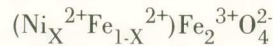


ΧΗΜΕΙΑ. — Καταλυτική δράση σπινελλικῶν φερριτῶν νικελίου στή θερμική διάσπαση τῶν χλωρικών καὶ τῶν ὑπερχλωρικών ἀλάτων τοῦ καλίου καὶ τοῦ νατρίου, ὑπὸ Ζ. Λοῖζου, Ν. Σπυρέλλη, Π. Σακελλαρίδη*, διὰ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Π. Σακελλαρίδη.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ἡ ἐργασία αὐτὴ ἔχει ὡς στόχο νὰ συμβάλει στή μελέτη τῆς ἐπιδράσεως τῆς παρασκευαστικῆς διαδικασίας τῶν σπινελλικῶν φερριτῶν νικελίου στή διαμόρφωση τῆς καταλυτικῆς δράσεώς τους στή θερμική διάσπαση τῶν χλωρικών καὶ τῶν ὑπερχλωρικών ἀλάτων τοῦ καλίου καὶ τοῦ νατρίου.

Οἱ σπινελλικοί φερρίτες νικελίου (*J. Smit - H. P. J. Wijn, 1959, A. Michel, 1966, M. M. Schieber, 1967, G. Winkler, 1976, Ζ. Λοῖζος, 1986 κ.ἄ.*) εἶναι μικτὰ ὀξειδία σιδήρου καὶ νικελίου, τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατὸ νὰ περιγραφοῦν ἀπὸ τὸ γενικὸ τύπο:



ὅπου τὸ Χ παίρνει τιμὲς μεταξύ 0 καὶ 1, καὶ κρυσταλλώνονται στὸ κυβικὸ σύστημα, ἀκολουθώντας τὴ δομὴ τοῦ ὀρυκτοῦ σπινελλίου (MgAl_2O_4).

Οἱ φερρίτες νικελίου καὶ γενικότερα ὅλοι οἱ σπινελλικοί φερρίτες χαρακτηρίζονται ἀπὸ ἐνδιαφέρουσες μαγνητικὲς καὶ ἠλεκτρικὲς ιδιότητες. Ἔτσι, ἀνήκουν στὴν κατηγορία τῶν σιδηρομαγνητικῶν ὑλικῶν μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἐμφανίζονται ὑψηλὲς γενικὰ τιμὲς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητας, οἱ ὁποῖες μάλιστα ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὸν τρόπο κατανομῆς τῶν μαγνητικῶν μεταλλοκατιόντων τους στὶς τετραεδρικές (R) καὶ στὶς ὀκταεδρικές (B) θέσεις τοῦ σπινελλικοῦ πλέγματος. Ὅσον ἀφορᾷ στὶς ἠλεκτρικὲς τους ιδιότητες, οἱ σπινελλικοί φερρίτες παρουσιάζουν αὐξημένες τιμὲς εἰδικῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητας, σὲ σύγκριση μὲ ἄλλα στερεὰ ἰοντικῆς κατασκευῆς, οἱ ὁποῖες μάλιστα τείνουν νὰ αὐξάνονται μὲ τὴν αὐξηση τῆς θερμοκρασίας. Ἔτσι, ἀνήκουν στὴν κατηγορία τῶν ἡμιαγωγῶν καὶ ἀνάλογα μὲ τίς συνθῆκες παρασκευῆς τους εἶναι δυνατὸ νὰ συμπεριφέρονται ὡς ἡμιαγωγοὶ τύπου n ἢ τύπου p. Ὡς ἀποτέλεσμα τῶν ἡμιαγωγικῶν τους ιδιοτήτων οἱ φερρίτες ἐμφανίζουν ἀξιόλογη καταλυτικὴ δράση σὲ μεγάλο ἀριθμὸ ἀντιδράσεων τῆς Ἀνοργάνου καὶ τῆς Ὄργανικῆς Χημείας (*J. Smit - H. P. J. Wijn, 1959, A. Michel, 1966, M. M. Schieber, 1967, G. Winkler, 1976, Ζ. Λοῖζος, 1986 κ.ἄ.*).

* Ζ. ΛΟΪΖΟΣ, Ν. ΣΠΥΡΕΛΛΗΣ, Π. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ, **Catalytic activity of the nickel spinel ferrites on the thermal decomposition of potassium and sodium chlorates and perchlorates.**

Ἡ θερμικὴ διάσπαση, ἐξάλλου, τῶν χλωρικῶν ἀλάτων εἶναι μία χημικὴ ἀντίδραση γνωστὴ ἐδῶ καὶ πάρα πολλὰ χρόνια. Ἡ ταχεῖα διάσπαση καὶ ὁ ἐκρηκτικὸς χαρακτήρας, ποὺ παρατηροῦνται κατὰ τὴ θέρμανση τοῦ χλωρικοῦ καλίου (KClO_3), εἶχαν ἤδη ἀρχίσει νὰ μελετῶνται ἀπὸ τὸν Serullas στὶς ἀρχὲς τοῦ 19ου αἰώνα. Στὶς ἀρχὲς τοῦ αἰώνα μας ὑπῆρξε ἰδιαιτέρο ἐνδιαφέρον γι' αὐτοῦ τοῦ εἴδους τὶς ἀντιδράσεις, ἐνῶ ταυτόχρονα μελετήθηκε καὶ ἡ καταλυτικὴ δράση ὀρισμένων μεταλλοξειδίων μὲ κυριότερους ἐκπροσώπους τὸν πυρολουσίτη καὶ τὸν αἰματίτη (MnO_2 καὶ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ἀντίστοιχα) (*F. E. Brown - J. A. Burrows - H. M. Mc Laughin, 1922, C. E. Otto - H. S. Fry, 1923 & 1924, H. A. Neville, 1923, J. A. Burrows - F. E. Brown, 1926, H. M. Mc Laughin - F. E. Brown, 1928 κ.ά.*).

Παρὰ τὸ γεγονὸς ὅτι οἱ ἀντιδράσεις αὐτὲς ἦσαν γνωστὲς ἀπὸ πολὺ παλιά, δὲν ὑπῆρξε τουλάχιστον μέχρι τὸ τέλος τῆς δεκαετίας τοῦ '60 κάποια ἱκανοποιητικὴ ἐρμηνεία τοῦ μηχανισμοῦ τους, ἰδιαιτέρα ὅταν αὐτὲς πραγματοποιοῦνται παρουσία καταλυτῶν. Αὐτὸ ὀφείλεται στὸ γεγονὸς ὅτι πρόκειται γιὰ ἀντιδράσεις οἱ ὁποῖες διεξάγονται εἴτε σὲ στερεὰ φάση ἢ στὴ διεπιφάνεια ἀνάμεσα σ' ἓνα στερεὸ (τὸν καταλύτη) καὶ σ' ἓνα τῆγμα (τὸ διασπώμενο ἄλας). Οἱ ἀντιδράσεις αὐτὲς, ἐπομένως, εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ἀλληλεπιδράσεως τοῦ ἁλατος, τὸ ὁποῖο εἶναι δυνατὸ νὰ βρισκεται εἴτε σὲ στερεὰ εἴτε σὲ ὑγρὰ κατάσταση (τῆγμα) καὶ τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτη. Ὅπως εἶναι γενικὰ ἀποδεκτό, οἱ ἀντιδράσεις αὐτοῦ τοῦ εἴδους χαρακτηρίζονται ἀπὸ πολυπλοκότερο μηχανισμό σὲ σύγκριση μὲ ἄλλες ἑτερογενεῖς καταλυτικὲς ἀντιδράσεις, ὅπως εἶναι π.χ. οἱ ἀντιδράσεις ἀερίων στὴν ἐπιφάνεια ἐνὸς στερεοῦ καταλύτη. Παρ' ὅλ' αὐτά, ὑπῆρξαν ἀρκετὲς προσπάθειες γιὰ τὴν ἐρμηνεία τους, ἰδιαιτέρα κατὰ τὶς δεκαετίες τοῦ '50 καὶ τοῦ '60, ὁπότε εἶχε ἤδη συντελεσθεῖ σημαντικὴ πρόοδος στὸν χῶρο τῆς θερμικῆς ἀναλύσεως (*A. Glasner - L. Weidenfeld, 1952 a & b, A. E. Harvey - M. T. Edmison - E. D. Jones - R. A. Seybert - K. A. Catto, 1954, K. H. Stern - M. Bufalini, 1960, M. M. Markowitz - D. A. Boryta - H. Stewart, 1964, M. M. Markowitz - D. A. Boryta, 1965, P. M. Mel'nik - I. Ya. Kirichenko - F. A. Fedorova - O. F. Indruschuk - S. S. Lisnyak, 1966 κ.ά.*), στὶς ὁποῖες, ὅμως, δὲν ἐπιχειρεῖται, τουλάχιστον κατὰ τρόπο συστηματικὸ, ἡ ἐρμηνεία τοῦ μηχανισμοῦ αὐτῆς τῆς κατηγορίας τῶν ἀντιδράσεων μὲ βάση τὶς ἡμιαγωγικὲς ιδιότητες τῶν ὀξειδίων, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ὡς καταλύτες.

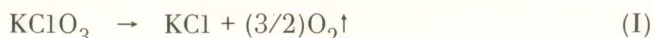
Ἡ πρώτη προσπάθεια συσχετισμοῦ τῶν ἡμιαγωγικῶν καὶ τῶν καταλυτικῶν ιδιοτήτων τῶν μεταλλοξειδίων στὴ θερμικὴ διάσπαση τοῦ KClO_3 ἐμφανίστηκε στὶς ἀρχὲς τῆς δεκαετίας τοῦ '60 ἀπὸ ὁμάδα Οὔγγρων ἐρευνητῶν (*F. Solymosi - N. Krix,*

1962 a & b, *F. Solymosi - K. Jaky, 1971 & F. Solymosi - K. Gera, 1971*). 'Οπωσδήποτε, όμως, τὸ φαινόμενο ἀντιμετωπίζεται πληρέστερα κυρίως ἀπὸ τοὺς 'Αμερικανοὺς Rudloff & Freeman (*W. K. Rudloff - E. S. Freeman, 1969, 1970 & 1980*), καθὼς καὶ ἀπὸ ἄλλους ἐρευνητὲς (βλ. *Z. Λοῖζος, 1986*, ὅπου περιέχονται οἱ σχετικὲς βιβλιογραφικὲς ἀναφορές).

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ

Προκειμένου νὰ διευκολυνθεῖ ἡ ἀνάλυση τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῆς τῆς ἐργασίας, θὰ ἦταν σκόπιμο νὰ ἀναπτυχθοῦν σὲ συντομία οἱ σύγχρονες ἀντλήψεις σχετικὰ μὲ τὸ μηχανισμό τῆς θερμικῆς διασπάσεως τοῦ KClO_3 (παρουσία ἢ ἀπουσία καταλύτη), ὅπως αὐτὲς διαμορφώθηκαν μετὰ τὴν εἰσαγωγή τῆς σύγχρονης θερμικῆς ἀναλύσεως [διαφορικῆς θερμικῆς ἀναλύσεως (DTA), θερμοσταθμικῆς ἀναλύσεως (TGA) καὶ διαφορικῆς θερμοσταθμικῆς ἀναλύσεως (DTGA)].

