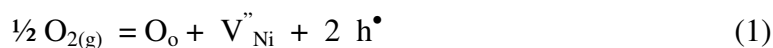


9. Odstępstwa od składu stechiometrycznego i defekty w tlenku niklu

Tlenek niklu, podobnie jak szereg innych tlenków metali przejściowych, zaliczamy do bertolidów, to jest związków, których skład chemiczny może się zmieniać w pewnym zakresie. Tlenek niklu charakteryzuje się niedomiarem metalu w stosunku do tlenu, a jego wzór można wyrazić jako $Ni_{1-x}O$.

W tlenku niklu, w zależności od warunków syntezy, obecna jest pewna liczba węzłów sieciowych nieobsadzonych przez kationy (wakancji). Wakancja kationowa oznaczona symbolem V''_{Ni} formalnie ma ładunek ujemny (brak w sieci dwóch elementarnych ładunków dodatnich jonu Ni^{2+}). Ze względu na konieczność zachowania elektroobojętności sieci przestrzennej w chwili tworzenia się wakancji kationowej pojawiają się dwa dodatnie ładunki elementarne (dziury elektronowe), zlokalizowane na kationach niklu. Czyli dwa jony Ni^{3+} , oznaczone symbolem h^\bullet .

Wprowadzenie nadmiaru tlenu do sieci stechiometrycznego NiO możemy przedstawić w symbolice Krögera –Vinka następującym równaniem:



Symbol O_o oznacza atom tlenu w pozycji anionowej, wykazujący normalny w danym przypadku ładunek, to znaczy jon O^{2-} . Odstępstwo od stechiometrii w tlenku niklu możemy wykryć na drodze analitycznej, posługując się metodą Bunsena – Rupp, która pozwala na określenie stężenia Ni^{3+} .

Oprócz defektów powodujących odstępstwa od składu ściśle stechiometrycznego w tlenku niklu i innych tlenkach mogą występować defekty zwane defektami Schottk'ego. Defekty takie powstają na skutek pojawienia się równych liczb wakancji kationowych i anionowych, dzięki czemu skład fazy stałej nie ulega zmianie.

Celem niniejszego ćwiczenia jest zapoznanie się z defektami i odstępstwami od stechiometrii w ciałach stałych na przykładzie tlenku niklu.

Zakres materiału naukowego

Reakcja rozkładu ciał stałych. Bertolidy i daltonidy. Kryształy rzeczywiste i chemia defektów (defekty Schottky'ego i Frenkla). (Notacja Krögera –Vinka)

Obowiązująca literatura

1. Bielański A.: Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002, rozdz. 7.13.
2. Williams A.F.: Chemia nieorganiczna. Podstawy teoretyczne, PWN, Warszawa 1986, rozdz. 3.5.
3. Dereń J., Haber J., Pampuch R.: Chemia ciała stałego, PWN, Warszawa 1975, cz. II, rozdz. 7.1-7.3 i 10.1; cz. IV, rozdz. 17.

Odczynniki naczynia i przyrządy

Ni(NO₃)₂·6H₂O, NH₄HCO₃, FeSO₄, I₂ (przesublimowany), HCl stęż., 0,01 mol/dm³ Na₂S₂O₃ (mianowany), KI (3 %), roztwór skrobi, CCl₄, metanol, 2 zlewki (0,5 dm³), 2 szalki Petriego, słoiczki zamykane (250 i 100 cm³ – 4 szt.), mikrobiureta, ultrawirówka, zestaw do oznaczania tlenu nadmiarowego metodą Bunsena – Ruppaa, butla z azotem, eksykator.

Sposób wykonania

Otrzymywanie tlenku niklu*

50 g Ni(NO₃)₂·6 H₂O rozpuścić w 100 cm³ wody, podgrzać do ok. 60°C i zadawać powoli, stale mieszając, nasyconym roztworem NH₄HCO₃. Roztworu węglanu należy dodawać do momentu, aż ciecz nad osadem stanie się bezbarwna. Otrzymany osad zasadowego węglanu niklu przemyć kilkakrotnie wodą, najpierw przez dekantację, a następnie przez wirowanie, aż do zaniku reakcji na jon NO₃⁻. Ostatnie przemycie wykonać metanolem. Osad przenieść do szalki Petriego, pozostawić na powietrzu do wyschnięcia, a następnie utrzyć w moździerzku i przesypać do słoika.

Tlenek niklu otrzymuje się przez termiczny rozkład zasadowego węglanu niklu. W tym celu otrzymany zasadowy węglan niklu podzielić na cztery części, przenieść do parownicy i prażyć w piecu według następującego schematu.

