

**2-3/89**

CMCRCZ 18(2-3), 73-197(1989)

**ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ**

**ΝΕΑ ΣΕΙΡΑ**

**CHIMIKA CHRONIKA**

**NEW SERIES**

**AN INTERNATIONAL EDITION  
OF THE ASSOCIATION OF GREEK CHEMISTS**

CHIMICA CHRONIKA, NEW SERIES

Volume 18, No 2-3, p.p. 73-197 June-September 1989

# CHIMIKA CHRONIKA / NEW SERIES

Published by the Association of Greek Chemists

27, Kaningos Street, Athens 106 82, Greece

## MANAGING COMMITTEE

Dimitrios KESSISOGLOU, Georgia MARGOMENOU-LEONIDOPOULOU, Angeliki PAPATHANASOPOULOU, Theodora VAKIRJI, Roula SCOULICA

Ex. officio Members: X. PAPAIOANNOU (Repr. Gen. Secretary of G.C.A.)

J. KARABASSIS (Treasurer of G.C.A.)

## EDITORS - IN - CHIEF

I. DILARIS, G. MARGOMENOU-LEONIDOPOULOU

## EDITORIAL ADVISORY BOARD

N. ALEXANDROU

*Org. Chem., Univ. Salonica*

A. ANAGNOSTOPOULOS

*Inorg. Chem. Tech. Univ. Salonica*

D. BOSKOU

*Food Chem., Univ. Salonica*

P. CATSOULACOS

*Pharm. Chem., Univ. Patras*

C.A. DEMOPOULOS

*Biochemistry, Univ. Athens*

C.E. EFSTATHIOU

*Anal. Chem., Univ. Athens*

A.E. EVANGELOPOULOS

*Biochemistry, N.H.R.F., Athens*

S. FILIANOS

*Pharmacognosy, Univ. Athens*

D.S. GALANOS

*Food Chem., Univ. Athens*

P. GEORGAKOPOULOS

*Pharm. Techn., Univ. Salonica*

I. GEORGATSO

*Biochemistry, Univ. Salonica*

M.P. GEORGIADIS

*Org./Med. Chem., Agr. Univ. Athens*

N. HADJICHRISTIDIS

*Polymer Chem., Univ. Athens*

T.P. HADJIOANNOU

*Anal. Chem., Univ. Athens*

N. HADJILIADIS

*Gen. Inorg. Chem., Univ. Ioannina*

E. HADJLOUDIS

*Photochem., N.R.C. -D., Athens*

P.V. IOANNOU

*Depart. Chem. Univ. Patras*

D. JANNAKOUDAKIS

*Phys. Chem., Univ. Salonica*

V. KAPOULAS

*Biochemistry, Univ. Ioannina*

M.I. KARAYANNIS

*Anal. Chem., Univ. Ioannina*

N. KATSANOS

*Phys. Chem., Univ. Patras*

A. KEHAYOGLU

*Org. Chem. Tech. Univ. Salonica*

A. KOSMATOS

*Org. Chem., Univ. Ioannina*

S.B. LITSAS

*Bioorg. Chem., Arch. Museum, Athens*

G. MANOUSSAKIS

*Inorg. Chem., Univ. Salonica*

S. MYLONAS

*Org. Chem., Univ. Athens*

I. NIKOKAVOURAS

*Photochem., N.R.C. -D., Athens*

D.N. NICOLAIDES

*Org. Chem., Univ. Salonica*

C.M. PALEOS

*N.R.C. -Democritus-, Athens*

V. PAPADOPOULOS

*N.R.C. -Democritus-, Athens*

G. PAPAGEORGIOU

*Biophysics, N.R.C. -D., Athens*

V.P. PAPAGEORGIOU

*Nat. Products, Tech. Univ. Salonica*

S. PARASKEVAS

*Org. Chem., Univ. Athens*

G. PHOKAS

*Pharmacognosy, Univ. Salonica*

S. PHILIPAKIS

*N.R.C. -Democritus-, Athens*

G. PNEUMATIKAKIS

*Inorg. Chem., Univ. Athens*

K. SANDRIS

*Organic Chem. Tech. Univ. Athens*

M.J. SCULLIOS

*Env./Mar. Chem., Univ. Athens*

C.E. SEKERIS

*Mol. Biology, N.H.R.F., Athens*

G. SKALCS

*Microanalysis Tech. Univ. Athens*

G.A. STALIDIS

*Phys. Chem., Univ. Salonica*

Ch. STASSINOPOULOU

*N.R.C. -Democritus-, Athens*

A. STASSINOPOULOS

*Argo AEBE Athens*

A. STAVROPOULOS

*Ind. Technol., G.S.I.S., Piraeus*

C. THOMOPOULOS

*Food Techn., Tech. Univ. Athens*

I.M. TSANGARIS

*Inorg. Chem., Univ. Ioannina*

A.K. TSOLIS

*Chem. Technol., Univ. Patras*

A. VALAVANIDIS

*Org. Chem., Univ. Athens*

G. VALCANAS

*Org. Chem., Tech. Univ. Athens*

A.G. VARVOGLIS

*Org. Chem., Univ. Salonica*

G.S. VASSILIKIOTIS

*Anal. Chem., Univ. Salonica*

S. VOLIOTIS

*Instrum. Analysis, Univ. Patras*

E.K. VOUDOURIS

*Food Chem., Univ. Ioannina*

D. VIRANTI

*Tech. Univ. Athens*

Correspondence, submission of papers, subscriptions, renewals and changes of address should be sent to Chimika Chronika, New Series, 27 Kaningos street, Athens, Greece. The Guide to Authors is published in the first issue of each volume, or sent by request. Subscriptions are taken by volume at 1000 drachmas for members and 2000 drachmas for Corporations in Greece and 28 U.S. dollars to all other countries except Cyprus, where subscriptions are made on request.

LICHNOS LTD GRAPHIC ARTS

Phototypeset and Printed in Greece by 24, PL. THEATROU, 105 52 ATHENS tel. 3214766

Υπεύθυνος σύμφωνα με το νόμο: Παναγιώτης Ξυθάλης, Κάνιγγος 27, Αθήνα 106 82.

CONTENTS

A study on the effect of mean linear velocity on the clearance of uric acid aqueous solutions by fixed and loose beds filled with activated carbon (*in Greek*)  
by E.Papadimitraki-Nathanael, B.N.Nathanael, H.Tsoukali-Papadopoulou..... 73

Possibility of germanium recovery from fly ash (*in English*)  
by A.I.Zouboulis, I.N.Papadoyannis, K.A.Matis..... 85

Flachbandpotential oxidischer halbleiter aus photopotentialmessungen (*in German*)  
by I.Poulos, O.Fruhworth..... 99

Catalytic properties of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  electrolytically prepared  
II.Effect of anodic oxidation current density on its catalytic properties (*in English*)  
by G.Patermarakis..... 115

The conductance behaviour of  $\text{NaBPh}_4$  in acetonitrile and isobutanol at 10, 15,20,25 and 30  $^{\circ}\text{C}$  (*in English*)  
by N.Papadopoulos, G.Ritzoulis ..... 131

Electrochemical double pulse oxidation of carbon fibres produced by polyacrylonitrile graphitization (*in English*)  
by S.Antoniadou, A.D.Jannakoudakis, P.D.Jannakoudakis, E.Theodoridou.... 141

Effect of structure and the preparation procedure of spinel ferrites on their chemical and physical properties, I, preparation procedure and structure of spinel ferrites (*in English*)  
by Z.Loizos, N.Spyrellis, P.Sakellaridis..... 151

Oxidation of alicyclic 1,3-dioximes with lead tetraacetate (*in English*)  
by A.Kotali, V.P.Papageorgiou ..... 179

Reactivity of bis-Schiff bases of  $\alpha$ -diketones towards lead tetraacetate (*in English*)  
by A.Kotali, V.P.Papageorgiou..... 191

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Την επιμέλεια του τεύχους είχε η Επιτροπή Εκδόσεων  
(Απόφαση της 438/30/8.11.89 Δ.Ε. της Ε.Ε.Χ.)

Θ.Βακιρτζή	Ε.Βουδούρης	Π.Δημοτάκης
Μ.Καζάνης	Α.Κοσμάτος	Μ.Πετροπούλου
Χ.Νούμπτας	Ε.Σακκή	Π.Σίσκος
Ρ.Σκούλικα	Δ.Χατζηγεωργίου - Γιαννακάκη	

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΣΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΑΡΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΟΥΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΑΠΟ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΑΙΩΡΟΥΜΕΝΕΣ ΚΛΙΝΕΣ ΜΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΑΚΗ-ΝΑΘΑΝΑΗ\*

ΒΥΡΩΝ Κ. ΝΑΘΑΝΑΗ ΚΑΙ ΕΛΕΝΗ ΤΣΟΥΚΑΛΗ-ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ

*Εργαστήριο Ιατροδικαστικής και Τοξικολογίας Ιατρικού Τμήματος Α.Π.Θ.*

*\* Νοσοκομείο ΑΧΕΠΑ Θεσσαλονίκης*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία μελετάται η επίδραση της μέσης γραμμικής ταχύτητας ( $\bar{V}$ ) *cm/min* στην απομάκρυνση (κάθαρση) [ $(X)$  *ml/min/g*] του ουρικού οξέος από σταθερές και ρευσταιωρούμενες κλίνες ενεργού άνθρακα. Επιβεβαιώνεται αύξηση της κάθαρσης με την αύξηση της μέσης γραμμικής ταχύτητας. Η εξάρτηση αυτή είναι μεγαλύτερη όσο η διάρκεια και η μέση γραμμική ταχύτητα είναι μικρότερη. Η παράταση της δράσης προσρόφησης και η αύξηση της μέσης γραμμικής ταχύτητας μειώνουν αυτήν την εξάρτηση.

Η εργασία αυτή είναι χρήσιμη προκειμένου να διερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες μιας δράσης κάθαρσης αίματος από ξένες ουσίες με προσρόφηση (*hemoperfusion*).

Λέξεις Κλειδιά: Ουρικό οξύ, αιμοπροσρόφηση (*hemoperfusion*), ενεργός άνθρακας, κάθαρση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη διαδικασία αιμοκάθαρσης από μια τοξική ουσία με προσρόφηση (*hemoperfusion*), ο ρυθμός της απομάκρυνσης επιδιώκεται να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερος χωρίς να διαταράσσεται η ισορροπία του οργανισμού. Ο ρυθμός αυτός αυξάνεται με την αύξηση της ογκομετρικής παροχής του αίματος, που όμως, περιορίζεται από λειτουργικές απαιτήσεις του οργανισμού.

Εξάλλου, για ένα δεδομένο ρευστό όπως είναι το αίμα, σε περιπτώσεις με γνωστή τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας και δεδομένη την προσροφητική ικανότητα της στήλης που χρησιμοποιούμε, η παράμετρος που επηρεάζει την απομάκρυνση της τοξικής ουσίας δεν είναι, στο ρεολογικό φαινόμενο, η ογκομετρική παροχή, αλλά η μέση γραμμική ταχύτητα  $\bar{V}$  (*mean linear velocity*

με διαστάσεις  $L T^{-1}$ ). Με τον όρο  $\bar{V}$ , εννοούμε την ταχύτητα με την οποία ένα ρευστό κινείται μέσα από τα διάκενα των κόκκων μιας προσροφητικής στήλης.

Η μεταβολή της ογκομετρικής παροχής για δεδομένη κλίση επηρεάζει την κατάσταση του ορικού στρώματος (*boundary layer*) μεταξύ της υγρής φάσης και του προσροφητικού. Στην νηματώδη ροή (*laminar flow*) η κινητική της προσρόφησης εξαρτάται κυρίως από τη διάχυση, ενώ στην τυρβώδη ροή (*turbular flow*) η εξάρτηση αυτή είναι κατά πολύ μικρότερη. Η διάχυση επηρεάζεται από το πάχος του ακίνητου υμένιου υγρού που περιβάλλει τη στερεή επιφάνεια. Για ένα δεδομένο υγρό και στήλη, ο τύπος της ροής (νηματώδης ή τυρβώδης) καθορίζεται από τη μέση γραμμική ταχύτητα του ρευστού που κινείται μέσα από τα διάκενα των κόκκων και χαρακτηρίζεται από τον αριθμό *Reynolds*.

Στις *in vivo* εφαρμογές της προσρόφησης όπως συμβαίνει στην *hemoperfusion*, το ρευστό (αίμα) ανακυκλώνεται, με αποτέλεσμα ένα πλήθος από παράγοντες να καθορίζουν τα αποτελέσματα της αιμοπροσρόφησης. Ο τελικός στόχος είναι πάντα να καθοριστούν οι *in vivo* παράγοντες και να επιλεγούν οι βέλτιστες συνθήκες σε μια πρακτική εφαρμογή. Ο μόνος όμως τρόπος για να επιτευχθούν αυτά είναι τα *in vitro* πειράματα.

Για ένα ρευστό όπως το αίμα με γνωστή συγκέντρωση της τ.ο.\* και δεδομένη προσροφητική στήλη, η  $\bar{V}$  μπορεί, όπως προαναφέρθηκε, να επηρεάζει το ρυθμό απομάκρυνσης της τ.ο. Η επίδραση της ογκομετρικής παροχής στην προσροφητική ικανότητα διαφόρων τοξικών ουσιών δεν έχει εξεταστεί εκτεταμένα. Οι *Dunne* και *Koiff* (1) μέτρησαν την κάθαρση της κρεατινίνης προκειμένου να καθοριστεί η βέλτιστη ογκομετρική παροχή. Αυτοί παρατήρησαν αύξηση της κάθαρσης με την αύξηση της ροής. Εξάλλου όμως αύξηση της ροής προκαλεί μεγαλύτερη καταστροφή των αιμοπεταλίων (2). Ο *Davis* (3) παρατήρησε την ίδια εξάρτηση της κάθαρσης κρεατινίνης με την ογκομετρική παροχή σε ειδική διάταξη κλίσης. Ο *Boheck* και οι συνεργάτες του (4) μελέτησαν την κάθαρση της πεντοβαρβιτάλης και των γλουτεθιμιδών που προκαλούν διάφορες ρητίες, σε σχέση με την ογκομετρική παροχή. Στα πειράματά τους περιλαμβάνεται η ισόθερμος και η κινητική της προσρόφησης. Εξάλλου ο *Andrade* με τους συνεργάτες του (5) και ο *I. Γιατζίδης* (6) παρατήρησαν εξάρτηση μεταξύ του σχήματος της στήλης και της αποτελεσματικότητας αυτής

---

τ.ο = τοξική ουσία

για σταθερή ογκομετρική παροχή. Οι ερευνητές αυτοί προτείνουν διάφορα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κλινών που εξασφαλίζουν ομοιόμορφη και πλήρη αξιοποίηση της προσροφητικής ικανότητας αυτών.

Στην εργασία αυτή μελετούμε την προσρόφηση διαλυμάτων ουρικού οξέος σε σταθερές και ρευσταιωρούμενες κλίνες. Για κλίνες με δεδομένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά μεταβάλλονται οι  $\bar{V}$  για διάφορες συγκεντρώσεις ουρικού οξέος, προκειμένου να προκύψουν συσχετίσεις μεταξύ της μέσης γραμμικής ταχύτητας και του ρυθμού απομάκρυνσης της τ.ο. Τα συμπεράσματα που επιδιώκονται θα βοηθήσουν στο να επιλέγονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των προσροφητικών κλινών που θα δίνουν τον επιθυμητό ρυθμό κάθαρσης σε εξωσωματικές διατάξεις *hemoperfusion*.

#### ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Σα φάση για προσρόφηση χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα ουρικού οξέος. Διαλυόταν ποσότητα ουρικού οξέος (*Carlo Erba* 99% βαθμού καθαρότητας) σε νερό που περιείχε 0,3 g υδροξειδίου του λιθίου (*LiOH*) και 8% w/v διαιθυλενογλυκόλη (*Merck*) ανά λίτρο. Το *LiOH* χρησιμοποιήθηκε για να επιτευχθεί η διάσταση του ουρικού οξέος σε ιόντα. Συνεπώς η προσροφούμενη φάση βρισκόταν με τη μορφή ανιόντων του ουρικού οξέος. Προκειμένου να επιτευχθεί σχετικό (ως προς το ύδωρ) ιξώδες πλάσματος 1,8 στους 18 °C (φυσιολογικά όρια 1,67-2,35) προσθέτονταν η αναγκαία ποσότητα διαιθυλενογλυκόλης. Το pH ρυθμίζονταν στα 7,4 και οι συγκεντρώσεις του ουρικού οξέος προσδιορίζονταν πριν και κατά τη διάρκεια της προσρόφησης με τη μέθοδο *Henry* (7) φασματοφωτομετρικά.

Το προσροφητικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ενεργός άνθρακας (*Merck* No. 9624) με μέγεθος κόκκων 0,5-0,75 mm σε ποσότητα 2,12 g.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι κλινών: σταθερή (*fixed bed*) και ρευσταιωρούμενη (*loose bed*). Το σχήμα των κλινών ήταν κυλινδρικό με εσωτερική διάμετρο (*ID*) 13 mm και 16 mm αντίστοιχα. Το μήκος της σταθερής κλίνης ήταν 47 mm ενώ της ρευσταιωρούμενης 134 mm. Το πορώδες ( $\epsilon$ ) της σταθερής κλίνης βρέθηκε 0,69 [όγκος διακένων (4,3 ml)/ολικού όγκου (6,2 ml)] το δε  $\epsilon$  της ρευσταιωρούμενης κλίνης 0,84 [όγκος διακένων 22,82 ml/ολικό όγκο (26,93 ml)]. Οι άκρες των δύο κλινών καλύπτονταν με υαλοβάμβακα.

Η ροή του ρευστού διατηρήθηκε σταθερή με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας (τύπου *Buchler*). Η θερμοκρασία προσρόφησης ήταν 20 °C. Η ρευσταιώρηση της κλίνης επιτυγχάνονταν με συνεχή μηχανική ανάδευση ώστε τα σωματίδια να αιωρούνται συνεχώς κατά την προσρόφηση. Τα δείγματα παίρνονται

σε ορισμένα χρονικά διαστήματα με σύγχρονο έλεγχο της ογκομετρικής παροχής.

Με βάση την ογκομετρική παροχή, εκτιμήθηκε αρχικά η επιφανειακή ταχύτητα [*Superficial velocity*] ( $V_S$ ). Η εκτίμηση της  $V_S (TL^{-1})$  προκύπτει από την ογκομετρική παροχή  $V_Q$ , και την επιφάνεια της εγκάρσιας τομής της στήλης χωρίς το προσροφητικό, που δίνεται από την σχέση (1)

$$V_S = \frac{V_Q}{\pi r^2} \quad (1)$$

Στη συνέχεια εκτιμήθηκε η μέση γραμμική ταχύτητα  $\bar{V}$ . Η  $\bar{V}$  προκύπτει από τη σχέση (2)

$$\bar{V} = \frac{V_S}{\epsilon} \quad (2)$$

Οι ταχύτητες αυτές εκτιμήθηκαν για κάθε πείραμα προσρόφησης

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Μελετήθηκε η επίδραση τριών διαφορετικών  $\bar{V}$  στην κάθαρση (*clearance*) του ουρικού οξέος από σταθερές και ρευστοποιούμενες κλίνες. Ο όρος "*clearance*" χρησιμοποιείται συνήθως για να εκτιμηθεί ο βαθμός απομάκρυνσης κάθε τοξικής ουσίας από τα υγρά του σώματος με φυσιολογικό (φυσικό) τρόπο ή με τεχνητό (εξωσωματική συσκευή). Ο όρος αυτός εκφράζει τον όγκο των υγρών του σώματος (συνήθως του αίματος) που καθαρίζεται εντελώς από δεδομένες τοξικές ουσίες σε κάθε λεπτό. Η κάθαρση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της κλίνης που θα χρησιμοποιηθεί, τις συνθήκες ροής και τη φύση του διαλύματος. Χρησιμοποιήθηκε η έννοια της κάθαρσης ανά  $g$  προσροφητικού προκειμένου να χαρακτηριστεί η προσροφητική ικανότητα της όλης διάταξης.

*Σταθερές κλίνες:* Στο πρώτο μέρος, για τη μελέτη πάνω σε σταθερές κλίνες, πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα σε τρεις διαφορετικές  $\bar{V}$ . Ο ολικός όγκος του ρευστού ( $ml$ ) για κάθαρση, η  $C^0$  (αρχική συγκέντρωση) του ουρικού σε  $mmol/L$ , η  $V_Q$ , η  $V_S$  και η  $\bar{V}$  για κάθε πείραμα δίνονται στον Πίνακα 1.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι. Συνθήκες προσρόφησης για πειράματα με σταθερές κλίνες

Πείραμα	Ολικός όγκος ρευστού (ml)	$C^0$ ουρικού οξέος (mmol/L)	$V_Q$ (ml/min)	$V_S$ (cm/min)	$\bar{V}$ (cm/min)
1	439	0,76	1,2	0,909	1.317
2	1557	0,81	2,75	2,080	3,020
3	1572	0,71	5,85	4,430	6,420

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΑΡΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ 77

Υπολογίστηκε η τιμή των  $x/m$  (η ποσότητα σε  $mg$  του ουρικού οξέος που προσροφήθηκε από κάθε  $g$  άνθρακος) σε συνάρτηση με το χρόνο. Το άθροισμα των μερικών τιμών  $x/m$  στον αντίστοιχο χρόνο δίνει την ολική ποσότητα του ουρικού οξέος που προσροφήθηκε από κάθε άνθρακα. Από την τιμή αυτή εκτιμήθηκε ο όγκος του ρευστού που "καθαρίστηκε" από το ουρικό οξύ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ. Τιμές προσροφητικής ικανότητας ( $x/m$ ) και ( $X$ ) "κάθαρσης", που αντιστοιχούν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης διαλυμάτων ουρικού οξέος σε σταθερές κλίβες άνθρακα (πειράματα του Πίνακα Ι).

Αριθμός πειράματος

1

2

χρόνος προσρόφησης $t(\text{min})$	προσροφητική ικανότητα $x/m$ (mg/g)	κάθαρση $X$ (ml/min/g)	χρόνος προσρόφησης $t(\text{min})$	προσροφητική ικανότητα $x/m$ (mg/g)	κάθαρση $X$ (ml/min/g)
20.8	0.000	1.2	18.2	0.015	2.15
41.6	0.017	1.13	54.5	0.038	1.82
83.0	0.034	1.13	90.9	0.051	1.46
124.8	0.046	1.03	127.3	0.062	1.27
166.4	0.057	0.95	145.4	0.066	1.18
208.0	0.067	0.89	236.3	0.088	0.97
232.1	0.073	0.87	285.5	0.096	0.88
273.7	0.087	0.88	321.9	0.104	0.84
315.3	0.098	0.87	358.2	0.111	0.81
359.9	0.107	0.84	394.6	0.117	0.77

3

χρόνος προσρόφησης $t(\text{min})$	προσροφητική ικανότητα $x/m$ (mg/g)	κάθαρση $X$ (ml/min/g)
8.5	0.012	4.21
14.1	0.021	4.44
25.6	0.027	3.14
34.2	0.031	2.17
68.3	0.042	1.83
85.4	0.046	1.60
119.6	0.053	1.32
153.8	0.067	1.29
196.5	0.079	1.20
217.4	0.087	1.19
268.0	0.108	1.20

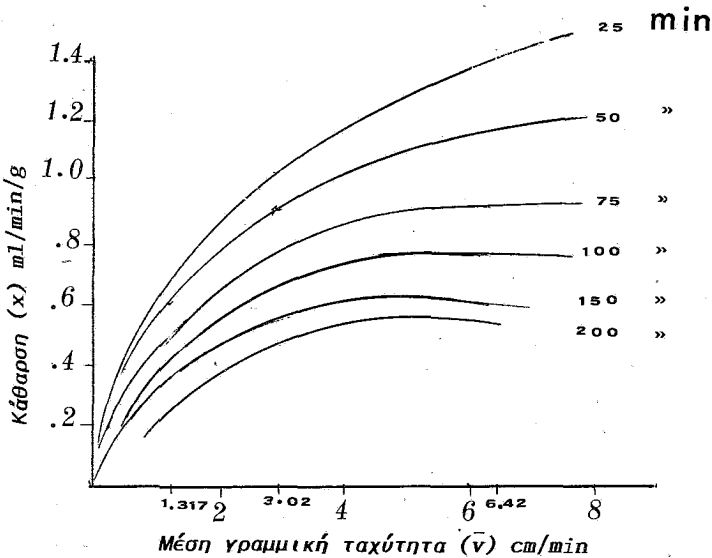


στη μονάδα του χρόνου και ανά μονάδα προσροφητικού ( $X$ ), κατά τη διάρκεια μιας διαδικασίας προσρόφησης. Τα μεγέθη αυτά για τα προηγούμενα πειράματα (Πίνακας I) δίνονται στον Πίνακα II και το σχήμα 1.

Από τα δεδομένα του Πίνακα II κατασκευάστηκαν καμπύλες του ( $X$ ) που συνδέουν τον όγκο του ρευστού που καθαρίζεται στη μονάδα του χρόνου ( $min$ ) για κάθε μονάδα βάρους ( $g$ ) προσροφητικού-σε σχέση προς τη μέση γραμμική ταχύτητα  $\bar{V}$ . Οι καμπύλες αυτές αναφέρονται σε συνεδρίες διάρκειας 50, 75, 100, 150 και 200.

Οι καμπύλες αυτές δίνονται στο σχήμα 1.

Από τις καμπύλες του σχήματος 1 μπορεί να προκύψει ο συνολικός όγκος του ρευστού (αίματος) που μπορεί να καθαριστεί όταν είναι γνωστή η  $\bar{V}$  και η συνεδρία διαρκεί από 25-200  $min$ , ή αντίθετα να επιλεγεί η  $\bar{V}$  και η διάρκεια συνεδρίας προκειμένου να εξασφαλιστεί ο επιθυμητός όγκος ρευστού που θα καθαριστεί, δηλαδή η ποσότητα της τοξικής ουσίας που θα απομακρυνθεί από τον οργανισμό.



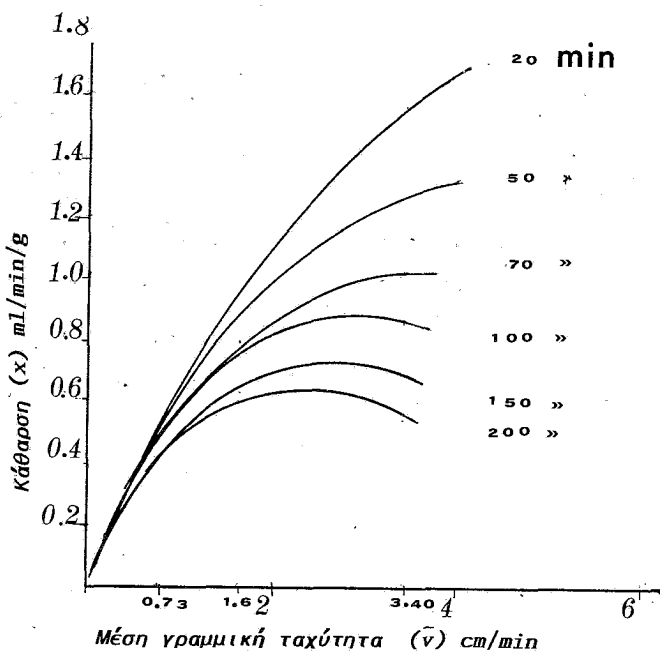
**ΣΧΗΜΑ 1.** Όγκος ρευστού που καθαρίζεται από το ουρικό οξύ στη μονάδα του χρόνου και ανά μονάδα προσροφητικού, ( $X$ ) σε σχέση με τη μέση γραμμική ταχύτητα  $\bar{V}$ .

Συνθήκες πειράματος: σταθερές κλίνες, διάρκεια συνεδρίας 25  $min$ . 50  $min$ . 75  $min$ . 100  $min$ . 150  $min$ . 200  $min$ .

*Ρευσταιωρούμενες κλίνες:* Στο δεύτερο μέρος πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ρευσταιωρούμενες κλίνες. Μελετήθηκε η επίδραση τριών τιμών  $\bar{V}$  στο ρυθμό κάθαρσης διαλυμάτων ουρικού οξέος σε τρεις διαφορετικές συνθήκες ρευσταιωρούμενων κλινών. Οι συνθήκες των πειραμάτων αυτών δίνονται στον Πίνακα III.

ΠΙΝΑΚΑΣ III. Συνθήκες ποσρόφησης για πειράματα με ρευσταιωρούμενες κλίνες

Πείραμα	Ολικός όγκος ρευστού (ml)	C <sup>0</sup> ουρικού οξέος (mmol/L)	V <sub>0</sub> (ml/min)	V <sub>S</sub> (cm/min)	$\bar{V}$ (cm/min)
1	570	0.75	1.23	0.612	0.73
2	1640	0.63	2.73	1.360	1.62
3	2025	0.79	5.80	2.890	3.44



**ΣΧΗΜΑ 2.** Όγκος ρευστού που καθαρίζεται από το ουρικό οξύ στη μονάδα του χρόνου ανά μονάδα προσροφητικού (X), σε σχέση με τη μέση γραμμική ταχύτητα  $\bar{V}$ . Συνθήκες πειράματος: Ρευσταιωρούμενες κλίνες, διάρκεια συνεδρίας 25 min. 50 min. 75 min. 100 min. 155 min. 200 min.

ΠΙΝΑΚΑΣ IV. Τιμές προσροφητικής ικανότητας ( $x/m$ ) και ( $X$ ) "κάθαρσης", που αντιστοιχεί σε διάφορους χρόνους προσρόφησης διαλυμάτων ουρικού οξέος σε ρευσταιωρούμενες κλίνες άνθρακα (πειράματα του Πίνακα III).

Αριθμός πειράματος

1			2		
χρόνος προσρόφησης $t(\text{min})$	προσροφητική ικανότητα $x/m$ (mg/g)	κάθαρση $X$ (ml/min/g)	χρόνος προσρόφησης $t(\text{min})$	προσροφητική ικανότητα $x/m$ (mg/g)	κάθαρση $X$ (ml/min/g)
40.6	0.016	1.11	18.3	0.013	2.33
82.3	0.031	1.06	36.7	0.024	2.13
122.6	0.057	1.30	54.9	0.031	1.84
218.9	0.095	0.84	91.3	0.049	1.75
319.7	0.095	0.83	127.6	0.053	1.61
383.1	0.104	0.76	164.0	0.074	1.47
438.1	0.112	0.72	204.7	0.085	1.35
467.7	0.116	0.70	341.7	0.117	1.11
468.0	0.116	0.70	378.1	0.124	1.06
			414.5	0.129	1.01
			450.8	0.136	0.98
			487.2	0.141	0.94
			523.5	0.147	0.91
			560.0	0.154	0.89
		3	596.3	0.159	0.87

χρόνος προσρόφησης $t(\text{min})$	προσροφητική ικανότητα $x/m$ (mg/g)	κάθαρση $X$ (ml/min/g)
8.62	0.015	4.66
17.2	0.026	4.05
25.9	0.033	3.41
34.5	0.040	3.11
51.7	0.048	2.49
69.0	0.056	2.17
86.2	0.065	2.02
103.4	0.070	1.81
120.7	0.074	1.64
138.0	0.077	1.49
155.2	0.079	1.36
172.4	0.083	1.29
190.0	0.087	1.22
208.9	0.092	1.19
293.1	0.112	1.02
349.1	0.126	0.96

Υπολογίστηκε η τιμή  $x/m$  σε συνάρτηση με το χρόνο και εκτιμήθηκε η μεταβολή της ( $X$ ) έναντι των  $\bar{V}$  για συνεδρίες με διάφορες διάρκειες ( $min$ ). Τα μεγέθη αυτά δίνονται στον Πίνακα IV και το σχήμα 2.

#### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.

*Σταθερές κλίνες:* Από το σχήμα 1 προκύπτει πως ο όγκος του ρευστού που καθαρίζεται τελείως από την τοξική ουσία σε κάθε λεπτό και κάθε γράμμαριο προσροφητικού αυξάνει με τη μέση γραμμική ταχύτητα. Η εξάρτηση αυτή είναι μεγαλύτερη όσο η διάρκεια της συνεδρίας είναι μικρή (π.χ. 75  $min$ ) και η  $\bar{V}$  έχει χαμηλότερες τιμές (π.χ. 2  $cm/m$ ). Μεγαλύτερη διάρκεια συνεδρίας και ψηλότερες τιμές  $\bar{V}$  μειώνουν την εξάρτηση αυτή και η ( $X$ ) τείνει να γίνει ανεξάρτητη από τη  $\bar{V}$ . Από το σχήμα 1 μπορεί να εκτιμηθεί η τιμή της ( $X$ ) για κάθε διάρκεια συνεδρίας εάν επιλεγεί η  $\bar{V}$ . Αντίθετα μπορεί να επιλεγεί η  $\bar{V}$  προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή ( $X$ ).

*Ρευσταιωρούμενες κλίμες:* Από το σχήμα 2 προκύπτει παρόμοια εξάρτηση της ( $X$ ) από τη  $\bar{V}$  και διάρκεια συνεδρίας. Για συνεδρίες διάρκειας 75  $min$  παρατηρείται μείωση των τιμών ( $X$ ), όσο αυξάνουν οι τιμές  $\bar{V}$ . Το φαινόμενο αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί εάν γίνει δεκτό πως το ουρικό οξύ εκροφάται από τους κόκκους με τις συνθήκες αυτές του πειράματος. Μιά τέτοια όμως ερμηνεία θα απαιτούσε πρόσθετη πειραματική εργασία για να γίνει αποδεκτή.

*Σύγκριση σταθερών και ρευσταιωρούμενων κλινών:* Από τα σχήματα 1 και 2, για την ίδια διάρκεια συνεδρίας και την αυτή μέση γραμμική ταχύτητα οι τιμές ( $X$ ) στη ρευσταιωρούμενη κλίμη είναι ψηλότερες από τις αντίστοιχες των σταθερών. Η διαφορά αυτή είναι μεγαλύτερη όταν η διάρκεια συνεδρίας δεν είναι μεγαλύτερη από 75  $min$ .

#### ΣΥΖΗΤΗΣΗ.

Από τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα προκύπτει πως η τιμή της  $\bar{V}$  αποτελεί κύριο παράγοντα που χαρακτηρίζει το ρυθμό προσρόφησης και συνεπώς πίο αντιπροσωπευτική από την  $V_0$ . Τούτο γιατί η  $\bar{V}$  αναφέρεται στις συνθήκες επαφής της υγρής και της στερεής φάσης.

Τα όρια μεταβολής της ταχύτητας ροής για ένα βιολογικό ρευστό που θα κινείται σε μία εξωσωματική διάταξη είναι περιορισμένα. Ο στόχος να επιτευχθεί η επιθυμητή κάθαρση μπορεί να γίνει μεταβάλλοντας μόνο τη  $\bar{V}$ . Όπως είναι γνωστό η  $\bar{V}$  μπορεί να επηρεαστεί, εκτός από την  $V_0$ , από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της στήλης, το σχήμα των σωματιδίων και το πο-

ράδες αυτής.

Οι μεγαλύτεροι ρυθμοί απομάκρυνσης της τοξικής ουσίας με διατάξεις ρευσταιωρούμενων κλινών έναντι στεθρών με την ίδια  $\bar{V}$ , μπορούν να αποδοθούν στην πρόσθετη κίνηση των σωματιδίων που μεταβάλλουν τα περατωτικά στρώματα στην ενδοεπιφάνεια στερεού-ρευστού.

Η εξάρτηση της "κάθαρσης" από την  $\bar{V}$  για δεδομένης διάρκειας συνεδρίας *hemoperfusion* μπορεί να δώσει τον επιθυμητό ρυθμό μεταφοράςμάζας ώστε να αποφεύγονται τα φαινόμενα διατάραξης της ισορροπίας του οργανισμού.

*Key words:* uric acid, hemoperfusion, charcoal, clearance.

#### SUMMARY

A STUDY ON THE EFFECT OF MEAN LINEAR VELOCITY ON THE CLEARANCE OF URIC ACID AQUEOUS SOLUTIONS BY FIXED AND LOOSE BEDS FILLED WITH ACTIVATED CARBON.

E.Papadimitraki-Nathanael, B.N.Nathanael, H.Tsoukali-Papadopoulou

Lab. of Forensic Medicine and Toxicology, Aristotelian University, AHEPA Hospital, Thessaloniki.

In the present paper the influence of mean linear velocity  $\bar{V}$  cm/min on the clearance ( $X$ ) ml/min/g of the adsorbent of uric acid aqueous solution by fixed and loose beds filled with activated carbon has been studied.

An increase of clearance with the value of the mean linear velocity is confirmed. This dependence is higher as the duration and the mean linear velocity is lower. The extension of the adsorption and the increase of the mean linear velocity decrease this dependance.

This study may be useful in order to find out the optimum conditions for hemoperfusion treatment.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Dunea, G. and Kolff, W.J.: Clinical Experience with the Yatzidis Charcoal Artificial Kindley. *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs.* 11 : 178 - 182, 1965
2. Wober, W.J., and Morris, J.C. : Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Proc. Amer. Soc. Civill Engr. J. Engr.* 89, /A:2:31, 1963.

3. Davis, T. : Activated carbon fibers in hemoperfusion devices, *Kidney Inter.*, 7 : 406 - 408, 1975.
4. Bobeck, J.D., Cipoletti, J.J. and Mel Wexler : Isothermic and Kinetic studies of uremic metabolite adsorption with Ampersorb XE-344 resin. *Kidney Inter.*, 13 suppl. 8, 163 - 169, 1978.
5. Andrade J.D., Van Wagenen, R., Chen C., Ghavamian M., Volder, J., Kirkham R., and Kolff W.J. : Coated adsorbents for direct blood perfusion: Hama/Activated Carbon. *Trans Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, 17 : 222, 1971.
6. Yatzidis, H. : Advantages of a new heparin - grafted blood charcoal depurator. *Ist Intern. meeting of clinical nephrology*, Sep. 3<sup>th</sup> and 4<sup>th</sup>, 1977.
7. Henry, R.J. : *Clinical Chemistry : Principles and Technics*. New York, Hoeber Medical Div. Harper 1 Row, Publishers, p. 278 - 280 , 1969.

## POSSIBILITY OF GERMANIUM RECOVERY FROM FLY ASH

A.I. ZOUBOULIS\*, I.N. PAPADOYANNIS\*\* and K.A. MATIS\*

\* *Lab. Gen. and Inogr. Chem. Technol.*

\*\* *Lab. Anal. Chem.*

*Dept. Chem., Univ. Thessaloniki, 54006 Greece*

(Received June 16, 1987)

### SUMMARY

Millions of tons of fly ash are produced every year as a waste from power plants. A possible way of utilising them is to consider fly ash as a resource for minerals and one of the existing trace elements is germanium. A hydrometallurgical route by leaching of fly ash, at different laboratory conditions, is examined in this paper as the first step to extract germanium, by dissolving it. This could be followed by ion flotation of germanium from the solution. Some scale-up experiments concerning this stage are given and the process is discussed.

Key words: Fly ash, germanium, leaching, ion flotation, recovery, kinetics.

### INTRODUCTION

Vast quantities of pulverised fuel ash (fly ash) are produced each year from coal burning power plants. According to Public Power Corporation estimations, this production in 1985 would reach the amount of 7.5 million of tons in Greece<sup>1</sup>. Today, fly ash is partly utilised, in our country, in the cement production<sup>2</sup>.

But the main quantity is considered as a solid industrial waste. As an alternative to disposal, fly ash can be processed as a resource for minerals and valuable by-products, which could simultaneously solve the environmental problem. The ash is already mined, pulverised and readily available in substantial quantities of consistent composition. Among the trace metals that it contains, is germanium.

However, only the total (if possible) recovery of all the constituents of fly ash is envisioned of economic significance and also a great impact on the ash disposal problem. For instance, recovery of aluminium alone from fly ash, a procedure extensively investigated, is not antagonistic with the traditional production of the metal from bauxites.

The use of germanium in fiber optics and infrared lenses increased dramatically in the late 1970's. These have become the dominant applications for germanium and so increased the significance of this element.

Total world germanium production was in 1983, 85,000 kg, while total

world germanium demand was forecast to grow at an average annual rate of 6.9% for the period 1983-2000<sup>3</sup>. Today most reserves of germanium occur in sphalerite, but the world reserve base could be expanded, if recovery of germanium from coal flue dust was to be reinitiated. World resources of germanium in coal have been estimated at 4,5 million kg<sup>3</sup>.

The published producer prices in U.S.A. was in 1983 at \$1,060 per kg for germanium metal and \$660 per kg for germanium dioxide<sup>3</sup>.

Today, it is known that germanium is found in many coals<sup>4</sup>. The vertical distribution in coal varies, but the element generally has the tendency to concentrate near the edges of coal veins. Apparently, germanium petrographic distribution has little importance, when the possibility of its recovery is examined. It seems that attention should be paid to methods which tend to enrich germanium in the flue dusts.

The greater concentration was found in the finer particles of fly ash, of -20  $\mu\text{m}$ . Different types of furnaces were also tested and the material balance of germanium was calculated<sup>4</sup>. Certainly, one cannot expect PPC to change its furnaces, in order to achieve fly ash enrichment in germanium. However, an efficient system of dust collection would help.

Germanium rarely forms ores of its own and this further points out the importance of its recovery from coal fly ash. There are countries that cover all their industrial production necessities in germanium using as raw material the fly ash, where germanium is concentrated<sup>5</sup>. The occurrence of the metal in coals and fly ash has been recently reviewed<sup>4</sup>. The possibilities of formation of various germanium compounds during the burning of coal were also examined from the point of view of chemical thermodynamics.

Concerning the extraction methods of germanium, the usual practice is a pyrometallurgical first stage; being followed by a certain separation process, such as precipitation, solvent extraction or ion exchange<sup>6-10</sup>. Sintering of fly ash with sodium carbonate and lime showed a recovery more than 90% of germanium. The product was removed in a dilute solution of iron chloride and then processed with chloride<sup>4</sup>. Instead, sintering with alkali chlorides and then processing with sulphuric acid was applied, or even gasification of germanium as volatile sulphides.

After the separation, germanium oxide is usually washed and dried, and reduced in a furnace so that the element is obtained. For its main



application in the electronic industry, a final purification is needed, usually by zone refining.

However, during the last decade we witnessed a real outburst in hydrometallurgy, with the increasing dependence on lower grade ores of the primary and strategically important metals<sup>11</sup>. This route offers some serious advantages over pyrometallurgy.

Hydrometallurgy, which was first industrially applied for uranium extraction and later in copper production, is the field where the extraction and recovery of metals are accomplished by the use of aqueous solutions in comparatively low temperatures, contrary to pyrometallurgy. And so, leaching is the first stage in hydrometallurgical processing<sup>12</sup>. Some of the advantages of hydrometallurgy, except the obvious low energy requirements, are that it is suitable for composite minerals of low grade (as mixed sulphides), it gives pure products and does not create environmental problems with dust or gaseous wastes, as sulphur dioxide.

Flotation, ion or precipitate, is an effective alternative for the separation of germanium, with the advantage of being able to remove trace quantities of dissolved species, with or without previous precipitation and that is the reason why it has been used in analytical chemistry as a preconcentration technique. Also, it avoids the use of expensive reagents, spent usually in large amounts in other separation processes and generally, has no problem in the final separation of phases.

Scope of this paper is to present some laboratory work carried out on two aspects of germanium recovery: the first being leaching of fly ash in order to dissolve the metal and the second involving ion flotation of germanium from dilute aqueous solutions. Preliminary results on the latter has been reported elsewhere<sup>13</sup>.

Published work on leaching of the fly ash is rather poor. A maximum extraction reaching 92% from alkaline fly ashes was succeeded<sup>14</sup> by sulphuric acid dilute solutions of 0.25%, which did not react significantly with the other constituents of fly ash. It is noted that theoretically the maximum possible concentration of germanium in solution can not overpass the solubility of germanium dioxide, which is 2-5 g per liter at 293-8 K at a pH range of 2-6.

Also in Soviet Union, leaching with basic solutions was tested effectively<sup>15</sup>. Another researcher<sup>16</sup>, proposed the removal of silicon dioxide initially by heating after the addition of hydrofluoric acid, as silicon dioxide is

a major constituent in fly ash and could otherwise act as adsorbent in the leached solution for dissolved trace elements, such as germanium.

Previous work on germanium flotation involves that of tannate and gallate complexes, of citrate and tartrato-germanium acid and also of trihydroxofluoronate complexes with rosin amine acetate<sup>17</sup>, among others.

### MATERIALS AND METHODS

Laboratory leaching experiments were conducted in a 300 cc stirred pressure reactor, purchased from Parr; the material of construction being Monel 400. The unit had provisions for adding or withdrawing reactant (gas or liquid) and for controlling the factors governing the process, such as temperature and pressure. The tests at 70°C were at atmospheric pressure.

Fly ash samples were kindly supplied by PPC from its two major coal burning power centers in Kardia and Megalopolis. The samples are designated respectively as K and M, and their corresponding analysis is given in Table I for the main constituents.

TABLE I

Chemical analysis of fly ash samples (provided by P.P.C.).

Constituent (%)	Kardia		Megalopolis
	Unit 1	Unit 2	
Loss on ignition	3.15	3.00	1.87
SiO <sub>2</sub>	29.28	28.49	49.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.66	12.72	18.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.77	4.65	8.50
TiO <sub>2</sub>	0.26	0.24	0.90
CaO	36.07	35.80	14.98
MgO	3.98	5.15	3.15
SO <sub>3</sub>	5.67	5.46	2.21
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	1.01	0.93	1.06

A study of trace elements of Greek coals from the Institute of Geology and Mineral Exploitation was recently presented<sup>18</sup>, but did not include information on germanium. In USA, the phase relations have also been described<sup>19</sup>. In our previous work<sup>20</sup>, we have analysed those samples to find their germanium content with a new wet ashing method followed by flameless A.A.S. The germanium content found was in the range of 150 µg/g fly ash.

The experimental procedure was the following: a portion of 2.0 g of fly ash was weighed and transferred into the vessel (or bomb) together with 200 cc of the appropriate leaching solution, which was either sulphuric acid or caustic soda. The bomb was then heated to the preselected temperature, where the system was left for 20 min under a constant stirring of 70 rpm, which could not be altered. After cooling, the chemical reactor was opened and the sample collected. Its volume was measured and the solid residue was separated by filtration. Some of the samples, before leaching, were previously roasted at about 600°C for more than 48 h, to get rid of the contained unburnt carbon, which was thought to be causing problems because of its adsorptive properties; these samples are designated with the subscript r.

The aqueous phase was then analysed for germanium by atomic absorption spectrophotometry using a graphite furnace after solvent extraction<sup>20</sup>. Due to extreme difficulties faced with this analysis (mainly with silicon and carbon), the leaching experiments chronologically followed the work on flotation, when the analysis problem was solved.

The bench scale dispersed-air flotation system<sup>13</sup>, where the term dispersed-air refers to the way gas bubbles were generated, was constructed at the laboratory. It consisted of a nitrogen cylinder, connected to the flotation cell through a gas humidifier, a filter, an open mercury U-tube manometer, a rotameter and a low flow rate controller.

The flotation cell, which was cylindrical with 3.4 cm diameter and 14 cm height, was made from a piece of glass tubing blown on to a Schott D<sub>4</sub> fritted funnel (porosity 10-16 µm) and having the same diameter. The cell volume was approximately 120 cc. Special arrangements were provided for the collection of foam and sampling of solution.

A similar funnel (of 4 cm height) glass blown to a tube, of 4.5 cm in diameter and 46 cm high, was used for the scale-up tests, accepting a liquid volume up to around 500 cc, excluding the foam layer. These expe-

riments, for the time being, had to be carried out only to pure solutions. Flotation conditions were: nitrogen flow rate 200 cc/min, pH of solution about 7, ambient temperature and initial germanium concentration at the range of 10 ppm<sup>13</sup>. The former variable was checked in the present.

In this case, colorimetric chemical analysis was applied for germanium, following the phenylfluorone method in acidic solutions, which forms with  $\text{Ge}^{4+}$  a red complex, stabilised with the addition of a colloid substance, like gelatin<sup>21</sup>. A preceding separation stage, such as distillation of germanium tetrachloride from 6 N hydrochloric acid solution or extraction by carbon tetrachloride from 8-9 N HCl solution, is needed to remove inhibiting elements.

## RESULTS AND DISCUSSION

A wet ashing analytical method, which was earlier reported by the authors<sup>20</sup>, was used for the determination of germanium in lignitic fly ashes, by flameless AAS after extraction into dicyclohexyl-18-crown-6 methyl-isobutyl ketone solution. Several solvents was also tested for the extraction of the metal. The positive interference of various ions during the determination was examined by introducing them into the solution. The proposed technique was further verified by standard additions of germanium to the samples before incineration.

The laboratory tests on leaching, are given in Table II showing the determined values of germanium recovered in the solution. Temperatures of 70, 100 and 200°C were tried at various leaching solutions, with or without previous roasting of the sample. The obtained solutions after leaching had a concentration of germanium generally of the order of 10 ppm.

From these presented results, however, except of the occurrence of germanium in the leached solution and also the range of germanium concentration, no other definite conclusion can be extracted.

Processes of complex formation has been used for concentrating germanium. The reason is that nearly all the germanium present in solution, if the metal speciation is examined, at low concentrations below  $10^{-2}$  M and at pH from 2 up to 7, exists in the form of the very slightly dissociated metagermanic acid. The latter was floated by application of pyrogallol, acting as activator, and the addition of a suitable surfactant, as laurylamine<sup>13</sup>. Various parameters of the process have been investigated. It was

TABLE II

Results of leaching experiments (laboratory tests).

No	Sample		Leaching		Ge
	Origin	Medium-%	Conditions(°C)	g/ton f.a.	
1	K <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5	200	112.0	
2	M <sub>1</sub>	"	"	166.0	
3	K <sub>1r</sub>	"	"	311.5	
4	M <sub>1r</sub>	"	"	120.0	
5	K <sub>1</sub>	NaOH 0.5	"	248.5	
6	K <sub>1r</sub>	"	"	253.5	
7	M <sub>1</sub>	"	"	128.0	
8	M <sub>1r</sub>	"	"	139.0	
9	K <sub>1r</sub>	"	100	140.0	
10	M <sub>1r</sub>	"	"	243.5	
11	K <sub>1r</sub>	" 8.0	"	390.0	
12	M <sub>1r</sub>	"	"	325.0	
13	K <sub>1r</sub>	"	200	104.0	
14	M <sub>1r</sub>	"	"	406.5	
15	K <sub>2r</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5	70	650.5	
16	M <sub>1r</sub>	"	"	486.0	
17	K <sub>2r</sub>	NaOH 0.5	"	199.0	
18	M <sub>1r</sub>	"	"	134.0	

seen that the complex acid  $(H_2Ge)L_3$ , which dissociates forming  $(GeL_3)^{2-}$  anions, can be floated by cationic surfactants.

Further, experiments are presented here; the results are shown in Figure 1. It was generally observed that nitrogen flow rate was not really affecting the final constant conditions, as in this case of ion flotation a stoichiometric mechanism dominates. It was seen that over approximately 150 cc/min the obtained recoveries were satisfactory, for flotation duration of 300 s. As it is apparent from the figure, above this period the remaining germanium after flotation was of the order of 1 ppm or less, without any more significant changes. Also, it was found that initial conditioning did not have any effect on the process, giving germanium recoveries over 90% even with no conditioning at all.

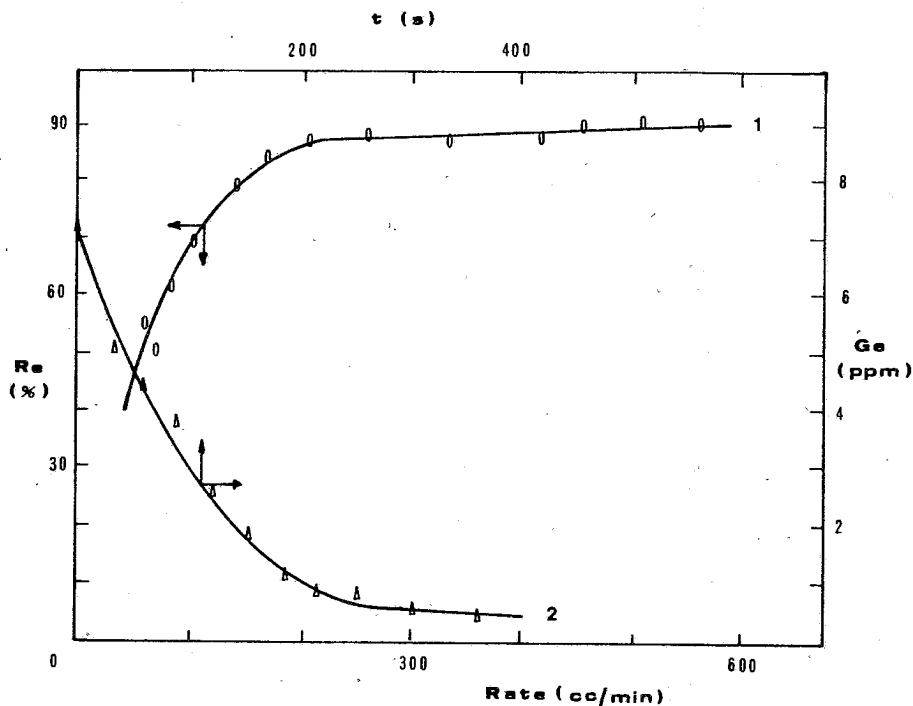


Figure 1. Variation (1) in the recovery of germanium at different gas flow rates and (2) in germanium remaining concentration in the solution with flotation time.

The scale-up experiments, at one stage, are presented in Table III, covering two flotation periods, that are indeed low (5 and 10 min); noticing increase in recovery at the longer runs. In all cases germanium ion recoveries in the foam layer were promising, over 74%. The noticed decrease, with the increased cell height (mainly), are possibly due to two reasons; (i) the wall effects and (ii) the internal reflux of floated material towards the solution; phenomena that have been previously observed and discussed for similar problems<sup>22, 23</sup>.

TABLE III

Results of flotation scale-up experiments (one stage).

Treated volume (cc)	Recovery (%)	
	Retention time, 5 min	10 min
100	90.0	92.0
250	82.9	86.6
500	74.3	78.0

The basic concepts and practice of scale-up in flotation was already examined<sup>24</sup>, although there is no general agreement on its necessity. Of course, the principles of scale-up and reactor design in chemical technology are generally well established<sup>25</sup>.

Flotation kinetics are often used in research by examining the various parameters that influence the process rate. Knowing the rate of flotation of a dissolved material, the different operational variables can be foreseen. This could lead to improved separation and proper design of the unit.

The method followed in the present was a macroscopic empirical one, consisting of the investigation of changes in concentration of germanium in solution as a function of time. It is rather a fast way to collect information with practical significance, as it can be easily applied to industrial cases. In this method of treatment, it was assumed that during the whole period one equation describes the process<sup>26</sup>.

What is useful in these studies is the expression of average flotation rate, calculated as the ratio of recovery over the time it was obtained,

$v_m = R/t$  (% min<sup>-1</sup>), and specific coefficient of flotation rate given as  $\log(1/(1-R))$ . The latter is applied for the special case of artificial conditions. Both were calculated and presented in Figure 2.

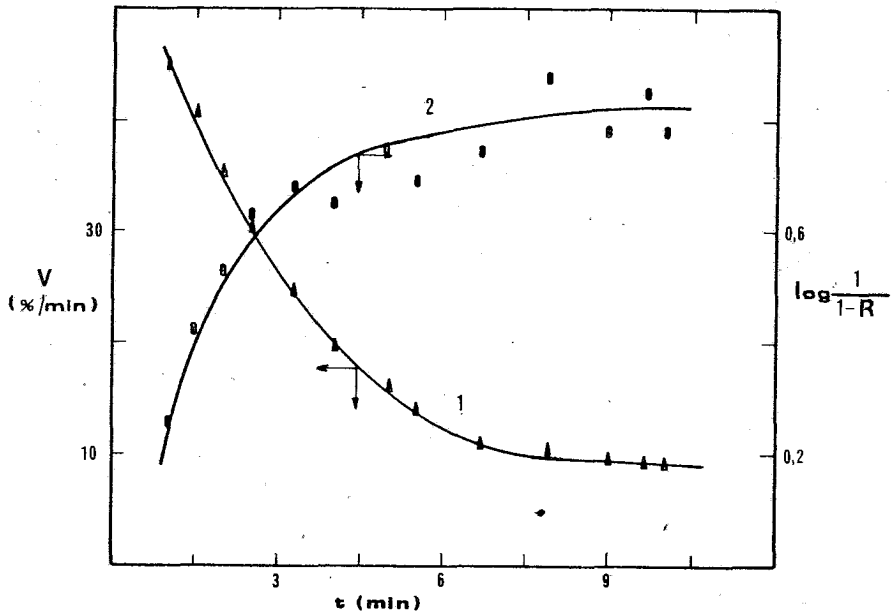


Figure 2. Effect of flotation time on (1) average flotation rate and (2) specific coefficient of rate.

Conclusions can be derived, in this matter, as for the way flotation rate was altered during the experiment. For instance, near the end of batch flotation the rate was decreased. The coefficients, although very simple, do not describe uniquely the changes in the rate of flotation. The magnitudes of the relationship are affected not only by the rate of flotation at a given moment but also by the behaviour of the system preceding it.

Certainly, the background of chemical kinetics helped in the analysis of the results. For the flotation rate, a general equation of the form:  $r = dC/dt = -k_n C^n$  is usually adopted. Where the minus sign means that the concentration of material in solution is reduced with time, the  $k_n$  is the rate constant; that is a complicated function including, among other, the reagents concentration, cell geometry, froth removal rate, conditioning,



size of particles, etc. The kinetic order of the process is represented by the number  $n$ .

The first-order equation was found to fit with good agreement<sup>27</sup>. Considering that germanium flotation recovery from dilute solutions was following the first-order kinetics, the values of the flotation rate constant were calculated, given as Table IV. As it is observed, the different gas flow rates that were examined did not have any significant effect on the rate constant, neither on maximum recovery.

TABLE IV

Flotation rate constants and maximum Ge recoveries for different gas flow rates.

Flow rate (cc/min)	$k$ ( $s^{-1}$ )	$R_{max}$ (%)
100	0.0078	93.8
150	0.0086	96.4
200	0.0079	93.1
300	0.0080	95.5

Another advantage of ion flotation is that it could recover germanium from liquid industrial wastes or spent solutions. Laboratory's current research in the field is orientated towards the study of this separation process and its selectivity for germanium, in the presence of other metal ions in dilute aqueous solutions, such as those leached from fly ash.

## CONCLUSIONS

From the leaching experiments, at low temperature and using dilute solutions of sulphuric acid or caustic soda, it was observed that the recovered germanium was of the order of 100 g/ton of fly ash. Ion flotation was shown to be an effective separation method for germanium recovery from dilute aqueous solutions, that could be possibly applied to the leached solutions as the second stage of treatment. Aspects of this process, concerning mainly the design, were investigated but applied on pure germanium solutions.

However, only the total recovery of all the constituents of fly ash is considered to be significant from the economic point of view and in the meantime, an impact on the disposal problem of the millions of tons of fly ash, which are produced every year at the power plants of Public Power Corporation.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

### ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

A.I. Ζουμπούλης, I.N. Παπαδογιάννης, K.A. Μάτης

Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ.

Εκατομμύρια τόνοι ιπτάμενης τέφρας παράγονται κάθε χρόνο ως απόβλητο από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της ΔΕΗ. Μια πιθανή μέθοδος εκμετάλλευσής τους είναι η θεώρηση της τέφρας ως πηγή ορυκτών, και ένα από τα ιχνοστοιχεία που συνυπάρχουν είναι το γερμάνιο. Στην εργασία αυτή εξετάζεται ως πρώτο στάδιο εξαγωγής του γερμανίου μια υδρομεταλλουργική οδός, για τη διάλυση του στοιχείου. Μελετήθηκαν διαφορετικά δείγματα ιπτάμενων τεφρών, προερχόμενων από την Καρδιά (Πτολεμαΐδα) και τη Μεγαλόπολη, κάτω από δξινες ( $H_2SO_4$  0,5%) και αλκαλικές (NaOH 0,5% ή 8,0%) συνθήκες σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (70, 100 και  $200^{\circ}C$ ). Καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στα δξινα διαλύματα, στη θερμοκρασία των  $70^{\circ}C$ .

Στο διάλυμα που προέρχεται από την έκπλυση είναι δυνατό να εφαρμοστεί η ιονική επίπλευση για την απομάκρυνση του περιεχομένου γερμανίου. Για τη διεργασία αυτή δίνονται αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση της παροχής του αερίου στην ανάκτηση του γερμανίου και του χρόνου στο ποσό του γερμανίου που παραμένει μετά την επίπλευση στο διάλυμα. Παρουσιάζονται επίσης αποτελέσματα από πειράματα μεγέθυνσης και σχολιάζεται η διαδικασία. Εξετάζεται τέλος η κινητική της επίπλευσης, υπολογίζονται χαρακτηριστικά μεγέθη αυτής (σταθερά ρυθμού επίπλευσης, μέσος ρυθμός επίπλευσης, ειδικός συντελεστής ρυθμού επίπλευσης).

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Public Power Corporation for the supply of fly ash samples and analysis of constituents (presented in Table 1).

Experimental collaboration of Chemistry Student Mr. A. Kapetanoulis is acknowledged.

## REFERENCES

1. Public Power Corporation, Conf., "Utilisation of Fly Ash", Ptolemaida, April (1983).
2. Matis K.A., Deliyanni-Yannakoudaki E., *Chim. Chron. (Gen. Ed.)* 48, 39(1983) (Gr).
3. U.S. Bureau of Mines, Bulletin 675, "Mineral Facts and Problems", Washington (1985).
4. Matis K.A., Zoumboulis A.I., *Tech. Chron. C* 4, 1-4 31(1984) (Gr).
5. Jastzebski J., Rosinki S., *Koks Smola Gaz.* 13 (718), 185 (1968).
6. Waters R.P., Kenworthy H., US Bureau of Mines Rep. Invest. 6940 (1967).
7. Reed C.F., U.S. Pat. 2, 898, 188, Aug. 4 (1959).
8. Powell A.R., et al. *J. appl. Chem.* 1, 541, (1951).
9. Pilkington E.S., *Austral. Pat.* 235803 (1968).
10. DeSchepper A., et al, U.S. Pat. 3,883,664 May 13 (1975).
11. Advanced Research Institute, "Hydrometallurgical Process Fundamentals", Cambridge, July (1982).
12. Yannakoudakis D.A., Matis K.A., "Introduction in Chemical Technology" Univ. Thessaloniki (1982-3) (Gr.).
13. Stalidis G.A., Matis K.A., Zoumboulis A.I., *Chim. Chron. (New Ser.)*, 15, 133, (1986).
14. Shpirt M.Ya., Blavatnik V.M., *Khim. Tverd. Topl.* 2, 107 (1968) (Russ.).
15. Aleksandrova L.N., et al, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zavod. Tsvet. Met* 13, (3), 146 (1970) (Russ.).
16. Memel J., *Brit. Pat.* 774, 706, May 15 (1957).
17. Seifullina I.I., et al, *Zh. Prikl. Khim.* (a) 46, (9), 1950 (1973), (b) *ibid.* 47 (12) 2650 (1974), (c) *ibid.* 48 (6), 1311 (1975).
18. Koukouzas K., et al, *Int'l Meet.*, "Exploitation of Low Calorific Value Solid Fuels", P.P.C., Ptolemaida, Sept. (1985).
19. Oak Ridge Natl. Lab., Electric Power Research Institute, EA-1822, Proj. 1061, May (1981).
20. Papadoyannis I.N., Matis K.A., Zoumboulis A.I., *Anal. Letters*, 18, (A19), 2467 (1985).
21. Nazarenko V.A., et al, *Zavod. Lab.* 24 (1), 6 (1958).
22. Wood R.F., Dick R.I., *J. WPCF*, Feb., 304 (1973).
23. Katz W.J., *ibid.* 36 (6), 407 (1964).
24. Rebbly I.G., Pande A., *J. Mines, Metals and Fuels* 22, (5), 132 (1974).
25. Backhurst J.R., Harker J.H., "Process Plant Design", Heinemann, London (1973).
26. Zoumboulis A.I., Ph.D. Thesis, Dept, Chem. Univ. Thessaloniki (1986).
27. Matis K.A., Stalidis G.A., and Zoumboulis A.I., *Sep. Sci. and Techn.*, 23 (4&5), 347 (1988).

FLACHBANDPOTENTIAL OXIDISCHER HALBLEITER AUS PHOTOPOTENTIAL-  
MESSUNGEN.

I. POULIOS, O. FRUHWIRTH

*Laboratorium für Physikalische Chemie, Universität von  
Thessaloniki, 54006 Thessaloniki, Griechenland.*

*Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe,  
Technische Universität Graz, Österreich.*

(Received October 22, 1987, in revised form August 8, 1988)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird das Photopotential von einigen n-leitenden ZnO-Einkristallen und gesinterten ZnO-Pillen und von einem TiO<sub>2</sub>-Einkristall in einer 0,1 M Borax-Lösung unter galvanostatischen Bedingungen gemessen. Die Linearität zwischen dem Photopotential ( $V_{ph}$ ) und dem Elektrodenpotential ( $V_e$ ) im Dunkeln<sup>1</sup>, kann an allen Halbleiterproben beobachtet werden, sowohl an den Einkristallen, als auch an den gesinterten Tabletten. Durch Extrapolation der Geraden kann das Flachbandpotential ( $V_{FB}$ ) des Halbleiters bestimmt werden. Ein Vergleich der so erhaltenen  $V_{FB}$  mit dem aus der Mott-Schottky-Geraden zeigt, daß auch Photopotentialmessungen unter galvanostatischen Bedingungen verwendet werden können, um das Flachbandpotential eines oxidischen Halbleiters zu bestimmen. An einem ZnO-Einkristall wird weiters die Abhängigkeit des Photopotentials und des Flachbandpotentials vom pH-Wert der Lösung gemessen. Für die Begründung der Ergebnisse wird ein einfaches phenomenologisches Kondensatormodel verwendet.

Key words: Semiconductors, flatbandpotential, photopotential, zinc oxide.

EINLEITUNG

Eine sehr wichtige Größe zur Charakterisierung eines Halbleiters, der sich in Kontakt mit einem Elektrolyt befindet, ist sein Flachbandpotential gemessen in Bezug auf einer Referenzelektrode. Es entspricht dem elektronischen Zustand des Halbleiters, bei dem die energetische Lage der Elektronen im Halbleiter gleichverteilt ist, d.h. an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt kommt es zu keiner Verbiegung des Leitfähigkeits- und Valenzbandes,  $E_c$  und  $E_v$  (Abb. 1a).

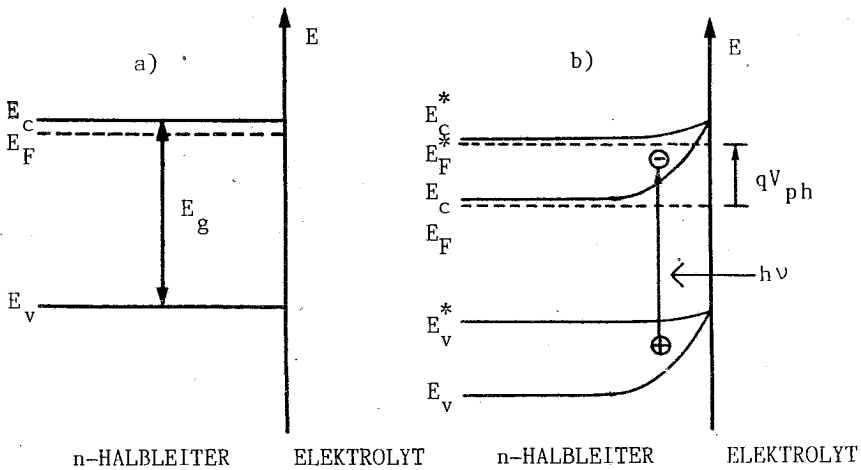


ABB.1: Elektronenenergieschema an der Phasengrenze eines n-Halbleiters, der sich in Kontakt mit einem Elektrolyt befindet  $E_g$  Bandabstand,  $E_F$ ; Fermienergie,  $E_C$ ; Leitfähigkeitsband,  $E_V$ ; Valenzband: (a) in der Flachbandsituation, (b) unter anodischer Polarisation im dunklen und im belichteten Zustand (\*).

Ist das Flachbandpotential eines Halbleiters bekannt, so kann die Lage der Bänder ( $E_C, E_V$ ) relativ zur Bezugs elektrode berechnet werden<sup>2</sup>.

Theoretisch läßt es sich mit Hilfe des Ansatzes von Butler<sup>3</sup> für jede beliebige Kombination Halbleiter/Elektrolyt bestimmen. Die wichtigste experimentelle Methode zur Bestimmung des Flachbandpotentials eines Halbleiters, der sich in Kontakt mit einem Elektrolyt befindet, basiert auf der Messung der differentiellen Grenzschichtkapazität ( $C$ ) unter potentiostatischen Bedingungen bei Variation des Elektrodenpotentials (Mott-Schottky-Näherung)<sup>4</sup>. Mit Hilfe dieser Näherung läßt sich zusätzlich die Donator- ( $N_D$ ) oder Akzeptordichte ( $N_A$ ) des Halbleiters bestimmen, je nachdem ob es sich um ein n- oder p-halbleitendes Material handelt. Schwierigkeiten treten auf, wenn die Linearität der Mott-Schottky-Gerade durch verschiedene Faktoren gestört wird (z.B. Oberflächenzustände, elektrolytseitige Raumladungen etc.).

Weiters läßt sich das Flachbandpotential aus Photostrommessungen mit Hilfe der Gärtnertheorie<sup>5</sup> bestimmen, doch nicht sehr befriedigend. Andere Methoden werden in der Literatur beschrieben<sup>6-9</sup>.

In dieser Arbeit wird an Hand von ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Proben eine zusätzli-

che einfache Methode zur Bestimmung des Flachbandpotentials eines oxidischen n-Halbleiters beschrieben. Gemessen wird die auftretende Änderung des Potentialabfalls an der Halbleiteroberfläche, wenn der n-Halbleiter/Elektrolytkontakt unter galvanostatischen Bedingungen anodisch polarisiert und mit genügend hoher Lichtintensität belichtet wird. Diese Potentialänderung wird Photopotential ( $V_{ph}$ ) genannt (Abb. 1b). Die Grundannahme der Überlegungen in dieser Arbeit basiert auf der Tatsache, daß die Ladung an der Halbleiteroberfläche unter galvanostatischen Bedingungen vor und nach dem Belichten gleich bleibt, vorausgesetzt, daß keine Umladungen oder Reaktionen stattfinden<sup>10</sup>.

#### MESSANORDNUNG

Die Meßanordnung (Abb. 2) bestand aus folgenden Teilen:

- 1) thermostatisierte photoelektrochemische Zelle
- 2) Potentiostat/Galvanostat, R-C-Brücke, Frequenzgenerator, X-Y-t-Schreiber
- 3) optische Einrichtung

Als Arbeitselektroden wurden n-leitenden mit Zn-dotierten ZnO-Einkristalle, die in Richtung der kristallographischen c-Achse eingebettet wurden, gesinterte n-leitende ZnO-Tabletten und ein mit Tantal dotierter  $TiO_2$ -Einkristall verwendet. Elektrische Kontakte wurden mit Leitsilber und mit Silberepoxy von der Elektrode zur Cu-Ableitung hergestellt.

Als Referenzelektrode wurde eine HgO/Hg-Elektrode in einer Boraxlösung verwendet, die über eine Salzbrücke (gefüllt mit 0,1 M Boraxlösung) mit der Meßzelle verbunden war. Ihr Potential gegenüber einer gesättigten Kalomelelektrode betrug +144 mV. Als Gegenelektrode kam Platin in Form einer Winkler Netzelektrode zur Anwendung.

Als Elektrolyt wurde eine 0,1 M Borax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ )-Lösung mit pH=9,2 verwendet, da der isoelektrische Punkt des ZnO bei 9,5 liegt und die Löslichkeit hier minimal ist. Für die pH-Abhängigkeit des Photopotentials wurde eine 0,1 M Boraxlösung verwendet, deren pH-Wert tropfenweise mit konz.  $H_2SO_4$ - oder konz. NaOH-Lösung sauer oder basisch eingestellt wurde. Der optische Teil bestand aus einem XBO 150/1 Xenonhochdruckbrenner (Binlux IIIA), aus einem Monochromator (Jarell-Ash, 1/4), aus Absorptionsfilter für die Eliminierung der Effekten 2. Ordnung, aus einer Linse und einem Al-Umlenkspiegel. Für die Experimente mit der ZnO-Elektroden wurde monochromatisches Licht von 365 nm verwendet, da bei dieser Wellenlänge der größte Photoeffekt beobachtet wurde. Die mit Tantal dotierte  $TiO_2$ -Elektrode, zeigte ein Absorptionsmaximum bei 380 nm.

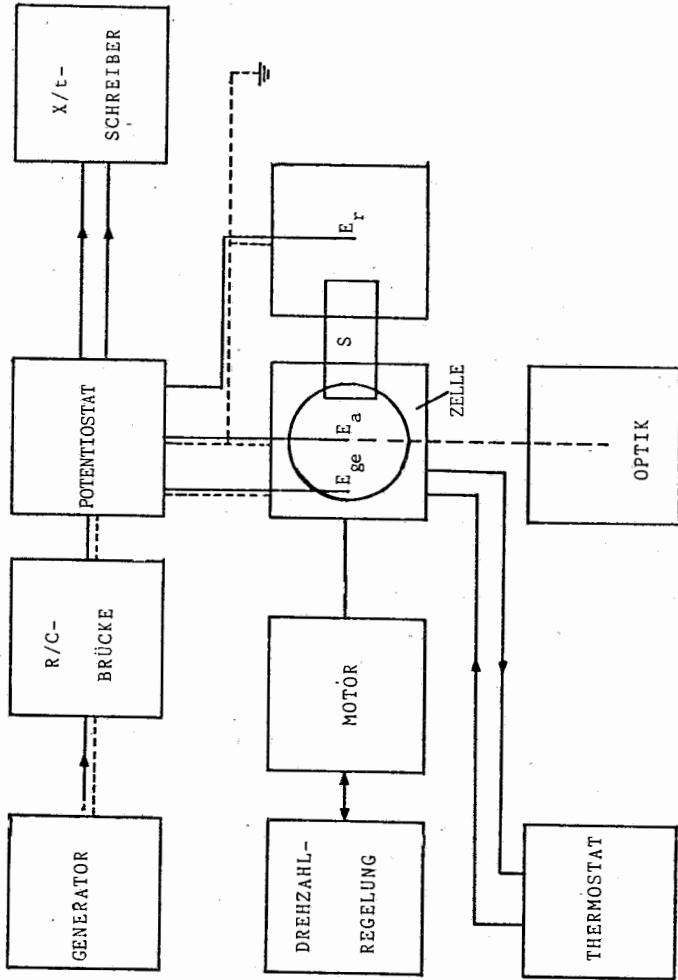


ABB. 2: Messanordnung;  $E_a$ ,  $E_{ge}$  und  $E_r$  sind die Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

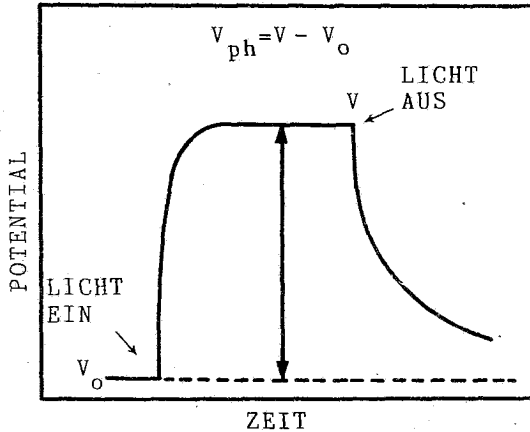


ABB.3: Änderung des Elektrodenpotentials unter galvanostatischen Bedingungen bei Lichteinwirkung.

Mit Hilfe des Galvanostaten wurde ein konstanter anodischer Strom der Halbleiterelektrode vorgegeben und die Einstellung des stationären Elektrodenpotentials ( $V_0$ ) abgewartet. Die Wartezeit erstreckte sich bis zu 30 min. Nach seinem Erreichen wurde die Elektrode mit monochromatischem Licht bestrahlt und wieder das Einstellen eines stationären Wertes ( $V$ ) abgewartet (ABB.3). Die Wartezeit erstreckte sich ebenfalls bis zu 30 min. Danach wurde das Licht abgedreht und wieder der Dunkelwert gemessen, der in den meisten Fällen vom ursprünglichen etwas abwich. Dies wurde durch Änderung des anodischen Stroms für mehrere  $V_0$ -Werte wiederholt.

Durch das Belichten verschiebt sich das Elektrodenpotential in die entgegengesetzte Richtung zu  $V_0$ . Die Differenz zwischen  $V_0$  und  $V$  wird Photopotential  $V_{ph} = (V - V_0)$  genannt und hat ein entgegengesetztes Vorzeichen zu  $V_0$  (vgl. ABB.3).  $V_{ph}$  stellt die Änderung des Oberflächenpotentials des Halbleiters bei Belichtung dar (ABB.1b).

Trägt man das Photopotential der ZnO-Elektroden gegen  $V_0$  auf, so erhält man einen linearen Zusammenhang mit der Steigung von ca. 1, sowohl für den ZnO-Einkristall (I), als auch für die gesinterten Tabletten (ABB.4a, 5a, 6a). Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszisse liefert den Potentialwert, bei dem der Halbleiter keinen Photoeffekt mehr liefert. Das ist der Fall, wenn sich der Halbleiter in der Flachbandsituation befindet.



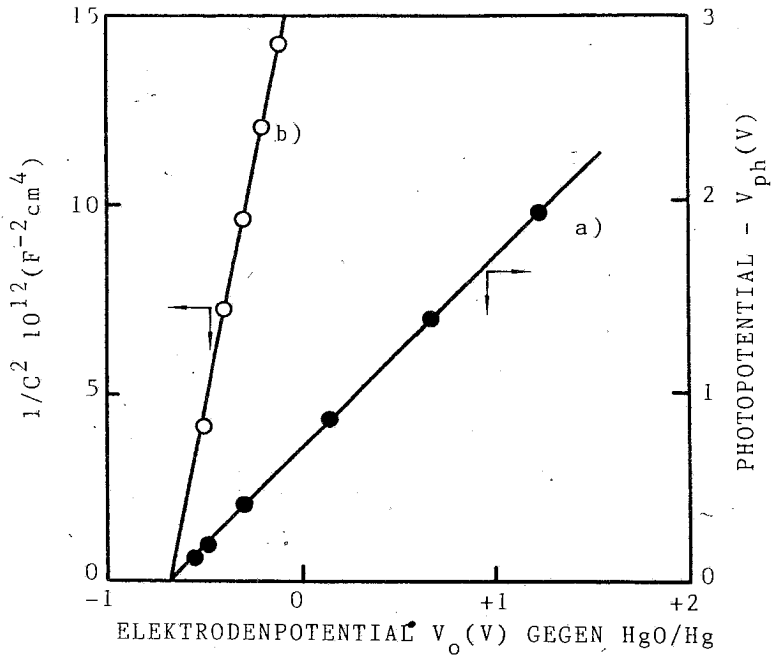


ABB.4: ZnO-Einkristall(I) in 0.1 M Boraxlösung: (a) Änderung des Photopotentials mit dem Elektrodenpotential unter galvanostatischen Bedingungen, (b) Mott-Schottky-Gerade unter potentiostatischen Bedingungen.

Zum Vergleich wurde die differenzielle Kapazität der ZnO-Elektroden im selben Elektrolyt unter potentiostatischen Bedingungen gemessen und die Mott-Schottky-Gerade auf dieselben Diagramme aufgetragen (ABB.4b, 5b und 6b). Wie aus diesen Abbildungen zu sehen ist, haben beide Geraden denselben Schnittpunkt mit der Abszisse, der das Flachbandpotential vom ZnO liefert.

In der ABB.7 wird die analoge Abhängigkeit des Photopotentials vom Elektrodenpotential für den  $\text{TiO}_2$ -Einkristall in zwei verschiedenen pH-Werten gezeigt.

Danach wurde an einem anderem ZnO-Einkristall(II) die Abhängigkeit des Photopotentials vom Elektrodenpotential bei verschiedenen pH-Werten des Elektrolyten gemessen. Der pH-Wert des Grundelektrolyten wurde tropfenweise mit einer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - oder konz.  $\text{NaOH}$ -Lösung sauer oder basisch gemacht. Die entsprechenden Geraden werden in ABB.8 dargestellt. Die Änderung des

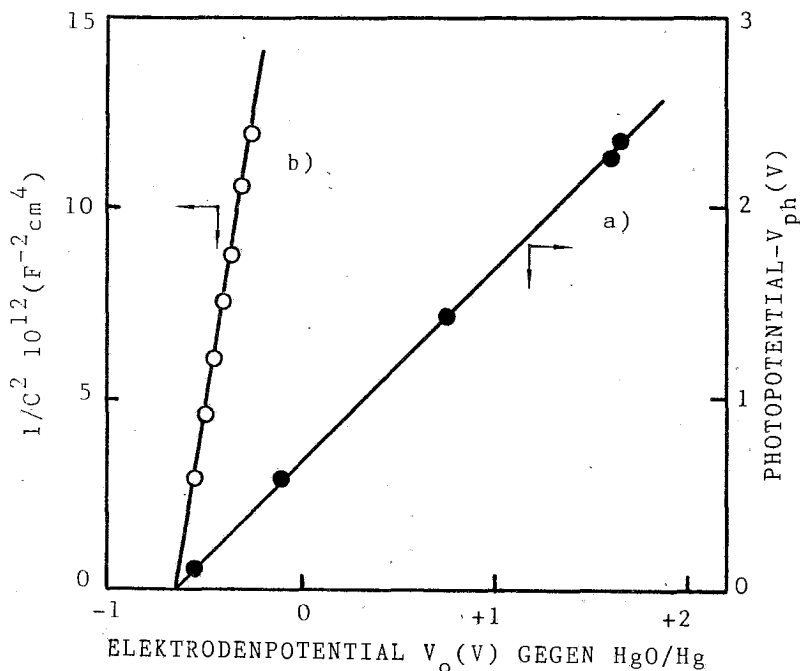


ABB.5: ZnO-Tablette (I) in 0.1 M Boraxlösung: (a) Änderung des Photopotentials mit dem Elektrodenpotential unter galvanostatischen Bedingungen, (b) Mott-Schottky-Gerade unter potentiostatischen Bedingungen.

pH-Wertes der Lösung verursacht, sowohl beim ZnO, als auch beim TiO<sub>2</sub> eine parallele Verschiebung der  $V_{ph} - V_o$ -Geraden mit steigendem pH-Wert zu kathodischeren Potentialen.

DISKUSSION

Die Linearität zwischen dem Photopotential  $V_{ph}$  und dem Elektrodenpotential  $V_o$ , die in den Abb. 4a, 5a, 6a und 7 zu sehen ist, führt durch Extrapolation der Geraden gegen  $V_{ph} = 0$  in das Flachbandpotential des Halbleiters. Phenomenologisch kann es an Hand des ZnO mit Hilfe eines einfachen Modells erklärt werden.

Wird ein n-Halbleiter, der sich in Kontakt mit einem Elektrolyt befindet, unter galvanostatischen Bedingungen anodisch polarisiert, so bildet sich an seiner Oberfläche eine Raumladungszone, deren Ladung entgegengesetzt der Oberflächenladung der Elektrolytphase ist und allein den ionisierten Donatoren an der Oberfläche des Halbleiters zugeschrieben wird.

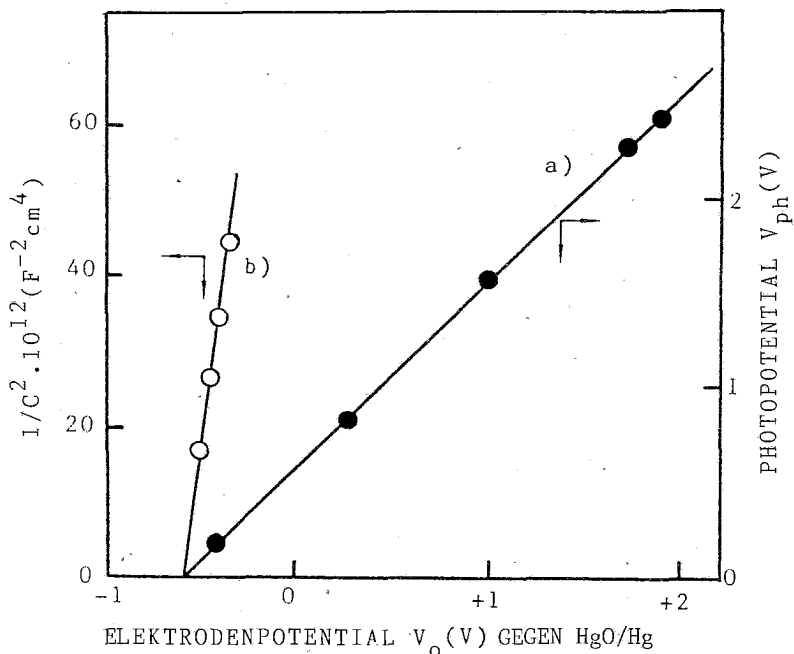


ABB.6: ZnO-Tablette (II) in 0.1 M Boraxlösung: (a) Änderung des Photopotentials mit dem Elektrodenpotential unter galvanostatischen Bedingungen, (b) Mott-Schottky-Gerade unter potentiostatischen Bedingungen.

Für die Raumladung  $Q$  an der ZnO-Oberfläche sind also im Dunkeln nur die ionisierten Donatoren verantwortlich. Wird die Grenzschicht ZnO/Elektrolyt belichtet, so entstehen in der Raumladungszone des Halbleiters Elektron-Loch-Paare (ABB. 1b). Unter galvanostatischen Bedingungen die generierten Elektronen reagieren mit den ionisierten Donatoren und die Löcher ersetzen die Ladung, die durch die Neutralization der Donatoren verloren gegangen ist, so daß die Raumladung  $Q$  an der Oberfläche des Halbleiters aufrechterhalten bleibt. Bei genügend hoher Lichtintensität kann angenommen werden, daß alle ionisierten Donatoren neutralisiert werden. Für die Raumladung des Halbleiters sind dann nur die generierten Löcher verantwortlich.

Wird angenommen, daß keine Oberflächenzustände existieren und praktisch keine Reaktionen an der Grenzschicht stattfinden, kann die Halbleiter/Elektrolytgrenzschicht als ein planparalleler Kondensator betrachtet werden. Die Kapazität dieses Kondensators besteht praktisch nur aus dem

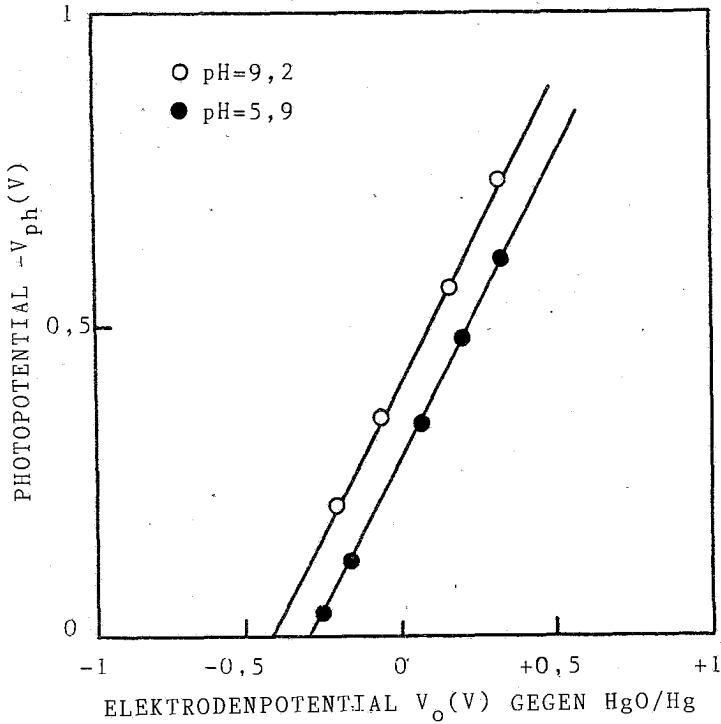


ABB.7: Änderung des Photopotentials mit dem Elektrodenpotential eines n-TiO<sub>2</sub>-Einkristalls unter galvanostatischen Bedingungen.

kapazitiven Anteil des Halbleiters, da die Kapazität der Helmholtzschichte im Elektrolyt vernachlässigt werden kann, weil sie viel größer und in Serie zur Kapazität der Doppelschichte des Halbleiters liegt. Für die Kapazität im Dunkeln gilt dann

$$C_D = \frac{Q}{V_D} \tag{1}$$

$C_D$ : Doppelschichtkapazität des Halbleiters im dunklen Zustand

$Q$ : Raumladung der Doppelschichte

$V_D$ : Potentialabfall in der Doppelschichte

Beim Belichten verschiebt sich das Potential auf negativeren Werte und nach dem Erreichen des Gleichgewichtes gilt ähnlich wie in Gl.(1)

$$C_L = \frac{Q}{V_L} \tag{2}$$

$C_L$ : Doppelschichtkapazität des Halbleiters im belichteten Zustand

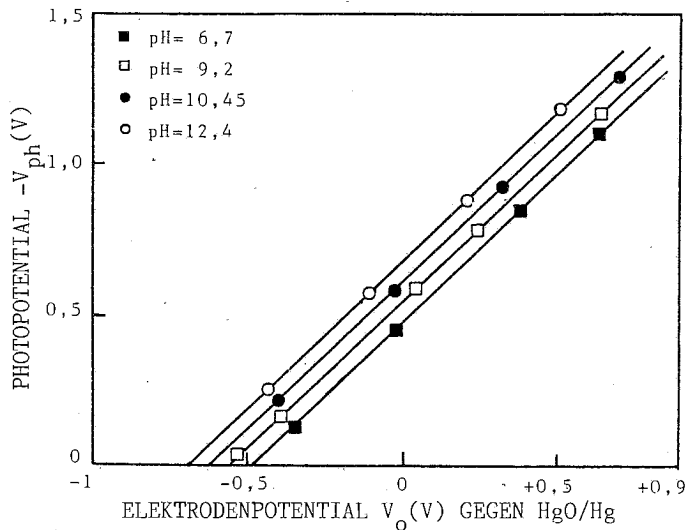


ABB.8: Änderung des Photopotentials mit dem Elektrodenpotential unter galvanostatischen Bedingungen des ZnO-Einkristalls(II) in verschiedenen pH-Werten.

Q :Raumladung der Doppelschichte

$V_L$ :Potentialabfall in der Doppelschichte

Für  $V_D$  und  $V_L$  gilt nach <sup>11</sup>

$$V_D = V_o - V_{FB} - kT/e \tag{3}$$

und

$$V_L = V - V_{FB} - kT/e \tag{4}$$

$V_o$ :Gemessenes Elektrodenpotential im dunklen Zustand

V :Gemessenes Elektrodenpotential im belichteten Zustand

$V_{FB}$ :Flachbandpotential des Halbleiters

Wie früher erwähnt, bleibt die Raumladung an der Halbleiteroberfläche unter galvanostatischen Bedingungen vor und nach dem Belichten gleich.

Aus Gl.(1) und Gl.(2) folgt dann

$$C_D \cdot V_D = C_L \cdot V_L \tag{5}$$

Aus Gl.(5) erhält man, unter Benutzung von Gl.(3) und Gl.(4) und der bekannten Beziehung  $V_{ph} = V - V_o$ , folgende Form für das Photopotential:

$$V_{ph} = \left( \frac{C_D}{C_L} - 1 \right) (V_o - V_{FB} - kT/e) \quad (6)$$

Durch eigene Kapazitätsmessungen unter galvanostatischen Bedingungen wurde festgestellt, daß  $C_L \gg C_D$  ist, wenn die Elektrode mit genügend hoher Intensität belichtet wird. In Gl.(6) kann der Quotient  $C_D/C_L$  als eine sehr kleine Zahl vernachlässigt werden.

Daraus folgt für das Photopotential

$$V_{ph} = -(V_o - V_{FB} - kT/e) \quad (7)$$

d.h. das Photopotential ist gleich groß und entgegengesetzt dem Oberflächenpotential des Halbleiters im unbelichteten Zustand. Dieser theoretischer Zusammenhang in Gl.(7) zwischen dem Photopotential ( $V_{ph}$ ) und dem Elektrodenpotential ( $V_o$ ) stellt eine lineare Funktion der allgemeinen Form  $Y=A+BX$  dar. Wobei  $Y=V_{ph}$ ,  $X=V_o$ ,  $B=-1$  und  $A=-(V_{FB}+kT/e)$  ist. Aus dem Schnittpunkt dieser Gerade mit der x-axis kann das Flachbandpotential des Halbleiters bestimmt werden. Dieser Punkt entspricht den Fall, wo  $V_{ph}=0$  ist. Mit Hilfe der Theorie der kleinsten Quadraten konnte festgestellt werden daß tatsächlich die experimentellen Funktionen  $V_{ph}=f(V_o)$  der verschiedenen Elektroden linear sind und die Steigung von ca.1 haben (Tabelle I).

Zusätzlich wurde das Flachbandpotential aus Kapazitätsmessungen unter potentiostatischen Bedingungen in Dunkeln mit Hilfe der Mott-Schottky-Näherung<sup>4</sup> bestimmt (ABB.4b,5b und 6b). Für sie gilt

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_o e N_D} (V_o - V_{FB} - kT/e) \quad (8)$$

C :differentielle Kapazität der Raumladungsschichte des Halbleiters

$\epsilon$  :Dielektrizitätskonstante des Halbleiters

$\epsilon_o$  :Dielektrizitätskonstante des Vakuums

e :elektrische Elementarladung

$N_D$  :Donatordichte des Halbleiters

Gl.(8) kann, auf analoger Weise wie Gl.(7), als eine lineare Funktion betrachtet werden, deren Schnittpunkt mit der x-axis das Flachbandpotential des Halbleiters liefert. Die errechneten  $V_{FB}$ -Werten aus den zwei Methoden werden in Tabelle II gegeben. Ein Vergleich zeigt, daß es eine gute Übereinstimmung der hier beschriebenen Methode mit der Mott-Schottky-Näherung existiert.

Die parallele Verschiebung der  $V_{ph}/V_o$ -Geraden mit dem pH-Wert für den

TABELLE I: Fehlerrechnung der Flachbandpotentialwerten einiger ZnO-Elektroden aus Photopotentialmessungen.

Elektrode	A	B	$\delta A^*$	$\delta B$	$R^2$	$V_{FB}(V)$
Einkristall(I)	0.687	1.02	0.008	0.012	0.99	-0.713±0.008
Tablette(I)	0.627	0.99	0.013	0.012	0.99	-0.653±0.013
Tablette(II)	0.587	0.96	0.005	0.003	1.00	-0.613±0.005

$$* \delta A = \delta V_{FB}$$

TABELLE II: Flachbandpotentiale einiger ZnO-Elektroden aus Kapazitäts- und Photopotentialmessungen bei pH=9.3 gegen HgO/Hg.

Elektrode	$V_{FB}(V)$ aus $1/C^2$	$V_{FB}(V)$ aus $V_{ph}$
Einkristall(I)	-0.702±0.012	-0.713±0.008
Einkristall(II)	-0.600±0.014	-0.590±0.010
Tablette(I)	-0.658±0.017	-0.653±0.013
Tablette(II)	-0.614±0.031	-0.613±0.005
Tablette(III)	-0.616±0.007	-0.586±0.014

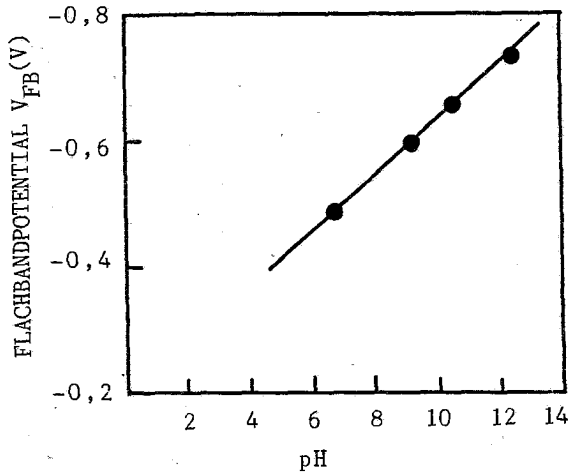


ABB.9: pH-Abhängigkeit des Flachbandpotentials des ZnO-Einkristalls (II).

TiO<sub>2</sub>-Einkristall und den ZnO-Einkristall (II) (ABB.7 und 8) ist analog der Verschiebung der Mott-Schottky-Geraden eines ZnO-Einkristalls wie von Gerischer<sup>12</sup> beschrieben. Diese pH-Abhängigkeit wird dem sauren oder basischen Charakter der Oxidoberfläche zugeschrieben, die mit H<sub>2</sub>O reagiert und H<sup>+</sup>- oder OH<sup>-</sup>-Ionen bindet.

Die Abhängigkeit des Flachbandpotentials vom pH-Wert der Lösung liefert nach Lohmann<sup>13</sup> eine Gerade mit der Steigung von ca. 0.059 V/pH, da dieses unter gegebenen Bedingungen nur vom Potentialsprung in der Helmholtzschicht des Elektrolyts abhängt. Die Auftragung der erhaltenen Flachbandpotentialwerte aus der Geraden der ABB.8 gegen den pH-Wert der Lösung (ABB.9) gibt hingegen Gerade mit der Steigung von ca. 0.045 V/pH. Diese Abweichung könnte darauf zurückgeführt werden, daß die verwendeten Lösungen nicht gepuffert waren.

Der Versuch das Flachbandpotential eines nicht oxidischen Halbleiters nämlich eines Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Einkristalls, mit der selben Methode zu bestimmen, verlief erfolgreich. Detaillierte Ergebnisse werden in einer weiteren Publikation veröffentlicht<sup>14</sup>.

Abschließend ist festzuhalten, daß die hier beschriebene Methode verwendet werden kann, um auf einfache Weise das Flachbandpotential eines oxidischen Halbleiters zu bestimmen und zwar ohne die relativ aufwendige Messung von Kapazitäten.



## DANKSAGUNG

Wir danken Prof. G.W.Herzog für seine fachliche Unterstützung und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die Ermöglichung dieser Arbeit.

## SUMMARY

*Determination of the flatband potential of oxide semiconductors from photopotential measurements.*

I. POULIOS, O. FRUHWIRTH

The photopotential of some wide band gap semiconductors ( $ZnO$  and  $TiO_2$ ), under galvanostatic conditions in contact with 0.1 M borate solution, was investigated. A linear dependence of the photopotential with the external electrode potential has been found. From extrapolation to zero photopotential the flatband potential was obtained, which is in a good agreement with those obtained from Mott-Schottky plots. The slope of the linear relation is 1 and it is explained phenomenologically by a simple condenser model. The pH dependence of the flatband potential is analogical to that observed on the basis of capacitance measurements.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Προσδιορισμός του δυναμικού της επίπεδης ταινίας αγωγιμότητας (flatband potential) ημιαγωγικών οξειδίων από μετρήσεις του φωτοδυναμικού.

I. ΠΟΥΛΙΟΣ, Ο. ΦΡΟΥΒΙΡΤΗ

Μετρήθηκε το φωτοδυναμικό ορισμένων ημιαγωγικών οξειδίων με μεγάλο ενεργειακό χάσμα ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ) κάτω από γαλβανοστατικές συνθήκες σε διάλυμα 0.1M  $Na_2B_4O_7$ . Παρατηρήθηκε ότι κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες το φωτοδυναμικό των ηλεκτροδίων αυτών εξαρτάται γραμμικά από το δυναμικό πολώσεως. Με πρόεξταση της ευθείας (φωτοδυναμικό-δυναμικό πολώσεως) προσδιορίστηκε το δυναμικό της επίπεδης ταινίας αγωγιμότητας (flatband potential) του ημιαγωγού. Η σύγκριση των τιμών αυτών με τις τιμές που λαμβάνονται από την ευθεία Mott-Schottky (Μετρήσεις χωρητικότητας στην διεπιφάνεια ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης) έδειξε ότι υπάρχει μια συμφωνία των τιμών του δυναμικού της επίπεδης ταινίας αγωγιμότητας από τις δύο διαφορετικές μεθόδους. Επιπλέον διερευνήθηκε η εξάρτηση του φωτοδυναμικού και του δυναμικού της επίπεδης ταινίας αγωγιμότητας από το pH του διαλύματος. Για την εξήγηση των φαινομένων χρησιμοποιήθηκε ένα απλό μοντέλο πυκνωτή.

## LITERATUR

1. Fruhwirth O., Herzog G.W., and Poullos I., *Surf. Technol.* **11**, 259 (1980).
2. Morrison Roy: *Electrochemistry at Semiconductors and oxidized Metal Electrodes* s.77, Plenum Press, N.Y. and London (1980).
3. Butler M. and Ginley D., *J. Mat. Sci.* **15**, 1 (1980).
4. Dewald F., *Bell Syst. Techn. J.*, **39**, 615 (1960).
5. Gärtner W., *Phys. Review* **116**, 84 (1959).
6. Cann J. and Badwal J., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2220 (1979).
7. Kamieniecky E., *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 811 (1982).
8. Handley L. and Bard A., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 338 (1980).

9. Lemasson P., Dalbera J. and Gantron J., *J. Appl. Phys.*, 52, 6296 (1981).
10. Myamlin V. and Pleskov Y.: "*Electrochemistry of Semiconductors*"  
Seite 103, Plenum Press, N.Y. (1967).
11. Ref. 2, Seite 127.
12. Gerischer H.: in "*Topics in Applied Physics*" Vol. 31,  
Seite 119, Springer Verlag (1979).
13. Lohmann F., *Z. Naturforschung*, 22a, 813 (1967).
14. Poullos I., in Vorbereitung.

CATALYTIC PROPERTIES OF  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ELECTROLYTICALLY PREPARED  
II. EFFECT OF ANODIC OXIDATION CURRENT DENSITY ON ITS CATALYTIC PROPERTIES

G. PATERMARAKIS

*Department of Chemical Engineering, Section of Material Science and Engineering, Laboratory of Physical Chemistry and Applied Electrochemistry, National Technical University, Athens, Greece.*

(Received January 5, 1988)

SUMMARY

The catalytic behaviour of porous anodic alumina films, prepared in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15% w.p.v. solution at 303 K constant bath temperature and at various current densities, was investigated during the  $\text{HCOOH}$  dehydration reaction. At all current densities employed, the activation energy, frequency factor, total and specific activity at a constant reaction temperature displayed a maximum at a definite anodisation time, different for each current density. Maximum values of activation energy varied slightly, those of catalysts specific activity significantly decreased with increasing current density while, those of total activity exhibited a broadened maximum between 3.5 and 5.5  $\text{A}/\text{dm}^2$ . The observed catalytic behaviour was due to structural rather than to mass, thickness and porosity changes of the anodic alumina, occurring with anodisation current density variation.

Key words: Catalysis, anodic alumina, formic acid decomposition.

INTRODUCTION

By anodic oxidation of aluminium two kinds of oxides are formed by means of a film on the aluminium surface<sup>1,2</sup>: In electrolytes which do not attack  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (e.g. boric acid, borate salts, citric acid e.t.c.) the oxide thus formed is nonporous and of cellular structure, its thickness is approximately analogous to the imposed voltage and can extend up to 1  $\mu\text{m}$ . Although it was reported to be in the form of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\gamma'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (the latter being an intermediate stage between crystalline  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) or oxyhydroxide (boehmite,  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), or hydroxides<sup>1</sup>, it is rather amorphous and anhydrous<sup>2</sup>. In electrolytes which dissolve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sulphuric, oxalic, phosphoric acid e.t.c.) the oxide thus produced is porous and also of cellular structure, but its thickness can reach many tens of  $\mu\text{m}$ . A pore is situated at the center of each cell being of

roughly cylindrical shape, extending between the oxide surface and the Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface, where it is sealed by a thin oxide layer. The cell diameter is a function of the applied voltage. The concentration of cells and hence that of pores is of the order of 10<sup>10</sup> cells/cm<sup>2</sup>, while pore diameter ranges between a few Å up to a few hundreds Å. This oxide was reported to be crystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or amorphous<sup>2,3</sup> depending on the conditions of electrolysis and is mainly unhydrous<sup>2</sup>.

Despite the fact that a lot of work has been done on the structure and properties of anodic aluminium oxides in other fields, very little research has been carried out investigating the catalytic properties of these oxides<sup>4</sup>.

Ruckenstein and his coworkers studied nonporous<sup>5-7</sup> and porous<sup>8,9</sup> electrolytic oxides of aluminium as model catalysts<sup>8,9</sup> and as substrate models for platinum<sup>5,6</sup> and palladium catalysts<sup>7</sup>.

Porous anodic oxide catalysts, employed by Honicke<sup>10,11</sup>, exhibited a 30-fold higher specific activity as compared to that of bulk  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the dehydration of 2-propanol and higher also in the isomerisation reaction of n-butene.

Glassl, Kramer and Hayek<sup>12-14</sup> studied the behaviour of platinum sintering on nonporous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> where hydrogenolysis of methylcyclopentane on these catalysts was also studied. In another work by Glassl and Hayek<sup>15</sup> the hydrogenolysis of methylcyclopentane was studied on island stage ultrathin platinum films of defined orientation mounted on anodically prepared amorphous alumina.

Skoulikidis and Sarropoulos<sup>16</sup> studied the catalytic behaviour of porous anodic aluminium oxide prepared in sulphuric acid, in the decomposition of formic acid. It was found that the oxide was an exclusively dehydrative catalyst and its efficiency was even higher (by a number of orders of magnitude) than that of the bulk  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. In a previous work by the author<sup>17</sup> the effect of anodic oxidation time on the catalytic properties of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prepared in sulphuric acid, 15% w.p.v. solution at 303 K and current density 3.5 A/dm<sup>2</sup>, in formic acid decomposition, was investigated. It was observed that anodisation time affected strongly the catalytic activity of the oxide.

In the present work the decomposition of formic acid was also used as a reference reaction. Porous anodic aluminium oxides prepared at constant bath temperature and various current densities, were employed as

catalysts. Generally the dehydration reaction of formic acid:



occurs on alumina and especially so over anodic alumina<sup>16,17</sup>.

## EXPERIMENTAL

Anodic oxides of aluminium, prepared at current densities (I): 1.5, 3.5, 5.5 and 7.5 A/dm<sup>2</sup>; at different anodisation times (t) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% w.p.v. solution and at 303 K constant bath temperature throughout, were used for the decomposition of HCOOH.

A commercial aluminium sheet, 0.5 mm thick, was employed for the production of anodic oxide catalysts. Its composition as determined by mass spectroscopy was: Al:99.5%, Fe:0.26%, Si:0.2% and traces of Mn, Mg, Cu, Zn, Ti.

The shape, dimensions of specimens, methodology of anodisation for the oxide catalysts preparation and procedure of HCOOH decomposition experiments in Schwab reactor used, were given in detail in a previous work<sup>17</sup>.

The oxide film mass was determined by dissolution of the oxide in chromophosphoric acid solution, containing 35 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (s.g. 1.71) and 20g CrO<sub>3</sub> per liter of solution, which dissolves Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selectively while leaving Al intact<sup>1</sup>. The oxide film thickness was determined by means of a metallographic microscope, while the oxide specific real surface was measured by B.E.T. method.

The H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution obtained after anodisation, was examined by means of an atomic absorption spectrophotometer, in order to determine the amount of Fe dissolved during anodisation and hence derive the amount of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> present in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anodic layer. Despite the fact that the percentage of Fe in aluminium was small, the presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> might influence the results, because Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is both a dehydrogenative and dehydrative catalyst<sup>18</sup>.

Since decomposition of HCOOH on such catalysts at temperatures up to 628 K is 100% dehydration, experiments were carried out at lower temperatures<sup>17</sup>. The reaction order was zero under the experimental conditions chosen, which resulted in a rate of HCOOH decomposition being identical to the reaction rate constant (k).

The reaction rate constants at various temperatures were measured for each catalyst used. By employing the Arrhenius equation:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (1)$$

$$\text{or } \log k = \log k_0 - \frac{E}{4.57} \cdot \frac{1000}{T} \quad (2)$$

where  $k_0$ : frequency factor,  $E$ : activation energy in  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ,  $R$ : universal gas constant ( $1.9872 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) and  $T$ : temperature in K, the activation energy and frequency factor were calculated by regression analysis.

## RESULTS

The mass, thickness and specific real surface of the oxide films employed are given in Table I.

TABLE I: Mass (M), thickness ( $y$ ) and specific real surface ( $s$ ) of oxide film catalysts at different current densities ( $I$ ) and anodisation times ( $t$ ) or charge densities ( $q$ ), where  $q = I.t$ .

-----							
	$I = 1.5 \text{ A/dm}^2$						
t (min)	24.6	41.7	43.0	44.4	48.2	52.5	63.0
q (Cb/dm <sup>2</sup> )	2214	3753	3870	3996	4338	4725	5670
M (mg)	50.0	70.0	71.5	72.5	74.0	77.5	77.5
y ( $\mu\text{m}$ )	11.0	17.0	17.5	18.0	18.5	19.0	19.0
s (m <sup>2</sup> /g)	14.4	19.9	20.3	20.7	21.2	21.6	21.6
	$I = 3.5 \text{ A/dm}^2$						
t (min)	9.0	18.0	22.5	27.0	35.0	48.0	65.0
q (Cb/dm <sup>2</sup> )	1890	3780	4725	5670	7350	10080	13650
M (mg)	49.0	89.0	106.0	119.0	135.0	139.0	139.0
y ( $\mu\text{m}$ )	10.0	19.5	23.5	27.0	31.0	33.0	33.0
s (m <sup>2</sup> /g)	11.6	13.2	15.0	16.6	18.5	19.5	19.5
	$I = 5.5 \text{ A/dm}^2$			$I = 7.5 \text{ A/dm}^2$			
t (min)	17.2	39.4	53.2	12.6	32.5	47.7	
q (Cb/dm <sup>2</sup> )	5676	13002	17556	5670	14400	21465	
M (mg)	122.5	149.0	149.0	122.5	151.0	151.0	
y ( $\mu\text{m}$ )	30.0	34.0	34.0	31.0	35.0	35.0	
s (m <sup>2</sup> /g)	15.0	18.7	18.7	14.6	18.5	18.5	
-----							

As it can be seen from the table the mass, thickness and specific real surface of the oxide catalysts initially increase with anodisation time, attaining subsequently a constant value at each current density employed. This feature is due to the mechanism of porous film formation, which anticipates a constant number of pores per unit surface of specimen, for given conditions of anodisation, distributed roughly in a hexagonal arrangement<sup>1,2</sup>. Pore diameter at the innermost part of the pore remains constant, while that of its outermost part enlarges, because its inner surface is attacked by  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . This pore enlargement progresses with anodisation time, owing possibly to the longer time specimens remain in solution and pores acquire a conical or "trumpet" shape<sup>3</sup>, opening up

towards the exterior layer of the oxide film. When the mean diameter of the pore exterior becomes equal to the distance between the pores, then the thickness, mass and specific real surface attain a limiting value<sup>3</sup>, as observed in Table 1. Appearance of limiting values for  $M$ ,  $s$  and  $y$  takes place at longer anodisation times, but at lower values of passing charge on reduction of current density. The limiting values for  $M$  and  $y$  are larger for higher current densities as expected from the mechanism of oxide formation and from the fact that with increasing current density and hence anodisation potential, a smaller number of pores is produced<sup>2</sup>, while pore distance increases. On the contrary, specific real oxide surface increases with decreasing current density, which is due to the larger number of pores formed, the differences nevertheless not being substantial ones. When on the other hand the current density increases, then specific real surface tends towards a constant value, as it can be observed from its values at 5.5 and 7.5 A/dm<sup>2</sup>, which are very close.

Analysing the contents of the anodisation bath by atomic absorption it was found that Fe, especially at low current densities, dissolves in the bath to an extent comparable to its concentration in Al, hence in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film only traces of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can exist. Therefore Fe present in Al does not in any way affect the catalytic behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during HCOOH decomposition.

Figure 1 depicts the Arrhenius diagrams for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, prepared at  $i=1.5$  A/dm<sup>2</sup> and at four different anodisation times, in the HCOOH dehydration reaction.

From figure 1 it is observed that the Arrhenius lines shift to the right up to the time interval where maximum values for  $M$  and  $s$  appear, with concomitant increase of the gradient and intersection value, in other words an increase in the activation energy and frequency factor. Beyond this time interval, the Arrhenius lines shift towards the left followed by a decrease in the values of the activation energy and frequency factor. The same phenomenon was observed and for the other current densities utilised.

Figures 2, 3 and 4 show the variation of the activation energy, of the logarithm of the frequency factor and of the rate constant at 623 K respectively vs anodisation time at the current densities utilised.

It is obvious from figures 2, 3 and 4 that at all current densities employed, a maximum in the values of  $E$ ,  $\log k_0$  and  $k(623\text{ K})$  appears at

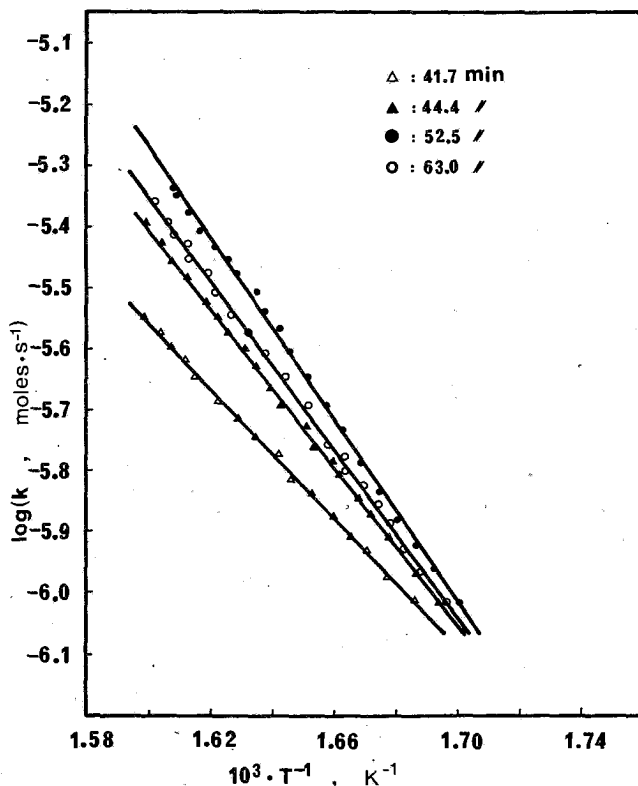


FIG.1: Arrhenius diagrams for  $\text{HCOOH}$  decomposition on anodic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared at  $i=1.5 \text{ A/dm}^2$  and at four different anodisation times.

time intervals corresponding to constant mass attainment. In order to verify whether mass and real surface  $S$  (where  $S=M \cdot s$ ) are affecting the profile of parameters  $\log k_0$  and  $k(623 \text{ K})$ , figures 5, 6, 7 and 8 are cited, where the dependence of  $\log(k_0/M)$ ,  $\log(k_0/S)$ ,  $k(623 \text{ K})/M$  and  $k(623 \text{ K})/S$  vs anodisation time at the current densities employed is given.

From figures 5-8 it is evident that the parameters  $\log(k_0/M)$ ,  $\log(k_0/S)$ ,  $k(623 \text{ K})/M$  and  $k(623 \text{ K})/S$  change in a manner similar to that corresponding to the non-reduced parameters vs anodisation time at all current densities employed and exhibiting maxima at the same time intervals to those of the non-reduced parameters.

Obviously in order to obtain a complete picture of the change of catalytic parameters with respect to current density, one must compare



the oxide catalyst parameters maximum values appearing at different current densities. Figures 9 and 10 show the variation of the maximum values of these parameters, i.e.  $E$ ,  $\log k_0$ ,  $\log(k_0/M)$ ,  $\log(k_0/S)$  and

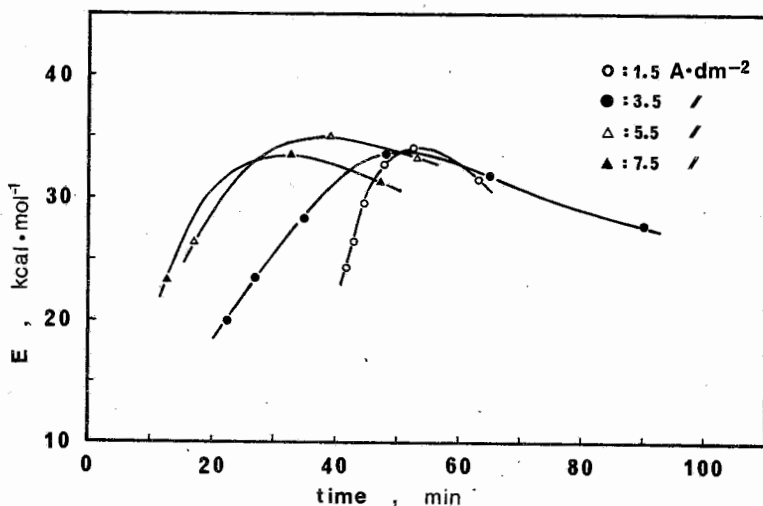


FIG.2: Activation energy of  $HCOOH$  decomposition reaction on anodic alumina vs anodisation time at various current densities.

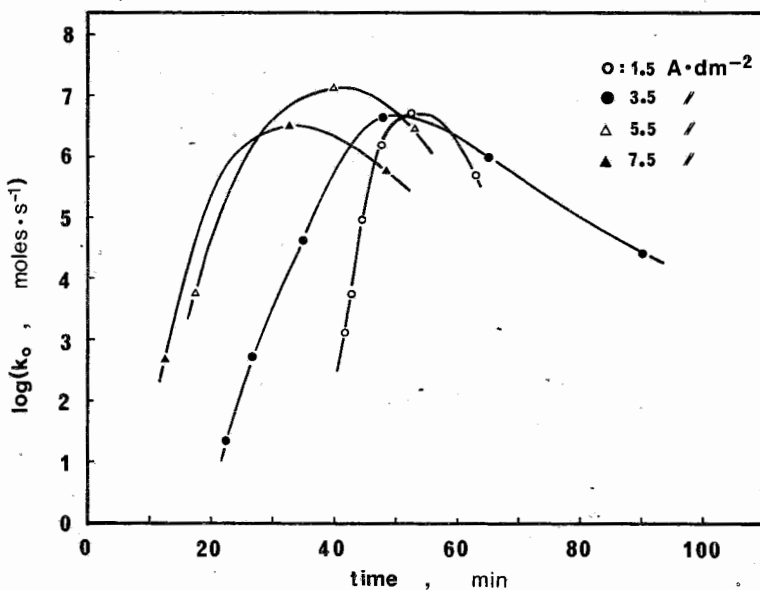


FIG.3: Logarithm of frequency factor for the  $HCOOH$  decomposition reaction on anodic alumina vs anodisation time at various current densities.

K(623 K), K(623 K)/M, K(623 K)/S respectively with current density.

From figure 9 it is clear that all parameters change with a uniform profile, the fluctuations not being particularly large as those observed

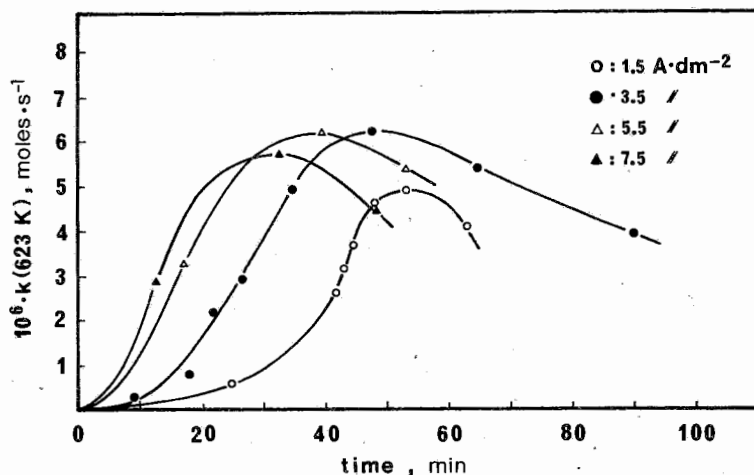


FIG.4: Rate constant of HCOOH decomposition reaction at 623 K on anodic alumina vs anodisation time at various current densities.

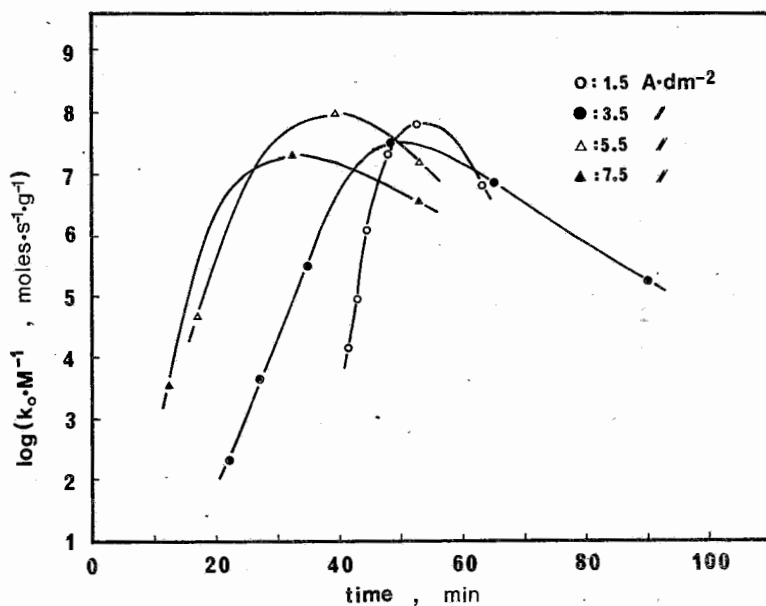


FIG.5: Logarithm of frequency factor reduced per gram of oxide catalyst vs anodisation time at various current densities.

for anodisation time variation at each current density. In figure 10 a maximum is observed for  $k(623\text{ K})$  between  $3.5$  and  $5.5\text{ A/dm}^2$ , while parameters  $k(623\text{ K})/M$  and  $k(623\text{ K})/S$  show a decrease with increasing current density.

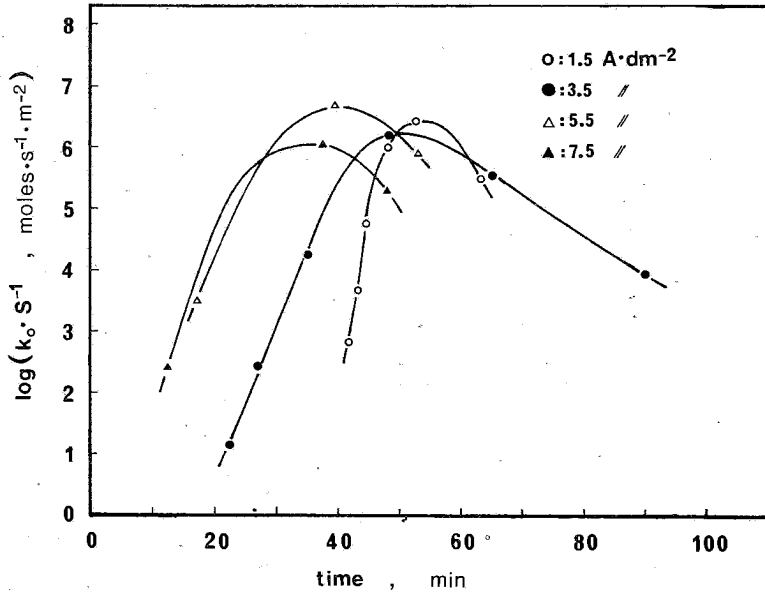


FIG.6: Logarithm of frequency factor reduced per m<sup>2</sup> real surface of oxide catalyst vs anodisation time at various current densities.

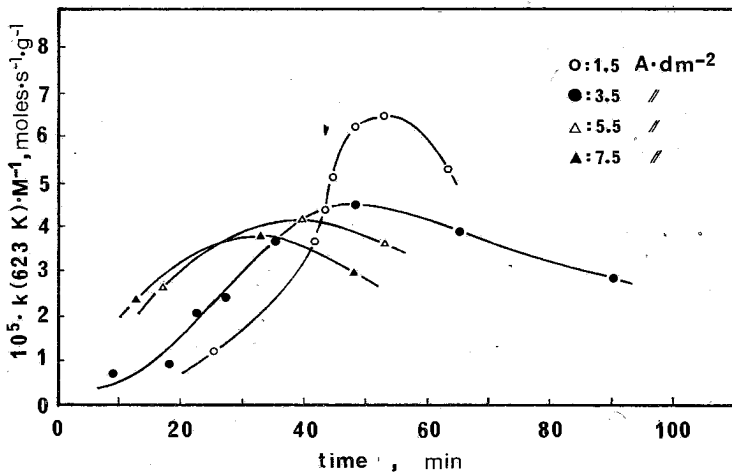


FIG.7: Rate constant at 623 K reduced per gram of oxide catalyst vs anodisation time at various current densities.

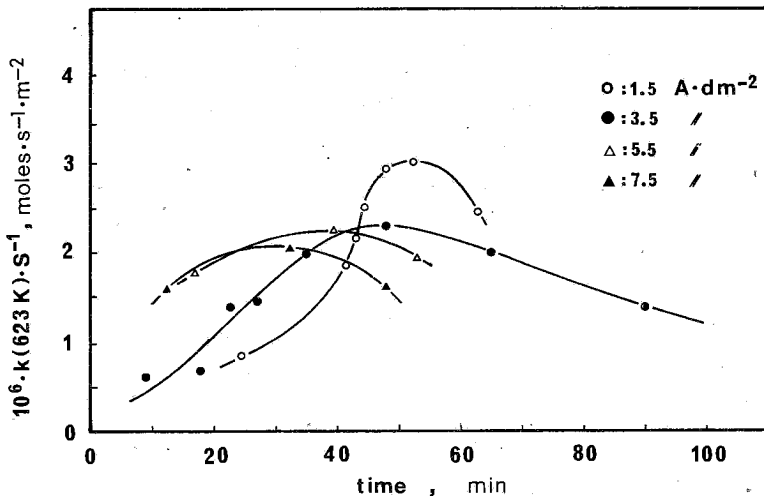


FIG.8:Rate constant at 623 K reduced per  $\text{m}^2$  real oxide surface vs anodisation time at various current densities.

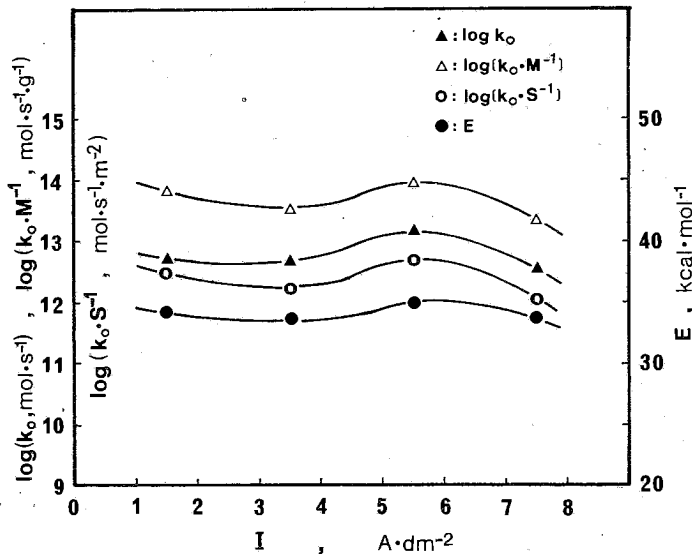


FIG.9:Maximum values of  $E$ ,  $\log K_0$ ,  $\log(K_0/M)$  and  $\log(K_0/S)$  obtained at various current densities vs current density.

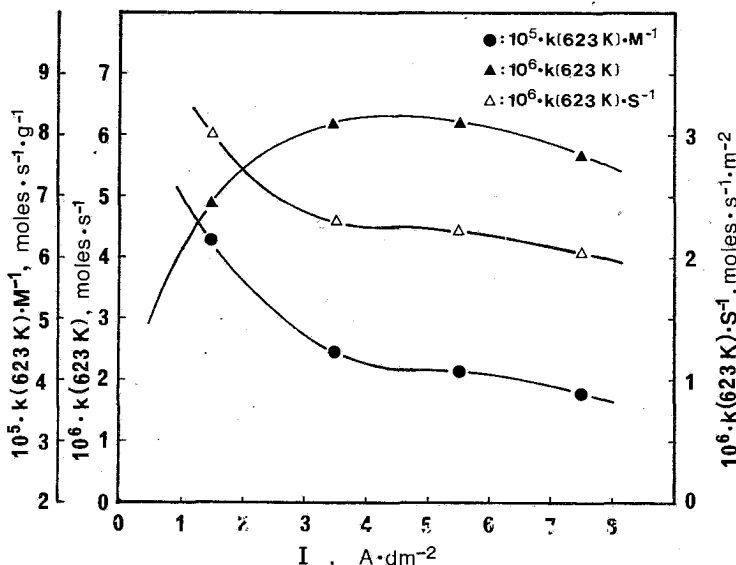


FIG.10: Maximum values of  $k(623 \text{ K})$ ,  $k(623 \text{ K})/M$  and  $k(623 \text{ K})/S$  obtained at different current densities vs current density.

DISCUSSION

As it has been previously noted<sup>16,17</sup>, the predominant dehydrative action of anodic  $Al_2O_3$  is due to the specific manner of its preparation. Under the experimental conditions chosen the reaction was of zero order and  $H_2O$  produced did not inhibit it<sup>17</sup>, hence the activation energy is the true one and adsorption enthalpy ( $\Delta H_{ad}$ ) has an appreciable value. The activation energy variation is similar to that of adsorption enthalphy. An increase in the intensity and number of Lewis acidic active centers brings about an increase in  $\Delta H_{ad}$ ,  $E$ ,  $k_0$  and  $k(623 \text{ K})$  in a similar fashion. Appearance of a maximum in their values at a specific anodic oxidation time was interpreted by the interplay of two antagonistic factors; (a) deviation from stoichiometric ratio due to oxygen surplus (semiconductivity), decreasing with increasing oxide mass and thickness and (b) degree of oxide crystallinity, increasing with anodic oxidation time at constant current density<sup>17</sup>.

The mechanism of  $HCOOH$  decomposition on alumina has been reported to take place through  $HCOOH$  adsorption on Lewis acidic centers<sup>19</sup> or between gaseous  $HCOOH$  and surface  $H^+$  i.e. Brönsted acidic centers, supplied to the alumina surface via dissociative adsorption of  $HCOOH$ <sup>20</sup> at

temperatures  $-190^{\circ}\text{C}$ , significantly lower nevertheless than those employed in the present work. According to the latter mechanism, formic anion does not behave as a reaction intermediate; however at higher temperatures the reaction is possible to take place on Lewis acidic centers via dissociation of a formic intermediate, demanding nevertheless a higher activation energy as compared to that effected on Brönsted acidic centers<sup>20</sup>. Experimental findings as reported in a previous work<sup>17</sup> fit into the mechanism whereby decomposition of  $\text{HCOOH}$  takes place on Lewis acidic centers via a formic intermediate.

In the present work, it has been shown that not only the parameters  $E$ ,  $\log K_0$  and  $k(623\text{ K})$  (see figures 2, 3 and 4) but also the reduced parameters  $k(623\text{ K})$  and  $K_0$  either per gram of oxide catalyst or per  $\text{m}^2$  of real surface (see figures 5, 6, 7 and 8) vary with anodisation time, at all current densities, in a uniform way, showing a maximum at a specific anodisation time which is different for different current densities. This fact leads to the conclusion that anodic oxidation time, for all current densities used, is a determining factor, more so than mass and specific oxide real surface.

Because all catalytic parameters vary with anodic oxidation time, a meaningful comparison between oxides would be one in which only the oxides yielding maximum values to those parameters are considered. The variation of  $E$ ,  $\log K_0$ ,  $\log(K_0/M)$  and  $\log(K_0/S)$ , as can be seen from figure 9, is uniform yielding slightly higher values at 1.5 and 5.5  $\text{A}/\text{dm}^2$  while exhibiting a tendency to decrease at especially high current densities,  $>5.5\text{ A}/\text{dm}^2$ . Hence these parameters vary in a similar fashion not only with anodic oxidation time, but also with current density as described above. This fact underlines the influence of current density also on the structural properties, such as crystallinity and deviation from stoichiometric ratio. Because  $E$  and  $\log K_0$  do not change appreciably with current density, this proves that the mechanism of  $\text{HCOOH}$  decomposition is uniform for all oxides, prepared at different current densities.

The change in specific activity,  $k(623\text{ K})/M$  and  $k(623\text{ K})/S$ , figure 10, shows very explicitly the superiority of oxide catalysts prepared at low current densities. Specific activity is drastically reduced with increasing current density from 1.5 up to 3.5  $\text{A}/\text{dm}^2$ ; very little between 3.5 and 5.5  $\text{A}/\text{dm}^2$  and abruptly between 5.5 and 7.5  $\text{A}/\text{dm}^2$ . At low current

densities deviation from stoichiometric ratio is small, owing primarily to the mild conditions of oxide production; hence the oxide surface exhibits a larger number of Lewis active centres<sup>17</sup>. Their intensity nevertheless is not appreciably higher than that obtained at other current densities used, because the degree of crystallinity also increases with decreasing current density. This assertion explains the higher specific activity at lower current densities and also that the maximum activation energy is almost the same for all current densities employed.

The resulting limiting mass and total real oxide surface for any current density is owed to the mechanism of oxide and pore formation<sup>1,2</sup>, leading for lower current densities to substantially lower limiting mass and total real surface. Thus the total activity is smaller for 1.5 than for 3.5 and 5.5 A/dm<sup>2</sup>. The almost identical values for total and specific activity, in the region between 3.5 and 5.5 A/dm<sup>2</sup>, indicate that the influence of deviation from stoichiometric ratio and degree of crystallinity changes, on catalytic activity, are balancing each other out in this range of current densities. By further increasing the current density, deviation from stoichiometric ratio becomes the dominant factor. This results in a reduction of all parameter values at current densities higher than 5.5 A/dm<sup>2</sup>. The lower values of parameters at 7.5 A/dm<sup>2</sup> compared to those at 5.5 A/dm<sup>2</sup> are thus explained; although mass, thickness, specific and total real surface are almost the same for both oxides at these two current densities.

The above underline the importance of structural characteristics of oxides, i.e. deviation from stoichiometric ratio and crystallinity, which are influenced by anodisation time, current density and, as anticipated, by bath temperature and thermal or reactive treatment of anodic aluminas.

## CONCLUSIONS

The catalytic properties of anodic aluminas are altered not only with anodisation time but also with current density variation. All catalytic parameters in the HCOOH decomposition such as activation energy, frequency factor, total and specific activity displayed a maximum at a specific anodisation time for each current density employed. By comparison of these maxima obtained at different current densities it was found that the activation energy, frequency factor and reduced frequency

factor per unit mass or real surface did not exhibit large fluctuations. This proved that the mechanism of  $\text{HCOOH}$  decomposition on the oxide catalysts, prepared at different current densities, (1.5, 3.5, 5.5 and  $7.5 \text{ A/dm}^2$  and at 303 K), was the same. Catalyst specific activity on the other hand was higher at low current densities but total activity acquired a broadened maximum at current densities between 3.5 and  $5.5 \text{ A/dm}^2$ . This catalytic behaviour was mainly due to the influence of current density variation on the oxide semiconductivity and crystallinity rather than on the mass, thickness and oxide porosity.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

II. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΑΝΟΔΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΟΥ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.

Στην εργασία αυτή μελετώνται οι καταλυτικές ιδιότητες μεβρανών πορώδων ανοδικών οξειδίων του αργιλίου, που παρασκευάζονται σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος, σε λουτρό  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15% (κ.ο.) σταθερής θερμοκρασίας 303 K, στην αφυδάτωση του μυρμηκικού οξέος. Η μάζα, το πάχος και η ειδική πραγματική επιφάνεια των οξειδίων καταλυτών αυξάνονται μέχρι ορισμένο χρόνο ανοδικής οξειδωσης, που εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος, μετά από τον οποίο αποκτούν σταθερές τιμές. Οι οριακές αυτές τιμές της μάζας και του πάχους του οξειδίου μειώνονται, ενώ της ειδικής πραγματικής επιφάνειας αυξάνονται με την μείωση της πυκνότητας ρεύματος. Για ίδιο πάχος ή ίδια μάζα οξειδίου, που παρασκευάζεται σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος, η ειδική πραγματική επιφάνεια αυξάνεται με την μείωση της πυκνότητας ρεύματος. Σ' όλες τις πυκνότητες ρεύματος που χρησιμοποιήθηκαν, η ενέργεια ενεργοποίησης, ο παράγοντας συχνότητας και η ειδική δραστηριότητα των καταλυτών, σ' ορισμένη θερμοκρασία αντίδρασης, έδωσαν μέγιστο στον ίδιο περίπου χρόνο ανοδίωσης στον οποίο επιτυγχάνεται σταθερή τιμή του πάχους, της μάζας και της ειδικής πραγματικής επιφάνειας των οξειδίων καταλυτών. Οι μέγιστες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης στις διάφορες πυκνότητες ρεύματος μεταβάλλονται αλλά όχι σημαντικά, αυτές της ειδικής δραστηριότητας των καταλυτών μειώνονται σημαντικά με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και αυτές της ολικής δραστηριότητας εμφανίζουν ένα πλατύ μέγιστο ανάμεσα στα 3.5 και  $5.5 \text{ A/dm}^2$ . Έτσι, ενώ ο μηχανισμός της αφυδάτωσης του  $\text{HCOOH}$  παραμένει ίδιος, η δραστηριότητα των καταλυτών μεταβάλλεται σημαντικά με την πυκνότητα ρεύματος ανοδικής οξειδωσης. Αυτή η καταλυτική συμπεριφορά φηφείλεται όχι τόσο στη μεταβολή της μάζας, του πάχους και του πορώδους των οξειδίων αλλά κυρίως στη μεταβολή της δομής τους. Η εκτροπή από τη στοιχειομετρική αναλογία (ημιαγωγιμότητα) και ο βαθμός κρυσταλλικότητας των οξειδίων, που μεταβάλλονται όχι μόνο με το χρόνο αλλά επίσης και με την πυκνότητα ρεύματος ανοδικής οξειδωσης, ευθύνονται κυρίως για την μεταβολή της δομής και την παρατηρούμενη καταλυτική συμπεριφορά.



## REFERENCES

1. Young, L.: *Anodic Oxide Films*, pp.193-221, Academic Press, London (1961).
2. Diggle, J., Downie, T. and Goulding, C.: *Chem. Rev.*, **69**, 365 (1969).
3. Shreir, L.L.: *Corrosion*, Vol.2, pp.16:3-16:32, Newnes-Butterworths, London (1976).
4. Cocke, D., Johnson, E. and Merrill, R.: *Catal. Rev. - Sci, Eng.*, **26**(2) 163 (1984).
5. Ruckenstein, E. and Malhotra, M.: *J. Catal.*, **41**, 303 (1976).
6. Chu, Y. and Ruckenstein, E.: *ibid.*, **55**, 281 (1978).
7. Chen, J. and Ruckenstein, E.: *ibid.*, **69**, 254 (1981).
8. Rai, K. and Ruckenstein, E.: *ibid.*, **40**, 117 (1975).
9. Chu, Y. and Ruckenstein, E.: *ibid.*, **41**, 384 (1976).
10. Honicke, D.: *Appl. Catal.*, **5**, 197 (1983).
11. Honicke, D.: *ibid.*, **5**, 199 (1983).
12. Glassl, H., Kramer, R. and Hayek, K.: *J. Catal.*, **63**, 167 (1980).
13. Glassl, H., Kramer, R. and Hayek, K.: *ibid.*, **68**, 388 (1981).
14. Glassl, H., Hayek, K. and Kramer, R.: *ibid.*, **68**, 397 (1981).
15. Glassl, H. and Hayek, K.: *Thin Solid Films*, **89**, 413 (1982).
16. Skoulikidis, Th. and Sarropoulos, C.: *Proc. Inter. Congr. on Bauxite, Alumina, Aluminium, ICSOBA, 4th, Athens*, Vol.3, pp.356-374 (1978).
17. Patermarakis, G.: *Chimika Chronika (N.S.)*, **16**, 141 (1987).
18. Mamoru, Ai.: *J. Catal.*, **50**, 291 (1977).
19. Krelow, O.: *Catalysis by Nonmetals*, p.137, Academic Press, New York (1970).
20. Tamaru, K.: *Dynamic Heterogeneous Catalysis*, pp.115-121, Academic Press, London (1978).

THE CONDUCTANCE BEHAVIOUR OF  $\text{NaBPh}_4$  IN ACETONITRILE AND ISOBUTANOL AT 10, 15, 20, 25 AND 30 ° C

N.Papadopoulos, G.Ritzoulis

*Lab. of Physical Chemistry, Departement of Chemistry,  
Aristotelian University of Thessaloniki, Greece*

(received July 4, 1988)

SUMMARY

Molar conductivities at limit concentration zero have been evaluated for  $\text{NaBPh}_4$  in acetonitrile and isobutanol at 10, 15, 20, 25 and 30 ° C. The experimental data have been analysed by means of the Lee-Wheaton conductance equation. The thermodynamic parameters of the non-coulombic interaction have been evaluated.

Key Words: Conductance, Association constant, Thermodynamic parameters, Acetonitrile, Isobutanol, Sodium tetraphenyl boride

Introduction

The problem of electrolyte solutions centers around the interactions of ions with solvent molecules and with one another. A complete theory of the phenomena of solution chemistry will become a reality only when solute solvent and solvent-solvent interactions are completely elucidated. Studies of electrolytic conductance have always been an important source of information concerning ion in solution. The limiting value of the molar conductance is a function only of solute solvent interaction. By contrast its

variation with concentration depends essentially on ion-ion interaction. Much information on the structure of electrolyte solutions and equilibria can therefore be derived from conductance measurements.

Clearly the molar conductance would not change at all with concentration if the ions did not interact with each other. Coulombic interaction tends to produce order with a given cation repelling other cations and attracting anions. Counteracting this phenomenon is thermal motion which tends to randomize the positions of the various species in the liquid. The result is a compromise. The Debye-Hückel atmosphere<sup>(1)</sup>. When an electric field is applied, the central ion and its ionic atmosphere move in opposite directions towards the electrodes.

We may write for the molar conductance of an electrolyte the equation

$$\Lambda = (\Lambda_0 - \Lambda_e) \cdot \left(1 - \frac{\Delta X}{X}\right)$$

where  $\Lambda_0$  is the limiting conductance at infinitesimal ionic strength, where the ions are infinitely apart,  $\Lambda_e$  the electrophoretic effect which reduces the molar conductance of the central ion by an amount  $\Lambda_e$  and  $\Delta X/X$  the contribution of the asymmetry effect which is commonly symbolised as a relaxation field  $\Delta X$  acting in opposite direction to the applied field. This equation forms the basis of the Debye-Hückel-Onsager conductance equation. It is derived from the so called "primitive model of rigid unpolarizable spheres" in a dielectric continuum whose properties are those of bulk solvent<sup>(2)</sup>.

The degree of ion association in a electrolyte in a solvent is mainly influenced by the radii of ions, the dielectric constant of the solvent and specific solvent effects. The electrostatic forces between ions cause ions of unlike charges to attract each other and for any pair of ions the mutual potential energy is given as a function of distance by coulomb's law. However besides electrostatic forces solvation forces also exist which are completely

system specific and can not be predicted from the electrostatic theory. Study of the ionic equilibria over a temperature range permits us to determine the heats and the entropies of the respective ion pairs. In this work the conductances of  $\text{NaBPh}_4$  in acetonitrile and isobutanol are reported at 10, 15, 20, 25 and 30° C.

### Experimental

Sodium tetraphenyl boride (Merck puriss p.a.) was recrystallized from acetone and dried under vacuum.

Acetonitrile (Merck puriss p.a.) was passed through molecular sieves and distilled in a column. The middle fraction was collected. The physical constants of acetonitrile and isobutanol have been taken from the literature.<sup>3,4</sup>

All solutions were maintained in a Leeds and Northrup oil bath thermostat. Resistance measurements were carried out on a Johns and Joseph type alternate current bridge and the balancing point was determined by a digital voltmeter. The Erlenmeyer type cells used were similar to those proposed by Dagget Bair and Kraus.<sup>5</sup> A given quantity of solvent was first placed in the conductivity cell and its conductance was measured. Successive additions were then made of a concentrated stock solution by using a weight burette. Details of the experimental procedure have been reported previously.<sup>6,7</sup>

### Results and Discussion

Conductance data for a given system can provide three parameters. The value of equivalent conductance  $\Lambda_0$ , the value of association constant  $K_a$  and the value of the closest approach distance of ions  $R$ . The measured molar conductances are given in table I. The measured molar conductances decrease quite gently with concentration for

the case of  $\text{NaBPh}_4$  in acetonitrile indicating that  $\text{NaBPh}_4$  is slightly associated. By contrast the molar conductances in isobutanol fall rapidly with rising concentration indicating stronger association in this solvent. In this work the experimental data have been analysed by means of the Lee-Wheaton conductance equation.<sup>8,9</sup> This equation is based on a more realistic model than the primitive model. Lee and Wheaton envisage three regions around the ion itself, which is treated as a rigid conducting sphere. In region 1, all the solvent molecules are aligned by the ion's field and there is dielectric saturation. In region 2 the solvent's structure is still modified by the ion's field though to a lesser extent, and in region 3 the solvent retains its bulk properties. The resulting equation is complicated in the general case of a single, associated symmetrical electrolyte. Details for the analysis of the experimental results have been given previously.<sup>(7)</sup> The measured molar conductivities at various concentrations are given in table

TABLE I: EQUIVALENT CONDUCTANCES OF  $\text{NaBPh}_4$ .  
( $c$ : mol.lit<sup>-1</sup>,  $\Lambda$ : mho.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>)

ISOBUTANOL			
( $\epsilon=19.2$ , $\eta=.057p$ ) $\theta=10^\circ\text{C}$		( $\epsilon=18.3$ , $\eta=.0484p$ ) $\theta=15^\circ\text{C}$	
$C \times 10^4$	$\Lambda$	$C \times 10^4$	$\Lambda$
13.9166	14.355	13.8433	17.501
19.6889	13.946	19.5851	17.018
25.5840	13.340	25.4492	16.624
39.8256	13.064	32.1710	16.248
46.3828	12.853	39.6154	15.899
52.7248	12.670	46.138	15.633
62.963	12.412	52.4466	15.405
		62.6308	15.081

TABLE I: EQUIVALENT CONDUCTANCES OF NaBPh<sub>4</sub>  
(c: mol.lit<sup>-1</sup>,  $\Lambda$ : mho.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>)

## ISOBUTANOL

$(\epsilon=17.4, \eta=.0421p)$ $\theta=20^{\circ}C$		$(\epsilon=16.56, \eta=.0365p)$ $\theta=25^{\circ}C$	
C x 10 <sup>4</sup>	$\Lambda$	C x 10 <sup>4</sup>	$\Lambda$
13.7700	21.043	13.6965	25.099
19.4813	20.441	19.3775	24.346
25.3142	19.948	25.1793	23.730
32.0003	19.479	31.8300	23.149
39.4056	19.043	39.1956	22.602
45.8836	18.711	45.6491	22.196
52.1688	18.376	51.8908	21.846
62.2990	18.027	61.9670	21.353

 $(\epsilon=15.6, \eta=.0316p)$   
 $\theta=10^{\circ}C$ 

C x 10 <sup>4</sup>	$\Lambda$
13.6231	29.6554
19.2737	28.725
25.0446	27.954
31.6592	27.237
38.9856	26.562
45.4045	26.058
51.6128	25.625
61.6350	25.023

## ACETONITRILE

$(\epsilon=38.36, \eta=.00413p)$ $\theta=10^{\circ}C$		$(\epsilon=37.56, \eta=.00388p)$ $\theta=15^{\circ}C$	
C x 10 <sup>4</sup>	$\Lambda$	C x 10 <sup>4</sup>	$\Lambda$
4.7786	108.036	4.7484	114.379
8.0829	106.388	8.0319	112.638
13.2608	104.653	13.1772	110.806
18.7944	103.181	18.6760	109.291
26.8833	101.405	26.7138	107.389
33.0699	100.344	32.8615	106.269
40.1369	99.211	39.8839	105.064
50.9649	97.739	50.6436	103.522

TABLE I: EQUIVALENT CONDUCTANCES OF NaBPh<sub>4</sub>  
(c: mol.lit<sup>-1</sup>,  $\Lambda$ : mho.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>)

## ACETONITRILE

(ε=36.72, η=.00364p)  
θ=20°C(ε=35.94, η=.00341)  
θ=25°C

C x 10 <sup>4</sup>	Λ	C x 10 <sup>4</sup>	Λ
4.7116	120.916	4.6832	127.554
7.9771	119.047	7.9216	125.606
13.0873	117.114	12.9962	123.574
18.5485	115.520	18.4194	121.892
26.5315	113.505	26.3468	119.765
32.6375	112.324	32.4100	118.528
39.6117	111.001	39.3359	117.199
50.2980	109.404	49.9478	115.499

(ε=35.18, η=.00331p)  
θ=30°C

C x 10 <sup>4</sup>	Λ
4.6498	134.355
7.8650	132.285
12.9034	130.071
18.2879	128.372
26.1587	126.156
32.1786	124.838
39.0551	123.452
49.5913	121.658

The values of  $\Lambda_o$  and  $K_A$  calculated from the experimental results are given in table II and III. In all cases a sharp minimum was observed in the  $\sigma\%$ -R plot (fig.I) at  $12 \pm 1 \text{ \AA}$  in both solvents. The center to center distance of NaBPh<sub>4</sub> is about 6  $\text{\AA}$ . The value of  $12 \pm 1 \text{ \AA}$  suggests that the ions that are formed in this solvent mixture are solvent-separated ion pairs.

The conductance of solutions of NaBPh<sub>4</sub> in acetonitrile at 25° C have also been measured by Kay and al.<sup>(11)</sup> who obtained  $\Lambda_o = 134.1$  and  $K_A = 0$ . These results were obtained with older conductance equations. Their conductance data were reanalysed in this work with the Lee and Wheaton conductance equation and the values of  $\Lambda_o = 134.4$  and  $K_A = 8.3$  were

obtained. These results are in good agreement with the values found in our work. Generally the values of  $\Lambda_0$  calculated from the Lee-Wheaton conductance equation are generally higher<sup>12,13</sup>. The fit of experimental data to the Lee-Wheaton conductance equation is better.

In solvent media of medium and low dielectric constant the attractive electrostatic forces between the ions become large and ion pairs will tend to form and will be reasonably stable. There exists a number of equations that can be used in order to predict the values of  $K_A$  when only coulombic and thermal forces are taken into account.<sup>(14,15)</sup> In this work the "Fuoss75"<sup>(18)</sup> equation has been used for the evaluation of the nonelectrostatic free energy in the form:

$$K_A = (4\pi n/1000) \exp(-\Delta G^0/RT) \int_a^\infty r^2 \exp(\beta/r) dr$$

where  $\beta = e/DkT$  and  $a =$  the center to center distance of an ion pair

The non-Coulombic forces are taken into account in this equation by the factor  $\exp(-\Delta G^0/RT)$  where  $\Delta G^0$  is the non electrostatic free energy of association. The  $\Delta G^0$  values at 25° C calculated has been found to be 0.42kJ for NaBPh<sub>4</sub> in acetonitrile and .66kJ in isobutanol. The  $\Delta H^0$  value was found to be equal to about zero for all the compositions of the solvent system. Thus the  $\Delta G^0$  is due solely to entropic effects. It can be concluded, that the ion pairs that are formed, organise the solvent molecules in their vicinity better than the ions with the result to lower the entropy of the system.

TABLE II : CONDUCTANCE PARAMETERS FOR NaBPh<sub>4</sub> IN ISOBUTANOL

$\theta^\circ$ C	$\Lambda_0$	$K_A$	$R(\text{\AA})$	$\sigma_A\%$
10	16.440	97.36	11.1	.025
15	20.649	99.06	11.0	.020
20	24.928	109.48	12.4	.092
25	30.018	126.47	12.2	.017
30	35.304	158.86	12.6	.011



TABLE III : CONDUCTANCE PARAMETERS FOR NaBPh<sub>4</sub> IN ACETONITRILE

$\theta^\circ \text{ C}$	$\Lambda_0$	$K_A$	$R(\text{\AA})$	$\sigma_{\Lambda}\%$
10	113.707	8.80	11.62	.030
15	120.369	9.32	12.55	.035
20	127.288	9.41	11.99.046	
25	134.299	9.11	12.75	.038
30	141.401	8.22	11.19	.029

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αγωγιμομετρική συμπεριφορά του NaBPh<sub>4</sub> στο μεικτό διαλυτικό σύστημα ακετονιτριλίου - ισοβουτανόλης στους 10,15,20,25 και 30°C

Στην εργασία αυτή εξετάζεται η αγωγιμομετρική συμπεριφορά του NaBPh<sub>4</sub> σε ακετονιτριλικά και σε ισοβουτανολικά διαλύματα. Τα πειραματικά αποτελέσματα αναλύονται με βάση την εξίσωση που προτάθηκε από τους Lee-Wheaton αλλά στην απλουστευμένη της μορφή που είναι κατάλληλη για τους 1:1 ηλεκτρολύτες.

Σε όλες τις περιπτώσεις το διάγραμμα  $\sigma_{\Lambda}\%$  δίδει ελάχιστο για τιμές ίσες προς  $12 \pm 1 \text{ \AA}$ . Η τιμή αυτή μας αναγκάζει να δεχθούμε ότι τα ιονικά ζεύγη που σχηματίζονται σ' αυτούς τους διαλύτες περιέχουν μόρια διαλύτου μεταξύ των ετερόνυμων ιόντων.

Υπολογίσθηκε η τιμή της συνάρτησης  $\Delta G$  στους 25°C και βρέθηκε ότι είναι περίπου μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι η τιμή του  $\Delta G$  οφείλεται μόνο στην μεταβολή της εντροπίας πράγμα που σημαίνει ότι ο σχηματισμός των ιονικών ζευγών τακτοποιεί τα γειτονικά μόρια του διαλύτου καλλίτερα απ' ό,τι τα ιόντα που προκαλούν ελάττωση της εντροπίας του συστήματος.

## REFERENCES

- 1) Robinson R.A and Stokes R.H. "Electrolyte Solutions" 2<sup>nd</sup> Ed., Butterworths, London 1959
- 2) R. Fernadéz-Prini in "Conductance", A. Convington, T. Dickinson Eds. "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems" Plenum Press, London (1973).
- 3) Janz G.H. and Tomkins R.P. "Nonaqueous Electrolytes Handbook" Academic Press N.Y. 1972.
- 4) Riddick J. and Bunger W. "Organic Solvents" Wiley Interscience, New York 1970
- 5) Daggett H. Bair E. Kraus C, J. Am. Chem. Soc. 73, 799 (1951)
- 6) Ritzoulis G. et al. Z. Naturf. 38a, 579 (1983)
- 7) Papadopoulos N. and Ritzoulis G., Chim. Chron., New Series, 15, 193, (1986)
- 8) Lee W. and Wheaton R., J. Chem. Soc Faraday II 74 743, (1978).

- 9) Lee W. and Wheaton R., J.Chem.Soc.Faraday II 74, 1456, (1978)
- 10) Pethybridge A. and Taba S., J.Chem.Soc., Faraday I 76 368 (1980)
- 11) Kay R., Hales B., and Cunningham G., J.Phys.Chem. 71, 3925, (1967)
- 12) N. Papadopoulos and G. Ritzoulis, J. Sol.Chem. 16, 31, (1987)
- 13) Papadopoulos N. and Ritzoulis G., Ann.Chim.(Rome) 76, 307, (1986)
- 14) Prue J., J. Chem. Educ. 46, 12 (1969)
- 15) Petrucci S. "Ionic Interactions" Vol1, S. Petrucci ed. N.Y. (1971)
- 16) Barthel J., Chem. Ing. Tech., 50, 259, (1978)
- 17) Wachter R. and Barthel J., Ber. Buns. Phys. Chem., 83, 252, (1979)
- 18) Fuoss R., J. Phys. Chem. 79, 525 (1975)

ELECTROCHEMICAL DOUBLE PULSE OXIDATION OF CARBON FIBRES  
PRODUCED BY POLYACRYLONITRILE GRAPHITIZATION

S. ANTONIADOU, A. D. JANNAKOUDAKIS, P. D. JANNAKOUDAKIS  
and E. THEODORIDOU

*Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Sciences  
Aristotelian University of Thessaloniki, Greece*

(Received August 26, 1988)

SUMMARY

The electrooxidation of carbon fibres based on polyacrylonitrile (PAN) by application of anodic and cathodic pulses between two limiting values of potential (potentiostatic double pulses) or current (galvanostatic double pulses) is investigated. The modification is performed in solutions of sulfate salts where the intercalation compound  $C_n^+HSO_4^-$  that is intermediately formed is subsequently hydrolysed to the graphite oxide.

The modified fibres bear a large number of acidic functional groups while they still retain their mechanical stability and electronic conductivity. The effective electrode area of these fibres is four-fold compared with that of the pristine fibres due to the increase of the surface roughness after the electrooxidation procedure. The modified graphitized fibres behave as excellent ion-exchangers and provide an advantageous electrode substrate for the attachment of species with electrocatalytic properties.

Key words: PAN-based carbon fibres, double pulse oxidation, ion-exchangers.

## INTRODUCTION

In recent years there is much interest focused on carbon fibres produced by graphitization of polyacrylonitrile (PAN based carbon fibres) since they were proved to be an advantageous material for the construction of parts of cars, boats, air-crafts, space-crafts e.t.c.

Several studies carried out in our laboratory, showed that these fibres are also suitable electrodes for the study of the reduction and/or oxidation of many inorganic or organic species in various solvents [1-4]. These electrodes can be employed at an extended potential range of about 3.5 V, for all the supporting electrolytes commonly used in the electrochemical technology.

Furthermore, it was found that this graphitic material can be oxidized by several methods which result in the formation of oxygen containing functional groups, situated on the surface of the fibres (surface oxides), as well as in the internal of them, between the graphitic layers (bulk oxides).

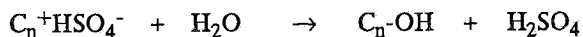
Surface oxides are formed by thermal [5], photochemical [6] or by electrochemical oxidation of the fibres in dilute aqueous alkaline or neutral solutions [7].

Bulk oxides are formed either by chemical oxidation of the fibres in concentrated acidic solutions in the presence of strong oxidants such as  $\text{KMnO}_4$  or  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [8] or by electrochemical oxidation in concentrated acidic solutions [9,10].

The oxidized carbon fibres can be used as a suitable electrode material bearing a large number of oxygen containing functional groups, provided that the oxidation procedure does not affect their mechanical stability and electronic conductivity. After series of experiments, it was found that under these requirements the most appropriate treatment for the fibres was the electrochemical oxidation.

The formation of effective oxygen containing groups on the carbon fibres, enables the attachment of species with selected properties on their surface and also their use as an excellent ion-exchanging material.

The anodic oxidation of graphitized carbon in concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $\text{HClO}_4$  is achieved by the formation of an intermediate intercalation compound,  $\text{C}_n^+\text{HSO}_4^-$  or  $\text{C}_n^+\text{ClO}_4^-$  respectively, which is subsequently hydrolysed to the corresponding graphite oxide (GO), according to the overall reaction:



Partial cathodic reduction of the electrochemically formed GO, provides a material bearing a large number of acidic phenolic type groups with strong ion-exchanging properties. The electronic conductivity of the «partially reduced GO» (rGO) is equal or even larger than that of the pristine carbon fibres [11].

The number of the ion-exchanging groups is substantially increased when the graphitized fibres undergo repetitive electrochemical oxidation and rereduction, i.e. when they are submitted to modification by application of alternative anodic and cathodic pulses. This kind of electrochemical modification is widely examined at the present study.

## EXPERIMENTAL PART AND RESULTS

The PAN-based carbon fibres used in this study were from Celanese Corp. U.S.A. , type GY 70 , with an average diameter of 7  $\mu\text{m}$  and density 2  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . They are characterized by high orientation along the fibre axis, good mechanical stability (Young modulus  $5.15\cdot 10^{11}$   $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ) and electronic conductivity (specific resistance  $7\cdot 10^{-4}$   $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  [9]). 1 mg of carbon fibres has effective electrode area 1.7  $\text{cm}^2$ . This value was estimated by comparison of the reduction peak currents of the reversible reaction  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  carried out on a carbon fibre electrode and on a Pt wire of known effective area.

The electrooxidation of the fibres was performed in aqueous solutions of 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  by application of oxidative and reductive pulses between two limiting potential values (potentiostatic double pulses) or current values (galvanostatic double pulses). The application of the pulses was achieved by a Double Pulse Control Generator Wenking Model DPC 72 from Bank Elektronik.

After series of experiments it was concluded that when the oxidation procedure prevails over the reductive, the carbon fibres obtained, show advanced properties as electrode material and ion-exchangers.

Fig. 1a presents, as an example, the dependence of the potential on time -for two periods- during the application of the potentiostatic double pulses and Fig. 1b presents the corresponding dependence of the current on time, as this was recorded by the Biomation Waveform Recorder Model 805 connected with the oscilloscope DM 64 from Telequipment.

As it is clearly shown in Fig. 1b, the application of the oxidative pulse

causes a sharp increase of the current, which is then normally decreased up to a limiting value.

Fig. 2a presents the dependence of the current on time -for two periods- during the application of the galvanostatic double pulses and Fig. 2b presents the corresponding dependence of the potential on time recorded in the same way as in the former case.

The extent of the modification of the fibres is evaluated by determination of the amount of  $\text{Ag}^+$  ions which can be exchanged with the  $\text{H}^+$  ions of the acidic functional groups of the electrooxidized fibres.

The experimental results suggest that the electrooxidized fibres exhibit the same ion-exchanging capacity when they undergo oxidation by application either of potentiostatic double pulses for 6 min or of galvanostatic double pulses for 48 min.

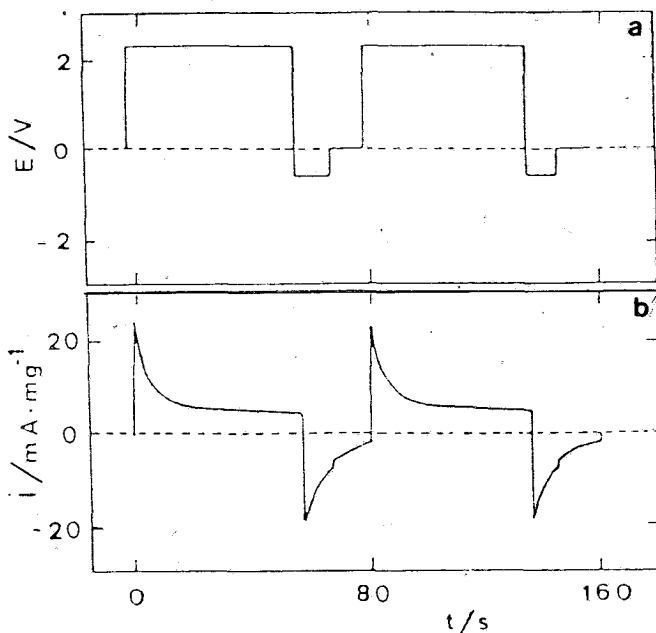


FIG 1: Dependence of potential on time (a) and current on time (b), during the electrooxidation of carbon fibres by application of potentiostatic pulses for two periods ( $T=80$  ms).

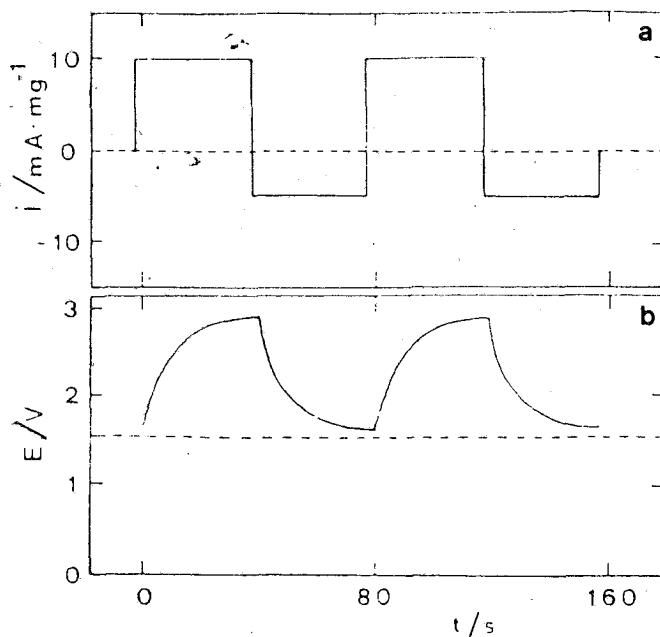


Fig.2: Dependence of current on time (a) and potential on time (b) , during the electrooxidation of carbon fibres by application of galvanostatic pulses for two periods ( $T=80$  ms).

The amount of the ion-exchanged  $\text{Ag}^+$  was estimated by elemental analysis, which was performed after the cathodic reduction of  $\text{Ag}^+$  ions to metallic Ag, and it was found to have in both cases an average value of 8% (8 mg Ag per 100 mg fibres). This value corresponds to an ion-exchange capacity of 0.74 milliequivalents of  $\text{Ag}^+$  per g fibres.

These results verify that the electrooxidized fibres have a pronounced ion-exchange capacity and imply that the oxidation process is not restricted only on the surface but is also extended in the internal of the fibres, between the graphitic layers. During the oxidation procedure, the intercalation compound  $\text{C}_n^+\text{HSO}_4^-$  , that is intermediately formed, is hydrolysed to the graphite oxide.

Evidence for the formation of the intercalation compound even in solutions of neutral sulfate salts, was provided by cyclic voltammetry performed on pristine carbon fibres in 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  .As it is shown in the cyclic voltammograms of fig.3, the intercalation compound is not formed immediately during the first scan of the recorded potential range (curve 1), but after successive potential scans ( wave a in curve 2 ).

Curve 2 in fig. 3 is similar in shape with the corresponding curves which are obtained at the first scan of the cyclic voltammograms carried out in  $\text{NaHSO}_4$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , under the same experimental conditions.

This fact indicates that the  $\text{HSO}_4^-$  ions, which are created on the electrode surface during the electrolysis in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , react with graphite to produce the intermediate intercalation compound.

Similar results, referring to the formation of the functional groups, are obtained when the electrooxidation of the fibres is carried out in  $\text{NaHSO}_4$ , whereas in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , which has strong oxidative properties, serious defects on the structure and the mechanical stability of the fibres are caused.

The electrooxidized fibres which are produced by application of potentiostatic pulses for 6 min or galvanostatic pulses for 48 min, have almost the same electronic conductivity as the pristine fibres. This may be explained by considering that during the electrooxidation procedure the continuity of the aromatic graphitic rings is not interrupted.

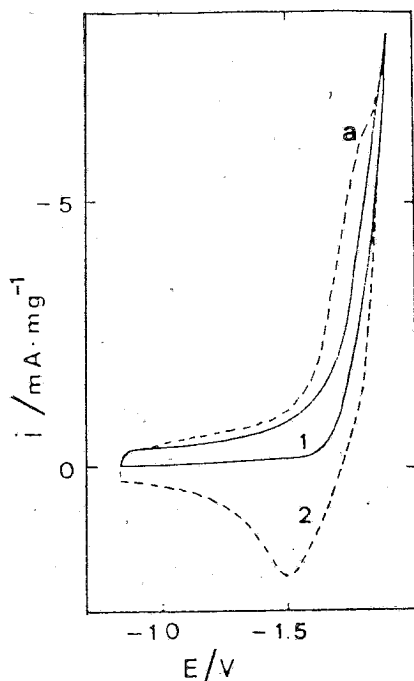
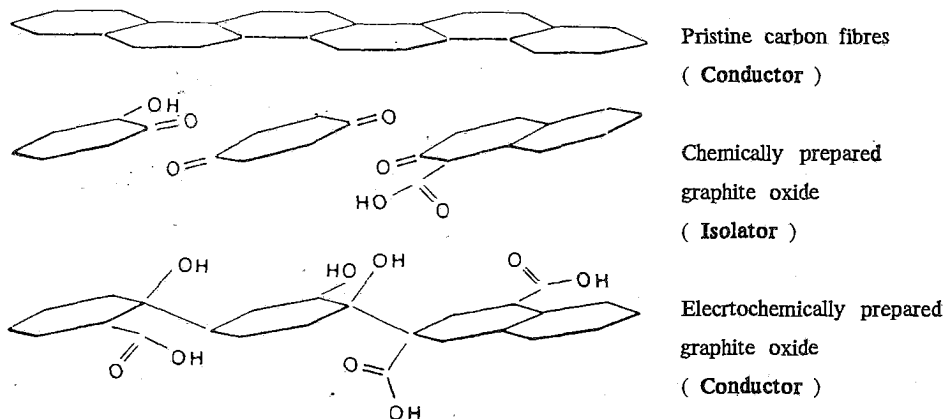


FIG.3 :Cyclic voltammograms ( $\nu=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) of carbon fibres in aqueous  $1\text{N Na}_2\text{SO}_4$ . 1) 1<sup>st</sup> cycle 2) 10<sup>th</sup> cycle of potential scanning.



On the contrary, chemically oxidized fibres do not show any electronic conductivity. This is attributed to the interruption of the continuity of the aromatic rings.

The above mentioned behaviour of the electrooxidized and the chemically oxidized fibres is illustrated in the following scheme:



Comparison of the two methods of electrooxidation of the PAN-based carbon fibres -in terms of duration- favours the application of potentiostatic pulses, because this process is accomplished in a short time. On the other hand, oxidation by galvanostatic pulses produces graphite oxides situated on a substrate of high mechanical stability, since the application of these pulses does not cause sharp increases of the current which result in a slight loosening of the fibres.

The effective electrode area of the electrooxidized fibres is four-fold compared with that of the pristine fibres. This correlation was obtained after comparison of the peak currents of reversible redox reactions carried out on pristine and on electrooxidized fibres. In Figs. 4a and 4b the cyclic voltammograms of  $K_4[Fe(CN)_6]$  and  $O=C_6H_4=O$  respectively, are presented on pristine and on electrooxidized carbon fibre electrodes.

The four-fold increase of the effective electrode area of the electrooxidized fibres is attributed to the increase of the «roughness» of the electrode surface, due to the electrooxidation process by double pulse application. Further evidence for the increase of the surface roughness is provided by scanning electron microscopy. Typical SEM micrographs of pristine and electrooxidized carbon fibres are presented in Fig. 5 .

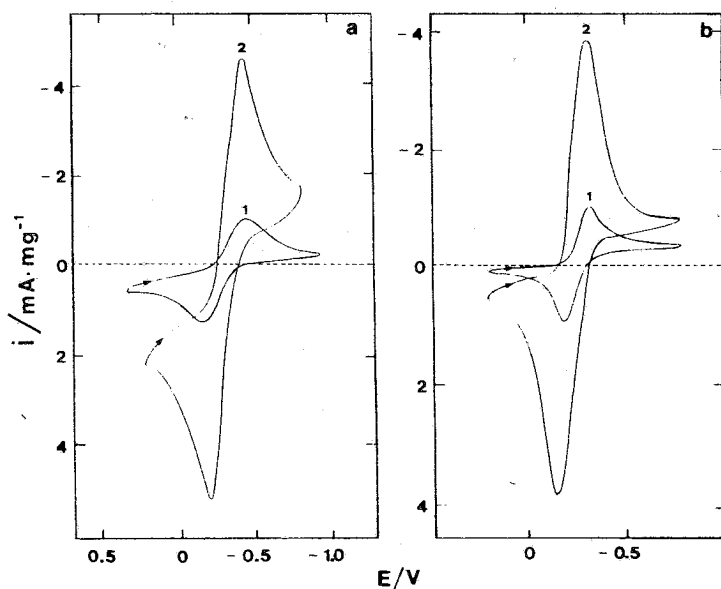


FIG.4: Cyclic voltammograms ( $v=100$  mV $\cdot$ s $^{-1}$ ,  $pH=4$ ) of  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $c=2 \cdot 10^{-3}$  M (a) and  $O=C_6H_4=O$ ,  $c=10^{-3}$  M (b), on pristine (1) and on electrooxidized carbon fibres (2).

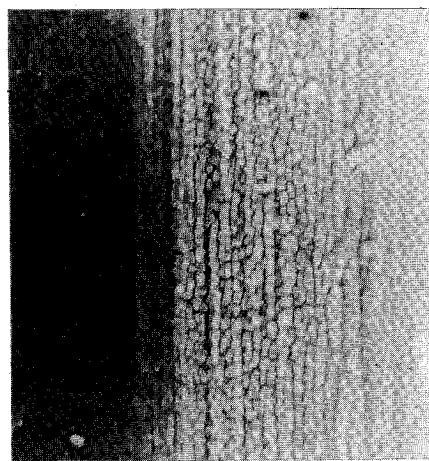
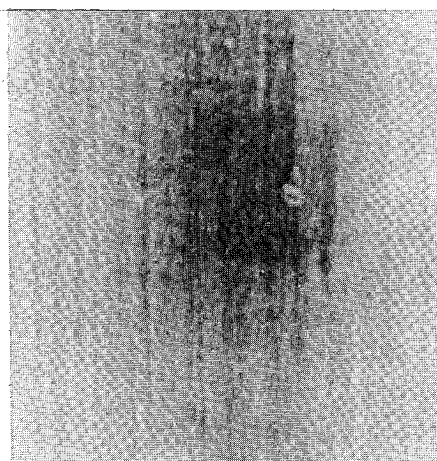


FIG.5: SEM micrographs of pristine (a) and electrooxidized carbon fibres (b).

It is therefore concluded that the electrooxidized fibres are an advantageous substrate for the attachment of species with electrocatalytic properties in several oxidations and/or reductions, due to the presence of a large number of effective functional groups on a four-fold compared with that of the pristine fibres electrode area.

Furthermore, such modified carbon fibres can be employed as excellent ion-exchangers for noble and heavy metal cations. The recovery of the corresponding metals, that can be easily achieved by chemical or electrochemical methods, is a prospect of great interest in the anti-pollution technology of manufacturing and industrial waste waters.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

### *ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕ ΔΠΠΛΟΥΣ ΠΑΛΜΟΥΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΙΝΩΝ ΓΡΑΦΙΤΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΑΙΟΥ*

Σ. ΑΝΤΩΝΙΑΔΟΥ , Α.Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗΣ , Π.Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗΣ  
και Ε. ΘΕΟΔΩΡΙΔΟΥ

Στην εργασία αυτή μελετάται η ηλεκτροοξειδωση ινών άνθρακα που λαμβάνονται με γραφίτοποίηση πολυακρυλονιτριλίου. Η κατεργασία μορφοποιήσεως των ινών γίνεται με εφαρμογή εναλλασσόμενων οξειδωτικών και αναγωγικών παλμών μεταξύ δύο σταθερών τιμών δυναμικού (ποτενσιοστατικοί παλμοί), ή μεταξύ δύο σταθερών τιμών ρεύματος (γαλβανοστατικοί παλμοί), μέσα σε διαλύματα θειικών αλάτων. Κατά τη διεργασία της οξειδώσεως σχηματίζεται ενδιάμεσως αλατοειδές σύζευγμα του τύπου  $C_n^+HSO_4^-$ , το οποίο στη συνέχεια υδρολύεται προς γραφιτικό οξείδιο.

Οι μορφοποιημένες ίνες φέρουν μεγάλο αριθμό όξινων δραστηκών ομάδων και παράλληλα διατηρούν την μηχανική τους σταθερότητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα τους. Η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια των οξειδωμένων ινών είναι τετραπλάσια αυτής των αρχικών, λόγω της σημαντικής αυξήσεως της τραχύτητας της ηλεκτροδιακής επιφάνειας κατά την κατεργασία με τη μέθοδο των παλμών. Οι μορφοποιημένες γραφιτικές ίνες συμπεριφέρονται σαν άριστοι ιονανταλλάκτες και αποτελούν κατάλληλο ηλεκτροδιακό υπόστρωμα για τη δέσμευση ουσιών με ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες.

## REFERENCES

1. Theodoridou, E. and Jannakoudakis, D. : *Z. Naturforsch.* **36b**, 840 (1981).
2. Jannakoudakis, A. D. and Theodoridou, E. : *Z. Phys. Chem. N.F.* **129**, 197 (1982).
3. Jannakoudakis, P. D. and Theodoridou, E. : *Z. Phys. Chem. N.F.* **130**, 49 (1982).
4. Jannakoudakis, P. D. and Theodoridou, E. : *Z. Phys. Chem. N.F.* **130**, 167 (1982).
5. Theodoridou, E. and Jannakoudakis, A. D. : *Z. Phys. Chem. N.F.* **132**, 175 (1982).
6. Jannakoudakis, A. D. and Theodoridou, E. : *Z. Phys. Chem. N.F.* **136**, 225 (1983).
7. Theodoridou, E., Jannakoudakis, A. D. , Besenhard, J. O. and Sauter, R. F. : *Synth. Metals* **14**, 125 (1986).
8. Theodoridou, E., Jannakoudakis, A. D. and Jannakoudakis, D. : *Z. Phys. Chem. N.F.* **134**, 227 (1983).
9. Theodoridou, E., Besenhard, J. O. and Fritz, H. P. : *J. Electroanal. Chem.* **122**, 67 (1981).
10. Jannakoudakis, A. D. , Theodoridou, E. and Besenhard, J. O. : *Z. Phys. Chem. N.F.* **137**, 55 (1983).
11. Theodoridou, E., Jannakoudakis, A. D. and Jannakoudakis, D. : *Synth. Metals* **9**, 19 (1984).

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΣΠΙΝΕΛΛΙΚΩΝ ΦΕΡΡΙΤΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΤΟΥΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.  
I. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΠΙΝΕΛΛΙΚΩΝ ΦΕΡΡΙΤΩΝ.

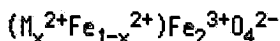
Ζ. ΑΟΪΖΟΣ, Ν. ΣΠΥΡΕΛΛΗΣ & Π. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ

*Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας Εθνικού Μετασβίου Πολυτεχνείου, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα.*

(Ελήφθη στις 10 Μαρτίου 1987)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι σπινελλικοί φερρίτες είναι μικτά οξειδία σιδήρου και κάποιου άλλου μετάλλου (M), τα οποία είναι δυνατό να περιγραφούν από το γενικό τύπο:



όπου ο δείκτης x παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1. Θα μπορούσε, επομένως, να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τον μαγνητίτη (επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου:  $Fe_3O_4$  ή αναλυτικότερα  $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ ), ανπραχματοποιηθεί μερική υποκατάσταση μεταλλοκατιόντων  $Fe^{2+}$  από  $M^{2+}$ . Στην τιμή  $x = 1$  αντιστοιχεί η στοιχειομετρική χημική ένωση:  $MFe_2O_4$ .

Οι σπινελλικοί φερρίτες κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα και ειδικότερα ακολουθούν την *δομή σπινελλίου* (δηλαδή δομή ανάδοχη μ' αυτήν του ορυκτού *σπινελλίου*:  $MgAl_2O_4$ ). Στο σπινελλικό πλέγμα τα μεταλλοκατιόντα καταλαμβάνουν, σε σχέση με το σκελετό των ανιόντων οξυγόνου, είτε *τετραεδρικές θέσεις* (θέσεις Α) είτε *οκταεδρικές θέσεις* (θέσεις Β). Ανάλογα με το ποιά μεταλλοκατιόντα τοποθετούνται στις Α και στις Β θέσεις του σπινελλικού πλέγματος, οι φερρίτες διακρίνονται σε *ευθείς* ή *κανονικούς* σε *αντιστρώφους* και σε *μικτούς*. Π.χ. στην περίπτωση των φερριτών νικελίου οι θέσεις Α καταλαμβάνονται από τα μισά των μεταλλοκατιόντων  $Fe^{3+}$ , ενώ οι θέσεις Β καταλαμβάνονται από τα υπόλοιπα μεταλλοκατιόντα  $Fe^{3+}$  και από το σύνολο των διασθενών μεταλλοκατιόντων ( $Ni^{2+}$  ή/και  $Fe^{2+}$ ). δηλαδή πρόκειται περί αντιστρώφου φερριτών.

Οι σπινελλικοί φερρίτες είναι δυνατό να παρασκευασθούν είτε με την μέθοδο της *ξηράς οδού* είτε με την μέθοδο της *υγρής οδού*. Σύμφωνα με την πρώτη από τις παραπάνω διαδικασίες, οξείδια του σιδήρου και του επιλεγθέντος μετάλλου υπό τις κατάλληλες αναλογίες, αφού υποστούν προηγουμένως σημαντική ελάττωση του μεγέθους των κόκκων τους καθώς και τέλεια κατά το δυνατόν ανάμιξη, πυρώνονται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Κατά την μέθοδο της υγρής οδού, οι προς πύρωση πρώτες ύλες παρασκευάζονται με την τεχνική της

*συγκοταβίθισης* των ιόντων του σιδήρου και του νικελίου από κοινό διάλυμα αλάτων των δύο αυτών μετάλλων με τη βοήθεια διαλυμάτων βάσεων. Λέξεις κλειδιά: Φερρίτες, σπινέλλιοι, οξειδία νικελίου-σιδήρου, τρεβορίτης.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος *φερρίτες* χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει μια σειρά μικτών μαχνητικών οξειδίων του σιδήρου, ανεξάρτητα από το κρυσταλλικό σύστημα, το οποίο ακολουθούν<sup>1</sup>. θεωρείται ότι έχουν προκύψει από το τριοξείδιο του σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ), που είναι χυστό και ως *αιματίτης*, και ένα ή περισσότερα μεταλλοοξειδία με γενικό τύπο:  $M_2O_n$ , όπου ο δείκτης  $n$  μπορεί να παίρνει τιμές από 1 έως 6, ανάλογα με τον αριθμό οξείδωσης του μετάλλου  $M$ . Αν ο φερρίτης έχει προκύψει από την αντίδραση αιματίτη και ενός μόνο μεταλλοοξειδίου, χαρακτηρίζεται ως *απλός* και είναι δυνατό να του αποδοθεί ο γενικός τύπος:  $xM_2O_n \cdot yFe_2O_3$ . Οι φερρίτες είναι σώματα στερεά ιοντικής κατασκευής: έτσι, είναι υλικά εύθραυστα, κοκκώδη και με υψηλά σημεία τήξης.

Μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία φερριτών είναι οι *φερρίτες δομής σπινέλλιου* ή απλά *σπινέλλιοι*, οι οποίοι κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα κατά τρόπο ανάλογο προς το ορυκτό *σπινέλλιο* ( $MgAl_2O_4$ ). Στους φερρίτες αυτής της κατηγορίας τα ιόντα των μετάλλων  $M$  (συνήθως δισθενή) χαρακτηρίζονται από ακτίνες ( $r$ ) μικρότερες από 1 Å (στις περισσότερες περιπτώσεις μεταξύ 0,6 και 0,9 Å).

## ΔΟΜΗ ΣΠΙΝΕΛΛΙΚΩΝ ΦΕΡΡΙΤΩΝ

### Γενικά.

Οι φερρίτες δομής σπινέλλιου έχουν το γενικό τύπο:  $M^2+Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ . Το  $M^2+$  αρχικά μπορεί να είναι ένα από τα μεταλλοκατιόντα:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  και  $Cd^{2+}$ . Μπορεί ακόμη να αντιστοιχεί και σε περισσότερα από ένα από τα παραπάνω μεταλλοκατιόντα, οπότε οι αντιστοιχοί φερρίτες είναι στην πραγματικότητα στερεά διαλύματα δύο ή και περισσότερων απλών φερριτών και πρόκειται για *πύκνωτες* φερρίτες, όπως είναι π.χ. οι φερρίτες νικελίου-ψευδαργύρου ( $Ni-Zn$ ) ή  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , όπου  $0 \leq x \leq 1$ .

Στους σπινέλλικούς φερρίτες υπάρχουν και αυτοί με γενικό τύπο:  $MFe_3O_8$  ή  $M_2O \cdot 5Fe_2O_3$  ή αναλυτικότερα:  $(M^+Fe^{3+})_2O_4$ , όπως είναι π.χ. ο φερρίτης λιθίου:  $(LiFe)_2Fe_2O_4$ . Είναι φανερό ότι στην περίπτωση αυτή το μεταλλοκατιόν με αριθμό οξείδωσης +2 έχει αντικατασταθεί από ένα

συνδυασμό δύο άλλων με αριθμούς οξείδωσης +1 και +3.

Ειδική περίπτωση σπινελλικού φερρίτη αποτελεί η ένωση  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , γνωστή και ως *μαγνημίτης*. Αυτή, παρασκευάζεται<sup>2</sup> με οξείδωση υπό κατάλληλες συνθήκες του επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου ή *μαγνητίτη* (φερρίτη σιδήρου, με χημικό τύπο:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ή  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ ). Έτσι, στο  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  αποδίδεται ο χημικός τύπος:  $\text{O}_{1/3}\text{Fe}_{8/3}\text{O}_4$  ή αναλυτικότερα:  $(\text{O}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , όπου με το σύμβολο O δηλώνονται οι κενές πλεγματικές θέσεις μεταλλοκατιόντων. Επομένως, στο  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  τα ιόντα  $\text{Fe}^{2+}$  του μαγνητίτη έχουν αντικατασταθεί από ένα συνδυασμό κενών πλεγματικών θέσεων (O) και ιόντων τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ) σε αναλογία  $1 + 2$ .

Στην κατηγορία, τέλος, των σπινελλίων υπάχονται και φερρίτες:

α. Ένα μέρος των μεταλλοκατιόντων  $\text{Fe}^{3+}$  των οποίων ( $r = 0,64 \text{ \AA}$ ) έχουν υποκατασταθεί από μεταλλοκατιόντα παραπηλίσιας ιοντικής ακτίνας μ' αυτά και με τον ίδιο αριθμό οξείδωσης, όπως είναι π.χ. το  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0,51 \text{ \AA}$ ), το  $\text{Cr}^{3+}$  ( $r = 0,63 \text{ \AA}$ ), το  $\text{Ga}^{3+}$  ( $r = 0,62 \text{ \AA}$ ) κ.ά. ή και με μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης, όπως είναι π.χ. το  $\text{Ti}^{4+}$  ( $r = 0,68 \text{ \AA}$ ) κ.ά. υπό τον όρο ότι θα συνδυάζονται με ισοδύναμο αριθμό ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$ .

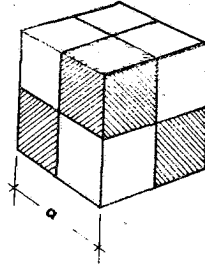
β. Στερεά διαλύματα ενός απλού φερρίτη δομής σπινελλίου κι ενός μη σπινελλικού φερρίτη (π.χ. σπινελλίου:  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  και ορθορομβικού:  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) υπό την προϋπόθεση ότι η αναλογία του τελευταίου στο στερεό διάλυμα δεν θα είναι τόσο μεγάλη, ώστε αυτό πλέον να μην μπορεί να ακολουθήσει τη σπινελλική δομή.

γ. Ένα μέρος των ανιόντων  $\text{O}^{2-}$  των οποίων έχουν υποκατασταθεί από άλλα ανιόντα, όπως είναι π.χ. το  $\text{F}^-$ , το  $\text{S}^{2-}$  κ.ά.

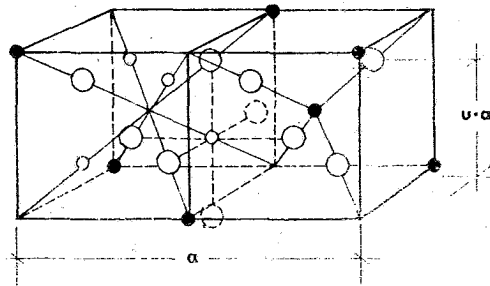
#### *Περιγραφή του στοιχειώδους κτύπαρου των σπινελλικών φερριτών.*

Το στοιχειώδες κτύπαρο του ορυκτού *σπινελλίου* και, επομένως, και των φερριτών με την ίδια δομή, είναι ένας κύβος ακμής  $a$  περίπου 8 Å, ο οποίος περιέχει οκτώ φορές το σύνολο των ατόμων, που αντιστοιχούν στο χημικό τους τύπο ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) κατά τη διάταξη του σχήματος 1<sup>2</sup>. Το πλήθος των ανιόντων  $\text{O}^{2-}$ , των οποίων το μέγεθος είναι σχετικά μεγάλο ( $r = 1,32 \text{ \AA}$ ), είναι ίσο προς 32 για κάθε στοιχειώδες κτύπαρο σπινελλίου. Τα ανιόντα σχηματίζουν ένα εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα. Έτσι, κάθε μικρός κύβος του σχήματος 1 περιλαμβάνει από μια φορά τα άτομα, που αντιστοιχούν στο χημικό τύπο του σπινελλίου, δηλαδή 4  $\text{O}^{2-}$ .

Στο σχήμα 2<sup>2</sup>, φαίνεται η διάταξη των ιόντων σε δύο χείτωνικούς μικρούς κύβους του σχήματος 1, στους οποίους, ενώ τα ανιόντα  $\text{O}^{2-}$  διατάσσονται όλη κατά τον ίδιο τρόπο, υπάρχει διαφορά όσον αφορά στη



ΣΧΗΜΑ 1: Στοιχειώδες κύτταρο σπινελλίου.



- : ανιόντα  $O^{2-}$
- : μεταλλοκατιόντα "B"
- : μεταλλοκατιόντα "A"

ΣΧΗΜΑ 2: Δύο όψεις του στοιχειώδους κυττάρου του σπινελλίου.

διάταξη των μεταλλοκατιόντων. Έτσι, τα τελευταία διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη θέση, που κατέχουν σε σχέση με το σκελετό των ανιόντων  $O^{2-}$ :

α. Σε *τετραεδρική*, όσα δηλαδή περιβάλλονται από 4 ανιόντα  $O^{2-}$ , καταλαμβάνοντας τις κορυφές τετραέδρου, και

β. Σε *οκταεδρική*, όσα δηλαδή περιβάλλονται από 6 ανιόντα  $O^{2-}$ , καταλαμβάνοντας τις κορυφές οκταέδρου.