1. *Θερμικὴ διάσπαση τοῦ χλωρικοῦ καλίου ἀπουσία καταλυτῶν.* Ἡ θερμικὴ διάσπαση τοῦ καθαρῶ χλωρικοῦ καλίου:



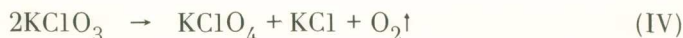
κατὰ τὴν πύρωσή του μὲ ὀρισμένο ρυθμὸ αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, πραγματοποιεῖται σὲ δύο στάδια: Κατὰ τὸ πρῶτο ἀπ' αὐτὰ ἀπελευθερώνεται τὸ 1/3 περίπου τοῦ συνολικὰ σχηματιζομένου O_2 . Ἄν ἡ διάσπαση διεξαχθεῖ ἰσοθερμοκρασιακὰ σὲ θερμοκρασίες, οἱ ὁποῖες νὰ περιλαμβάνονται μέσα στὰ ὅρια τοῦ πρώτου αὐτοῦ σταδίου, ἡ μορφή τῶν καμπύλων τῆς ἀντιδράσεως ὀδηγεῖ στὸ συμπέρασμα ὅτι ἀκολουθεῖται χημικὴ κινητικὴ δευτέρας τάξεως. Ἔτσι, γίνεται ἀποδεκτὸ (*W. K. Rudloff - F. S. Freeman, 1969*) ὅτι κατὰ τὸ πρῶτο στάδιο τῆς θερμικῆς διασπάσεως τοῦ KClO_3 λαμβάνουν χώρα οἱ ἀκόλουθες ἐπιμέρους ἀντιδράσεις:



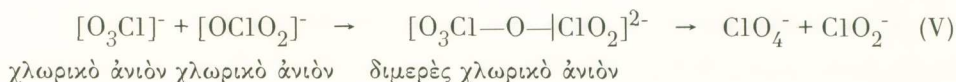
καὶ



Ἡ ἀντίδραση II εἶναι ἡ βραδύτερη καὶ ἔτσι καθορίζει τὴν ταχύτητα τοῦ ὅλου φαινομένου, ἐνῶ ἡ ἀντίδραση III πραγματοποιεῖται πολὺ ταχύτερα — σχεδὸν ἀκαριαῖα — μὲ ἀποτέλεσμα ἡ συνολικὴ ἀντίδραση δημιουργίας τοῦ KClO_4 νὰ εἶναι:



Όπως υποστηρίζεται από τους Rudloff & Freeman, κατά την προσέγγιση δύο χλωρικών ανιόντων (ClO_3^-) πραγματοποιείται μεταφορά ενός ατόμου οξυγόνου από το ένα ιόν στο άλλο με τελικό αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός υπερχλωρικού (ClO_4^-) και ενός χλωριώδους (ClO_2^-) ανιόντος:

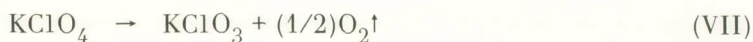


Το υπερχλωρικό ανιόν είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο από το χλωρικό ανιόν, ενώ το υποχλωριώδες ανιόν είναι ιδιαίτερα ασταθές σ' αυτές τις θερμοκρασίες και, έτσι, διασπάζεται αμέσως σε χλωριόν (Cl^-) και O_2 (αντίδραση III). Αν η θερμοκρασία παραμείνει χαμηλότερη από τη θερμοκρασία έναρξεως του επομένου σταδίου, τότε το φαινόμενο οδηγείται σε κάποιο πέρας μέσα σε μια χρονική περίοδο της τάξεως των 48 ωρών — ανάλογα βέβαια και με τη θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται ή ισοθερμοκρασιακή διάσπαση — αφού όλη ή ποσότητα του KClO_3 έχει μετατραπεί σε KClO_4 και KCl και έχει απελευθερωθεί το 1/3 του συνολικά περιεχομένου οξυγόνου.

Κατά το δεύτερο στάδιο, το οποίο συντελείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αρχίζει να πραγματοποιείται διάσπαση του σταθερότερου στις χαμηλότερες θερμοκρασίες υπερχλωρικού ανιόντος (ClO_4^-). Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό είτε χλωριόντων (Cl^-) και O_2 ή στον επανασχηματισμό χλωρικών ανιόντων (ClO_3^-), γεγονός που επιβεβαιώνεται από την αντίδραση KClO_3 σ' αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες. Το επανασχηματιζόμενο, όμως, KClO_3 διασπάζεται με τη σειρά του σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες κατευθείαν σε KCl και O_2 . Έτσι, κατά το δεύτερο στάδιο του φαινομένου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:



και:



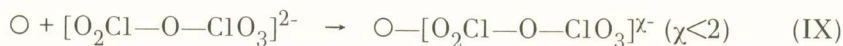
με αποτέλεσμα να λαμβάνονται ως τελικά προϊόντα του συνολικού φαινομένου KCl και αέριο οξυγόνο.

II. *Θερμική διάσπαση του χλωρικού καλίου παρουσία μεταλλοξειδίων ως καταλυτών.* Τα οξειδία των μετάλλων και ιδιαίτερα εκείνα των στοιχείων μεταπτώσεως καταλύουν θετικά την αντίδραση θερμικής διασπάσεως τόσο του χλωρικού, όσο και του υπερχλωρικού καλίου. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στις ημιαγωγικές τους ιδιότητες. Μετά από πειράματα, τα όποια πραγματοποιήθηκαν με μια σειρά απλών οξειδίων (*W. K. Rudloff - E. S. Freeman, 1970*), προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

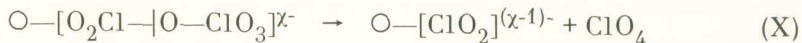
α. Τα οξειδία εκείνα, τα όποια είναι ημιαγωγοί τύπου p (όπως είναι π.χ. τα Cr_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , MnO_2 , CuO , NiO κ.ά.) είναι γενικά πολύ δραστικοί καταλύτες ως προς τη θερμική διάσπαση των χλωρικών και των υπερχλωρικών αλάτων. 'Αποτέλεσμα είναι να επιταχύνουν σημαντικά τη διάσπαση των ClO_3^- και ClO_4^- και να προκαλούν την έναρξη του φαινομένου σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση μ' αυτές, οι όποιες αντιστοιχούν στα καθαρά άλατα. Έτσι, το KClO_3 αρχίζει να διασπάζεται σε στερεά κατάσταση, δηλαδή σε θερμοκρασία κατά πολύ χαμηλότερη από το σημείο τήξεώς του. Παράλληλα παρατηρείται και σημαντική ταπείνωση του σημείου τήξεως του KClO_3 , ή όποια αποδίδεται στην παρουσία των προϊόντων της αντιδράσεως, που ήδη πραγματοποιείται σε στερεά φάση. Τα προϊόντα αυτά σχηματίζουν ένδεχομένως εύτηκτικό μίγμα με το KClO_3 .

β. Τα οξειδία, που είναι ημιαγωγοί τύπου n, εμφανίζουν σε σύγκριση με τα προηγούμενα αρκετά μικρότερη καταλυτική δραστικότητα. Έτσι, δεν προκαλούν αισθητή ταπείνωση του σημείου τήξεως του χλωρικού καλίου και όπωσδήποτε δρούν, αφού προηγουμένως το άλας ταχειί. Έξαίρεση αποτελεί ό *αίματίτης* ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ό όποιος, αν και είναι ημιαγωγός τύπου n, εμφανίζει συγκρίσιμη με των οξειδίων ημιαγωγών τύπου p καταλυτική δράση.

Ό μηχανισμός της καταλυτικής δράσεως των οξειδίων ημιαγωγών τύπου p είναι σύμφωνα με τους Rudloff & Freeman ό ακόλουθος: Κατά το πρώτο στάδιο του φαινομένου είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί προσρόφηση των διμερών χλωρικών ανιόντων, τα όποια δημιουργούνται σύμφωνα με την αντίδραση V, πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου. Για κάθε ένα προσροφούμενο διμερές χλωρικό ανión, πραγματοποιείται και μεταφορά απ' αυτό ενός ηλεκτρονίου για την μερική ή όλική κάλυψη μιᾶς όπῃς (O) στη ζώνη σθένους του οξειδίου ημιαγωγού τύπου p:

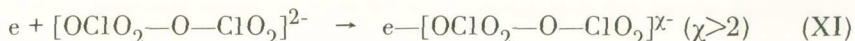


Έτσι, λόγω τής μετατοπίσεως του άρνητικού ήλεκτρικού φορτίου προς την πλευρά τής έπιφανείας του καταλύτη, οι χημικοί δεσμοί χλωρίου-όξυγόνου έξασθενίζουσι με άποτέλεσμα τήν άπόσπαση ένός σταθεροτέρου ύπερχλωρικού άνιόντος (ClO_4^-), ένώ παραμένει προσροφημένο ένα χλωριώδες άνιον (ClO_2^-) στην έπιφάνεια του ήμιαγωγού:

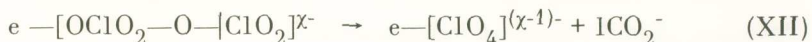


Όμως, τó έξαιρετικά άσταθές για τίς θερμοκρασίες αυτές χλωριώδες άνιον δέν μπορεί νά διατηρηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα προσροφημένο στην έπιφάνεια του όξειδίου. Έτσι, άποσυντίθεται και έκροφάται με τή μορφή ένός μορίου O_2 και ένός άνιόντος Cl^- (άντίδραση III), τó όποιο παραλαμβάνει και τó ήλεκτρόνιο, που έν μέρει ή και συνολικά είχε προσωρινά προσφερθεί για τήν κάλυψη τής όπής στη ζώνη σθένους του ήμιαγωγού τύπου p. Κατά τó δεύτερο στάδιο τής θερμοκής διασπάσεως, τó όποιο πραγματοποιείται σε ύψηλότερες θερμοκρασίες, λαμβάνει χώρα και ή διάσπαση του περισσότερου σταθερού ύπερχλωρικού άνιόντος (άντιδράσεις VI έως VIII).

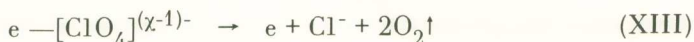
Η άσθενής καταλυτική δράση των όξειδίων ήμιαγωγών τύπου n έξηγεϊται άπό τους Rudloff & Freeman ως άκουλούθως: Ένα έλεύθερο ήλεκτρόνιο (e), τó όποιο έχει μεταπηδήσει στη ζώνη άγωγιμότητας του ήμιαγωγού τύπου n, προσκολλάται σ' ένα διμερές χλωρικό άνιον, προσροφημένο στην έπιφάνεια του όξειδίου:



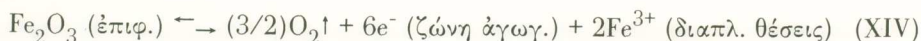
Άποτέλεσμα του γεγονότος αυτού είναι νά παραμείνει προσροφημένο στην έπιφάνεια του ήμιαγωγού ένα ύπερχλωρικό άνιον (ClO_4^-), ένώ ταυτόχρονα άπελευθερώνεται ένα χλωριώδες άνιον (ClO_2^-):



Τó χλωριώδες άνιον διασπάται, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις (άντίδραση III), προς χλωριόν και O_2 , ένώ σε ύψηλότερες άκόμη θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα και ή διάσπαση του προσροφημένου ύπερχλωρικού άνιόντος προς χλωριόν και O_2 , ένώ ταυτόχρονα άποδεσμεύεται και τó ήλεκτρόνιο άγωγιμότητας:



Ίδιαιτέρο ένδιαφέρον παρουσιάζει ό *αίματίτης* (α - Fe_2O_3), ό όποιος, άν και συμπεριφέρεται ώς ήμιαγωγός τύπου n, έμφανίζεται περισσότερο δραστικός ώς καταλύτης στη θερμική διάσπαση τοϋ χλωρικού καλίου, σέ σύγκριση με τὰ άλλα όξειδια ήμιαγωγούς τύπου n (*W. K. Rudloff - E. S. Freeman, 1980*). Ή καταλυτική του δράση ένισχύεται μάλιστα σημαντικά, έφόσον κατά τή διαδικασία τής παρασκευής του ύποστει πύρωση σέ άδρανή ή φτωχή σέ O_2 άτμόσφαιρα, όταν ύποστει άκτινοβόληση από φωτόνια ύψηλοϋ ένεργειακοϋ περιεχομένου (π.χ. άκτίνες γ) ή άν περιέχει προσμίξεις κάποιου μετάλλου με μεγαλύτερο σθένος από τó σίδηρο (π.χ. Zr^{4+}). Σέ όλες αυτές τις περιπτώσεις ένισχύεται ό n ήμιαγωγικός χαρακτήρας του. Πράγματι, ή πύρωση σέ άδρανεϊς άτμόσφαιρες οδηγεί στο σχηματισμό όξειδίων έλλειμματικών σέ όξυγόνο (*Z. Λοϊζος, 1986 κ.ά.*), πού, έπομένως, χαρακτηρίζονται από έντονη n- ήμιαγωγική συμπεριφορά. Τήν ίδια έπίπτωση έχει και ή άκτινοβόληση καθώς και ή πρόσμιξη μεταλλοκατιόντων μεγαλύτερου σθένους. Αντίθετα, ή πρόσμιξη μεταλλοκατιόντων με μικρότερο σθένος (π.χ. Li^+) καθιστά τó όξείδιο λιγότερο δραστικό ώς καταλύτη, γιατί περιορίζει τόν n- ήμιαγωγικό χαρακτήρα του. Γενικά, ό n- ήμιαγωγικός χαρακτήρας τοϋ *αίματίτη* όφείλεται στη σχετική εύκολία, με τήν όποία είναι δυνατό νά άποσπασθοϋν από τήν έπιφάνειά του όρισμένα άτομα όξυγόνου. Αυτό έχει ώς άποτέλεσμα τήν έμφάνιση έλευθέρων ήλεκτρονίων στη ζώνη άγωγιμότητας τοϋ στερεοϋ υλικοϋ, ένώ ταυτόχρονα τοποθετοϋνται π.χ. μεταλλοκατιόντα Fe^{3+} σέ διαπλεγματικές θέσεις τοϋ κρυσταλλικοϋ του πλέγματος. Για τήν περιγραφή αϋτοϋ τοϋ φαινομένου, οί Rudloff & Freeman προτείνουν τόν ακόλουθο μηχανισμό:



Ή καταλυτική δράση, τέλος, τών όξειδίων στη θερμική διάσπαση τών χλωρικών άλάτων έμφανίζεται περισσότερο ένισχυμένη σέ μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αυτό είναι έπακόλουθο τοϋ γεγονότος ότι ή ήλεκτρική άγωγιμότητα τών φερριτών μεγαλώνει με τήν αύξηση τής θερμοκρασίας.

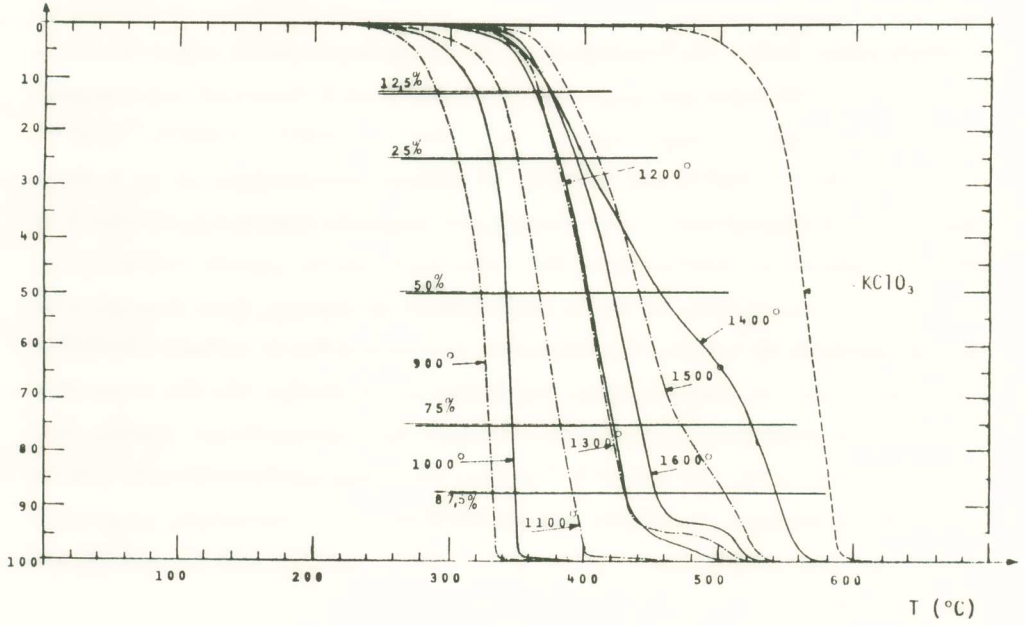
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για τήν παρασκευή τών διαφόρων δειγμάτων σπινελλικών φερριτών νικελίου, πού χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για τήν μελέτη τής καταλυτικής συμπεριφοράς τους, ακολουθήθηκε ή τεχνική τής *ύγρας όδοϋ* (*Z. Λοϊζος, 1986 κ.ά.*). Παρασκευά-

σθηκαν δηλαδή με την τεχνική τής συγκαταβυθίσεως ένυδρα μικτά όξειδία (μικτά ύδροξείδία) σιδήρου και νικελίου, τά όποία στή συνέχεια ύποβλήθηκαν σέ πύρωση με σταθερό ρυθμό άνόδου τής θερμοκρασίας. Ή τελική θερμοκρασία, μέχρι τήν όποία πυρώθηκαν τά δείγματα τών φερριτών, ήταν κάθε φορά διαφορετική: συγκεκριμένα πυρώθηκαν δείγματα μέχρι περίπου τούς 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C και 1600°C. Ή πύρωση συντελέσθηκε με τή βοήθεια θερμοανλυτῆς (θερμοζυγοῦ) τύπου Netzsch εἴτε παρουσία ατμοσφαιρικοῦ αέρα ἢ σέ άδρανῆ ατμόσφαιρα, άποτελούμενη άπό άέριο άργό ύψηλῆς χημικῆς καθαρότητας. Τά ένυδρα μικτά όξειδία, τά όποία ύποβλήθηκαν σέ πύρωση, ήσαν διαφορετικῶν περιεκτικότητων σέ νικέλιο. Συγκεκριμένα, παρασκευάσθηκαν καθαρά ύδροξείδία τοῦ σιδήρου και τοῦ νικελίου καθώς και ένυδρα μικτά όξειδία τών δύο παραπάνω μετάλλων με αναλογίες γραμμοατόμων σιδήρου πρὸς γραμμοάτομα νικελίου ἴσες πρὸς 8÷1, 4÷1, 2÷1, 1÷1 και 1÷2. Για χάρη συντομίας και άπλότητας θά γίνεται στή συνέχεια αναφορά σέ καθεμία άπό τίς έπτά παραπάνω κατηγορίες φερριτικῶν ύλικῶν με τούς συμβολισμούς: φ(∞), φ(0), φ(8/1), φ(4/1), φ(2/1), φ(1/1) και φ(1/2) αντίστοιχα.

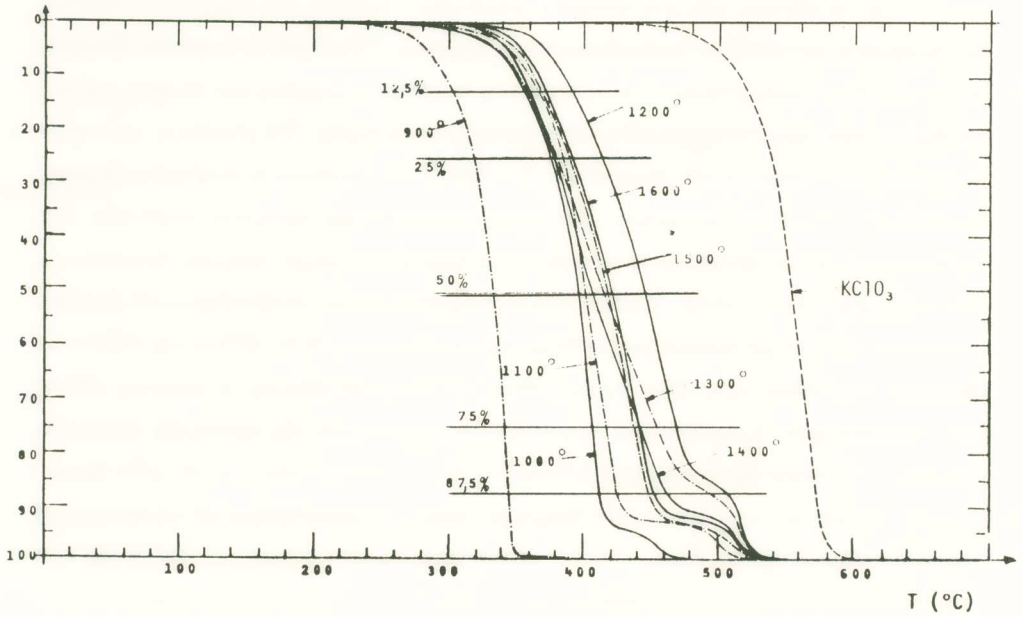
Για τή μελέτη τής καταλυτικῆς δράσεως τών παραπάνω ύλικῶν παρασκευάσθηκαν μίγματα άλατος ($KClO_3$, $KClO_4$, $NaClO_3$ και $NaClO_4$) και φερρίτη στίς έπιθυμητές αναλογίες και στή συνέχεια ύπέστησαν πύρωση στο θερμοζυγο Netzsch, με έφαρμογή καταλλήλου προγράμματος πυρώσεως. Τά μίγματα παρασκευάσθηκαν ως άκολούθως: Ζυγίστηκαν οί άπαιτούμενες ποσότητες φερρίτη και άλατος και στή συνέχεια ύπέστησαν έπιμελημένη κονιοποίηση και άνάμιξη. Τά μίγματα, που προέκυψαν με τόν τρόπο αυτό, θεωρήθηκε ότι έχουν τήν έπιθυμητή αναλογία άλατος-φερρίτη και ότι είναι όμοιογενή. Στή συνέχεια ζυγίστηκε όρισμένη ποσότητα άπό κάθε μίγμα και ύποβλήθηκε σέ πύρωση στο θερμοζυγο μέχρι πλήρους διασπάσεως τοῦ περιεχομένου σ' αυτήν άλατος. Τέλος, έλήφθησαν και ύποβλήθηκαν σέ έπεξεργασία τά αντίστοιχα διαγράμματα θεμικῆς αναλύσεως (TGA, DTGA και DTA) τοῦ θερμοζυγοῦ. Ειδιόστερα, άπό τίς καμπύλες τής θερμοσταθμικῆς αναλύσεως (TGA) κατασκευάσθηκαν διαγράμματα, έμφανίζοντα τὸ ποσοστό τής συνολικῆς άπωλείας βάρους — ἢ όποία όφείλεται στο έκλυόμενο O_2 — που συντελεῖται σέ κάθε θερμοκρασία. Ή καταλυτικῆ δράση τών διαφόρων φερριτῶν μελετήθηκε σέ συνάρτηση με διάφορες παραμέτρους, όπως είναι ἢ τελική θερμοκρασία πυρώσεως κατὰ τήν παρασκευή τοῦ φερρίτη, ἢ ατμόσφαιρα, μέσα στήν όποία πραγματοποιιήθηκε ἢ παρασκευή, ἢ περιεκτικότητα τοῦ φερρίτη σέ νικέλιο, ἢ ποσότητα τοῦ καταλύτη κ.ά.