Część I: 4 godz. w 300°C

Część II: 1 godz. w 300°C – 3 godz. w 400°C.

Część III: 1 godz. w 300°C – 3 godz. w 500°C.

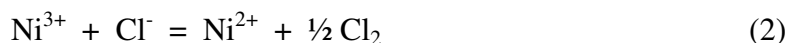
Część IV: 1 godz. w 300°C – 3 godz. w 800°C

Otrzymane preparaty rozetrzeć w moździerzku i przechowywać w szczelnie zamkniętych słoikach w eksykatorze.

*Ze względu na długotrwałe prażenie można tę część ćwiczenia opuścić dostarczając studentom gotowych, przygotowanych wcześniej preparatów.

Wyznaczanie odstępstw od ściśle stechiometrycznego składu NiO

Tlen nadmiarowy oznacza się jodometrycznie metodą Bunsena – Ruppy. Próbkę rozpuszcza się we wrzącym kwasie solnym. Jony Ni^{3+} obecne w próbce ulegają wówczas reakcji



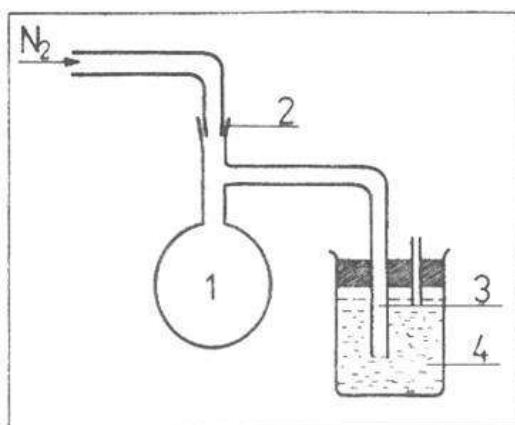
Wydzielony w czasie reakcji chlor wprowadza się do roztworu jodku potasu



Jod wyparty działaniem chloru oznacza się przez miareczkowanie $0,02 \text{ mol/dm}^3$ tiosiarczanem sodowym



Zakładając, że dwa jony Ni^{3+} odpowiadają jednemu atomowi tlenu nadmiarowego, obliczyć tlen nadmiarowy. Pomiar wykonuje się za pomocą zestawu przedstawionego na rysunku 9.1.



Rys. 9.1. Zestaw pomiarowy w metodzie Bunsena-Ruppy

Do odbieralnika (4) nalać 20 cm^3 3 % roztworu jodku potasu i dopełnić do $\frac{3}{4}$ objętości erlenmajerki. Do kolby (1), zdejmując szlif (2), wprowadzić za pomocą lejka z długą nóżką około 0,05 g badanego preparatu, a następnie 10 cm^3 HCl (1:1), Szybko zamknąć układ i przepuszczać N_2 (ewentualnie CO_2), ogrzewając równocześnie roztwór do wrzenia. Po całkowitym rozpuszczeniu preparatu ogrzewać jeszcze roztwór przez 2-3 min, następnie wyjąć rurkę (3) z odbieralnika i spłukać wodą destylowaną. Zawartość odbieralnika przenieść ilościowo do erlenmajerki i natychmiast miareczkować $0,01 \text{ mol/dm}^3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w obecności skrobi jako wskaźnika (sprawdzić uprzednio miano $0,01 \text{ mol/dm}^3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, stosując jod jako substancję podstawową).

Wykonać pomiar tlenu nadmiarowego dla każdego preparatu 3 razy i wyniki zestawić w tabeli 9.1.

Tabela 9.1. Wyniki pomiaru tlenu nadmiarowego

Temp.kalcynacji [°C]	Pomiar I			Pomiar II			Średnia [% atomowy]
	m_1 [g]	v ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [cm ³]	Tlen nadmiarowy [% atomowy]	m_2 [g]	v ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [cm ³]	Tlen nadmiarowy [% atomowy]	
300							
400							
500							
800							

Opracowanie wyników

1. Podaj równanie całkowitego rozkładu zasadowego węgla nikiel oraz oblicz procentowy ubytek masy.
2. Naszkicuj dwuwymiarowy schemat struktury NiO, uwzględniając istnienie doświadczalnie stwierdzonych defektów.
3. Wyjaśnij zmiany zabarwienia preparatów w zależności od temperatury kalcynacji.
4. Wyjaśnij wpływ temperatury kalcynacji zasadowego węgla nikiel na zdefektowanie NiO.
5. Podaj przykład związku, w którym obserwuje się: a) defekty Schottky'ego, b) defektu Frenkla. Narysuj dwuwymiarowy schemat ilustrujący powstawanie tych defektów.

