

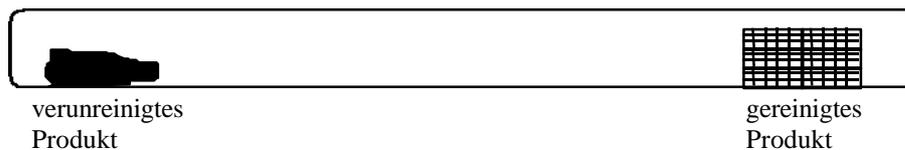
Doris Weber
20.11.99
Ondrej Burcacky

CHEMISCHER TRANSPORT

Ni

1. Allgemein

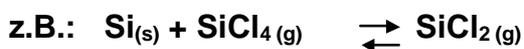
Transportreaktionen werden zum Reinigen von Substanzen oder zur Kristallisation benutzt. Es gibt verschiedene Arten von chemischen Transporten (CVD, chemical vapor deposition), die aber alle auf dem gleichen Prinzip beruhen. In einer Glasampulle, die auf der einen Seite einer höheren Temperatur ausgesetzt ist, als auf der anderen, wird ein verunreinigtes Produkt von der einen Seite auf die andere transportiert.



Ob das Produkt auf der kälteren Seite oder auf der wärmeren abgelagert wird, ist davon abhängig, ob eine Reaktion exotherm oder endotherm abläuft. Die Verunreinigung bleibt zurück.



Die Hinreaktion ist exotherm, die Rückreaktion endotherm. Das reine Zirkonium wird also an der heißen Stelle (1450 °C) abgeschieden. Verunreinigungen bleiben an der kalten Stelle (280 °C) zurück.



Hier ist die Hinreaktion endotherm und die Rückreaktion exotherm. Das Silicium scheidet sich deshalb an der kälteren (1100 °C) Stelle ab. An der heißeren (1300 °C) Stelle bildet sich SiCl_2 .

Verunreinigungen werden nicht transportiert, da die Temperatur nicht so hoch ist, dass die Stoffe verdampfen, sondern sie werden aufgrund von Druckunterschieden mit den Gasen mittransportiert.

Es gibt drei verschiedenen Arten von chemischen Transportreaktionen. Die Strömungsreaktion, die Konvektionsreaktion und die Diffusionsreaktion. Erstere beruht darauf, dass ständig ein Gasstrom durch die Ampulle geleitet

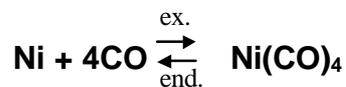
wird, der den Stoff transportiert. Bei der Konvektionsreaktion steht die Glasampulle senkrecht. Durch die verschiedenen Temperaturen entstehen in der Ampulle verschiedene Drücke. Diese werden ausgeglichen, indem sich das wärmere und das kältere Gas mischen. Durch diese Bewegung der Gasmoleküle, werden die Stoffmoleküle an die entsprechende Stelle transportiert. Bei der Diffusionsreaktion haben die Stoffe verschiedene Partialdrücke. Zum Ausgleich dieser wird der Stoff transportiert. Bei Diffusionsreaktionen laufen die Vorgänge zwar nur sehr langsam ab, man erhält aber ein sehr reines Produkt, bzw. einen einwandfreien Kristall.

2. Mond - Verfahren

In 10 m hohen und 2 m weiten Türmen wird Ni bei etwa 80 °C einem CO-Strom ausgesetzt. Es bildet sich Nickeltriacarbonyl Ni(CO)_4 , das in Zersetzungskammern gelangt, die mit Nickelkugeln gefüllt und auf etwa 180 °C aufgeheizt sind. Dort scheidet sich sehr reines Nickel ab. Das CO gelangt zurück in den Kreislauf.

Im Labor läuft die Reaktion in Glasampullen ab, die in einen Ofen gelegt werden, der an den verschiedenen Enden unterschiedliche Temperaturen hat.

Bei der Reaktion



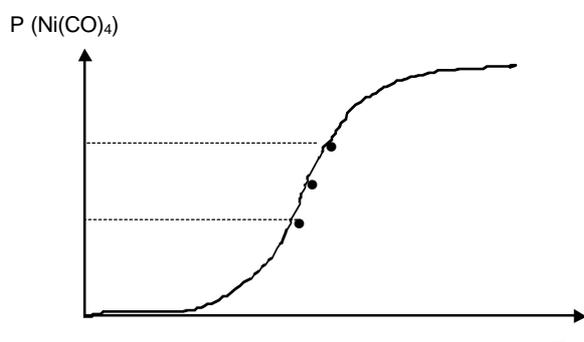
hat das Ni(CO)_4 an der kälteren Stelle einen geringen Partialdruck. Es geht deshalb in Ni und CO über und lagert sich an der heißeren Stelle als Ni ab. Die Temperaturen in der Ampulle betragen 80 °C bzw. 200 °C.

Berechnen lässt sich dies nach:

$$\frac{p(\text{Ni(CO)}_4)}{p(\text{CO})^4} = k_p(T)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = \\ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ + R \ln k_p \end{aligned}$$

bei Gleichgewichtsreaktionen ist ΔG gleich Null;
außerdem gilt bei chemischen Transportreaktionen $\ln k_p = 0$



Es kann so die optimale mittlere Temperatur berechnet werden, so dass die Partialdrücke relativ weit voneinander abweichen, wenn die eine Seite der Ampulle etwas unterhalb der mittleren Temperatur und die andere Seite etwas oberhalb der mittleren Temperatur gehalten wird.

3. Darstellung von Ni

Wenn man Nickelformiat $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ erhitzt entsteht Nickel, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser.



Das Wasser wird mit dem Bunsenbrenner aus der Ampulle vertrieben. Bevor man das Nickelformiat erhitzt wird schon 10 Minuten CO durch die Ampulle geleitet. Nach der Vertreibung des Wassers schmilzt man die Ampulle zu und legt sie in einen isolierten Ofen, der auf der einen Seite auf 200 °C geheizt wird. Die andere Seite sollte etwa 80 °C warm sein.

Das CO wird hergestellt, indem man zu etwa 80 °C warmer, konzentrierter Schwefelsäure, die in einem Dreihalskolben vorliegt, aus einem Tropftrichter Ameisensäure zutropft.



Das CO enthält noch zusätzlich Kohlenstoffdioxid, Wasser und Sauerstoff, die vor dem Einleiten in die Ampulle entfernt werden müssen. Das CO_2 wird durch KOH geleitet und somit gebunden.

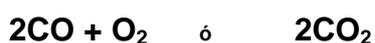


Der Sauerstoff wird durch eine Lösung von Natriumdithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, die mit etwas KOH alkalisch gemacht wurde, vernichtet.



Anschließend wird das CO durch einen Trockenturm mit CaCl_2 geleitet, um das Wasser zu binden.

Um das restliche CO zu vernichten, wird dies nach Austritt aus der Ampulle verbrannt. Es entsteht CO_2 .



Das so gereinigte und getrocknete CO wird etwa 10 Minuten durch die Ampulle geleitet, dann wird das Nickelformiat mit dem Bunsenbrenner erhitzt und das entstehende Wasser aus der Ampulle vertrieben. Anschließend wird die Ampulle auf beiden Seiten mit dem Gebläsebrenner abgeschmolzen und für etwa zwei Tage in den Ofen gelegt.

4. Aufbau

5. Ergebnis

Es konnte nur ein sehr geringer Nickelspiegel beobachtet werden. Der Grund dafür liegt darin, dass beim Abschmelzen der Glasampulle kurzzeitig ein Loch entstand. Dadurch war später kaum noch CO in der Ampulle und der Transport konnte nicht ablaufen.

6. Toxikologie

Ni - Stäube krebserzeugend

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ giftig, leichtentzündlich

H_2SO_4 ätzend

HCOOH ätzend