απώλεια βάρους (%)



Σχήμα 1

απώλεια βάρους (%)



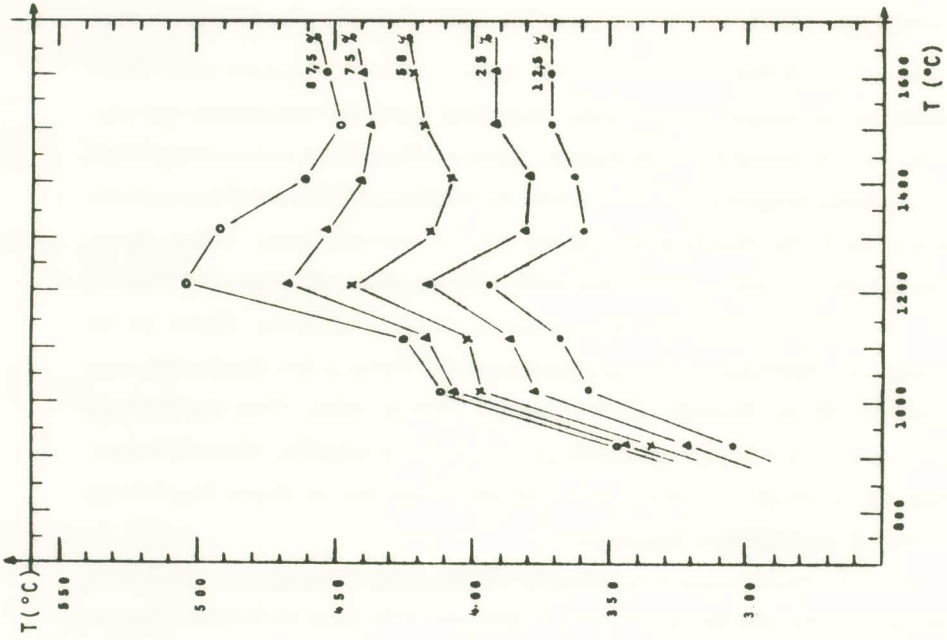
Σχήμα 2

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

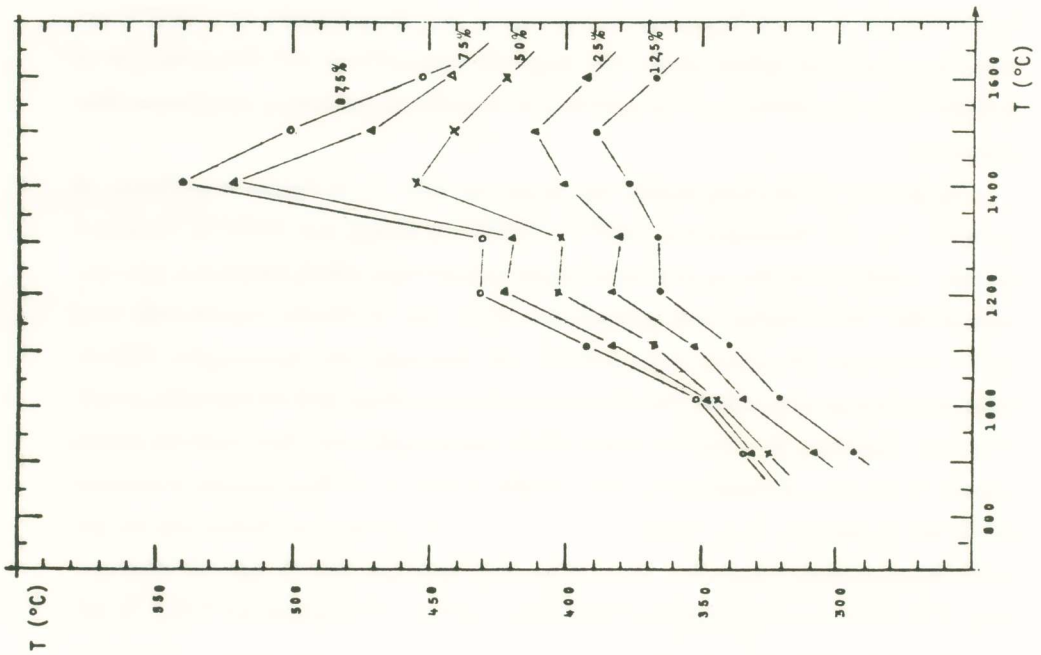
Ἡ καταλυτική δράση τῶν σπινελλικῶν φερριτῶν νικελίου ἀρχικά μελετήθηκε μὲ παραμέτρους τὶς τελικὲς θερμοκρασίες πυρώσεως κατὰ τὴν παρασκευὴ τοῦ φερρίτη καὶ τὴν περιεκτικότητά του σὲ νικέλιο. Διαπιστώθηκε ὅτι ἡ καταλυτικὴ ικανότητα τῶν φερριτῶν ἐπηρεάζεται ἔντονα ἀπὸ τὶς συνθήκες πυρώσεως (θερμοκρασία, ἀτμόσφαιρα) κατὰ τὴν παρασκευὴ τους καὶ ἀπὸ τὴ σύστασή τους. Ὅπως, ὅμως, ἔχει προαναφερθεῖ, οἱ καταλυτικὲς ιδιότητες τῶν διαφόρων ὀξειδίων στὴ θερμικὴ διάσπαση τῶν χλωρικῶν καὶ τῶν ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων συνδέεται ἄμεσα μὲ τὶς ἡμιαγωγικὲς τὸς ιδιότητες καὶ συγκεκριμένα μὲ τὸν τύπου p ἢ n χαρακτήρα τους ὡς ἡμιαγωγῶν (*W. K. Rudloff - E. S. Freeman, 1979 & 1980*). Ὅσο περισσότερο ἐκφρασμένος εἶναι ὁ p ἢ ὁ n ἡμιαγωγικὸς χαρακτήρας τοῦ φερρίτη, τόσο πιὸ ἐκφρασμένη εἶναι καὶ ἡ καταλυτικὴ δράση του, ὑπὸ τὴν ἔννοια ὅτι τὰ ἄλατα διασπῶνται ταχύτερα καὶ σὲ χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Ἄς ληφθεῖ ὡς παράδειγμα ἡ περίπτωση τῆς θερμικῆς διασπάσεως τοῦ $KClO_3$ ἀπὸ φερρίτες $\varphi(2/1)$, ποὺ δείγματά τους πυρώθηκαν στὸν ἀέρα σὲ διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ $900^\circ C$ καὶ $1600^\circ C$ (σχήματα 1 καὶ 3). Διαπιστώνεται ὅτι τὰ δείγματα, τὰ ὁποῖα πυρώθηκαν μέχρι τὴ θερμοκρασία τῶν $900^\circ C$ περίπου, χαρακτηρίζονται ἀπὸ ἐξαιρετικὰ ἔντονη καταλυτικὴ δράση, ἡ ὁποία περιορίζεται δραστικά, ὅσο αὐξάνεται ἡ τελικὴ θερμοκρασία πυρώσεως. Στὴ θερμοκρασία τῶν $1400^\circ C$ περίπου ἡ καταλυτικὴ δράση αὐτῶν τῶν φερριτῶν περιορίζεται στὸ ἐλάχιστο, γιὰ νὰ ἀυξηθεῖ καὶ πάλι αἰσθητὰ γιὰ φερρίτες, ποὺ πυρώθηκαν σὲ ἀκόμη ὑψηλότερες θερμοκρασίες.

Ἡ ἔντονη καταλυτικὴ δράση τῶν φερριτῶν $\varphi(2/1)$, οἱ ὁποῖοι πυρώθηκαν σὲ χαμηλὲς σχετικὰ θερμοκρασίες ($900^\circ C$, $1000^\circ C$ ἢ ἀκόμη καὶ $1100^\circ C$) ὑπάρχουν ἰσχυρὲς ἐνδείξεις ὅτι δὲν ὀφείλεται σὲ τυχὸν μεγαλύτερη εἰδικὴ ἐπιφάνεια τῶν ὑλικῶν αὐτῶν, ἀλλὰ κυρίως στὸ γεγονός ὅτι λόγω τῶν συνθηκῶν παρασκευῆς τους ἔχουν ἀποκτήσει ἡλεκτρικὴ ἀγωγιμότητα τῆς περιοχῆς τῶν ἡμιαγωγῶν. Εἰδικότερα, ὅσον ἀφορᾷ στὴν εἰδικὴ τους ἐπιφάνεια, διαπιστώθηκε ἀπὸ τὶς σχετικὲς μετρήσεις τοῦ πορώδους ὅτι ὅλα τὰ ὑλικά αὐτὰ χαρακτηρίζονται ἀπὸ σχετικὰ μικρὲς εἰδικὲς ἐπιφάνειες, οἱ ὁποῖες ἐλάχιστα μεταβάλλονται μὲ τὴ θερμοκρασία πυρώσεως κατὰ τὴν παρασκευὴ τους. Ἐξάλλου, ἡ ὑψηλὴ αὐτὴ καταλυτικὴ δράση γιὰ τὶς χαμηλὲς θερμοκρασίες πυρώσεως, εἶναι, ὅπως ἔχει προκύψει ἀπὸ τὰ σχετικὰ πειραματικὰ ἀποτελέσματα (μὲ σύγκριση τῶν διαγραμμάτων τῶν σχημάτων 1 ἕως 7) χαρακτηριστικὴ μόνο γιὰ τὸ φερρίτη $\varphi(2/1)$ καὶ τοὺς πλουσιότερους σὲ νικέλιο