Komentarz do ćwiczenia nr 9.

Stefan Witkowski

1. Trochę historii

Idee atomu (Demokryt), cząsteczki (S. Basson, I. Beeckman, P. Gassendi; XVII w.) oraz prawo stosunków stałych (J. Proust XIX w) formowały stopniowo podstawy dzisiejszego rozumienia chemii. Chemikom działającym okresie XVIII i XIX wieku, gdy chemia powstawała jako nauka a później konsolidowała swoje podstawy, udało się zidentyfikować bardzo wiele związków chemicznych oraz określić poprawnie ich skład. Wraz z rozwojem chemii poznawano także coraz więcej substancji nie spełniających prawa stosunków stałych. Nie można im było przypisać wzoru stechiometrycznego w którym współczynnikami byłyby (tak jak to jest zazwyczaj) małe liczby naturalne. Ponieważ nie powiodły się próby rozdzielania takich substancji na kilka „prawidłowych” związków chemicznych stworzono dla nich oddzielną grupę: bertolidów. „Poprawne” związki chemiczne spełniające prawo stałości składu nazwano zaś daltonidami.

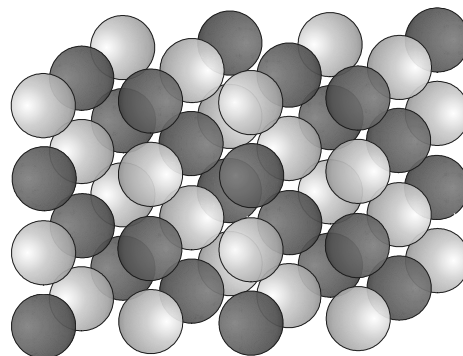
2. Wojna daltonidów z bertolidami

Wprowadzenie podziału na daltonidy i bertolidy było przyznaniem się ówczesnego przyrodoznawstwa do braku zrozumienia budowy materii, a w szczególności ciała stałego. Nazwy takie jak „związek niestechiometryczny” czy „odstępstwa od stechiometryczności” nie tłumaczą istoty sprawy, a co najwyżej drażnią czytelnika. Sugerują istnienie związków chemicznych, w których dopuszczalna byłaby **ułamkowa ilość wiązań chemicznych wychodzących z jednego atomu!** A taka sytuacja byłaby całkowicie niezgodna ze współczesnym rozumieniem chemii.

3. Zjawiska kolektywne prowadzą do nowych zależności

Aby wyjaśnić z czym naprawdę mamy do czynienia przyglądnijmy się sprawie nieco bliżej. To co określono jako „związki niestechiometryczne” to **ciała stałe o budowie krystalicznej. Tlenki metali przejściowych** są typowymi przedstawicielami związków niestechiometrycznych. Niestechiometria pojawia się jako skutek odstępstwa od idealnej budowy kryształu.

Rozważmy popularny związek chemiczny jakim jest sól kuchenna (NaCl). Tworzy ona kryształy dobrze rozpuszczalne w wodzie. Chlorek sodu w roztworze obecny jest w postaci jonów. W kryształach zostaje to zachowane. Mamy zatem kryształ jonowy, w którym nie możemy ani wyróżnić **odrębnych cząsteczek** ani wyróżnić wiązań



między poszczególnymi jonami. Cały kryształ należy traktować jak **jedną** kolektywną makro-molekułę. Elementami tej molekule są jony rozmieszczone periodycznie w przestrzeni tak aby spełniały warunek elektroobojętności zarówno lokalnie jak i globalnie.

4. Warunek elektroobojętności

Stabilne istnienie w czasie ciała stałego o wymiarach makroskopowych wymaga aby suma ładunków dodatnich była równa sumie ładunków ujemnych globalnie w obrębie tego ciała. Gdy przechodzimy do rozmiarów molekularnych, warunek elektroobojętności przedstawia się w sposób następujący: gdy sumujemy po możliwie najbliższym otoczeniu wybranego elementu (atomu, jonu, wakancji etc...) ładunek wypadkowy również ma wynosić zero, z tym, że jak pokazuję to poniżej, warunek ten modyfikowany jest przez termodynamikę, która w temperaturach większych od zera bezwzględnie dopuszcza odstępstwa od ścisłego wymogu lokalnej obojętności.

