

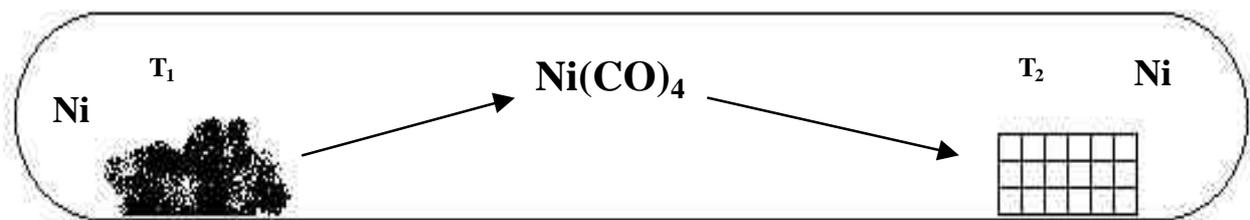
Protokoll

- Darstellung von Nickel -



Theorie:

Das Nickel soll mit der oben stehenden Transportreaktion nach dem CVD-Verfahren (Chemical vapour disposition) gereinigt werden (Mond-Verfahren). Das gasförmige CO ist das Transportmittel, es bildet in einer exothermen Reaktion das stabile Nickel-tetracarbonyl.



Auf eine Seite einer mit CO gefüllten Ampulle füllt man das amorphe oder verunreinigte Nickel. Jetzt baut man in der Ampulle ein Temperaturgefälle auf, über den Transport durch die Gasphase bildet sich auf der anderen Seite mit der Temperatur T₂ ein Nickelspiegel.

Für einen gelungenen Transport ist es wichtig, die richtigen Transportbedingungen einzuhalten, das heißt ein geeignetes Temperaturgefälle, geeignete Druckbedingungen.

Man unterscheidet zwischen drei Arten des CVD-Verfahrens:

- dem Diffusionsverfahren

bei dem in der Ampulle ein konstanter Druck von $0,01\text{bar} < p < 3\text{bar}$ herrscht und der Transport durch Diffusion stattfindet, die treibende Kraft ist eine Partialdruckdifferenz,

- dem Konvektionsverfahren

bei dem in der Ampulle ein Gesamtdruckgefälle zwischen $3\text{bar} < p < 5\text{bar}$ herrscht. Hier muss die Ampulle senkrecht gestellt werden, so dass sich durch die Temperaturdifferenz, analog der Ausbildung der in der Natur zu findenden Hoch- und Tiefdruckgebieten, eine Druckdifferenz ausbilden kann. Ferner gibt es

- das Strömungsverfahren,

bei dem wieder eine Temperaturdifferenz gibt, das Transportgas aber die Ampulle durchströmt. Dieses Verfahren findet in der grosstechnischen Produktion von Reinmetallen Anwendung. Hier wäre eine Darstellung in abgeschmolzenen Ampullen zu aufwendig. Ein Nachteil des Verfahrens ist die nicht so hohe Reinheit im Vergleich zu den oben erwähnten Verfahren.

Für die Darstellung von Nickel wird das Diffusionsverfahren verwandt. Es wird also bei einem konstanten Druck gearbeitet, hier dem Atmosphärendruck, 1013mbar, ~1bar.

Die Partialdrücke in dem System addieren sich also wie folgt:

$$\begin{aligned} p_{\text{ges}} &= p_i \\ p_{\text{ges}} &= p_{\text{CO}} + p_{\text{Ni(CO)}_4} = \mathbf{1(\text{bar})} \end{aligned}$$

Da es sich bei der Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt kann man das MWG mit der Gleichgewichtskonstante K_p aufstellen:

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

Die besten Transportbedingungen hat man für $K_p=1$. Aufgrund des bekannten Zusammenhangs zwischen den Partialdrücken, des MWG und thermodynamischen Überlegungen kann man die beste Transporttemperatur ermitteln:

	Ni	CO	Ni(CO) ₄
$\ddot{A}C_{298K}^E$	0	-26,4	-144,3
S_{298K}^E	7,14	47,22	99,3

Über die bekannten Stoffbildungsenthalpien und –entropien lassen sich die Reaktionsenthalpie $\ddot{A}C_{\text{Reak}}^E$ und Reaktionsentropie $\ddot{A}S_{\text{Reak}}^E$ berechnen:

$$\begin{aligned} \ddot{A}C_{\text{Reak}}^E &= \sum \nu_i \cdot \ddot{A}C_i^E &= & \mathbf{-162,04^{kJ/mol}} \\ \ddot{A}S_{\text{Reak}}^E &= \sum \nu_i \cdot S_i^E &= & \mathbf{-405,0^J/mol \cdot K} \end{aligned}$$

Ferner ist $\ddot{A}G^E = 0$ im Gleichgewicht, also

$$\begin{aligned} \ddot{A}G_{298K}^E + RT \cdot \ln K_p &= 0, \text{ damit ist} \\ \ddot{A}G_{298K}^E &= -RT \cdot \ln K_p \\ \ddot{A}C_{\text{Reak}}^E + T \ddot{A}S_{\text{Reak}}^E &= -RT \cdot \ln K_p \end{aligned}$$

Nach Umformen ergibt sich:

$$\ln K_p = - (R^{-1} * \ddot{A}C_{\text{Reak}}^E) * 1/T + R^{-1} * \ddot{A}S_{\text{Reak}}^E$$

Die optimalen Bedingungen herrschen für $K_p = 1$, also $\ln K_p = 0$, die Temperatur kann berechnet werden:

$$1 / T = \ddot{A}C_{\text{Reak}}^E / \ddot{A}S_{\text{Reak}}^E$$

$$\underline{T = 400,1\text{K} = 127,1^\circ\text{C}}$$

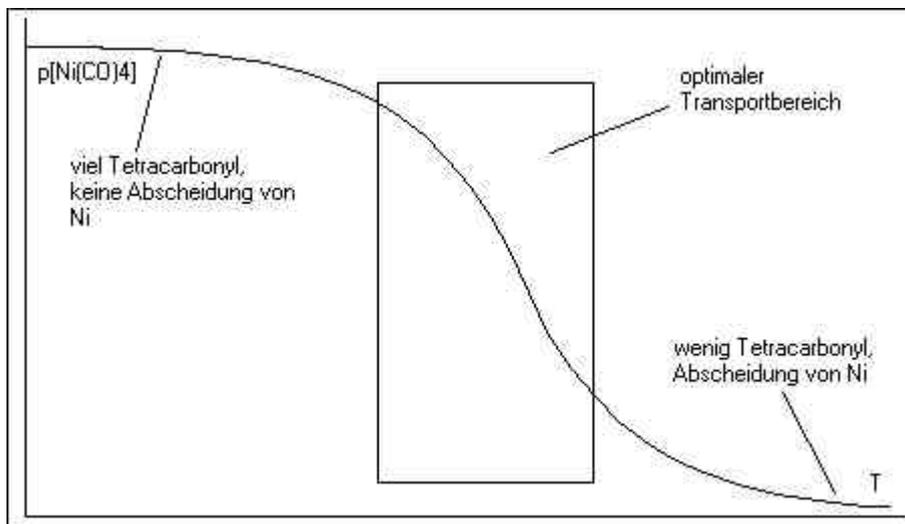
Diese Temperatur stellt die mittlere Transporttemperatur dar, der gesamte Temperaturbereich sollte um $\pm 50^\circ\text{C}$ um sie herum schwanken, es ergibt sich also ungefähr folgender Bereich:

$$T_1 = 80^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 180^\circ\text{C}$$

Da es sich bei der Bildungsreaktion für das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ um eine exotherme Reaktion handelt, der Zerfall also endotherm ist, zerfällt das Tetracarbonyl im hohen Temperaturbereich, also in T_2 .

Um sich den Transport vor Augen zu führen kann man in einem Diagramm den Partialdruck vom Tetracarbonyl direkt gegen die Temperatur auftragen:



Da man in einem relativ begrenzten Temperaturbereich arbeitet muss man im Diagramm bei der Wahl der Bedingungen im Diagramm den Bereich der grössten Steigung wählen. Genau in diesen Bereich fällt das Ergebnis, wenn man für K_p in der Rechnung einen Wert von 1 fordert.

Apparatur:

