonizujące nie wpływa na pogorszenie właściwości korundu. Spiekany $Al_2O_3$ posiada mały przekrój czynny na wychwyt neutronów. W związku z tym jak i ze względu na odporność na temperaturę stosowany jest w energetyce jądrowej. Korund używany jest również w nowoczesnej awiacji. Wytwarza się z niego dysze, wykładziny komór spalania w rakietach, a ponadto osłony termoizolacyjne, świece samolotowe.

Wyroby z tlenku glinowego cechuje umiarkowana rozszerzalność cieplna, duży opór elektryczny w wysokich temperaturach, nieznaczne straty dielektryczne przy wysokich częstotliwościach. Stąd też z czystego $Al_2O_3$ wykonuje się lampy elektronowe wysokiej częstotliwości, m.in. okienka do mikrofal, które stanowią istotny element budowy lamp radarowych. Najmniejsze ich zanieczyszczenia /które posiadają większe od $Al_2O_3$ straty dielektryczne/, jak również niejednorodności spieku powodują nadmierne nagrzewanie się okienek w polu wysokiej częstotliwości. Wskutek tego okienka rozpadają się. W elektronice ponadto z czystego $Al_2O_3$ wykonuje się podłoża dla tzw. obwodów drukowanych i uzyskiwanych techniką napylania. W tej dziedzinie $Al_2O_3$ wyparł inne dotychczas stosowane materiały izolacyjne /np. steatyt/.

Zaletą materiałów z $Al_2O_3$ jest ich wyjątkowa odporność chemiczna na działanie kwasów /nawet $H_2F_2$/ zasad, stopionych alkalii, pary wodnej, atmosfery zarówno utleniającej jak i redukującej. Dlatego też z korundu wytwarza się: tygle, łódki, wykładziny pieców, osłony termopar itp.

Badanie warunków spiekania $Al_2O_3$ pozwoliły na uzyskanie spieku polikrystalicznego o zdolności przepuszczania światła co przedtem uważano za rzecz nieosiągalną. Uzyskany materiał tzw. lukaloks posiada znaczną wytrzymałość mechaniczną, jest odporny na wysokie temperatury. Jego własności uwarunkowane są m.in. całkowitym wyeliminowaniem ze spieków resztek porów. Pory stanowią bowiem główne miejsca /centra/ w ceramice, na których przechodzące światło ulega rozproszeniu. Np. spieki z $Al_2O_3$ o grubości 0,7 mm wykazują około 90 % przepuszczalności promieniowania w zakresie światła widzialnego i podczerwieni /do 7 $\mu$m/. To pozwala stosować $Al_2O_3$ do lamp oświetleniowych, wyładowczych dużej mocy wypełnionych parami metali. W ostatnich latach obserwuje się tendencje, aby do wytwarzania ceramiki specjalnej z $Al_2O_3$ używać surowca o coraz wyższej czystości. Wzrost czystości w połączeniu z całkowitym wyeliminowaniem ze spieków resztek porów poprawia zdecydowanie własności mechaniczne, termiczne i elektryczne tej ceramiki. Z 99,99 % tlenku glinowego można wytwarzać spieki o dużej gęstości przy użyciu niewysokich temperatur spiekania /rzędu 1450 - 1500$^0$ w porównaniu z używaną 1700$^0$ i więcej/. Według Gilmana /12/ przemysł szwajcarski produkuje już obecnie tlenek glinowy o zawartości $SiO_2$ poniżej $2 \cdot 10^{-3}$ % coraz mniej od $1 \cdot 10^{-3}$ % następujących zanieczyszczeń: $Fe_2O_3$, $TiO_2$ i $Na_2O$.

W związku z tym należy przypuszczać, że zagadnienie otrzymywania $Al_2O_3$ o wysokim stopniu czystości stanie się niebawem ważkim problemem dla naszej gospodarki narodowej.

3.2. Katalizatory na bazie $Al_2O_3$.

Czystego $Al_2O_3$ używa się do sporządzania katalizatorów niektórych typów reakcji organicznych /odwodornienie połączone z izomeryzacją i cyklizacją/.

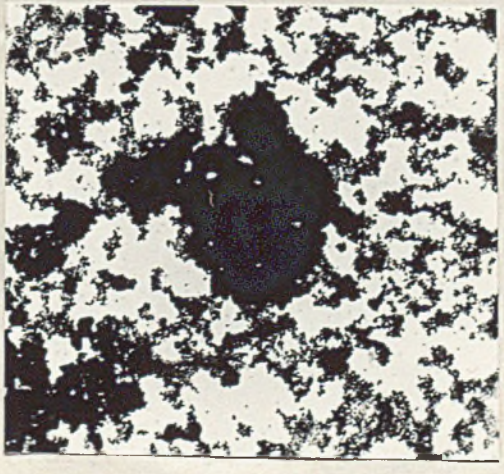
3.3. Syntetyczne kamienie szlachetne.

W produkcji syntetycznych kamieni szlachetnych wyjściowy tlenek uzyskuje się przez rozkład termiczny ałunu glinowo-amonowego $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Rozkład prowadzi się umieszczając ałun odrazu w gorącym piecu w temperaturze 1000-1100°C /albo niżej/.

Powstały w ten sposób tlenek jest bardzo drobnosproszkowany. Wtrącenia w szczególności jonów metali alkalicznych powodują defekty w siatce monokryształów.

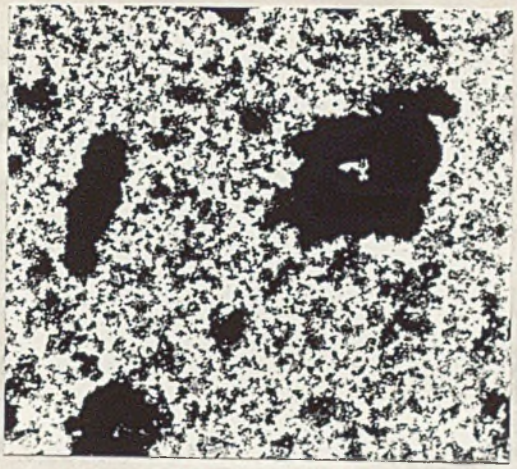
3.4. Proszek do polerowania.

Czysty tlenek glinowy używany jest do polerowania przy produkcji półprzewodników i w optyce.



powiększenie 10000x

Rysunek 1



powiększenie 10000 x

Rys.2.

Na zdjęciach z mikroskopu elektronowego przedstawiono "polerskie" tlenki glinu f-my Bucher /USA/. Na pierwszym zdjęciu znajduje się tlenek o średnicy ziaren oznaczonej przez f-mę jako 0,3 $\mu$m. Używany jest on do wstępnego polerowania monokryształów. Przeprowadzona analiza fazowa wykazała, że stanowi on $\alpha$ - $Al_2O_3$ ze śladami $\gamma$ - lub $\theta$ - $Al_2O_3$. Wielkość $\alpha$ - krystalitów $Al_2O_3$ wynosi /0,221 $\pm$ 0,040/$\mu$m/. Drugi z tlenków oznaczony przez f-mę 0,05 $\mu$m o wielkości $\gamma$ - krystalitów /0,0617 $\pm$ 0,0040/$\mu$m używany jest w drugiej fazie polerowania. Godnym podkreślenia jest fakt, że preparaty są bardzo czyste. Główne zanieczyszczenie stanowi Pb /ok.$1 \cdot 10^{-3}$ %/.

3.5. Wzorce spektralne.

Szczególnie wysokiej czystości $Al_2O_3$ jest stosowany do sporządzania wzorców w analizie spektralnej.

## 4. 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 mineralnymi pozwala jedynie na zmniejszenie zawartości sodu do około 0,05 % $Na_2O$ /13/. Ogranicza to możliwość zastosowania tego produktu do celów, w których wymagana jest szczególnie wysoka czystość.

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

a/ bezpośrednia synteza z aluminium i tlenu,

b/ elektrolityczne utlenianie metalu,

c/ spalanie w tlenie związków glinowych,

d/ hydroliza związków glinowych - hydroliza w płomieniu wodorotlenowym, tzw. hydroliza płomieniowa,

e/ reakcja aluminium z wodą /w autoklawie pod ciśnieniem/ tzw. reakcja hydrotermalna,

f/ rozkład termiczny związków glinowych.

W niektórych z tych reakcji nie uzyskuje się bezpośrednio tlenku glinowego, ale jego hydraty, które można odwodnić przez prażenie. Metody a, b, e, posiadają mniejsze znaczenie techniczne i nie zostaną w pracy szczegółowiej omówione.

4.1. Surowce i sposoby ich oczyszczania.

Czystość powstającego produktu uzależniona jest od stopnia czystości wyjściowych związków. Metaliczne aluminium, które często jest substratem o czystości powyżej 99,99 %, wytwarza się na drodze elektrolitycznej. Czystość powyżej 99,999 % Al uzyskuje się metodą strefowego topienia. Metody te nie nastręczają w chwili obecnej większych trudności. Im czystsze jednak aluminium tym trudniej wstępuje w reakcje z alkoholami i kwasami. Z drugiej zaś strony stosowanie takiego aluminium nie zawsze jest konieczne, gdyż związki glinowe można oczyszczać przez destylację, sublimację i krystalizację.

Dobre rezultaty osiąga się przez zastosowanie do syntezy $Al_2O_3$ organicznych połączeń glinowych /alkoholany, trójetylek/. Dzięki np. dwukrotnej destylacji w aparaturze srebrnej etanolanu glinu, zawartość w nim śladów Cu, Ca, Si, Fe, Mg zmniejszyła się dziesięciokrotnie /14/.

Z substancji nieorganicznych do otrzymywania tlenku glinowego często stosowany jest bezwodny chlorek glinowy $AlCl_3$. Oczyszcza się go przez sublimację w temperaturze 178°C. Ta stosunkowo niska temperatura decyduje ponadto o jego przydatności do syntez $Al_2O_3$ prowadzonych w fazie gazowej. Duże możliwości uzyskania czystych związków glinowych daje krystalizacja soli nieorganicznych: ałunu glinowo-amonowego $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ oraz uwodnionego chlorku glinowego $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

4.2. Uwagi ogólne dotyczące otrzymywania $Al_2O_3$ wys.cz.

4.2.1. Syntezy w fazie gazowej.

Produkt przydatny do produkcji ceramiki specjalnej korzystnie jest otrzymywać w fazie gazowej /plaźmie/. W tym celu pary lotnych połączeń glinowych wprowadza się w obecności nośnika gazowego do strefy reakcyjnej, gdzie następuje ich konwersja w tlenek glinowy.
Konwersji można dokonać 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 /plaźmie/ 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 $\mu$ m.
Im temperatura w strefie reakcyjnej jest wyższa, tym wyższy jest stopień konwersji substratu w tlenek, a powstały produkt zawiera mniej zanieczyszczeń niemetalicznych /woda, chlorki/. Dlatego też reakcję prowadzi się często w palniku wodorotlenowym i plaźmie. W tych warunkach powstające cząstki $Al_2O_3$ topią się, co jest jedną z przyczyn ich sferoidyzacji. Ciekawe, że mimo tego /temp.topn. $Al_2O_3$ = 2050°/ nie stanowią one /podobnie zresztą jak

i w przypadku innych syntez prowadzonych w fazie gazowej/ odmiany $\alpha$ -$Al_2O_3$. I aby uzyskać $\alpha$ -$Al_2O_3$ konieczne jest dodatkowe prażenie w odpowiednio wysokiej temperaturze.

4.2.2. Wtórne zanieczyszczanie się $Al_2O_3$ podczas procesu jego otrzymywania.

Podczas otrzymywania $Al_2O_3$ wys.czystości należy się liczyć również z możliwością jego wtórnego zanieczyszczenia /np. z naczyń/. Stosowanie naczyń szklanych niekorzystnie odbija się na czystości produktu.
Świadczą o tym dane w tablicy 3 z zaczerpniętej z pracy Dawihla i Kuhna /15/.

Tablica 3. 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 /16/ przeprowadzali go w naczyniach z $Al_2O_3$ wysokiej czystości. Zaleca się ponadto zastępowanie naczyń szklanych aparaturą ze

srebra /14/, ze stali nierdzewnej /15/ lub ze szkła organicznego. Poza tymi krótkimi doniesieniami brak jednak w literaturze danych traktujących zagadnienie systematycznie i podających jego przyczyny.

4.3. Spalanie związków glinowych.

W ostatnich latach szczególne zainteresowanie budzą metody związane z utlenianiem w fazie gazowej chlorku glinowego $4AlCl_3 + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 6Cl_2$. Wskazuje na to znaczna ilość opisów patentowych dotyczących tej reakcji /17 - 23/. Pary chlorku glinowego i tlenu podaje się do strefy reakcyjnej, gdzie ulegają zmieszaniu w strumieniu turbulentnym. Zachodząca reakcja utleniania 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 reakcji takich gazów jak: $C_2H_2$, CO, $C_6H_6$ wzgl. przez wyładowanie elektryczne. Obecność wody powstającej w wyniku spalania węglowodoru sprawia, że reakcje utlenienie i hydrolizy $AlCl_3$ /p.poniżej/ biegną w fazie gazowej równolegle. Stąd rozróżnianie dwóch oddzielnych procesów technologicznych: utleniania i hydrolizy może okazać się sztucznym.

4.4. Hydroliza związków glinowych.

Dla uzyskania czystych hydratów $Al_2O_3$ wielu autorów proponuje hydrolizę organicznych połączeń glinowych.

Moldovan i inni /24/ poddawali hydrolizie izopropanolan glinowy. Produkt zawierał jednak dość znaczne /powyżej 0,01 %/ zanieczyszczenia Si, B. W roku 1960 Torkar wraz z współpracownikami opublikowali wyniki prac dotyczących otrzymywania wodorotlenków i tlenków glinowych o zdefiniowanej strukturze krystalograficznej. W kilku artykułach /14, 25-29/ omówiono szeroki wachlarz metod pozwalających na uzyskiwanie produktów o wysokim stopniu czystości. Między innymi zbadano możliwość wytwarzania wodorotlenków glinu przez reakcję z wodą związków: $/C_6H_5NH/_3Al$ i $/C_2H_5O/_3$ Al. Lepsze rezultaty uzyskano w drugim przypadku. Otrzymany bajeryt wykazywał jedynie śladowe zanieczyszczenia miedzią /3 ppm/ i sodem /poniżej 1 ppm/. Korzystnie jest przeprowadzać proces hydrolizy w fazie gazowej, przy użyciu pary wodnej. Unika się w ten sposób kłopotów z sączeniem osadu, zapobiega się możliwości współwytrącania z powstającym wodorotlenkiem zanieczyszczeń. W wyniku reakcji uzyskuje się odrazu bezwodny tlenek, zwłaszcza gdy stosuje się stechiometryczne ilości pary wodnej. Rozwiązanie technologiczne znanej angielskiej f-my Morgan polega na hydrolizie bezwodnego $AlCl_3$ stechiometryczną ilością pary wodnej w temp. 550°C.

4.4.1. Hydroliza w płomieniu wodoro-tlenowym.

Jeśli $AlCl_3$ wprowadzić do płomienia wodorotlenowego /tzw. hydroliza płomieniowa/ to zachodzą w nim równocześnie lub następują bezpośrednio po sobie synteza wody, hydroliza chlorku i dehydratacja tlenku /28-31/.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

W wyniku reakcji: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$;
$2\ AlCl_3 + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ HCl$ powstaje drobnosproszkowany $Al_2O_3$ i chlorowodór. Produkt zawiera pewne ilości jonów chlorkowych /do kilku procent/. Można temu zapobiec zastępując chlorek glinowy trójetylkiem glinowym $Al(C_2H_5)_3$ /32/. Mankamentem metod polegających na hydrolizie jest niski stopień przereagowania.

4.5. Rozkład termiczny związków glinowych.

4.5.1. Piroliza organicznych połączeń Al.

W roku 1967 Kobakhshi wraz z współpracownikami /33/ opatentowali sposób otrzymywania szeregu tlenków metali m.in. $Al_2O_3$ przez pirolizę w fazie gazowej alkoholanów. Większość alkoholanów glinu ulega rozkładowi termicznemu w temperaturze 200 - 265°C z utworzeniem tlenku glinowego, odpowiednich olefin i alkoholi.

W temperaturze powyżej 300° proces ten jest całkowity. Natomiast metanolan glinowy zaczyna się rozkładać już w 110°. W wyniku reakcji powstaje oprócz $Al_2O_3$ eter dwumetylowy albo / w wyższych temperaturach/ $CH_4$, CO i $H_2$. Z rozkładu termicznego metanolanu glinowego Dawihl i Kuhn /15/ uzyskali czysty korund. Metanolan otrzymywano przez reakcję wymiany metanolu z izopropanolanem glinowym. Częściowo rozłożony w 300° produkt prażono w ciągu 2 godzin w temp. 1300°. Wydajność procesu w przeliczeniu na wyjściowy metal jest wysoka i wynosi 86 %. Metoda ta zawiera jednak wiele czasochłonnych operacji pośrednich i nie posiada większego znaczenia technicznego.

## 5. METODY POLEGAJĄCE NA ROZKŁADZIE TERMICZNYM NIEORGANICZNYCH SOLI GLINOWYCH.

Tzw. metody zasadowe uzyskiwania $Al_2O_3$ polegają ogólnie rzecz biorąc na oddzieleniu zanieczyszczeń /głównie Fe/ od rozpuszczalnego w ługach $NaAlO_2$. Z glinianu wytrąca się następnie przez zakwaszenie hydrargilit $Al(OH)_3$. W odróżnieniu od metod zasadowych, kwaśne opierają się na wydzielaniu czystych soli glinu i rozkładzie ich do tlenku. Te już dawniej znane sposoby pozwalają jak wykazują nowsze badania, na wytwarzanie bardzo czystego $Al_2O_3$. Zaletą metod kwaśnych stanowi łatwość oczyszczania soli glinowych przy użyciu prostej operacji jaką jest krystalizacja. Jej wydajność w tym przypadku może być wysoka /pow.90 %/ czego nie można osiągnąć podczas syntez prowadzonych w fazie gazowej. Stosowany w procesach gazowych bezw. $AlCl_3$ trudno z powodu nieznacznej różnicy temperatur sublimacji całkowicie oczyścić od $FeCl_3$. Pewne kłopoty może również sprawić usuwanie z $AlCl_3$ zanieczyszczeń Si i B. /34/. Rozkład termiczny soli daje drobnokrystaliczne tlenki. Charakteryzują się one dużym stopniem aktywności, co jest cenne przy zastosowaniach w ceramice specjalnej. Najczęściej używanymi solami do otrzymywania $Al_2O_3$ są: ałun glinowo-amonowy $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ oraz uwodniony chlorek glinowy $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

5.1. Ałun glinowo-amonowy - oczyszczanie i rozkład.

Jednorazowa krystalizacja z r-ru wodnego przy wydajności 90 % pozwala na kilkudziesięcio względnie kilkusetkrotne zmniejszenie w ałunie 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 /35/.

Badania termograwimetryczne /36/ wykazują, że rozkład ałunu zachodzi w kilku kolejnych etapach. W interwale temperatur do 310°C odszczepiają się cząsteczki wody krystalizacyjnej. W tym czasie sól najpierw rozpuszcza się w własnej wodzie krystalizacyjnej a następnie odwadnia się z dosyć kłopotliwym pienieniem. Powstały produkt dehydratacji posiada kilkakrotnie większą objętość od wyjściowego ałunu. Między 524°C a 620°C rozpada się siarczan amonowy.

$$/NH_4/_2SO_4 \cdot Al_2/SO_4/_3 \xrightarrow{524-620^\circ} Al_2/SO_4/_3 + 2NH_3 + SO_3 + H_2O$$

W temperaturze ok. 620°C rozpoczyna się dysocjacja $Al_2/SO_4/_3$

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

przy czym nie jest ona całkowita nawet w temp. 1030°. Produkt prażony w temp. 1000°C zawiera jeszcze ponad 1 % nieusuniętych jonów $SO_4^{2-}$ /16/. Aby je praktycznie całkowicie wyeliminować stosuje się kalcynowanie w temp. 1250° - - 1300° /37/. Prażenie w temp. poniżej 1150° daje różne przejściowe modyfikacje tlenku glinowego o krystalitach

mniejszych od 10 nm. Powyżej temp. 1150° następuje przejście w $\alpha - Al_2O_3$ co wiąże się ze wzrostem krystalitów do wymiarów powyżej 100 nm. Wg. Henry'ego i Kelly'ego /16/ 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 wytwarza się z ałunu wprowadzając go w naczyniach kwarcowych odrazu do gorącego pieca /1000°-1100°/. Powstały w wyniku szybkiego rozkładu tlenek jest bardzo drobnoziarnisty.

W Związku Radzieckim tlenek glinowy specjalnej czystości uzyskuje się z ałunu wg. normy WTU MChP 1353 - 46. Z dwóch nieorganicznych związków glinu /ałun i chlorek/ stosowanych do wytwarzania $Al_2O_3$ korzystniejszy jest uwodniony chlorek glinowy. Wskazują na to dane w tablicy 4.

Tablica 4. Porównanie wskaźników związanych z termicznym rozkładem soli glinowych.

| | Ałun glinowo-amonowy | Uwodniony chlorek glinowy |
|---|---|---|
| Najniższa temperatura prażenia w której rozkład już jest całkowity | 1250°C | 800°C |
| Najniższa temperatura w której w wyniku dwugodzinnego prażenia uzyskuje się $\alpha - Al_2O_3$ | 1200°C | 1100°C |
| Masa soli z której można otrzymać 0,102 kg /= 1 mol/ $Al_2O_3$ | 0,907 kg | 0,483 kg |

## 6. UWODNIONY CHLOREK GLINOWY $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

### 6.1. Budowa krystalograficzna.

Uwodniony chlorek glinowy krystalizuje w układzie romboedrycznym /38, 39/. Parametry komórki sieciowej w skład której wchodzą dwie cząsteczki $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ wynoszą:

$$a_o = 0{,}785 nm \quad i \quad \alpha = 97^0 \pm 20'$$

Każdy jon $Al^{3+}$ koordynuje w sieci sześć cząsteczek wody tworząc oktaedr.

Odległość między jonem glinu a skoordynowaną cząsteczką wody wynosi 0,188 nm. Izomorficzną strukturę z chlorkiem glinowym posiada $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ o parametrach komórki sieciowej $a_o = 0{,}795$ nm i $\alpha = 97^0$.

Tablica 5. Struktura krystalograficzna ważniejszych zanieczyszczeń w $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ /38,39/

| Wzór | Układ krystalogr. | Typ struktury | Parametry sieci |
|---|---|---|---|
| $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | jednoskośny | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | 9,90; 7,15; 6,10; $\beta = 94^0$ |
| $CuCl_2$ | jednoskośny | | 6,70; 3,30; 6,67; $\beta = 118^0 23'$ |
| NaCl | regularny | NaCl | 5,64 |
| $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ | heksagonalny | $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ | 7,86..., 3,905 |
| $H_3BO_3$ | trójskośny | $H_3BO_3$ | 7,04; 7,04; 7,56; $\alpha = 92^0 30'$ |

## 7. UKŁAD TRÓJSKŁADNIKOWY $AlCl_3$ - HCl - $H_2O$.

Graficzną analizę własności układu trójskładnikowego umożliwia zobrazowanie jego składu wagowego przy pomocy trójkąta stężeń Gibbsa. Diagram Gibbsa dla układu $AlCl_3$ - HCl - $H_2O$ /rys.3/ został sporządzony przez autora głównie na podstawie danych Malquoriego /40/ dotyczących rozpuszczalności $AlCl_3$ w roztworach wodnych HCl w temperaturze $0^o$ i $25^oC$. Niektóre z punktów na izotermie $0^o$ dla roztworów o większym stężeniu HCl pochodzą z pracy Fischera i Seidela /41/. Punkt "Nasyc. HCl" oznacza skład wagowy kwasu solnego nasyconego chlorowodorem w temp. $25^oC$ pod ciśnieniem 760 mm Hg.

Wierzchołki trójkąta równobocznego odpowiadają 100 % wag. czystych składników: $AlCl_3$, HCl i $H_2O$. W interesującym autora zakresie stężeń powyżej prostej I łączącej punkty: "$AlCl_3 \cdot 6H_2O$" /punkt oznaczający skład wagowy hydratu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$/ i "Nasyc.HCl" można wyróżnić dwa obszary. W obszarze A roztwór nie jest nasyconym względem $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Punkty leżące w polu B oznaczają mieszaniny w przypadku których w równowadze z fazą stałą $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ pozostaje roztwór o składzie określonym przez odpowiedni punkt na krzywej II. Przedłużając np. prostą łączącą "$AlCl_3 \cdot 6H_2O$" z punktem odpowiadającym składowi "X" wyznaczymy stężenie roztworu nasyconego "Y" będącego w tych warunkach w równowadze z osadem $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Stosunek długości odcinków XY i odcinka łączącego "X" z "$AlCl_3 \cdot 6H_2O$" równa się stosun-

kowi masy wytrąconego $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ do masy roztworu Y /tzw. reguła dźwigni/. Ilość stopni swobody s dla mieszanin z obszaru B można wyznaczyć z reguły faz:

$$s = \alpha + 2 - \beta = 3 + 2 - 3 = 2$$

gdzie $\alpha$ - ilość składników

$\beta$ - ilość faz w układzie

w tym przypadku $\alpha = 3$ /$AlCl_3$, HCl i $H_2O$/, zaś $\beta = 3$ /osad $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, roztwór nasycony oraz para nasycona nad roztworem/. Stąd ilość stopni swobody jest równa 2. Jeżeli jeden z parametrów w układzie np. temperaturę przyjąć za stały pozostaje możliwość regulowania /w pewnym zakresie/ w sposób niezależny od drugiego parametru. Może nim być np. stężenie HCl w roztworze nasyconym. Zawartości pozostałych dwóch składników w roztworze nasyconym /$H_2O$, $AlCl_3$/ będą uzależnione od zmiennego stężenia HCl. Skład roztworu a więc pośrednio stężenie chlorowodoru determinuje /w stałej temperaturze/ prężności składników w parze nasyconej. Jeżeli nad roztwór wprowadzimy chlorowodór to wartość jego ciśnienia parcjalnego /$p_p$/ stanie się większe od ciśnienia w parze nasyconej /$p_n$/. Wskutek tego ciecz będzie pochłaniała HCl do momentu gdy ciśnienia te zrównają się /$p_p = p_n$/ w roztworze. Absorpcja chlorowodoru powoduje wzrost jego stężenia w roztworze. Z roztworu wytrąca się porcja $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Skład r-ru nasyconego zmienia się wzdłuż krzywej II. W obszarze A, ponieważ liczba faz jest o jeden mniejsza /brak kryształów $AlCl_3 \cdot 6H_2O$/, liczba stopni swobody s zwiększa się do trzech. Oprócz temperatury można więc zmieniać w sposób niezależny od siebie np. ułamki

wagowe $AlCl_3$ i HCl.

7.1. Wpływ temperatury.

Temperatura posiada nieznaczny wpływ na rozpuszczalność $AlCl_3$ /41/. Jedynie przy wyższych stężeniach HCl, kiedy rozpuszczalność $AlCl_3$ już i tak jest niska, obniżenie temperatury do 0°C pozwala na prawie ilościowe wydzielenie $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Ponieważ przy wzroście temperatury nie zwiększa się rozpuszczalność nie można oczyszczać $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, jak się to czyni w przypadku innych soli, przez zwykłą krystalizację poliermiczną. Wydzielenie $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ z r-ru osiąga się poprzez a/ wysolenie chlorowodorem wzgl. b/ odparowanie roztworu do małej objętości. Niedogodnością w pierwszym przypadku jest konieczność pracy z roztworami o dużych stężeniach HCl.
W drugim natomiast przypadku mankamentami są:
1/ znaczne straty $AlCl_3$ w związku z jego określoną rozpuszczalnością w roztworach wodnych,
2/ częściowy rozkład termiczny $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ do $Al_2O_3$ już podczas odparowywania r-rów $AlCl_3$.
3/ niekorzystny /duży stosunek mas kryształów $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ i roztworu zawierającego zanieczyszczenia.

7.2. Analiza opracowanej metody na diagramie układu $AlCl_3$-HCl-$H_2O$.

Zawartość $AlCl_3$ w roztworze wyjściowym wg. opracowanej metody wynosi; 21, 28% wag. /punkt "R-r wyjść."/.

Jeśli do roztworu wprowadzimy suchy chlorowodór to skład roztworu zmieniać się będzie wzdłuż prostej łączącej punkty "R-r wyjściowy" i wierzchołek "HCl". Prosta ta jest miejscem geometrycznym punktów /składów/ dla których stosunek ułamków wagowych $AlCl_3$ i $H_2O$ jest wielkością stałą /taki sam jak w r-rze wyjściowym/. Prosta przedstawia również zastosowaną w niniejszej pracy "linię wysalania" /kierunek zmian składu podczas wysalania zaznaczono strzałką/.
Pierwsze kryształy $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ wytrącą się w momencie przecięcia się "linii wysalania" z krzywą II. tj. przy stężeniu równym 10,1 % wag. HCl. Koniec wysalania /punkt E/ następuje przy stężeniu ok. 34 % wag. HCl. W tych warunkach zachodzi praktycznie całkowite wydzielenie $AlCl_3$. W 100 g roztworu pozostaje w temp. $0^oC$ jedynie 0,2 g niewytrąconego $AlCl_3$.

## 8. WSPÓŁWYTRĄCANIE SIĘ ZANIECZYSZCZEŃ W UKŁADZIE $AlCl_3$ - HCl - $H_2O$.

Wg. Hahna /42/ dla krystalicznych układów makroskładnik - substancje śladowe przyczyny współwytrącania stanowią: 1/ izomorficzne współwytrącanie, 2/ adsorpcja na powierzchni kryształu, wzg. wewnętrzna, 3/ tworzenie się nieprawidłowych kryształów mieszanych. Innym z powodów przechodzenia śladów do kryształów makroskładnika jest okluzja.
Dokładna analiza zachowania się poszczególnych domieszek podczas wysalania $Al\,Cl_3 \cdot 6H_2O$ jest niewątpliwie zadaniem

złożonym. Dla oceny rozmiarów współwytrącania należałoby przebadać wszystkie mieszaniny o składach z obszaru B. Dla mieszanin o tym składzie pozostają ze sobą w równowadze dwie fazy: kryształy $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ i roztwór nasycony. Przyjmując nawet niektóre parametry jak temperaturę, zawartości domieszek za ustalone pozostaje możliwość zmian stężenia $AlCl_3$ i HCl. Problem ten nie stanowił przedmiotu zainteresowania niniejszego opracowania. Karabasz i współpracownicy /43/ stosowali przy zagęszczaniu śladów podczas analizy aluminium wysokiej czystości analogiczną "linię wysalania" jak w obecnej pracy.

Zanieczyszczenia koncentrowano oddzielając matrycę Al przez wytrącenie $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ gazowym chlorowodorem. Składniki śladowe pozostawały w roztworze. Wydzielony osad $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ jeszcze dwukrotnie przekrystalizowano. Ciecz z nad osadu jednak nie łączono a jedynie dekantowano. Stwierdzono, że w powyższych warunkach pozostają praktycznie ilościowo /85 - 100 %/ w roztworze ślady: Be, Mg, Ca, Sr, Ti, V, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Sb, Bi, In. Jedynie chrom współwytrąca się w znacznej mierze z osadem $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Dzieje się tak wskutek tworzenia się kryształów mieszanych $(Al,Cr)Cl_3 \cdot 6H_2O$. Obydwa chlorki posiadają prawie identyczną strukturę krystaliczną. Chrom stanowi jednak nieznaczne zanieczyszczenie w $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ cz.d.a.

W pracy /43/ nie ustalono wpływu wysalania $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ na zawartość w nim tak pospolitych domieszek jak Si, B i Na. Współwytrącanie innych od $Cr^{3+}$ śladowych domieszek może zachodzić na skutek:

a/ adsorpcji wewnętrznej wzgl. powierzchniowej /głównie $Fe^{3+}$/

b/ tworzenia nieprawidłowych kryształów mieszanych

Adsorpcja na kryształach $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ jest jednak w roztworach HCl znikoma. Dzieje się tak głównie z uwagi na to, że:

1/ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ma mniejszą rozpuszczalność od chlorków zanieczyszczeń,

2/ stężenie trójwartościowych, silnie adsorbujących się na powierzchni jonów $Al^{3+}$ jest znacznie większe od stężenia śladów,

3/ większość domieszek tworzy w roztworach HCl trwałe kompleksy chlorkowe.