Σχήμα 4

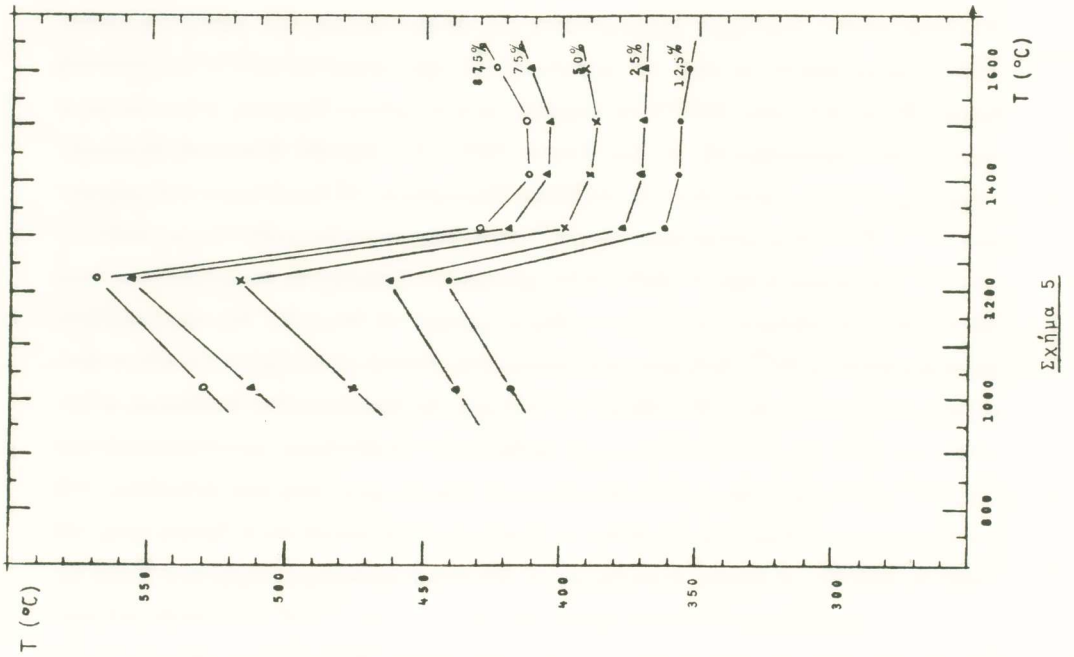
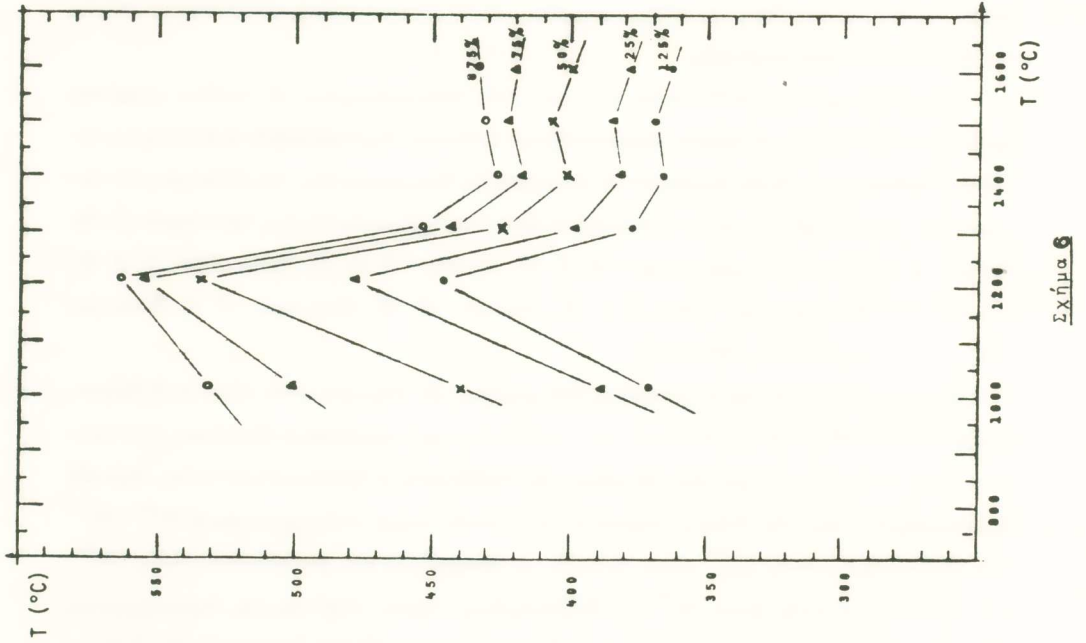


Σχήμα 3

φερρίτες, ενώ οι πλούσιοι σε σίδηρο φερρίτες είναι μάλλον κακοί καταλύτες σ' αυτές τις θερμοκρασιακές περιοχές.

Για το φερρίτη $\varphi(2/1)$ αλλά και για τους πλουσιότερους σε νικέλιο φερρίτες [$\varphi(1/1)$ και $\varphi(1/2)$], οι όποιοι παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά, ή έντονη καταλυτική δράση τους, όταν πυρώνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, αποδίδεται στο γεγονός ότι χαρακτηρίζονται από αύξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, όφειλομένη στην ύπαρξη p ήμιαγωγικού χαρακτήρα (E. J. W. Verwey - J. H. De Boer, 1936, E. J. W. Verwey - P. W. Haayman, 1941, E. J. W. Verwey - P. W. Haayman - F. C. Romeijn, 1947, L. G. Van Uitert, 1955 κ.ά.).

Πράγματι, κατά την παρασκευή του φερρίτη με πύρωση στον αέρα στη θερμοκρασία των 900°C το ύλικό διατηρεί κάποια έλαφρά περίσσεια όξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα του, με αποτέλεσμα την εκδήλωση p ήμιαγωγιμότητας, δηλαδή ήμιαγωγιμότητας, τής όποίας φορείς είναι οι όπές, λόγω του μηχανισμού $\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$ (τά μεταλλοκατιόντα Ni^{3+} είναι δυνατό νά θεωρηθοϋν ως μεταλλοκατιόντα Ni^{2+} , που φέρουν μιá όπή, ήτοι: $\text{Ni}^{2+\text{O}}$). Αύξανόμενης, όμως, τής τελικής θερμοκρασίας πυρώσεως, ή παραπάνω περίσσεια του όξυγόνου περιορίζεται δραστικά (Z. Λοΐζος, 1986) με αποτέλεσμα την αισθητή μείωση τής συγκεντρώσεως των όπών. Σε θερμοκρασίες τής τάξεως των 1400°C , όπου ή παραπάνω περίσσεια του όξυγόνου έχει απομακρυνθει, ή ηλεκτρική αγωγιμότητα των ύλικων αυτών έχει αισθητά μειωθει. Έτσι, χαρακτηρίζονται από την έλαχίστη για τους φερρίτες $\varphi(2/1)$ καταλυτική δράση. Πάνω από τους 1400°C οι φερρίτες $\varphi(2/1)$ χάνουν όξυγόνο, αποκτώντας n ήμιαγωγικό χαρακτήρα (L. G. Van Uitert, 1955 κ.ά.), δηλαδή ήλεκτρική αγωγιμότητα, τής όποίας φορείς είναι τά έλεύθερα ήλεκτρόνια, τά όφειλόμενα στο μηχανισμό $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ (ένα μεταλλοκατιόν Fe^{2+} είναι δυνατό νά θεωρηθει ως μεταλλοκατιόν Fe^{3+} με τό όποιο έχει συνδεθει πολϋ χαλαρά ένα ήλεκτρόνιο αγωγιμότητας ή με άλλα λόγια τό πλέγμα των ίόντων σιδήρου μπορει νά θεωρηθει ότι περιλαμβάνει μεταλλοκατιόντα Fe^{3+} , ανάμεσα στα όποια είναι δυνατό νά κινοϋνται έλεύθερα ήλεκτρόνια αγωγιμότητας). Έπειδή με την αύξηση τής θερμοκρασίας πυρώσεως αύξάνεται για τους φερρίτες $\varphi(2/1)$ και ό αριθμός των διαθεσίμων μεταλλοκατιόντων τους Fe^{2+} , θά αύξάνεται και ό n ήμιαγωγικός χαρακτήρας τους και, έπομένως, στο φαινόμενο αυτό μπορει νά αποδοθει ή ύψηλή σχετικά καταλυτική δράση τους. Οι φερρίτες $\varphi(2/1)$, οι όποιοι πυρώθηκαν σε αδρανή άτμόσφαιρα (σχήματα 2 και 4), έμφανίζουν έλαχίστη καταλυτική δράση στην περιοχή των 1200°C , ή όποια αύξάνεται για μεγαλύτερες τελικές θερμοκρασίες πυρώσεως. Πράγματι, ή αδρανής άτμό-



σφαιρα εϋνοεΐ τήν ανάπτυξη μεγαλυτέρων έλλειμμάτων όξυγόνου, γεγονός που έχει ως συνέπεια τήν επικράτηση του η ήμιαγωγικού χαρακτήρα σε αίσθητά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Είναι, επομένως, δυνατή κάτω από κατάλληλες συνθήκες ή παρασκευή φερριτών φ(2/1), που να χαρακτηρίζονται από περισσότερο ή λιγότερο έκφρασμένη ρ ή η ήμιαγωγιμότητα και, επομένως, από αντίστοιχη καταλυτική συμπεριφορά.

Ή καταλυτική συμπεριφορά των πλουσίων σε νικέλιο φερριτών και ιδιαίτερα αυτών, οι όποιοι πυρώθηκαν σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (περίπου μέχρι τους 1000°C), είναι σχεδόν ίδια με αυτήν των φερριτών φ(2/1). Πράγματι, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από αύξημένη περιεκτικότητα σε NiO, ή συμπεριφορά του όποιου σ' αυτές τις συνθήκες είναι δεδομένη ως ήμιαγωγού τύπου ρ.

Οι πλούσιοι σε σίδηρο φερρίτες, αντίθετα, χαρακτηρίζονται από διαφορετική συμπεριφορά ως προς τήν καταλυτική δράση τους. Π.χ. οι φερρίτες φ(∞), οι όποιοι πυρώθηκαν σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (900°-1000°C), παρουσιάζουν πολύ περιορισμένη καταλυτική δράση, ή όποια μειώνεται περαιτέρω στους 1200°C (σχήμα 5). "Όμως, σ' αυτές τις θερμοκρασιακές περιοχές οι φερρίτες φ(∞) αποτελούνται αποκλειστικά σχεδόν από αίματίτη, ό όποιος χαρακτηρίζεται από μικρή σχετικά τιμή ήλεκτρικής άγωγιμότητας. Άνάλογη είναι και ή συμπεριφορά και των ύπολοίπων πλουσίων σε σίδηρο φερριτών, με τή διαφορά ότι ή καταλυτική δράση τους για τις παραπάνω χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες έμφανίζεται τόσο μεγαλύτερη, όσο πιό μεγάλη είναι και ή περιεκτικότητά τους σε νικέλιο.

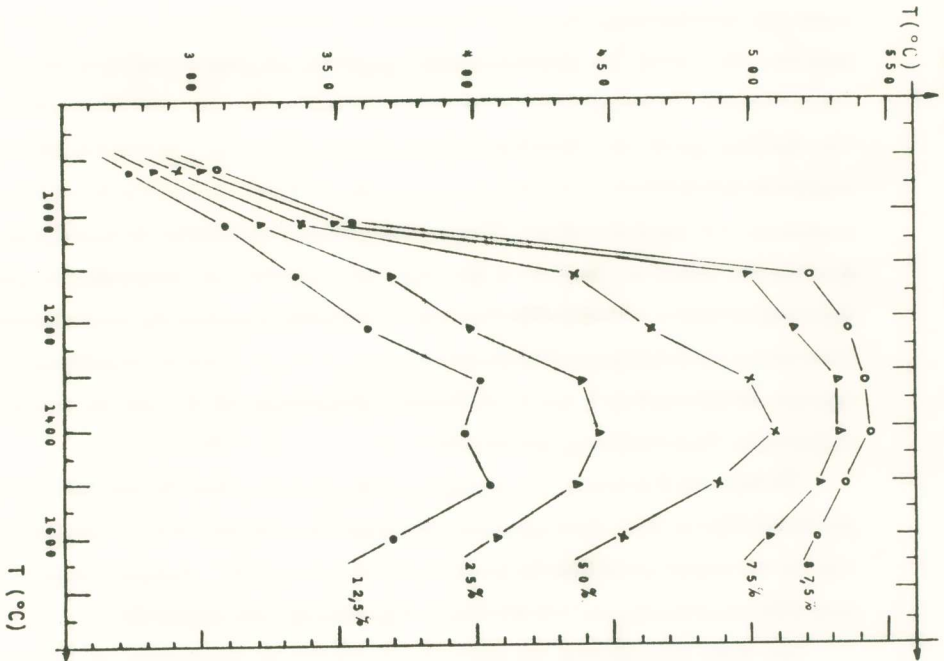
Πράγματι, στην περίπτωση π.χ. των φερριτών φ(∞), μετά τή θερμοκρασία των 1000°C περίπου, αρχίζει ή σταδιακή μετατροπή του αίματίτη σε μαγνητίτη, ό όποιος χαρακτηρίζεται από σαφώς ύψηλότερες τιμές ήλεκτρικής άγωγιμότητας λόγω του έκφρασμένου ήμιαγωγικού χαρακτήρα του τύπου η. Για τό λόγο αυτό στην περιοχή των 1300°C διαπιστώνεται θεαματική αύξηση τής καταλυτικής τους δράσεως (σχήμα 5). Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 1400°C, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, θα άναμενόταν περαιτέρω αύξηση τής καταλυτικής τους δράσεως λόγω αντίστοιχης αύξήσεως τής ήλεκτρικής τους άγωγιμότητας. Ή αύξηση τής θερμοκρασίας συνεπάγεται τόν περιορισμό των άταξιών (κενών πλεγματικών θέσεων μεταλλοκατιόντων), που ή παρουσία τους μειώνει τό πλήθος των μεταλλοκατιόντων Fe²⁺ και συνεπώς συντελεί στη μείωση των έλευθέρων ήλεκτρονίων, των όφειλομένων στο μηχανισμό Fe²⁺ - Fe³⁺. Ή άναμενομένη αύξηση τής καταλυτικής δράσεως, όμως, δέν είναι έμφανής από τα σχετικά πειραματικά δεδο-

