

Über die Dissoziationsenergie des gasförmigen Nickeloxydes NiO

Von L. HULDT und A. LAGERQVIST

Aus dem Institut für Physik der Universität Stockholm

(Z. Naturforschg. 9a, 358–359 [1954]; eingegangen am 3. März 1954)

Mit der bereits an anderen Metalloxyden angewandten Flammenmethode haben wir die Stabilität des gasförmigen Nickeloxydes untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Dissoziationsenergie zu niedrig ist, um eine genaue Bestimmung zu erlauben. Eine obere Grenze können wir mit $D_{\text{NiO}} < 4,2 \text{ eV}$ angeben.

Die von uns entwickelte spektroskopische Flammenmethode der thermochemischen Bestimmung der Dissoziationsenergien von Metalloxyden^{1,2,3} haben wir für das Oxyd NiO angewandt. Der Partialdruck des Metalldampfes wird dabei durch Messung der Intensitäten von emittierten Ni-Atomlinien bestimmt. Die absoluten f -Werte der Nickellinien, deren Kenntnis die Methode verlangt, sind aus den Arbeiten von King⁴ und von Estabrook⁵ entnommen.

Eine wäßrige Lösung von NiCl_2 wurde durch einen Zerstäuber mit der Preßluft in eine Acetylen-Luftflamme eingeführt. Durch Messung der Strömungsgeschwindigkeit der Gase konnte die Zusammensetzung der Flamme ermittelt werden.

Als Monochromator diente ein Plangitterspektrograph in der Littrowschen Aufstellung mit Glasoptik. Die Brennweite betrug ungefähr 1 m und die Dispersion in der ersten Ordnung bei 3600\AA 5\AA/mm . Ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (RCA 1P21) wurde als Empfänger benutzt. Abb. 1 zeigt eine photographische Aufnahme des Flammenspektrums im Gebiet 3500 – 3600\AA mit dem bei den Messungen verwendeten weiten Eintrittsspalt (0,57 mm).

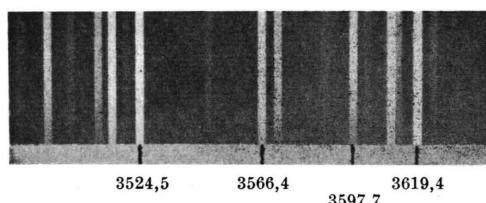


Abb. 1. Flammenspektrum im Gebiet 3500 – 3600\AA .

Strahlungsnormal war, wie früher³, eine Wolframbandlampe, die mit Hilfe der neulich von de Vos⁶ veröffentlichten Daten geeicht wurde. Die Temperatur der Flamme wurde photographisch durch Umkehr der

¹ L. Huldt u. A. Lagerqvist, Ark. Fys. 2, 333 [1950].

² L. Huldt u. A. Lagerqvist, Ark. Fys. 3, 525 [1951].

Ni-Linien bestimmt. Für drei verschiedene Luft-Acetylenmischungen (die gleichen, welche in unserer vorigen Arbeit³ Temperaturen von 2430 , 2330 und 2240^0K ergaben) erhielten wir jetzt 2460 , 2350 und 2260^0K .

Um jedoch den Temperatureinfluß zu vermindern, haben wir jede Linienintensität auf jene Intensität des Kontinuums bezogen, die der Linienumkehr entspricht. Die Intensität pro räumlichem Winkel 1 einer Ni-Linie bei der Flammtemperatur T ist³

$$I_{\text{Ni}} = \frac{1}{4\pi} A h c \sigma N_{\text{Ni}} \frac{g' e^{-E'/kT}}{u_{\text{Ni}}(T)} l \quad (1)$$

(A Übergangswahrscheinlichkeit, h Plancksche Konstante, c Lichtgeschwindigkeit, σ Wellenzahl der Linie, N_{Ni} Anzahl Ni-Atome pro Volumeneinheit, g' und E' statistisches Gewicht bzw. Energie des oberen Atomzustandes, k Boltzmannsche Konstante, l Dicke der emittierenden Schicht und $u_{\text{Ni}}(T) = \sum g_i e^{-E_i/kT}$ Zustandssumme des Ni-Atoms).

Wir ersetzen N_{Ni} durch den Nickelpartialdruck p_{Ni}

$$N_{\text{Ni}} = p_{\text{Ni}}/kT$$

und A durch den f -Wert

$$A = \frac{8\pi^2 e^2}{mc} \sigma^2 f \frac{g''}{g'}$$

(e Ladung und m Masse des Elektrons, g'' statistisches Gewicht des unteren Atomzustandes), wodurch Gl. (1) in

$$I_{\text{Ni}} = \frac{2\pi e^2 h}{mk} \sigma^3 \frac{p_{\text{Ni}}}{T} f g'' \frac{e^{-E'/kT}}{u_{\text{Ni}}(T)} l \quad (2)$$

übergeht.