5. Defekty w kryształach, wyjątek czy reguła

Spróbujmy oszacować prawdopodobieństwo wystąpienia defektów w strukturze kryształu. Zrobimy to dla najprostszego przypadku. Weźmy kryształ składający się z atomów jednego rodzaju (np. metal). Rozważmy możliwość wystąpienia wakancji (wakancje nie zmieniają ładunku kryształu, a do spowodowania ich obecności nie są konieczne oddziaływania z fazą gazową otaczającą kryształ). Z termodynamiki wiemy, że entalpia swobodna układu jest dana wzorem

$$G=H-TS$$

gdzie T jest temperaturą w skali Kelvina, a H i S entalpią i entropią układu. Jeśli układ pozostaje w równowadze w określonych warunkach temperatury i ciśnienia wówczas jego entalpia swobodna osiąga minimum. A to oznacza zerowanie wyrażenia:

$$dG_{T,p}=0$$

Niechaj nasz idealny kryształ składa się z N identycznych atomów w pozycjach węzłowych. Gdy w naszym kryształku powstanie n defektów (tu konkretnie wakancji) zmiana entalpii swobodnej ΔG może zostać zapisana jako

$$\Delta G = n\Delta H - T\Delta S$$

gdzie ΔH to entalpia tworzenia jednej wakancji, a ΔS to zmiana entropii związana z tym procesem. ΔS składa się z dwóch przyczynków: entropii konfiguracyjnej i wibracyjnej. ΔS_{config} jest związana z dystrybucją n wakancji wśród $N+n$ pozycji strukturalnych. ΔS_{vib} spowodowana jest przez zmianę symetrii drgań atomów sąsiadujących z wakancją. Ograniczenie rozważań do niezbyt wysokich temperatur (do ok. 1000 K) pozwala pominąć człon entropii elektronowej a entropia związana z rotacją nie może wystąpić bo atomy są sferycznie symetryczne. A zatem

$$\Delta G = n(\Delta H - T\Delta S_{vibr}) - T\Delta S_{config}$$

ΔS_{config} możemy przedstawić jako $\Delta S_{config} = k \ln W$, zaś k jest w powyższym wzorze stałą Boltzmann'a. W jest prawdopodobieństwem termodynamicznym, określa się je jako ilość sposobów na jakie można rozmieścić n wakancji pośród $N+n$ możliwych pozycji strukturalnych.

$$W = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

Ponieważ zarówno N jak i n są dużymi liczbami możemy użyć przybliżenia Stirlinga do obliczenia $\ln W$ ($\ln x! = x \ln x - x$). Po jego zastosowaniu otrzymujemy:

$$\Delta S_{config} = k \left(N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right)$$

W warunkach równowagi termodynamicznej ΔG osiąga minimum dla pewnej ilości defektów.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta H - T\Delta S_{vibr} + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0$$

Wyrażenie pod logarytmem ($n/N+n$) określa udział (stężenie) wakancji w kryształ. Ponieważ celem tych przekształceń było zorientowanie się w zależności udziału wakancji od temperatury, następnym krokiem jest pozbycie się logarytmu.

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{\Delta S_{vibr}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$

W powyższym wzorze ΔS_{vibr} oraz ΔH oznaczają zmianę entropii wibracyjnej i zmianę entalpii tworzenia pojedynczej wakancji. Pierwszy człon eksponencjalny jest w przybliżeniu stały, drugi jest jawnie zależny od temperatury. Gdy (tak jak założyliśmy wcześniej) tworzenie wakancji zachodzi bez oddziaływania z fazą gazową, to ΔH tego procesu jest zawsze większe od zera (wyrwanie atomu z jego miejsca w kryształ wymaga dostarczenia pracy). W takiej sytuacji **stężenie wakancji jest niezerowe w każdej temperaturze $T > 0$ i rośnie wraz ze wzrostem temperatury**. Oznacza to, że populacja wakancji w sieci metalu powinna być zauważalna w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej. W tych warunkach pozostałe rodzaje defektów są dość pospolicie obecne w ciałach stałych choć szczegółowe zależności stężenia od warunków mogą się znacznie różnić od przedstawionego wyżej. W skomplikowanych przypadkach takich jak tlenek niklu łatwiej dokonać pomiaru.