μένα, ίσως έπειδή ό άριθμός τών μεταλλοκατιόντων Fe^{2+} είναι ήδη αρκετά μεγάλος, έτσι ώστε τό γεγονός ότι έλάχιστα άπ' αυτά έχουν μετατραπεί σε Fe^{3+} νά μήν έχει ούσιαστική επίδραση. 'Αντίστοιχα δροϋν ως καταλύτες και οι φερρίτες $\varphi(8/1)$ και $\varphi(4/1)$, με τή διαφορά ότι αύτοί που πυρώθηκαν σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες έμφανίζονται έλαφρώς δραστικότεροι σε σύγκριση με τούς άντιστοίχους φερρίτες $\varphi(\infty)$. 'Η συμπεριφορά αύτή άποδίδεται στο γεγονός ότι τά ύλικά αύτά περιλαμβάνουν ήδη στη σύνθεσή τους όρισμένη ποσότητα σπινελλίου, ό όποιος είναι περισσότερο άγωγιμος ήλεκτρικά άπό τόν *αίματίτη*. Πάντως, και γι' αύτούς τούς φερρίτες μετά τή θερμοκρασία πυρώσεως τών $1200^{\circ}C$ περίπου παρατηρείται έντονη αύξηση τής καταλυτικής συμπεριφοράς τους, άφοϋ όλη ή ποσότητα τοϋ ύλικού έχει πλέον μεταπέσει στη σπινελλική φάση (σχήματα 6 και 7).

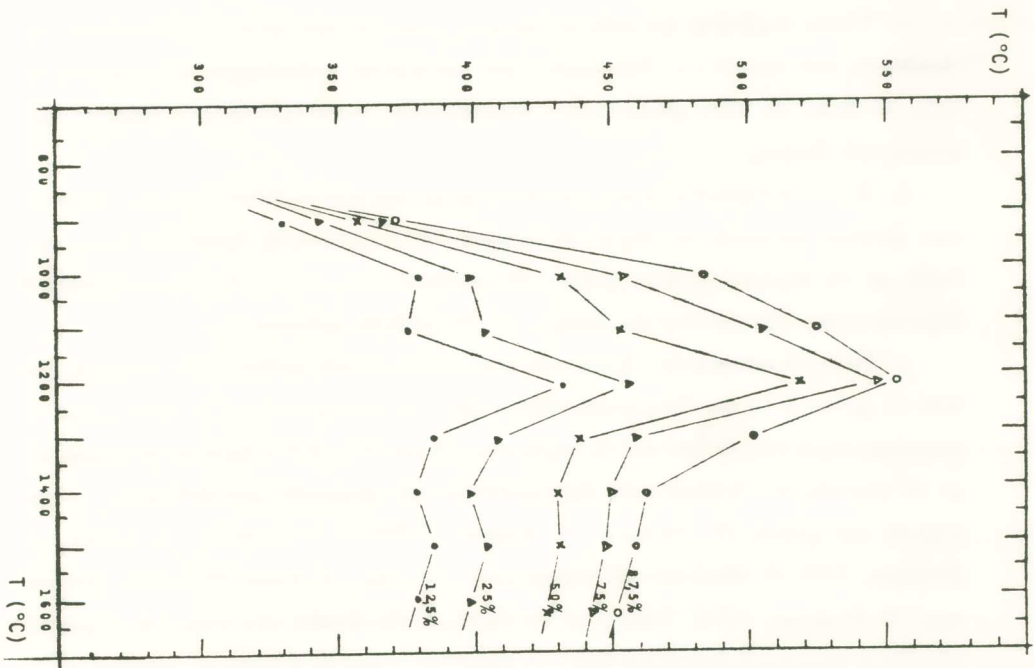
'Ανάλογη είναι και ή δράση τών διαφόρων φερριτών νικελίου στη θερμική διάσπαση τοϋ $NaClO_3$. 'Από τή μελέτη τών καθαρών άλάτων έχει προκύψει ότι τό καθαρό $KClO_3$ είναι θερμικά σταθερότερο άπό τό $NaClO_3$. 'Αξίζει, όμως, νά σημειωθεί ότι οι διάφοροι φερρίτες στις περισσότερες περιπτώσεις παρουσιάζονται σαφώς λιγότερο δραστικοί ως πρός τήν κατάλυση τής θερμικής διάσπάσεως τοϋ $NaClO_3$ σε σχέση μ' αύτήν τοϋ $KClO_3$. Π.χ. για τούς φερρίτες $\varphi(2/1)$, που πυρώθηκαν στον άέρα, ή μεταβολή τής καταλυτικής τους δράσεως ως πρός τήν τελική θερμοκρασία πυρώσεως τοϋ φερρίτη, άναφορικά με τή διάσπαση τοϋ $NaClO_3$ (σχήμα 8) είναι όμοια μ' αύτήν τοϋ $KClO_3$. Οι φερρίτες, δηλαδή, που πυρώθηκαν μέχρι τούς $900^{\circ}C$, έμφανίζουν μεγάλη δραστικότητα, ή όποία συνεχώς μειώνεται, αύξανομένης τής θερμοκρασίας πυρώσεως. 'Η καταλυτική δράση έλαχιστοποιείται μεταξύ $1300^{\circ}C$ και $1400^{\circ}C$ — εκεί όπου επίσης έλαχιστοποιείται και ή ήλεκτρική άγωγιμότητα τοϋ ύλικού, καθώς μεταβάλλεται ό ήμιαγωγιμός χαρακτήρας του άπό τύπου p σε τύπου n — και στη συνέχεια ή καταλυτική δράση αύξάνεται για άκόμη ύψηλότερες θερμοκρασίες πυρώσεως. Πάντως, ή σύγκριση τών θερμοκρασιών διάσπάσεως τών δύο άλάτων δείχνει ότι οι πλούσιοι σε νικέλιο φερρίτες καταλύουν τή θερμική διάσπαση τοϋ χλωρικού νατρίου κατά τρόπο άποτελεσματικό (ίσως και καλύτερο σε σχέση με τό χλωρικό κάλιο), μόνον όταν έχουν πυρωθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, δηλαδή, όταν ή ήμιαγωγιμότητά τους είναι τύπου p .

'Η παρατηρούμενη, τέλος, αύξανομένη καταλυτική δραστικότητα όλων τών φερριτών, αύξανομένης τής θερμοκρασίας πυρώσεως τών μιγμάτων άλατος-φερρίτη, άποδίδεται στην παράλληλη αύξηση τής ήλεκτρικής τους άγωγιμότητας.

Συνοψίζοντας, θα μπορούσε νά λεχθεί ότι για τήν άποτελεσματικότερη κατά-



Σχήμα 8



Σχήμα 7

λωση τῆς ἀντιδράσεως θερμικῆς διάσπασεως τῶν $KClO_3$ καὶ $NaClO_3$ ἀπὸ φερρίτες νικελίου, θὰ πρέπει νὰ χρησιμοποιοῦνται φερρίτης μὲ περιεκτικότητα σὲ νικέλιο μεταξὺ τῶν $\varphi(2/1)$ καὶ $\varphi(1/1)$, τοῦ ὁποῖου ἡ πύρωση γίνεται στὸν ἀέρα καὶ διακόπτεται ἀμέσως μετὰ τὴν ὀλοκλήρωση τῆς διαδικασίας τῆς φερριτοποίησης ($900^\circ C$ περίπου) καὶ ὁ ὁποῖος στὴ συνέχεια ψύχεται μὲ πολὺ γρήγορο ρυθμὸ μέχρι τῆς θερμοκρασίας τοῦ περιβάλλοντος. Ὁ φερρίτης αὐτὸς ἀναμένεται νὰ συμπεριφέρεται ὡς ἡμιαγωγὸς τύπου p. Ἀντίθετα, μετὰ τῶν φερριτῶν μὲ ἀναμενόμενον χαρακτήρα ἡμιαγωγῶ τύπου n, λόγω τῶν θερμικῶν συνθηκῶν παρασκευῆς τους, δραστικότεροι εἶναι αὐτοὶ μὲ μικρότερες περιεκτικότητες σὲ νικέλιο, οἱ ὁποῖοι πυρῶθηκαν σὲ ἀτμόσφαιρα ἀπαλλαγμένη ἢ κατὰ τὸ δυνατὸ φτωχότερη σὲ O_2 καὶ σὲ ὅσο τὸ δυνατὸ ὑψηλότερες θερμοκρασίες, μεγαλύτερες, πάντως, τῶν $1200^\circ C$.

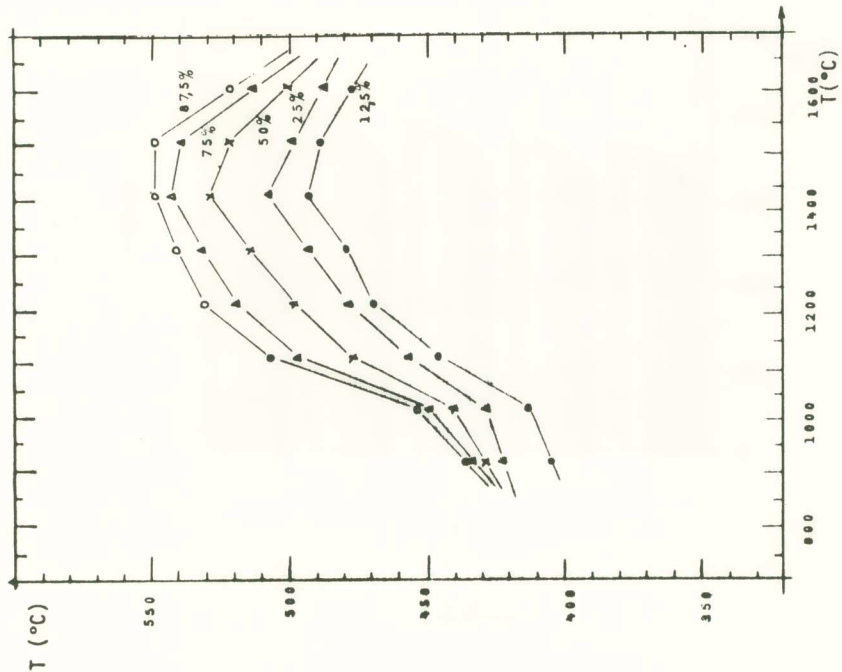
Ἡ θερμικὴ διάσπαση τῶν ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων ($NaClO_4$ καὶ $KClO_4$) φαίνεται ὅτι ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν παρουσία τῶν φερριτῶν νικελίου πολὺ λιγότερο ἀπ' αὐτὴν τῶν ἀντιστοίχων χλωρικῶν ἀλάτων (σχήματα 9 καὶ 10). Ἀκόμη, ἐξαρτᾶται ἐλάχιστα ἀπὸ τὴ σύσταση καὶ τὶς συνθῆκες παρασκευῆς τῶν φερριτῶν.