Οι θέσεις, που μπορούν να καταληφθούν από τετραεδρικά ή οκταεδρικά μεταλλοκατιόντα, ονομάζονται αντίστοιχα *τετραεδρικές* ή *θέσεις Α* και *οκταεδρικές* ή *θέσεις Β*<sup>2</sup>. Στο Σχήμα 3<sup>3</sup>, όπου παριστάνονται τα 3/8 του στοιχειώδους κυττάρου, φαίνονται κατά τρόπο περισσότερο παραστατικό οι θέσεις Α και Β.



Σε κάθε στοιχειώδες κύτταρο υπάρχουν 64 συνοδικά θέσεις **A** και 32 συνοδικά θέσεις **B**. Οι συνοδικά:  $64 + 32 = 96$  θέσεις ανά στοιχειώδες κύτταρο δεν καλύπτονται, ωστόσο, όλες από μεταλλοκατιόντα. Από τις 64 θέσεις **A** καλύπτονται μόνον οι 8 (πληρότητα 1+8), ενώ από τις 32 θέσεις **B** καλύπτονται οι 16 (πληρότητα 1+2), ώστε να υπάρχουν συνοδικά 24 μεταλλοκατιόντα ανά στοιχειώδες κύτταρο σπινελιίου (όσα ακριβώς καθορίζονται από τον χημικό τύπο του σπινελιίου). Στο Σχήμα 4<sup>4</sup> παριστάνεται κατά τρόπο ανάγλυφο ολόκληρο το στοιχειώδες κύτταρο του σπινελιϊκού πλέγματος.

Έτσι, σε κάθε στοιχειώδες κύτταρο σπινελιίου τα τετραεδρικά μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν δύο εδροκεντρωμένα κυβικά πλέγματα ακμής  $a$ , μετατοπισμένα το ένα σε σχέση με το άλλο κατά  $(1/4) \cdot \sqrt{3} \cdot a$  κατά μήκος μιας διαγωνίου του κύβου, ενώ τα οκταεδρικά μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν τέσσερα εδροκεντρωμένα κυβικά πλέγματα ακμής επίσης  $a$ , μετατοπισμένα το ένα σε σχέση με το άλλο κατά  $(1/4) \cdot \sqrt{2} \cdot a$  κατά μήκος των διαγωνίων των εδρών του κύβου<sup>5</sup>.

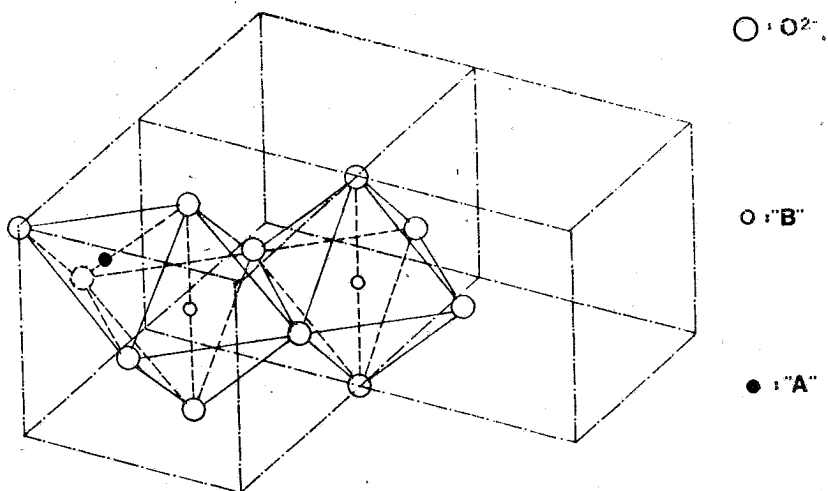
Στο σχήμα 5<sup>5</sup> φαίνεται ο τρόπος, σύμφωνα με τον οποίο κάθε ανιόν  $O^{2-}$  περιβάλλεται από τα χειτονικά του μεταλλοκατιόντα. Διαπιστώνεται ότι κάθε ανιόν  $O^{2-}$  περιβάλλεται από ένα τετραεδρικό (**A**) και από τρία οκταεδρικά (**B**) μεταλλοκατιόντα. Το συγκρότημα αυτό των τεσσάρων ιόντων θεωρείται ως η βασική μονάδα του σπινελιϊκού πλέγματος. Η διεύθυνση OA συμπίπτει με μια διαγώνιο του κύβου, ενώ η διεύθυνση OB με μια από τις ακμές του.

*Κατανομή των μεταλλοκατιόντων στις τετραεδρικές και στις οκταεδρικές θέσεις του στοιχειώδους κυττάρου των σπινελιϊκών φερριτών.*

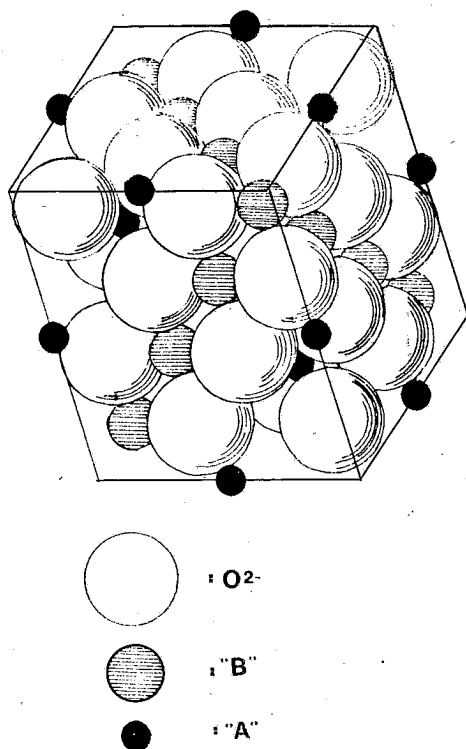
Αν επιχειρηθεί η κατανομή των μεταλλοκατιόντων  $Fe^{3+}$  και  $M^{2+}$  στις 8 από τις τετραεδρικές θέσεις (**A**) και στις 16 από τις οκταεδρικές θέσεις (**B**) του στοιχειώδους κυττάρου του σπινελιίου, διαπιστώνεται ότι υπάρχουν κατ' αρχήν οι ακόλουθες δύο ακραίες δυνατότητες<sup>4</sup>:

**α.** Σε κάθε συγκρότημα  $MFe_2O_4$ , όπου αντιστοιχούν μια θέση **A** και δύο θέσεις **B**, το μεταλλοκατιόν  $M^{2+}$  να καταλαμβάνει τη θέση **A**, ενώ τα δύο μεταλλοκατιόντα  $Fe^{3+}$  τις δύο θέσεις **B**. Στην περίπτωση αυτή ο φερρίτης χαρακτηρίζεται ως *ευθείς* ή *κανονικός*.

**β.** Σε κάθε συγκρότημα  $MFe_2O_4$  ένα από τα δύο μεταλλοκατιόντα  $Fe^{3+}$  να καταλαμβάνει τη θέση **A**, ενώ οι δύο θέσεις **B** να καταλαμβάνονται από το δεύτερο  $Fe^{3+}$  και από το  $M^{2+}$ . Στην περίπτωση αυτή ο φερρίτης χαρακτηρίζεται ως *αντίστροφος* ή *ανώτερος*.

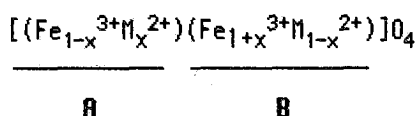


ΣΧΗΜΑ 3: Τρία όξδου του στοιχειώδου κντάρου του σπινελλίου.



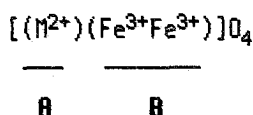
ΣΧΗΜΑ 4: Στοιχειώδου κντάρου σπινελλίου.

Γενικά, όλοι οι σπινελλικοί φερρίτες είναι δυνατό να περιγραφούν από τον ακόλουθο γενικό τύπο:

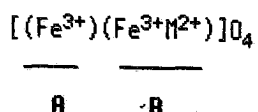


όπου  $0 \leq x \leq 1$ <sup>2,6,7</sup>. Επομένως:

α. Αν  $x=1$ , ο φερρίτης είναι *επιβίος* και περιγράφεται από τον χημικό τύπο:

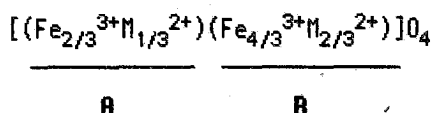


β. Αν  $x=0$ , ο φερρίτης είναι *αντι/στατιστικός* και περιγράφεται από τον χημικό τύπο:



γ. Αν  $0 < x < 1$ , ο φερρίτης χαρακτηρίζεται ως *μικτός* και μπορεί να περιγραφεί από τον παραπάνω γενικό τύπο των φερριτών.

δ. Αν  $x=1/3$ , ο φερρίτης ακολουθεί τον τύπο:



ενώ υπάρχει ίδια αναλογία μεταλλοκατιόντων  $\text{M}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  στις δύο κατηγορίες θέσεων. Ο φερρίτης αυτού του τύπου χαρακτηρίζεται ως *στατιστικά ακανόνιστος*.

Στον Πίνακα I φαίνονται οι κρυσταλλικές παράμετροι των απλών φερριτών δομής σπινελλίου καθώς και η κατανομή των μεταλλοκατιόντων τους στις Α και Β θέσεις του σπινελλικού πλέγματος.

*Παράγοντες, που καθορίζουν την κατανομή των μεταλλοκατιόντων των σπινελλικών φερριτών στις Α και Β θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος.*

Ο καθορισμός αυτών των παραγόντων έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτενών μελετών<sup>2,8,9,10</sup>. Οι σημαντικότεροι απ' αυτούς είναι οι εξής:

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

Φερρίτης	a (Å)	u	x	(Κατανομή Μεταλλοκατιόντων)†	M <sup>+</sup>	d <sub>x</sub> ‡ (g/cm <sup>3</sup> )
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>11</sup>	8,325	0,381	0	Fe <sup>3+</sup> [Ni <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	234,4	5,38
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>9</sup>	8,330* (c=3a)	-	0	Fe <sup>3+</sup> [OFe <sup>3+</sup> ]	159,8	-
(LiFe) <sub>1/2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>9</sup>	8,330	0,382	0	Fe <sup>3+</sup> [(Li <sup>+</sup> Fe <sup>3+</sup> ) <sub>0,5</sub> Fe <sup>3+</sup> ]	207,1	4,75
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>8,9,12,13</sup>	8,360	0,382	0,1	Mg <sub>0,1</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0,9</sub> <sup>3+</sup> [Mg <sub>0,9</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>1,1</sub> <sup>3+</sup> ]	200,0	4,52
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>14</sup>	8,380	-	0	Fe <sup>3+</sup> [Co <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	234,6	5,29
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>15</sup>	8,394	0,379	0	Fe <sup>3+</sup> [Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	231,6	5,24
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>11</sup>	8,440	0,385	1	Zn <sup>2+</sup> [Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	241,1	5,33
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>8,16</sup>	8,507	0,385	0,8	Mn <sub>0,8</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>0,2</sub> <sup>3+</sup> [Mn <sub>0,2</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>1,8</sub> <sup>3+</sup> ]	230,6	5,00
CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>4</sup>	8,690	-	1	Cd <sup>2+</sup> [Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	;	-
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>4,17</sup>	8,220† (c=8,71)	-	0	Fe <sup>3+</sup> [Cu <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	239,2	5,35

\* Το γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει μια ελαφρά τετραγωνική παραμόρφωση της δομής σπινελίου<sup>18</sup>. Έτσι, κάθε "τετραγωνικό" στοιχειώδες κύτταρο αποτελείται από τρία κυβικά στοιχειώδη κύτταρα σπινελίου, τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο.

† Ο φερρίτης χαλκού εμφανίζει επίσης τετραγωνική παραμόρφωση σε θερμοκρασίες μικρότερες από 760 °C.

‡ Μέσα στις αγκύλες είναι τοποθετημένα τα μεταλλοκατιόντα, που καταλαμβάνουν τις B θέσεις, ενώ έξω απ' αυτές είναι τοποθετημένα τα μεταλλοκατιόντα, τα οποία καταλαμβάνουν τις A θέσεις.

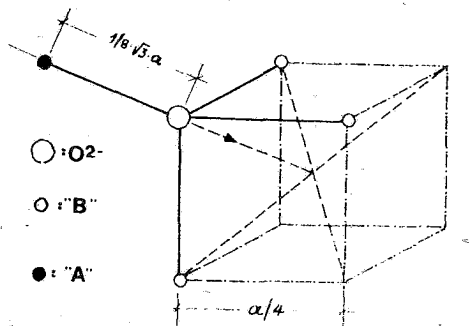
— Μοριακό βάρος.

§ Πυκνότητα ακτίνων X, η οποία για τους φερρίτες δομής σπινελίου υπολογίζεται με βάση τη σχέση<sup>1</sup>:

$$d_x = 8M/N_L \alpha^3 \quad (\text{g/cm}^3)$$

όπου N<sub>L</sub> είναι η σταθερά Avogadro-Loschmidt, ίση προς 6,023·10<sup>23</sup> άτομα/mol.

α. Η *ιουτική ακτίνα* αυτή παίζει καθοριστικό ρόλο στην κατανομή των μεταλλοκατιόντων χάρη στο γεγονός ότι οι τετραεδρικές θέσεις είναι μικρότερου μεγέθους από τις οκταεδρικές θέσεις. Έτσι, τα μικρότερου μεγέθους μεταλλοκατιόντα έχουν την τάση να καταλαμβάνουν πρώτα τις τετραεδρικές θέσεις. Επειδή στις περισσότερες περιπτώσεις συμβαίνει τα ιόντα Fe<sup>3+</sup> να έχουν μικρότερες ιουτικές ακτίνες, λόγω του μεγαλύτερου ηλεκτρικού φορτίου τους, από τα διασθενή μεταλλοκατιόντα, τείνουν να καταλάβουν πρώτα τις διαθέσιμες θέσεις B, γεγονός που οδηγεί σε σχηματισμό αντιστρόφου φερριτών.



ΣΧΗΜΑ 5: Βασική μονάδα σπινελλικού πλέγματος.

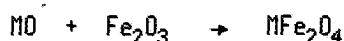
*β.* Η ηλεκτρονική δομή των μεταλλοκατιόντων ο παράγων αυτός επηρεάζει την κατανομή των μεταλλοκατιόντων στις θέσεις Α και Β του σπινελλικού πλέγματος, γιατί τούς προσδιορίζει τον αριθμό σύταξης. Π.χ. μεταλλοκατιόντα, όπως είναι ο  $Zn^{2+}$  ( $[Ar]3d^{10}$ ) και το  $Cd^{2+}$  ( $[Kr]4d^{10}$ ), χαρακτηρίζονται από αριθμό σύταξης 4, πράγμα που σημαίνει ότι προτιμούν να περιβάλλονται από 4 ανιόντα  $O^{2-}$  ( $[He]2s^2 2p^6$  ή  $[Ne]$ ). Πράγματι, τα ιόντα αυτά τείνουν να σχηματίσουν δεσμούς ομοιοπολικού χαρακτήρα τύπου  $p-sp^3$  με τα ηλεκτρόνια των ανιόντων  $O^{2-}$ , οι οποίοι κατευθύνονται προς τις κορυφές τετραέδρου<sup>2</sup>. Έτσι, καταλαμβάνουν θέσεις Α στο κρυσταλλικό πλέγμα του σπινελλίου, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό κανονικού φερρίτη. Αντίθετα, μεταλλοκατιόντα, όπως είναι το  $Ni^{2+}$  ( $[Ar]3d^8$ ) και το  $Cr^{3+}$  ( $[Ar]3d^3$ ) χαρακτηρίζονται από αριθμό σύταξης 6, επειδή οι τρεις ενεργειακές στάθμες, οι κατεχόμενες από τα ασύζευκτα  $3d$  ηλεκτρόνιά τους, έχουν μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο απ' αυτό, που αντιστοιχεί στο ζεύγος ηλεκτρονίων. Έτσι, προτιμούν την οκταεδρική διάταξη των 6 ανιόντων οξυγόνου των θέσεων Β με αποτέλεσμα την τάση σχηματισμού αντιστρόφων φερριτών.

*γ.* Η θερμική ενέργεια του κρυσταλλικού πλέγματος αυτή συμβάλλει επίσης στον καθορισμό ευθείας ή αντιστροφής κατανομής στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός φερρίτη, επειδή ακριβώς δεν είναι ποτέ η ίδια και για τις δύο αυτές κατανομές. Προκειμένου, λοιπόν, να σχηματισθεί το κρυσταλλικό πλέγμα, το σύστημα είναι ευλόγητο ότι τείνει να επιλέξει την κατανομή με τη χαμηλότερη ενέργεια. Έχει αποδειχθεί ότι αυτό εξαρτάται από την παράμετρο θέσης των ανιόντων οξυγόνου ( $u$ ), όπως αυτή ορίζεται στο Σχήμα 5, και συγκεκριμένα, αν  $u > 0,379$ , ευνοείται η ευθεία κατανομή, ενώ, αν  $(3/8)0,375 < u \leq 0,379$ , ευνοείται η αντιστροφή κατανομή.

## ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΦΕΡΡΙΤΩΝ

*Γενικά περί της αντίδρασης φερριτοποίησης*

Οι σπινελθικοί φερρίτες είναι δυνατό να παρασκευασθούν με απευθείας αντίδραση των επιμέρους απλών οξειδίων, από τα οποία αποτελούνται<sup>1</sup>:



Η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται σε κάποια υψηλή σχετικά περιοχή θερμοκρασιών και σε στερεά φάση και χαρακτηρίζεται ως *φερριτοποίηση*.

Η θερμοκρασιακή περιοχή, όπου πραγματοποιείται η φερριτοποίηση, δεν είναι οπωσδήποτε η ίδια για κάθε φερρίτη. Όμως, ακόμη και για τον ίδιο φερρίτη τα θερμοκρασιακά όρια αυτής της περιοχής (δηλαδή η θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης φερριτοποίησης και η θερμοκρασία, στην οποία έχει ολοκληρωθεί ο σχηματισμός του φερρίτη) δεν είναι σαφώς καθορισμένα. Πράγματι, αυτά εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη μορφολογία των πρώτων υλών (π.χ. απλών οξειδίων), που χρησιμοποιήθηκαν, το είδος της ατμόσφαιρας, μέσα στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση (αν είναι π.χ. αέρας, καθαρό οξυγόνο ή κάποιο αδρανές αέριο, όπως άζωτο ή αργό) κ.ά. Ακόμη, ο ακριβής προσδιορισμός τους αποτελεί συνάρτηση και της μεθόδου, που εφαρμόζεται για το σκοπό αυτό. Ο Πίνακας 11<sup>19</sup> παρουσιάζει αυτό ακριβώς το γεγονός: τα θερμοκρασιακά όρια, μέσα στα οποία πραγματοποιείται η αντίδραση παρασκευής του φερρίτη νικελίου ( $NiFe_2O_4$ ), ο οποίος είναι χυωστός και ως *τρεβερλίτης*:



όπως προσδιορίζεται με τη βοήθεια των συήθων τεχνικών, των χρησιμοποιούμενων σ' αυτές τις περιπτώσεις. Έτσι, από τα διαθέσιμα δεδομένα, είναι δυνατό π.χ. να υποτεθεί ότι η φερριτοποίηση των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου αρχίζει να πραγματοποιείται γύρω στους 700°C και να ολοκληρώνεται στους 1100 με 1200°C.

Οι φερρίτες γενικά, όπως έχει προαναφερθεί, είναι σώματα στερεά, ιοντικής κατασκευής, των οποίων τα μεταλλοκατιόντα χαρακτηρίζονται συήθως από μεγάλα ηλεκτρικά φορτία και μικρές ακτίνες. Έτσι, όπως άρρηκτα αναμένεται είναι σώματα ιδιαίτερα δύστηκτα (τήκονται σε θερμοκρασίες, που συχνά υπερβαίνουν κατά πολύ τους 1600°C). Ωστόσο, όταν

ΠΙΝΑΚΑΣ 11

Μέθοδος Μέτρησης	Τοπική (°C)	Τελεική (°C)
Θερμοσταθμική Ανάθλιση (TGR)	690	900
Διαφορική Θερμική Ανάθλιση (DTA)	730	965
Μέτρηση Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας	690*	-
Μέτρηση Μαγνητικής Επισκευτικότητας	750 <sup>†</sup>	1130 <sup>‡</sup>
Περίθλιση Ακτίων Χ	780 <sup>-</sup>	1100

\* Από άθλιους επευνητές έχει προσδιορισθεί ίση προς 700°C20.

<sup>†</sup> Από άθλιους επευνητές έχει προσδιορισθεί ίση προς 700°C20 ή ίση προς 600°C21, 22.

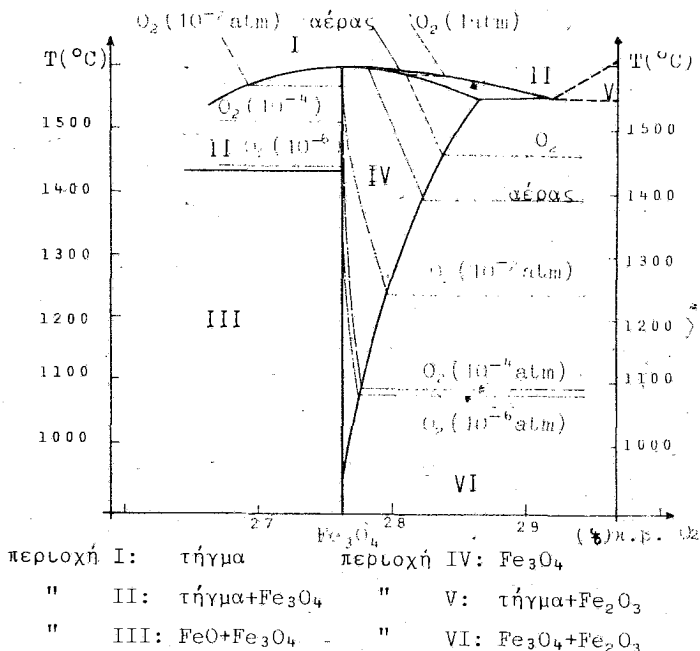
<sup>‡</sup> Από άθλιους επευνητές έχει προσδιορισθεί ίση προς 1200°C21.

<sup>-</sup> Από άθλιους επευνητές έχει προσδιορισθεί ίση προς 750°C20.

Θερμίζονται σε ποθύ υψηλές θερμοκρασίες, οι φερρίτες, ποθύ πριν να πραγματοποιηθεί η τήξη τους, έχουν την τάση να διασπώνται με ανεπιθύ-ζέρωση οξυγόνου. Έτσι, π.χ. οι σιιιέθλιιοι διασπώνται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση, όμως δεν πραγματοποιείται ακαριαία σε κάποια θερμοκρασία. Στην πραγματικότητα, από κάποια θερμοκρασία και μετά, η οποία εξαρτάται από τη φύση του φερρίτη και από την μερική πίεση του οξυγόνου στο χώρο, όπου διεξάγεται η σύωση, πραγματοποιείται μερική αναγωγή του τριθενούς σιδήρου (Fe<sup>3+</sup>) σε διθενή (Fe<sup>2+</sup>), γεγονός που συνοδεύεται από έκλυση O<sub>2</sub> και σε βαθμό, που αθία αυξάνεται, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Έτσι, από κάποια θερμοκρασία και πάνω, χαμηλότερη, πάνω, από το σημείο τήξης του φερρίτη, πραγματοποιείται σταδιακή μετατροπή της σιιιιέθλιικής φάσης στη φάση του *βουρλίτη* (ενός σπρεού διαλύματος οξειδίου διθενών μετάθλιων: MO και FeO) με ταυτόχρονη έκλυση O<sub>2</sub>. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να είναι κατά κάποιο βαθμό αντιστρεπτό, δηλαδή κατά την ψύξη του φερρίτη, ανάθλιγα με το ρυθμό πτώσης της θερμοκρασίας και την περιεκτικότητα σε οξυγόνο του χώρου, μέσα στον οποίο αυτή πραγματοποιείται, είναι δυνατή η εκ νέου οξείδωση του διθενούς σιδήρου σε τριθενή με ταυτόχρονη απορόφιση οξυγόνου. Πάντως, η σύσταση του φερρίτη, η οποία αποκρίεται με σύωση του σε κάποια υψηλή θερμοκρασία, είναι δυνατό να διατηρηθεί σχεδόν αναή-



ΣΧΗΜΑ 6: Το σύστημα FeO.

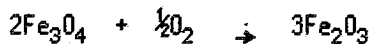
λοϊώτη, όπως αναφέρεται από μεγάλο αριθμό ερευνητών<sup>23,24,25</sup>, με απότομη ψύξη του φερρίτη στη συνήθη θερμοκρασία, διαδικασία που στη μεταλλουργία είναι γνωστή ως *βαφή*.

Στο Σχήμα 6 απεικονίζεται ένα μέρος του δυαδικού συστήματος σιδήρου-οξυγόνου (Fe-O), όπως αυτό διαμορφώθηκε από τους Darken και Gurry<sup>26,27</sup> και υπέστη περαιτέρω επεξεργασία από άλλους ερευνητές<sup>24,28</sup>. Η πιο ενδιαφέρουσα από τις περιοχές του είναι η περιοχή IV. Στις συνθήκες, που αντιστοιχούν σ' αυτήν την περιοχή, είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι υφίσταται μόνο η σπινελλική φάση: Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>O<sub>4</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Στο στοιχειομετρικό μαγνητίτη αντιστοιχεί μια κ.β. περιεκτικότητα σε οξυγόνο ίση προς 27,64%. Όμως, σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και ανάλογα με την περιεκτικότητα σε O<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας, μέσα στην οποία πραγματοποιείται η πύρωση, είναι δυνατή η απορρόφηση από το σπινέλλιο επιπλέον ποσότητας οξυγόνου με ταυτόχρονη οξειδωση δισθενών ιόντων σιδήρου προς τρισθενή, χωρίς αυτό να συνεπάγεται μέχρις ενός ορίου αλλοίωση του κρυσταλλικού συστήματος του στερεού. Η οξειδωση αυτή πραγματοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση<sup>29</sup>:





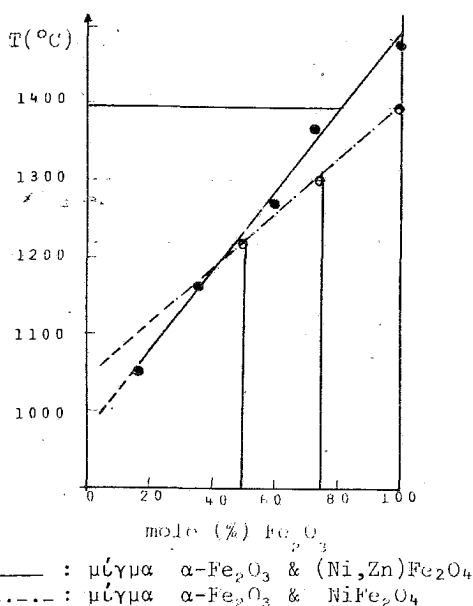
δηλαδή η επιπλέον της στοιχειομετρικής αναλογίας ποσότητα οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων μεταλλοκατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του σπινελλίου. Όπως προκύπτει και από το Σχήμα 6, η μέγιστη ποσότητα οξυγόνου επιπλέον της στοιχειομετρικής, που είναι δυνατό να απορροφήσει ο σπινέλλιος, χωρίς να μεταβληθεί η κρυσταλλική του δομή, είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε  $O_2$  της ατμόσφαιρας, μέσα στην οποία πραγματοποιείται η πύρωση. Έτσι, από ένα σημείο και μετά η οξειδωση του διαθενούς σιδήρου σε τρισθενή γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



οπότε συντελείται ραχδαία εξαφάνιση της φάσης του σπινελλίου και αντικατάστασή της από τη φάση του τριχωνικού αιματίτη ( $\alpha - Fe_2O_3$ ).

Αν πραγματοποιηθεί πύρωση αιματίτη στον αέρα, όπως προκύπτει και από το Σχήμα 6, αυξανόμενης της θερμοκρασίας, λαμβάνει χώρα διάσπαση του προς μαχνητίτη ( $Fe_3O_4$ ) και οξυγόνο, η οποία προχωρεί με ταχύ ρυθμό και ολοκληρώνεται περίπου στους  $1400^\circ C$ , οπότε ολοκληρή η ποσότητα του αιματίτη έχει μεταπέσει στη σπινελλική φάση του μαχνητίτη.

Όμως, η κατάσταση εμφανίζεται κατά κάποιο βαθμό διαφορετική, όταν η πύρωση του αιματίτη πραγματοποιείται παρουσία κάποιου άρθλου σπινελλίου. Στην περίπτωση αυτή η θερμοκρασία, στην οποία ολοκληρώνεται η πλήρης διάσπαση του περιεχομένου στο μίγμα αιματίτη, είναι σαφώς μικρότερη και μάλιστα είναι τόσο μικρότερη, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του σπινελλίου στο μίγμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο αιματίτης "διαλύεται" μέσα στη σπινελλική φάση με ταυτόχρονη αναγωγή των μεταλλοκατιόντων  $Fe^{3+}$  προς  $Fe^{2+}$  και δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων<sup>1</sup>. Π.χ., όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7, κατά την πύρωση στον αέρα μιγμάτων αιματίτη και σπινελλικού φερρίτη  $(Ni, Zn)Fe_2O_4$ , οι θερμοκρασίες, στις οποίες ολοκληρώνεται η πλήρης διάσπαση του αιματίτη, οπότε προκύπτει στοιχειομετρικός σπινέλλιος με αναλογία μεταλλοκατιόντων προς ανιόντα ίση με 3:4, είναι σαφώς μικρότερες από εκείνη του καθαρού αιματίτη. Έτσι, για την πλήρη διάσπαση μικρών ποσοτήτων αιματίτη, που περιέχεται σε φερρίτη νικελίου-ψευδαργύρου, η απαιτούμενη θερμοκρασία, όπως προκύπτει από το Σχήμα 7, είναι κατά  $500^\circ C$  μικρότερη από εκείνη του καθαρού αιματίτη<sup>30</sup>. Την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζει ο αιματίτης και παρουσία απλού φερρίτη νικελίου, όπως φαίνεται επίσης στο Σχήμα 7<sup>31, 32</sup>.



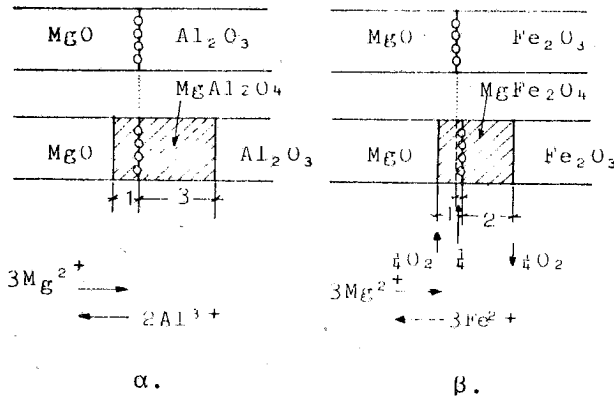
ΣΧΗΜΑ 7: Επίδραση της παρουσίας σπινελιτικών φερριτών στη διάσπαση του  $\alpha-Fe_2O_3$ .

#### Ο μηχανισμός της αντίδρασης φερριτοποίησης.

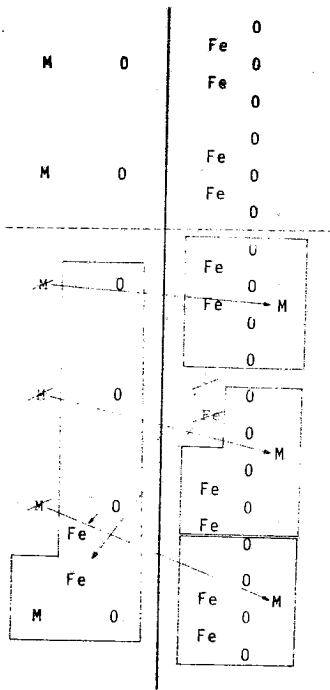
Η φερριτοποίηση είναι μια χημική αντίδραση, πραγματοποιούμενη σε στερεά φάση, αφού δύο στερεές χημικές ενώσεις αντιδρούν μεταξύ τους, για να σχηματίσουν τρίτη ένωση επίσης στερεά, όπως είναι π.χ. η αντίδραση ανάμεσα στα οξειδία  $NiO$  και  $\alpha-Fe_2O_3$  προς φερρίτη νικελίου (τρεβορίτη).

Η αντίδραση ανάμεσα στο  $MgO$  και το  $Al_2O_3$ , η οποία οδηγεί στο σχηματισμό του καθεαυτού σπινελιτίου, υπήρξε μια από τις πρώτες αντιδράσεις, που επιλέχτηκαν, προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός χημικών αντιδράσεων, πραγματοποιούμενων σε στερεά κατάσταση. Αποδείχτηκε, λοιπόν<sup>33</sup>, ότι η σπινελιτική φάση:  $M^{2+}M'^3O_4$  σχηματίζεται στη διεπιφάνεια των οξειδίων  $MO$  και  $M'_2O_3$ . Η αντίδραση πραγματοποιείται με αμοιβαία διάχυση των μεταλλοκατιόντων  $M^{2+}$  και  $M'^3$  διαμέσου του πρακτικά αμετακίνητου πλέγματος των ανιόντων  $O^{2-}$ , όπως προκύπτει από τα σχήματα  $\theta a^1$  και  $9^31$ . Ο μηχανισμός της διάχυσης είναι δυνατό να αποκαλυφθεί με τοποθέτηση στη διεπιφάνεια των οξειδίων  $MO$  και  $M'_2O_3$  κατάλληλων αδρανών δεικτών.

Για την τοποθέτηση των αδρανών δεικτών (markers) στη διεπιφάνεια, αναφέρονται διάφορες τεχνικές, εξαρτώμενες κυρίως από τη φύση των



ΣΧΗΜΑ 8: Μηχανισμοί σύνθεσης σπινελλίτων.



ΣΧΗΜΑ 9: Μηχανισμός διάχυσης "1+3".

οξειδίων, όπως τοποθέτηση λεπτών μεταλλικών υημάτων, π.χ. από μολυβδαίνιο, δημιουργία πόρων, αν π.χ. υπάρχει περίπτωση διάχυσης του μετάλλου στη μάζα των οξειδίων<sup>34</sup>, ή απόθεση σ' αυτήν στρώματος μικρο-

σκοπικών σφαιριδίων (διαμέτρου της τάξης του 1  $\mu\text{m}$ ), αποτελούμενων από ειδικό κράμα ιριδιούχου λευκοχρύσου<sup>35</sup>.

Με την παραπάνω τεχνική διαπιστώνεται ότι ο σπινελλίτιος σχηματίζεται και προς τις δύο πλευρές της διεπιφάνειας και μάλιστα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8α, σε αναλογία 1+3 (το «1» αναφέρεται προς την πλευρά του ΜΟ και το «3» προς την πλευρά του  $\text{M}'_2\text{O}_3$ ), αφού η στοιχειομετρία του παραχόμενου σπινελλίτιου επιβάλλει αμοιβαία διάχυση τριών μεταλλοκατιόντων  $\text{M}^{2+}$  και δύο μεταλλοκατιόντων  $\text{M}'^{3+}$ . Η πραγματοποίηση της αντίδρασης με βάση τον παραπάνω μηχανισμό δεν συνεπάγεται διάχυση των ανιόντων  $\text{O}^{2-}$ . Έτσι, το πλέγμα των ανιόντων παραμένει ανέπαφο με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται οποιαδήποτε μετακίνηση των δεικτών από την αρχική τους θέση.

Ο μηχανισμός του Wagner, που περιγράφηκε παραπάνω, ακολουθείται με απόλυτη ακρίβεια για σπινελλίτιους, όπως είναι ο  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , στους οποίους τα περιεχόμενα μεταλλικά στοιχεία χαρακτηρίζονται από ένα μόνο αριθμό οξειδωσης (π.χ. τόσο το Mg, όσο και το Al μπορούν να υπάρξουν ευνοημένα μόνο ως  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{Al}^{3+}$ . Δεν συμβαίνει, όμως, το ίδιο πράγμα και με τους σπινελλίτικούς φερρίτες, στους οποίους ο περιεχόμενος σίδηρος μπορεί εύκολα να μεταπίπτει από τη δεύτερη στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα και αντίστροφα:



Έτσι, ενώ βρέθηκε<sup>34</sup> ότι π.χ. για του  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  η σπινελλίτικη φάση σχηματίζεται και προς τις δύο πλευρές της διεπιφάνειας των  $\text{MgO}$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε αναλογία 1+3 ακριβώς, για του  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  η αντίστοιχη αναλογία βρέθηκε ότι είναι ίση προς 1+2,7. Όπως είναι γενικά παραδεκτό<sup>35-40</sup>, η φερριτοποίηση των σπινελλίων προχωρεί με ταυτόχρονη μεταβολή της οξειδωτικής βαθμίδας του σιδήρου (από +3 σε +2), γεγονός συνεπαχόμενο την απώλεια οξυγόνου. Συγκεκριμένα, η φερριτοποίηση προχωρεί ως εξής:

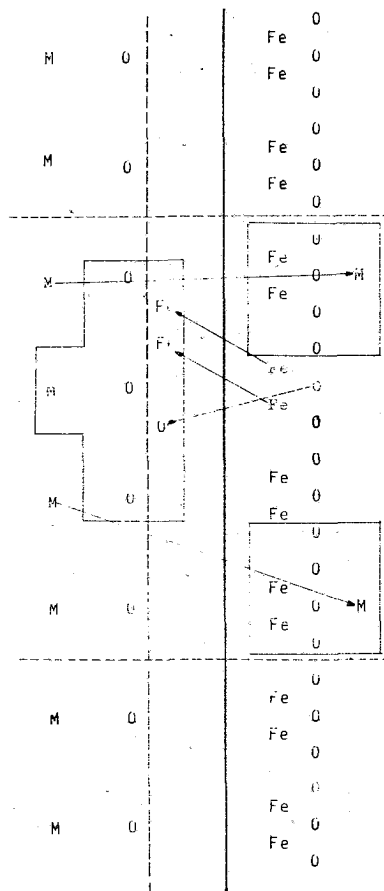
Κατά τα αρχικά στάδια, η αντίδραση συνίσταται στο σχηματισμό της κοινής διεπιφάνειας ανάμεσα στους κόκκους των οξειδίων ΜΟ και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και τη δημιουργία των πρώτων κρυστάλλων της σπινελλίτικης φάσης<sup>39</sup>. Και οι δύο αυτές δράσεις πραγματοποιούνται με τη βοήθεια των δυνάμεων συνοχής, οι οποίες αναπτύσσονται στα διάκενα, τα υφιστάμενα ανάμεσα σε δύο κόκκους ή σ' ένα κόκκο και μια επίπεδη επιφάνεια. Ο ρυθμός σχηματισμού της διεπιφάνειας ακολουθεί κάποιο νόμο της μορφής:

$$x^5 = f(t) \quad (1)$$

ο οποίος ισχύει για τα ομογενή συστήματα, όπου  $x$  είναι η ακτίνα της διεπιφάνειας και  $t$  ο χρόνος, που μετράται από την έναρξη της πύρωσης στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η κρυστάλλωση του σπινελλίου συνοδεύεται και από ορισμένες πηλαστικές παραμορφώσεις των κρυστάλλων του, οι οποίες δημιουργούνται αναπόφευκτα, αφού αυτός κρυσταλλώνεται σε διαφορετικό κρυσταλλικό σύστημα από εκείνα των αντιδρώντων οξειδίων, με αποτέλεσμα οι όγκοι, οι αντιστοιχούντες στο mol του καθενός απ' αυτά να είναι διαφορετικοί. Όλα αυτά, όμως, ισχύουν μέχρι να σχηματισθεί η απαιτούμενη ποσότητα σπινελλίου, που θα επιτρέψει την πραγματοποίηση της αμοιβαίας διάχυσης των μεταλλοκατιόντων, η οποία στη συνέχεια παίζει τον κυρίαρχο ρόλο στο μηχανισμό της φερριτοποίησης, ενώ οι δυνάμεις συνοχής παίζουν πλέον δευτερεύοντα ρόλο σ' αυτόν.

Κατά το στάδιο της αμοιβαίας διάχυσης των μεταλλοκατιόντων η διάλυση του αιματίτη μέσα στη σπινελλική φάση πραγματοποιείται με ταυτόχρονη αναγωγή των  $Fe^{3+}$  σε  $Fe^{2+}$ , γεγονός συνεπαχόμενο απώλεια αερίου  $O_2$ . Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8β, τα μεταλλοκατιόντα, που διαχέονται αμοιβαία, είναι τώρα τα  $M^{2+}$  και  $Fe^{2+}$ . Έτσι, όπως διαπιστώνεται και πάλι με χρήση καταλλήλων αδρανών δεικτών, ο σπινέλλιος σχηματίζεται κι αυτή τη φορά και προς τις δύο πλευρές της διεπιφάνειας αλληλά σε αναλογία 1+2 (το «1» αναφέρεται προς την πλευρά του MO και το «2» προς την πλευρά του αιματίτη), αφού η ισότητα των ηλεκτρικών φορτίων των δύο μεταλλοκατιόντων ( $Fe^{2+}$  και  $M^{2+}$ ) επιβάλλει την αμοιβαία διάχυσή τους σε αναλογία 1+1. Όμως, ο σίδηρος στο σπινέλλιο βρίσκεται στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα, γεγονός που συνεπάχεται απορρόφηση οξυγόνου από την ατμόσφαιρα, με την οποία είναι σε επαφή το σύστημα, και μάλιστα σε ποσότητα, που θα είναι τελικά ίση μ' αυτήν που τελικά αποβλήθηκε. Παρά το γεγονός ότι ούτε και σ' αυτή την περίπτωση δεν παρατηρείται αισθητή διάχυση ανιόντων  $O^{2-}$  διαμέσου της αρχικής διεπιφάνειας, ωστόσο, η μετακίνηση του  $O_2$  μέσω της αέριας φάσης από τη μια μεριά της διεπιφάνειας στην άλλη συνεπάχεται μετατόπιση του στρώματος των αδρανών δεικτών, όπως φαίνεται στα Σχήματα 8β και 10<sup>31</sup> προς την πλευρά του  $\alpha - Fe_2O_3$ .

Σύμφωνα με τον παραπάνω αποδεκτό μηχανισμό, όταν σχηματίζεται 1 mol σπινελλίου προς την πλευρά του MO, ταυτόχρονα σχηματίζονται και 2 mol σπινελλίου προς την πλευρά του αιματίτη. Αυτό σημαίνει ότι διαχέονται 2 mol M προς την πλευρά του αιματίτη και 2 mol Fe προς την πλευρά του MO. Όμως, ο σίδηρος διαχέεται ως  $Fe^{2+}$ . Άρα, η διάχυση 2



ΣΧΗΜΑ 10: Μηχανισμός διάχυσης "1-2".

mol Fe συνεπάγεται και απελευθέρωση  $1/2$  mol  $O_2$ , που απορροφάται από την πλευρά του MO. Έτσι, για κάθε 1 mol  $MFe_2O_4$ , που σχηματίζεται από την πλευρά του αιματίτη, αποβάλλεται  $1/4$  mol απ' αυτήν και περνάει από την άριστη πλευρά της διεπιφάνειας, χεχονός που ισοδυναμεί με μετατόπισή της κατά το  $1/4$  της απόστασης, κατά την οποία σχηματίσθηκε ο σπινέλλιος στην πλευρά του MO (Σχήματα 9β και 10).

Η μετακίνηση αυτή του οξυγόνου μέσω της αέριας φάσης από τη μια πλευρά της διεπιφάνειας προς την άριστη, αποτελεί το *φαινόμενο Kirkendall*, το οποίο είναι αποφασιστικής σημασίας για την πραγματοποίηση της αντίδρασης φερριτοποίησης, αφού πλέον γίνεται φανερό ότι ο ρυθμός της θα εξαρτάται από την (μερική) πίεση του υπερκείμενου αερίου  $O_2$ . Έτσι, είναι φανερό ότι όσο οι επικρατούσες συνθήκες στην αέρια φάση

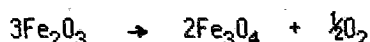
είναι περισσότερο αναγωγικές (δηλαδή, όσο μικρότερη είναι σ' αυτήν η μερική πίεση του  $O_2$ ), τόσο περισσότερο θα ευνοείται κατά το στάδιο της φερριτοποίησης η "διάλυση" του αιματίτη στη σπινελλική φάση.

Το φαινόμενο Kirkendall, όπως έχει διαπιστωθεί και πειραματικά, διέπει κατά τρόπο καθοριστικό τον μηχανισμό της παρασκευής των σπινελλικών φερριτών. Π.χ. για τους φερρίτες μαχνησίου έχει βρεθεί<sup>41</sup> ότι η σπινελλική φάση σχηματίζεται και προς τις δύο πλευρές της αρχικής διεπιφάνειας και σε αναλογία κυμαινόμενη μεταξύ 1+2 και 1+3, ανάλογα με την επιβαλλόμενη μερική πίεση του  $O_2$  και τη θερμοκρασία της πύρωσης. Ο ίδιος μηχανισμός διέπει και τη σύνθεση των φερριτών νικελίου<sup>42</sup>: Κατά τα αρχικά στάδια της φερριτοποίησης η "διάλυση" του αιματίτη συνοδεύεται από απελευθέρωση  $O_2$ . Οι αντίστοιχοι σπινελλιοί παρουσιάζουν έλλειμμα οξυγόνου, δηλαδή μπορούν να περιγραφούν από ένα τύπο της μορφής:  $NiFe_2O_{4-\delta}$ , όπου το  $\delta$  είναι περίπου ίσο προς  $5 \cdot 10^{-2}$ . Αν η θερμοκρασία αυψωθεί ακόμη περισσότερο ή διατηρηθεί σταθερή σε υψηλότερα επίπεδα, ολοκληρώνεται το φαινόμενο (απορρόφηση  $O_2$ ), δηλαδή εξαφανίζεται το έλλειμμα οξυγόνου.

Για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της φερριτοποίησης κατά του παραπάνω ιδανικό τρόπο, θα πρέπει να έχει προηγηθεί της πύρωσης επιμελημένη ανάμιξη των αντιδρώντων οξειδίων, ώστε να αποτελέσουν ομοιογενές μίγμα. Αν η ανάμιξη δεν είναι εξαρχής καλή, δεν θα είναι δυνατή και η δημιουργία ομογενούς σπινελλικής φάσης, με αποτέλεσμα το υλικό αυτό να χάνει συνεχώς βάρος ακόμη και μετά από παρατεταμένη πύρωση. Αν το προϊόν αυτό ψυχθεί, αυξάνεται το βάρος του, το οποίο και πάλι θα ελιπτωθεί, αν τυχόν εφαρμοσθεί νέα πύρωση. Στην πράξη, για να περιορισθεί στο ελάχιστο το ευδεχόμενο να συμβεί κάτι τέτοιο, η πύρωση πραγματοποιείται σε δύο φάσεις: την *προ-πυρρασιωσιμότητα* (presintering) και την *πυρρασιωσιμότητα* (sintering), ανάμεσα στις οποίες γίνεται κωνιοποίηση και νέα ανάμιξη του υλικού.

Διεξοδικότερη έρευνα, που πραγματοποιήθηκε με σκοπό την πλήρη διαλεύκανση του μηχανισμού του σχηματισμού των σπινελλικών φερριτών νικελίου<sup>35</sup>, οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα: Όταν δημιουργηθούν οι πρώτοι κρύσταλλοι της σπινελλικής φάσης, υπάρχουν στην ουσία δύο διεπιφάνειες: η διεπιφάνεια σπινελλίου- $NiO$  και η διεπιφάνεια σπινελλίου-αιματίτη. Ανάμεσα σ' αυτές τις διεπιφάνειες συστέλλεται βαθμιαία μεταβολή της συγκέντρωσης του νικελίου, η οποία γίνεται ελάχιστη στην περιοχή του σπινελλίου σε επαφή με τον αιματίτη. Με τοποθέτηση αδρα-

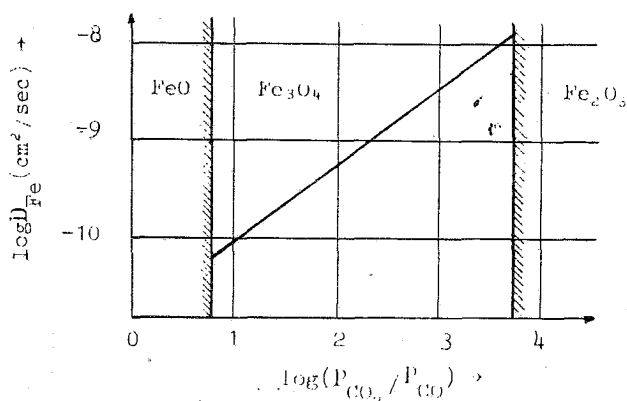
ών δεικτών στις δύο αυτές επιμέρους διεπιφάνειες, διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα: Στην πρώτη διεπιφάνεια (σπινελλίτου-NiO) δεν παρατηρείται αισθητή μετατόπιση του στρώματος των δεικτών, δηλαδή δεν πραγματοποιείται μεταφορά οξυγόνου μέσα απ' αυτήν. Για λόγους διατήρησης της ηλεκτροδευτερότητας συντελείται αμοιβαία διάχυση μεταλλοκατιόντων Ni<sup>2+</sup> και Fe<sup>2+</sup> και μάλιστα σε ίσες περίπου αναλογίες (σε αναλογία Fe=Ni=0,93, σύμφωνα με τις μετρήσεις των Paulus & Eueno<sup>35</sup>). Αντίθετα, στην διεπιφάνεια σπινελλίτου-αιματίτη, αφενός μεν πρακτικά δεν αυχνεύονται μεταλλοκατιόντα Ni<sup>2+</sup>, διαχεόμενα προς τη φάση του αιματίτη, και αφετέρου διαπιστώνεται αισθητή μετατόπιση των δεικτών. Ακόμη, η σπινελλική φάση στην οριακή της αυτή περιοχή περιέχει ελάχιστο υικέλιο (υπολογίζεται σ' αυτήν η αναλογία Fe=Ni=9,5). Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα ότι στη διεπιφάνεια σπινελλίτου-αιματίτη λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



η οποία οδηγεί στη δημιουργία των μεταλλοκατιόντων Fe<sup>2+</sup>, τα οποία διαχέονται αμοιβαία με τα μεταλλοκατιόντα Ni<sup>2+</sup>. Πράγματι, ο μηχανισμός αυτός συνεπάγεται, σύμφωνα με τους υπολογισμούς των Paulus & Eueno ορισμένη μείωση του όγκου ( $\Delta V/V$ ) ίση προς -3,3%, ενώ η φερριτοποίηση σύμφωνα με τον μηχανισμό του Wagner συνεπάγεται αύξηση του όγκου κατά +5,3%. Οι πόροι, που δημιουργούνται κατά την απελευθέρωση του οξυγόνου από τη διεπιφάνεια σπινελλίτου-αιματίτη, κατανέμονται κατά τρόπο ομοιόμορφο μέσα στη σπινελλική φάση, καθώς συνεχίζεται η αντίδραση της φερριτοποίησης και μετατοπίζεται αυτή η διεπιφάνεια. Ανάλογα με το χρόνο διάρκειας της θερμικής κατεργασίας του υλικού, οι πόροι αυτοί επιμηκύνονται και εντοπίζονται στο *ένα τρίτο* της σπινελλικής φάσης από την πλευρά της πιο πησιέστερη προς τη φάση του αιματίτη. Η μεταφορά οξυγόνου, που τελικά πραγματοποιείται προς την περιοχή της διεπιφάνειας σπινελλίτου-NiO, γίνεται διαμέσου της αέριας φάσης με διακίδυση από την επιφάνεια ή μέσω των κόκκων και συνδυάζεται με τη διάχυση των μεταλλοκατιόντων, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται πάντοτε η ηλεκτροδευτερότητα. Διαπιστώνεται, τέλος, ότι τα μεταλλοκατιόντα Fe<sup>2+</sup> διαχέονται ταχύτερα προς τη φάση του NiO σε σύγκριση με τα Ni<sup>2+</sup> προς τη φάση του αιματίτη.

Όπως γίνεται φανερό από τα προηγούμενα, αφού η αντίδραση της φερριτοποίησης πραγματοποιείται μέσω ενός μηχανισμού αμοιβαίας διάχυ-





ΣΧΗΜΑ 11: Εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης των μεταλλοκατιόντων  $Fe^{2+}$  από την πίεση του  $O_2$ .

σης των μεταλλοκατιόντων  $M^{2+}$  και  $Fe^{2+}$ , ο ρυθμός της θα εξαρτάται από το ρυθμό διάχυσης του μεταλλοκατιόντος, που διαχέεται βραδύτερα. Όπως έχει αποδειχθεί<sup>20,25,43,44,45</sup>, η διάχυση των ιόντων ευνοείται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη αταξιών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 11<sup>46</sup>, ο συντελεστής διάχυσης  $D$  των μεταλλοκατιόντων  $Fe^{2+}$  στη φάση του μαχνητίτη (σπινελλίου) και στη θερμοκρασία των  $1115^\circ C$ . (σ' αυτήν που πραγματοποιήθηκε το πείραμα) αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της μερικής πίεσης του  $O_2$ . Αυτό σημαίνει απορρόφηση περισσότερου οξυγόνου από τον μαχνητίτη σε σύγκριση με τη στοιχειομετρική του αναλογία, δηλαδή δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων μεταλλοκατιόντων.

Όπως είναι γενικά παραδεκτό<sup>25,45,47</sup>, ο συντελεστής διάχυσης ( $D$ ) ενός μεταλλοκατιόντος ή ανιόντος (π.χ.  $O^{2-}$ ) σε στερεά φάση, αυξάνεται με τη θερμοκρασία με βάση τη σχέση:

$$D = D_0 \cdot e^{-\Delta U / RT} \quad (2)$$

όπου  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία,  $D_0$  σταθερά ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία (παράγων αυχυνότητας) και  $\Delta U$  η ενέργεια ενεργοποίησης για την πραγματοποίηση της διάχυσης, η οποία αποτελείται από τα ακόλουθα επιμέρους τμήματα:

$$\Delta U = \Delta U_f + \Delta U_m \quad (3)$$

ήτοι την ενέργεια ενεργοποίησης για τη δημιουργία ( $\Delta U_f$ ) και για τη μετακίνηση ( $\Delta U_m$ ) μιας σημειακής αταξίας στο πλέγμα των κατιόντων ή των ανιόντων (δηλαδή κενών πλεγματικών ή διαπλεγματικών θέσεων). Στου

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ

Στερεά Φάση	Διαχέομε- νο Ιόν	$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\Delta H$ ( $\text{kcal/mol}$ )	$D / 950^\circ\text{C}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
ZnO <sup>48</sup>	Zn <sup>2+</sup>	1,3	73,7	$8,8 \cdot 10^{-14}$
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>48</sup>	Zn <sup>2+</sup>	880	86,0	$3,8 \cdot 10^{-13}$
FeO <sup>48</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0,12	29,7	$5,9 \cdot 10^{-7}$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>48</sup>	Fe <sup>2+</sup>	5,2	55,0	$7,7 \cdot 10^{-10}$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>49</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0,66	52,8	$2,4 \cdot 10^{-10}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>48</sup>	Fe <sup>2+</sup>	$4,4 \cdot 10^{-5}$	112,0	$4,1 \cdot 10^{-15}$
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>48</sup>	Fe <sup>2+</sup>	850	82,0	$1,9 \cdot 10^{-12}$
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>49</sup>	Fe <sup>2+</sup>	1100	83,1	$1,6 \cdot 10^{-12}$
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>49</sup>	Fe <sup>2+</sup>	40	70,9	$8,6 \cdot 10^{-12}$
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> * <sup>25</sup>	Ni <sup>2+</sup>	9,18	82,0	$2,0 \cdot 10^{-14}$
(Ni,Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *† <sup>25</sup>	Ni <sup>2+</sup>	0,55	60,0	$1,0 \cdot 10^{-11}$
(Ni,Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ‡ <sup>45</sup>	O <sup>2-</sup>	$5 \cdot 10^{-3}$	61,0	$6,2 \cdot 10^{-14}$

\* Οι αντίστοιχες τιμές έχουν προκύψει με βάση την προέκταση της καμπύλης, που έχουν χαράξει οι Paulus και Evens<sup>25</sup>.

† Fe + Ni = 3,5.

‡ Fe + Ni = 3,4.

Τα δεδομένα των O' Bryan και Di Marcello<sup>45</sup> αναφέρονται σε μονοκρυσταλλικά δείγματα. Σε πολυκρυσταλλικούς φερρίτες οι συντελεστές διάχυσης είναι μεγαλύτεροι. Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι στην θερμοκρασία των 1200 °C προσδιόρισαν ότι οι συντελεστές διάχυσης ( $D$ ) των πολυκρυσταλλικών φερριτών είναι κατά 40 περίπου φορές μεγαλύτεροι εκείνων των μονοκρυσταλλικών φερριτών.

Πίνακα ΙΙΙ παρέχονται οι παράγοντες συχνότητας ( $D_0$ ), οι ενέργειες ενεργοποίησης ( $\Delta H$ ) και οι συντελεστές διάχυσης ( $D$ ) μερικών ιόντων σε ορισμένους πολυκρυσταλλικούς φερρίτες ή απλά οξειδία, όπως προσδιορίζονται με τη βοήθεια της τεχνικής των ιχνηθετών. Έτσι, διαπιστώνεται ότι πράγματι για την ίδια θερμοκρασία τα ιόντα Fe<sup>2+</sup> διαχέονται ταχύτερα μέσα στη σπινελιτική φάση από τα ιόντα Ni<sup>2+</sup>. Ειδικότερα, τα ιόντα Ni<sup>2+</sup> διαχέονται ταχύτερα στη σπινελιτική φάση, όσο αυτή είναι πηλοσιότερη σε σίδηρο, οπότε και χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη συγκέντρωση κενών πλεγματικών θέσεων μεταλλοκατιόντων. Αντίστοιχα μειώνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης. Όσον αφορά, τέλος, στο οξυγόνο, διαπιστώνεται ότι το ευδεχόμενο της διάχυσης ανιόντων O<sup>2-</sup> στη σπινελιτική φάση δεν είναι δυνατό να αποκλεισθεί, όπως υποτέθηκε χάριν απλότητας στην

παραπάνω ανάλυση του μηχανισμού της φερριτοποίησης. Όμως, όπως προκύπτει από τα σχετικά πειραματικά δεδομένα<sup>45</sup>, παρά το γεγονός ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση των ανιόντων  $O^{2-}$  είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνες που χαρακτηρίζουν τη διάχυση των μεταλλοκατιόντων, η διάχυση των ανιόντων  $O^{2-}$  πραγματοποιείται με πολύ μικρότερο ρυθμό. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς των O' Bryan & Di Marcello ισχύει για τις ίδιες συνθήκες διάχυσης κατά προσέγγιση η σχέση:

$$D_{Fe^{2+}}/D_{O^{2-}} \approx 500 \quad (4)$$

Αυτό είναι λογικό, αν ληφθεί υπόψη ότι το πλέγμα των ανιόντων  $O^{2-}$  ακοιθωθεί, όπως έχει ήδη αναφερθεί, διάταξη μέγιστης πυκνότητας και ότι τα ίδια τα ανιόντα με την ακτίνα των  $1,32 \text{ \AA}$  είναι πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα μεταλλοκατιόντα.

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα των O' Bryan & Di Marcello, διαπιστώνεται ότι ο συντελεστής διάχυσης των ανιόντων  $O^{2-}$  στους σπινελίους νικελίου αυξάνεται, όσο αυξάνεται το περιεχόμενό τους σε οξυγόνο. Έτσι, το γεγονός ότι είναι μικρότερος στους φερρίτες με έλλειμμα οξυγόνου και, επομένως, με κενές πλεγματικές θέσεις ανιόντων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός διάχυσης των ανιόντων  $O^{2-}$  δεν είναι δυνατό να αποδοθεί σε μετακίνηση κενών πλεγματικών θέσεων ανιόντων  $O^{2-}$ . Αφετέρου, το γεγονός ότι το πλέγμα των ανιόντων είναι μέγιστης πυκνότητας και επιτρέπει διαπλεγματικές θέσεις με ακτίνες της τάξης των  $0,5 \text{ \AA}$ , φανερώνει ότι για να δημιουργηθούν και να μετακινηθούν σημειακές αταξίες, που θα συσίστανται σε ανιόντα  $O^{2-}$ , τοποθετημένα σε διαπλεγματικές θέσεις ανάμεσα σε ανιόντα μεγέθους  $1,32 \text{ \AA}$ , θα απαιτείτο ενέργεια ενεργοποίησης πολύ μεγαλύτερη από τις  $61 \text{ kcal/mol}$ , που προσδιορίζεται πειραματικά. Επομένως, αποκλείεται και ένας τέτοιος μηχανισμός. Το γεγονός ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης των ανιόντων  $O^{2-}$  και των μεταλλοκατιόντων είναι παραπλήσιες, αποδεικνύει ότι τόσο τα ανιόντα όσο και τα μεταλλοκατιόντα διαχέονται μέσω των ίδιων σημειακών αταξιών: των κενών πλεγματικών θέσεων των μεταλλοκατιόντων. Πράγματι, θεωρείται ότι η παρουσία μιας κενής πλεγματικής θέσης στο κρυσταλλικό πλέγμα εξασθενίζει τους χημικούς δεσμούς των γειτονικών σ' αυτό ανιόντων  $O^{2-}$ . Έτσι, καθώς η κενή αυτή θέση μετακινείται προς κάποιο άλλο σημείο του κρυσταλλικού πλέγματος, κάποιο από τα γειτονικά του ανιόντα  $O^{2-}$  απωθείται από την τακτική του θέση με αποτέλεσμα να υπάρχει πιθανότητα να ανταλλάξει τη θέση του με

κάποιο άλλο χημικό του ανιόν  $O^{2-}$ . Βέβαια, η συχνότητα των μετακινήσεων των ανιόντων  $O^{2-}$  είναι πολύ μικρότερη εκείνης των μεταλλοκατιόντων.

*Τεχνολογία παρασκευής των φερριτών.*

Η διαδικασία, η οποία συνήθως ακολουθείται για την παραγωγή φερριτικών προϊόντων, που προορίζονται να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές (π.χ. στην Ηλεκτρονική), περιλαμβάνει τα ακόλουθα τρία επιμέρους στάδια<sup>1</sup>:

*α. Το στάδιο της παρασκευής του φερρίτη* αυτό περιλαμβάνει την αντίδραση της φερριτοποίησης. Για την παρασκευή του φερριτικού υλικού είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν οι μέθοδοι της *ξηράς οδού* και της *υγρής οδού*. Η πρώτη συνίσταται στην απευθείας πύρωση κατά το δυνατό πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος οξειδίων ή άθλων ενώσεων των μετάλλων, που περιέχονται στο φερρίτη, όπως είναι π.χ. τα ανθρακικά, τα οξαλικά, τα κιτρικά κ.ά. άθλατά τους, τα οποία, θερμαινόμενα, μετατρέπονται σε οξειδία. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως για τη βιομηχανική παραγωγή φερριτών με προκαθορισμένες μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Για την παρασκευή, όμως, κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα, φερριτών, με βάση πολύ αυστηρές προδιαγραφές ποιότητας, χρησιμοποιείται ολοένα και σε μεγαλύτερη έκταση, η μέθοδος της υγρής οδού. Αυτή συνίσταται στην συγκαταβύθιση των μεταλλοκατιόντων, από τα οποία αποτελείται ο φερρίτης, με τη μορφή υδροξειδίων τους ή άθλων δυσδιάλυτων στο νερό αλάτων τους, όπως είναι π.χ. ορισμένα οξαλικά άθλα. Επακολουθεί ξήρανση και πύρωση του ιζήματος, το οποίο είναι εξ αρχής ομογενοποιημένο κατά το μέγιστο δυνατό βαθμό. Η μέθοδος αυτή σε ορισμένες περιπτώσεις αποτελεί τον μοναδικό τρόπο παρασκευής φερριτών, που θα πληρούν τις αυξημένες απαιτήσεις σε καθαρότητα, μέγεθος κόκκων κλπ.

*β. Το στάδιο της μορφοποίησης του υλικού* ' κατ' αυτό πραγματοποιείται συμπύεση του φερρίτη, που μετά την παρασκευή του έχει τη μορφή σκόνης, μέσα σε κατάλληλα καλούπια, ώστε να αποκτήσει κατά προσέγγιση το σχήμα, που πρέπει να έχει το τελικό προϊόν.

*γ. Το στάδιο της συμπίκνωσης του υλικού* ' κατ' αυτό επιδιώκεται η απόκτηση από το υλικό του σχήματος και της πυκνότητας, που απαιτούνται από τη χρήση, για την οποία προορίζεται. Η συμπίκνωση αυτή περιλαμβάνει εν θερμώ συσσωμάτωση του υλικού, η οποία, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι χυστή και ως *περιεπετασιμότητα*.

Τα τρία παραπάνω στάδια συχνά αλληλεπικαλύπτονται στην πράξη κατά

κληρώνεται, όταν οι πρώτες ύλες πυρώνονται μέχρι ορισμένη θερμοκρασία, η οποία στις περισσότερες περιπτώσεις είναι περίπου 900°C. Αν στις πρώτες ύλες υπάρχει περίσσεια σιδήρου με τη μορφή  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (αιματίτη), αυτή είναι δυνατό να εισαχθεί στο σπινελθικό πλέγμα με πύρωση του υλικού σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου προς δισθενή. Στην περίπτωση αυτή προκύπτουν σύνθετοι σπινελθικοί φερρίτες του τύπου: (M,Fe)<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>O<sub>4</sub>, οι οποίοι μάλιστα μπορούν να παρασκευάζονται με κάποια ελαφρά περίσσεια οξυγόνου, γεγονός που συνεπάχεται τη δημιουργία αταξιών (κενών πλεγματικών θέσεων μεταλλοκατιόντων) στο κρυσταλλικό πλέγμα τους.

**β<sub>2</sub>**. Η αντίδραση φερριτοποίησης πραγματοποιείται σε στερεά φάση, ακολουθώντας κάποιο μηχανισμό αμοιβαίας διάχυσης των μεταλλοκατιόντων μέσα από το πλέγμα των ανιόντων με αποτέλεσμα την προοδευτική δημιουργία του σπινελθίου. Η διάχυση αυτή των ιόντων ευνοείται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη αταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού.

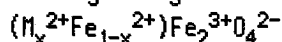
**β<sub>3</sub>**. Στην πράξη, οι σπινελθικοί φερρίτες παρασκευάζονται με κατάλληλη διαδικασία πύρωσης των πρώτων υλών, οι οποίες έχουν προέλθει είτε από ανάμιξη στερεών οξειδίων ή άλλων ενώσεων των μετάλλων, των περιεχομένων στο φερρίτη (μέθοδος της ξηράς οδού) ή με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (μέθοδος της υγράς οδού). Μετά την πύρωση ακολουθούν συνήθως οι διαδικασίες της μορφοποίησης και της εν θερμώ συμπύκνωσης του υλικού (πυροσυσσώματση), ώστε να ανταποκρίνεται προς τις απαιτήσεις της χρήσης για την οποία προορίζεται.

## SUMMARY

*Effect of the Structure and the Preparation Procedure of Spinel Ferrites on Their Chemical and Physical Properties. 1. Preparation Procedure and Structure of Spinel Ferrites.*

Z. Loizos, N. Spyrellis & P. Sakellariadis

The spinel ferrites are mixed oxides of iron oxide and a metal (M) oxide and may be described by the general formula:



where the value of x may range between 0 and 1. Thus, one could consider that the spinel ferrites are obtained from magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or Fe<sup>2+</sup>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) if a partial substitution of metal cations Fe<sup>2+</sup> by M<sup>2+</sup> occurs. When the value of x is 1, the chemical formula corresponds to the stoichiometric compound MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

The spinel ferrites crystallize in the cubic system and specifically they have the so called *spinel structure* (i.e. a structure analogous to that of mineral *spinel*, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). In the spinel lattice the metal cations may be situated with respect to the oxygen anion O<sup>2-</sup>

την παραγωγή των φερριτικών υλικών. Πολλοί παραγωγοί φερριτών ξεκινούν π.χ. απευθείας από το δεύτερο στάδιο της μορφοποίησης: Υποβάλλουν σε συμπίεση μίγμα πρώτων υλών, οι οποίες δεν έχουν υποβληθεί σε πύρωση, ώστε να αντιδράσουν, και στη συνέχεια τό υποβάλλουν κατευθείαν σε πυροσυσσώματωση, κατά τη διάρκεια της οποίας πραγματοποιούνται ταυτόχρονα η φερριτοποίηση και η συσσωμάτωση των κόκκων του φερρίτη. Άλλοι, πάλι, πραγματοποιούν ταυτόχρονα τη μορφοποίηση και την πυροσυσσώματωση του υλικού, δηλαδή υποβάλλουν τη σκόνη του φερρίτη ταυτόχρονα σε συμπίεση και σε θερμική κατεργασία, διαδικασία που είναι γνωστή στην τεχνολογία των κεραμικών υλικών ως *hot-pressing*. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει, πάντως, να έχει ολοκληρωθεί το πρώτο στάδιο της παρασκευής του φερρίτη.

#### ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

**α<sub>1</sub>.** Οι *σπινελλικοί φερρίτες* είναι μικτά οξειδία του σιδήρου με γενικό τύπο:  $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ , όπου στο M αντιστοιχούν ένα ή περισσότερα από τα μέταλλα: Li, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn και Cd, τα οποία χαρακτηρίζονται από ιοντικές ακτίνες μικρότερες από 1 Å. Τα στερεά αυτά υλικά κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα κατά τρόπο ανάλογο προς το ορυκτό *σπινέλλιο* ( $MgAl_2O_4$ ).

**α<sub>2</sub>.** Στο στοιχειώδες κύτταρο του σπινελλικού πλέγματος τα ανιόντα  $O^{2-}$  είναι κατανομημένα κατά τέτοιον τρόπο, ώστε να προσδιορίζουν δύο είδη κρυσταλλογραφικών θέσεων, στις οποίες είναι δυνατό να τοποθετηθούν μεταλλοκατιόντα: τις *τετραεδρικές θέσεις* ή *θέσεις Α* και τις *οκταεδρικές θέσεις* ή *θέσεις Β*. Σε κάθε στοιχειώδες κύτταρο του σπινελλίου υπάρχουν 64 συνοδικά θέσεις Α και 32 θέσεις Β, από τις οποίες συμπληρώνονται με μεταλλοκατιόντα οι 8 από τις Α θέσεις και οι 16 από τις Β θέσεις.

**α<sub>3</sub>.** Ανάλογα με την κατανομή των μεταλλοκατιόντων στις Α και Β θέσεις του σπινελλικού πλέγματος, οι φερρίτες δομής σπινελλίου διακρίνονται σε *ευθείς* ή *κανονικούς*, σε *αντίστροφους* ή *ανάστροφους*, σε *μικτούς* και σε *στατιστικά ακανόνιστους*. Οι παραπάνω κατανομές εξαρτώνται από παράγοντες, όπως είναι η ακτίνα του μεταλλοκατιόντος, η ηλεκτρονική δομή τους και η ευωτική ενέργεια του δημιουργούμενου κρυσταλλικού πλέγματος.

**β<sub>1</sub>.** Η δημιουργία των σπινελλίων είναι αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης μεταξύ των οξειδίων των αντιστοιχών μετάλλων, η οποία ολο-

lattice on two kinds of lattice sites: tetrahedral sites **A** and octahedral sites **B**. According to the distribution of the metal cations on sites **A** or **B**, the ferrites are characterized as *normal*, *inverse* and *mixed* spinels. For example, in the case of nickel spinel ferrites, where sites **A** are occupied by half of the metal cations  $Fe^{3+}$  and sites **B** are occupied by the remaining metal cations  $Fe^{3+}$  and by the whole of the divalent cations ( $Ni^{2+}$  and/or  $Fe^{2+}$ ), the ferrites are characterized as inverse.

For the preparation of spinel ferrites a "dry- or wet-chemical technique" may be employed. The first technique involves grain reduction and optimum mixing of the pure iron oxide and of the metal oxide chosen, followed by firing over a long period of time at elevated temperatures. In the wet-chemical technique the starting materials are obtained by the method of coprecipitation of the iron and metal ions using a common salt solution of those materials with the aid of base solutions.

Key words: Ferrites, spinels, nickel-iron oxides, trevorite.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Winkler, G., "Crystallography, Chemistry and Technology of Ferrites" and "Inter-University Electronics Series", τ. 13: "Magnetic Properties of Materials" (έκδ. Jan Smit, "Mc Graw-Hill Book Company") (1976).
2. Michel, A., "Phénomènes Magnétiques et Structure", έκδ. "Masson et Cie", Paris, (1966).
3. Καγκιράκης, Κ., "Ηλεκτροτεχνικά Υλικά", Αθήνα (1986).
4. Verwey, E. J. W. & Heilmann, E. L., *J. Chem. Phys.*, **15**(4), 174 (1947).
5. Smit, J. & Wijn, H. P. J., "Ferrites", έκδ. *Philips Technical Library* (1959) (γαλλική μετάφραση, έκδ. "Dunod", Paris, 1961).
6. Barth, T. F. W. & Posnjak, E., *Z. Kristallog.*, **82**, 325 (1932).
7. Machatschki, F., *Z. Kristallog.*, **82**, 348 (1932).
8. Gorter, E. W., *Philips Res. Repts.*, **9**, 295, 321, 403 (1954).
9. Blasse, G., *Philips Res. Repts. Suppl.*, **3**, 1 (1964).
10. Smit, J., *Solid State Commun.*, **6**, 745 (1968).
11. Hastings, J. M. & Corliss, L. M., *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 114 (1953).
12. Bacon, G. E. & Roberts, F. F., *Acta Crystallog.*, **6**, 57 (1953).
13. Corliss, L. M., Hastings, J. M. & Brausman, F. G., *Phys. Rev.*, **90**, 1013 (1953).
14. Prince, E., *Phys. Rev.*, **102**, 674 (1956).
15. Abrahams, S. C. & Calhoun, B. A., *Acta Crystallog.*, **6**, 105 (1953).
16. Hastings, J. M. & Corliss, L. M., *Phys. Rev.*, **104**, 328 (1956).
17. Prince, E. & Treuting, R. G., *Acta Crystallog.*, **9**, 1025 (1956).
18. Van Oosterhout, G. W., *Acta Crystallog.*, **13**, 932 (1960).
19. Beretiko, J. & Marriage, A. J., *Nature*, **203**, 4944 (1964).
20. Solyomosi, F. & Szabo, Z. G., *J. Chem. Soc.* (London), 2745 (1961).
21. Blum, S. L. & Li, P. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(12), 611 (1961).
22. Economos, G. & Clevenger, T. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(1), 48 (1960).
23. Paladino, A. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(4) 168 (1959).
24. Shafer, M. W., *J. Phys. Chem.*, **65**, 2055 (1961).
25. Eveno, P. & Paulus, H., *Phys. Status Solidi*, **A**, **22**(2), 569 (1974).

26. Darken, L. S. & Gurry, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1938 (1945).
27. Darken, L. S. & Gurry, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 798 (1946).
28. Smiltens, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4877 (1957).
29. Zacharias, H. J., *Phys. Status Solidi*, **A**, **22**(1), K85 (1974).
30. Latsh, U. V. et al., *Sov. Phys. Solid State*, **2**, 1956 (1961).
31. Λοΐζος, Ζ., *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα (1986).
32. Λοΐζος, Ζ., Σπυρέλλης, Ν. & Σακελλάριδης, Π., *Πρακτικά Ε' Πανελλήνιου Συνεδρίου Χημείας*, έκδ. Ε.Ε.Χ., τ. Α', 124, Αθήνα (1980).
33. Wagner, C., *Z. Phys. Chem.*, **B34**, 309 (1936).
34. Carter, R. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(3), 116 (1961).
35. Paulus, M. & Eveno, P., *Reactivity Solids, Proc. Intern. Symp., 6th*, 585 (1968).
36. Kuczynski, G. C., *Intern. Symp. Reactivity Solids, 5th*, Munich, 352 (1964).
37. Ellwell, D. & Parker, R., *Phil. Mag.*, **10**(104), 253 (1964).
38. Reijnen, P. J. L., "The Formation of Ferrites from the Metal Oxides" από "Science of Ceramics", τ. 3ος, έκδ. "Academic", Ν. York (1967).
39. Kuczynski, G. C., *Ferrites, Proc. Intern. Conf.*, 87 (1970).
40. Arkharov, U. I., Bogoslavskii, U. N., Ivanov, S. F., Pashenko, U. P. & Pashenko, Yu. D., *Dopov. Akad. Nauk Ukr. R.S.R., Ser. A*, **36**(1), 85 (1974).
41. Reijnen, P. J. L., *5th Intern. Symp. Reactivity Solids, Munich*, 562 (1964).
42. Ellwell, D., Parker, R. & Tinsley, G. C., *Solid State Commun.*, **4**(1), 69 (1965).
43. Szabo, Z. G., Batta, I. & Solymosi, F., *Proc. Intern. Symp. Reactivity Solids, 4th, Amsterdam*, 409, (1960).
44. Ogawa, S. & Nakagawa, Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 179 (1967).
45. O' Bryan, H. M. & Di Marcello, F. U., *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(7), 413 (1970).
46. Schmalzried, H., *Z. Phys. Chem. (H. F.)*, **31**, 184 (1962).
47. Zener, C., "Imperfections in nearly Perfect Crystals", έκδ. "Wiley", Ν. York (1952).
48. Hauffe, K., "Reaktionen in und an festen Stoffen", 2η έκδ. ("Springer"), Berlin-Göttingen-Heidelberg (1966).
49. Condit, R. H., Brabers, H. J. & Birchenall, C. E., *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, **218**, 768 (1960).



---

## **SHORT PAPER**

---

### OXIDATION OF ALICYCLIC 1,3-DIOXIMES WITH LEAD TETRAACETATE

ANTIGONI KOTALI and VASSILIOS P. PAPAGEORGIU.

*Laboratory of Organic Chemistry, College of Engineering, University of Thessaloniki, Thessaloniki GR-54006, Greece.*

(Received January 7, 1987)

#### INTRODUCTION

Recently we have reported<sup>1</sup> the synthesis of some pyrazole- and pyrazoline-1,2-dioxides by lead tetraacetate (LTA) oxidation of 1,3-dioximes dialkylated in the active methylene group.

The growing interest<sup>2</sup> in the utilisation of such molecules for biological purposes prompted us to extend our investigation in this field.

Accordingly, we studied the oxidation of some 1,3-dioximes with the =NOH moieties attached to the cyclohexane ring.

#### RESULTS AND DISCUSSION

The 1,3-dioximes (1) employed in this work were prepared by treatment of the corresponding 1,3-diketone with two equivalents of hydroxylamine in ethanol solution and subsequently treated with LTA. However, the main products isolated were the nitrosoacetates (2) and (3) - the valence bond isomers of the desired pyrazoline-1,2-dioxides - as unstable deep green compounds. These may be kept at -5°C for about two months and at room

temperature for 24hr. On the other hand it is known<sup>1</sup> that analogues oximes such as 2-acetylcyclohexanone-dioxime (4), dimedone-dioxime (5) and 1,2,3-cyclohexanetrione-1,3-dioxime (6) undergo oxidative cyclisation with LTA at room temperature to yield pyrazole- and pyrazoline-1,2-dioxides (7), (8) and (9) respectively (Scheme 1).

Therefore, we attempt to explain the different reaction subsequence of alicyclic 1,3-dioximes (1) and of the above mentioned earlier reported<sup>1</sup> with LTA. On the basis of the unstability of nitroso compounds it is not unreasonable to assume that in the case of the dioximes (4)-(6) the corresponding *gem*-nitrosoacetates intermediates might have been initially formed and being unstable were not isolated. Experiments were carried out to test the above assumption.

Thus, the oxidation of (4)-(6) by LTA at temperature ranging from -5 to 0°C has been examined. In the case of (4) the products obtained in reasonable yield were substituted pyrazoline-1,2-dioxide (7) along with a *gem*-nitroso-acetoxy compound whose structure could be (10) or (11). Furthermore, although in the oxidation of (5) and (6) at -5 - 0°C a green colouration of the reaction mixture was initially observed, no nitroso compound was finally isolated. The only products of importance (8) and (9), obtained after column chromatography, are the pyrazole- and pyrazoline-1,2-dioxides that were previously isolated<sup>1</sup> at room temperature.

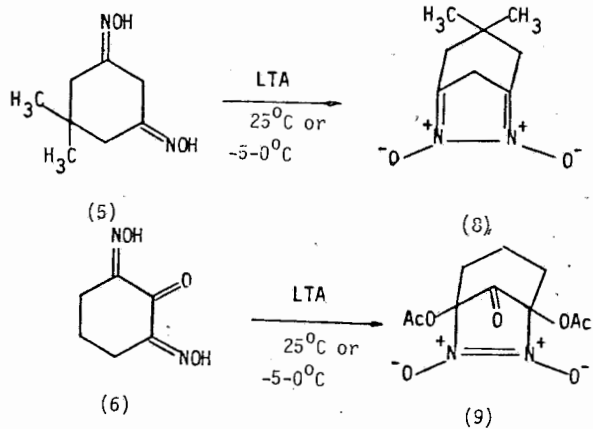
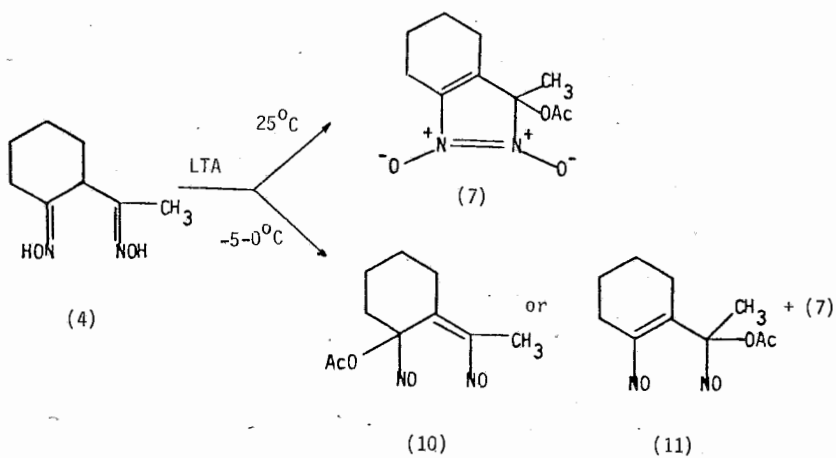
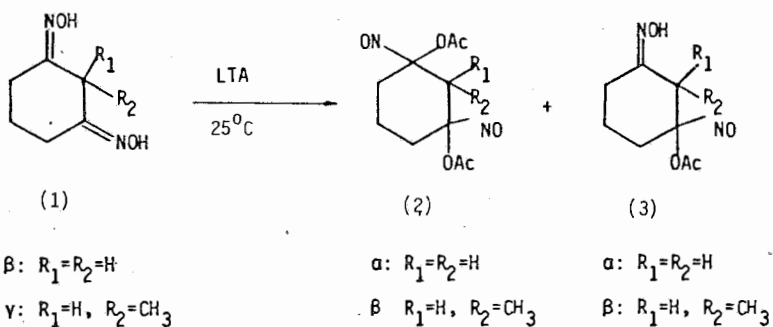
The presence of resinous products, phenomenon known in LTA oxidations<sup>3</sup> was also observed in all cases.

The formation of *gem*-nitrosoacetates (2), (3) and (10) and of pyrazoline-1,2-dioxides (7)-(9) is presumably influenced by the conformational effects of the cyclohexane ring.

Furthermore, in the oxidation of (4) the isolated products (7) and (10) were obviously the result of the possibility of free rotation about the exocyclic C-C bond.

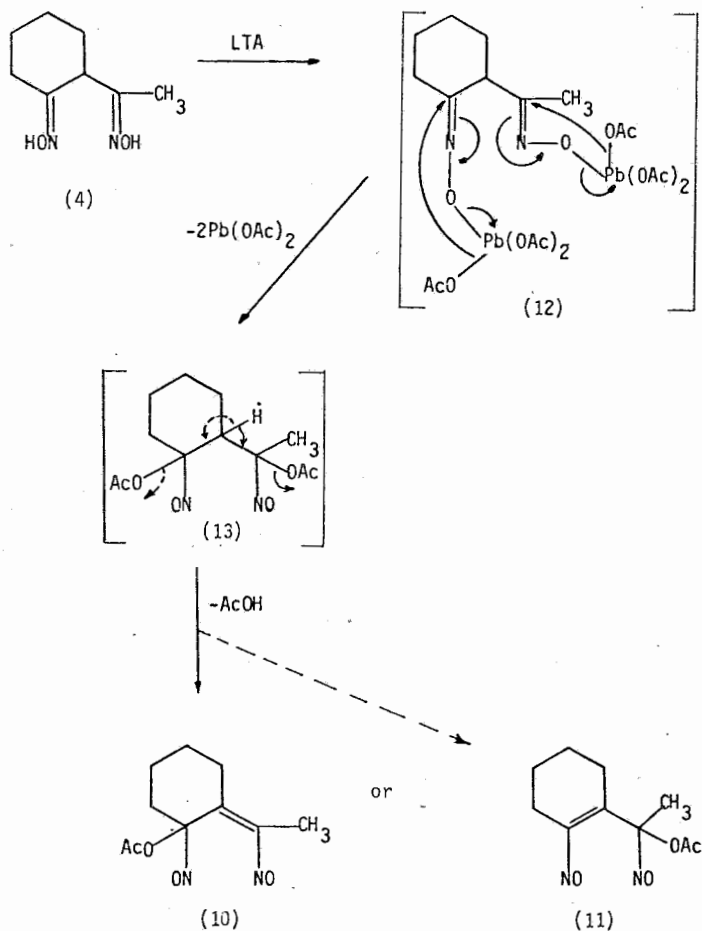
Besides, in the case of dioximes (5)-(6) the valence-bond isomeric *gem*-nitrosoacetates of (8) and (9) might have been also initially formed as intermediates and being unstable either polymerized or undergo cyclization to the corresponding heterocycles (8) and (9). The deep green colouration of the latter reaction mixtures may be thought as an indication for the correctness of the above assumption.

A plausible mechanistic pathway to explain the formation of *gem*-nitrosoacetates by oxidation of alicyclic 1,3-dioximes with LTA is given in



SCHEME 1

Scheme 2. The N-metallated species (15), derived from electrophilic attack of LTA on the dioximes is thought of as the key intermediate of (2), (3) and (10).



SCHEME 2

Treatment of the (2), (3) and (10) with hydrogen peroxide yielded the corresponding nitro compounds (Table I and II). whereas with dilute hydrochloric acid the parent 1,3-diketones were regenerated. The nitrosoacetates with aniline gave complex mixtures. Azo- and azoxybenzene were the main products that were isolated, evidently derived from the oxidation of aniline<sup>4-6</sup>. In contrast, aliphatic *gem*-nitrosoacetates, under similar conditions, have been known to lead to the formation of their azo-analogues<sup>7</sup>.

Besides, we have found recently that commercially available sodium hypochlorite is a vastly superior reagent for the oxidative cyclisation of aliphatic 1,3-dioximes. However, attempts to oxidize the alicyclic dioximes (1) and (4)-(6) with sodium hypochlorite were not successful. The use of this oxidant proved disadvantageous in that it hydrolyzes the dioximes. Thus, the parent diketones as well as intractable oils were obtained.

## EXPERIMENTAL

M.p.s. were obtained on a Kofler hot-stage apparatus and are uncorrected. Ir spectra were recorded on a Perkin-Elmer 297 spectrophotometer. <sup>1</sup>N.m.r. spectra were taken on a Varian Associates A-60A instrument with tetramethylsilane as an internal standard. Mass spectra were obtained on a Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6L spectrometer and elemental analyses on a Perkin-Elmer B Analyser.

### *Preparation of the alicyclic 1,3-dioximes (1) and (4).*

Dioximes of 1,3-al cyclic diketones were prepared according to a known procedure<sup>8</sup>. 1,3-Cyclohexanedione-dioxime had m.p. 156-157°C (from EtOH)<sup>8a</sup>. 2-Methyl-1,3-cyclohexanedione-dioxime had m.p. 219-220°C (from EtOH)<sup>8b</sup>. Finally, 2-acetylcyclohexanone-dioxime had m.p. 177-179°C (from EtOH)<sup>8c</sup>.

### *Oxidation of the dioximes (1) and (4)*

To a suspension of the corresponding dioxime (0.01 mol) in methylene chloride (30 ml), a solution of LTA (0.015 mol) in methylene chloride

TABLE I : Analytical data of the compounds (2), (3), (10) and their bis-nitro-analogues.

Comp. (Formula)	Yield (%)	M.p <sup>o</sup> C	Found (%) (Required)		
			C	H	N
(2a) (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	8	Oil	47.7 (48.0)	6.2 (6.0)	13.9 (14.0)
(2b) (C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	17	88-89	50.2 (50.5)	6.5 (6.6)	12.9 (13.1)
(3a) (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	10	Oil	46.7 (46.5)	5.6 (5.5)	10.9 (10.8)
(3b) (C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	21	101-102	48.7 (48.5)	5.8 (5.9)	10.2 (10.3)
(10) (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	10	Oil	53.0 (53.2)	6.5 (6.3)	12.2 (12.3)

TABLE I is continued

(Formula)	Corresponding Yield (%)	nitro M.P. °C	compounds		
			C	Found (%) (Required) H	N
$(C_8H_{12}N_2O_6)$	47	Oil-solid	41.2	5.0	12.1
			(41.4)	(5.2)	(12.1)
$(C_9H_{14}N_2O_6)$	43	Oil-solid	44.04	5.9	11.40
			(43.90)	(5.7)	(11.38)
$(C_{10}H_{14}N_2O_3)$	54	117-119	41.6)	4.8	9.65
			(41.4)	(4.9)	(9.6)
$(C_{11}H_{16}N_2O_3)$	49	133-135	43.1	5.5	9.1
			(43.4)	(5.3)	(9.2)
$(C_{10}H_{14}N_2O_6)$	34	122-123	46.3	5.4	10.9
			(46.5)	(5.5)	(10.2)

TABLE II : Spectral data of the compounds (2), (3), (10) and their nitro-analogues.

Comp	ir		<sup>1</sup> H Nmr (CDCl <sub>3</sub> ) δ <sub>H</sub> (60MHz; CDCl <sub>3</sub> solvent; standard Me <sub>4</sub> Si)	m/z
	V <sub>max</sub>	(Nujol)cm <sup>-1</sup>		
2a	3350	(OH)	1.66-2.60 (m) <sup>a</sup>	170(M <sup>+</sup> NO, 2%)
	1740	(OAc)		169(M <sup>+</sup> NOH, 2%)
	1650	(C = N)	8.8 (s, OH)	141(M <sup>+</sup> OAc, b)
	1565	(N = O)		110(170-AcOH, 5%) 43(Ac, 100%)
2b	3320	(OH)	1.68-2.68 (m)	184(M <sup>+</sup> NO, 3%)
	1755	(OAc)		183(M <sup>+</sup> NOH, 2%)
	1650	(C = N)	8.9 (s, OH)	155(M <sup>+</sup> OAc, b)
	1565	(N = O)		124(184-AcOH, 4%) 43(Ac, 100%)
3a	1750	(OAc)	1.86-2.53(m) <sup>a</sup>	228(M <sup>+</sup> NO, 5%)
	1565	(N = O)		199(M <sup>+</sup> OAc, b) 168(228-AcOH, 18%) 43(Ac, 100%)
3b	1755	(OAc)	1.70-2.83(m)	242(M <sup>+</sup> NO, 5%)
	1565	(N = O)		213(M <sup>+</sup> OAc, b) 132(242-AcOH, 5%) 43(Ac, 100%)
10	1740	(OAc)	2.00-2.53(m) <sup>a</sup>	196(M <sup>+</sup> NO, 4%)
	1640	(C = C)		167(M <sup>+</sup> OAc, 3%)
	1565	(N = O)		152(167-Me, 4%) 137(167-CH <sub>2</sub> O, 29%) 136(196-AcOH, 7%) 122(152-NO, 7%) 43(Ac, 100%)

a: CCl<sub>4</sub> as solvent; b: fragments only in traces.



TABLE II is continued

Corresponding nitro compounds		
ir	$^1\text{H Nmr (CDCl}_3)$	m / z
$\nu_{\text{max (Nujol)cm}^{-1}}$	$\delta_{\text{H (60MHz; CDCl}_3 \text{ solvent; standard Me}_4\text{Si)}$	
1750(OAc)	1.95-2.80(m)	186( $\text{M}^+\text{NO}_2$ , b)
1570( $\text{NO}_2$ )		173( $\text{M}^+\text{OAc}$ , b)
1370( $\text{NO}_2$ )		140(186- $\text{NO}_2$ , 3%)
		126(186-AcOH, 1%)
		96(126-NO, 15%)
		43(Ac, 100%)
1760(OAc)	2.09-2.73(m)	200( $\text{M}^+\text{OAc}$ , b)
1575( $\text{NO}_2$ )		187( $\text{M}^+\text{NO}_2$ , b)
1375( $\text{NO}_2$ )		154(200- $\text{NO}_2$ , 3%)
		140(200-AcOH, 1%)
		110(140-NO, 2%)
		43(Ac, 100%)
1765(OAc)	1.90-2.55(m)	244( $\text{M}^+\text{NO}_2$ , b)
1570( $\text{NO}_2$ )		231( $\text{M}^+\text{OAc}$ , b)
1370( $\text{NO}_2$ )		198(244- $\text{NO}_2$ , 1%)
		184(244-AcOH, 3%)
		154(184-NO, 14%)
		94(154-AcOH, 4%)
		43(Ac, 100%)
1770(OAc)	1.95-2.90(m)	258( $\text{M}^+\text{NO}_2$ , b)
1575( $\text{NO}_2$ )		245( $\text{M}^+\text{OAc}$ , b)
1375( $\text{NO}_2$ )		212(258- $\text{NO}_2$ , 5%)
		198(258-AcOH, 1%)
		168(198-NO, 28%)
		108(168-AcOH, 5%)
		43(Ac, 100%)
1755(OAc)	2.15-2.60	212( $\text{M}^+\text{NO}_2$ , b)
1645(C=C)		199( $\text{M}^+\text{OAc}$ , b)
1570( $\text{NO}_2$ ) <sup>1</sup>		166(212- $\text{NO}_2$ , 3%)
1370( $\text{NO}_2$ )		152(212-AcOH, 4%)
		122(152-NO, 10%)
		43(Ac, 100%)

(30 ml) was added ; the mixture was then stirred at room temperature for 3 hours. The methylene chloride solution was treated with water and filtered. The organic layer was washed with sodium carbonate solution and water and then dried. Removal of the solvent left an oil, which was column chromatographed on silica gel (light petroleum-ethylacetate 5:1). The analytical data of the 2,2-dialkyl-1,3-dinitroso-1,3-diacetoxy-cyclohexane (2), 2,2-dialkyl-3-nitroso-3-acetoxy-cyclohexanone oxime (3) and 1-nitroso-2-(1-nitroso-ethylidene-)cyclohexyl acetate (10) are given in Tables I and II. From Table I it is seen that the product yield ranges from 8-21 %. The unchanged dioxime as well as the parent diketone was recovered by column chromatography. The presence of resinous products was also observed.

*Oxidation of the gem-nitrosoacetates (2), (3) and (10)*

The compounds (2), (3) and (10) were oxidized with hydrogen hyperoxide in acetic acid by analogy to a known procedure<sup>9</sup>. The mixture of the reaction was subjected to column chromatography on silica gel (light petroleum-ethyl acetate 5:1). The analytical data of the corresponding bis-nitro-compounds are given in Tables I and II.

*Reaction of the gem-nitrosoacetates (2), (3) and (10) with hydrochloric acid*

The compounds (2), (3) and (10) were treated with hydrochloric acid 2N by analogy to a method described in literature<sup>10</sup>. The parent diketones were regenerated.

*Reaction of (2), (3) and (10) with aniline*

The compounds (2), (3) and (10) were treated with aniline by analogy to a described procedure<sup>9</sup>. The main products isolated in all cases were azobenzene and azoxybenzene in yields ranging from 20-35 %.

SUMMARY

The dioximes of some alicyclic 1,3-diketones are oxidised by lead tetraacetate into the *gem*-nitrosoacetates (2), (3) and (10). No oxidative

cyclisation products are obtained from these oxidations. The reaction mechanism as well as some reactions of the *gem*-nitroso-acetoxy compounds (2), (3) and (10) are discussed.

Key words : Lead tetraacetate oxidation, alicyclic 1,3-dioximes, *gem*-nitrosoacetate.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οξειδωση των αλεικυκλικών 1,3-διοξιμών με τετραοξικό μόλυβδο

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μελέτη της επίδρασης του τετραοξικού μολύβδου σε αλεικυκλικές 1,3-διοξιμές. Τα κύρια προϊόντα που απομονώθηκαν είναι *gem*-νιτρωδο-ακετοξυ-ενώσεις και όχι προϊόντα οξειδωτικής κυκλοποίησης. Προτείνεται επίσης πιθανό μηχανιστικό σχήμα που εξηγεί την πορεία της αντίδρασης. Επίσης παρουσιάζονται φασματοσκοπικές και χημικές ιδιότητες των προϊόντων.

#### REFERENCES

1. Kotali A. and Papageorgiou V.P., *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 2083 (1985).
2. Unterhalt B. and Pindur U., *Arch. Pharm.*, 318(10), 956 (1985).
3. Butler R.N., *Chem. Rev.*, 249 (1984).
4. Neugebauer F.A. and Ramberger S., *Angew. Chem.*, 83, 48 (1971).
5. Pausacker K.H. and Scroggie J.G., *J. Chem. Soc.*, 4003 (1954).
6. Rindone B., Santaniello E. and Scolastico C., *Tetrahedron Let.*, 19 (1972).
7. Amarosa M. and Gesaroni M.R., *Gazz. Chim. Ital.*, 83, 853 (1953).
8. Beilstein, "*Handbuch der Organischen Chemie*", Verlag Springer, Berlin a) 7, 555 ; b) 7, 558 ; c) 1, 785.
9. Fieser L.F. and Fieser M., "*Reagents for Organic Synthesis*", J.Wiley and Sons, Inc., USA, 1976, Vol. 1, p. 462.
10. Feur H., "*The Chemistry of the Nitro- and Nitroso-groups*", J.Wiley and Sons, Inc., USA, 1969.

---

## SHORT PAPER

---

### REACTIVITY OF BIS-SCHIFF BASES OF $\alpha$ -DIKETONES TOWARDS LEAD TETRAACETATE

ANTIGONI KOTALI and VASSILIOS P. PAPAGEORGIOU

*Laboratory of Organic Chemistry, College of Engineering, University of Thessaloniki, Thessaloniki GR-54006, Greece.*

(Received June 15, 1987)

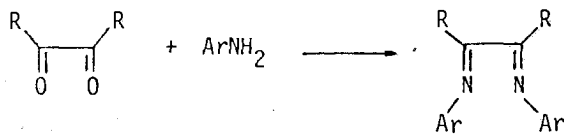
#### INTRODUCTION

Despite the numerous reports<sup>7</sup> on the reaction of lead tetraacetate (LTA) with various nitrogen-containing derivatives of dicarbonyl compounds, its action on bis-Schiff bases has received no attention. However, there have been a few papers dealing with the oxidation of Schiff bases with LTA<sup>1-8</sup>.

In the course of our interest in the lead tetraacetate oxidations and in order to increase the understanding of the reactivity of Schiff bases towards the reagent we have studied the reaction of bis-Schiff bases of  $\alpha$ -diketones with LTA.

#### RESULTS AND DISCUSSION

The Schiff bases employed in this work are shown in Scheme 1. Reaction with LTA in benzene, at room temperature, gave complicated mixtures of products from which the major components, isolated by column chromatography, were a substituted acetanilide 4 and an azo-derivative 5 (Scheme 1).

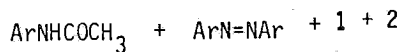


1  
a: R=Me  
b: R=Ph

2  
a: Ar=Ph  
b: Ar=4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
c: Ar=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

3  
a: R=Me, Ar=Ph  
b: R=Me, Ar=4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
c: R=Me, Ar=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
d: R=Ph, Ar=Ph  
e: R=Ph, Ar=4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
f: R=Ph, Ar=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

LTA



4                      5  
a: Ar=Ph              a: Ar=Ph  
b: Ar=4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    b: Ar=4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
c: Ar=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    c: Ar=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

SCHEME 1

In all cases the parent diketone 1 and the corresponding amine 2 were formed, in considerable and minor yields respectively, along with intractable material. Table I summarises the yields obtained.

Plausible reaction pathways that could account for the observed reactivity of bis-Schiff bases 3 towards LTA are delineated in Scheme 2.

The organolead 6, derived from electrophilic attack of LTA on the Schiff base, might rearrange further to 7, which represents either an intermediate or a transition state. The species 7, that is thought of as the key intermediate in the formation of 4 and 5, suffers cleavage of the Pb-N bonds to either 8 (path I) or 14 (path II).

8 could be converted into 9 by an oxygen-to-nitrogen migration of acetyl group. Analogous acyl rearrangements<sup>9</sup> involving migration of an

TABLE I

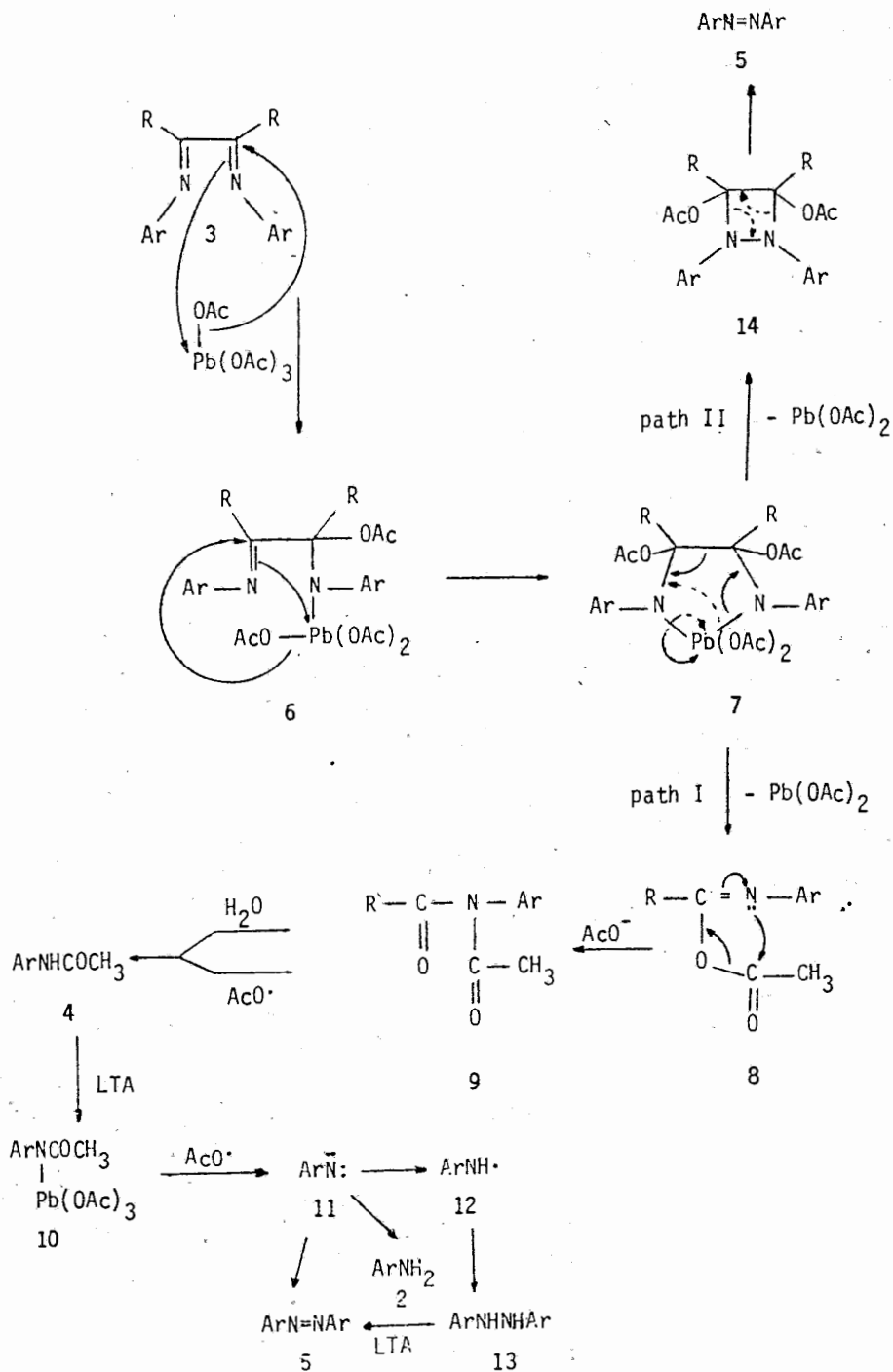
Schiff base	Acetanilide		Azo-derivative		Parent Diketone		Parent Amine	
	Comp. Yield	%	Comp. Yield	%	Comp. Yield	%	Comp. Yield	%
3a <sup>12,14a</sup>	4a	39	5a	18	1a	27	2a	9
3b <sup>12</sup>	4b	42	5b	21	1a	25	2b	7
3c	4c	35	5c	15	1a	20	2c	10
3d <sup>13,14b</sup>	4a	47	5a	23	1b	17	2a	8
3e <sup>13,14c</sup>	4b	49	5b	22	1b	14	2b	5
3f <sup>15</sup>	4c	38	5c	20	1b	13	2c	8
15 <sup>14d,16</sup>	4a	32	5a	11	1b	10	2a	5
			5b	13			2b	8
			16	10				

acyl or an acyloxy group from one heteroatom to another have been reported from the late 1970 s. Finally, further hydrolysis of 9 yielded 4. However, it is quite likely that 9 could be cleaved gradually via homolytic path yielding the acetanilide 4. The presence of acetoxyl radicals as well as their corresponding ions in LTA reactions is well known<sup>1</sup>.

Furthermore, the final azo-compound 5 can be rationalized from intermediate 7 as shown in Scheme 2, path II.

Alternatively, the initially-formed product 4 could also effect the formation of 5. The intermediate 10 could be cleaved giving rise to the arylnitrenoid species 11 as intermediate which is known<sup>10</sup> to yield azo-derivatives (5), amino radicals (12) and anilines (2) which are oxidized also to the azobenzene<sup>11</sup> (5). Furthermore, the radical 12 that is dimerized to hydrazobenzene 13 could afford 5 by subsequent oxidation with LTA<sup>11</sup>. Accordingly, a control experiment was carried out to test the above assumption. Thus, acetanilide 4a was treated with LTA in benzene solution. In this case azobenzene 5a was mainly isolated, along with the parent amine 2a and resinous products.

Finally, a further crossover experiment was performed on the Schiff base 15 (Scheme 3) in order to have one more proof for the homolytic for-



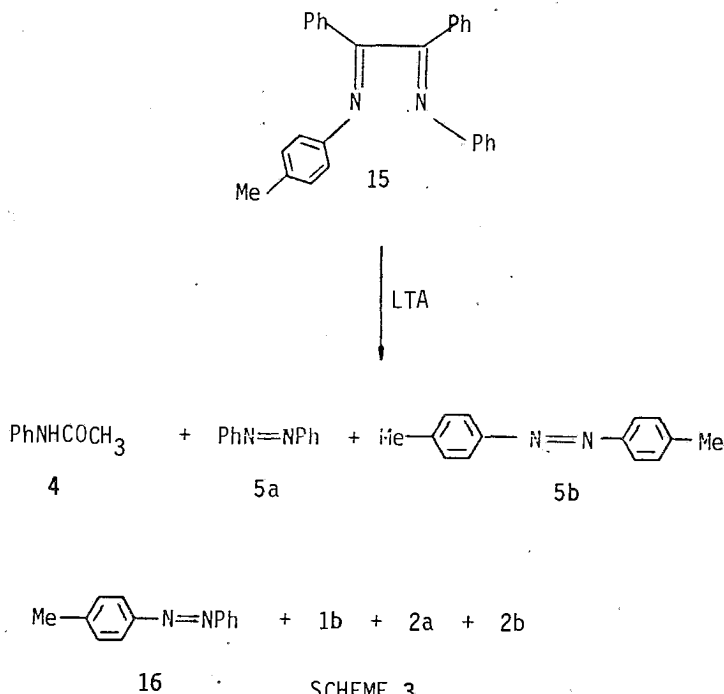
SCHEME 2

mation of the azobenzenes 5. The yields of the products obtained from this reaction are shown in Table I. The isolation of all the three possible azobenzenes 5a, 5b and 16 seems to favour the proposed homolytic formation (path I).

EXPERIMENTAL

*Preparation of Schiff bases 3 and 15.*

Following to the literature<sup>12-15</sup>, the corresponding aniline 2 (0.2mol) was added to a solution of  $\alpha$ -diketone 1 (0.1 mol) in ethanol. After reflux for 5 h, the mixture was cooled to room temperature and the known compounds 3 (except 3c) were precipitated, filtered and recrystallized from ethanol. The known compound 15 was also prepared by literature method<sup>14b,16</sup>. Equimolecular mixture of the diketone 1b and the aniline 2a was heated at 150 °C for 2 h and the product obtained (benzil monoanil<sup>16</sup>) was subsequently refluxed with equimolecular quantity of the aniline 2b in ethanol, for 3 h. The mixture was then cooled to room temperature and the compound 15





was precipitated, filtered and recrystallized from ethanol. All the known compounds 3 (except 3c) and 15 were identified by comparison of their spectroscopic data with those of the literature<sup>12-16</sup>.

Compound 3c m.p. 129 °C, yield 92 %. *Elem. anal.*, found % (calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) C, 63.0 (62.7) ; H, 4.6 (4.8) ; N, 9.8 (9.1). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.17 (6H, s), 6.80-7.40 (8H, m). MS *m/z* : 304, 152, 111, 105, 77. IR (nujol) : 1640 cm<sup>-1</sup>.

*Reaction of 3 and 15 with LTA.*

To a solution of bis-Schiff base 3 and 15 (0.01 mol) in benzene (20 ml) a suspension of LTA (0.01 mol) in benzene (20 ml) was added. The mixture was stirred for 1 h at room temperature, diluted with water, extracted with chloroform. The chloroform extract was washed with 20 % sodium carbonate and dried with sodium sulfate. The oil obtained after evaporation of the solvent, was subjected to column chromatography (silica gel 70-230 mesh ASTM), and eluted with a mixture of petroleum ether /ethylacetate 10:1. The isolated products are shown in Table I. Their identification was based in comparison of their spectral data with authentic samples.

*Reaction of 4a with LTA.*

To a solution of acetanilide 4a (0.01 mol) in benzene (20 ml) a suspension of LTA (0.01 mol) in benzene (20 ml) was added. The mixture was treated as described above in the reaction of 3 and 15 with LTA. The products isolated were azobenzene 5a (75 % yield) and aniline 2a (8 % yield).

SUMMARY

The action of LTA on bis-Schiff bases of  $\alpha$ -diketones was investigated. The main products isolated were substituted acetanilides and azobenzenes. Possible reaction pathways are discussed.

Key words : Bis-Schiff bases of  $\alpha$ -diketones, lead tetraacetate.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελέτη της αντιδραστικότητας των βάσεων Schiff των  $\alpha$ -δικετονών με τετραοξικό μόλυβδο

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μελέτη της επίδρασης του τετραοξικού μολύβδου σε βάσεις Schiff  $\alpha$ -δικετονών. Τα κύρια προϊόντα που απομονώθηκαν

είναι υποκατεστημένα ακετανιλίδια και αζωβενζόλια. Προτείνεται επίσης πιθανό μηχανιστικό σχήμα που εξηγεί την πορεία της αντίδρασης.

REFERENCES

1. Butler R.N., *Chem. Rev.*, 84, 249 (1984).
2. Aylward J.B., *Q. Rev. Chem. Soc.*, 25, 407 (1971).
3. Rindone B., Santaniello E. and Scolastico C., *Tetrahedron Lett.*, 19 (1972).
4. Stojiljkovic A., Andrejevic V., Michailovic M., *Tetrahedron*, 23, 721 (1967).
5. Mainind V.I. and Shemyokin M.M., *Zh. Obshch. Khim.*, 35, 1932 (1965); *Chem. Abstr.*, 64, 6534f (1966).
6. Stevens F.F. and Bower J.D., *J. Chem. Soc.*, 1722 (1950).
7. Chaudhury S., Debroy A. and Manajau M.P., *Can. J. Chem.*, 60, 1122 (1950)
8. Gilchrist T.L., Harris C.J., Hawkins D.G., Moody C.J. and Rees C.W., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1, 2166 (1976).
9. March J., "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", McGraw Hill, 1977, p. 1067.
10. a) Smith P.A., "Nitrenes", Interscience, New York, 1970, p.99 ;  
b) Abramovitch R.A., "Organic Reactive Intermediates", Academic Press, New York, 1973, p. 127.
11. Pausacker K.H. and Scroggie J.G., *J. Chem. Soc.*, 4003 (1954).
12. Tishchenko I.G., Yazychenko V.M., Pasechnik N.N. and Malashko P.M., *Yestsi Navuk Belaruss. USSR, Ser. Khim. Navuk*, 6, 103 (1969) ; *Chem. Abstr.*, 72, 110717 (1970).
13. Wallia J.S., Singh J., Chatta M.S., Satuanarayana M., *Tetrahedron Lett.*, 3, 195 (1969).
14. Beilstein, "Handbuch der Organischen Chemie", Verlag Springer, Berlin,  
a) 8, 113 ; b) 12, 210 ; c) 12, 1, 418 ; d) 12, 914.
15. Frost A.E. and Freedman H.H., *J. Org. Chem.*, 24, 1905 (1959).
16. Padwa A., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4365 (1965).