Tablica 6.

Jony niektórych metali obecne w roztworach HCl /44/

| Metal | tworzące się jony |
|---|---|
| Cu /II/ | $CuCl_3^-$, $CuCl_4^{2-}$ |
| Fe /III/ | $FeCl_4^-$ |
| Pb /II/ | $PbCl_3^-$ |
| Co /II/ | $CoCl_4^{2-}$ |
| Ag /I/ | $AgCl^{2-}$ |
| Mn /II/ | powyżej 6 M HCl kompleksy anionowe |

## 9. ROZKŁAD TERMICZNY $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Ogrzewanie $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ prowadzi do otrzymania tlenku glinowego a nie chlorku glinowego bezwodnego. Rozkład termiczny $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ następuje szybko w temperaturze powyżej 120° zgodnie z reakcją

$$2\,AlCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$$

W wyniku tego procesu powstaje obok tlenku glinowego głównie woda, chlorowodór i ślady chloru. W zakresie temperatur 200-600° ubytki masy produktu rozkładu są już nieznaczne. Przy szybkości ogrzewania 5,25°/min rozkład jest całkowity w temp. ok. 800°. Dalszy wzrost prażenia wpływa jedynie na zmniejszenie się higroskopijności powstałego preparatu. Ma to jednak niebagatelne znaczenie przy produkcji $Al_2O_3$ jako odczynnika chemicznego. Zawartość wody i innych zanieczyszczeń nieoznaczonych spektrograficznie w odczynnikach limitują odpowiednie normy. Angielska f-ma Koch - Light dla swych preparatów specjalnej czystości przewiduje zawartość podstawowego składnika nie mniejszą od 99 %. Z tego też względu w opracowanej na podstawie niniejszej pracy metodzie końcowa temperatura prażenia jest wyższa od 800° i wynosi 900 - 1000°.

Wg. Walter Le'vy i Breuil /45/ do temp. 700° produkt rozkładu jest rentgenograficznie bezpostaciowy. Powyżej tej temperatury w widmie rentgenowskim pojawiają się refleksy odpowiadające mieszaninie faz $\eta$ - i $\chi$ - $Al_2O_3$/wg symboliki

Stumpfa /1//. Przy dalszym podwyższeniu temperatury kolejność pojawiania się faz /mieszanin faz/ jest następująca:

$$\eta + \chi \rightarrow \eta + \chi + \varkappa \rightarrow \eta + \chi + \varkappa + \alpha \rightarrow \alpha$$

Natomiast wg. Imelika, Mathieu i Prettre /46/ mieszanina $\eta + \chi$ pojawia się już w temp. 550°.

Stirland, Thomas i Moore /47/ stwierdzili w tlenku glinowym powstałym z dysocjacji termicznej $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ w temp. powyżej 840° jedynie fazy $\varkappa$ - i $\gamma$ - $Al_2O_3$. Przy identyfikacji pierwszej odmiany badacze opierali się na nomenklaturze Stumpfa /1/. Natomiast druga z odmian $\gamma$ - $Al_2O_3$ podano wg. Kocksby'ego /2/. W temp. 1000-1100° ma miejsce końcowe przejście w odmianę $\alpha$ - $Al_2O_3$.

Powierzchnie właściwe tlenków glinowych powstałych przez prażenie $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ w umiarkowanych temperaturach /400° - 700°/ jest duża.

Jeżeli wprowadzić sól wprost do pieca ogrzanego do określonej temperatury i prażyć przez 15 godz., to produkt posiada powierzchnię /$m^2/g$ / /46/

| | | |
|---|---|---|
| 400° | - | 80 |
| 500° | - | 110 |
| 600° | - | 160 |
| 700° | - | 160 |

Dzięki znacznie rozwiniętej powierzchni tlenki glinowe uzyskane przez kalcynację $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ mogą służyć dla celów chromatograficznych.

Zdjęcia przy użyciu mikroskopu elektronowego wykazują, że produkt rozkładu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ w niskich temperaturach /300-500°/ składa się w głównej mierze z cząstek o strukturze łusek i płatków. Posiadają one wymiary 0,5 $\mu$m - 5 $\mu$m. Kształtem nie różnią się one od cząstek w anodowych błonkach z $Al_2O_3$. Jak wykazują badania przy zastosowaniu metody dyfrakcji elektronowej ostateczna przemiana fazowa w $\alpha$-$Al_2O_3$ w przypadku rozkładu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ma miejsce w zakresie temperatur 1000 - 1100°. W tych też warunkach zachodzi szybki wzrost wielkości krystalitów $Al_2O_3$. W temp. 1100° zaczynają się one łączyć /spiekać/ w większe cząstki /sferolity/. Wraz z podwyższeniem temperatury prażenia wielkość tych cząstek wzrasta. Równocześnie następuje dalsza rekrystalizacja $\alpha$ - krystalitów.

## 10. OCENA DOTYCHCZASOWEGO STANU BADAŃ NAD OTRZYMYWANIEM $Al_2O_3$ WYSOKIEJ CZYSTOŚCI I SFORMUŁOWANIE CELU PRACY.

Rozważając wyniki prac omówionych powyżej można stwierdzić, że w literaturze chemicznej nie podano dotychczas zadawalającego sposobu otrzymywania $Al_2O_3$ o zawartości zanieczyszczeń rzędu $10^{-3}$ - $10^{-5}$ %. W większości przypadków gdy badacze określają otrzymany przez siebie tlenek mianem wysokiej czystości, nie precyzują bliżej co rozumieją pod tym pojęciem. Wtedy kiedy natomiast podawane są wyniki analizy okazuje się, że czystość jest niedopowiednia, aby móc zastosować preparat np. do sporządzania wzorców. Szczególnie wszystkie syntezy w fazie gazowej prowadzą do otrzymywania

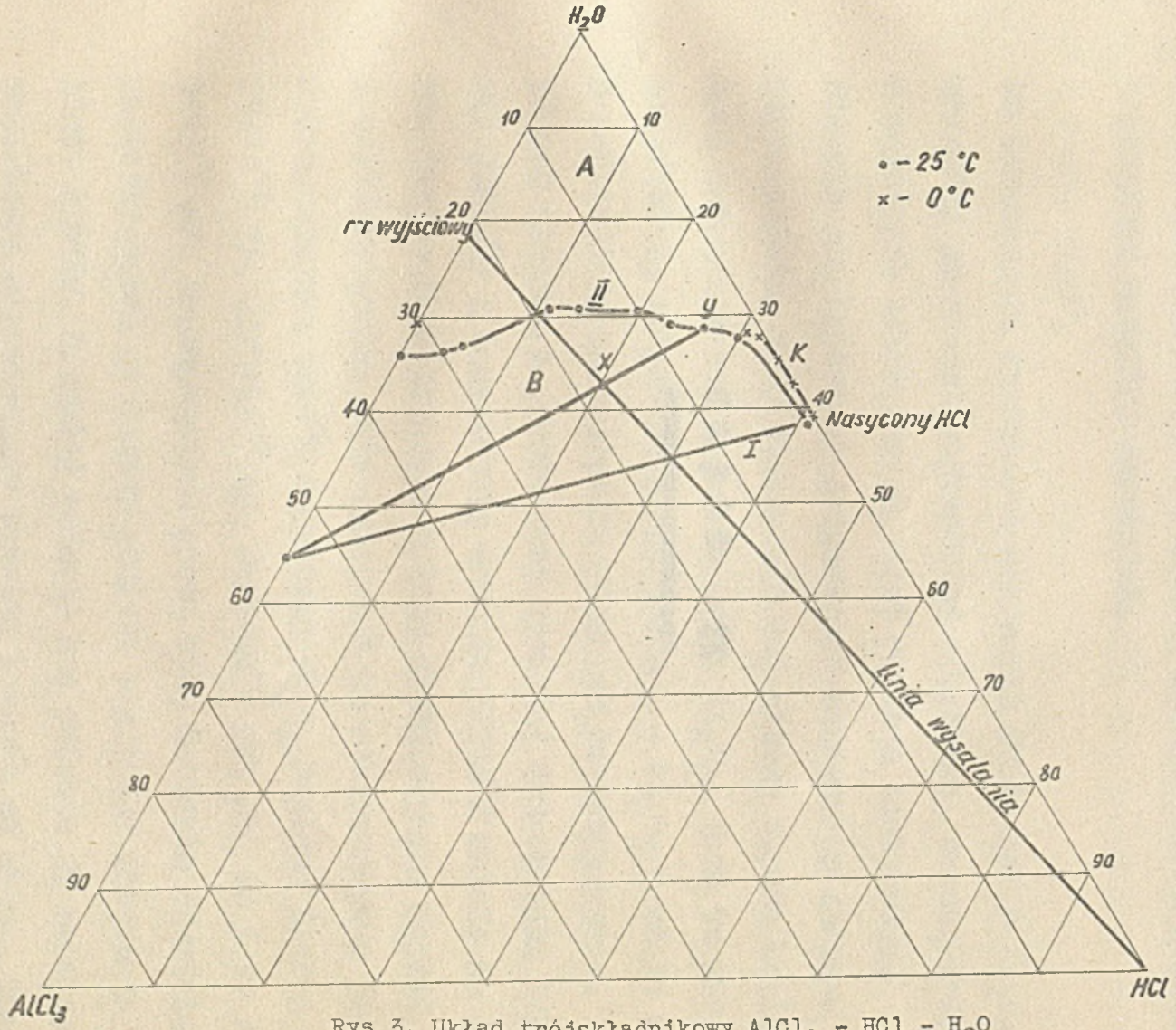
tlenku glinu o dużej nawet zawartości domieszek niemetalicznych. Trudno też wówczas zapobiec możliwościom wtórnego zanieczyszczania produktu na skutek jego reakcji ze ściankami naczyń używanych do syntez. Z góry należy również wykluczyć metody podczas których uzyskuje się jako półprodukt wodorotlenek glinu. Na powstającym wodorotlenku współstrąca się większość zanieczyszczeń znajdujących się w roztworze /Fe, Si, B, Mn/.

Dogodniejsze są sposoby związane z termicznym rozkładem nieorganicznych soli glinowych. Najczęściej stosowanymi do tego celu połączeniami są ałun glinowo-amonowy oraz uwodniony chlorek glinowy. Ostatni związek jest korzystniejszy, głównie dzięki niższej temperaturze rozkładu.

W oparciu o pracę /43/ sądzić można, że znaczna ilość domieszek pozostaje podczas wydzielania $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ w ługu pokrystalicznym. Nie ustalono jednak zachowania się tak pospolitych zanieczyszczeń jak krzem, bor i sód. Zbadanie wpływu procesu wysalania na zawartość sodu jest o tyle istotne, że stanowi on domieszkę szczególnie niepożądaną w ceramice specjalnej z $Al_2O_3$. Postanowiono więc uzupełnić dane Kerbassa /43/ o wyżej wymienione pierwiastki. Nadto celowym jest dodatkowe prześledzenie niektórych innych zanieczyszczeń /Fe, Mg/. Ważnym jest również ustalenie czy rozkład termiczny $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ drugi oprócz wysalania etap otrzymywania $Al_2O_3$ wpływa na zawartość zanieczyszczeń w tlenku. Mając na uwadze ewentl. zastosowanie produktu uzyskanego z rozkładu dla potrzeb ceramiki specjalnej pożytecznym jest określenie niektórych

interesujących ją wskaźników. O przydatności $Al_2O_3$ decyduje w tym przypadku przebieg termicznego rozkładu i związanej z tym temperatury powstawania korundu, wielkości $\alpha$ - kryształów; kształtu i budowy sferolitów.

Do badań zmian zawartości mikrośladów wybrano metodę analizy spektralnej. Przebieg rozkładu termicznego, zachodzące w jego trakcie zmiany strukturalne postanowiono śledzić przy użyciu analizy derywatograficznej, dyfrakcji promieni X oraz techniki mikroskopii elektronowej.




Rys.3. Układ trójskładnikowy $AlCl_3$ - HCl - $H_2O$

## CZĘŚĆ II

## 11. SPEKTROGRAFICZNA METODA OZNACZANIA ŚLADOWYCH ILOŚCI ZANIECZYSZCZEŃ W $Al_2O_3$ WYSOKIEJ CZYSTOŚCI.

### 11.1. Analiza ilościowa śladowych zanieczyszczeń w tlenku glinowym wysokiej czystości.

Do wyznaczania zawartości śladowych domieszek w $Al_2O_3$ wysokiej czystości najbardziej przydatna, szczególnie w warunkach laboratorium, jest analiza spektralna. Pozwala ona bowiem na jednoczesne oznaczenie szeregu pierwiastków. Przy stosowaniu tej metody odpada konieczność wstępnego roztwarzania próby $Al_2O_3$. Jest to zadanie kłopotliwe, zwłaszcza w przypadku $\alpha - Al_2O_3$ i wiąże się z możliwością wprowadzenia wtórnych zanieczyszczeń. Tlenek glinowy z powodu swej wysokiej temperatury topnienia /2050°/ i temperatury wrzenia /2210°/ należy do związków trudno destylujących w łuku elektrycznym. Zajdel i współpracownicy /48/ oznaczali po odparowaniu w próżni w temperaturze 1600°C z matrycy $Al_2O_3$ śladowe ilości Bi /$5 \cdot 10^{-4}$ %/, Cd/$1 \cdot 10^{-4}$ %/, Cu/$1 \cdot 10^{-5}$ %/, Pb, Sn i Sb /po $1 \cdot 10^{-4}$ %/. Zaproponowana przez nich metodyka oddzielenia zanieczyszczeń od osnowy posiada kapitalne znaczenie w analizie śladów. Niemniej pozwala ona jedynie na oznaczenie zawartości pierwiastków łatwiej lotnych od $Al_2O_3$. Szerszy wachlarz pierwiastków, bo aż dwanaście, pozwala oznaczyć metoda opracowana przez Vilnet i Voinovitch /49/. W przeciwieństwie do metodyki /48/ ich sposób charakteryzuje się prostotą i obejmuje prawie wszystkie pospolicie

spotykane zanieczyszczenia w $Al_2O_3$. Nie wymaga on konstruowania specjalnej aparatury /odparowywacz/ i w związku z tym może być łatwiej przystosowany do warunków laboratorium ruchowego. Próbki i wzorce wg. metody /49/ po ujednorodnieniu praży się przez 2 godz. w temp. 1100°.

Z kolei miesza się je z proszkiem grafitowym sp.cz. w stosunku 1:1. Dodany proszek grafitowy stanowi bufor spektrograficzny i ułatwia destylację zanieczyszczeń. Jako źródło wzbudzenia służy łuk prądu stałego o natężeniu 15 amperów. Używa się pomocniczych elektrod grafitowych. Próbkę po zmieszaniu z proszkiem grafitowym umieszcza się na anodzie w kraterkach o głębokości 4 mm i średnicy $\phi$ = 3 mm. Katodę stanowi stożkowo /60°/ ścięta pałeczka węglowa.
W pracy /49/ stosowane twarde i stosunkowo czułe klisze Kodak B 10.

Metoda nadaje się wg. autorów do szybkiego oznaczania od 1 do 100 ppm /w przeliczeniu na tlenki/ Si, Ti, Fe, Ca, Mg, Cr, Pb, Zn, Mn, V, Cr, Cu, B. Śladowe ilości sodu, potasu i litu w $Al_2O_3$ określa się przy użyciu fotometru płomieniowego.

Linie analityczne stanowią:

Si 288,16 nm wzgl. 251,61 nm
Ti 323,45 nm
Fe 302,11 nm
Mg 285,21 nm
Mn 259,4 nm
Pb 283,31 nm

Cu 324,75 nm wzgl. 327,39 nm
Cr 278,07 nm wzgl. 301,49 nm
Zn 334,5 nm
V 318,4 nm wzgl. 318,54 nm
B 249,68 nm wzgl. 249,77 nm

Linię standardu wewnętrznego stanowi linia Al 305,72 nm. Wyklucza to możliwość zanieczyszczenia próby domieszkami związku dodanego jako standard. Do stężenia pierwiastków we wzorcach wprowadzono poprawkę na ich zawartość w wyjściowej osnowie $Al_2O_3$. Stosowano w tym celu mało dokładną metodę dodatków zaproponowaną po raz pierwszy przez Duffendacka i Wolfego /50/.

Uzyskane współczynniki zmienności wynosiły dla poszczególnych domieszek:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 4 % | CaO | 14 % |
| $TiO_2$ | 15 % | MgO | 20 % |
| $Fe_2O_3$ | 9 % | $Mn_3O_4$ | 10 % |
| PbO | 5 % | CuO | 1,5 % |

Krytyczna analiza danych przedstawionych przez Vilnat i Voinovitch wskazuje, że sugerowana przez nich oznaczalność /1 ppm/ jest, przynajmniej dla pewnych pierwiastków /Si, Fe, Ti/, za niska. Krzywe analityczne uzyskane dla wzorców obejmujących szeroki zakres stężeń powyżej 50 ppm ekstrapolowano do ilości 1 ppm tj. znacznie poniżej zawartości zanieczyszczeń w osnowie. Założenie o możliwości takiej ekstrapolacji cechuje pewna dowolność. Budzi również

zastrzeżenie fakt, że autorzy nie podają w ogóle w jakich naczyniach dokonywano kalcynacji próbek $Al_2O_3$. Ma to istotne znaczenie w analizie mikrośladów w $Al_2O_3$. Hoiński i Rossi /51/ oznaczali domieszki w spiekanym proszku glinowym po przeprowadzeniu go w tlenek glinowy. Próbki $Al_2O_3$ prażono w naczyniach platynowych i mieszano z $In_2O_3$ dodawanego w charakterze nośnika w ilości 2 %. W trakcie analizy spektralnej używano jako standardu wewnętrznego linię glinu 266,9 nm.

11.1.1. Łuk prądu stałego jako źródło wzbudzenia.

Spośród wielu używanych w spektrografii źródeł wzbudzenia najszersze zastosowanie w analizie śladów znalazł łuk prądu stałego. Ma to miejsce głównie ze względu na dużą wykrywalność pierwiastków w łuku prądu stałego. Wadą zaś jest, szczególnie w odniesieniu do dokładnych analiz, mała stabilność warunków wzbudzenia i zła powtarzalność natężeń linii widmowych. Charakterystycznym objawem dla łuku prądu stałego jest również występowanie destylacji frakcjonowanej. Decydującą rolę odgrywa tutaj różnica temperatur wrzenia poszczególnych składników próbki. Ustalenie właściwych parametrów wzbudzenia wymaga uprzedniego prześledzenia procesu destylacji domieszek. Na podstawie znajomości krzywych destylacji zanieczyszczeń można wyznaczyć optymalny czas ekspozycji. Przedłużanie ponad miarę czasu rejestracji widma powoduje jedynie wzrost zaczernienia tła w pobliżu linii spektralnej. W analizie przy użyciu łuku prądu stałego lotność pierwiastków odgrywa znacznie większy

wpływ na powtarzalność analizy zniżeli inne czynniki. Jeżeli np. szybkość destylacji wzorca wewnętrznego i analizowanego pierwiastka są bardzo różne, to powtarzalność będzie znacznie gorsze niż w przypadku niestosowania w ogóle standardu.

11.2. Badanie frakcjonowanej destylacji z osnowy $Al_2O_3$.

Dla danych warunków wzbudzenia kolejność destylacji zanieczyszczeń zmienia się wraz ze składem próbki. Dlatego też konieczne jest każdorazowe eksperymentalne ustalenie tej kolejności dla poszczególnej osnowy. Dla wyznaczenia krzywych destylacji domieszek: Si, B, Mg, Fe, Cu, Mn, Pb z matrycy $Al_2O_3$ użyto metody "skaczącej płyty". Kasetę z umieszczoną w niej kliszą przesuwano o jedno położenie co 15 s, tak, że z każdego interwału 15 sekundowego uzyskiwano jedno zdjęcie. Całkowity czas wzbudzenia wynosił od 1,5 - 2 min. Badane próbki $Al_2O_3$ / $\alpha$ -korund/ zawierały po ok. $4 \cdot 10^{-3}$ % Si, Mg, Fe, B oraz $4 \cdot 10^{-4}$ % Mn, Cu, Pb. Wykreślono krzywe lotności, dla porównania, zarówno dla próbki $Al_2O_3$ niemieszanej jak i mieszanej z proszkiem grafitowym w stosunku 1:1. Próbkę umieszczono na anodzie. Wymiary dolnej elektrody /anody/ i górnej przeciwelektrody /katody/ podano na stronie 44. Widma rejestrowano na kliszach Blau Rapid ORWO. Pomiary zaczernień dokonywano na skali P przekształconych zaczernień mikrofotometru. Krzywe lotności ustalono na podstawie pomiaru zaczernień linii spektralnych charakterystycznych dla poszczególnych domieszek:

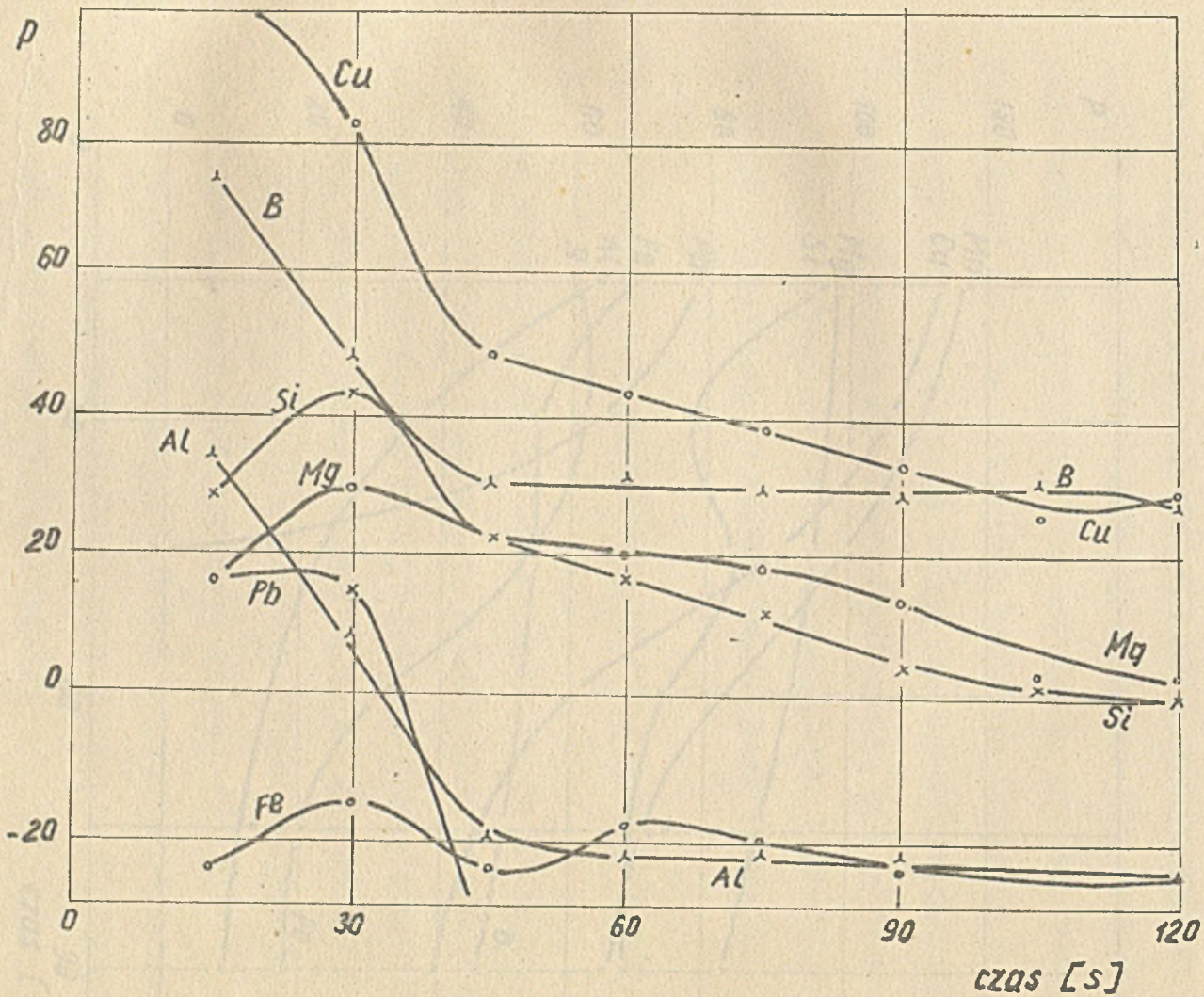
| | | | |
|---|---|---|---|
| dla miedzi | Cu | linie | 327,4 nm |
| krzemu | Si | " | 288,1 nm |
| magnezu | Mg | " | 285,2 nm |
| boru | B | " | 249,77 nm |
| żelaza | Fe | " | 248,3 nm |
| ołowiu | Pb | " | 283,3 nm |
| manganu | Mn | " | 279,5 nm |

Dodatkowo dla glinu fotometrowano linię 265,2 nm / w przypadku próbki $Al_2O_3$ niemieszanej z proszkiem grafitowym/ i 265,9 nm w przypadku próbki $Al_2O_3$ mieszanej z proszkiem grafitowym.

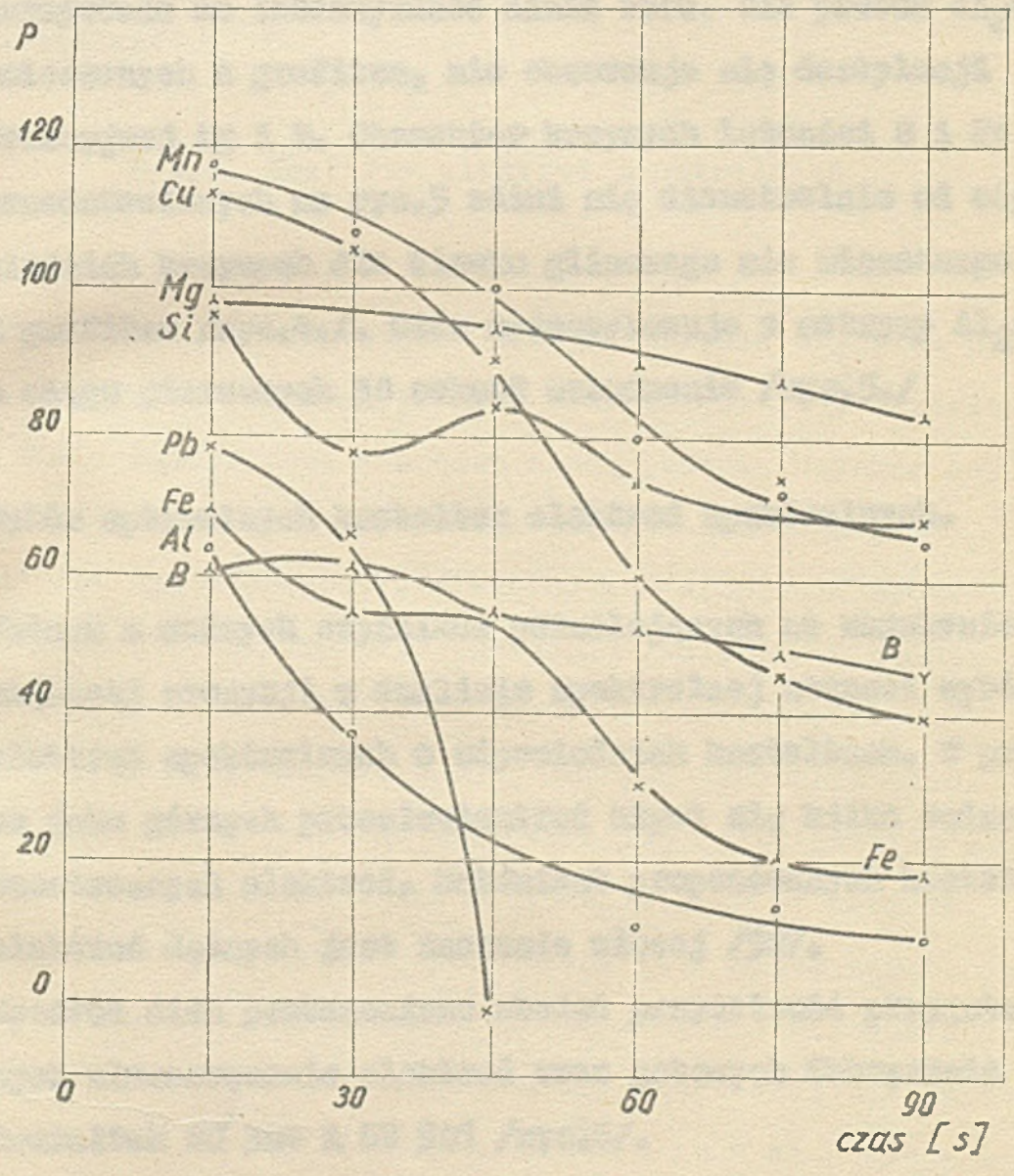
Proces destylacji z osnowy $Al_2O_3$ zmieszanej z proszkiem grafitowym rejestrowano pięciokrotnie. Uzyskiwano w ten sposób dla każdego 15 sekundowego interwału, dla poszczególnych pierwiastków po 5 pomiarów zaczernień. Z nich naoszono na wykres destylacji tylko wynik środkowy /tzw. mediana/.

Z krzywych przedstawionych na rys.4 wynika, że destylacja zanieczyszczeń z osnowy $\alpha - Al_2O_3$ zachodzi głównie w pierwszych 30 sekundach. Następnie znacznie maleje. Wyjątek stanowi Fe, którego destylacja utrzymuje się na tym samym poziomie. Po 30 sekundach wzbudzenia w łuku tlenek glinowy, umieszczony w kraterku elektrody, stopia się w granulkę. Destylacja zanieczyszczeń oraz glinu z tworzącej się granulki zostaje w znacznym stopniu zahamowana.

Zapobiega temu zmieszanie $Al_2O_3$ z proszkiem grafitowym.




Rys.4. Krzywe lotności śladowych domieszek z matrycy $\alpha - Al_2O_3$

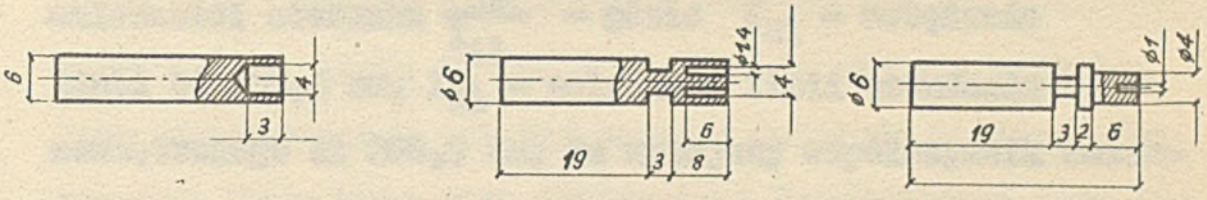



Rys.5. Krzywe lotności domieszek z matrycy $\alpha$-$Al_2O_3$ zmieszanego z proszkiem grafitowym 1:1

Dodatek proszku ułatwia w większości przypadków destylację domieszek poprzez redukcję tlenków do łatwiej lotnych, wolnych pierwiastków. Wyjątek tutaj stanowi bor, który tworzy w kraterku elektrody wysokowrzące węgliki boru. Stąd też dodatek proszku grafitowego wpływa niekorzystnie na intensywność linii boru. Dla próbek $Al_2O_3$ zmieszanych z grafitem, nie obserwuje się destylacji frakcyjnej Mg i B. Charakter krzywych lotności B i Be przedstawionych na rys.5 różni się diametralnie od odpowiednich krzywych dla tlenku glinowego nie mieszanego z grafitem /rys.4./. Ołów wydestylowuje z matrycy $Al_2O_3$ w ciągu pierwszych 30 sekund wzbudzenia /rys.5./

11.3. Wybór optymalnych kształtek elektrod spektralnych.

Jednym z ważnych czynników pozwalających na uzyskanie większej precyzji w analizie spektralnej stanowi wybór elektrod spektralnych o odpowiednich kształtach. W praktyce jako górnych przeciwelektrod używa się kilku rodzajów zaostrzonych elektrod. Natomiast proponowanych kształtów elektrod dolnych jest znacznie więcej /52/.
Spośród nich postanowiono zbadać przydatność przygotowywanych własnoręcznie elektrod oraz gotowych fabrycznie kształtek SU 304 i SU 301 /rys.6/.
Jako przeciwelektrody używano elektrod spektralnych stożkowo ściętych o kącie rozwarcia $70^o$ i średnicy $\emptyset$ = 6 mm.




Elektroda własnoręcznie sporządzana | Kształtka SU 304 | Kształtka SU 301

Rys.6. Kształty elektrod spektralnych

Dla porównania zarejestrowano również widma uzyskane przy użyciu płasko ściętych górnych przeciwelektrod. Kształtka SU 304 z umieszczoną w środku anodą pozwala uzyskać bardzo równo palący się łuk. Migracja piętna anadowego jest mniejsza niż w przypadku elektrod bez trzpienia środkowego. Zmniejszenie średnicy elektrody /wcięcie/ u podstawy kraterku powoduje obniżenie przewodnictwa ciepłnego. Ułatwia to destylację trudniej lotnych zanieczyszczeń. Kształtka SU 301 posiada małą średnicę zewnętrzną /Ø = 4 mm/ co również zmniejsza efekt wędrowania łuku po anodzie. Elektroda własnoręcznie sporządzana jest typem elektrody używanej do analizy substancji proszkowych. Posiada znaczną pojemność kraterku co jest korzystne w analizie śladów. Dla każdego zestawu elektrod wykonano po 4 ekspozycje tej samej próbki $Al_2O_3$ zmieszanej z proszkiem grafitowym, w stosunku 1:1. Elektrody przed analizą przedpalano przy użyciu łuku prądu stałego /8 A, 30 s/. Jako kryterium przydatności przyjęto uzyskany przy użyciu danego zestawu współczynnik

zmienności stosunku $\frac{I_{Si}}{I_{Al}}$ - gdzie $I_{Si}$ - natężenie linii Si 251,6 nm, $I_{Al}$ - natężenie linii standardu wewnętrznego Al 266,9 nm. Im mniejszy współczynnik zmienności dla danej pary elektrod tym korzystniejsza ona będzie w analizie $Al_2O_3$. Najmniejsza wartość współczynnika uzyskano dla pary elektrod: górna pałeczka z końcówką stożkowo ściętą, dolna z kraterkiem o średnicy $\emptyset$ = 4 mm, i głębokości 3 mm. Elektrody tych kształtów stosowano w dalszym ciągu niniejszej pracy. Użycie górnej elektrody płaskościętej zwiększa wartość stosunku $\frac{I_{Si}}{I_{Al}}$, ale jednocześnie wzrasta znacznie rozrzut wyników.

Tab.7. Wpływ kształtu elektrod na powtarzalność wyników analizy spektralnej Si

| Elektroda górna | Elektroda dolna | $\frac{I_{Si}}{I_{Al}}$ | s | v / % |
|---|---|---|---|---|
| Końcówka stożkowo ścięta | Kształtka SU 301 f-my Topolcany | 3,31 | 0,662 | 20,0 |
| Końcówka stożkowo ścięta | Kształtka SU 304 f-my Topolcany | 3,36 | 0,264 | 7,8 |
| Końcówka stożkowo ścięta | Kraterek o średnicy $\emptyset$ = 4 mm i głębokości 3 mm | 3,90 | 0,221 | 5,7 |
| Końcówka płaskościęta | Kraterek o średn. $\emptyset$ 4 mm i głęb.3 mm | 5,40 | 2,28 | 42,2 |

11.4. Standard wewnętrzny.

11.4.1. Wybór standardu.

Zastosowanie odpowiedniego standardu wewnętrznego w analizie spektralnej pozwala na znaczne obniżenie jej błędów.

Użyte przez Vilnat i Voinovitch podczas analizy zanieczyszczeń w $Al_2O_3$ linie Al 309,7 nm okazała się nieprzydatną. Przy stosowanych w poniżej podanej metodzie analizy parametrach linia była zbyt intensywną. Dogodniejsza jest linia Al 266,9 nm zaproponowana przez włoskich badaczy Meinskiego i Rossi'ego /51/. Jest to linia iskrowa o potencjale wzbudzenia 4,64 eV. Służyła ona jako standard wewnętrzny podczas oznaczenia: Mn, Cr, Mg, Si, Fe, V, Cu, Ti i innych domieszek w spiekanym proszku glinowym.

11.4.2. Ocena przydatności linii Al 266,9 nm jako standardu wewnętrznego.

Metoda standardu wewnętrznego tylko wtedy jest efektywną o ile zaczernienia linii analitycznej i standardu są ze sobą skorelowane tzn. wówczas gdy przypadkowe błędy wpływające na jedną z nich powodują podobne zmiany drugiej wartości. Dla ustalenia korelacji pomiędzy liniami: Si, Mg, Fe, Mn a linią Al 266,9 nm zarejestrowano na kliszy 15 razy widmo tej próbki. Uzyskaną z każdej ekspozycji dla poszczególnego pierwiastka parę wartości zaczernień przedstawiono jako punkt na wykresie /rys.7-8/.
Dla Fe i Mn punkty te zamknięte są wewnątrz elipsy o znacznym stosunku dużej do małej półosi. Nachylenie dużej półosi elipsy do osi współrzędnych nieznacznie różni się od 45°. Współczynniki korelacji liniowej $r_{Fe} = 0,85$, $r_{Mn} = 0,92$ są większe od wartości granicznej /na poziomie ufności 0,99/ równej 0,64 /53/. Wskazuje to na istotność

statystyczną badanych zależności. Stwierdzono w przypadku linii Si 288,1 nm, i linii Al 266,9 nm korelacje również nie jest przypadkową. Kąt jednak jaki tworzy linia wzdłuż której układają się punkty z osią zaczernień Al odbiega od 45°. Sprawia to, że linia Al jest niedogodnym standardem podczas oznaczania Si. Dla magnezu trudno mówić o jakimkolwiek związku liniowym pomiędzy badanymi wielkościami /r = 0,42/. Nie nadaje się jako standard także tło w sąsiedztwie linii 280,2 nm. Statystyczne opracowanie otrzymanych w niniejszej pracy wyników oznaczeń Pb, Cu, B pozwoliło przyjąć, że w dwóch pierwszych przypadkach zastosowanie Al 266,9 nm zmniejsza błędy pomiaru.
Dla boru to postępowanie nie przynosi poprawy rezultatów. Stwierdzoną nieprzydatność standardu Al podczas analizy Mg, B i Si należy tłumaczyć odmiennym od reszty domieszek przebiegiem destylacji w łuku /pkt. 11.2/ -Cu, Fe, Mn, Pb zachowują się w tych warunkach analogicznie jak glin, który stanowi standard. Zaczernienie linii Si co prawda początkowo również spada ale po 30 sekundach palenia się łuku wzrasta. Wyznaczony eksperymentalnie czas 30 sek., po którym następuje wzrost destylacji Si może być obciążony pewnym błędem związanym z dokładnością pomiaru.

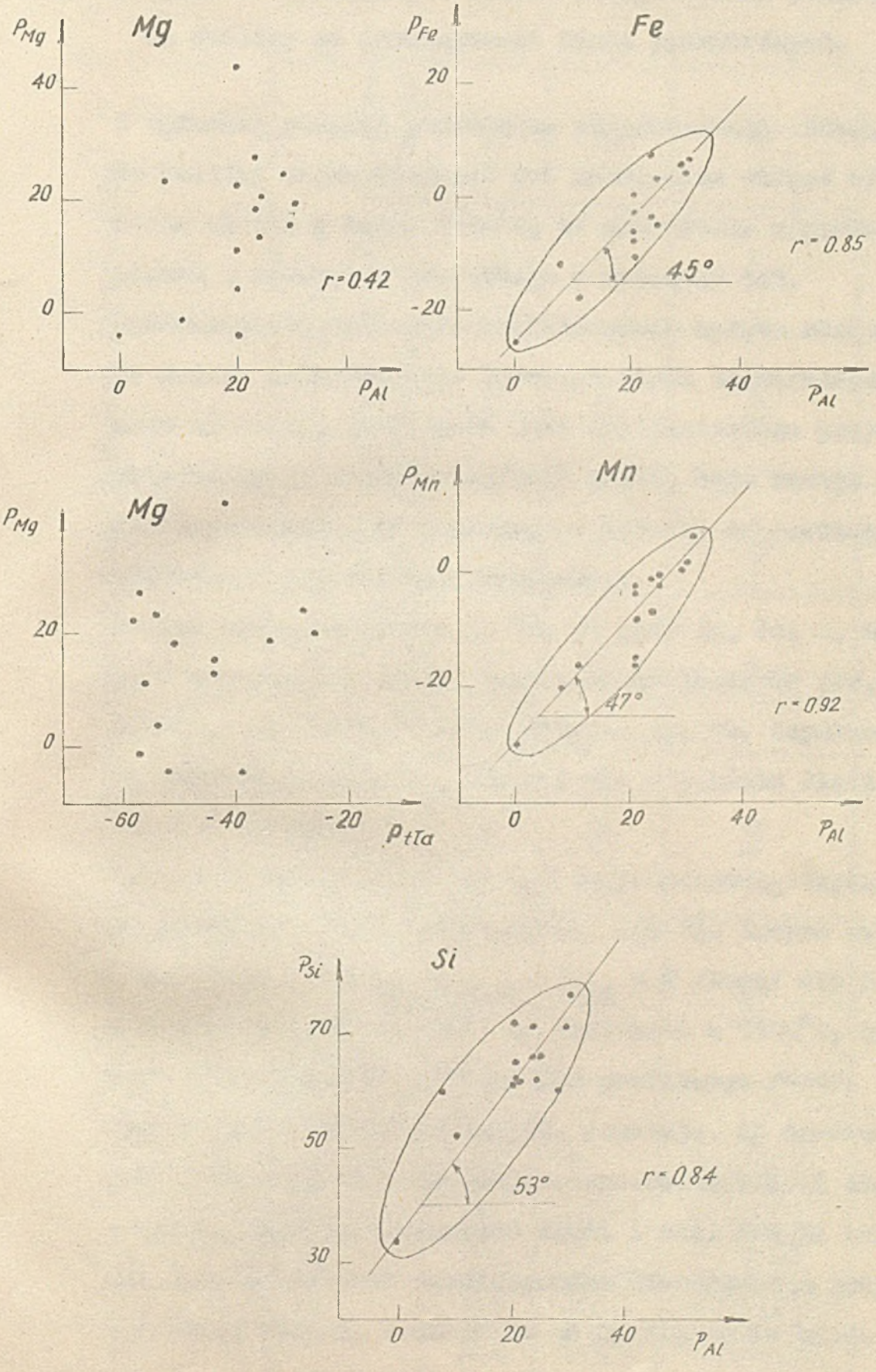
11.5. Przygotowanie wzorców do analizy spektralnej.

Wzorce sporządzano na podłożu $Al_2O_3$, który uzyskano z rozkładu w temp. ok. 900°C oczyszczonego $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Podłoże homogenizowano przez 15 minutowe ucieranie w moździerzu korundowym. W pierwszej kolejności przygotowano wzorzec wyjściowy o zawartości po 4 % wag. Si, Mg, B, Fe i po 0,4 % Cu, Pb, Mn. Zanieczyszczenia wprowadzono w postaci tlenków /Si, Fe, Cu, Mn, Pb/ węglanu /Mg/ i kwasu borowego o czystości conajmniej "czysty do analizy". Po kolejnych rozcieńczaniach wzorca podstawowego podłożem $Al_2O_3$ uzyskano wzorce o zawartości wprowadzonych zanieczyszczeń.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wzorzec I | - po $4 \cdot 10^{-3}$ % | Si, Mg, Fe, B |
| | po $4 \cdot 10^{-4}$ % | Cu, Pb, Mn |
| Wzorzec II | po $2 \cdot 10^{-3}$ % | Si, Mg, Fe, B |
| | po $2 \cdot 10^{-4}$ % | Cu, Pb, Mn, |
| Wzorzec III | po $1 \cdot 10^{-3}$ % | Si, Mg, Fe, B |
| | po $1 \cdot 10^{-4}$ % | Cu, Pb, Mn |
| Wzorzec IV | po $5 \cdot 10^{-4}$ % | Si, Mg, Fe, B |
| | po $5 \cdot 10^{-5}$ % | Cu, Pb, Mn |

Wzorzec V stanowiło samo podłoże $Al_2O_3$ bez dodatków. Wszystkie wzorce ujednorodniono przez 15 minutowe ucieranie w moździerzu korundowym. Następnie kalcynowano przez 2 godz. w temperaturze 1100°C w tyglach z rekrystalizowanego $Al_2O_3$. Po wyprażeniu wzorce ponownie homogenizowano i mieszano /przez 15 minut/ w stosunku wagowym 1:1 z proszkiem grafitowym spektralnie czystym RWA f-my Ringsdorf. Do wprowadzonych do wzorców ilości domieszek dodawano poprawkę na ich zawartość w podłożu.




Rys.7-8. Badanie korelacji liniowej pomiędzy zaczernieniami linii analitycznych i standardu

11.5.1. Wpływ poszczególnych etapów przygotowania próbek do analizy na intensywność linii spektralnych.

W opisanej powyżej procedurze przygotowania próbek $Al_2O_3$ do analizy można wyróżnić dwa zasadnicze etapy: a/ kalcynacja tlenku w temp. 1100°C, b/ zmieszanie wyprażonego tlenku z proszkiem grafitowym w stosunku 1:1.
Interesującym było więc prześledzenie wpływu obydwu etapów na zmianę intencywności badanych linii spektralnych. W tym celu na kliszy Ilou Extra Hart zarejestrowano przy użyciu standardowych warunków widma 3 próbek tego samego tlenku: a/ niepraŜonego, b/ praŜonego w 1100°C, c/ praŜonego i wymieszanego z proszkiem grafitowym.
Badany tlenek zawierał po ok. 40 ppm: Mg, Fe, B, Si oraz po 4 ppm Mn, Pb. Zmiany zaczernienia linii Cu 327,4 nm ustalono dla próbki zawierającej 2 ppm Cu. Uzyskane wartości różnicy zaczernień: linii i tło w pobliŜu linii przedstawiono w tablicy 8.
Jednocześnie ustalono również wpływ poszczególnych operacji na przebieg krzywej analitycznej dla Si. Krzywe wykreślono w układzie $\Delta P = P_{Si\ 251,6} - P_{tła} = f\ /\log c/$ dla 3 serii wzorców: a/ niepraŜonych, b/ praŜonych w 1100°C, c/ praŜonych i wymieszanych z proszkiem grafitowym /1:1/.
Wyniki przedstawione w tabl.8. wskazują, że dodatek proszku grafitowego posiada decydujące znaczenie jeŜeli chodzi o wzrost różnicy zaczernień linii i tło. Dzięki temu zwiększa się również wartość współczynnika kierunkowego krzywej analitycznej dla Si. Pozwala to na zmniejszenie błędu analizy

Tablica 8. Wpływ sposobu przygotowania próbki na zaczernienia linii spektralnych.

| Rodzaj próbki | Różnica zaczernienia linii i tła | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Si | B | Fe | Mg | Cu | Mn | Pb |
| | 251,6 nm | 249,77 nm | 248,3 nm | 280,2nm | 327,4nm | 279,4nm | 283,3nm |
| Tlenek glinowy prażony | 38 | 173 | 16 | 26 | 120 | 54 | 30 |
| Tlenek glinowy prażony 2 h 1100°C | 42 | 174 | 16 | 20 | 73 | 34 | 27 |
| Tlenek glinowy prażony /2 h, 1100°C/i wymieszany z proszkiem grafitowym /1:1/ | 170 | 125 | 96 | 196 | 153 | 227 | 86 |

spektralnej. Drugorzędną rolę pod tym względem odgrywa prażenie próbki w 1100°C. Intensywności linii z wyjątkiem linii Cu dla tlenku glinowego praktycznie nie różnią się. Przeprowadzenie jednak w trakcie kalcynacji różnorodnych odmian $Al_2O_3$ w $\alpha$ - korund pozwala na ujednolicenie składu fazowego próbki. Jest to jednym z niezbędnych warunków dostatecznie powtarzalnych wyników.

11.6. Warunki analizy spektralnej.

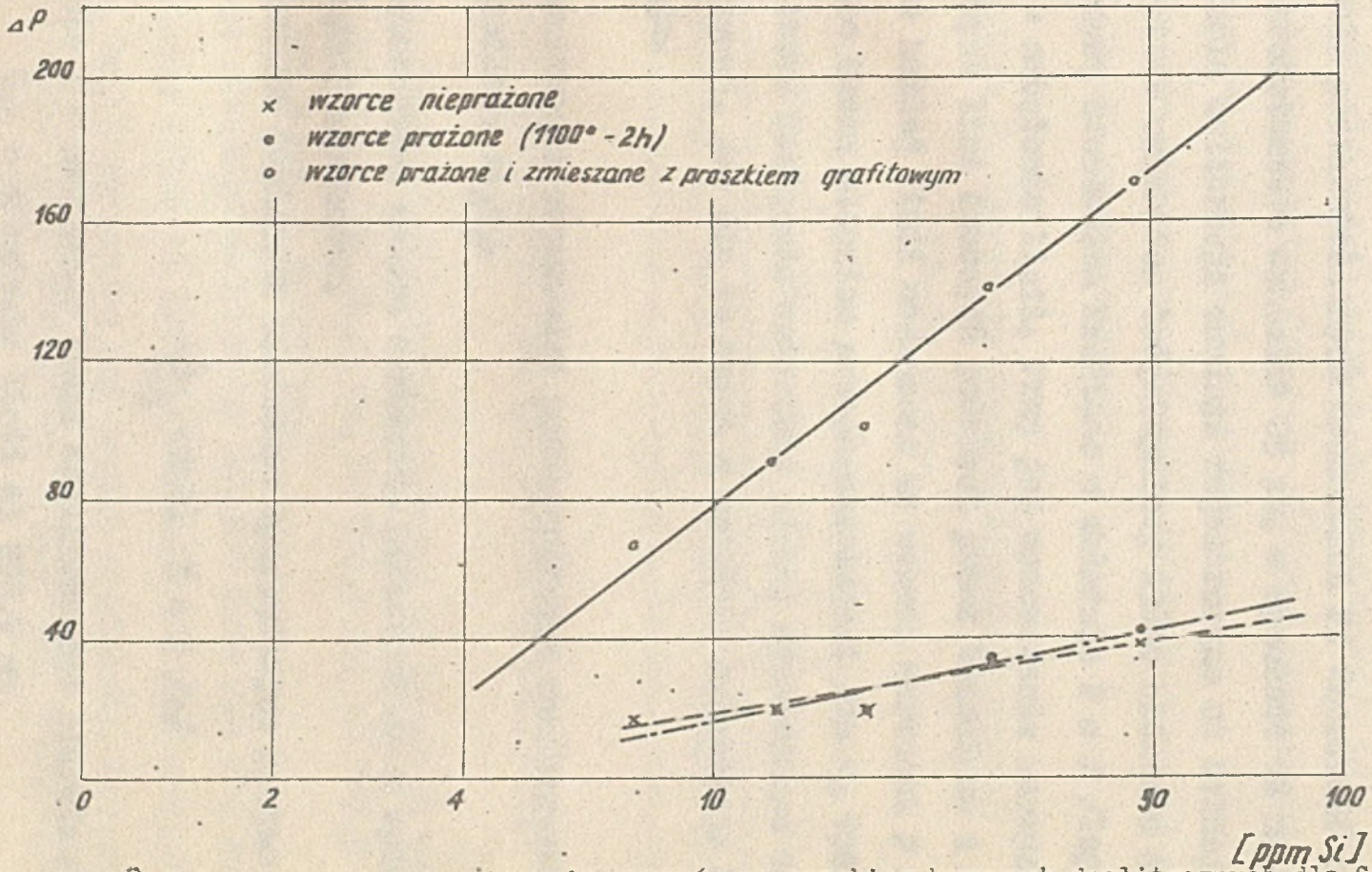
Próbki i wzorce zmieszane z proszkiem grafitowym analizowano przy użyciu spektrografu średniej dysperasji Q - 24 f-my Zeiss Jena. Widma badanych tlenków uzyskiwano w następujących warunkach.

| | |
|---|---|
| Źródło wzbudzenia | łuk prądu stałego o natężeniu 8 A |
| Czas wzbudzenia | 30 s |
| Płyta spektralna | Blau Extra Hart ORWO |
| Przerwa analityczna | 3 mm |
| Szerokość szczeliny spektrografu | 0,02 mm |

Stosowano elektrody o ∅ = 6 mm z kraterkami o średnicy 4 mm i głębokości 3 mm.

Sporządzano je z prętów grafitowych spektralnie czystych: RWO 3 f-my Ringsdorf wzg. SU 104 f-my Topolčany.

Stosowano dwuczęściowy wywoływacz hydrochinonowy oraz utrwalacz kwaśny o składzie: tiosiarczan sodu 400 g
wodorosiarczyn sodu 25 g
woda do 1000 ml.




Rys. 9. Wpływ sposobu przygotowania wzorców na przebieg krzywych analitycznych dla Si.

Czas wywołania wynosił około 1 minuty, a czas utrwalania 10 min. Pomiary zaczernień wykonywano przy użyciu mikrofotometru "Schnellphotometer" f-my Zeiss Jena. Używano skali przekształconych zaczernień P. Szerokość szczeliny mikrofotometru wynosiła 25 $\mu$m, a wysokość 16 mm.
W celu kalibracji emulsji rejestrowano na każdej kliszy poprzez osłabiacz trójstopniowy widmo elektrod żelaznych. Krzywą zaczernień kreślono w układzie P = f /log I/ gdzie I = natężenie linii. Przy jej wyznaczeniu korzystano z wzorcowych lini łukowych podanych przez Vanselowa i Liebiga /54/. Dla każdej linii naniesiono na wykres wartości P odpowiadające trzem stopniom przepuszczalności /10 %, 100 %, 50 %/ filtra. Następnie wszystkie punkty sprowadzono do jednej krzywej, jak się to czyni w metodzie osłabiacza kilkustopniowego.

11.7. Wyznaczenie zawartości poszczególnych zanieczyszczeń w podłożu $Al_2O_3$.

Poszczególne wzorce wzbudzano kilkakrotnie w opisanych powyżej warunkach.
Stężenie domieszki oznaczano sporządzając wykres zależności:

$$\frac{I}{I_{Al}} \text{ wzgl. } I = f\,/c/$$

gdzie I - natężenie linii analizowanego pierwiastka
$I_{Al}$ - natężenie linii Al 266,9 nm
c - wprowadzona do podłoża ilość domieszki w ppm.

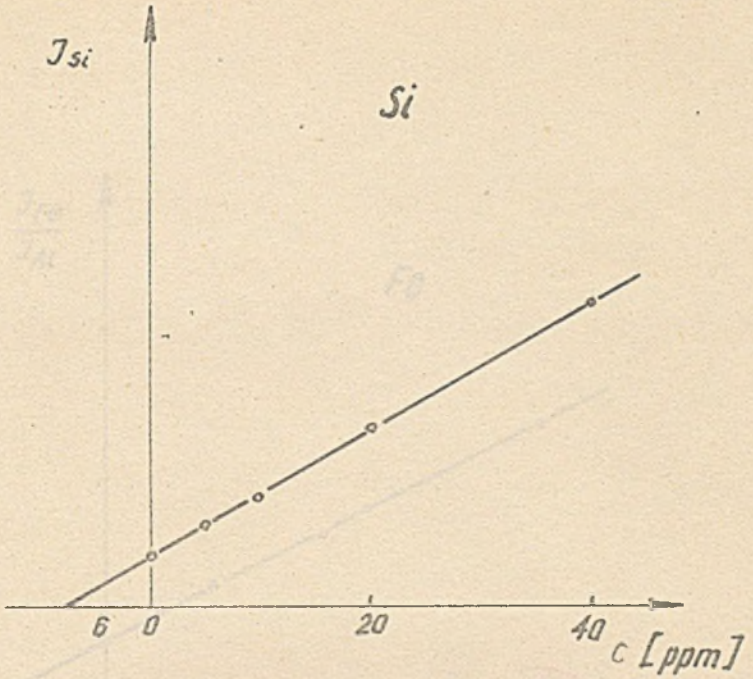
Przy wyznaczeniu natężeń linii uwzględniano tło w pobliżu linii. Wykresy ekstrapolowano prostoliniowo /Si, Mg, Fe, Cu, B/, względnie krzywoliniowo /Pb, Mn/ do miejsca przecięcia się z osią odciętych /rys.10-13/. Odcinek zawarty między początkiem układu a miejscem przecięcia odpowiada zawartości domieszki w podłożu.
Uzyskane dla poszczególnych domieszek wartości podano na rys.10-13 oraz w tablicy 9.

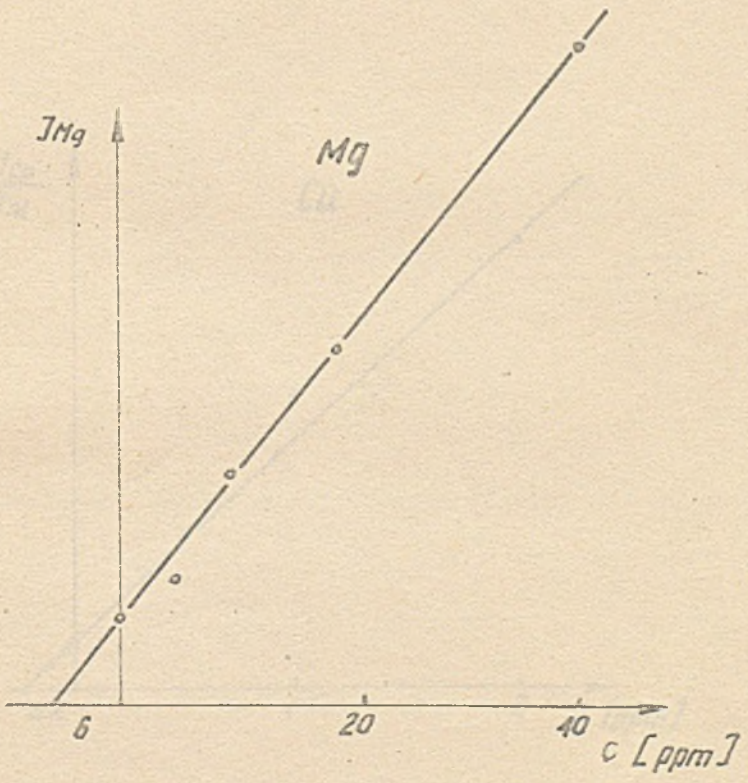
Tablica 9. Zawartość poszczególnych domieszek w podłożu $Al_2O_3$.

| Pierwiastek | Si | Mg | Fe | B | Cu | Mn | Pb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zawartość % | $6 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | - | $2 \cdot 10^{-5}$ | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |

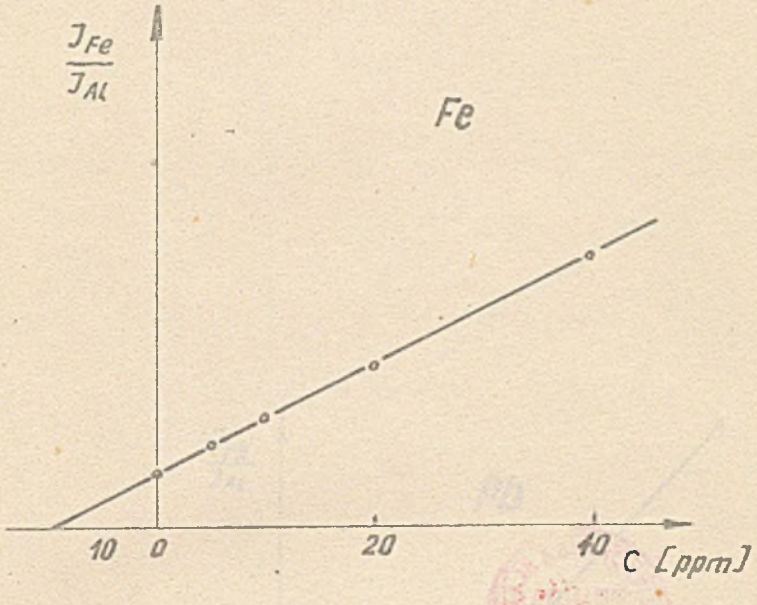
11.8. Sposób obliczania wyników. Krzywe analityczne.

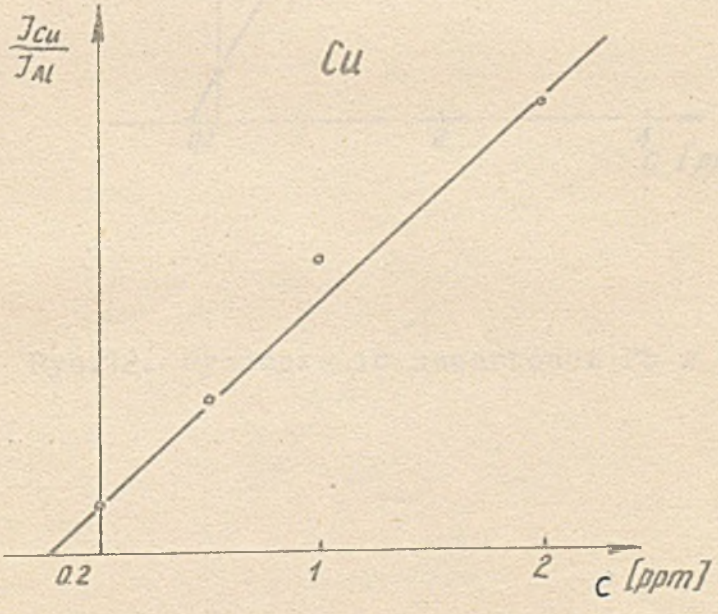
Jako linii analitycznych używano: Si 251,6 nm wzgl. 288,1nm, Fe 248,3 nm, Mg 280,2 nm, Mn 279,5 nm, Pb 283,3 nm, Cu 324,4 nm, B 249,77 nm.
Jako standard wewnętrzny podczas analizy: Fe, Mn, Cu, Pb służyła linia Al 266,9 nm. Wyniki dla pozostałych pierwiastków Si, Mg, B obliczano bez użycia standardu. Natężenie tła w pobliżu linii odejmowano jedynie gdy odgrywało to istotną rolę.