Ὡς πρὸς τοὺς ἄλλους παράγοντες, οἱ ὁποῖοι θὰ μπορούσαν νὰ ἐπηρεάσουν τὴ θερμικὴ διάσπαση τῶν χλωρικῶν καὶ τῶν ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων ἀπὸ φερρίτες νικελίου, θὰ μπορούσαν νὰ ἀναφερθοῦν τὰ ἀκόλουθα:

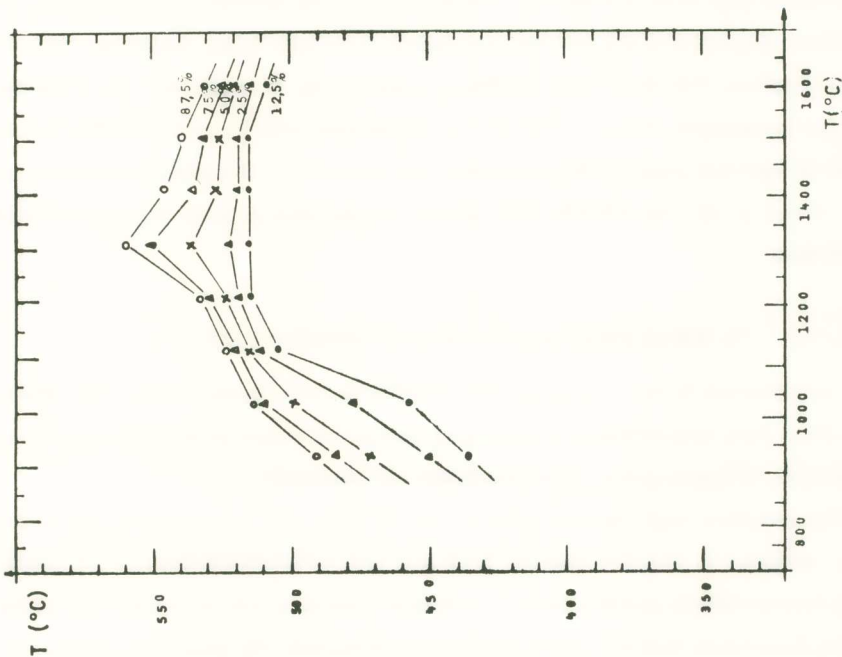
α. Ὅπως συμβαίνει μὲ κάθε καταλύτη, ἡ καταλυτικὴ δράση αὐξάνεται μὲ τὴν ποσότητα τοῦ καταλύτη. Πράγματι, ὅσο αὐξάνεται ἡ ἀναλογία τοῦ φερρίτη ὡς πρὸς τὸ ἄλας, σὲ τόσο χαμηλότερες θερμοκρασίες συμπληρώνεται ἡ θερμικὴ διάσπαση τοῦ ἄλατος.

β. Ἡ ἐπανεπιλημμένη χρῆση τῶν ἴδιων φερριτῶν γιὰ τὴ διάσπαση νέων ποσοτήτων ἀλάτων φαίνεται νὰ ὀδηγεῖ σὲ μείωση τῆς καταλυτικῆς δραστικότητας. Δηλαδή, μὲ τὶς ἐπανεπιλημμένες χρήσεις δὲν ἀποφεύγεται τελικὰ σὲ κάποια ἔκταση ἡ ἀδρανικοποίηση τῶν καταλυτῶν (σχῆμα 11, N: ἀριθμὸς χρήσεων).

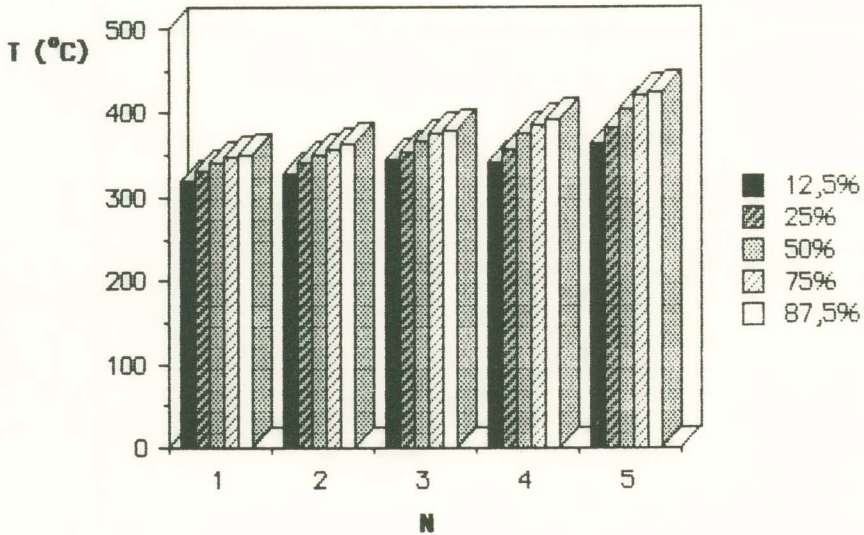
γ. Τέλος, ἡ καταλυτικὴ δραστικότητα τῶν φερριτῶν φαίνεται ὅτι ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὸ χρόνο, ὁ ὁποῖος ἔχει μεσολάβῃ ἀπὸ τὴν παρασκευὴ τοῦ φερρίτη μέχρι τὴν χρησιμοποίησή του ὡς καταλύτη (σχήματα 12 καὶ 13). Αὐτὸ ἔρχεται σὲ συμφωνία μὲ τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότητα τῶν φερριτῶν μεταβάλλεται μὲ τὴν πάροδο τοῦ χρόνου (V. Petrescu - N. Rezlescu, 1968, E. Cuciureanu - S. Istrate - N. Rezlescu, 1971, N. Rezlescu - E. Cuciureanu - C. Ioan - E. Luca, 1972 & E. Cuciureanu - N. Rezlescu, 1972). Ὅμως, σὲ ἀντίθεση μὲ τὴν ἄποψη τῶν παραπάνω ἐρευνητῶν ὅτι ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότητα τῶν φερριτῶν νικελίου αὐξάνεται πάντοτε μὲ τὸ



Σχήμα 10



Σχήμα 9



Σχήμα 11

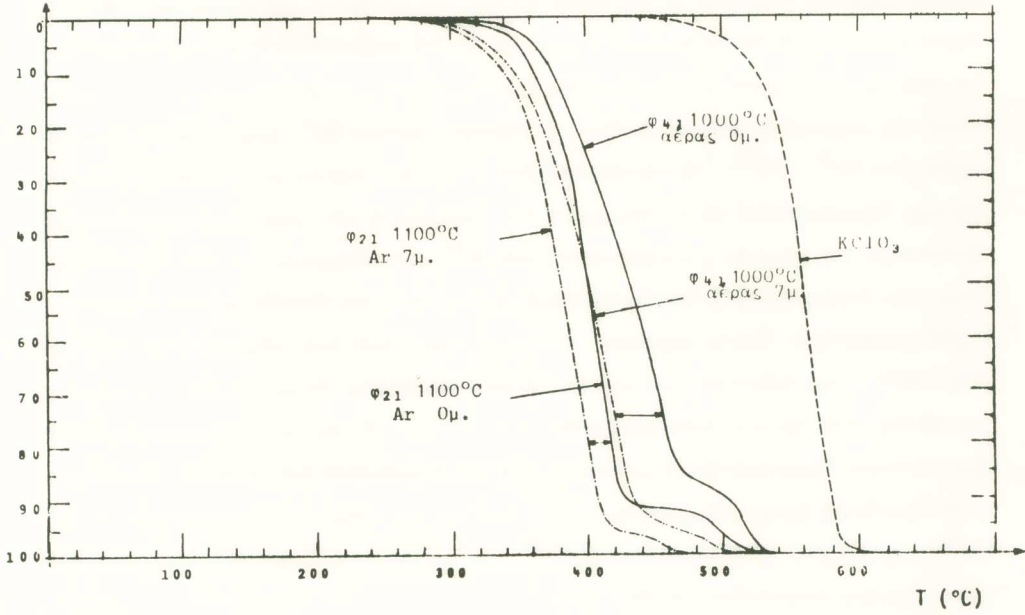
χρόνο, φαίνεται ότι αυτό δεν συμβαίνει σε όλες τις περιπτώσεις. Από τα πειραματικά δεδομένα μας είναι φανερό ότι σαφής αύξηση της καταλυτικής δράσεως, που προϋποθέτει παράλληλη αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, παρατηρείται μόνο για τους φερρίτες, των οποίων οι συνθήκες παρασκευής τους ευνουούν την απόκτηση χαρακτήρα ήμιαγωγού τύπου n. Αντίθετα, οι φερρίτες φ(2/1), που πυρώθηκαν στον άερα και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και, έπομένως, αναμένεται να είναι ήμιαγωγοί τύπου p, με την πάροδο του χρόνου εμφανίζουν μείωση της καταλυτικής τους δράσεως.

5. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η καταλυτική δράση των φερριτών αποδίδεται στις ήμιαγωγικές τους ιδιότητες και είναι τόσο περισσότερο έκφρασμένη, όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα:

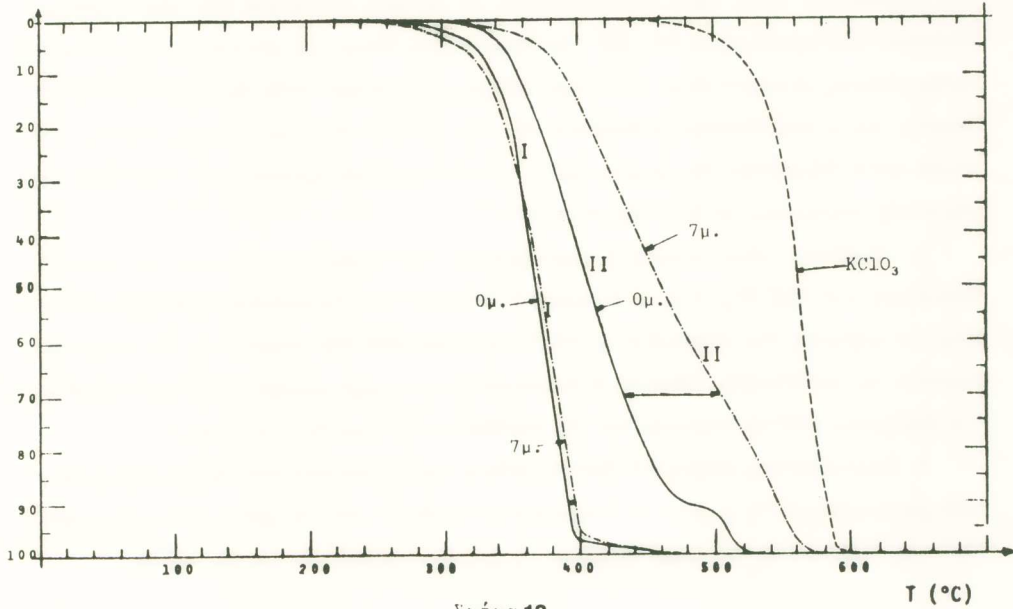
α. Προκειμένου περί της διασπάσεως του $KClO_3$, για τους φερρίτες με ανάλογα g.at. σιδήρου ÷ νικελίου ίση με $2 \div 1$ και για τους πλουσιότερους σε νικέλιο φερρίτες διαπιστώθηκε μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα για τα ύλικά, των οποίων η πύρωση διακόπηκε άμέσως μετά την πραγματοποίηση της φερριτοποίησης (περίπου στους $900^\circ C$). Η καταλυτική δραστηριότητα παρουσιάζει συνεχή μείωση με

απώλεια βάρους (%)



Σχήμα 12

απώλεια βάρους (%)