6. Notacja Krögera-Vinka

Notacja Krögera-Vinka stosowana do opisu defektów w kryształach wprowadza oznaczenia dla jonów, atomów i pseudocząstek w rozmaitych pozycjach strukturalnych. W tlenku MO kationy metalu zajmujące właściwe pozycje kationowe oznaczane są M_M , analogicznie jony tlenu we właściwych pozycjach anionowych O_O . Wakancje są oznaczane V z indeksem oznaczającym typ pozycji strukturalnej (V_M , V_O). Ładunek elementu strukturalnego określa się względem idealnego kryształu. Jon O^{2-} w pozycji anionowej jest zatem zapisywany jako neutralny względem sieci. Aniony, kationy, wakancje których ładunek odpowiada danej pozycji strukturalnej oznaczamy górnym indeksem „x”, (M_M^x , O_O^x , V_O^x). Zauważmy, że wakancja rozumiana jako „całkiem puste miejsce” po dwudodatnim kationie (V_M^{++}) jest dwuujemnie naładowana względem sieci. Ładunek względem sieci oznaczany jest nie przez + i – lecz przez kropkę \cdot i apostrof $'$. V_O^{\cdot} oznacza miejsce po jonie tlenkowym gdzie pozostał tylko jeden elektron, czyli wakancję jednododatnią w stosunku do sieci. Jony z niedomiarem elektronów względem sieci można oznaczać jako dziury elektronowe (h), na przykład M_M^{\cdot} oznaczamy jako h^{\cdot} . Atomy, jony lub miejsca międzywęzłowe oznaczane są dolnym indeksem „i”.

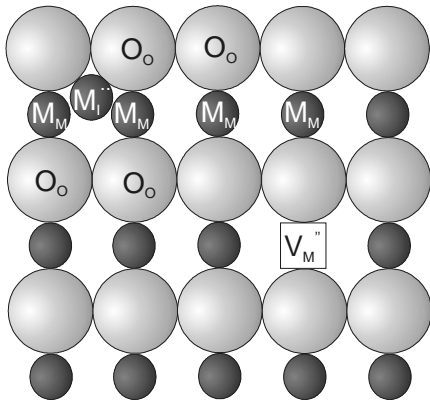
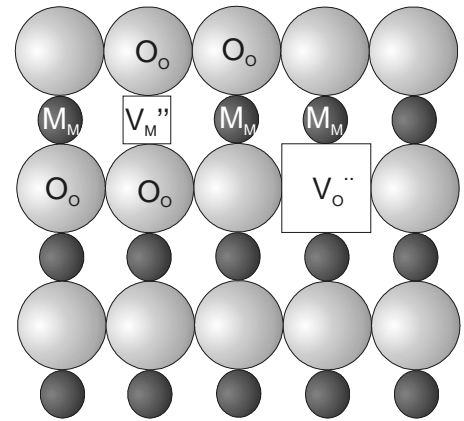
7. Rodzaje defektów w tlenkach

Jak łatwo zauważyć omówiony powyżej prosty przypadek wakancji w sieci metalu nie miał związku z tworzeniem niestechiometryczności, nie uwzględnił bowiem oddziaływania z fazą gazową. Generalnie defekty w tlenkach możemy podzielić na stechiometryczne i niestechiometryczne.

Poniżej zestawiono rodzaje defektów stechiometrycznych wykryte w realnych układach fizycznych. Dwa pierwsze są bardzo popularne, pozostałe cztery znane występują rzadko.

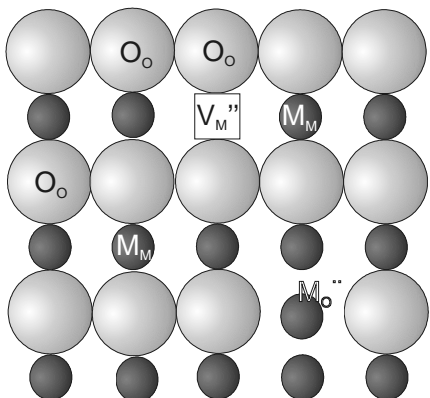
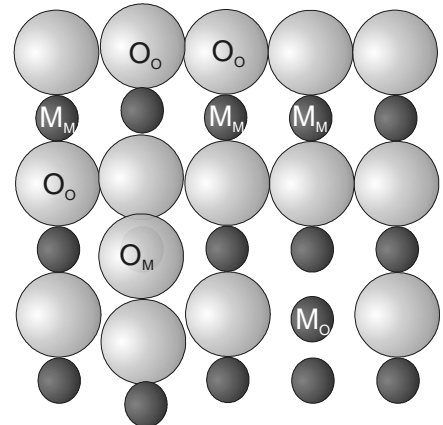
8. Defekty stechiometryczne

1. (V_M+V_O) defekt polega na jednoczesnej obecności wakancji kationowych i anionowych. Jest to tak zwany defekt Schottkiego.



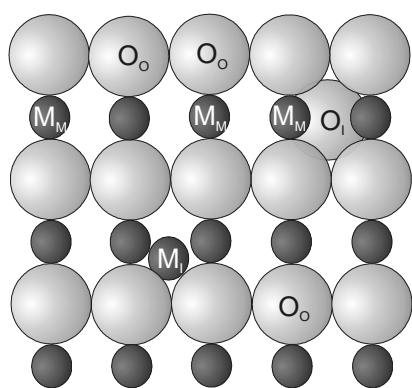
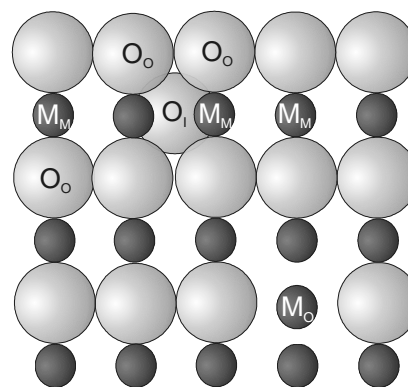
2. Defekt charakteryzuje się obecnością wakancji i jonów międzywęzłowych tego samego rodzaju: (V_M+M_I) lub (V_O+O_I) lub ich kombinacji. Jest to defekt Frenkla.

3. Defekt typu (O_M+M_O). Powstaje, gdy dochodzi do podmiany atomów w strukturze, metal zajmuje miejsce w podsieci anionowej, tlen w kationowej.



4. Defekt polegający na obecności dla tego samego jonu jednocześnie: wakancji i podmienionych atomów: (V_M+M_O)

5. W tym rodzaju defektów występują atomy tego samego rodzaju przemieszczone do pozycji międzywęzłowych i podmienione: (O_I+M_O).



6. Ten rodzaj defektów tworzą jony lub atomy międzywęzłowe: (M_I+O_I).

9. Defekty niestechiometryczne

Jeśli stechiometryczny tlenek poddamy działaniu warunków redukujących lub utleniających zaczną w jego strukturze zachodzić zmiany związane z osiągnięciem nowej równowagi termodynamicznej.

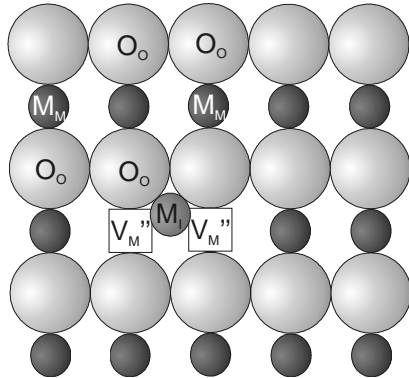
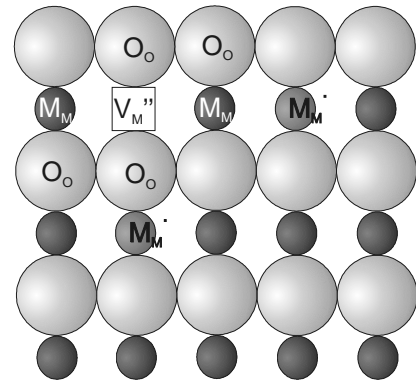
Gdy impuls jest stosunkowo słaby, lub czas działania zbyt krótki, nie dochodzi jeszcze do powstania nowej fazy będącej w równowadze termodynamicznej. Jednak utlenione lub zredukowane są pojedyncze jony lub atomy w sieci kryształowej. Ich obecność zmienia ilość nośników ładunku obecnych w sieci. Aby zachować elektroobojętność kryształ lokalnie przebudowuje się.

Warto zauważyć analogię pomiędzy systemem defekty/kryształ, a układem substancja rozpuszczona/rozpuszczalnik. W odpowiednich warunkach temperatury i ciśnienia defekty są mobilne podobnie jak jonu w roztworze. Jeśli stężenie defektów wzrośnie powyżej wartości krytycznej, zapoczątkowane zostają zmiany strukturalne których końcem jest powstanie makroskopowych fragmentów nowej fazy korzystniejszej termodynamicznie.

Poniżej zestawione zostały w formie rysunków cztery (spośród wielu) typów niestechiometrycznych defektów punktowych.

10 Przypadek tlenku z deficytem metalu (tlenek nadmiernie utleniony)

Obydwa przedstawione tu defekty możemy obserwować w tlenkach typu MO. W pierwszym przypadku (rysunek po prawej obok) powstaniu wakancji kationowej towarzyszą dwie mobilne dziury elektronowe (M_M^\bullet). Należy oczekiwać dobrego przewodnictwa dziurowego zwłaszcza w podwyższonych temperaturach.

