

## Analiza termiczna ałunu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

### WSTĘP

Zasadniczymi własnościami proszku  $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$ , wymaganymi do monokryształizacji metodą Verneuil'a, są jego odpowiednia czystość i ziarnistość. Najczęściej  $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymuje się z ałunu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ . Pewne informacje o parametrach otrzymywania proszku  $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$  z ałunu można znaleźć w pracach Rasmussena i Kingery [1] oraz Gibasa [2]. Prace te podają sposób prowadzenia dysocjacji, umożliwiając uniknięcie wprowadzenia zanieczyszczeń, nie można natomiast znaleźć w nich wskazówek o parametrach procesu dysocjacji, które zapewniają otrzymanie kryształitów  $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$  o najmniejszej wielkości. Oprócz tego pominięto tam zanieczyszczenia jonami  $\text{SO}_4^-$ , które według Angiełowa i Chainsona [3], mogą dochodzić do  $2 \div 2,5\%$ , a których ilość naszym zdaniem zależy od parametrów prowadzenia dysocjacji.

Celem pracy było określenie przemian, zachodzących w czasie dysocjacji ałunu, co powinno ułatwić ustalenie takich parametrów jego dysocjacji, aby wielkość kryształitów otrzymanego proszku  $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$  była najmniejsza  $\sim 100 \text{ \AA}$  i jednocześnie zawierał on małą ilość zanieczyszczeń jonami  $\text{SO}_4^-$ .

### BADANIA WŁASNE

#### Materiał użyty do badań

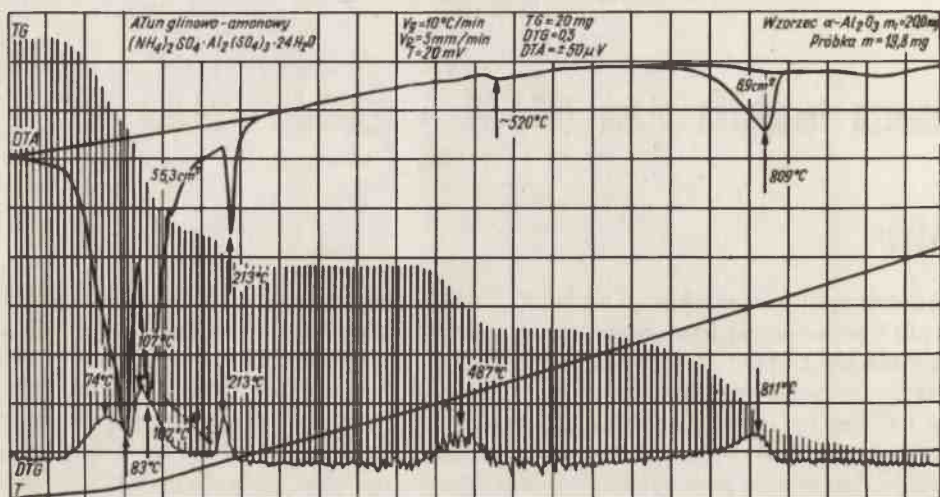
Do analizy termicznej użyto ałunu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  cz.d.a. w postaci bezbarwnych oktaedrycznych kryształów o gęstości w  $20^\circ\text{C}$   $\rho = 1,645 \text{ g/cm}^3$ , produkcji POCh Gliwice oraz ałunu oczyszczonego za pomocą dwukrotnej kryształizacji.

#### Aparatura

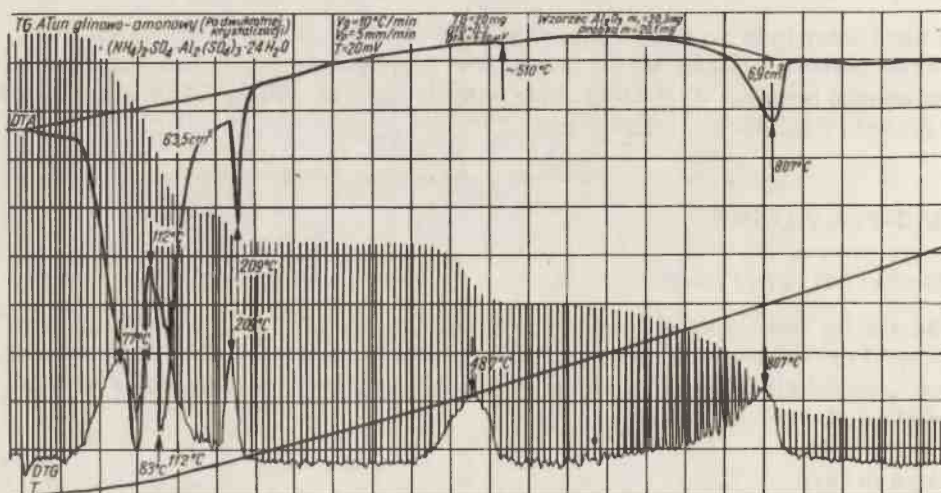
Najbardziej istotnymi parametrami próby są: wielkość naważki i prędkość grzania, które są zdeterminowane urządzeniem na którym przeprowadza się próby. Według Stocha [4] obserwuje się tendencje do prowadzenia badań na małych próbkach. Tendencje te reprezentuje użyty do badań derywatograf firmy Rigaku. Dla porównania przeprowadzono analizę termiczną na derywatografie systemu Paulik - Erdey. Analizę termiczną przeprowadzono w następujących warunkach: szybkość grzania  $V_g = 10^\circ\text{C/min.}$ , czułość DTA  $\pm 50 \text{ \mu V}$ , masa naważki  $\sim 20 \text{ mg}$ , zakres temperatur, w którym przeprowadza się badania:  $20 \div 1500^\circ\text{C}$ .

