Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. К. ТРОФИМОВ

НАБЛЮДЕНИЕ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ $Al_2(SO_4)_3$ ПО СПЕКТРАМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 IV 1955)

Известно, что безводный сульфат алюминия при нагревании разлагается на Al_2O_3 и SO_3 без образования промежуточных продуктов (1). Полное исследование этой реакции произвели Д. С. Белянкин с сотр. (2) рефрактометрическим и рентгенографическим методами и установили температуры начала (600° С) и конца (900°) реакции. В результате разложения $Al_2(SO_4)_3$ получается γ-Al_2O_3, которая при температуре 1200° полиморфно превращается в α-Al_2O_3. За реакцией разложения сульфата алюминия удалось проследить по спектрам люминесценции отдельных образцов $Al_2(SO_4)_3$, активированных европием и прокаленных при различных температурах.

Как известно, трехвалентные ионы некоторых редкоземельных элементов имеют характерный и, как правило, линейчатый спектр люминесценции, зависящей от кристаллической структуры вещества, в которое они введены в качестве активатора люминесценции, что позволяет, наблюдая спектры люминесценции, следить за кристаллохимическими превращениями вещества основы.

Спектр люминесценции сульфата алюминия, активированного европием и прокаленного даже при температуре 500°, состоит из ряда линий. Продукт реакции разложения $Al_2(SO_4)_3$ — окись алюминия, активированная европием, тоже люминесцирует, но имеет диффузный спектр, если температура прокаливания образца ниже 1200°, линейный спектр (отличный от спектра $Al_2(SO_4)_3 \cdot Eu$), если эта температура 1200° и выше. Такое влияние температуры прокаливания на спектр люминесценции $Al_2O_3 \cdot Eu$ объясняется, как показали наши исследования (3), изменением кристаллической решетки Al_2O_3 при температуре 1200° в связи с полиморфным превращением γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3. Спектры люминесценции фотографировались на спектрографе ИСП-51 при возбуждении образцов на искровом фосфороскопе ГОИ (4).

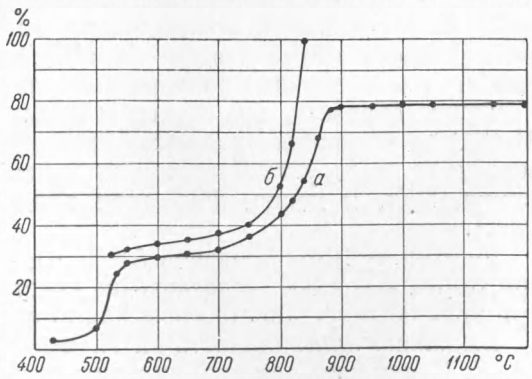


Рис. 1. *а* — ход реакции разложения сульфата алюминия, *б* — ход интенсивности линий спектра люминесценции $Al_2(SO_4)_3 \cdot Eu$

Навески (примерно 0,5 г) обезвоженных при температуре 200° и предварительно активированных европием (0,1%) алюмоаммиачных квасцов

подвергались прокаливанию в течение 30 мин. при температурах от 430 до 1300° с точностью ± 5°. Определением потери веса при прокаливании навесок алюмоаммиачных квасцов было установлено, что до 500° происходит относительно медленное разложение квасцов с выделением аммиака, которое в интервале 500—550° ускоряется. От 550° практически начинается разложение сульфата алюминия, которое протекает с ускорением по мере повышения температуры прокаливания вплоть до 880°, когда реакция заканчивается. На рис. 1 кривая *а* представляет зависимость потери веса при прокаливании от температуры процесса.

Таблица 1

$Al_2(SO_4)_3 \cdot Eu$		α-$Al_2O_3 \cdot Eu$	
λмμ	Отн. интенсивн.	λмμ	Отн. интенсивн.
709,3	5	718,4	5
707,7	10	716,6	10
705,8	5	709,2	8
687,5	2	661,0	2
656,7	3	660,3	5
654,5	5	630,8	5
636,2	2	616,7	10
625,0	2	600,0	8
619,4	8	591,3	7
616,0	2	549,2	4
610,8	10		
593,5	5		
592,3	5		
589,8	2		

Фотографии спектров люминесценции этих же образцов, прокаленных при различных температурах, представлены на рис. 2, на котором можно видеть три рода спектров: линейчатый спектр образцов $Al_2(SO_4)_3 \cdot Eu$, диффузный спектр γ-$Al_2O_3 \cdot Eu$ и линейчатый спектр α-$Al_2O_3 \cdot Eu$ (для сравнения приводится спектр неона). Основные линии спектров люминесценции $Al_2(SO_4)_3 \cdot Eu$ и α-$Al_2O_3 \cdot Eu$, а также их относительная интенсивность, оцененная визуально по спектрограммам, представлены в табл. 1. Диффузный спектр γ-$Al_2O_3 \cdot Eu$ имеет максимум полосы около 620 мμ.

На рис. 2 можно видеть, что линии спектра люминесценции образца $Al_2(SO_4)_3 \cdot Eu$, прокаленного при 530°, имеют максимальную интенсивность, которая убывает по мере повышения температуры прокаливания, вплоть до 860°, когда в спектре остается только одна наиболее интенсивная линия с $\lambda = 610{,}8$ мμ. Выше 860° остается диффузный спектр γ-$Al_2O_3 \cdot Eu$, интенсивность которого увеличивается с повышением температуры прокаливания образцов. При температуре 1200° диффузный спектр γ-$Al_2O_3 \cdot Eu$ исчезает и появляется линейчатый спектр, присущий α-$Al_2O_3 \cdot Eu$. Как можно видеть из рис. 1, величина $1/I$, где I — интенсивность линий спектра люминесценции $Al_2(SO_4)_3 \cdot Eu$ (кривая *б*), симбатна ходу реакции разложения сульфата алюминия (кривая *а*).