Σχήμα 13

τὴν αὐξηση τῆς θερμοκρασίας πυρώσεως κατὰ τὴν παρασκευὴ τοῦ φερρίτη, φθάνει σὲ ἓνα ἐλάχιστο (περίπου στοὺς 1400°C) καὶ στὴ συνέχεια αὐξάνεται καὶ πάλι. Ἡ συμπεριφορὰ αὐτὴ ἀποδίδεται στὸ γεγονός ὅτι τὰ παραπάνω ὑλικά χαρακτηρίζονται ἀπὸ ἡμιαγωγιμότητα τύπου ρ, τῆς ὁποίας πλειοψηφοῦντες φορεῖς εἶναι οἱ ὀπές, λόγω τῆς παρουσίας μικροῦ ἀριθμοῦ μεταλλοκατιόντων Ni^{3+} (μηχανισμὸς ἡμιαγωγιμότητας $Ni^{3+} - Ni^{2+}$). Ἡ καταλυτικὴ δραστηκότητα ἀρχικὰ μειώνεται, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας πυρώσεως κατὰ τὴν παρασκευὴ τοῦ φερρίτη, ἐπειδὴ ὑπάρχει ἀντίστοιχη μείωση τῶν μεταλλοκατιόντων Ni^{3+} καί, ἐπομένως καὶ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὀπῶν, δηλαδὴ, ἐπειδὴ συντελεῖται προοδευτικὴ ἐξασθένιση τοῦ ρ ἡμιαγωγικοῦ χαρακτήρα. Στους φερρίτες, οἱ ὁποῖοι προέκυψαν ἀπὸ πύρωση στὴν περιοχὴ τῶν 1400°C καὶ ἐκδηλώνουν ἐλάχιστη καταλυτικὴ δράση, θεωρεῖται ὅτι συντελεῖται μεταβολὴ στὸν ἡμιαγωγικὸ χαρακτήρα τοῦ ὑλικοῦ. Ἡ νέα αὐξήσῃ της γιὰ ἀκόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρώσεως κατὰ τὴν παρασκευὴ τοῦ φερρίτη, ἀποδίδεται στὴν ἐμφάνιση ἡμιαγωγιμότητας τύπου π λόγω τῆς παρουσίας μεταλλοκατιόντων Fe^{2+} (μηχανισμὸς ἡμιαγωγιμότητας $Fe^{2+} - Fe^{3+}$), ἀφοῦ τὰ ὑλικά πλέον συνίστανται ἀπὸ μίγματα σπινελλίου καὶ βουστίτη.

β. Οἱ πλούσιοι σὲ σίδηρο φερρίτες, ἀντίθετα, χαρακτηρίζονται ἀπὸ περιορισμένη καταλυτικὴ δραστηκότητα γιὰ χαμηλὲς σχετικὰ θερμοκρασίες πυρώσεως κατὰ τὴν παρασκευὴ τους, ἀφοῦ ἀποτελοῦνται σὲ μεγάλη ἀναλογία ἀπὸ τὸν λιγότερο ἀγώγιμο ἠλεκτρικὰ αἰματίτη. Μὲ τὴν ἐπικράτηση, ὅμως, ὡς μοναδικῆς τῆς σπινελλικῆς φάσεως, διαπιστώθηκε ἀπότομη αὐξηση τῆς καταλυτικῆς δραστηκότητας τῶν ὑλικῶν, λόγω παραλλήλου αὐξήσεως καὶ τῆς ἠλεκτρικῆς τους ἀγωγιμότητας. Τὰ ὑλικά αὐτὰ θεωρεῖται ὅτι χαρακτηρίζονται ἐπίσης ἀπὸ ἡμιαγωγιμότητα τύπου π λόγω τῆς παρουσίας μεταλλοκατιόντων Fe^{2+} .

γ. Ἀνάλογη εἶναι γενικὰ ἡ συμπεριφορὰ τῶν φερριτῶν ὡς πρὸς τὴ θερμικὴ διάσπαση τοῦ $NaClO_3$, ἐνῶ ἡ θερμικὴ διάσπαση τῶν ἀντιστοίχων ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων φαίνεται ὅτι ἐπηρεάζεται πολὺ λιγότερο ἀπὸ τὴν παρουσία τῶν φερριτῶν νικελίου ὡς καταλυτῶν. Ἀκόμη, ἡ διάσπαση τῶν ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων ἐπηρεάζεται ἐλάχιστα ἀπὸ τὴ σύσταση καὶ τὶς συνθῆκες παρασκευῆς τῶν φερριτῶν.

δ. Σημειώνεται, τέλος, ὅτι διαπιστώθηκε πῶς ἡ καταλυτικὴ δράση τῶν φερριτῶν μειώνεται μὲ τὴ χρῆση καὶ ἐπηρεάζεται αἰσθητὰ ἀπὸ τὸ χρόνο, ποὺ μεσολαβεῖ ἀπὸ τὴν παρασκευὴ τοῦ φερρίτη μέχρι τὴν χρησιμοποίησῃ του ὡς καταλύτη.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Brown, F. E. - Burrows, J. A. - Mc Laughin, H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 45(6), 1343, 1922.
- Burrows, J. A. - Brown, F. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1970, 1926.
- Cuciureanu, E. - Istrate, S. - Rezlescu, N., *Phys. Status Solidi, A*, 6(1), K37, 1971.
- Cuciureanu, E. - Rezlescu, N., *Rev. Roum. Phys.*, 17(5), 591, 1972.
- Glasner, A. - Weidenfeld, L. (a), *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2464, 1952.
- Glasner, A. - Weidenfeld, L. (b), *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2467, 1952.
- Harvey, A. E. - Edmison, M. T. - Jones, E. D. - Seybert, R. A. - Catto, K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3270, 1954.
- Λοΐζος, Ζ., *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., 'Αθήνα*, 1986.
- Markowitz, M. M. - Boryta, D. A., *J. Phys. Chem.*, 69(4), 1114, 1965.
- Markowitz, M. M. - Boryta, D. A. - Stewart, H., *J. Phys. Chem.*, 68(8), 2282, 1964.
- Mc Laughin, H. M. - Brown, F. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 782, 1928.
- Mel'nik, P. M. - Kirichenko, I. Ya. - Fedorova, F. A. - Indruschuk, O. F. - Lisnyak, S. S., *Mater. Mezhotrasl. Soveshch. Metod. Polych. Anal. Ferritovykh Mater. Syr'va Nikh.*, 2nd, 1, 222, 1966.
- Michel, A., «Phénomènes Magnétiques et Structure», (εκδ. «Masson et Cie»), Paris, 1966.
- Neville, H. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 2330, 1923.
- Otto, C. E. - Fry, H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1134, 1923.
- Otto, C. E. - Fry, H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 269, 1294.
- Petrescu, V. - Rezlescu, N., *Rev. Roum. Phys.*, 13(9), 795, 1968.
- Rezlescu, N. - Cuciureanu, E. - Ioan, C. - Luca, E., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, 274(6), 380, 1972.
- Rudloff, W. K. - Freeman, E. S., *J. Phys. Chem.*, 73(5), 1209, 1969.
- Rudloff, W. K. - Freeman, E. S., *J. Phys. Chem.*, 74(18), 3317, 1970.
- Rudloff, W. K. - Freeman, E. S., *J. Therm. Anal.*, 18, 359, 1980.
- Schieber, M. M., «Experimental Magnetochemistry: Nonmetallic Magnetic Materials», από «Selected Topics in Solid State Physics», τ. VIII (εκδ. E. P. Wohlfarth, «North-Holland Publishing Company», Amsterdam, 1967.
- Smit, J. - Wijn, H. P. J., «Ferrites», Philips Technical Library 1959 [γαλλ. μετάφραση, εκδ. «Dunod», Paris, 1961].
- Solymosi, F. - Gera, L., *J. Phys. Chem.*, 75, 491, 1971.
- Solymosi, F. - Jáky, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 2829, 1971.
- Solymosi, F. - Krix, N. (a), *J. Catal.*, 1, 468, 1962.
- Solymosi, F. - Krix, N. (b), *Acta Chim. Acad. Sci., Hung.*, 34, 241, 1962.
- Stern, K. H. - Buffalini, M., *J. Phys. Chem.*, 64, 1781, 1960.

- Van Uitert, L. G., J. Chem. Phys., 23, 1883, 1955.
 Verwey, E. J. W. - De Boer, J. H., Rec. Trav. Chim., 55, 531, 1936.
 Verwey, E. J. W. - Haayman, P. W., Physica, 8, 979, 1941.
 Verwey, E. J. W. - Haayman, P. W. - Romeijn, F. C., J. Chem. Phys., 15 (4), 174, 1947.
 Winkler, G., «Crystallography, Chemistry and Technology of Ferrites», από «Inter-University Electronics Series», τ. 13: «Magnetic Properties of Materials» (έκδ. Jan Smit: «Mc Graw-Hill Book Company») 1976.

SUMMARY

Catalytic activity of the nickel spinel ferrites on the thermal decomposition of potassium and sodium chlorates and perchlorates

The nickel spinel ferrites are mixed iron and nickel oxides, that can be described by the general formula: $(\text{Ni}_X^{2+}\text{Fe}_{1-X}^{2+})\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, where the value of X may range between 0 and 1. For the preparation of the various nickel ferrites a «wet-chemical» technique was employed: That is, the mixed hydrated iron and nickel oxides were obtained by the method of coprecipitation and then fired at a designated temperature. Various firing temperatures were used, ranging from 900°C to 1600°C. The firing process was completed in air or in an inert argon atmosphere. The percentage of nickel in the mixtures of the hydrated oxides that were fired varied each time. Specifically, the g.at. Fe÷Ni ratios of the pure iron and nickel hydroxides as well of the hydrated mixed oxides fired were: 8÷1, 4÷1, 2÷1, 1÷1 & 1÷2.

It is of special interest, how the preparation procedure affects the catalytic properties of the ferrites. For this study, the reaction chosen was that of thermal decomposition of potassium chlorates and perchlorates. The catalytic activity of the ferrites is attributed to their semiconductive properties and, the higher their electrical conductivity is, the better their catalytic activity is exhibited. Thus:

a. In the case of the decomposition of KClO_3 , it was found that the ferrites with an iron to nickel g.at. ratio 2÷1 and the ferrites with a higher percentage of nickel had an enhanced catalytic activity when the firing procedure was discontinued right after the completion of the ferrite formation (at approximately 900°C). The catalytic activity showed a continuous decrease with the increase of the firing temperature during the preparation of the ferrites, reached a minimum (at approximately 1400°C) and afterwards it increased again. This behaviour may be attributed to the fact that these substances are initially characterized as p - type semiconductors, because of the pres-

ence of a small number of Ni^{3+} metal cations. The catalytic activity continually decreased with the increase of the firing temperature during the preparation of the substance. For the ferrites that were obtained by firing at around 1400°C and exhibit minimal catalytic activity, it is assumed that a change in the semiconductor character of the substance takes place. The new increase of catalytic activity at even higher firing temperatures is attributed to the appearance of n - type semiconductivity due to the presence of Fe^{2+} metal cations, since the substances consist of *spinel* and *wustite* mixtures.

b. On the contrary, the iron rich ferrites were characterised by a limited catalytic activity for low firing temperatures during their preparation, since they consisted of a large proportion of *hematite*, which has a low conductivity. It was found out, however, that with the predomination of the spinel phase there is an abrupt increase in the catalytic activity, due to the parallel increase of their electric conductivity. These substances are also considered n - type semiconductors due to the presence of Fe^{2+} metal cations.

c. In general, the behaviour of the ferrites is similar to that in the thermal decomposition of NaClO_3 , while in the case of their respective perchlorates, the thermal decomposition is affected considerably less by the presence of nickel ferrites as catalysts. Moreover, the decomposition of perchlorates depends only slightly on the composition of the ferrites and the conditions during their preparation.

d. Finally, it was found that the catalytic activity of the ferrites decreases with use and also that it is affected noticeably by the period that intervenes between the time of preparation and the utilization time of the ferrite as a catalyst.