## Wyniki badań

Typowe krzywe DTA, TG i DTG uzyskane dla ałunu cz.d.a. i po dwukrotnej krystalizacji przedstawiono na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Derywatogram ałunu cz.d.a.

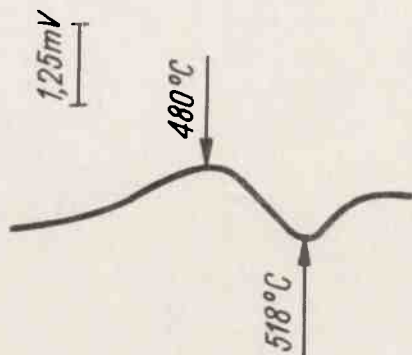


Rys. 2. Derywatogram ałunu po dwukrotnej krystalizacji

Na podstawie krzywych DTA można przyjąć, że w zakresie temperatur od 20 do 1200°C zachodzą cztery zespoły reakcji chemicznych. W przedziale temperatur od ~ 80 do ~ 150°C występuje reakcja endotermiczna z wyraźnie zaznaczonymi wielokrotnymi pikami.

W temperaturze  $\sim 210^{\circ}\text{C}$  występuje reakcja endotermiczna o dużym stopniu symetrii i mniejszym efekcie cieplnym. W obszarze temperatur  $480 \div 530^{\circ}\text{C}$  występuje wyraźny ubytek masy, efekt cieplny na krzywej DTA jest bardzo słaby. Należy przypuszczać, że w tym zakresie temperatur występują dwie reakcje zachodzące na siebie, przy czym jedna jest egzotermiczna, a druga endotermiczna. Sugeruje to krzywa DTA /rys. 3/, uzyskana przy stosowaniu większej czułości  $\pm 25 \mu\text{V}$ , oraz różnica temperatur reakcji odczytana z krzywych DTA i DTG.

Następna reakcja zachodzi w temperaturze  $\sim 810^{\circ}\text{C}$ . Stopień jej symetrii jest mały. Temperatury, w których reakcje przebiegają najszybciej /maksymalne lokalne na krzywej DTA/, oraz przybliżoną temperaturę rozpoczęcia reakcji wyznaczoną na podstawie krzywej TG podano w tabeli 1. Podano tam również procentowe ubytki masy występujące po każdej reakcji w odniesieniu do ciężaru wyjściowego próbki.



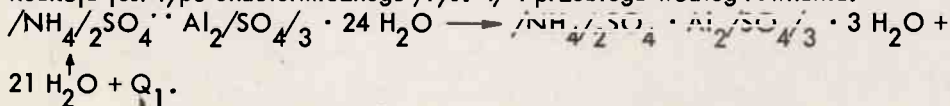
Rys. 3. Krzywa DTA ałunu w obszarze temperatur  $430\text{--}530^{\circ}\text{C}$  przy czułości  $\pm 25 \mu\text{V}$

### OKREŚLENIE REAKCJI ZACHODZĄCYCH W CZASIE OGRZEWANIA

Ubytki masy /tab.1/ oraz przebieg krzywych DTA sugerują następujący przebieg reakcji.

W zakresie temperatur od  $80$  do  $150^{\circ}\text{C}$  występuje wydalenie wody. Przebieg tej reakcji jest dwuetapowy, co wynika z krzywej DTA. Początkowo ałun topi się we własnej wodzie krystalicznej, przy czym największa szybkość reakcji zachodzi przy  $\sim 95^{\circ}\text{C}$ . Następnie woda wyparowuje w zakresie temperatur  $\sim 90 \div \sim 150^{\circ}\text{C}$ . Z procentowego ubytku masy należy sądzić, że w czasie wymienionych reakcji zostaje wydalonego 21 cząsteczek wody, a nie 20, jak sugeruje Gałęcki [5].

Reakcja jest typu endotermicznego /rys. 4/ i przebiega według równania:



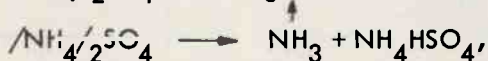
W zakresie temperatur  $200 \div 230^{\circ}\text{C}$  następuje całkowite wydalenie wody /rys. 5/ zgodnie z równaniem:



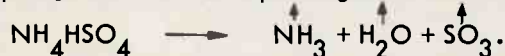
W temperaturze  $\sim 510^{\circ}\text{C}$  odwodniony ałun rozpada się według następujących równań:



Następnie  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  traci  $\text{NH}_3$ :