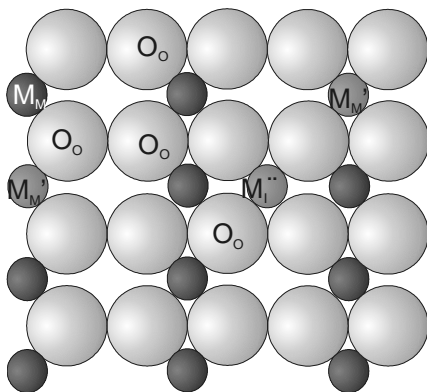
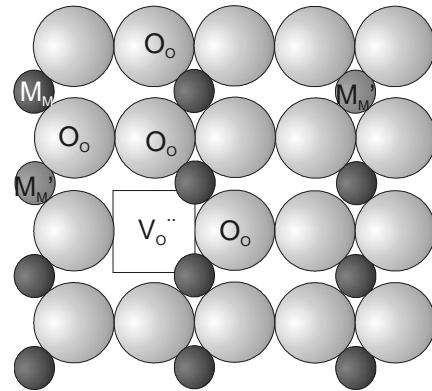


W drugim przypadku (rysunek po lewej) powstaje zlokalizowany kompleks obejmujący kation międzywęzłowy oraz dwie wakancje kationowe. Nie należy więc oczekiwać dobrego przewodnictwa elektrycznego.

11 Przypadek tlenku z deficytem tlenu (tlenek nieco zredukowany)

W obu przypadkach przedstawiono defekty w sieci typu MO₂.

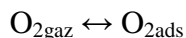
Na rysunku po prawej mamy wakancję anionową i towarzyszące jej dwa zredukowane jony metalu. Tlenek może wykazywać dobre przewodnictwo elektronowe ze względu na mobilność quasi-swobodnych elektronów przeskakujących pomiędzy kationami.



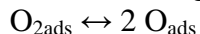
Przypadek przedstawiony po lewej stronie jest prawie identyczny z poprzednim, z tym, że zamiast wakancji anionowej zawiera kation międzywęzłowy.

12. Reakcje prowadzące do niestechiometryczności

W stechiometrycznym tlenku niklu wystawionym na działanie powietrza dochodzi do szeregu procesów rozpoczynających się adsorpcją cząsteczki tlenu na powierzchni tlenku niklu.



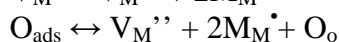
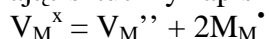
Następnym procesem jest dysocjacja pewnej części zaadsorbowanego tlenu na atomy. Jest to proces wymagający dostarczenia energii. Oddziaływanie zaadsorbowanego tlenu z powierzchnią ułatwia dysocjację tlenu (obniża energię aktywacji procesu dysocjacji).



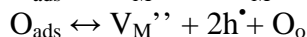
W dalszej kolejności atomy tlenu dobudowują się do podsieci tlenkowej kryształu i zmieniają się w jony tlenu. W tym procesie miejsca na powierzchni, które powinny być zajęte przez jony metalu pozostają puste. A zatem zostają wykreowane wakancje kationowe o formalnym ładunku 2+ (zgodnym z ładunkiem jonu niklu w normalnym położeniu strukturalnym). Podsumowując: skutkiem przyłączenia n atomów tlenu jest przyrost kryształu o $2n$ pozycji strukturalnych, połowa z nich to pozycje anionowe (zajęte), druga połowa to pozycje kationowe (puste).



W zapisie powyżej $\text{V}_{\text{M}}^{\times}$ oznacza wakancję w pozycji kationowej o takim samym ładunku jak nieobecny kation (w tym przypadku 2+). Ładunek przypisany wakancji ma charakter formalny i wynika z konieczności zapewnienia elektroobojętności systemu. W rzeczywistym układzie takim jak tlenek niklu, źródłem ładunku dodatniego musi być to samo indywiduum które przekazało do atomów tlenu elektrony pozwalając im stać się jonami tlenkowymi. W rozważanym układzie istnieje tylko jeden rodzaj dawcy, są nim jony niklu (II) obecne w podsieci kationowej ($\text{M}_{\text{M}}^{\times}$). Poprawiając sztuczny zapis możemy zatem napisać:



lub



Zapis ten należy rozumieć w następujący sposób. Aby tlen atomowy stał się jonem tlenkowym O_{o} w nowoutworzonej warstwie podsieci anionowej i aby mu towarzyszyła wakancja kationowa pozbawiona ładunku $\text{V}_{\text{M}}{}''$ (wiec dwu-ujemna w stosunku do podsieci kationowej) potrzeba powstania dwu dziur elektronowych 2h^{\bullet} czyli jonów niklu (III) ($\text{M}_{\text{M}}^{\bullet}$).

