

Protokoll zum Versuch zum Chemischen Transport

Von Xaver Wurzenberger und Thomas Altenburg
27.4.2004

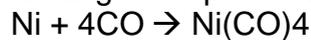
Zu Reinigende Substanz: Nickel

Allgemeines:

Die Reinigung mittels chemischen Transport (engl. Chemical Vapor Disposition) funktioniert wie folgt:

Man füllt in eine längliche Ampulle verunreinigtes Nickel auf eine Seite, flutet mit Kohlenmonoxid und schmilzt die längliche Ampulle ab (Aufbau siehe unten). Nun erhitzt man die Seite mit dem verunreinigten Nickel auf ca. 80°C und die noch leere Seite auf ca. 180-200°C. Man baut also einen Temperaturgradienten auf (siehe unten). Man wartet 2 Tage und stellt auf der heißen Seite einen Nickel-Spiegel fest. Es läuft folgende Reaktion ab:

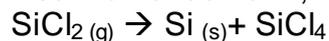
Niedrige Temperatur: Nickel geht in die Gasphase über



Hohe Temperatur: Nickel scheidet sich wieder ab

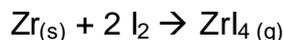


Es gibt aber auch Metalle, die sich an der kalten Ampullenseite abscheiden das Metall nur unter Energiezufuhr, d.h. heizen, in die Gasphase bekommt. Dabei ist die Reaktion endotherm, wie bei:



Das reine Silicium scheidet sich an der kalten Stelle ab, und geht an der heißen Stelle in SiCl_2 , die Transportphase, über.

Bei Zirkonium ist es ähnlich dem Nickel, die Reaktion zur Transportphase ist exotherm, sie braucht also nicht geheizt werden, dafür aber die Rückreaktion zum reinen Zirkonium:



Es gibt 3 verschiedene Arten an CVD:

Strömungsverfahren

Hierbei wird ein permanenter Strom an Transportmittel über die verunreinigte Substanz geleitet hin zum noch leeren Ende der Apparatur-bedingt auf beiden Seiten offenen Ampulle. Hier baut man ein Temperaturgefälle auf. Die Reinheit des Reinstoffes ist nicht besonders gut.

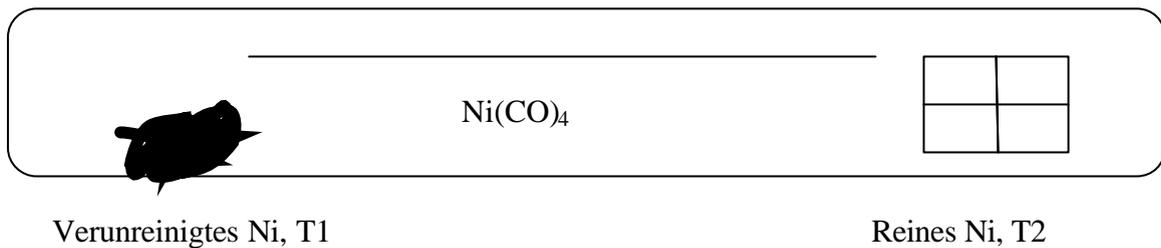
Konvektionsverfahren

Hier wird die Ampulle senkrecht gestellt und ein hoher Innendruck aufgebaut. Ein Temperaturgefälle wird auch noch angelegt, wobei thermodynamisch bedingt die wärmere Zone oben ist, die kältere unten. Dadurch wird ein Druckgefälle ausgebildet, durch welchen der eigentliche Transport stattfindet. Die Ampulle ist hier zugeschmolzen.

Diffusionsverfahren (← von uns benutztes Verfahren)

Es herrscht ein konstanter Druck in der Ampulle, die Ampulle ist abgeschmolzen und ein Temperaturgefälle liegt an, die Ampulle liegt waagrecht. Der Transport wird durch unterschiedliche Partialdrücke oberhalb den beiden Stoffen (verunreinigt und Reinstoff) bewerkstelligt.

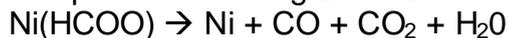
Einfache Skizze des Schemas:



Aufbau (Mond-Verfahren)

(siehe Skizze)

Zuerst wird geschaut, ob die Anlage dicht ist und ob nicht zuviel konz. KOH in der Waschflasche ist, sonst schlägt das Überdruckventil durch und hinten kommt nichts raus. Die Ampulle wird aus dem Trockenschrank genommen und eingespannt. Danach wird Stickstoff durchgeleitet, bis kein Sauerstoff mehr in der Apparatur ist. Nach ca. 10 Minuten sollte die Anlage soweit sein, dass man das eingewogene Ni(HCOO) einfüllen kann. Der Stickstoff bleibt dabei am laufen. An der Verengung, an der dann abgeschmolzen wird, darf kein Ni(HCOO) mehr enthalten, sonst wird das abschmelzen problematisch. Es wurde 0,3g Ni(HCOO) verwendet, das sich bei Temperaturerhöhung zersetzt:



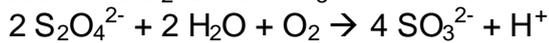
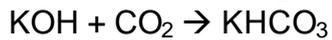
Die Ampulle wird dann wieder verschlossen und nochmals mit Stickstoff durchgeblasen. Dann wird konz. Schwefelsäure auf ca. 80°C erwärmt und konz. Ameisensäure zugetropft, so dass ein konstanter Gasstrom die Anlage durchströmt. Stickstoff dafür abdrehen. Nach ca. 30 Minuten CO-Strom sollte die Anlage komplett mit CO geflutet sein, das CO, das hinten rauskommt wird per Bunsenbrenner verbrannt. Nach den 30 Minuten wird mit einem weiteren Bunsenbrenner das Ni(HCOO) zersetzt, die Farbe wechselt von grün zu grau. Das Wasser wird möglichst ganz aus der Ampulle vertrieben. Dann weitere 20 Minuten mit CO durchströmen lassen. Jetzt werden beide Enden der Ampulle abgeschmolzen und die CO-Entwicklung unterbunden, weil es nicht mehr benötigt wird. Die Apparatur wird noch ca. 5 Minuten mit Stickstoff durchgeblasen, um alles CO zu vertreiben und im Brenner zu vernichten. Die Ampulle wird jetzt in einen Röhrenofen gelegt, so dass die Seite mit dem Ni(HCOO) in etwa am Rand des Ofens liegt und die Stelle, wo sich Ni abscheiden soll, an der heißesten Stelle (der Ofen ist auf 180°C eingestellt) befindet. Diesen Aufbau lässt man jetzt 2 Tage so stehen und misst in der Zwischenzeit einen Temperaturgradienten. Beide Seiten des Ofens werden noch mit Glaswolle verschlossen, um die Hitze im Ofen zu halten.

Das KOH in der 5. Waschflasche dient zur Entfernung des CO₂, das bei der Zersetzung der Ameisensäure entsteht, zu vernichten.

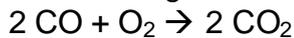
Die NaS_2O_8 Lösung (25g NaS_2O_8 in 125 ml H_2O mit 20 ml konz. KOH) dient der Entfernung des O_2 aus dem CO -Strom. Der Trockenturm aus CaCl_2 und KOH soll Feuchtigkeit entfernen. Der Bypass dient zum Druckausgleich beim Abschmelzen, so dass sich kein Überdruck in der Apparatur aufbauen kann.

Nach etwa 2 Tagen solle die Reaktion vorüber sein und man erkennt einen silbernen Metallspiegel an der Ende, das in dem Ofen war. Man zerschneidet nun noch die Ampulle um das elementare Nickel zu binden und wäscht die Ampulle mit HNO_3 aus, bis sich der Silberspiegel gelöst hat. Damit ist dieser Versuch beendet.

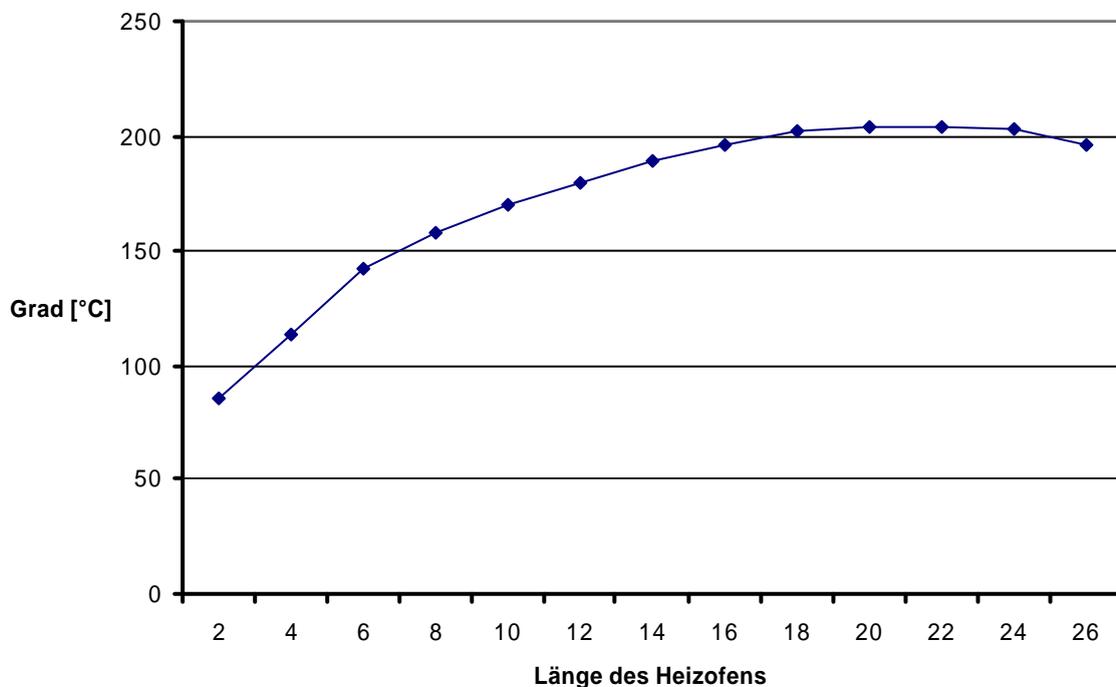
Weitere Gleichungen:



Vernichtung des CO :



Temperaturgradient:



Man sieht, dass die Temperatur nach innen hin zunimmt. Das Ende der Ampulle, wo sich Nickel abscheiden soll, ist bei ca 20cm innerhalb des Ofens, also genau am Maximum der Kurve.

Temperaturberechnungen

Die Partialdrücke addieren sich zum Gesamtdruck, der in etwa bei Atmosphärendruck liegt, also 1bar:

$$p_{\text{Ni}} + p_{\text{Ni}(\text{CO})_4} = p_{\text{ges}}$$

Weil sich ein Gleichgewicht einstellt, lässt sich das MWG aufstellen:

$$K_p = p_{\text{Ni}(\text{CO})_4} / (p_{\text{CO}})^4$$

Beste Transportbedingungen erzielt man mit $K_p = 1$

Nach der Gibb'schen Gleichung ist:

$$?G = ?H - T?S$$

$$= ?H^\circ - T?S^\circ + R \ln K_p$$

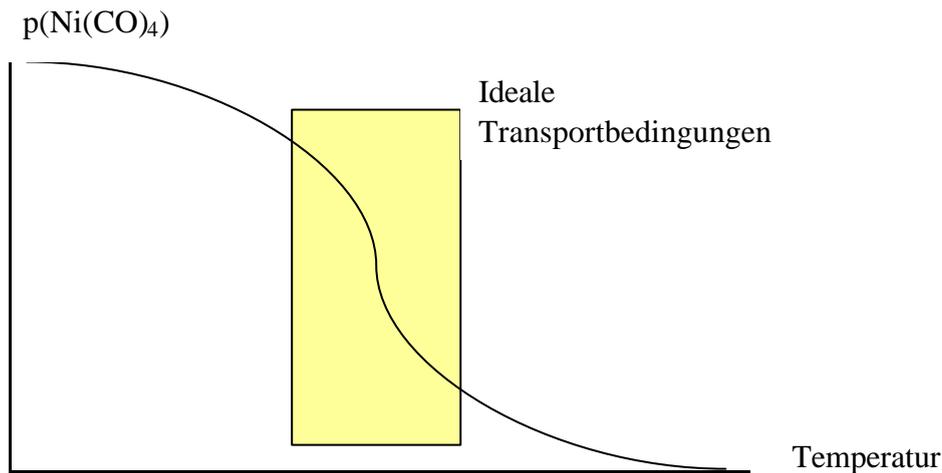
Da es sich hier um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist $\Delta G = 0$.

Mit $K_p = 1$ folgt $\ln K_p = 0$, ΔS° und ΔH° sind konstant und lassen sich in Tabellen nachschlagen, damit folgt für die Temperatur:

$$t = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

Damit errechnet sich die durchschnittliche Temperatur, bei der der Transport am besten stattfindet. Nun muss man die kältere Temperatur etwas darunter und die höhere Temperatur etwas höher einstellen. Man verwendet so in etwa 50°C darüber bzw. darunter.

Dies lässt sich auch graphisch in einer Skizze verdeutlichen, warum gerade hier der Transport am besten vonstatten geht:



Toxikologie:

- Ni-Stäube R 40-43
S 22-36
Krebserzeugend, sensibilisierend
- $\text{Ni}(\text{CO})_4$
leicht entzündlich, giftig
- H_2SO_4 R 35
S 26-30-36/37/39-45
ätzend
- HCOOH R 35
S 23.2-26-45
Ätzend