Таким образом, по спектрам люминесценции отдельных образцов $Al_2(SO_4)_3$, активированных европием и прокаленных при различных температурах, было установлено начало реакции разложения сульфата алюминия, 530°, и конца, 860° (при продолжительности прокаливания 30 мин.).

Рентгенограммы образцов $Al_2(SO_4)_3 \cdot Eu$ (см. рис. 3) также показали при температуре 860° исчезновение кристаллической структуры $Al_2(SO_4)_3$; при этом остается кристаллическая структура γ-Al_2O_3.

Выражаю благодарность П. П. Феофилову за руководство работой и Ю. Д. Кондрашеву за съемку рентгенограмм.

Поступило
7 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] O. Schumann, Lieb. Ann., **187**, 305 (1877). [2] Д. С. Белянкин, Н. Л. Дилакторский и др., Cbl. Mineral., Geol., Paläont., (A), 229 (1932). [3] А. К. Трофимов, С. С. Толкачев, ДАН, **104**, № 1 (1955). [4] Е. М. Брумберг, З. М. Свердлов, Т. В. Тимофеева, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 242 (1942).

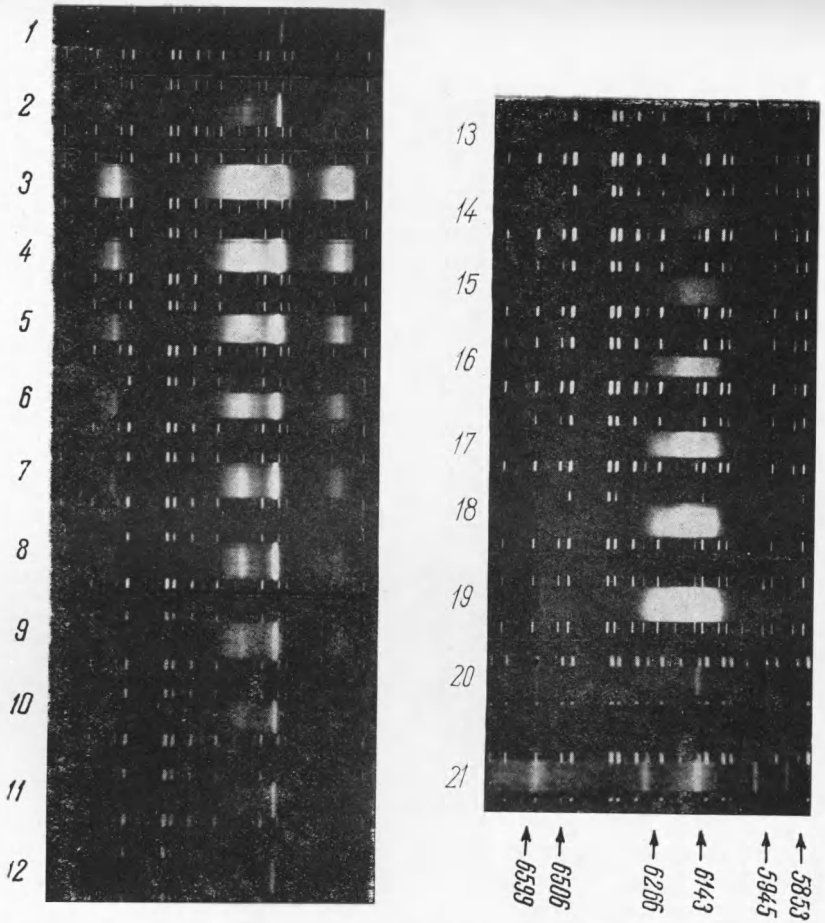


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов $Al_2(SO_4)_3$·Eu, прокаленных при различных температурах: *1* — 430°, *2* — 500°, *3* — 530°, *4* — 550°, *5* — 600°, *6* — 650°, *7* — 700°, *8* — 750°, *9* — 800°, *10* — 820°, *11* — 840°, *12* — 860°, *13* — 880°, *14* — 900°, *15* — 950°, *16* — 1000°, *17* — 1050°, *18* — 1100°, *19* — 1150°, *20* — 1200°, *21* — 1300°

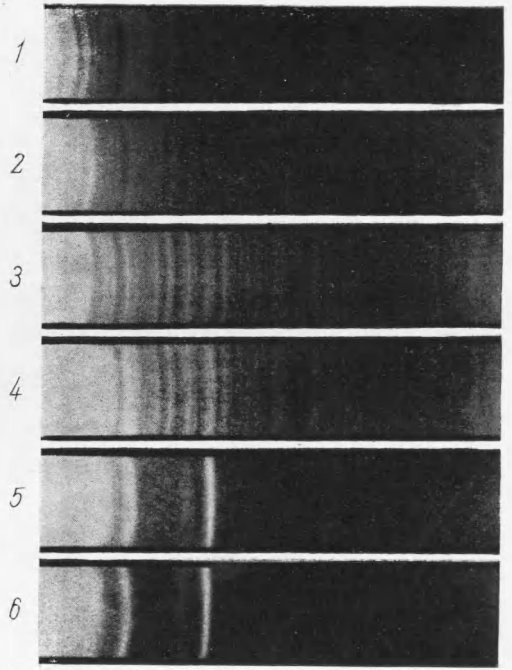


Рис. 3. Рентгенограммы образцов $Al_2(SO_4)_3$·Eu, прокаленных при различных температурах: *1* — 600°, *2* — 700°, *3* — 800°, *4* — 840°, *5* — 860°, *6* — 900°