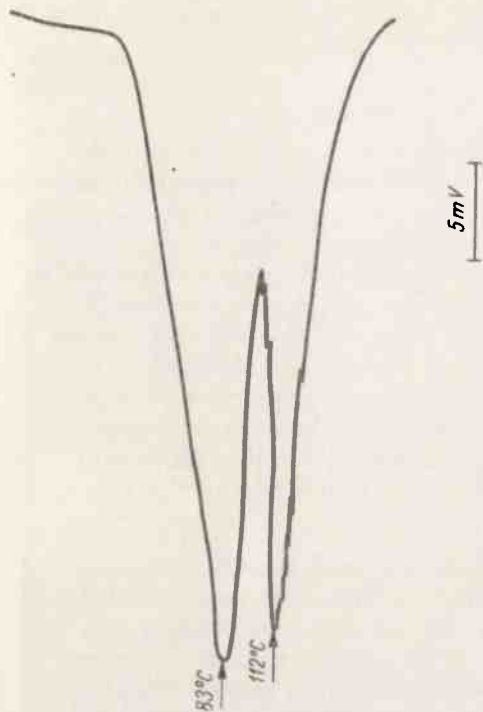
który z kolei topi się i całkowicie rozpada zgodnie ze wzorem:



WYNIKI ANALIZY TERMICZNEJ PRZEPROWADZONEJ PRZY  $V_g = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  I ZAKRESIE DTA  $\pm 50 \mu\text{V}$

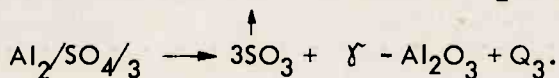
Tabela 1

Materiał	Przybliżona temperatura rozpoczęcia reakcji (1) oraz temperatura, w której reakcja osiąga największą prędkość (2) $^{\circ}\text{C}/\mu\text{C}$												Ubytki masy dośw. teoret. /%/ reakcja nr			
	topnienie		wyparowanie $2\text{H}_2\text{O}$		wyparowanie $3\text{H}_2\text{O}$		wydalenie grupy amonowej IV		wydalenie $\text{SO}_3$		I+II		III	IV	V	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2				
	II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX	
Atun po krystalizacji	40	90	94	120	204	211	424	502	614	816	41,0	41,9	6,1	13,0	26,1	
													5,9	14,4	26,5	
	45	90	102	120	204	211	427	500	607	809	41,9	41,9	5,1	13,7	26,1	
													5,9	14,4	26,5	
Atun cz.d.a.	45	88	102	115	195	209	433	500	615	807	41,4	41,9	5,2	13,3	25,2	
													5,9	14,4	26,5	
	40	83	95	112	197	209	425	510	612	807	40,7	41,9	5,8	13,2	25,6	
													5,9	14,4	26,5	
Atun cz.d.a.	40	88	107	113	204	217	427	510	615	813	41,7	41,9	5,5	13,1	23,1	
													5,9	14,4	26,5	
	40	80	102	107	197	211	423	510	610	806	40,5	41,9	5,5	12,7	26,2	
													5,9	14,4	26,5	
Atun cz.d.a.	38	86	107	118	197	215	423	515	618	809	40,5	41,9	5,5	12,7	26,2	
													5,9	14,4	26,5	
Atun cz.d.a.	38	83	102	107	204	213	433	520	610	809	40,9	41,9	5,1	13,1	26,2	
													5,9	14,4	26,5	



Rys. 4. Krzywa DTA odwodnienia 21 cząsteczek H<sub>2</sub>O

W obszarze temperatur  $\sim 815^{\circ}\text{C}$  /rys. 6/ pozostały  $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3$  rozpada się według wzoru:



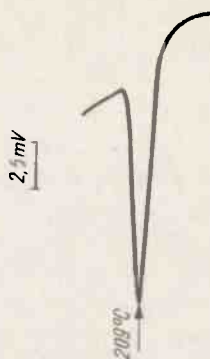
Na podstawie zmiany nachylenia krzywej DTA w temperaturze  $\sim 1150^{\circ}\text{C}$  należy przypuszczać, że zachodzi przemiana



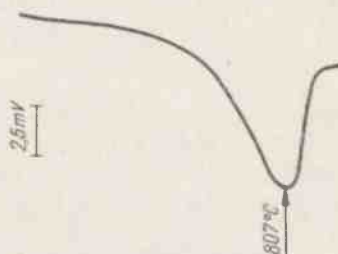
Procentowe ubytki masy wynikające z przedstawionych wyżej równań reakcji podano w tabeli 1. Tabela ta wykazuje, że wyniki teoretyczne i doświadczalne są w dobrej zgodności, co przemawia za przyjęciem podanych równań reakcji.

Z podanego wyżej omówienia wynika, że w trakcie ciągłego grzania z atunu wydane zostają wyłącznie produkty gazowe. Derywatograf, na którym przeprowadzono badania, nie ma przystawki umożliwiającej analizę uchodzących gazów. Pewnym pośrednim dowodem, że w czasie kolejnych reakcji są wydalone produkty gazowe, może być obserwacja powierzchni, przez którą opuszczają one atun.

Dla poparcia słuszności przedstawionych równań przeprowadzono obserwacje powierzchni swobodnej badanego atunu za pomocą mikroskopu skaningowego. Wyniki obserwacji przedstawiono na rys. 7 ÷ 12. Z rysunków tych wynika, że przez powierzchnię swobodną wydostają się produkty gazowe, topografia bowiem tej powierzchni jest



Rys. 5. Krzywa DTA odwodnienia 3 cząsteczek H<sub>2</sub>O



Rys. 6. Krzywa DTA wydalenia SO<sub>3</sub>

funkcją reakcji zachodzących w ałunie w trakcie grzania. Dodatkowo na rys. 13 przedstawiono otrzymany  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , a na rys. 14 i 15 -  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

## OKREŚLENIE ENERGII PRZEMIAN ZACHODZĄCYCH W BADANYM AŁUNIE

Jak wykazało wiele prac teoretycznych [6, 7, 8, 9, 10] efekt cieplny reakcji jest proporcjonalny do pola płaszczyzny pod maksimum lokalnym na krzywej DTA oraz do współczynnika przewodnictwa cieplnego. Czułość metody jest zależna od sposobu przekazywania ciepła w czasie zachodzących reakcji, stopnia dyspersyjności związku, stopnia jego ubicia w tyglu itp. Stwierdzono, że jeżeli dwie reakcje różnych związków zachodzą w tej samej temperaturze, to stosunek ciepła molowego reakcji jest równy stosunkowi pól pod odpowiadającymi maksimumami. Stosunek ten można obliczyć z dwóch termogramów wykonanych oddzielnie, jednak mierzone płaszczyzny obciążone są zawsze błędem, który wynika przede wszystkim z różnych warunków przewodzenia ciepła. Poza tym mogą być trudności w dobraniu substancji wzorcowej, której reakcja zachodziłaby w tej samej temperaturze co reakcja substancji badanej. Dlatego też wydaje się, że wygodniejsze jest określenie odpowiednich wartości ciepła przemian na tym samym derywatogramie.

Wykonuje się to w ten sposób, że substancja wzorcową i badaną zostają zmieszane w tym samym tyglu w określonym stosunku wagowym /najczęściej stosunek molowy wynosi 1:1/. Substancję wzorcową należy dobrać tak, aby jej temperatura reakcji nie pokrywała się z temperaturą substancji badanej. Przy określaniu ciepła reakcji tą metodą okazuje się, że stosunek ciepła reakcji jest różny od stosunku powierzchni płaszczyzn pod odpowiadającymi maksimumami w wyniku wielu trudnych do uwzględnienia czynników. Im większa jest różnica temperatur, przy której przebiegają badane reakcje, tym bardziej różnią się te stosunki.

Niech ciepło reakcji substancji wzorcowej zachodzącej w temperaturze  $T_w$  wynosi  $Q_w$ , a substancji badanej w temperaturze  $T_b - Q_b$ . Odpowiadające pola płaszczyzn pod maksimumami wynoszą  $S_w$  i  $S_b$ . Jeżeli reakcje zachodzą w tej samej temperaturze, to:

$$\frac{Q_w}{Q_b} = \frac{S_w}{S_b} ,$$

dla

$$T_b > T_w ,$$

$$\frac{Q_w}{Q_b} > \frac{S_w}{S_b} .$$

W pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że

$$\frac{Q_w}{Q_b} - \frac{S_w}{S_b} + \Delta \frac{S_w}{S_b} / \Delta T / ,$$

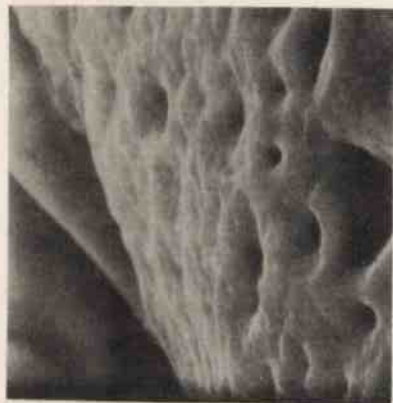
$$\Delta \frac{S_w}{S_b} / \Delta T / = \alpha / T_b - T_w / \cdot \frac{S_w}{S_b} ,$$

stąd

$$\frac{Q_w}{Q_b} = \frac{S_w}{S_b} + \alpha / T_b - T_w / \cdot \frac{S_w}{S_b} = \left[ 1 + \alpha / T_b - T_w / \right] \frac{S_w}{S_b} .$$



Rys. 7. Powierzchnia tannu po wydzieleniu wody



Rys. 8. Widok powierzchni porowatej, przez którą wydalona została woda



Rys. 9. Powierzchnia tannu po wydaleniu grupy amonowej



Rys. 10. Widok szczelin przez które wydalona została grupa amonowa



Rys. 11. Powierzchnia tannu po rozkładzie siarczanu glinu



Rys. 12. Widok szczelin przez które prawdopodobnie wydalone zostało  $\text{SO}_2$



Rys. 13. Krystality  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  otrzymane z ałunu glinowo-amonowego



Rys. 14. Krystality  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  otrzymane z ałunu glinowo-amonowego po wyżarzeniu w  $1350^\circ\text{C}$



Rys. 15. Krystality  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  w większym powiększeniu