³ A. Lagerqvist u. L. Huldt, Z. Naturforschg. 8a, 493 [1953].

⁴ R. B. King, Astrophys. J. 108, 87 [1948].

⁵ F. B. Estabrook, Astrophys. J. 113, 684 [1951].

⁶ J. C. de Vos, Dissertation, Amsterdam 1953.



Die Intensität des Kontinuums I_K beim Umkehrpunkt kann formal durch die Wien-Plancksche Formel ausgedrückt werden, wo die „schwarze“ Temperatur der Lampe mit der Flammen temperatur identisch ist:

$$I_K = 2c^2 \hbar \sigma^3 e^{-hc\sigma/kT} \Delta\sigma, \quad (3)$$

wobei $\Delta\sigma$ die Breite des Austrittsspaltes im Wellenzahlenmaß ist. Dieser Spalt muß breiter als der Eintrittsspalt sein, damit die ganze Spektrallinie (2) empfangen werden kann.

Ferner ist $hc\sigma = E' - E''$, wo E'' Energie des unteren Atomzustandes. Gl. (2), durch (3) dividiert, ergibt dann

$$\frac{I_{Ni}}{I_K} = \frac{\pi e^2}{mc^2 k} \frac{p_{Ni}}{T} f g'' \frac{e^{-E''/kT}}{u_{Ni}(T)} \frac{l}{\Delta\sigma}. \quad (4)$$

Diese Gleichung ist mit dem Ausdruck für die durch $\Delta\sigma$ geteilte „Äquivalentbreite“ identisch, in sie geht die Atomanzahl des *unteren* Zustandes ein. Der Boltzmannsche Faktor in Gl. (4) ist weniger temperaturempfindlich als derjenige der Gl. (2).

Die verwendeten Ni-Linien sind:

λ in Å	3619,4	3597,7	3566,4	3524,5
E'' in cm^{-1}	3410	1713	3410	205
$f g''$	0,153	0,018	0,102	0,140

Die Linien zeigten eine lineare Zunahme mit der NiCl_2 -Konzentration bis zu einigen mMol/Liter, was unbedeutende Selbstabsorption beweist. Aus den Ausströmungsgeschwindigkeiten der Lösung und der Gase berechneten wir für 1 mMol-Lösung den Druck der Gesamtmenge Nickel auf

$$\pi_{Ni} = 0,50 \text{ dyn/cm}^2.$$

Aus den Messungen an den vier Nickellinien ergab sich folgender Partialdruck p_{Ni} des Nickeldampfes:

$$\begin{array}{ccc} T & = & 2460 & 2350 & 2260^\circ\text{K} \\ p_{Ni} & = & 0,47 \pm 0,10 & 0,39 \pm 0,10 & 0,28 \pm 0,07 \text{ dyn/cm}^2 \end{array}$$

Die Dissoziation von NiO in der Flamme ist also stark. Der Druck $p_{NiO} = \pi_{Ni} - p_{Ni}$, der in die Gleichgewichtsformel eingeht, wird mit einem Fehler behaftet sein, der größer ist als p_{NiO} selbst. Es folgt daraus, daß es nicht möglich ist, den Wert der Gleichgewichtsfunktion $K_{NiO}(T)$ und dementsprechend auch nicht den Wert der Dissoziationsenergie D_{NiO} genau zu erhalten. Nach unserem früheren Verfahren³ und mit $\omega = 615 \text{ cm}^{-1}$, $B = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ und ${}^3\text{P}$ als Grundzustand ergibt sich aus der niedrigsten Temperatur $D_{NiO} = 3,9 \text{ eV}$. Wegen der früher³ erörterten Fehlerquelle können wir aber diesen Wert nicht ohne weiteres approbieren.

Wenn auch der genaue Wert von $p_{Ni}/(\pi_{Ni} - p_{Ni})$ aus unseren Messungen nicht erhältlich ist, so können wir jedoch eine untere Grenze dieses Quotienten angeben. Setzen wir diesen Quotienten > 1 , so errechnet sich aus dem Massenwirkungsgesetz $D_{NiO} < 4,2 \text{ eV}$. Für eine genauere Bestimmung von Dissoziationsenergien $> 4 \text{ eV}$ nach dieser Methode soll die Temperatur niedriger sein als diejenige, welche mit der benutzten Acetylenflamme zugänglich ist. Brewer und Mastick⁷ haben aus thermochimischen Daten ebenfalls eine obere Grenze von D_{NiO} angegeben, welche zufälligerweise mit der unsrigen übereinstimmt.

⁷ L. Brewer u. D. F. Mastick, J. Chem. Phys. 19, 834 [1951].