Informacje uzupełniające o tlenku niklu

Apendix 1

Tlenek niklu badano intensywnie w pięćdziesiątych i sześćdziesiątych latach ubiegłego stulecia. Między innymi określono:

- budowę kryształu: NiO ma strukturę NaCl.
- sposób terminacji kryształu: powierzchnia kryształów tlenku niklu będąca w kontakcie z fazą gazową terminowana jest **zawsze** warstwą jonów tlenu
- przewodnictwo: NiO jest półprzewodnikiem typu p.
- stechiometrię i odstępstwa od niej: NiO jest stechiometryczny tylko gdy tlenek niklu pozostaje w kontakcie z metalicznym niklem (warstwa NiO na Ni). W innych przypadkach (a zwłaszcza przy ciśnieniu parcjalnemu tlenu większym od 10^{-3} atm.) jest tlenkiem z deficytem metalu.
- rodzaje mobilnych indywiduów obecnych w NiO: atomy tlenu, atomy niklu oraz wakancje kationowe $\text{V}_{\text{Ni}}{}''$

- entalpię tworzenia wakancji kationowych V_{Ni} w przybliżeniu równą 18 kcal/mol ¹
- na podstawie zależności temperaturowych energie aktywacji następujących procesów: dyfuzji tlenu (57.5 kcal/mol), dyfuzji niklu (56 kcal/mol)², dyfuzji wakancji kationowych (5 kcal/mol)

Apendix 2

Próbki tlenku niklu, badane w trakcie ćwiczenia 9 pochodzą z rozkładu zasadowego węglanu niklu. W trakcie rozkładu trwającego kilka godzin i prowadzonego w atmosferze powietrza krystalizacja zasadowego węglanu niklu uwalnia wodę i dwutlenek węgla. Wraz z rozpadem struktury węglanu zachodzi tworzenie struktury tlenku. Stopniowo powstają klastery tlenku, które następnie rozrastają się w duże kryształy. Im kryształ mniejszy tym większy jest jego ważniejszą rolę w jego budowie i stechiometrii odgrywa jego powierzchnia.

Apendix 3

Aby stwierdzić czy otrzymane wyniki pomiaru stężenia dziur elektronowych w NiO są kontrolowane przez równowagę termodynamiczną, można porównać je z oryginalnymi wynikami pochodzącymi z Tretyakov'a i Rapp'a. Wyniki te otrzymano w warunkach równowagi termodynamicznej. Dla porównania najwygodniej będzie posłużyć się wykresem Arrheniusa (szczegóły konstrukcji w przypisie nr 1). Wyniki podane są parami (temp. w st. Celsjusza; wartość y w Ni_yO).

(840; 9.7×10^{-5}), (890; 23×10^{-5}), (960; 28×10^{-5}), (990; 36×10^{-5}), (1040; 42×10^{-5}), (1090; 50×10^{-5})

Zakończenie

Defekty punktowe są mobilne, migrując wewnątrz kryształu niekiedy spotykają się. Takie spotkania mogą kończyć się anihilacją defektów punktowych. Zamiast tego powstają defekty liniowe lub płaszczyznowe (np. płaszczyzny ścinania), które stanowią „ziarno” nowej „bardziej dopasowanej termodynamicznie” fazy. Ale, jak zwykł był mawiać Rudyard Kipling, to już zupełnie inna bajeczka.

Opracowane na podstawie:

A. Bielański; Podstawy chemii nieorganicznej, wyd. 4, PWN, 1999.

J Dereń, J. Haber, R. Pampuch; Chemia ciała stałego, PWN, 1977.

P. Kofstad; Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides, Wiley-Interscience, 1972.

H. Schmalzried; Solid State Reactions, 2nd edition 1981, Verl. Chem., Monographs in Modern Chemistry vol. 12.

¹ Tlenek niklu prażono w zakresie temperatur $800 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ w powietrzu. Po ustaleniu równowagi termodynamicznej (ok. 1 h) próbkę gwałtownie chłodzono a stężenie wakancji oznaczano metodą Rупpa. Do wyznaczenia entalpii tworzenia posłużono się równaniem Arrheniusa. Wykonywano wykres gdzie na osi rzędnych odkładano logarytm z wartości y ze wzoru $Ni_{(1-y)}O$, zaś na osi odciętych absolutną temperaturę odwrotną ($10^4/T$).

² Nie jest jasne czy w sieci dyfundowały jony czy atomy.