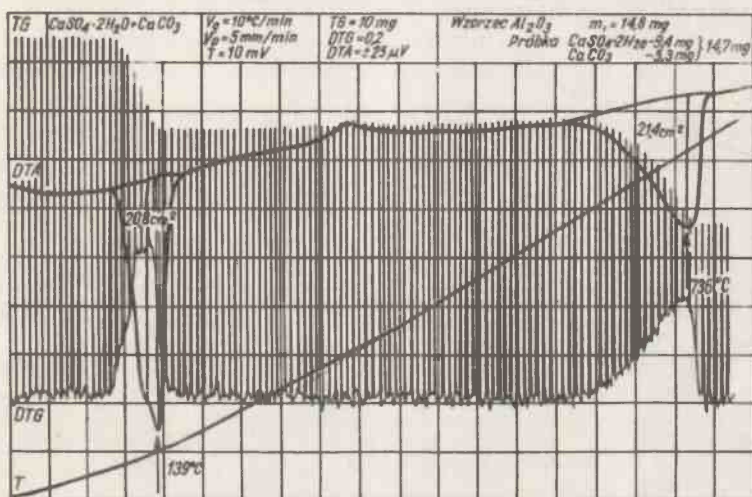


Dla określenia współczynnika proporcjonalności

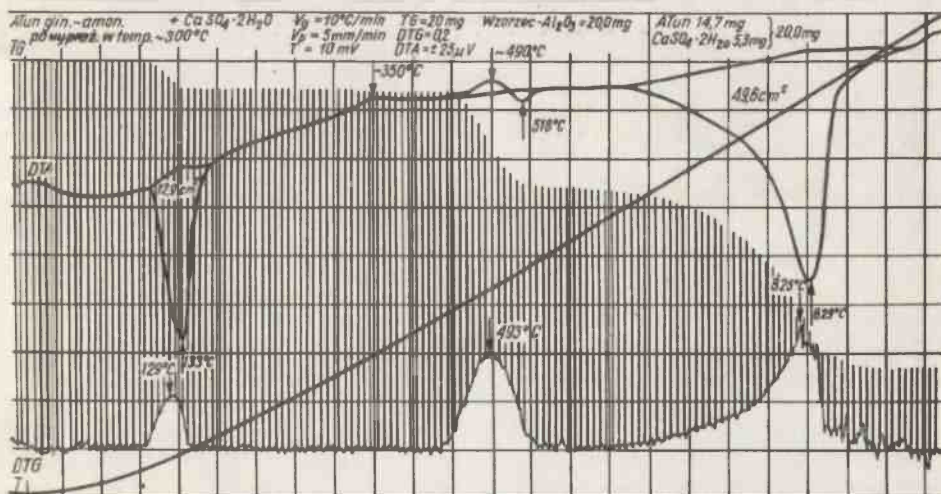
$$\left[ 1 + \alpha \frac{T_b - T_w}{T_b} \right]$$

w, konano kilka derywatogramów mieszanki, której różnice temperatur reakcji /rys. 16/  $\alpha$  odpowiadałyby w przybliżeniu różnicy temperatur reakcji /I i V tabela 1 i rys.1/ zachodzących w ałunie. Za mieszankę wzorcową przyjęto  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$  w stosunku molowym 1 : 1. Ciepła reakcji rozpadu odpowiednio wynoszą  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - 26,8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ , o  $\text{CaCO}_3 - 40,3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$  [1]

Najczęściej otrzymywany derywatogram mieszanki przedstawiono na rys. 16.



Rys. 16. Derywatogram mieszanki  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$



Rys. 17. Derywatogram mieszanki odwodnionego ałunu z gipsem  $\frac{1}{2} \text{NH}_4 \text{SO}_4 \cdot \frac{2}{3} \text{Al}_2 \text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Z otrzymanych wyników określono zależność

$$\frac{Q_w}{Q_b} = \left[ i + 0,00059 \Delta T \right] \cdot \frac{S_w}{S_b}$$

Przy ustalaniu wzoru przyjęto, że substancja wzorcowa dysocjuje w temperaturze wyższej. Wyprowadzony wzór nie jest funkcją substancji badanej, można go więc również stosować w przypadku badanego ałunu. Z derywatogramów przedstawionych na rys. 1 i 2 widać, że trudno znaleźć substancję wzorcową, której reakcja nie pokrywałaby się z reakcjami zachodzącymi w ałunie. Odwodnienie ałunu jest nieodwracalne. Wykorzystując tę własność ałunu odwodniono i zmieszano go z  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  w stosunku molowym 1:1. Dla tak otrzymanej mieszanki wykonano analizę termiczną, której wyniki podano na rys. 17. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono ciepło reakcji  $Q_3$  wydalenia  $\text{SO}_3$ . Wyniki przeprowadzonych obliczeń dla ałunu cz.d.a. i po dwukrotnej krystalizacji podano w tabeli 2. Mając określone ciepło  $Q_3$  można wyznaczyć  $Q_1 + Q_2$ , traktując  $Q_3$  jako wzorzec. Wyniki obliczeń podano w tabeli 3.