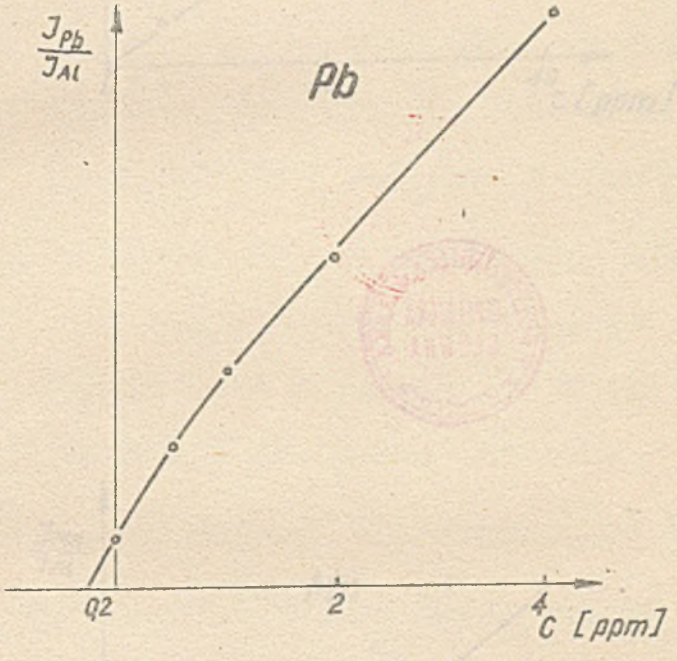




Rys. 10. Wyznaczenie zawartości Mg i Si w podłożu $Al_2O_3$

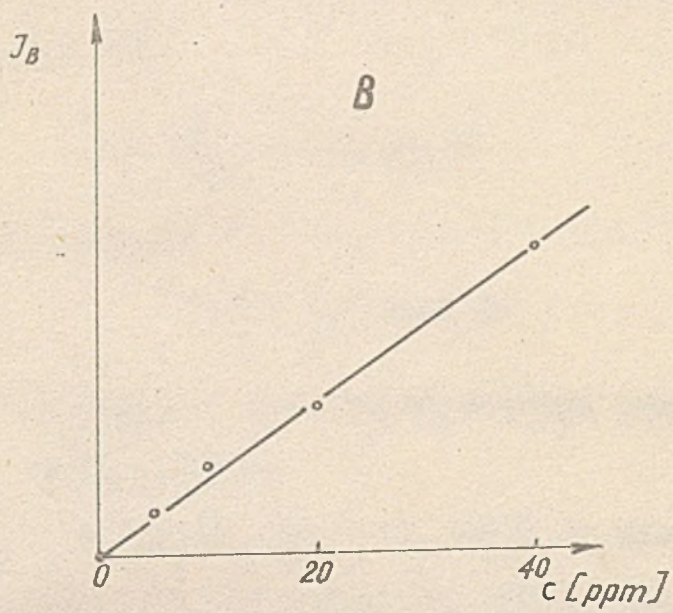


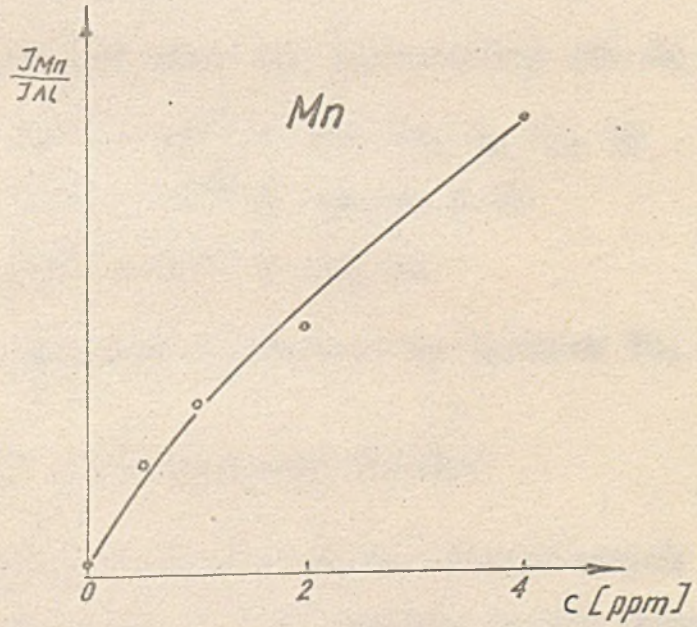




Rys. 11. Wyznaczenie zawartości Fe i Cu w podłożu $Al_2O_3$




Rys.12. Wyznaczenie zawartości Pb w podłożu $Al_2O_3$




Rys. 13. Wyznaczenie zawartości B i Mn w podłożu $Al_2O_3$

W tych przypadkach /Mn, Pb, Fe/ krzywe analityczne sporządzono w układzie:

$$\log \frac{I}{I_{Al}} = f\ /\log C/$$

względnie dla boru

$$\log I = f\ /\log C/$$

gdzie I - natężenie linii analizowanego pierwiastka /po odjęciu tła/,

$I_{Al}$ - natężenie linii Al 266,9 nm /po od-jęciu tła/

C - stężenie domieszki /po wprowadzeniu poprawki na jej zawartość w podłożu/ w procentach.

Dla krzemu i magnezu krzywe analityczne wykreślono w układzie $P = f\ /\log C/$, zaś dla Cu w układzie $\Delta P = P - P_{Al} = f/\log C/$,

gdzie P - zaczernienie linii analitycznej,

$P_{Al}$ - zaczernienie linii standardu.

Granice oznaczalności wg. opracowanej metody wynoszą:

$10^{-4} - 10^{-3}$ % dla Si, B, Fe, Mg

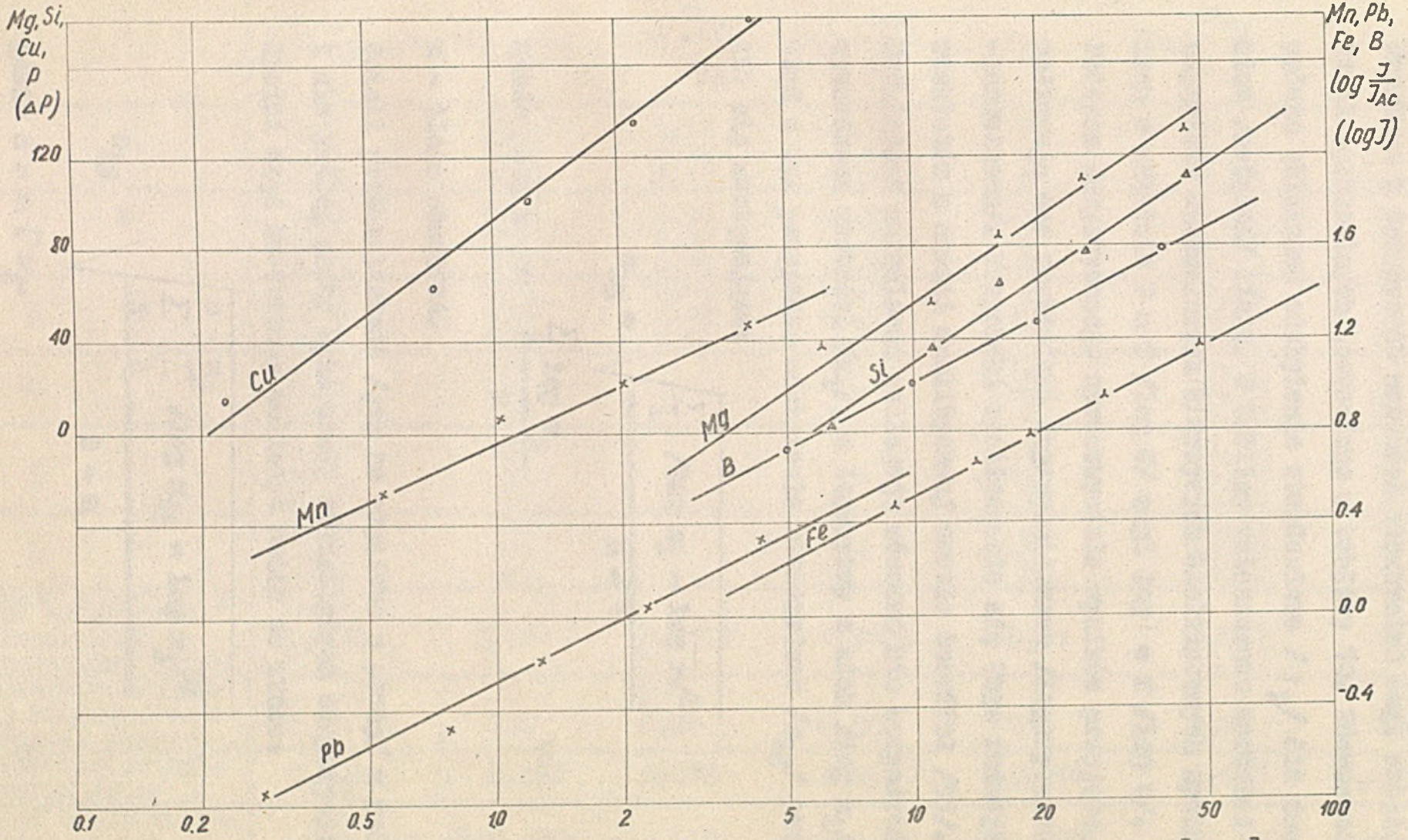
$10^{-5} - 10^{-4}$ % dla Pb i Cu

$10^{-6} - 10^{-4}$ % dla Mn

Krzywe analityczne zestawiono na rysunku 14.

11.9. Wyznaczanie powtarzalności metody.

Dla ustalenia rozmiarów błędów przypadkowych popełnianych w trakcie analizy wg. opracowanej metody wykonano dla każdego pierwiastka 3-6 oznaczeń. Na każde oznaczenie składały się trzy ekspozycje.




Rys.14. Krzywe analityczne

Uzyskane w ten sposób wartości zaczernień wzg. natężeń linii spektralnych zestawiono w tablicy 10. Równocześnie podano obliczone odchylenie standardowe / $s_p$ / dla zaczernień /natężeń/ linii. W tablicy umieszczono wartości współczynników kierunkowych(k) krzywych analitycznych sporządzonych w układzie P = f /log C/ wzgl log I = f /log C/. Podczas statystycznego opracowywania wyników przyjęto, że podlegają one rozkładowi logarytmicznemu /logarytmiczno-normalnemu/. Przypadki realizowania się tego rodzaju rozkładów w chemii analitycznej omawia Doerffel /53/. Rozkładowi normalnemu podlegają wówczas nie bezpośrednio wyznaczone wartości /$x_i$/, a logarytmy z nich /log $x_i$/. Stąd w tym przypadku odchylenie standardowe /$s_{lg}$/ przedstawia się następująco:

$$s_{lg} = \sqrt{\frac{\sum_i /\log x_i - \overline{\log x}/^2}{n-1}}$$

gdzie $\overline{\log x} = \frac{\sum_i \log x_i}{n}$

n - ilość oznaczeń.

Jeżeli przeanalizować /jak to czyniono w pracy/ m prób i dla każdej próby wykonano $n_j$ równoległych ekspozycji to średni błąd kwadratowy obliczyć można ze wzoru:

$$s_{lg} = \sqrt{\frac{\sum_j^m \sum_i^{n_j} /\log x_{ij} - \log x_j/^2}{n-m}}$$

gdzie $n = m \cdot n_j$.

Tablica 10. Ocena powtarzalności analizy domieszek w $Al_2O_3$ wys.czyst.

| | B 249,77nm | Cu 327,4nm | Fe 248,3nm | Pb 283,3nm | Mg 280,2nm | Mn 279,5nm | Si 251,6nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\log I_B$ | $\Delta P = P_{Cu} - P_{Al}$ | $\log \frac{I_{Fe}}{I_{Al}}$ | $\log \frac{I_{Pb}}{I_{Al}}$ | $P_{Mg}$ | $\log \frac{I_{Mn}}{I_{Al}}$ | P |
| 1 | 0,80 | 188 | 1,12 | -0,28 | 0 | 0 | 117 |
| | 0,75 | 186 | 1,12 | -0,26 | 4 | 0,06 | 107 |
| | 0,62 | 190 | 1,11 | -0,19 | 8 | 0,04 | 100 |
| 2 | 0,68 | 164 | 0,99 | -0,36 | -7 | -0,24 | 86 |
| | 0,89 | 139 | 1,03 | -0,55 | 6 | -0,26 | 98 |
| | 0,52 | 168 | 0,99 | -0,44 | -1 | -0,12 | 82 |
| 3 | 0,80 | 182 | 0,44 | -0,17 | 2 | 0,90 | 110 |
| | 0,69 | 178 | 0,42 | -0,16 | 19 | 0,84 | 93 |
| | 0,43 | 175 | 0,44 | -0,24 | 11 | 0,87 | 70 |
| 4 | 0,34 | 85 | | | 10 | 0,62 | 83 |
| | 0,36 | 87 | - | - | -2 | 0,53 | 61 |
| | 0,43 | 86 | | | 0 | 0,52 | 74 |
| 5 | 0,60x | 60 | | | 21 | 1,05 | 87x |
| | 0,30 | 49 | - | - | 11 | 0,83 | 28 |
| | 0,30 | 54 | | | 7 | 0,96 | 32 |
| 6 | 0,58 | 26 | | | 2 | -0,54 | 43 |
| | 0,53 | 14 | - | - | -3 | -0,82 | 37 |
| | 0,61 | 25 | | | 2 | -0,79 | 52 |
| Odchylenie standardowe /$s_P$/ dla zależności wzgl. logarytmów z intenswności linii | 0,122 | 7,52 | 0,0153 | 0,0666 | 6,20 | 0,0675 | 11,7 |
| Współcz.kierunkowy /k/ krzywej anal.wyznaczony na podst. wykresu | 0,95 | 130 | 0,94 | 0,95 | 114 | 0,97 | 118 |
| Logarytmiczne odchyl. standardowe /$s_{lg}$/ | 0,128 | 0,058 | 0,016 | 0,070 | 0,054 | 0,078 | 0,0999 |
| Wzgl.błąd oceny średn. generalnej na podst. średn. z 3-krotn.wzbud. /poziom ufności 0,95/ | -31%,+46% | -16%,+19% | -5%,+6% | -20%,+26% | -15%,+19% | -20%,+26% | -28%,+40% |

x/ wyniki odrzucono jako wątpliwe

Określone odchylenie $s_{lg}$ związane jest z wartością $s_p$ relacją:

$$s_p = k \cdot s_{lg}$$

Aby wyznaczyć $s_{lg}$ nie zachodzi więc konieczność odczytywania z wykresu dla każdej wartości P wzgl. log I odpowiadającego mu stężenia, wystarczy obliczenie $s_p$ oraz znajomość współczynnika k. Przedział ufności dla średniej generalnej /$\mu$/ ustalony na podstawie średniej geometrycznej /$\bar{x}$/ z n pomiarów dany jest przez nierówność

$$\bar{x} \cdot 10^{-\frac{t \cdot s_{lg}}{\sqrt{n}}} < \mu < \bar{x} \cdot 10^{\frac{t \cdot s_{lg}}{\sqrt{n}}}$$

t - zmienna losowa w rozkładzie Studenta.

Jeżeli przyjąć, że:

$$a = /10^{-\frac{t \cdot s_{lg}}{\sqrt{n}}} + 1/ \cdot 100\% \text{ oraz } b = /10^{\frac{t \cdot s_{lg}}{\sqrt{n}}} - 1/ \cdot 100\%$$

to wartości te/a i b/ określają względny błąd oceny średniej $\mu$ /-a%, +b%/. Ostatni zapis oznacza, że $\mu$ może być mniejsze o a %, względnie większe o b% od $\bar{x}$. Liczby a i b nie są równe co wynika z własności rozkładu logarytmicznego. Zestawione w tablicy 10 dane wskazują, że błędy dla większości oznaczeń mieszczą się w granicach przyjętych dla metod spektralnych. Jedynie w przypadku Si i B są one większe co oznacza, że opracowana metoda jest dla tych pierwiastków półilościową. Błędy te spowodowane być mogą małą stabilnością wzbudzenia Si, B w łuku, brakiem odpowiedniego standardu

jak również niejednorodnością próbek $Al_2O_3$.

## 12. WPŁYW PROCESU WYSALANIA NA ZAWARTOŚĆ DOMIESZEK W $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

### 12.1. Wstęp.

Proces wydzielania czystych kryształów $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ wg. opracowanej metody polega na nasycaniu roztworu chlorowodorem. Wiąże się to /podobnie jak i każda inna krystalizacja/ z możliwością współwytrącania się z chlorkiem glinowym domieszek znajdujących się w ługu macierzystym. Poniżej badano w jakim stopniu ślady Si, B, Na, Mg, Fe przechodzą podczas wysalania do powstającego osadu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. W tym celu do roztworu zawierającego rozpuszczony chlorek wprowadzono dodatkowo pewne ilości wyżej wymienionych zanieczyszczeń i śledzono ich podział pomiędzy fazę stałą i roztwór.

### 12.2. Przeprowadzenie prób wysalania.

Odczynniki, roztwory.

$Al Cl_3 \cdot 6H_2O$ oczyszczony przez wstępne wysalanie.

$Al_2O_3$ - wysokiej czystości produkt Pol.Śl.

Kwas solny 37 % spektralnie czysty prod. Z.A. Tarnów.

Kwas azotowy stężony destylowany z aparatury szklanej.

Woda zdemineralizowana i następnie dwukrotnie destylowana z kwarcowej aparatury.

Chlorowodór uzyskiwano przez reakcję stęż. $H_2SO_4$ z NaCl i oczyszczano przepuszczając przez kilka płuczek z kwasem solnym wysokiej czystości.

Roztwór zawierający domieszki Na i Si /jako $Na_2SiO_3$/, B /jako $H_3BO_3$/ Mg, Fe o stężeniu wynoszącym odpowiednio:

| | | |
|---|---|---|
| Si | 11,7 | µg/ml |
| B,Mg,Fe | 10 | µg/ml |
| Na | ok.20 | µg/ml |

Wykonanie próby wysalania.

Do 40 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ umieszczonego w stożkowej kolbie kwarcowej dodano 44 ml wody i 20 ml roztworu zawierającego domieszki. Po rozpuszczeniu chlorku roztwór schłodzono do temperatury 0°C i nasycano chlorowodorem do momentu, gdy stężenie HCl wyniosło 11 moli /analogicznie jak w opracowanej metodzie/. Wydzielone kryształy $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ odsączano na lejku ze spiekiem G 4 i przemyto kilkakrotnie porcjami kwasu solnego.

Analiza wysolonego $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$.

Do 5 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ uzyskanego w rezultacie wysolenia dodano 5 ml $HNO_3$, odparowano do sucha i wyprażono krótko w temperaturze 200° w tyglu kwarcowym. Po ujednorodnieniu jedną część próbki przeniesiono do tygla platynowego, drugą zaś do tygla korundowego. Zawartości tygli kalcynowano przez 2 godz. w temp. 1100°C. Powstały z rozkładu azotanu tlenek glinowy ucierano przez 15 min. w moździerzu korundowym.

Stężenie domieszek w tlenku oznaczono spektrograficznie.

Podobnie przygotowano również do analizy:

a/ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ oczyszczony wstępnie /użyty w próbie wysolenia/

b/ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ oczyszczony wstępnie do którego wprowadzono identyczną ilość zanieczyszczeń jak podczas wysolenia

Wyniki oznaczeń zestawiono w tablicy 11.

Tablica 11. Wpływ procesu wysolenia na zawartość śladowych domieszek w uwodnionym chlorku glinowym.

| Rodzaj próbki $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ | Zawartość zanieczyszczeń /ppm/ | | | | Różnica zaczernień $\Delta P = P_{Na} - P_{tła}$ dla linii Na 330,2nm |
|---|---|---|---|---|---|
| | Si | B | Mg | Fe | |
| oczyszczony wstępnie | 1,4 | 0,93 | 0,9 | 3,7 | 14,2 |
| po wprowadzeniu domieszek | 6,9 | 6,1 | 6,1 | 8,6 | 59,8 |
| po wysoleniu | 1,5 | 0,5? | 2,5 | 2,4 | 16,2 |

Sądzić stąd można, że jednorazowe wysolenie chlorowodorem pozwala na kilkakrotne zmniejszenie śladowych ilości /rzędu $10^{-4}$ %/ Si, B, Mg, Fe i Na w uwodnionym chlorku glinowym. Wniosek o obniżeniu się zawartości sodu wysnuć można na podstawie wyraźnej zmiany różnicy zaczernień linii sodu 330,2 nm i tła w pobliżu tej linii. Cała wprowadzona do r-ru $AlCl_3$ ilość domieszek pozostaje w wyniku krystalizacji w fazie wodnej. Zawartości oznaczonych pierwiastków po wysoleniu są takie same wzgl. mniejsze jak w $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ wstępnie

oczyszczonym. Pewien wyjątek stanowi magnez, którego po wysoleniu /2,5 ppm/ jest więcej niż w chlorku wstępnie oczyszczonym. Świadczy to o częściowym współwytrącaniu się jonów $Mg^{2+}$ z wydzielającymi się kryształami. Przeprowadzona jednocześnie analiza ługu pokrystalizacyjnego wykazała w nim mniejszą niż w "$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ po wprowadzeniu domieszek" zawartość magnezu. Przyczyny należy szukać w powstawaniu zdefektowanej sieci $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ posiadającej zamiast oktaedrycznych jonów $Al(H_2O)_6^{+3}$ wbudowane jony $Mg(H_2O)_6^{2+}$ o analogicznej strukturze /38/. Odległość pomiędzy jonem centralnym a cząsteczkami wody jest w przypadku $Mg^{2+}$ jedynie nieco większa niż dla $Al^{3+}$ /0,20 nm wobec 0,19 nm/. Dla obniżenia stężenia jonów $Mg^{2+}$ w kryształach chlorku należy przeprowadzić kilkakrotnie proces wysalania.
Gdy współczynnik Hendersone-Kracka jest mniejszy od jedności korzystne jest również mieszanie dla zmniejszenia współwytrącania. Jony $Fe^{3+}$ posiadając duży ładunek przechodzą z roztworu do fazy stałej głównie dzięki adsorpcji na powierzchni kryształu. Stąd można je usunąć przemywając kilkakrotnie stężonym kwasem solnym /55/.

12.3. Wpływ sposobu wysalania na ilość śladowych pierwiastków w $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Celem ustalenia wpływu temperatury na współwytrącanie się zanieczyszczeń z kryształami chlorku przeprowadzono próby wysalania w $35^0$, $50^0$ i $0^0C$.

Część $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ uzyskanego w temperaturze $0^oC$ poddano następnie drugiej krystalizacji w tych samych warunkach /$0^o$/. Wydzielony w poszczególnych próbach chlorek przemywano kilkakrotnie kwasem solnym sp.cz.. Sól rozkładano najpierw wstępnie. Produkt częściowo rozłożony prażono w dalszym ciągu w tyglach korundowych przez 2 godziny w temp. $1100^o$. Dalszy tok analizy jak w 12.2. Otrzymane wyniki oznaczeń Fe, Mg, Mn, Cu zestawiono w tablicy 12.

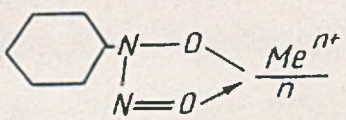
Tablica 12. Wpływ sposobu wysalania na zawartość śladowych domieszek w uwodnionym chlorku glinowym.

| $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ | Zawartość zanieczyszczeń /ppm/ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Fe | Mg | Mn | Cu |
| Wyjściowy cz.d.a. niewysolany | 11,6 | 3,7 | 0,04 | 0,2 |
| Po wysoleniu w $50^o$ | 3,5 | 1,1 | 0,02 | 0,03 |
| Po wysoleniu w $35^o$ | 3,9 | 1,8 | 0,02 | 0,02 |
| Jeden raz wysalany w $0^o$ | 4,0 | 3,3 | 0,01 | 0,02 |
| Dwukrotnie wysalany w $0^o$ | 4,0 | 1,4 | 0,01 | 0,02 |

Przebieg procesu wysalania posiada szczególnie wyraźny wpływ na zawartość w $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ śladów magnezu. Przeprowadzenie drugiej krystalizacji sprzyja obniżeniu stężenia tego pierwiastka. Ten sam skutek odnosi również podwyższenie temperatury wysalania. Ostatni fakt należy przypisać powstawaniu w wyższej temperaturze mniej zdefektowanych, lepiej wykształconych kryształów chlorku.

## 12.4. Usuwanie śladowych ilości żelaza z roztworów $AlCl_3$.

Żelazo stanowi najpoważniejsze zanieczyszczenie w uwodnionym chlorku glinowym. Obecność śladów $Fe^{3+}$ odpowiedzialne jest za jasnożółte zabarwienie jakie posiadają kryształy tego związku nawet o czystości cz.d.a. Po wysoleniu barwa ta znika. Według polskiej normy ZN-58/MPCh/H-832 w czystym do analizy chlorku glinowym nie powinno znajdować się więcej niż $5 \cdot 10^{-4}$ % Fe. Wobec jednak różnorodnych źródeł dostaw $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ należy się liczyć z możliwością przekroczenia tej wartości. Stąd zachodziła konieczność opracowania dodatkowego /oprócz wysolenia/ sposobu oczyszczania od jonów $Fe^{3+}$. W tym celu zbadano ich współstrącenie z osadem powstającym po dodaniu kupferronu do roztworu $AlCl_3$. Kupferron tworzy z niektórymi metalami trudnorozpuszczalne kompleksy o wzorze /56/:




Między innymi $Fe^{3+}$ wytrąca się ilościowo z roztworów silnie kwaśnych /5-10 % HCl lub $H_2SO_4$/ natomiast glin ze środowiska obojętnego. Iloczyny rozpuszczalności wynoszą dla kupferronianu: żelazowego $9,9 \cdot 10^{-26}$, glinowego $2,3 \cdot 10^{-20}$. Gdy kwaśny roztwór $AlCl_3$ zadaje się wodnym roztworem kupferronu powstaje /częściowo/ kupferronian glinu oraz trudnorozpuszczalna nitrozofenylohydroksyloamina. Jednocześnie z tymi osadami współstrąca się żelazo. Ponadto wydzielona nitrozofenylo-

hydrokeyloaamina absorbuje w pewnym stopniu jony innych metali z roztworu.

Sposób usuwania żelaza z r-rów $AlCl_3$ w środowisku silnie kwaśnym posiada tę zaletę, że nie wiąże się z powstawaniem trudnosączących się zasadowych soli /wodorotlenków/glinowych.

Próby współwytrącania.

Odczynniki

Kupferron cz.d.a.

Uwodniony chlorek glinowy cz.d.a.

pozostałe jak w punkcie 12.2.

W czterech zlewkach zawierających po 40 ml wody rozpuszczono po 31,25 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Chlorek pobrany był z jednego słoika i dodatkowo ujednorodniony w moździerzu agatowym. Otrzymane cztery porcje roztworu oziębiono do temp. poniżej $10^0$. Następnie wprowadzono do nich po: a/ 0,0625 g, b/ i c/0,3125g, d/ 1,25 g kupferronu rozpuszczonego w 10 ml wody. Podane ilości odczynnika odpowiadały wytrąceniu: a/ 0,1 %,b/c/ 0,6%, d/ 2,3 %, chlorku glinowego /zakładając, że tworzy się wyłącznie kupferronian glinu/. W wyniku reakcji powstawał żółty kłaczkowaty osad, który szybko zmieniał barwę na brunatną. Wiąże się to z zachodzącym procesem współwytrącania żelaza. Roztwory a, b i d wraz z osadami pozostawiono przez dwie godziny w chłodnym miejscu. Kupferroniany odsączono. W próbie c/ osad odsączono dopiero po 20 godzinach. Jednocześnie przez rozpuszczenie 31,25 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ w 50 ml wody przygotowano próbę, do której nie wprowadzono kupferronu.

W roztworze tym oraz uzyskanych przesączach a - d oznaczono zawartość $Fe^{3+}$. W tym celu roztwory zagęszczono, przeprowadzono w azotany i odparowano do sucha. Należy tok analizy jak w punkcie 12.2.

Tablica 13. Oczyszczanie roztworów $AlCl_3$ od jonów $Fe^{3+}$ przez ich współwytrącanie na osadzie kupferronianu glinu.

| Czas kontaktu osadu z roztworem /godz/ | - | 2 | 2 | 2 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|
| Masa wprowadzonego kupferronu /g/ | - | 0,0625 | 0,3125 | 1,25 | 0,3125 |
| Stężenie $Fe^{3+}$ /ppm/ w $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ | 16,8 | 4,2 | 2,1 | 3,5 | 2,0 |

Współwytrącanie na kupferronianie glinu stanowi więc efektywny sposób usuwania śladów $Fe^{3+}$ z roztworów $AlCl_3$. Najlepszy rezultat uzyskano w próbie b, w której do roztworu wprowadzono 0,3 g kupferronu. W tych warunkach na nieznacznej masie osadu kupferronianu odpowiadającej nie więcej niż 0,6 % wytrąconego glinu osadza się prawie 90 % żelaza. Pozostawienie powstałych kupferronianów w roztworze na okres dłuższy niż 2 godz. nie wpływa na zmianę mikroilości $Fe^{3+}$ w uwodnionym chlorku glinowym.

## 13. BADANIA ROZKŁADU TERMICZNEGO $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$.

### 13.1. Wstęp.

Tlenki metaliczne wysokiej czystości otrzymuje się często przez rozkład termiczny odpowiednich soli czy wodorotlenków. W pierwszej fazie wytwarzania tlenku oczyszcza się sól /wodorotlenek/ by w następnym poddać ją /go/ rozkładowi termicznemu. Teoretycznie rzecz biorąc niedoskonałości obydwu etapów mogą decydować o uzyskiwaniu niezbyt czystych preparatów. Na ogół jednak więcej uwagi poświęca się pierwszemu z nich. W literaturze znajdujemy wiele doniesień dotyczących współwytrącania, współekstrakcji domieszek w procesie oczyszczania. Marginesowo natomiast jest traktowany wpływ na zawartość zanieczyszczeń np. materiału, z którego są wykonane naczynia służące do rozkładu. Poniżej stwierdzono, że w przypadku rozkładu soli glinowej posiada to znaczenie istotne. Dzieje się tak z powodu reakcji w podwyższonej temperaturze preparatu ze składnikami tygla. Interesującym było również ustalenie wpływu obróbki termicznej głównie zaś powstających w jej trakcie różnych odmian $Al_2O_3$ na zanieczyszczanie się preparatu. W związku z tym zachodziła konieczność prześledzenia przemian fazowych zachodzących podczas prażenia produktu rozkładu $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$.

### 13.2. Przebieg rozkładu termicznego $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$.

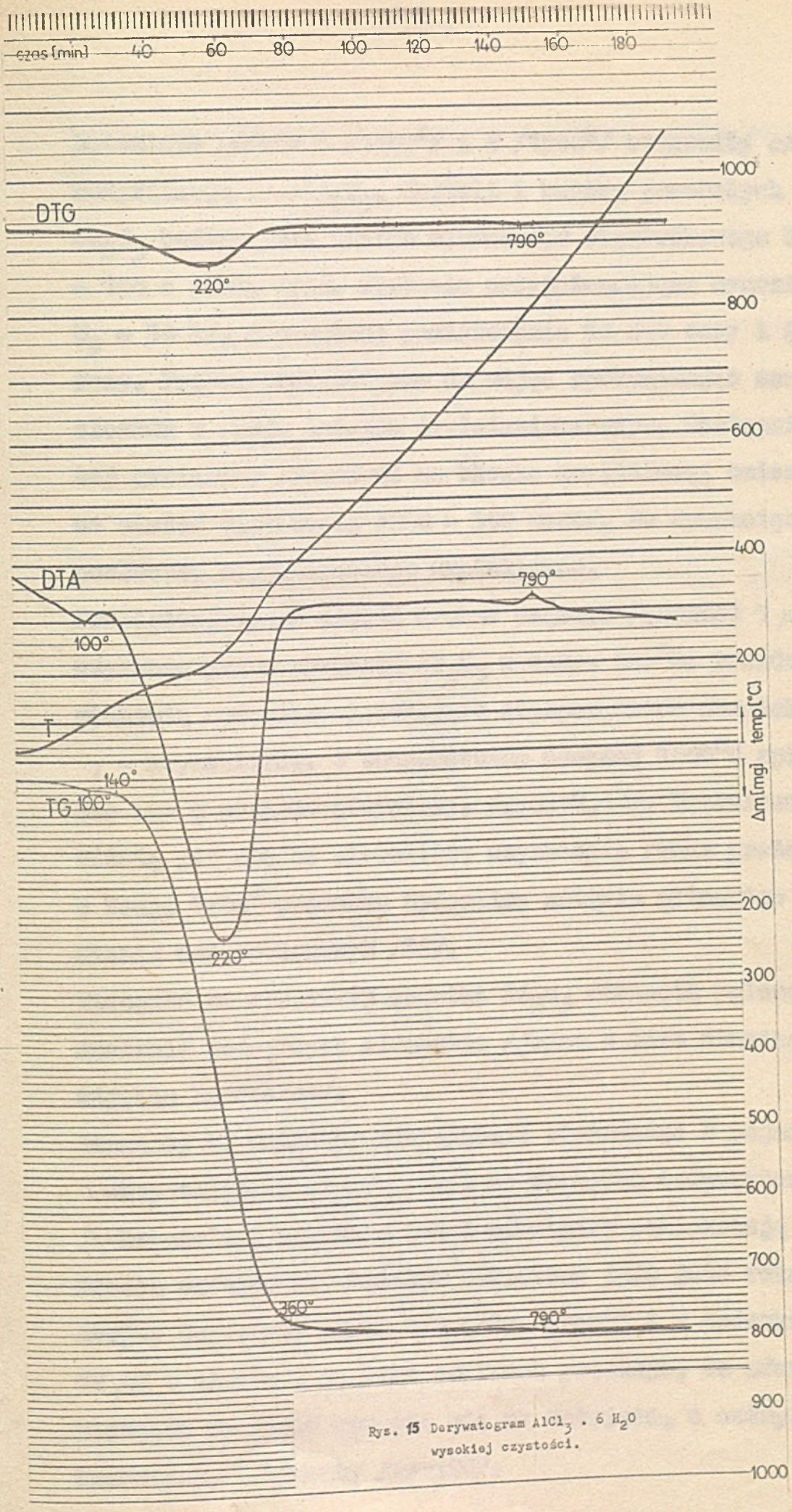
Na rys.15 przedstawiono derywatogram $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ wysokiej czystości uzyskanego opisaną poniżej metodą.

Naważka $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ wynosiła 1,0 g szybkość ogrzewania 315°/godz., czułość DTA 1/20, czułość DTG 1/20. Bliższe dane dotyczące sposobu przeprowadzenia analizy derywatograficznej podano na str.109.

Przebieg krzywej TG na rys.15 wskazuje, że zasadniczy rozkład $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ ma miejsce w zakresie temperatur 140°- 360°. W temperaturze ok. 800° obserwuje się na krzywej DTG nieznaczne maksimum. Odpowiada ono szybkiemu rozkładowi resztek chlorku glinowego. Powyżej 800° rozpad do $Al_2O_3$ jest już całkowity.

13.3. Badanie wielkości i kształtów cząstek powstałych podczas rozkładu $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$.

Porcję $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ cz.d.a. umieszczono w naczyniu korundowym /z rekrystalizowanego $Al_2O_3$/ w otwartym piecu tyglowym. Hydrat rozkładano wstępnie ogrzewając przez 2 godziny, przy czym temperatura wzrastała do ok. 600°. Następnie piec zamknięto. Temperatura w piecu podniosła się w ciągu godziny do 900°. W tej temperaturze próbkę prażono przez następną godzinę. Jednocześnie przeprowadzono dwa dalsze eksperymenty, w których uzyskany w 600° produkt kalcynowano dodatkowo w 1100° /próbka A/ i 1300° /próbka B/. W tym celu próbki A i B wstawiono do zimnego pieca muflowego. Szybkość ogrzewania wynosiła ok. 350°/godz. Czas prażenia tlenków A i B po osiągnięciu odpowiednich temperatur w piecu wynosił dwie godziny. Analiza rentgenowska wykazała, że próbka prażona w 900° stanowi głównie odmiana $\gamma$ -$Al_2O_3$.




Rys. 15 Derywatogram $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ wysokiej czystości.

Natomiast próbki A /1100°/ i B /1300°/ stanowiły czyste modyfikacje $\alpha$-$Al_2O_3$. Kształt i budowę powstałych ziaren $Al_2O_3$ badano przy użyciu mikroskopu elektronowego UMSW - - 100 A prod. ZSRR. Napięcie przyspieszające wynosiło $U_p$ = 50 kV, a uzyskane powiększenia 10 000 razy i 20 000 razy. Próbki przygotowano do zdjęć sporządzając zawiesiny tlenków w oleju lnianym średniowiskozowym. Następnie kroplę tej zawiesiny nanoszono na błonkę nowitelową, umieszczoną na siatce miedzianej /200 - 300 mesz/. Po wyschnięciu powłoczkę oleju lnianego wypłukiwano.

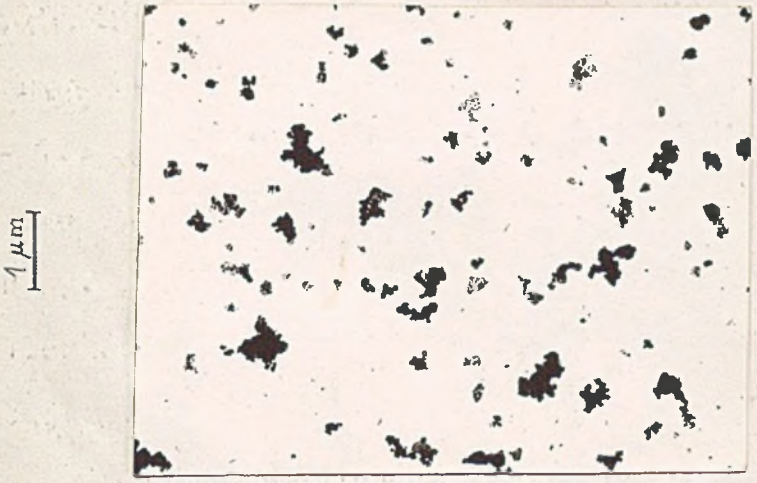
Przedstawione na rys.16 drobne cząstki /poniżej 1 $\mu$m/ uzyskano przez prażenie $Al_2O_3$ w temp. 900°C. Prawdopodobnie stanowią one niewystarczająco zdyspergowane skupiska $\gamma$ - krystalitów. W temperaturze powyżej 1000°C spiekają się one w większe sferolity. /rys.17,18/. Kształtem nie różnią się one od sferolitów uzyskanych przez prażenie w temp. 1300° produktu hydrolizy związku glinowego w płomieniu wodorotlenowym /32/.

Widoczne na rys.17-19 cząstki $Al_2O_3$ stanowią aglomeraty znacznie mniejszych elementów /jeden z nich oznaczono na zdjęciu kwadratem/.

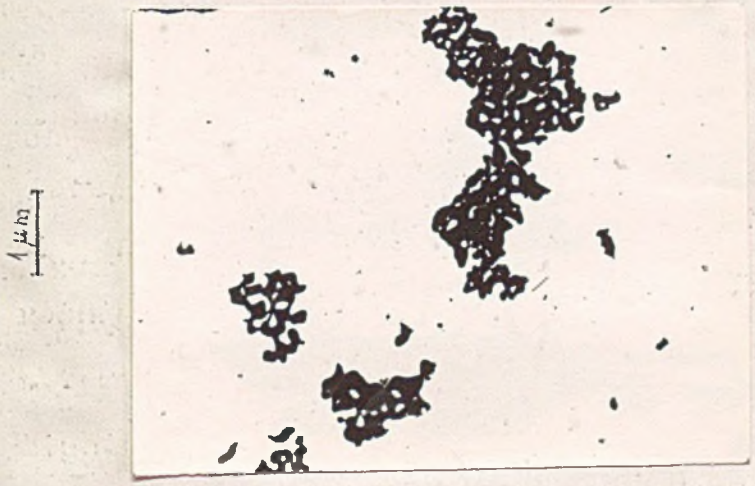
Elementy te można prawdopodobnie utożsamiać z pojedyńczymi $\alpha$-krystalitami $Al_2O_3$. Wraz ze wzrostem temperatury $\alpha$-krystality podobnie jak i sferolity powiększają się. Proces wzrostu krystalitów określony jest jako rekrystalizacja. Ucieranie przez 1/2 godz. próbki A z dodatkiem $CH_3OH$ w młynku z węglika wolframu powoduje, że sferolit widoczny na rys.6 rozpada się na mniejsze, o ostrych konturach, fragmenty /rys.20/.

Zdjęcia mikroskopowe

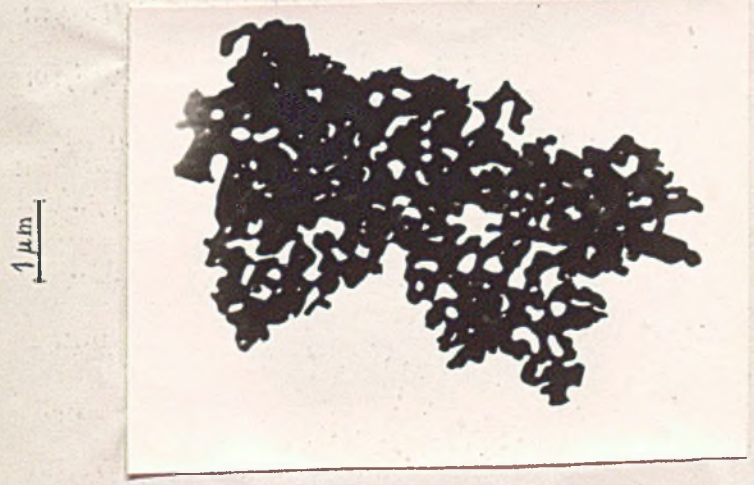
Z boku każdego zdjęcia zaznaczono odcinek skali odpowiadający 1 $\mu$m.



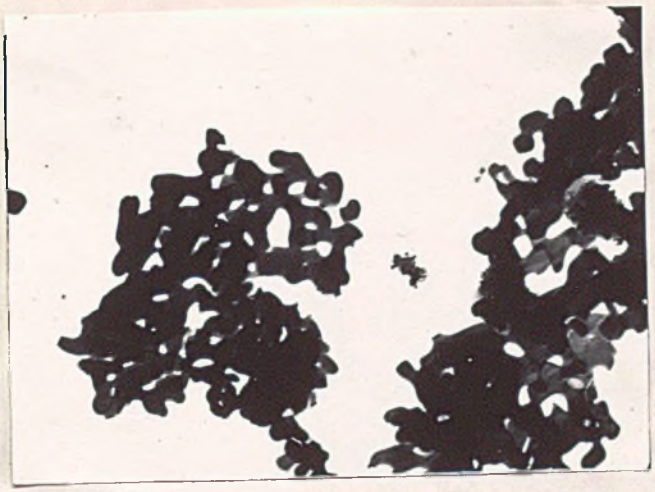

Rys.16 Próbka $Al_2O_3$ uzyskana przez rozkład termiczny $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Końcowa temperatura prażenia wynosiła 900°C. x 10 000.



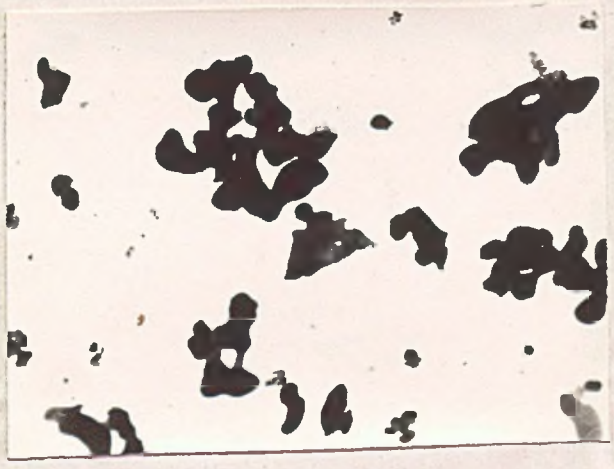

Rys.17. Próbka A, x 10 000




Rys.18. Próbka B, x 10 000




Rys.19. Próbka A. x 20000




Rys.20. Próbka prażona w 1100°C, ucierana 1/2 godz. z dodatkiem $CH_3OH$ w moździerzu ze spiekanego węglika wolframu, x 20000.

13.3.2. Określenie wielkości cząstek /sferolitów/ $Al_2O_3$.

W celu określenia wielkości cząstek sporządzono zawiesiny badanych próbek w benzenie. Do benzenu dodano w ilości 0,1 % Duomeenu TDO /kationowy związek powierzchniowo-czynny f-my Armour Chemicals Ltd/. Obserwując zawiesinę pod mikroskopem zliczono cząstki zawarte w każdej z 8-miu klas, na które podzielono badany przedział 1,5 $\mu$m - 41 $\mu$m. Średnicę cząstek określano przy pomocy skali umieszczonej w okularze mikroskopu. W związku z zastosowaną techniką pomiarową było możliwe ustalenie rozkładu wielkości cząstek jedynie w próbkach A i B /cząstki większe od 1 $\mu$m /rys.21,22 Średnice połowy wszystkich zliczonych cząstek dla próbki A była większa od 3,1 $\mu$m. Ta sama wielkość w przypadku próbki B wynosiła 3,5 $\mu$m. Zawartość procentowa cząstek większych od 5,3 $\mu$m w obydwu przypadkach jest ta sama /ok. 10 %/. Przesunięcia ilościowe obserwuje się jedynie dla frakcji drobniejszych. Tłumaczy się to faktem, że większe ziarna powstają przez spiekanie mniejszych.

13.4. Badanie przemian fazowych zachodzących podczas prażenia $Al_2O_3$ uzyskanego z rozkładu $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$.

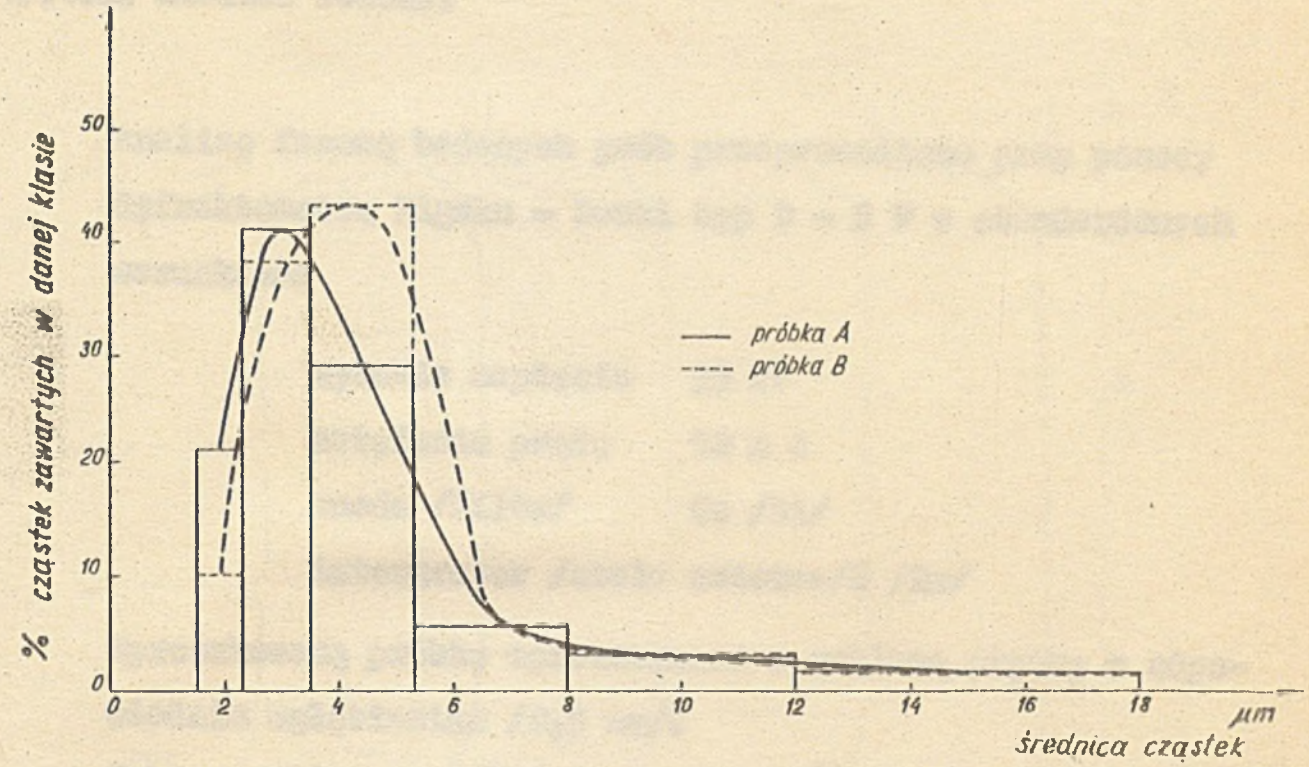
13.4.1. Przygotowanie prób.

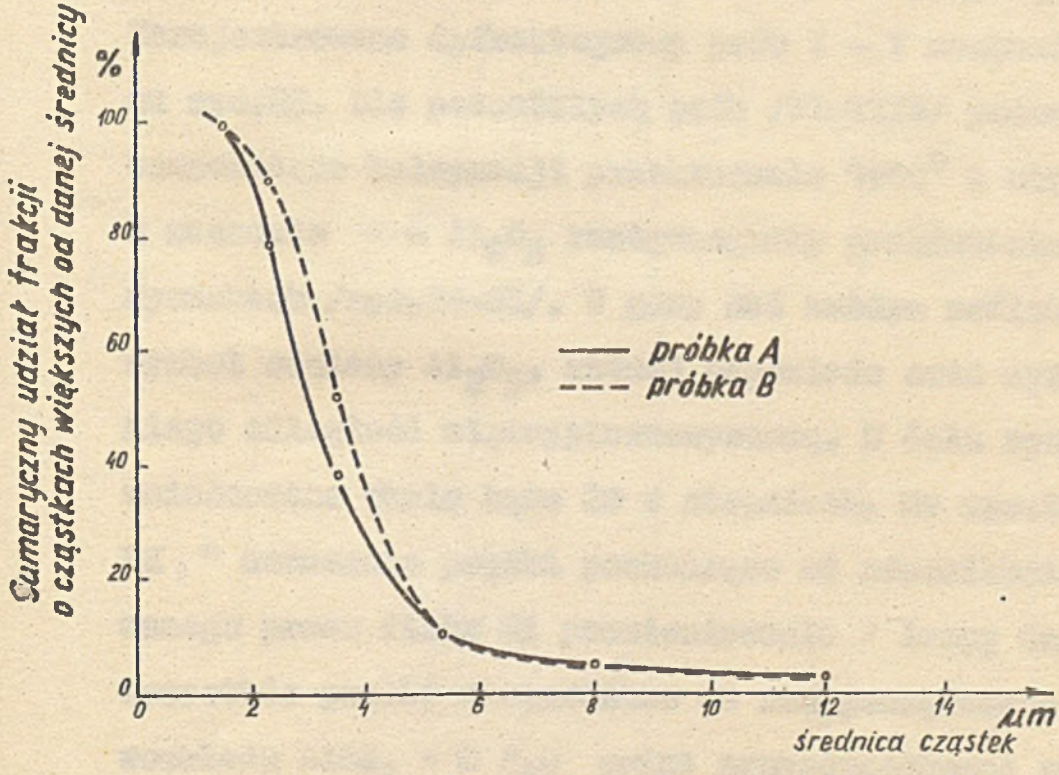
Dla realizacji badań przemian fazowych uzyskano najpierw większą partię /ok. 100 g/ wyjściowego tlenku glinowego. Otrzymano go z rozkładu termicznego $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$. Rozkład prowadzono prażąc chlorek przez dwie godziny w piecu tyglowym. W tym czasie temperaturę w piecu wzrastała do 560°.

Całość partii $Al_2O_3$ zwanej dalej tlenkiem C ujednorodniono przez wymieszanie w moździerzu teflonowym. Skład fazowy tlenku C badano rentgenograficznie. Stwierdzono, że preparat jest w zasadzie "rentgenograficznie bezpostaciowy" chociaż można już w nim zidentyfikować bardzo słaby prążek dyfrakcyjny 0,1385 nm. Do prób kalcynacji pobierano po ok. 2 g tlenku. Umieszczano go w naczyniu korundowym a to z kolei w rurze kwarcowej. Rurę wprowadzano wraz z zawartością odrazu do gorącego pieca rurowego. Temperaturę w piecu określano termoparą PtRh-Pt, której końcówka znajdowała się bezpośrednio w tyglu korundowym. Po około 20 minutach od chwili umieszczenia rury w piecu, temperatura się ustalała. Od tego momentu próbkę utrzymywano w piecu przez 1 godz. Wahania temperatury od ustalonej wartości nie były na ogół większe od $\pm 15^0$. Po upływie godziny rurę ze znajdującą się wewnątrz próbką wyjmowano z pieca. Wykonano w ten sposób szereg prób, podczas których temperatury kalcynacji wynosiły kolejno:

próba I - $760^0$
próba II - $818^0$
próba III - $908^0$
próba IV - $980^0$
próba V - $1001^0$
próba VI - $1073^0$
próba VII - $1155^0$
próba VIII - $1185^0$

Skład fazowy próbek ustalano przy pomocy analizy rentgenowskiej.



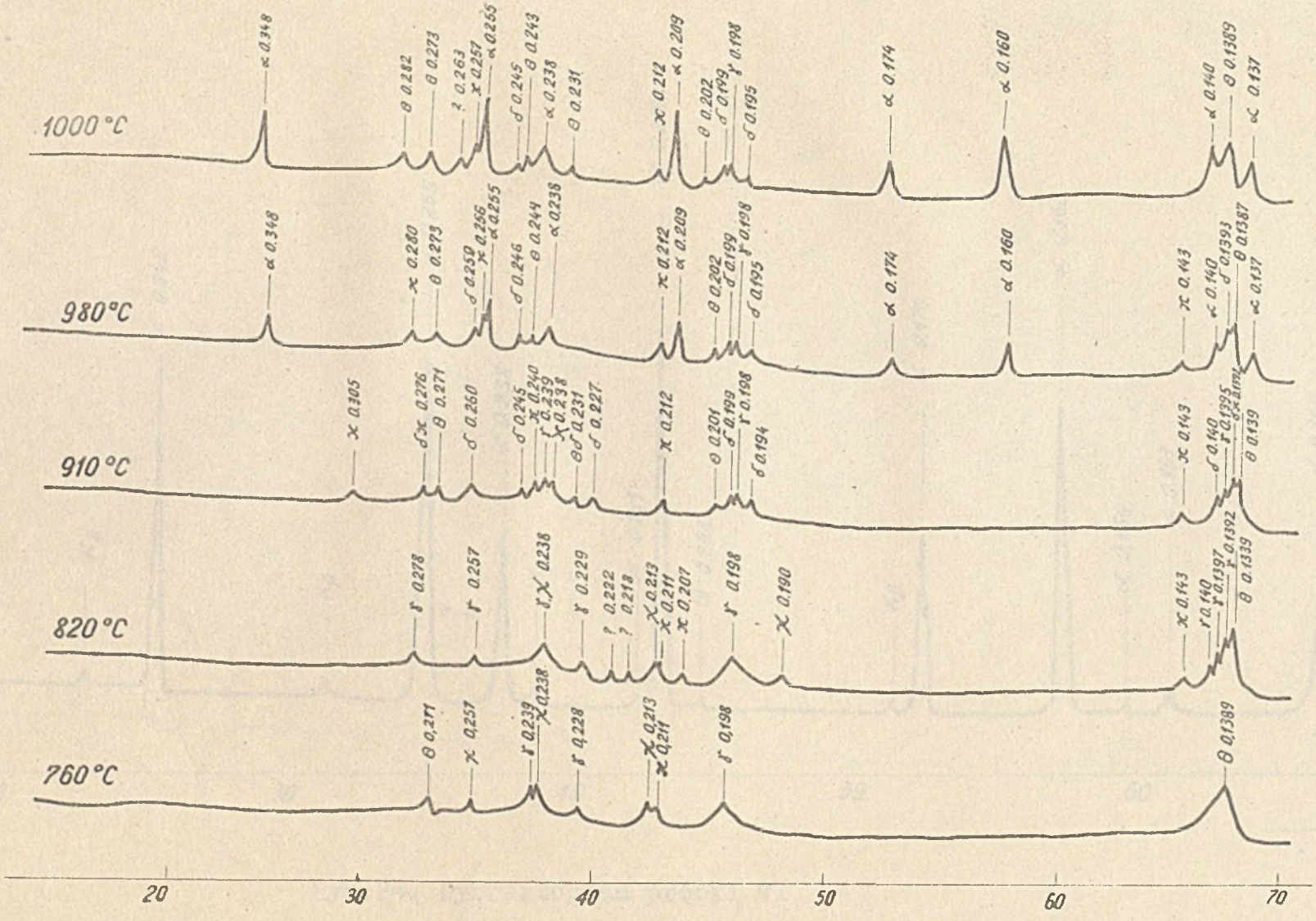

Rys.21-22. Rozkład wielkości cząstek $Al_2O_3$

13.4.2. Analiza fazowa.

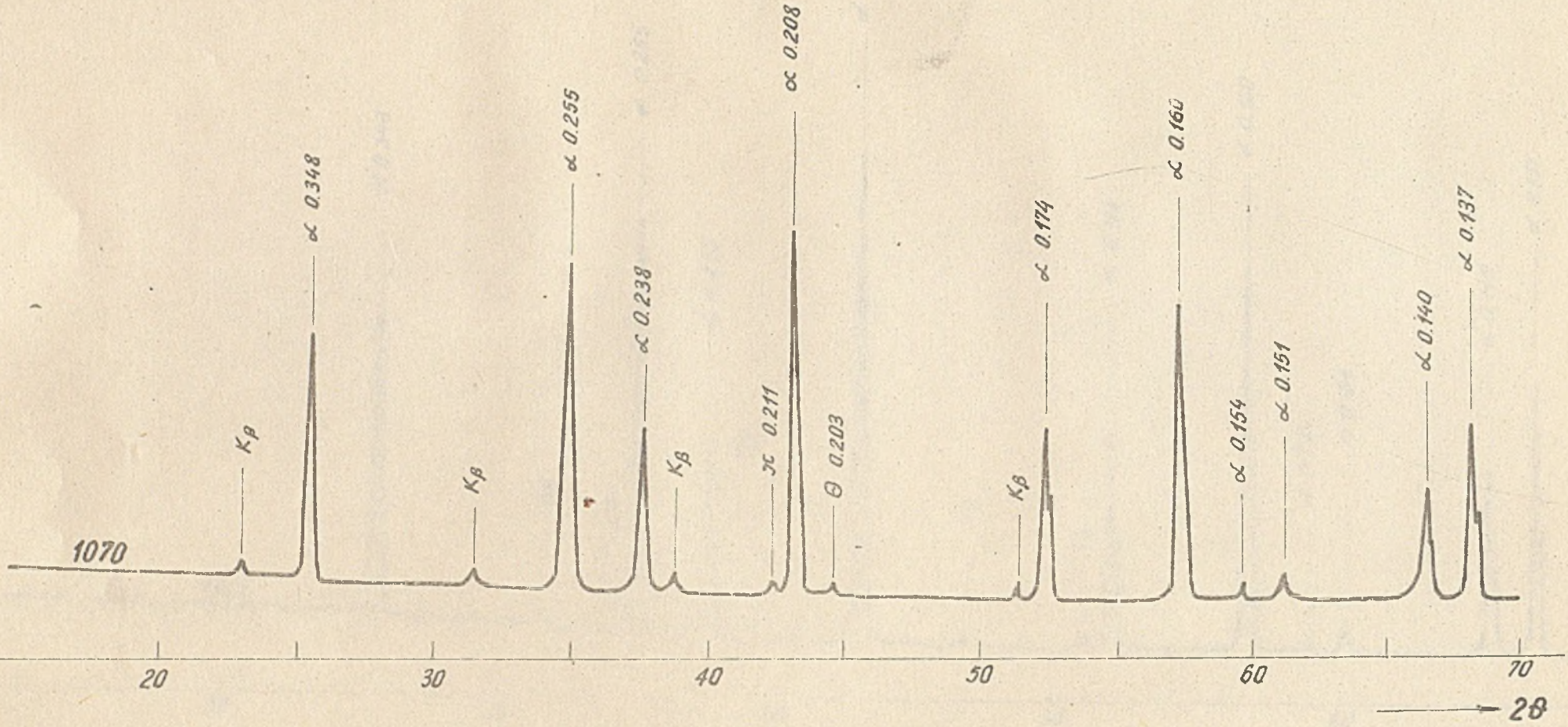
Analizę fazową badanych prób przeprowadzono przy pomocy dyfraktometru Rigaku - Denki typ D - 3 F w standardowych warunkach:

| | |
|---|---|
| wysokie napięcie | 35 kV |
| natężenie prądu | 12 m A |
| anoda /filtr/ | Cu /Ni/ |
| intergrator /stała czasowa/ | 8 /2s/ |

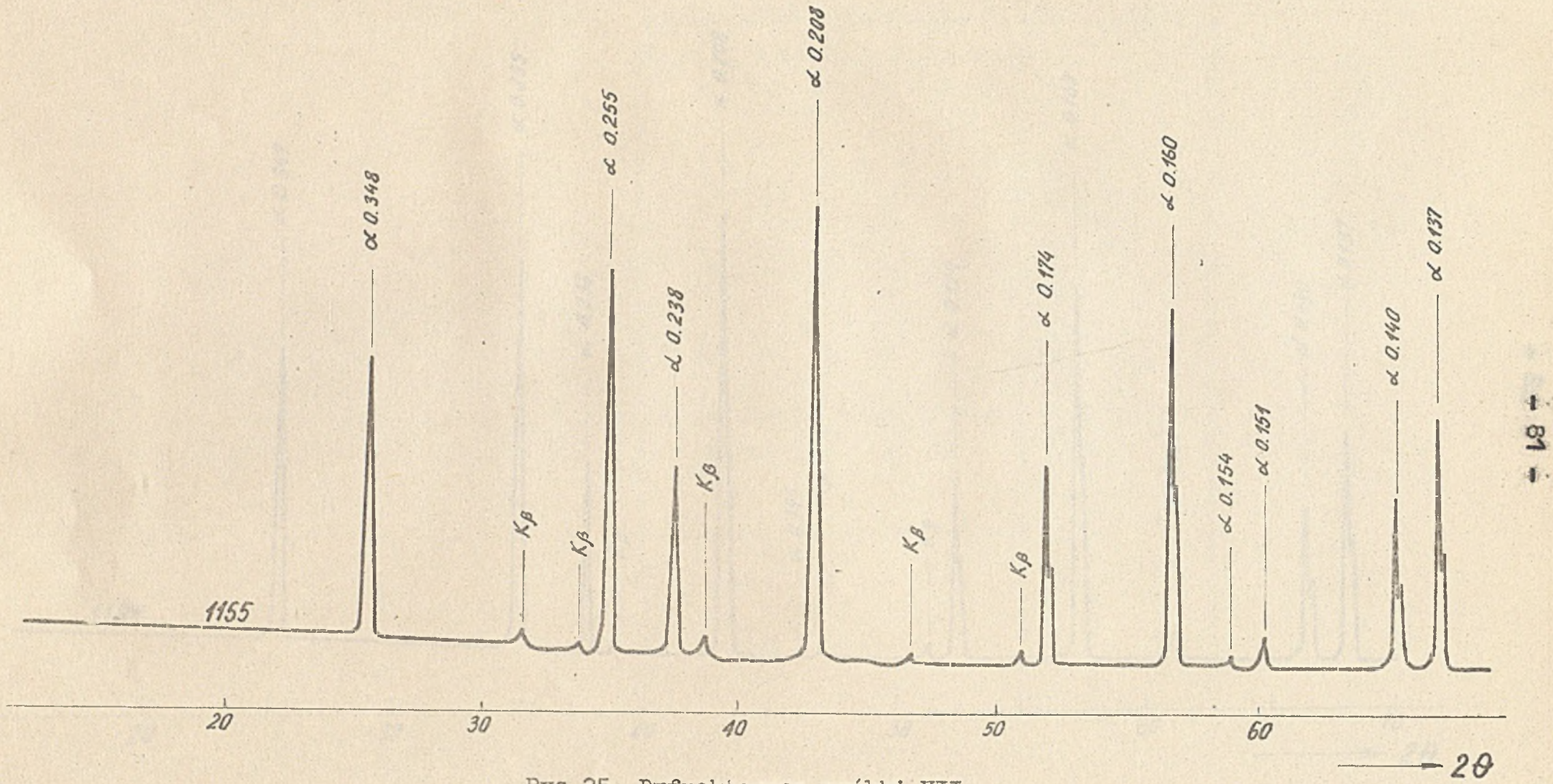
Sproszkowaną próbkę wprasowywano w szklaną płytkę z odpowiednim wgłębieniem /0,5 mm/.
Zakres pomierzony kąta $2\theta$ wynosił $10^0$ do $70^0$. Identyfikację faz przeprowadzono w oparciu o dane Rocksby'ego/3/.
Zarejestrowane dyfraktogramy prób I - V zestawiono razem na rys.23. Dla pozostałych prób /VI-VIII/ podczas których temperature kalcynacji przekraczała $1000^0$ i uzyskano czyste w zasadzie $\alpha - Al_2O_3$ rentgenogramy przedstawiono na osobnych rysunkach /rys.24-26/. U góry nad każdym refleksem podano symbol odmiany $Al_2O_3$, której odpowiada oraz wyznaczoną dla niego odległość międzypłaszczyznową. U dołu rysunków /23-25/ umieszczono skalę kąta $2\theta$ w stopniach. Na rys.24-26 przez "$K_\beta$" oznaczono prążki pochodzące od niecałkowicie zaabsorbowanego przez filtr Ni promieniowania $\beta$ lampy Cu. W zasadzie wszystkie prążki stwierdzone na rentgenogramach produktów rozkładu $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ można przyporządkować refleksom właściwym dla odmian uzyskanych z hydrargilitu i bajerytu.