CIEPŁO REAKCJI ZACHODZĄCEJ W  $\sim 810^\circ\text{C}$  OBLICZONE NA PODSTAWIE KRZYWYCH DTA DLA PARAMETRÓW  $V_g = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  I CZUŁOŚCI  $\pm 50 \mu\text{V}$

Tabela. 2

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\sqrt{\text{NH}_4/2} \text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2/\text{SO}_4/3$		$\Delta T$ $^\circ\text{C}$	$Q_s$ kcal/mol uwodn.
$S_w$ $\text{cm}^2$	$Q_w$ kcal/mol	$S_b$ $\text{cm}^2$	$Q_b$ kcal/mol odw.		
10,3	26,8	37,0	134,8	706	70,5
11,8		40,7	128,5	697	67,4
12,0		46,9	145,6	700	76,2
12,9		49,6	143,2	696	75,1
11,3		45,5	150,0	694	78,3

CIEPŁO REAKCJI ZACHODZĄCEJ W PRZEDZIALE TEMPERATURY  $70 \div 220^\circ\text{C}$  OBLICZONE NA PODSTAWIE KRZYWYCH DTA DLA PARAMETRÓW  $V_g = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  I CZUŁOŚCI  $\pm 50 \mu\text{V}$

Tabela 3

Ałun po dwukrotnej krystalizacji				Ałun cz.d.a.			
$S_b$ $\text{cm}^2$	$S_w$ $\text{cm}^2$	$\Delta T$ $^\circ\text{C}$	$Q_b$ 1/ kcal/mol	$S_b$ $\text{cm}^2$	$S_w$ $\text{cm}^2$	$\Delta T$ $^\circ\text{C}$	$Q_b$ 1/ kcal/mol
62,6	6,7	711	505	55,1	7,2	707	413
63,5	6,9	710	497	54,8	7,5	712	400
65,1	6,9	706	508	55,2	7,6	710	395
62,7	6,6	704	513	55,3	7,2	709	413
wartość średnia ciepła odwodnienia			506				405

1/ Za wzorzec przyjęte zostało średnie ciepło wydalenia  $\text{SO}_3$  w temperaturze  $\sim 810^\circ\text{C}$   
 $Q_{3w} = 75,0 \text{ kcal/mol}$ .

Z otrzymanych wyników określono zależność

$$\frac{Q_w}{Q_b} = [1 + 0,00059 \Delta T] \cdot \frac{S_w}{S_b}$$

Przy ustalaniu wzoru przyjęto, że substancja wzorcowa dysocjuje w temperaturze wyższej. Wyprowadzony wzór nie jest funkcją substancji badanej, można go więc również stosować w przypadku badanego ałunu. Z derywatogramów przedstawionych na rys. 1 i 2 widać, że trudno znaleźć substancję wzorcową, której reakcja nie pokrywałaby się z reakcjami zachodzącymi w ałunie. Odwodnienie ałunu jest nieodwracalne. Wykorzystując tę własność ałunu odwodniono i zmieszano go z  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  w stosunku molowym 1:1. Dla tak otrzymanej mieszanki wykonano analizę termiczną, której wyniki podano na rys. 17. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono ciepło reakcji  $Q_3$  wydalenia  $\text{SO}_3$ . Wyniki przeprowadzonych obliczeń dla ałunu cz.d.a. i po dwukrotnej krystalizacji podano w tabeli 2. Mając określone ciepło  $Q_3$  można wyznaczyć  $Q_1 + Q_2$ , traktując  $Q_3$  jako wzorzec. Wyniki obliczeń podano w tabeli 3.

CIEPŁO REAKCJI ZACHODZĄCEJ W  $\sim 810^\circ\text{C}$  OBLICZONE NA PODSTAWIE KRZYWYCH DTA DLA PARAMETRÓW  $V_g = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  I CZUŁOŚCI  $\pm 50 \mu\text{V}$

Tabela. 2

$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		$\sqrt{\text{NH}_4/2} \text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2/\text{SO}_4/3$		$\Delta T$ $^\circ\text{C}$	$Q_s$ kcal/mol uwodn.
$S_w$ $\text{cm}^2$	$Q_w$ kcal/mol	$S_b$ $\text{cm}^2$	$Q_b$ kcal/mol odw.		
10,3	26,8	37,0	134,8	706	70,5
11,8		40,7	128,5	697	67,4
12,0		46,9	145,6	700	76,2
12,9		49,6	143,2	696	75,1
11,3		45,5	150,0	694	78,3

CIEPŁO REAKCJI ZACHODZĄCEJ W PRZEDZIALE TEMPERATURY  $70 \div 220^\circ\text{C}$  OBLICZONE NA PODSTAWIE KRZYWYCH DTA DLA PARAMETRÓW  $V_g = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  I CZUŁOŚCI  $\pm 50 \mu\text{V}$