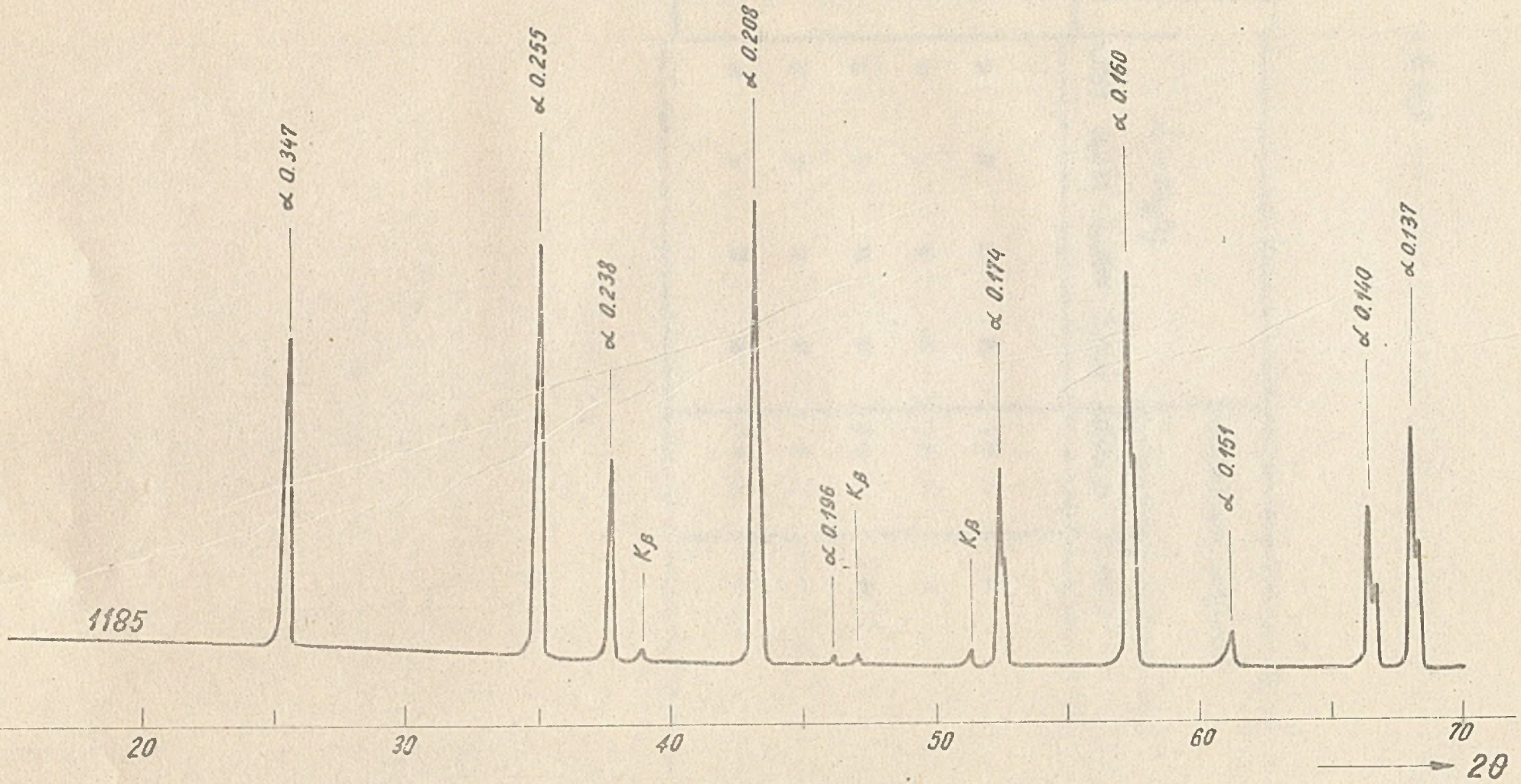

Rys.23. Dyfraktogramy próbek I-V




Rys.24. Dyfraktogram próbki VI




Rys.25. Dyfraktogram próbki VII




Rys.26. Dyfraktogram próbki VIII

Tablica 14. Analiza fazowa odmian przejściowych w próbkach $Al_2O_3$ otrzymanych z rozkładu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

| Temperatura rozkładu °C | Refleksy | | | | | | | | | | | | | | | | | | Stwierdzono odmiany | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\gamma - Al_2O_3$ | | | | $\delta - Al_2O_3$ | | | | | $\theta - Al_2O_3$ | | | | $\chi - Al_2O_3$ | | | $\varkappa - Al_2O_3$ | | | |
| | 0,198 | 0,1398 | 0,239 | 0,228 | 0,1392 | 0,195 | 0,246 | 0,259 | 0,199 | 0,272 | 0,284 | 0,1388 | 0,244 | 0,1396 | 0,242 | 0,238 | 0,237 | 0,211 | 0,280 | 0,194 | główna | wtórna |
| 760 | w | o | w | w | o | o | n | n | o | s | n | w | s | o | w | w | s | s | n | n | $\gamma + \chi$ | - |
| 818 | w | w | o | w | w | o | n | s | n | n | n | w | n | c | w | w | s | w | n | w | $\gamma + \chi$ | $\varkappa$ |
| 910 | w | w | w | w | s | s | w | w | w | w | n | w | n | o | o | s | s | o | n | w | $\gamma + \delta$ | $\theta + \varkappa$ |
| 980 | w | o | w | n | w | w | w | w | w | w | n | w | s | c | o | o | w | w | w | s | $\delta + (\alpha)$ | $\varkappa + \theta + \gamma$ |
| 1000 | w | o | n | n | n | w | w | w | o | w | w | w | w | o | o | n | o | w | s | s | $\theta + (\alpha)$ | $\delta + \varkappa$ |

Objaśnienia:

w - stwierdzono wyraźnie obecność refleksu

s - stwierdzono bardzo słaby refleks

o - nie można wykluczyć / z powodu koincydencji / obecności refleksu

n - nie stwierdzono obecności linii

Tablica 15. Wpływ temperatury prażenia na zmianę intensywności refleksów odmian przejściowych $Al_2O_3$.

| Temperatura prażenia | Odmiana $Al_2O_3$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\gamma$ | $\chi$ | $\varkappa$ | $\delta$ | $\theta$ |
| 760 | o | o | - | - | - |
| 818 | ↗ | ↘ | o | - | - |
| 910 | ↘ | ↘ | ↗ | o | o |
| 980 | ↘ | - | ↘ | ↘ | ↗ |
| 1000 | - | - | ↘ | ↘ | ↗ |

Objaśnienia:

- \- nie stwierdzono obecności fazy,
- o pojawiają się refleksy charakterystyczne dla danej formy,
- ↗ wzrost intensywności /w odniesieniu do próbki prażonej w niższej temperaturze/ prążków danej fazy,
- ↘ zmniejszanie się intensywności prążków.

Jedynie w próbie II stwierdzono dwie słabe linie: 0,218 i 0,222, a w V linię 0,263, które nie odpowiadają żadnej z faz $Al_2O_3$ podanych przez Rooksby'ego /3/.

13.4.3. Przemiany polimorficzne /dyskusja wyników/.

Interpretacja uzyskanych danych jest zadaniem uciążliwym i wymaga ostrożnej analizy. Dyfraktogramy składają się z dużej ilości słabych silnie rozmytych, niejednorodnych prążków. Przemiany zachodzą na ogół wolno także często jedna nie zdąży się w pełni zrealizować a już obserwuje się kolejną. Trudno też mówić o jakichś wyraźnie zdefiniowanych temperaturach, w których te przemiany się dokonują. Komplikuje to jeszcze bardziej i tak złożony obraz dyfrakcyjny. Dla próbki I prażonej w 760° stwierdza się wyraźnie obecność refleksów odpowiadających odległościom międzypłaszczyznowym 0,198 nm i 0,228 nm. Świadczy to, że jedną z faz jest $\gamma - Al_2O_3$. O obecności heksagonalnej modyfikacji $\chi - Al_2O_3$ można wnioskować na podstawie szerokiego rozmytego refleksu 0,212 nm. Znajduje się on pomiędzy dwoma liniami $\gamma - Al_2O_3$ o wskaźnikach płaszczyzn 222 i 400.
W wyższych temperaturach /820° i więcej/ następuje rozszczepienie refleksu 0,212 nm co wskazuje na zachodzącą transformację $\chi \rightarrow \varkappa$. Fakt ten potwierdza pojawianie się prążka 0,143nm charakterystycznego dla $\varkappa - Al_2O_3$. Według Brindley'a /57/ przemiana $\chi \rightarrow \varkappa$ podczas rozkładu drobnokrystalicznego hydrargilitu zachodzi dopiero w temperaturze powyżej 950°C. Na dyfraktogramach I-V /rys.23/ obserwuje się intensywną linię 0,139. Wg. Erwina /8/ za linię tę odpowiedzialna jest

regularna sieć anionowa. Profil linii wskazuje jednak, że nie jest ona jednorodna. Uwydatnia się to właśnie w próbie II. W temperaturze 910° po raz pierwszy można stwierdzić wyraźnie obecność $\delta - Al_2O_3$. Jedną z najbardziej charakterystycznych cech świadczących o tym jest rozdwojenie się linii o wartościach 400 /0,198 nm/ odpowiadającej strukturze spinelowej $\gamma - Al_2O_3$. Jednocześnie pojawia się słaby refleks 0,272 nm co wskazuje, że jedną z faz próbki jest $\theta - Al_2O_3$. Ślady tej odmiany jak również $\varkappa - Al_2O_3$ można stwierdzić nawet w temperaturze 1070° co świadczy o tym, że stanowią one ostatnie ogniwa w niezależnych łańcuchach przemian do $\alpha - Al_2O_3$. Na podstawie przedstawionych tutaj danych trudno dojść do pełnego obrazu transformacji prowadzących podczas rozkładu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ do uzyskania $\alpha - Al_2O_3$. Spróbujmy jednak dokonać pewnych ustaleń. W próbce I stwierdza się obecność $\gamma$, $\chi - Al_2O_3$. W wyższej temperaturze /820°/ pojawia się $\varkappa - Al_2O_3$, a w jeszcze wyższych stopniowo $\delta -$ i $\theta - Al_2O_3$. Stwierdzona kolejność zgadza się z tą, którą przyjmuje się dla rozkładu hydrargilitu / $\chi \rightarrow \varkappa \rightarrow \alpha$/ i bajerytu /$\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$/ /3/. Należy sądzić, że podczas rozkładu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ przemiany zachodzą jednocześnie szeregiem "hydrargilitowym i bajerytowym. Nie potwierdza się też doniesienie Walter Levy i Breuil /45/ którzy nie obserwowali w produktach dysocjacji termicznej $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ modyfikacji $\delta - Al_2O_3$. Obecność odmiany $\alpha$ - korund zarejestrowano już w temperaturze 980°. Dla porównania zakres temperatur w jakich powstaje $\alpha - Al_2O_3$ podczas rozkładu wodorotlenku glinu wynosi

1100° - 1150° zaś dla ałunu glinowo - amonowego 1150° - - 1200° /58/. Fakt ten można przypisać czystości preparatu powstałego w wyniku dysocjacji termicznej $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Wiadomym jest np. że nawet minimalne stężenie alkalii stabilizuje w wyższych temperaturach strukturę regularną i umożliwia na znaczny wzrost $\gamma$ - krystalitów.

13.4. Pomiar wielkości krystalitów.

Jak powyżej stwierdzono w temp. 980° powstaje końcowa w łańcuchu przemian forma $\alpha - Al_2O_3$. Przy podwyższaniu temperatury kalcynacji równolegle obok przechodzenia resztek odmian przejściowych w $\alpha - Al_2O_3$ następuje rekrystalizacja i spiekanie $\alpha$-krystalitów. Znajomość tych procesów stanowi cenną informację. W przemyśle elektronicznym używa się do polerowania tlenku o jednolitym składzie i określonej wielkości /0,5 $\mu$m/ $\alpha$-krystalitów. Jakościowo o zachodzącym wraz z podwyższeniem temperatury procesie rekrystalizacji wnioskować można na podstawie obserwowanego dla linii na dyfraktogramach VI - VIII rozszczepienia dubletu $\alpha_1$ $\alpha_2$. Jednocześnie zmniejsza się szerokość kątowe prążków. Ilościowo jednak ocena wymaga ustaleń rachunkowych. Jest to możliwe na podstawie wzoru Lauego:

$$D_{/hkl/} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_D \cdot \cos\theta}$$

gdzie - $D_{/hkl/}$ - średni wymiar kryształu wzdłuż prostej prostopadłej do płaszczyzn /hkl/

$\beta_D$ - tzw. połówkowa szerokość linii dyfrakcyjnej

$\lambda$ - długość fali promieniowania X

$\theta$ - kąt Bragga

K - tzw. współczynnik kształtu kryształu /~1/

Dokładne wyznaczenie $\beta_D$ przeprowadzono w oparciu o prace Wagnera /59/ i Haldera /60/. Podczas obliczeń uwzględniono, że

a/ każda linia składa się z dubletu $\alpha_1$ $\alpha_2$.

b/ wiązka promieni rentgenowskich jest nieco rozbieżna /tzw. poszerzenie aparaturowe linii/

c/ możliwe są deformacje sieci.

Jako miarę odkształcenia /deformacji/ sieci w kierunku prostopadłym do płaszczyzn hkl $\varepsilon_{hkl}$ przyjmuje się stosunek $\frac{\Delta d}{d}$ gdzie $\Delta d$ jest odchyleniem wartości odległości międzypłaszczyznowej od "normalnej" wartości d. Znajomość $\varepsilon_{hkl}$ pozwala ocenić naprężenia /zaburzenia/ sieci powstające w rezultacie rozkładu termicznego.

Wielkość krystalitów i odkształcenia sieciowe $\alpha$-$Al_2O_3$ wyznaczano z poszerzenia dwóch rzędów linii /113/. Dokładność pomiaru szerokości linii była lepsza niż 0,01° 2$\theta$. Błąd pomiaru wielkości krystalitu wynosił 10 %. Wyniki zestawiono w tablicy 16.

Uzyskane dane wskazują, że powstające w wyniku rozkładu $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ $\alpha$- krystality bardzo szybko powiększają się i już w temperaturze 1155° osiągają wymiary niemierzalne dyfrakcyjnie /powyżej 1 $\mu$m/. Przy podwyższeniu temperatury kalcynacji od 1070° do 1155° następuje z górą sześciokrotny wzrost krystalitów. Stąd dla otrzymania tlenku homogeniz-

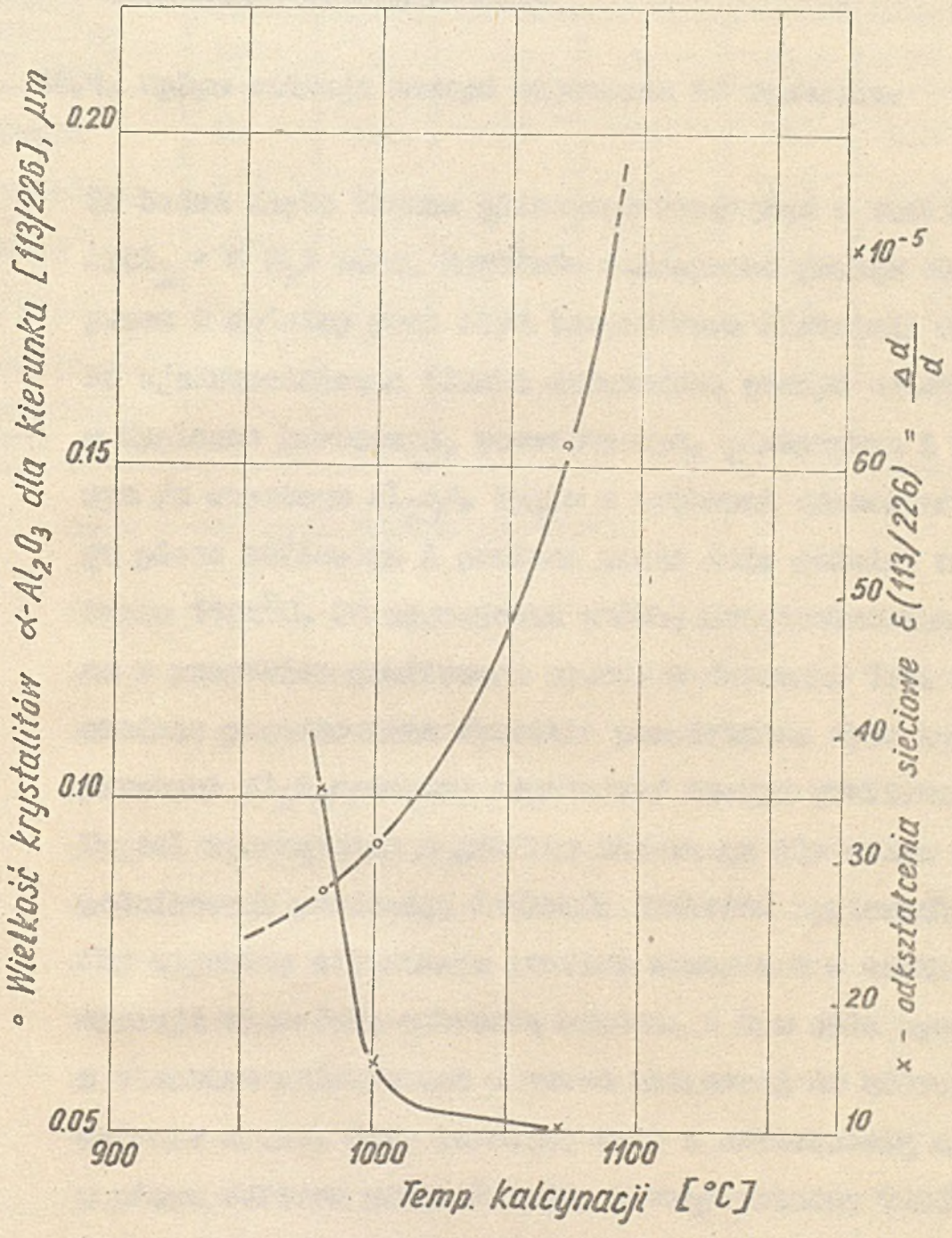
Tablica 16.

Wielkości krystalitów i odkształceń sieciowych $\alpha$-$Al_2O_3$ powstałego z rozkładu $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$.

| Temperatura kalcynacji /°C/ | Wielkość $\alpha$-krystalitów / $\mu m$/ | Odkształcenia sieciowe /$x10^{-5}$/ | Błąd pomiaru odkształceń w % |
|---|---|---|---|
| 980 | 0,0860 | 36 | ~20 |
| 1000 | 0,0935 | 15 | |
| 1070 | 0,1540 | 10 | ~50 |
| 1155 | >1,0 | nie stwierdzono | |
| 1190 | >1,0 | " | |

nego zarówno pod względem składu fazowego jak i wielkości $\alpha$-krystalitów zachodzi konieczność równomiernego grzania całej próbki z zachowaniem ostrego reżimu temperaturowego. Lokalne przegrzania istotnie wpływają na zróżnicowanie preparatu pod względem składu ziarnowego.

Z przeprowadzonych badań wynika, że w sieci powstałego z rozkładu $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ korundu obserwuje się minimalne odkształcenia sieciowe. Przy podwyższeniu temperatury równolegle z zachodzącą rekrystalizacją zmniejszają się one.




Rys.27. Wpływ temperatury kalcynacji na wielkość: α-krystalitów i odkształceń sieciowych.

## 14. BADANIE ZMIAN ZAWARTOŚCI ŚLADOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ W TRAKCIE PRAŻENIA $Al_2O_3$.

### 14.1. Wpływ rodzaju naczyń używanych do rozkładu.

Do badań użyto tlenku glinowego uzyskanego z rozkładu $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ w.cz. Rozkładu dokonywano prażąc chlorek przez 2 godziny przy czym temperaturę wzrastało do 560°. Po ujednorodnieniu tlenku dwugramowe porcje umieszczano w tyglach: kwarcowym, porcelanowym, platynowym i korundowym /z czystego $Al_2O_3$/. Tygle z próbkami wstawiano do zimnego pieca muflowego i prażono przez dwie godziny w temperaturze 1100°C. Po wyprażeniu próbkę homogenizowano i mieszano z proszkiem grafitowym sp.cz. w stosunku 1:1. Równocześnie postanowiono określić przydatność /pod kątem preparatyki $Al_2O_3$ wysokiej czystości/ naczyń grafitowych. Tygiel sporządzono z grafitu używanego dla celów półprzewodnikowych produkcji Zakładów Elektrod Węglowych Raciborz. Aby zapobiec utlenianiu grafitu stosowano w trakcie kalcynacji atmosferę ochronną argonu. W tym celu tygiel z tlenkiem umieszczono w rurze kwarcowej do której doprowadzono argon. Rurę kwarcową wraz z zawartością ogrzewano w piecu rurowym przez 2 godz. w temperaturze 1100°. Dalszy tok postępowania był taki sam jak powyżej. Wszystkie uzyskane próbki analizowano spektralnie przy użyciu standardowych warunków.

Wyniki analizy przedstawiono w tablicy 17.

Tablica 17. Wpływ rodzaju tygli używanych do prażenia na zawartość zanieczyszczeń w $Al_2O_3$

| Rodzaj materiału tygla | Zawartość poszczególnych zanieczyszczeń ppm | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Si | B | Fe | Mg | Cu | Pb | Mn |
| Korund | 18 | n.s | 10,5 | 2,9 | 0,1 | n.s | 0,04 |
| Porcelana | 3,6 | n.s | 42 | 3,7 | 1,0 | 0,31 | 0,04 |
| Kwarc | /100/ | 0,8 | 3,5 | 2,5 | 0,1 | n.s | n.s |
| Platyna | 2,1 | n.s | 18,5 | 2,5 | 4,0 | 0,28 | 0,03 |
| Grafit półprzewodnikowy | 26 | 0,6 | 28,5 | 3,8 | 0,2 | 0,36 | 0,03 |

n.s. - nie stwierdzono obecności

Uzyskane dane wskazują, że proces kalcynacji $Al_2O_3$ wysokiej czystości wiąże się z możliwością dosyć znacznych zmian zawartości śladowych zanieczyszczeń. Istotnym problemem jest więc wybór odpowiedniego rodzaju naczyń do prażenia, które pozwoliłyby na uzyskanie najczystszego o najmniejszej zawartości poszczególnych zanieczyszczeń tlenku. Trudno w tym przypadku o rozwiązanie idealne. Największe ilości krzemu i boru stwierdzono w próbce prażonej w naczyniu kwarcowym. W związku z tym mimo niskiej zawartości pozostałych zanieczyszczeń, należy wykluczyć możliwość jego zastosowania do preparatyki $Al_2O_3$ sp.cz. Spostrzeżenie to pozostaje w zgodzie ze wzmiankowanym powyżej doniesieniem Alexandrina /9/ o zachodzącej powyżej 600° reakcji pomiędzy $Al_2O_3$ a kwarcem. Największą ilość żelaza oznaczono w porcji tlenku prażonej w tyglu porcelanowym. Jednocześnie w próbce tej stwierdzono dziesięciokrotnie większą

zawartość miedzi zniżali w próbkach prażonych w korundzie i kwarcu. Nieprzydatny dla otrzymywania $Al_2O_3$ wysokiej czystości okazał się również tygiel z grafitu półprzewodnikowego a to głównie z powodu zanieczyszczania kalcynowanego preparatu krzemem i żelazem. Stwierdzonych powyżej różnic w migracji domieszek ze ścianek do preparatu nie można przypisywać wyłącznie różnym zawartościom oznaczonych pierwiastków w poszczególnych naczyniach. Wpływa na ten proces także odmienne budowa fizyczna, krystalograficzna materiałów, z których wykonane są tygle. Decyduje ona m.in. z jednej strony o różnej szybkości dyfuzji domieszek w tyglach, a z drugiej o różnej prężności w fazie gazowej składników naczyń. Tłumaczy to fakt wzmożonej zabudowy śladów Cu, Fe, Pb do sieci $Al_2O_3$ podczas jego prażenia w naczyniach platynowych. Należy się bowiem liczyć wtedy ze stosunkowo znaczną prężnością wolnych /nie związanych w tlenki/ domieszek.

Ponadto w widmie tlenku prażonego w platynie stwierdza się słabe wzgl. bardzo słabe linie Ag, Sn, Ni, Pt. Nie są one natomiast obecne w widmie produktu uzyskanego w naczyniu korundowym. Świadczy to o zanieczyszczaniu się tlenku powyższymi pierwiastkami podczas kalcynacji w tyglu Pt.

14.2. Ustalenie istotności różnic pod względem czystości próbek prażonych w naczyniach platynowych i korundowych.

W dalszym ciągu przeprowadzonych eksperymentów postanowiono określić w jakim stopniu wyniki /pkt.14.1./ otrzymane dla pojedyńczych, wybranych przypadkowo tygli: korundowego i platynowego są w ogóle reprezentatywne dla tygli tych

rodzajów /tzn. wykonanych z powyższych materiałów/.
W tym celu pobrano do 5-ciu tygli platynowych i 5-ciu korundowych /prod.Inst.Mat.Ogniotrwałych/ porcje ujednorodnionego tlenku glinu /tlenek B/. Naczynia wraz z zawartością wstawiono do zimnego pieca. Próbki $Al_2O_3$ wyprażono najpierw w standardowych warunkach /2 godz. w 1100°/ a następnie zmieszano z proszkiem grafitowym sp.cz. /1:1/.
Widma próbek rejestrowano na kliszy Blau Rapid.
Na rys.28,29 przedstawiono uzyskane dla tlenków kalcynowanych w platynie /tygle 1-5/ i korundzie /tygle 1'- 5'/ zaczernienia /logarytmy natężenia/ linii Fe, Cu, Mg, B.
Rezultaty z trzech ekspozycji odpowiadających jednemu tyglowi łączono między sobą linią ciągłą, łamaną. Poziome kreski oznaczają średnie wartości zaczernień linii dla poszczególnych tygli. Stwierdzono różnice pomiędzy zaczernieniami linii spektralnych dla próbek $Al_2O_3$ pochodzących z poszczególnych tygli. I tak np. linie żelaza są we wszystkich pięciu przypadkach prażenia w platynie intensywniejsze aniżeli w korundzie. Stąd też należy wnioskować o większej zawartości żelaza w tlenku otrzymanym w pierwszych naczyniach. Na podstawie rys.28,29 oraz przeprowadzonej w oparciu o pracę Rokosza /61/, analizy wariancyjnej dla w/w 4-ch pierwiastków oraz krzemu można wnioskować, że:
1/ dyspersja zaczernień linii Fe w obrębie poszczególnych "trójek" odpowiadających pojedyńczemu tyglowi /tzw. wariancja resztowa/ jest większa dla naczyń korundowych
2/ natężenia linii Cu, a więc i zawartości tej domieszki są wyższe dla próbek $Al_2O_3$ prażonych w platynie,

3/ średnie dla wszystkich tygli korundowych, wartość zaczernienia linii Si nie różni się od średniego zaczernienia dla płatyny.
Stąd wynik podany w tablicy 17 należy uznać za przypadkowy,

4/ nie stwierdzono żadnych istotnych różnic w intensywności linii Mg

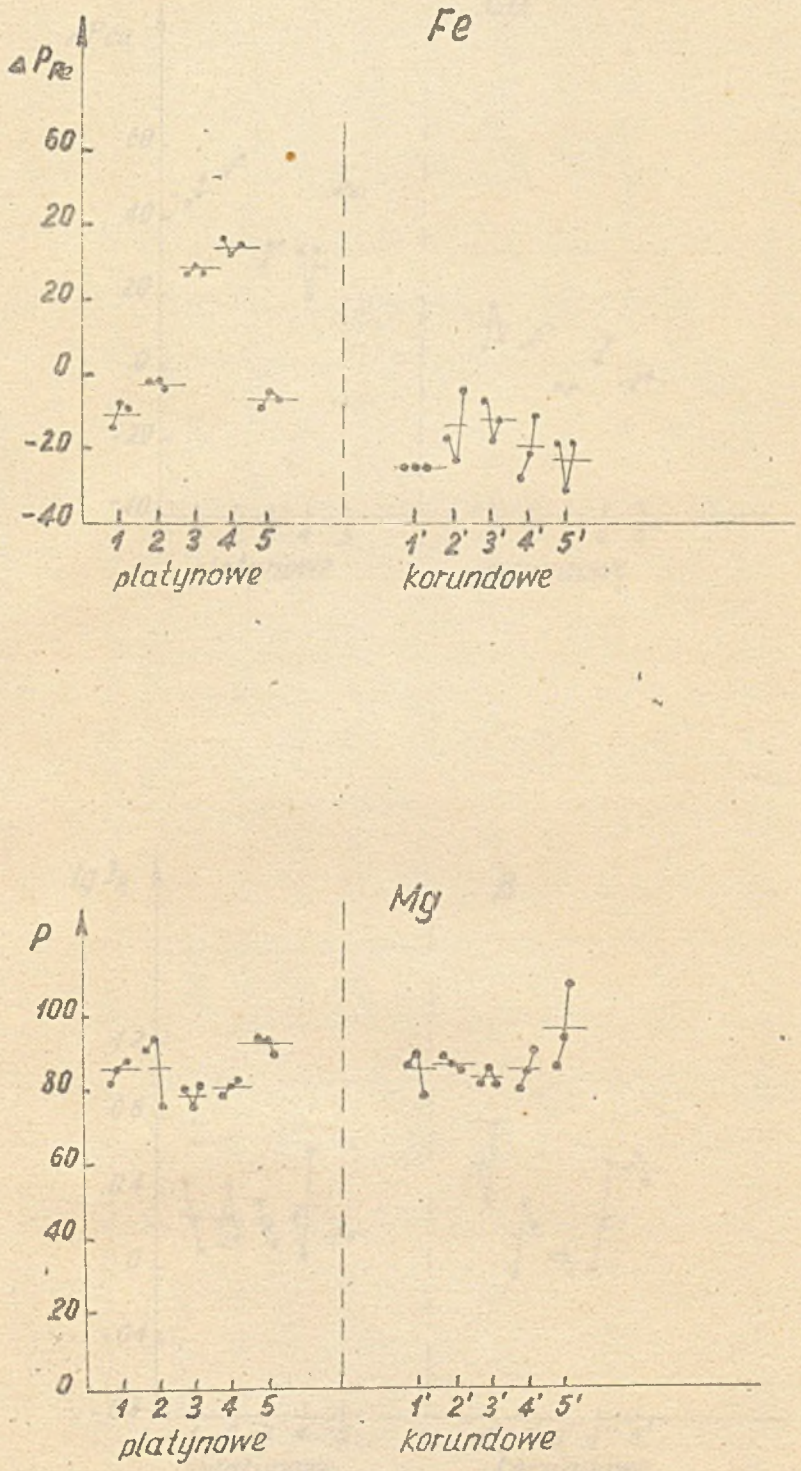
5/ Zaczernienia linii boru 249,77 nm dla obydwu rodzaji naczyń są praktycznie takie same.

Najmniej pomiędzy średnimi dla poszczególnych tygli korundowych /poziome kreski na rysunku/ obserwuje się istotne różnice. Natomiast nie stwierdza się ich pomiędzy próbkami kalcynowanymi w platynie. Prażenie w korundzie wpływa więc na zmianę śladowych ilości boru w $Al_2O_3$.

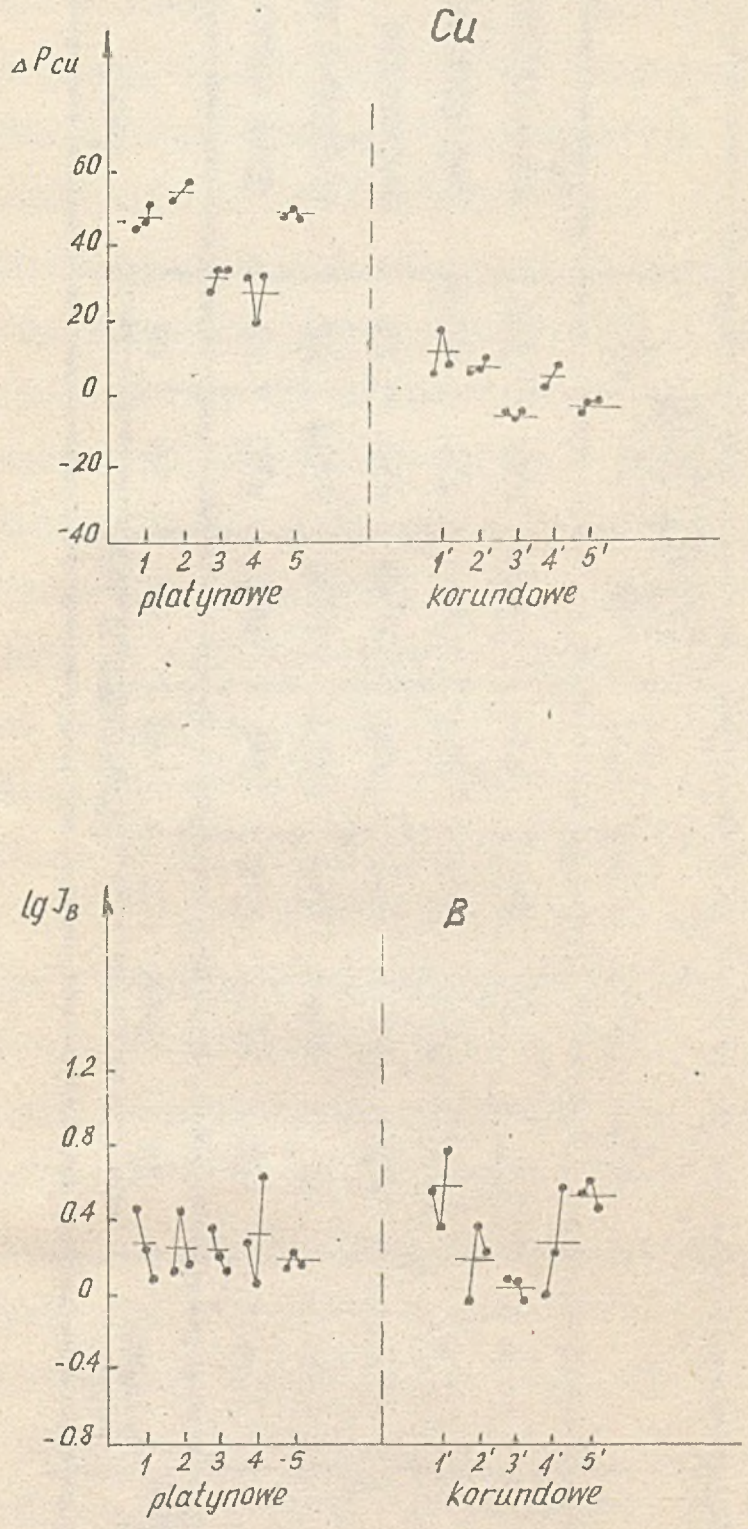
14.3. Badanie podatności różnych form $Al_2O_3$ na zanieczyszczenie się w trakcie prażenia.

W punkcie 14.2. stwierdzono, że proces kalcynacji wiąże się z możliwością wprowadzenia do tlenku wtórnych zanieczyszczeń pochodzących ze ścianek tygli. Poniżej prześledzono wpływ obróbki termicznej na ostatni proces. Sama tylko wartość temperatury kalcynacji nie determinuje ilości domieszek przechodzących z tygla do sieci $Al_2O_3$. Wyższa temperatura sprzyja na ogół migracji zanieczyszczeń ale z drugiej strony proces ten uzależniony jest również od składu i ciśnienia atmosfery oraz składu fazowego próbki.

Dla zbadania tego faktu próbki $Al_2O_3$ o określonym w punkcie 13.4. składzie fazowym /próbki I-V/ umieszczono w porównywalnych ilościach w tyglach platynowych. Następnie prażono je jak zwykle przez dwie godziny w temp. 1100°C w piecu muflowym. W ten sposób na cały proces kalcynacji składały się dwa etapy. Pierwszy został już uprzednio /13.4/ przeprowadzony w tyglach korundowych. Drugi miał miejsce w tyglach platynowych. Po prażeniu preparaty poddano analizie spektralnej. Wyniki oznaczeń zestawiono w tablicy 18. Dla porównania umieszczono w niej także rezultat analizy wyjściowego tlenku C prażonego /1100°/ wyłącznie w tyglu korundowym. W nawiasach ujęto wyniki orientacyjne. Opracowana metoda analizy nie obejmuje tak wysokich zawartości Fe. W przeprowadzonym poniżej omówieniu uwzględniono rozmiary możliwych błędów w ocenie zawartości domieszek na podstawie średniej z 3-krotnego wzbudzenia /p.pkt. 11.9/.
Dane przedstawione w tablicy 18 wskazują, że proces kalcynacji wpłynął istotnie na zmianę zawartości śladowych domieszek $Al_2O_3$ wysokiej czystości. Efekt ten szczególnie wyraźnie uwydatnił się w przypadku Fe, Mn, Pb, których to stężenia w próbkach III /Mn, Pb/ IV /Fe, Pb/, V /Fe, Mn, Pb/ wzrosły w stosunku do wyjściowego tlenku C nawet o dwa rzędy. Jedynie dla magnezu nie stwierdzono pomiędzy poszczególnymi próbkami żadnych różnic w jego stężeniu. Ilość Fe i Mn wzrasta w tlenku z chwilą pojawienia się w nim odmian wysokotemperaturowych w głównej mierze $\alpha$-$Al_2O_3$ /próbki IV i V/. Odwrotną tendencję obserwuje się dla Cu, B, Si zawartość których jest wyższa w tlenku zawierającym przed praże-




Rys.28. Zaczernienia linii Mg i Fe próbek prażonych w tyglach korundowych i platynowych




Rys.29. Zaczernienia linii Cu i wartości logarytmów natężeń linii B dla próbek prażonych w naczyniach korundowych i platynowych.

Tablica 18. Wpływ obróbki termicznej preparatów $Al_2O_3$ na zawartość w nich zanieczyszczeń

| Próbka /temperatura jej uzyskania/ | Skład fazowy | Oznaczono w ppm | | | | | | | Uwagi |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Fe | Cu | B | Mg | Mn | Pb | Si | |
| I /750°/ | $\gamma + \chi$ | 45 | 5,8 | 5,2 | 3,5 | 0,16 | 1,2 | 45 | Ubytek osony średniej na podstawie potrójnego oznacz.p.pkt. 11.9 |
| II /820°/ | $\gamma + \chi$ | 34 | 3,4 | 4,8 | 3,2 | 0,09 | 0,71 | 31 | |
| III /910°/ | $\gamma + \delta$ | /91/ | 4,9 | 3,9 | 4,0 | 1,45 | 6,5 | 32 | |
| IV /980°/ | $\alpha + \delta$ | /125/ | 0,97 | 2,2 | 3,4 | 0,64 | 1,3 | 22,5 | |
| V /1000°/ | $\alpha + \theta$ | /180/ | 0,55 | 1,8 | 4,2 | 1,75 | 1,9 | 9,8 | |
| Wyjściowy tlenek C | | 8,5 | 0,30 | 3,6 | 3,1 | nie stwierdzono | nie stwierdzono | 13,0 | |

niem odmiany $\gamma$ i $\chi - Al_2O_3$. Dla boru notuje się wyraźny stopniowy spadek jego zawartości dla odmian $Al_2O_3$ uzyskanych w coraz wyższych temperaturach.

Stwierdzonych tutaj zależności nie można przypisać np. zdecydowanie różnym zawartościom oznaczonych pierwiastków w tyglach tego samego rodzaju, co zresztą praktycznie trudno byłoby sprawdzić. Przy losowym doborze tygli do prażenia prawdopodobieństwo zrealizowania się jednocześnie wszystkich obserwowanych w tablicy tendencji jest nikłe. Efekty zanieczyszczenia $Al_2O_3$ są w głównej mierze uzależnione od zmiennego składu fazowego próbki. Zanieczyszczenie się tlenku jonami żelaza, miedzi, ołowiu i manganu miało przedewszystkim miejsce w drugiej fazie kalcynacji tzn. w czasie prażenia w naczyniach platynowych. Świadczy o tym fakt, że próbka wyjściowego tlenku C prażona wyłącznie w korundzie zawiera mniej w/wymienionych domieszek. Z rezultatów oznaczeń Mg w próbkach I-V oraz wyjściowym tlenku C można sądzić, że magnez praktycznie nie przedostaje się do prażonego tlenku glinowego. Potwierdzają się wnioski z rozdziału 14.2., kiedy to nie stwierdzono żadnych istotnych różnic między zaczernieniami linii Mg dla próbek tego samego tlenku prażonego w tyglach korundowych i platynowych. Trudno ustalić w trakcie którego z etapów dyfundowały z naczyń do preparatów $Al_2O_3$ krzem i bor. Możliwe, że działo się to zarówno w pierwszej fazie kalcynacji w naczyniach korundowych jak i w drugiej, w naczyniach platynowych. W przypadku zanieczyszczenia się tlenku borem, pewne przesłanki skłaniają do przyjęcia, że są za to odpowiedzialne tygle korundowe.

Próbki ujednorodnionego tlenku $Al_2O_3$ /tlenek R/ prażone w 5-ciu tyglach korundowych różniły się po kolejnej między sobą istotnie zawartością boru. Rozbieżności takich nie obserwowano dla tygli platynowych /14.2/. Procesy wtórnego zanieczyszczenia /czasem nie łatwe do wykrycia/ decydują w poważnym stopniu o trudnościach jakie napotyka w tej chwili analize aluminium i tlenku glinu o wysokiej czystości. Jako ogólniejszy wniosek z przeprowadzonych badań wysnuć można, że w wyższych temperaturach należy odradzić stosowanie naczyń Pt w preparatyce substancji wysokiej czystości czy też ich analizie.

14.4. Mechanizm wbudowywania się domieszek do sieci $Al_2O_3$.

Zauważone powyżej 14.3. zmiany zawartości domieszek należy przypisać w pierwszym rzędzie zmianie reaktywności tlenku glinowego. Decydujące znaczenie ma fakt powstawania w wyniku rozkładu przemian fazowych bardzo aktywnego tlenku. Wiąże się to z obecnością silnie zaburzonych, nieuporządkowanych struktur krystalograficznych. Należy stwierdzić, że migracja zanieczyszczeń do sieci prażonego $Al_2O_3$ będzie szczególnie ułatwione w momencie gdy ich tlenki wzgl. spinele będą izostrukturalne z którąś z powstających odmian $Al_2O_3$. Stanowi więc to pewną analogię z procesami współwytrącania się domieszek z roztworów.
Podczas rozkładu $Al\,Cl_3 \cdot 6\,H_2O$ powyżej temp. 700° /42/ powstaje w miejsce fazy amorficznej regularna odmiana $\gamma - Al_2O_3$. Do sieci "in statu nascendi" fazy wbudowują

się jony $Cu^{2+}$ tworząc spinel $CuAl_2O_4$. Do struktury $\alpha - Al_2O_3$ /próbka V/ miedź praktycznie nie przechodzi. Jony $Si^{4+}$ i $P^{3+}$ posiadają małe promienie jonowe /$r_{Si}$= 0,042 nm, $r_B$ = 0,023 nm/ także bez trudności mieszczą się w międzywęzłach spinelu /57/. W odróżnieniu od tych jonów duży jon $Pb^{2+}$ /r = 0,120 nm/ aby mógł znaleźć się w krysztale $Al_2O_3$ wymaga "rozluźnienia" gęsto upakowanej podsieci anionowej. Możliwe to jest z chwilą tetragonalizacji sieci i powstanie $\delta - Al_2O_3$. Tlenek ołowiu PbO posiada zbliżoną do tej odmiany strukturę.

Żelazo i mangan tworzą się tlenki: $\alpha - Fe_2O_3$ /hematyt/ i $\alpha - Mn_2O_3$ /62/ które są izostrukturalne z korundem. W wyniku reakcji powstają roztwory stałe: /Al, Fe/$_2O_3$ oraz /Al, Mn/$_2O_3$ /63/.

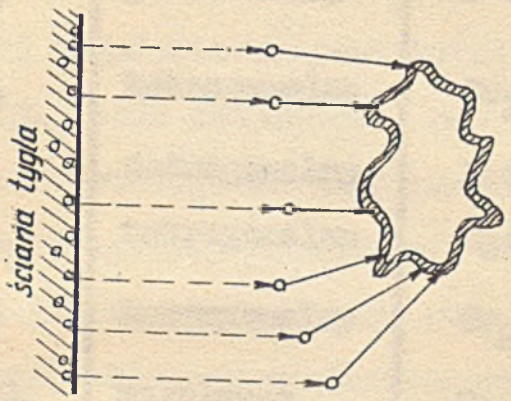
Obserwowany wzrost stężenia żelaza wskazuje, że jest ono silniej wiązane w lukach oktaedrycznych $\alpha - Al_2O_3$ niż w tetraedrycznych spinelu $FeAl_2O_4$. Wnioskować stąd należy, że migracja jonów $Fe^{3+}$ z naczyń korundowych do preparatu jest możliwe dopiero po jego przemianie w $\alpha - Al_2O_3$ tzn. powyżej 930°.

O wpływie rodzaju tygla stosowanego do prażenia na zawartość zanieczyszczeń w $Al_2O_3$ decydować może różny mechanizm ich przechodzenia do sieci tlenku. O ile prężność par domieszki nad tyglem jest do zaniedbania przechodzi ono do preparatu jedynie przez granicę styku cząstek ze ścianką tygla /rys.30/. Gdy natomiast prężność par jest znaczna transport zanieczyszczenia może odbywać się również poprzez fazę gazową /rys.31/. W ostatnim przypadku przy niedużych

szybkościach dyfuzji w sieci, osiąga się równomierniejsze rozprowadzenie domieszki w tlenku. Temu należy przypisać fakt, że rozrzuty zaczernień linii Fe są dla próbek $Al_2O_3$ prażonych w platynie mniejsze niż dla próbek prażonych w korundzie.

o- atomy /jony, cząsteczki/ domieszki
pola ciemniejsze oznaczają obszary w cząstce o zwiększonej zawartości domieszki

Rys.30. Transport zanieczyszczeń do preparatu przez granicę kontaktu cząstki ze ścianką.




Linią przerywaną zaznaczono proces parowania.

Rys.31. Transport zanieczyszczenia przez fazę gazową.

Rysunki 30,31 obrazują w uproszczeniu niektóre aspekty związane z procesem zanieczyszczania. Reakcje zachodzące w rzeczywistości są bardziej złożone. W rozważaniach przyjęto np. że zanieczyszczenia przechodzą jedynie z tygla do preparatu. Nie uwzględniono również ilości i rodzaju

powstających zdefektowań w sieci $Al_2O_3$.
Migrację trudnolotnych pierwiastków /związków/ poprzez kontakt cząstka - ścianka można ograniczyć zmniejszając powierzchnię stykania się prażonego związku z tyglem. Jeżeli zanieczyszczenie następuje poprzez fazę gazową wskazane jest używanie naczyń w równowadze z którymi prężności domieszek są jak najmniejsze.

Tablica 19. Struktura niektórych tlenków metali i spineli glinowych /3,38,39/

| Wzór | Układ kryst. | typ struktury | Parametry sieci |
|---|---|---|---|
| $\gamma$-$Al_2O_3$ | regularny | spinel $MgAl_2O_4$ | 7,895 |
| $\delta$-$Al_2O_3$ | tetragonalny | . . . . . | 7,96 ....11,7 |
| $\theta$-$Al_2O_3$ | jednoskośny | . . . . . | 5,62;2,86;11,74 = 1030 20 |
| $\alpha$-$Al_2O_3$ | heksagonalny | $Cr_2O_3$ | 4,75;...12,77 |
| PbO | tetragonalny | PbO | 3,947;...4,988 |
| $Mn_3O_4$ | tetragonalny | $MgAl_2O_4$ | 5,75;....9,42 |
| $\alpha$-$Fe_2O_3$ | heksagonalny | $Cr_2O_3$ | 5,025;...13,735 |
| $MgAl_2O_4$ | regularny | $MgAl_2O_4$ | 8,06 |
| $CuAl_2O_4$ | " | $MgAl_2O_4$ | 8,06 |
| $MnAl_2O_4$ | " | $MgAl_2O_4$ | 8,27 |
| $FeAl_2O_4$ | " | $MgAl_2O_4$ | 8,12 |

## 15. OTRZYMYWANIE SPEKTRALNIE CZYSTEGO $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$. SUSZENIE PREPARATU.

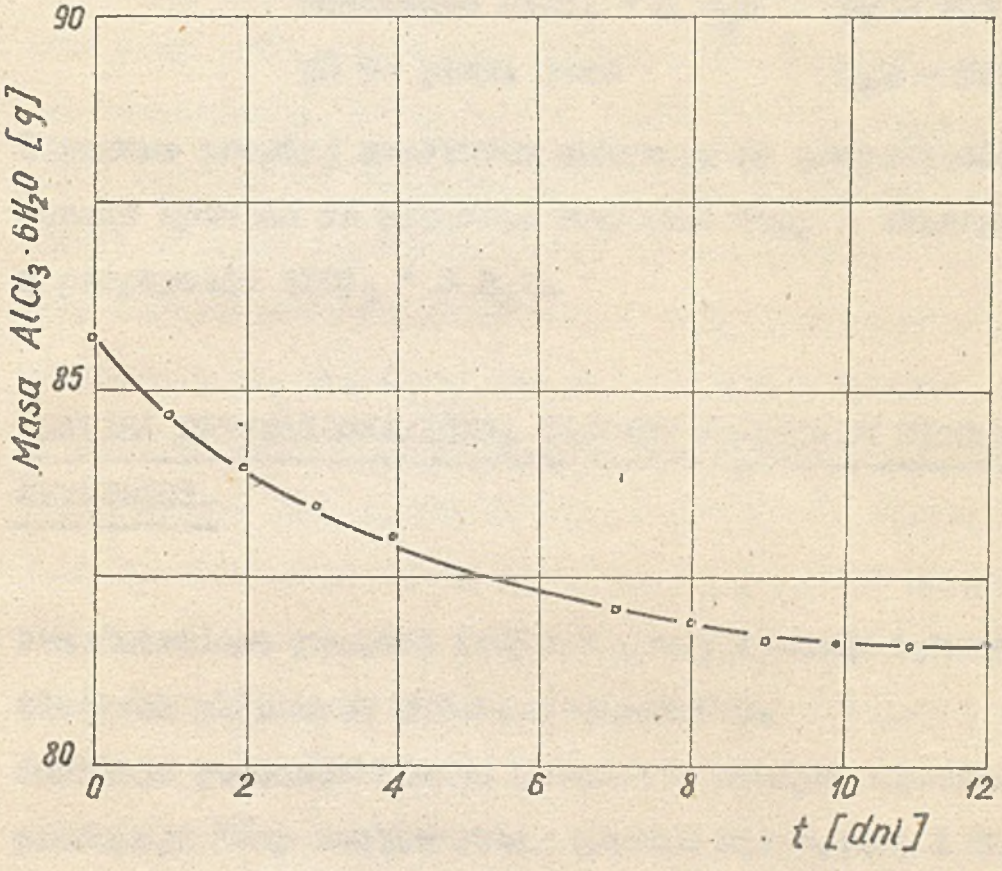
Podczas wytwarzania $Al_2O_3$ wysokiej czystości wg. opracowanej metody otrzymuje się jako produkt przejściowy $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ o czystości spektralnej. Bezpośrednie zastosowanie chlorku w charakterze odczynnika chemicznego jest niemożliwe. Preparat zawiera bowiem pewien nadmiar wody i kwasu solnego. Nie przeszkadza to w zastosowaniu go do otrzymywania $Al_2O_3$. W trakcie kalcynacji $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ woda i chlorowodór na skutek podwyższonej temperatury zostają usunięte. Niemniej znaczna zawartość obydwu domieszek w preparacie używanym jako odczynnik jest niedopuszczalne. Zwykle stosowane w przypadku innych soli suszenie w wyższej temperaturze jest tutaj nieprzydatne, gdyż chlorek ulega łatwo rozkładowi. Ponadto wydzielający się chlorowodór powoduje korozję suszarki. Zalecane w przepisach preparatywnych przemywanie eterem i suszenie na talerzach glinianych wiąże się ze stratami $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ i możliwością wtórnego zanieczyszczenia preparatu. Zachodzi więc konieczność opracowania dla chlorku o czystości spektralnej innego efektywnego sposobu osuszania. Korzystnym wydawało się w związku z obecnością zarówno $H_2O$ jak i HCl zastosowanie do tego celu stałego wodorotlenku sodowego. Prężności pary obydwu usuwanych składników nad stałym NaOH są znikome.

Dla ustalenia przydatności proponowanego środka osuszającego "mokre" kryształy chlorku umieszczono w warstwie ok. dwucentymetrowej w otwartym naczyniu szklanym. Następnie naczynie wraz z zawartością wprowadzono do eksykatora zawierającego jako wkład granulki stałego NaOH. Masa początkowa "mokrego" $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ wynosiła 85,76 g. Efektywność procesu suszenia ustalono na podstawie ubytku masy preparatu.

Tablica 20. Rezultaty suszenia $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ zawierającego $H_2O$ i HCl w eksykatorze z wkładem NaOH.

| Czas /dni/ | Masa suszonego preparatu /g/ | Ubyło /g/ |
|---|---|---|
| 0 | 85,76 | - |
| 1 | 84,70 | 1,06 |
| 2 | 83,98 | 0,72 |
| 3 | 83,54 | 0,44 |
| 4 | 83,14 | 0,40 |
| 7 | 82,15 | 0,99 |
| 8 | 81,86 | 0,29 |
| 9 | 81,72 | 0,14 |
| 10 | 81,66 | 0,06 |
| 11 | 81,64 | 0,02 |
| 12 | 81,64 | 0,00 |

Ubytek masy jaki nastąpił w wyniku suszenia stanowi 4,8 % początkowej masy chlorku. W uzyskanym produkcie oznaczono zawartość $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$. W tym celu po rozpuszczeniu określonej naważki chlorku w wodzie wytrącono jony $Al^{3+}$ w postaci trudnorozpuszczalnego 8-hydroksychinolinianu /64/. Masa osadu hydroksychinolinianu odpowiadała zawar-




Rys.32. Suszenie $AlCl_3 \cdot 6H_2O$
w eksykatorze z wkładem NaOH

tości w preparacie 98,8 % $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$. Wartość pH roztworu wodnego zawierającego 5 % badanego $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ była równa 2,75 - 2,80. Wymagania techniczne /65/ stawiane odczynnikowi dla celów analitycznych przewidują odpowiednio:

| | |
|---|---|
| zawartość $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ | 98 - 102 % |
| pH 5- proc. r-ru | 2,5 - 3,5 |

Uzyskane powyżej rezultaty wskazują na przydatność zastosowanego sposobu do usuwania nadmiaru wody i chlorowodoru z preparatów $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$.

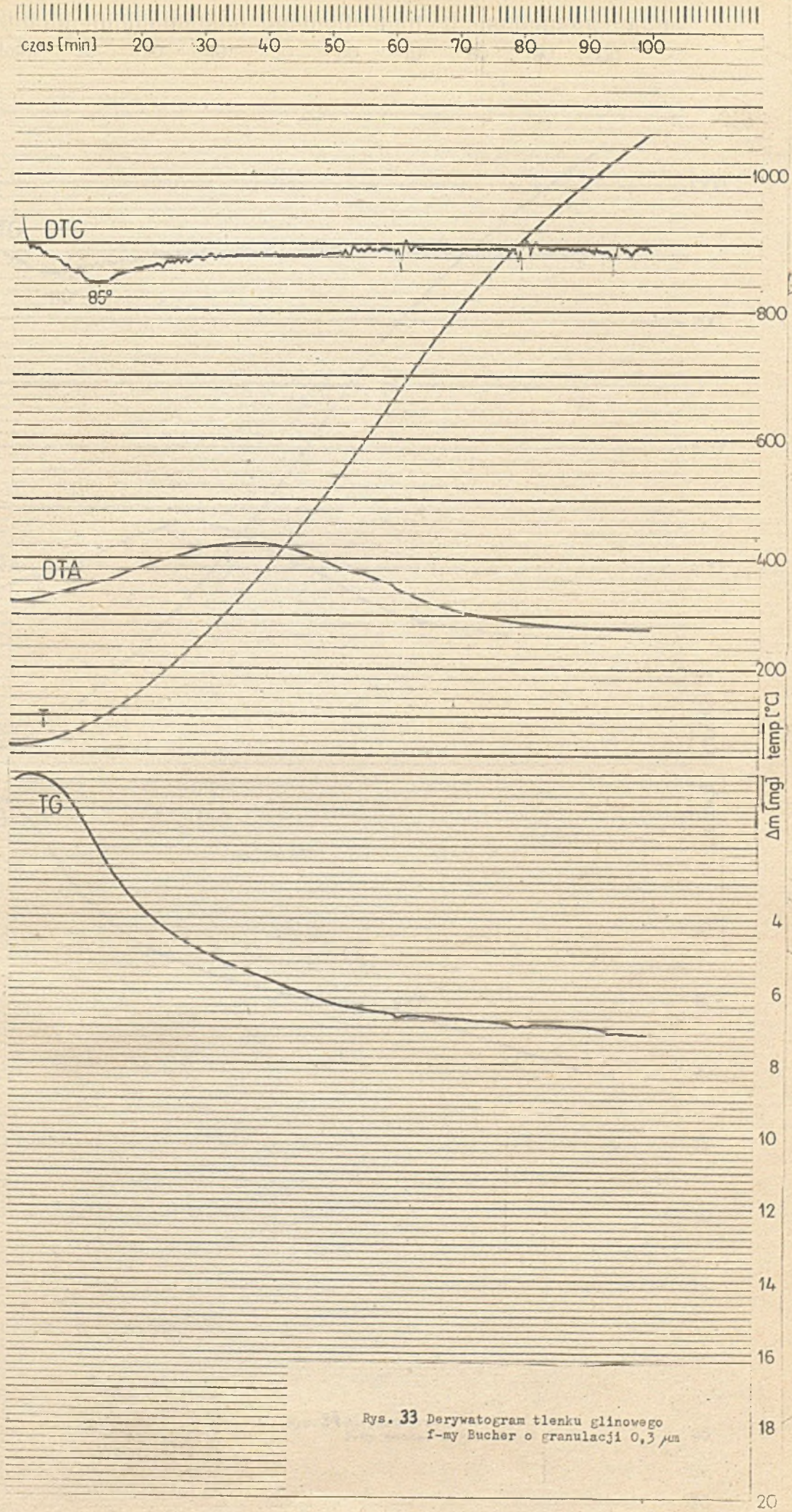
## 16. ANALIZA DERYWATOGRAFICZNA TLENKÓW GLINOWYCH WYSOKIEJ CZYSTOŚCI.

Przedstawione poniżej derywatogramy zostały wykonane na tlenkach glinowych wysokiej czystości.
Analizie poddano: tlenki glinowe o cennych własnościach produkcji f-my Bucher /USA/ granulacji 0,3 $\mu$m i 0,05 $\mu$m, angielski tlenek o czystości 99,9999 % f-my Koch-Light. Uzyskane wyniki porównano z termogramami własnych produktów. W badaniach używano węgierskiego derywatografu "Derivatograph". Względne czułości krzywej termicznej różnicowej DTA i krzywej różnicowej termograwimetrycznej DTG wynosiły po 1/15. Atmosferę pieca stanowiło powietrze. Badanych tlenków nieucierano dodatkowo w moździerzu, a bezpośrednio nanoszono do tygla platynowego /bez przykrywki/. Wymiary tygla wynosiły: średnica dolna $\emptyset$ = 10 mm, średnica górna $\emptyset$ = 13 mm, wysokość tygla h = 16 mm.

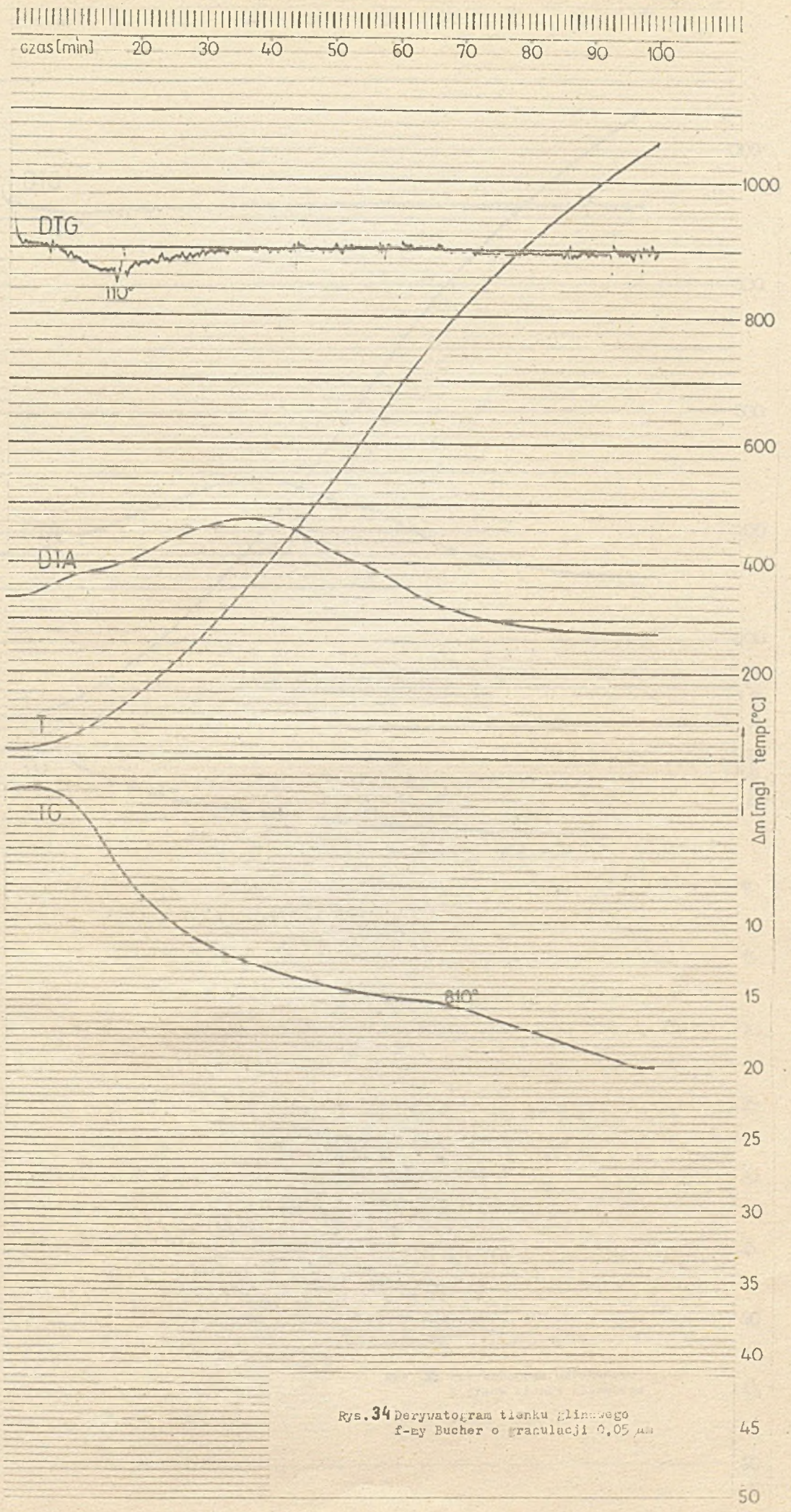
Próbki z tygielka nie były ubijane, lecz tylko zagęszczane przez potrząsanie i wielokrotne uderzanie dnem tygielka o twardą powierzchnię np. stołu. Jako substancję odniesienia używano $Al_2O_3$ dostarczony wraz z aparatem przez f-mę węgierską. Temperaturę mierzono każdorazowo bezpośrednio przy próbce badanej. Krzywe rejestrowano w zakresie: od temperatury pokojowej do około 1060°C. Średnia szybkość ogrzewania wynosiła 630°/godz. Na górnej poziomej skali wykresu naniesiony jest czas pomiaru. W górnej połowie uzyskanych derywatogramów z boku znajduje się skala temperatur t. W dolnej zaś części derywatogramu, gdzie zarejestrowana została krzywa termograwimetryczna TG umieszczona jest skala ubytku masy / $\Delta$m/ analizowanej próbki. Bezpośrednio na krzywych zaznaczano temperatury /zakresy temperatur/ najbardziej charakterystycznych reakcjom. Pomniejszenie załączonych w pracy odbitek w stosunku do oryginalnych derywatogramów wynosi 1:1,5.

Naważki prób /z wyjątkiem tlenku f-my Bucher o granulacji 0,05 $\mu$m/ wynosiły po 500 mg. W przypadku tlenku Bucher 0,05 $\mu$m pobrano do analizy 250 mg.