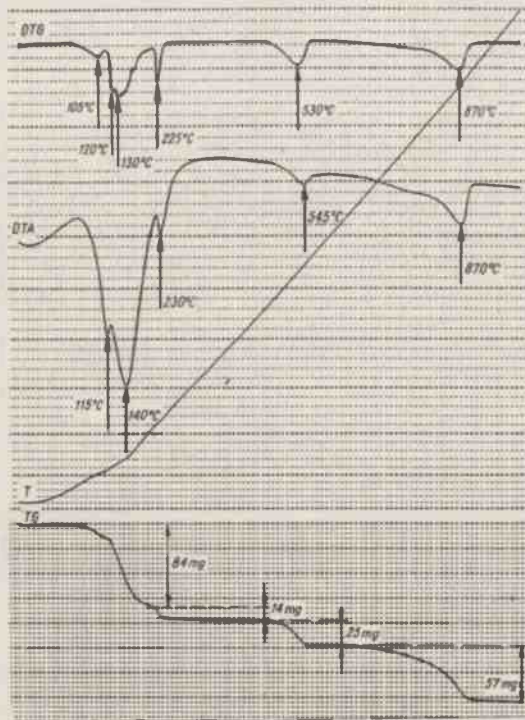
Tabela 3

Ałun po dwukrotnej krystalizacji				Ałun cz.d.a.			
$S_b$ $\text{cm}^2$	$S_w$ $\text{cm}^2$	$\Delta T$ $^\circ\text{C}$	$Q_b$ <sup>1/</sup> kcal/mol	$S_b$ $\text{cm}^2$	$S_w$ $\text{cm}^2$	$\Delta T$ $^\circ\text{C}$	$Q_b$ <sup>1/</sup> kcal/mol
62,6	6,7	711	505	55,1	7,2	707	413
63,5	6,9	710	497	54,8	7,5	712	400
65,1	6,9	706	508	55,2	7,6	710	395
62,7	6,6	704	513	55,3	7,2	709	413
wartość średnia ciepła odwodnienia			506				405

<sup>1/</sup>Za wzorzec przyjęte zostało średnie ciepło wydalenia  $\text{SO}_3$  w temperaturze  $\sim 810^\circ\text{C}$   
 $Q_3 = 75,0 \text{ kcal/mol}$ .

Temperatury przemian wyznaczone z małej próbki są bliższe temperaturom określonym dokładnymi pomiarami fizycznymi.

Jak wspomniano we wstępie, zasadniczym kryterium oceny jakości otrzymanego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest jego czystość. W związku z tym przeprowadzono analizę chemiczną otrzymanego produktu na składniki, którymi najczęściej domieszkuje się monokryształy korundu, oraz te, które według literatury są najtrudniejsze do usunięcia przy oczyszczaniu.



Rys. 18. Derywatogram ałunu  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2/\text{SO}_4/ \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  wykonany na urządzeniu Paulika-Erdeya

wykazała zmniejszenie  $\text{SO}_4^{--}$  z 1,3% do 0,5%.

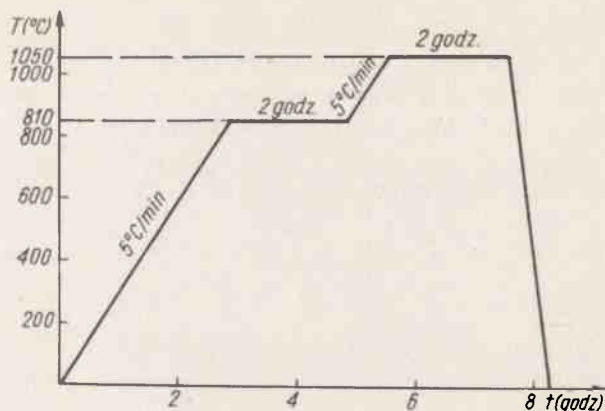
IŁOŚCI ZANIECZYSZCZENI W  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  PO PRAŻENIU AŁUNU W  $\sim 1000^\circ\text{C}$

Tabela 5

Materiał	Zanieczyszczenia %/								
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	Cr	V	$\text{SO}_4^{--}$
Ałun cz.d.a	0,018	0,0073	<0,003	<0,003	<0,003	<0,001	nie wykryto	nie wykryto	1,3
Ałun po dwukrotnej krystalizacji	0,073	0,0027	<0,003	<0,003	<0,003	<0,001	nie wykryto	nie wykryto	1,3

Wyniki analizy chemicznej podano w tabeli 5. Wynika z niej, że  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  otrzymany z ałunu po dwukrotnej krystalizacji jest zgodnie z przypuszczeniami bardziej czysty od  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  otrzymanego z ałunu cz.d.a. Krystalizacja ałunu nie odbywała się w warunkach wymaganych dla jej poprawnego przeprowadzenia. W związku z tym należy się spodziewać, że przy poprawnej krystalizacji czystość  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  będzie znacznie wyższa. Zmniejszenie zawartości siarczanu wymaga naszym zdaniem powolnego grzania do temperatury, w której reakcja rozpadu zachodzi najszybciej /  $\sim 810^\circ\text{C}$  /, wygrzewania w tej temperaturze przez  $\sim 2$  godziny, a następnie dla usunięcia resztek  $\text{SO}_4$  - wygrzania w temperaturze  $1050^\circ\text{C}$  przez 2 godziny. Wyższa temperatura jest niewskazana, ponieważ może nastąpić silny wzrost wielkości kryształitów  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cykl cieplny stosowany do otrzymania  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  o najmniejszym zanieczyszczeniu  $\text{SO}_4$  przedstawiono na rys. 19. Analiza chemiczna  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  otrzymanego zgodnie z proponowanym cyklem cieplnym

Rys. 19. Cykl cieplny otrzymywania  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o minimalnym zanieczyszczeniu  $\text{SO}_4$



## WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań ałunu metodami analizy termicznej oraz z omówienia wyników można stwierdzić, że:

- rozpad ałunu przebiega w trzech etapach. W pierwszym etapie zostaje wydalona woda / $\sim 220^\circ\text{C}$ /, następnie grupa amonowa / $\sim 510^\circ\text{C}$ / i z kolei następuje rozpad siarczanu / $\sim 810^\circ\text{C}$ /;
- ciepło wydalenia wody wynosi w przypadku ałunu cz.d.a.  $\sim 400 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ , a dla ałunu po dwukrotnej krystalizacji  $\sim 500 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ ;
- ciepło rozpadu siarczanu w temperaturze  $\sim 810^\circ\text{C}$  wynosi  $\sim 75 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ ;
- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o minimalnej zawartości  $\text{SO}_4$  otrzymuje się z ałunu w wyniku grzania z szybkością maks.  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , wyżarzania w temperaturze  $810^\circ\text{C}$  przez 2 godziny i następnego wyżarzania w temperaturze  $1050^\circ\text{C}$ , również przez 2 godziny.
- Dodatkowo można stwierdzić, że z ałunu glinowo-amonowego cz.d.a. produkcji POCh można otrzymać proszek  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o własnościach spełniających wymagania stawiane przy monokryształizacji metodą Verneuil'a.

## Podziękowanie

Autorzy składają podziękowanie mgr M.Pawłowskiej za umożliwienie obserwacji i wykonanie zdjęć na mikroskopie skaningowym, mgr inż. W.Sokołowskiej i mgr inż. J.Witkowskiej za wykonanie analiz chemicznych oraz mgr Z.Najberg za dwukrotną krystalizację ałunu cz.d.a.

## LITERATURA

1. Rasmussen J.J., Kingery W.D.: J. Amer. Ceram. Soc. 53, 8, 437, 1970.
2. Gibas T.: Korund i jego własności, Katowice 1971.
3. Карякин Ю.В., Ангелов И.И.: Чистые химические реактивы, Госхимиздат, Москва 1955.
4. Stoch L.: Prace Mineralogiczne, 26, 1972.
5. Gałeczki J.: Preparatyka nieorganiczna, WNT Warszawa 1964.
6. MacKenzie R.C., Ritchie P.F.: Thermal Analysis /t.1, s.441/, Hans G. Wiedemann, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1972.

7. Garcia-Ramos L.A., Montagut M.: Ibid s. 453.
8. Berg L.G., Kozhuknow M.I., Egunow V.P.: Ibid s.425.
9. Blažek A.: Thermal Analysis, Van Nostrand Reinhold Co., London 1972.
10. Wittels M.: Am.Mineralogist 50, s. 2077, 1965.
11. Берг Л.Г.: Введение в термографию, М. Чзд., Москва 1961.

Hallna KOZŁOWSKA, Jacek SENKARA  
ONPMP

## Zastosowanie metody mikroanalizy rentgenowskiej do badania składu chemicznego warstw epitaksjalnych związków potrójnych grupy A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> na przykładzie Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As

### WPROWADZENIE

W ostatnich latach w dziedzinie elektronowych przyrządów półprzewodnikowych coraz większe zastosowanie ma szybko rozwijająca się optoelektronika. Odpowiednimi materiałami do wytwarzania półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych są związki podwójne i potrójne grupy A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> [1]. Materiały te znajdują zastosowanie w produkcji diod elektroluminescencyjnych, w produkcji laserów, wskaźników cyfrowych itp.

Przez wprowadzenie do związków dwuskładnikowych A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> trzeciego pierwiastka grupy III lub V, otrzymuje się związek potrójny np. Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As, GaP<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>. Skład chemiczny takich związków jest określony jednoznacznie współczynnikiem x.

W przypadku związku Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As współczynnik x wyraża stosunek liczby atomów aluminium do sumy atomów aluminium i galu w tym związku.

Wymieniony związek można również zapisać w postaci /GaAs/<sub>1-x</sub> /AlAs/<sub>x</sub> i wtedy definiuje się x jako udział molowy AlAs w tym związku. W podobny sposób można zdefiniować x dla innych związków potrójnych.

Skład chemiczny związków potrójnych ma zasadniczy wpływ na ich własności fizyczne [2, 3] - np. w diodach elektroluminescencyjnych przez zmianę parametru x można odpowiednio dobrać pasmo promieniowania [4]. Kontrolowanie i badanie składu tych związków umożliwia lepsze opanowanie technologii wytwarzania związków o żądanych własnościach fizycznych.

Współczynnik x w związkach potrójnych może być określany kilkoma metodami:

1. metodą dyfrakcji rentgenowskiej - współczynnik x określa się z pomiaru stałej sieciowej badanego materiału; w metodzie tej korzysta się z reguły Vegarda definiującej liniową zależność stałej sieciowej od składu molowego badanego materiału [5],