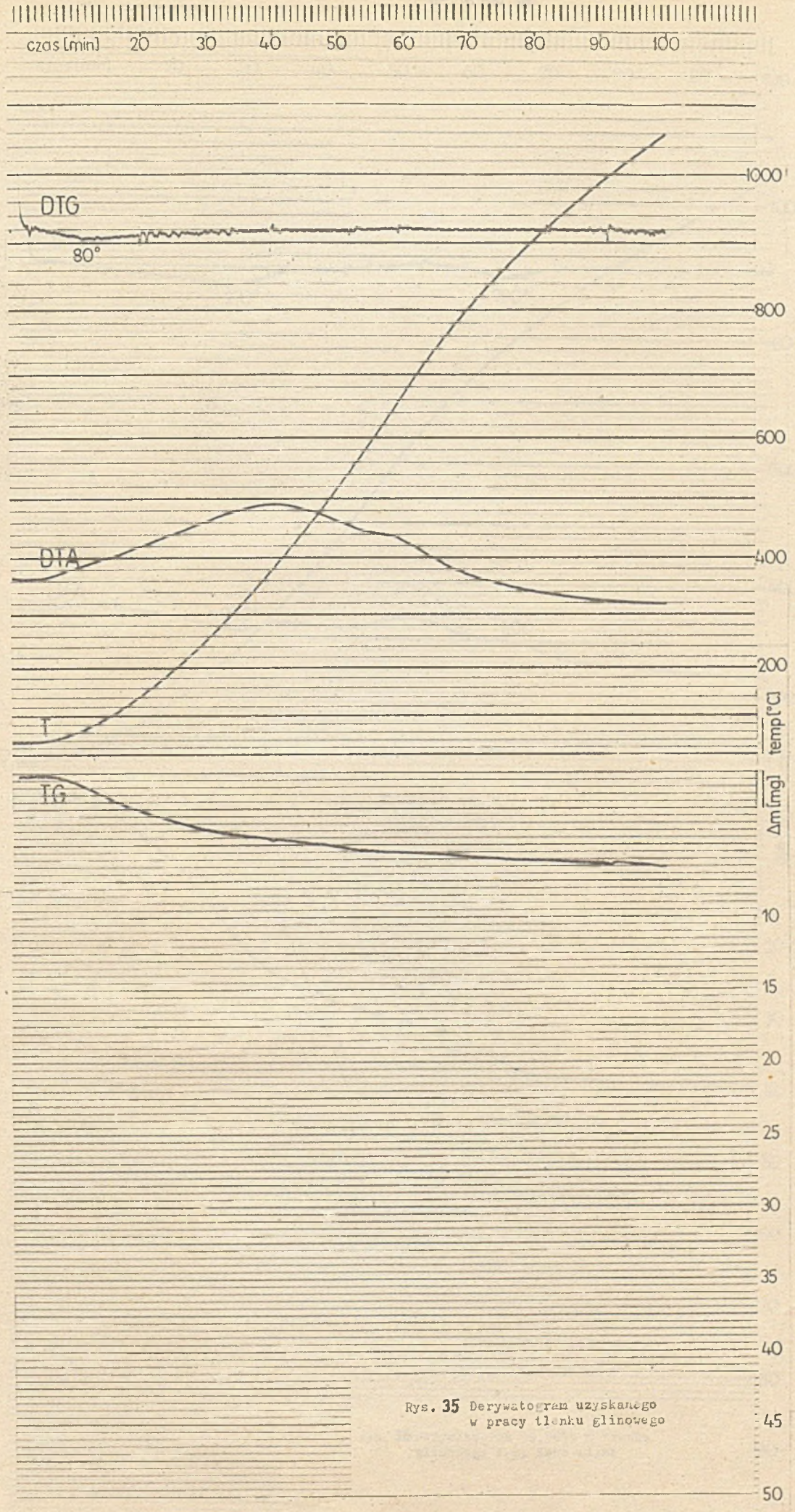
Ogólnie rzecz biorąc należy stwierdzić, że pomiędzy derywatogramami na rys.33-37 występują dosyć istotne różnice. Wnioskować stąd można, w pewnym stopniu, o tzw. "historii" próbek $Al_2O_3$. Różny przebieg otrzymywania rzutuje bowiem na zawartość w nich zmiennych ilości domieszek niemetalicznych. W głównej mierze stanowi je woda związana adsorpcyjnie czy też chemicznie. Poza tym należy się liczyć z obecnością chlorków, siarczanów pochodzących z niecałkowi-



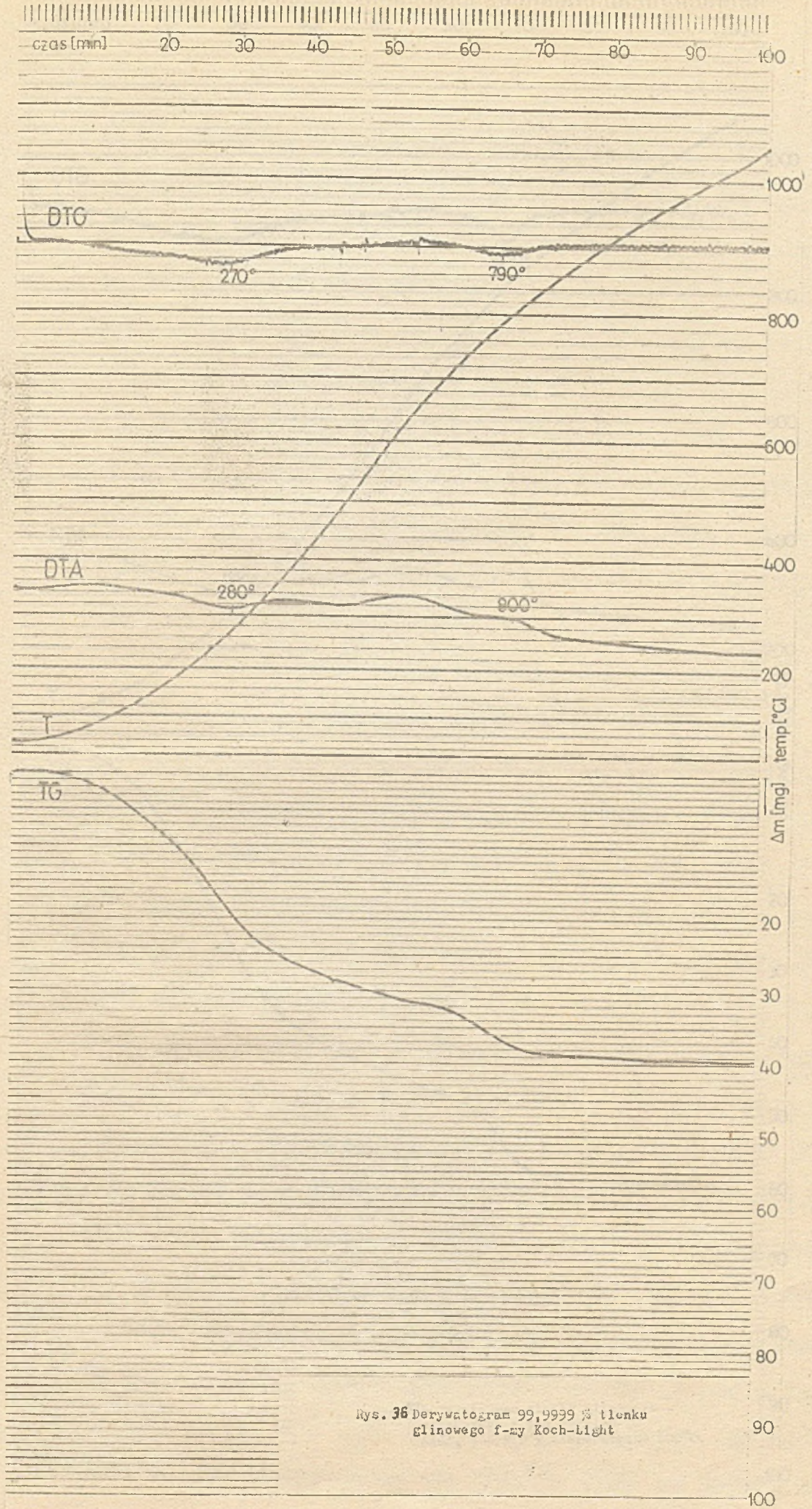

Rys. 33 Derywatogram tlenku glinowego f-my Bucher o granulacji 0,3 µm



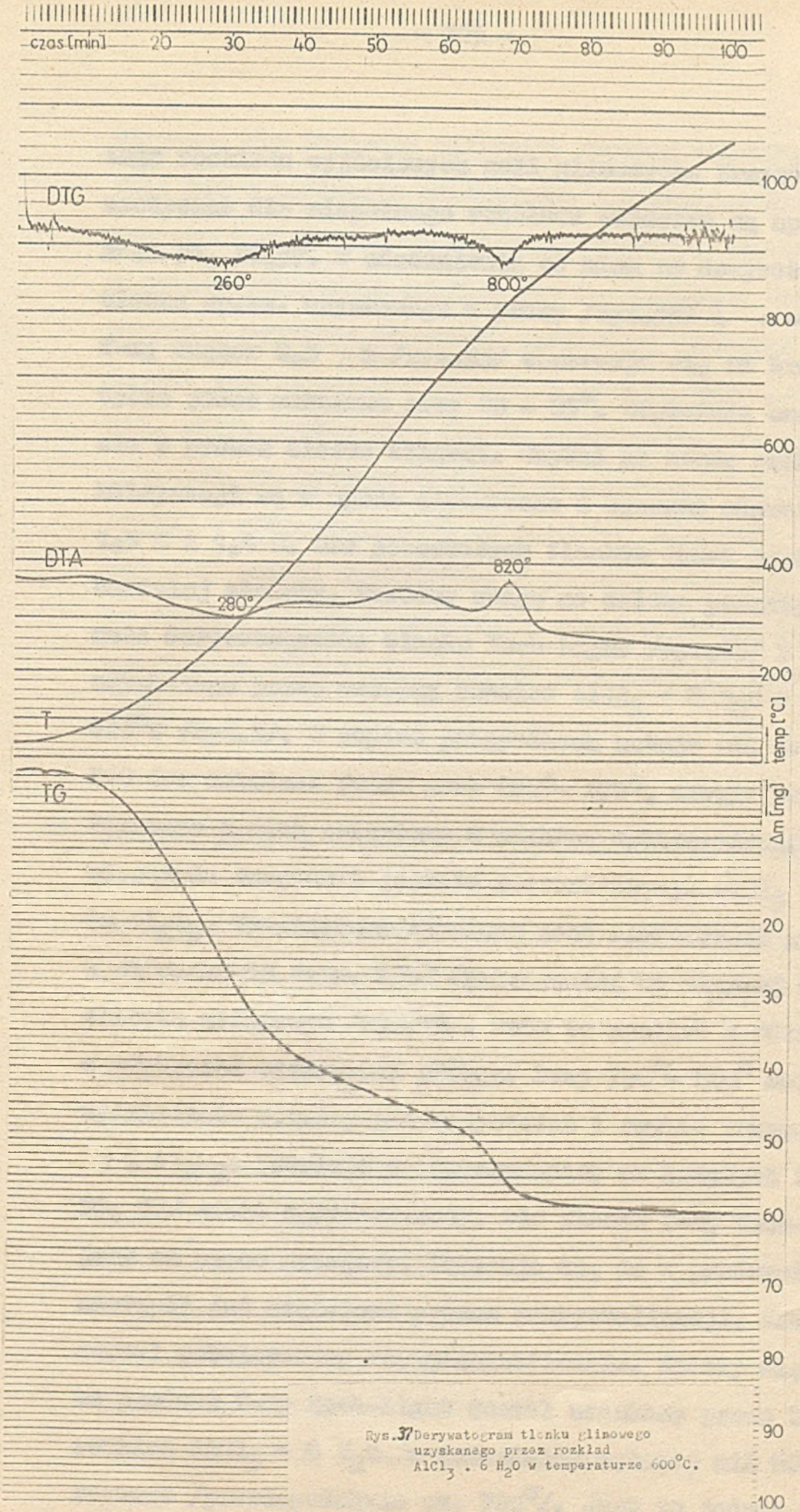

Rys. 34 Derywatogram tlenku glinowego f-my Bucher o graculacji 0,05 µm




Rys. 35 Derywatogram uzyskanego w pracy tlenku glinowego




Rys. 36 Derywatogram 99,9999 % tlenku glinowego f-my Koch-Light




Rys. 37 Derywatogram tlenku glinowego uzyskanego przez rozkład $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ w temperaturze 600°C.

tego rozkładu wyjściowych soli glinowych. Krzywe charakterystyczne dla niepełnego rozkładu widoczne są np. na rysunkach 34, 36,37. W odróżnieniu od nich na derywatogramach tlenku sp.cz. uzyskanego w pracy /rys.35/ i $\alpha$-tlenku f-my Bucher 0,3 $\mu$m /rys.33/ obserwuje się na krzywych DTG tylko jedno maksimum przy 80 - 85°. Odpowiada ono usunięciu z próbek śladów wilgoci. Ubytki na masie próbek po kalcynacji są w ogóle nieznaczne i wynoszą odpowiednio 1,3 % i 1,4 %. Dla pozostałych tlenków obraz jest nieco bardziej złożony. Zwróćmy uwagę na daleko posuniętą zbieżność derywatogramów tlenku Koch-Light /rys.36/ i tlenku uzyskanego przez wstępny rozkład $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ w temp. 600°C /rys.3/. W obydwu przypadkach notuje się na krzywych DTG dwa maksima: jedno przy 260°- 270°, drugie przy 790°-800°. Pierwsze z nich połączone z efektem endotermicznym /DTA/ odpowiada rozpadowi jeszcze nierozłożonego $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ do $Al_2O_3$. Temperatura maksimum jest nieznacznie przesunięta w stosunku do temp. 220° obserwowanej na krzywej DTG dla chlorku glinowego /rys.15/. Może to wynikać z różnic w szybkości ogrzewania próbek. Przy 790°- 800° następuje wydzielenie resztek zanieczyszczeń i szybka rekrystalizacja $\gamma - Al_2O_3$. Powoduje to obserwowany na krzywych DTA /rys. 36, 37/ efekt egzotermiczny. Dla tlenku f-my Koch-Light jest on nieco mniejszy. Wskazuje to, że w produkcie tym nastąpił już częściowo proces rekrystalizacji. Fakt ten został potwierdzony rentgenograficznie. Należy więc sądzić, że produkt f-my Koch-Light został uzyskany przez termiczny rozkład $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ w cokolwiek wyższej niż 600° temperaturze /prawdopodobnie ok. 700°/. Jest to jednak niewystar-

czające, aby zapewnić całkowity rozkład chlorku glinowego. Stąd też w produkcie stwierdzono niedopuszczalnie wysoką zawartość zanieczyszczeń niemetalicznych. Ubytek na masie w czasie kalcynacji wyniósł 7,9 %. Obniżenie temperatury prażenia redukuje co prawda możliwości wtórnego zanieczyszczania tlenku poprzez reakcję z tyglem, daje jednak odczynnik, który trudno użyć np. do sporządzania wzorców spektralnych. Na krzywej termograwimetrycznej T G dla tlenku Bucher o granulacji 0,05 $\mu$m /rys.34/ obserwuje się powyżej 810° zmianę nachylenia. Z przebiegu krzywej TG widać, że rozkład nie jest zakończony nawet w 1060°. Może to być powodowane obecnością w próbce nieznacznych ilości jonów $So_4^{2-}$.

## 17. OTRZYMYWANIE TLENKU GLINOWEGO SPEKTRALNIE CZYSTEGO.

Na podstawie uzyskanych w poprzednich rozdziałach wyników opracowano poniższy sposób otrzymywania $Al_2O_3$ o czystości spektralnej.

Oczyszczanie $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$

Stosowane odczynniki

Uwodniony chlorek glinowy cz.d.a.

Kupferron cz.d.a.

Kwas solny stęż. spektralnie czysty

Kwas solny stęż. czysty

Kwas siarkowy stęż. czysty

Chlorek sodu czysty

Woda destylowana i demineralizowana.

625 g $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ rozpuszczono w 900 ml wody. Po oziębieniu do temp. poniżej 10°C wlano mieszając 100 ml r-ru zawierającego 6,25 g kupferronu.

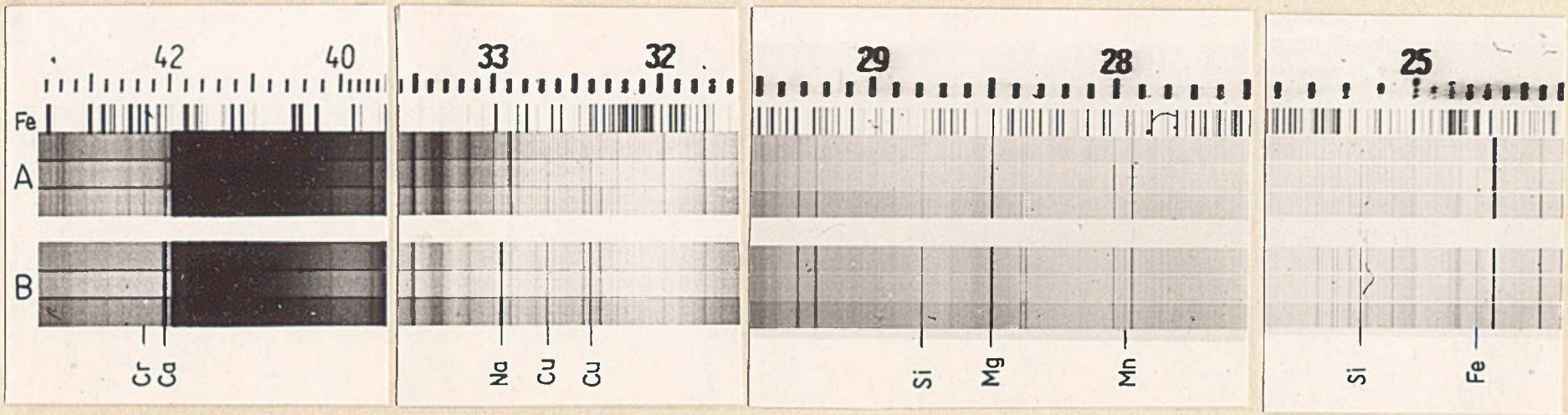
Roztwór wraz z wytrąconym osadem pozostawiono w chłodnym miejscu na okres 2 godzin. Poczym osad odsączono przez lejek ze spiekiem G - 4. Przesącz umieszczono w kolbie okrągłodennej. Roztwór w kolbie oziębiony do temp. 0° nasycano chlorowodorem. Chlorowodór uzyskiwano wkraplając kwas siarkowy do mieszaniny chlorku sodu i kwas solny cz. /1:2/. Wydzielający się HCl oczyszczono przepuszczono przez płuczki zaw. kwas solny sp.cz. Po nasyceniu roztworu $AlCl_3$ gdy stężenie HCl osiągnęło 11 moli/l, wydzielone kryształy sączono i przemywano kilka razy kwasem solnym sp.cz. Otrzymany chlorek glinowy rozpuszczono w wodzie i ponownie przekrystalizowano jak powyżej.

Rozkład termiczny $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$.

Porcję oczyszczonego $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ umieszczono w naczyniu korundowym w otwartym piecu tyglowym. Hydrat rozkładano wstępnie ogrzewając go w ciągu 2 godzin przy czym temperatura wzrosła do ok. 600°. Następnie piec zamknięto. W tych warunkach próbkę prażono dodatkowo przez 2 godziny. Temperatura w piecu w tym czasie wzrosła do około 900°. Podaną metodą można uzyskać tlenek glinowy sp.cz. o sumarycznej zawartości oznaczonych spektrograficznie domieszek ok. $1 \cdot 10^{-3}$. Główne zanieczyszczenia stanowią Mg i Si /3-5 ppm/. Zawartość chlorków jest mniejsza niż $5 \cdot 10^{-2}$ %. Straty prażenia w 1100° wynoszą ok. 1 %. Produkt stanowi głównie odmianę $\gamma - Al_2O_3$. Poniżej /rys.38/ porównano

interesujące fragmenty /zarejestrowanego po 3 razy/ widma tlenku uzyskanego w pracy i 99,9999 %-nego tlenku f-my Koch-Light.

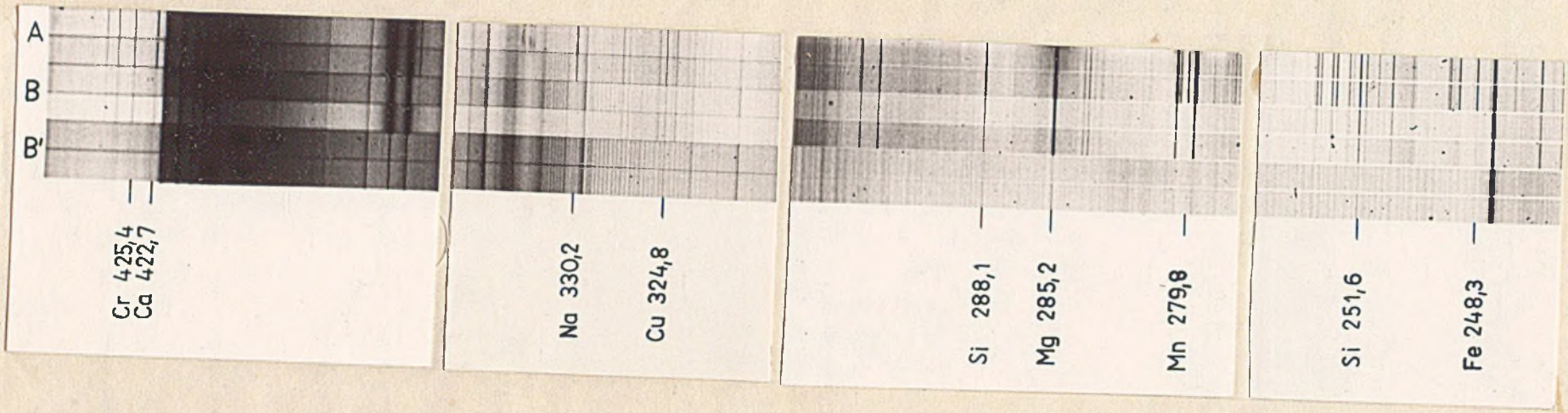
W ostatnim przypadku nie określono bliżej sposobu przeprowadzania analizy. Stąd nie wiadomo w jakim stopniu można polegać na określonej przez firmę czystości.




Rys.38 Porównawcza analiza spektralna $Al_2O_3$ uzyskanego w pracy i 99,9999 % $Al_2O_3$ f-my Koch-Light

A - tlenek uzyskany w pracy

B - 99,9999 % $Al_2O_3$ firmy Koch-Light




Rys.39. Wpływ zastosowanego sposobu usuwania domieszek /p.str.116/ na czystość $Al_2O_3$

A - $Al_2O_3$ otrzymany z $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ cz.d.a.

B - $Al_2O_3$ otrzymany z $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ cz.d.a. oczyszczonego dodatkowo przez współwytrącanie kupferronem i jednokrotne wysolenie.

Próbki tlenków A i B mieszano do analizy spektralnej z proszkiem grafitowym.

Przez B' oznaczono widmo części tlenku B, której nie mieszano z grafitem.

## W N I O S K I.

Wysalanie chlorku glinowego z roztworu wodnego przy pomocy chlorowodoru pozwala na uzyskanie $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ wysokiej czystości. Śladowe ilości Si, B i Na pozostają w trakcie tego procesu w ługu pokrystalicznym. Jony $Mg^{2+}$ mogą częściowo współwytrącać się z powstającymi kryształami $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$.

Efektywny sposób usuwania z $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ śladów jonów $Fe^{3+}$ stanowi ich współwytrącanie z osadem powstającym po dodaniu kupferronu do roztworu $AlCl_3$.

Produkt rozkładu $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ w temp. 600° jest "rentgenograficznie bezpostaciowy". W wyższych temperaturach stwierdza się występowanie wszystkich pięciu "przejściowych" odmian $Al_2O_3$ opisanych przez Rooksby'ego /3/. Kolejność ich pojawiania się jest analogiczna jak podczas odwadniania bajerytu i hydrargilitu.

Temperatura przy której powstaje podczas rozkładu $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ korund /980°/ jest niższa od analogicznej wartości dla ałunu /1150°/ wzgl. wodorotlenku glinowego /1100°/. Powyżej 980° następuje szybki wzrost $\alpha$-kryształów.

W temperaturze 1155° osiągają one już wymiary powyżej 1 $\mu$m. Jednocześnie zachodzi wzrost obserwowanych przy pomocy mikroskopu elektronowego cząstek /sferolitów/ $Al_2O_3$.

Prażenie tlenku glinowego wiąże się z możliwością jego wtórnego zanieczyszczenia na skutek reakcji ze ściankami tygli. Przechodzące do sieci $Al_2O_3$ domieszki tworzą izostrukturalne z nim spinele wzgl. tlenki.
Najkorzystniej jest przeprowadzać kalcynowanie w tyglach z rekrystalizowanego $Al_2O_3$.

Rozmiary procesów migracji zanieczyszczeń do preparatu uzależnione są od sposobu jego wstępnej obróbki termicznej. Wysokotemperaturowe odmiany $Al_2O_3$ reagują w większym stopniu z żelazem, manganem i ołowiem. Odwrotnie większą podatnością na zanieczyszczanie się miedzią, borem, krzemem cechują się formy niskotemperaturowe /$\gamma$ - i $\chi$ -$Al_2O_3$/.

Przez rozkład termiczny uwodnionego chlorku glinowego można uzyskać tlenek glinowy o sumarycznej zawartości domieszek oznaczanych spektrograficznie ok. $1 \cdot 10^{-3}$ %.
Produkt przydatny jest m.in.: w analizie spektralnej do sporządzania wzorców, dla ceramiki specjalnej z $Al_2O_3$.
W ostatnim przypadku można przy jego pomocy śledzić wpływ dodatków obcych pierwiastków na przebieg procesów spiekania $Al_2O_3$.

Literatura


1. H.C.Stumpf, A.S.Russel, J.W.Newsome, C.M.Tucker: Ind.Eng.Chem. 42, 1398 /1950/
2. H.P.Rooksby w "The X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals" Londyn 1951
3. H.P.Rooksby w "The X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals" pod red. G.Brown, London 1951
4. M.K.B.Day, V.J.Hill - J.Phys.Chem. 52, 945 /1953/
5. J.F.Brown, D.Clark, W.W.Elliott: J.Chem.Soc. 1955, 84
6. O.Glemser, G.Rieck - Angew.Chem. 67, 652 /1955/
7. T.Soto - J.appl.Chem. 12, 9 /1962/
8. G.Erwin - Acta Cryst. 5, 103 /1952/
9. C.Alexanian - Compt.rend. 240, 1621 /1955/
10. I.E.Kempbell - Technika wysokich temperatur Moskwa 1959
11. E.A.Klingler, E.Doerre, Ber.Deut.Keram.Ges. 44, 498/1967/
12. J.J.Gilman - "The Art and Science of Growing Crystals" Nowy Jork, 1967
13. Kirk-Othmer - Encyklopedia of Chemical Technology Nowy Jork 1963 t.2 str.63
14. K.Torkar, M.Biegler, M.Egghart, G.Faye, H.Worel, Monatsh. 91, 450 /1960/
15. W.Dawihl, K.D.Kuhn, Ber.Deut.Keram. Ges. 41, 365 /1964/
16. J.Henry, H.Kelly J.Am.Ceram.Soc. 48, 217 /1965/
17. Pat.szwajc. 265192 /1950/; Chem.Abstr. 44, 9642 h
18. Pat.szwajc., 27685 /1951/; Chem.Abstr. 46, 8340 b /1952/
19. Pat.szwajc., 295398 /1954/; Chem.Abstr. 49,13612 a /1955/

20. Pat.holend., 6503408 /1965/; Chem.Abstr. 64, 7725 a/1966/
21. Pat.holend., 6513696 /1966/; Chem.Abstr. 65, PC 8402 g /1966/
22. Pat.holend. 6507087 /1965/; Chem.Abstr. 64, P 13802 g /1966/
23. Pat. USA 3361525 /1968/; ChemAbstr. 68, 51418 /1968/
24. J.Moldovan, D.Sandulescu, A.G.Jonesco, Radovici, Rev.Chim. Bucuresti 15, 665 /1964/
25. K.Torkar, O.Bergmann, Monatsh., 91, 400 /1960/
26. K.Torkar, H.Worel, H.Krischner, Monatsh., 91, 653 /1960/
27. K.Torkar, H.Krischner, Monatsh. 91, 757 /1960/
28. K.Torkar, H.Krischner, Monatsh. 91, 764 /1960/
29. E.Wagner, M.Brüner, Angew.Chem. 72, 744 /1960/
30. R.Caillet, J.P.Cuer, J.Elston, F.Juillet, R.Pointud, M.Prettre, S.Teichner Bull.Soc.Chim. France 1959, 152
31. Pat.franc. 1458298 /1966/; Chem.Abstr. 67, 23630 c/1967/
32. K.H.Thiele, W.Schwartz, L.Dettman: Z.anorg.Chem. 349, 329 /1967/
33. Pat.USA 3297414 /1967/; Chem.Abstr. 66, 77829 /1967/
34. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Monachium 1953, t.3. str. 424
35. G.J.Gorsztejn, N.S.Ermolina, E.S.Fridenberg: Trudy IREA 30, 452 /1967/
36. C.Duval: Anal.Chim.Acta 20, 21 /1959/
37. Ju.V.Karjakin, J.J.Angelov: Cistye chimicaskie reaktyvy Moskwa 1955
38. R.W.G.Wyckoff: Crystal Structure Nowy Jork 1951 tom II

39. Spravocnik Chimika Leningrad 1962 tom I

40. G.Malquori: Atti accad. Lincei 5, 576 /1927/

41. W.Fischer, W.Seidell: Z.anorg.Chem. 251,355 /1941/

42. O.Hahn: Prikladnaja radiochimia Moskwa 1947

43. A.G.Kerobasz, Sz.J.Pejaulaev, P.J.Sljusareva, W.M.Meszkova: Ż.anal.chim. 14, 598 /1959/

44. L.G.Sillen, A.E.Martell: Stability Constans of Metal--Jon Complexes Londyn 1964

45. L.Walter-Levy, M.Breuil: Compt.rend. 256, 1286 /1963/

46. Imelik, Mathieu, Prettre: Compt. rend. 242, 773 /1956/

47. D.J.Stirland, A.G.Thomas, M.C.Moore: Trans.of.Brit. Ceram.Soc. 52, 69 /1958/

48. A.M.Zajdel i współpracownicy: Ż.anal. chemii 11, 21 /1956/

49. J.Vilnet, J.A.Voinovitch: Publ.Group Aven.Methodes Spectrograf. /1962/ 307

50. D.S.Duffendack, R.A.Wolfe: Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 10, 161 /1938/

51. Z.Hainski, G.Rossi: Met.Ital. 58, 295 /1966/

52. L.H.Ahrens, S.R.Taylor: Spectrochemical Analysis Massachusetts 1961

53. K.Doerffel Statistik in der analytischen Chemie Lipsk 1966

54. R.P.Vanselow, G.F.Liebig J.Opt.Soc.Am. 34, 219 /1944/

55. T.N.Naumova, U.G.Rykuna, Z.S.Buczenkova: Ż.prikl.Chim. 42, 2161 /1969/

56. Z.Marczenko: Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej Warszawa 1959

57. G.W.Brindley w "Progress in Ceramic Science" t.3. pod red. J.E.Burke 1963

58. Z.Librant Sprawozdanie Inst.Mat.Ogniotrw. nr 783 /B-695/ 1965 r.

59. C.N.J.Wagner w "Local Atomic Arrangement Studied by X-Ray Diffraction" Nowy Jork 1966

60. N.C.Holden: Acta Cryst. 20, 312 /1966/

61. A.Rokosz: Metody statystyczne W-wa 1957 r.

62. R.P.Heslop, P.L.Robinson: Chemia nieorganiczna W-wa 1964

63. Z.Jarząbski, St.Mrowec Półprzewodniki tlenkowe W-wa 1969

64. J.Gałecki: Preparatyka nieorganiczna W-wa 1964

65. J.T.Baker Chemical Co. USA Specification catalog and price list Nr 58 "Baker Analyzed" reagents and other Chemicals.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA Gliwice

BG Politechniki Śląskiej
nr inw.: 104 - 405
Cz.Ab R-405