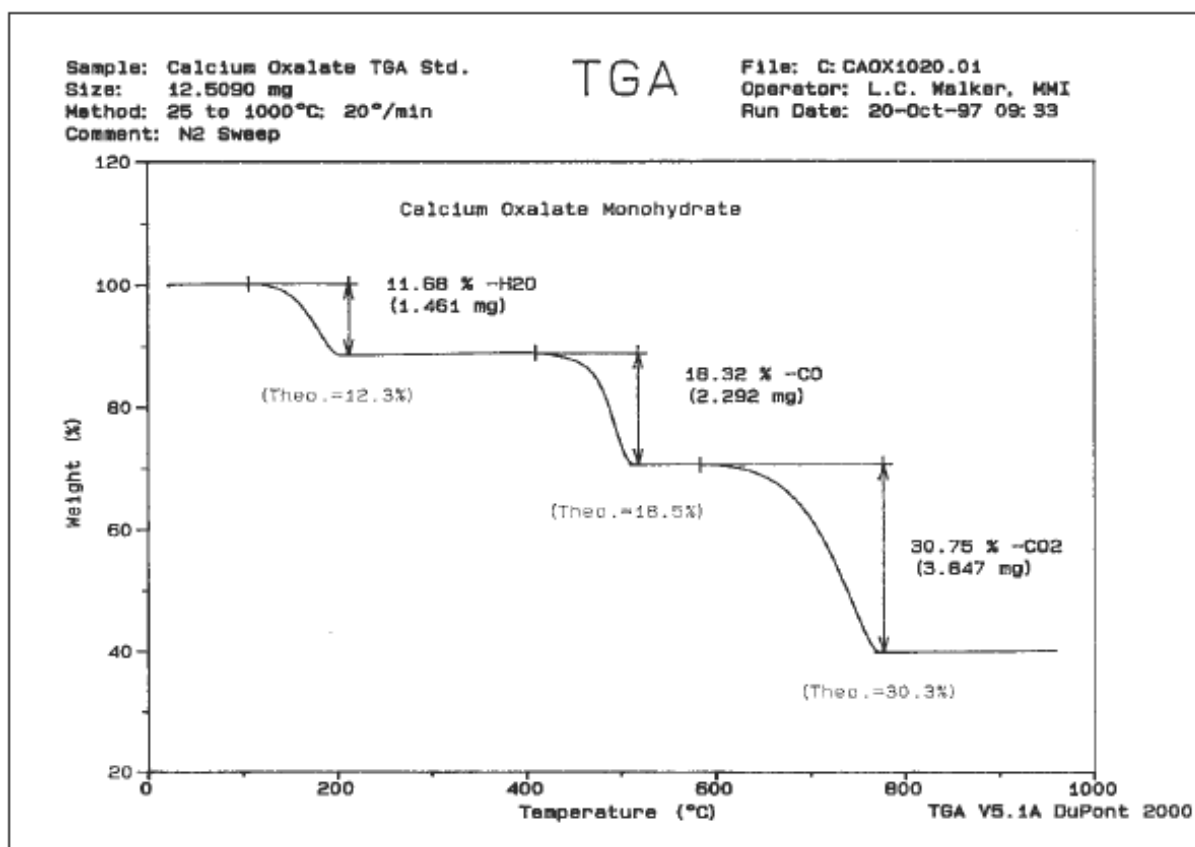


# 10. DRUSKŲ KRISTALOHIDRATŲ DEHIDRATACIJOS KAITINANT TYRIMAS TERMOGRAVIMETRIJOS BŪDU

## Įvadas

Neorganiniai junginiai iš vandeninių tirpalų dažnai išsikristalina kristalohidratų formoje, su įvairiu vandens molekulių skaičiumi, tenkančiu formuliniam vienetai. Kristalizacinio vandens molekulės kristalinėje gardelėje yra chemiškai surištos su druskos jonais. Kaitinami kristalohidratai skyla, atpalaiduodami prijungtą vandenį. Termogravimetrinės analizės (TGA) metodu galima sekti kristalohidrato masės pokytį kaitinimo metu ir taip nustatyti pradinį vandens molekulių skaičių bei kiekvienos skilimo stadijos metu atpalaiduojamų vandens molekulių skaičių, t.y., galima ištirti skilimo proceso mechanizmą. TGA yra šiuolaikinis analizės metodas, leidžiantis nustatyti neorganinių ir organinių medžiagų terminį stabilumą ir sudėtį. Tipiška TGA kreivė, išmatuota pramoniniu DuPont TGA aparatu, pavaizduota Paveiksle 1. Ji rodo kalcio oksalato monohidrato  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  masės pokyčius kaitinimo metu, inertinėje atmosferoje (azoto dujų sraute). Iš gautų masės pokyčių galima padaryti išvadą, kad pirmoje stadijoje nuo  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  atskyla vandens molekulė (~160 °C),



1 pav.  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  skilimo proceso termogravimetrinė analizė

susidarant bevandeniui kalcio oksalatui. Antroje skilimo stadijoje masės pokytis atitinka atskilusiai CO molekulei, susidarant kalcio karbonatui (~480 °C). Trečios skilimo stadijos metu gautas masės pokytis atitinka vienos CO<sub>2</sub> molekulės atskilimui (~700 °C), t.y., kalcio karbonatas suskilo į CaO ir CO<sub>2</sub>.

Šiame darbe turi būti susintetinti kristalohidratai CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O ir MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, po to TGA būdu ištirti jų dehidratacijos kaitinant procesai.

## Darbo aprašymas

### 1. Kristalohidratų sintezė

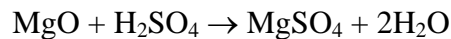
#### CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O sintezė



Į 50 ml aukštą stiklinėlę įpila 8-10 ml koncentruotos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, į ją suberia 5 g vario drožlių ir traukos spintoje pradeda kaitinti ant kaitlentės, pastoviai maišant stikline lazdele. *Atsargiai* (!), gali smarkiai putoti. Jeigu pradeda labai intensyviai virti, trumpam nuima nuo kaitlentės. Sumažėjus virimo intensyvumui mišinį vėl uždeda ant kaitlentės ir virina toliau. Mišinį reikia maišyti visos reakcijos metu. Pajuodavus vario drožlėms (apytiksliai po 1 min nuo reakcijos pradžios), pradeda lašinti koncentruotą HNO<sub>3</sub>. Per 4 min, porcijomis po 2 – 3 lašus, reikia sulašinti 1,6 ml HNO<sub>3</sub>. Sulašinę visą azoto rūgštį toliau atsargai kaitina, kol pasidaro tiršta, beveik kieta juoda masė. Į ją įpila dar 2 ml koncentruotos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir toliau atsargiai kaitina, kol vėl pasidaro tiršta, beveik kietos konsistencijos masė (stiklinėlėje po reakcijos lieka CuSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir neištirpusio vario). Tuomet stiklinėlės turinys šiek tiek atvėsinaamas ir į jį porcijomis supilama 20 ml šilto distiliuoto vandens. Pastoviai maišant, stiklinėlę šildo iki virimo apie 2 – 3 min, kol ištirps visas vario sulfatas. Karštą mišinį nufiltruoja per Biuchnerio piltuvą, o filtratą greitai perpila į kitą 50 ml stiklinėlę ir palieka vėsti kambario temperatūroje. Susidariusius CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O kristalus nufiltruoja per Biuchnerio piltuvą ir praplauna trupučiu šalto vandens.

Susintetintą vario sulfatą perkristalina. Tam visą gautą druską ištirpina 6 – 9 ml karšto distiliuoto vandens. Jeigu neištirpsta, atsargiai pakaitina (bet neužvirina). Karštą tirpalą ataušina kambario temperatūroje. Susidariusius kristalus nusiurbia per Biuchnerio piltuvą, praplauna trupučiu šalto vandens ir gerai nusiurbia. Medžiagą sudeda į plastikinį indelį ir neuždengtą palieka džiūti (galima visai savaitei). Atlieka išdžiūvusios medžiagos tyrimą TGA metodu, kaip aprašyta žemiau.

## MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O sintezė



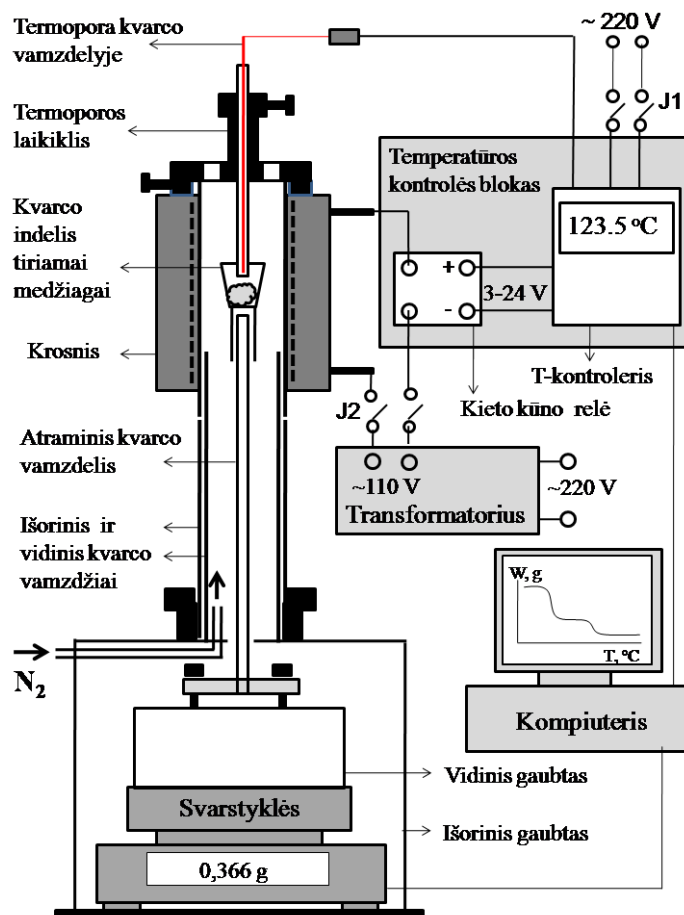
Į 100 ml Erlenmejerio kolbą įpila 20 ml 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir pašildo iki 70-80 °C. Tada,, energingai maišant, suberiama 3.4 g MgO. Karštas tirpalas filtruojamas per Biuchnerio piltuvą, filtratas supilamas į 25 ml stiklinėlę ir atšaldomas ledo vonioje. Iškritę MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O kristalai filtruojami per Biuchnerio piltuvą ir atsargiai praplaunami mažu kiekiu ledinio (!) vandens. Gautas MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O perkristalinamas. Tam jis stiklinėlėje ištirpinamas 5 ml karšto vandens, gautas tirpalas atšaldomas ledo vonioje. Iškritę kristalai gerai nusiurbiami per Biuchnerio piltuvą ir paliekami džiūti atviraime plastikiniame indelyje kambario temperatūroje (galima palikti džiūti savaitei).

. Atlieka išdžiūvusios medžiagos tyrimą TGA metodu, kaip aprašyta žemiau.

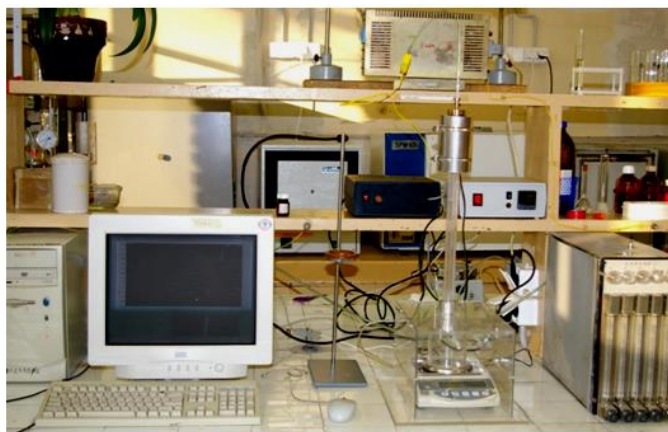
## 2. Termogravimetrinis kristaohidratų skilimo tyrimas.

### 2.1. Aparatūra.

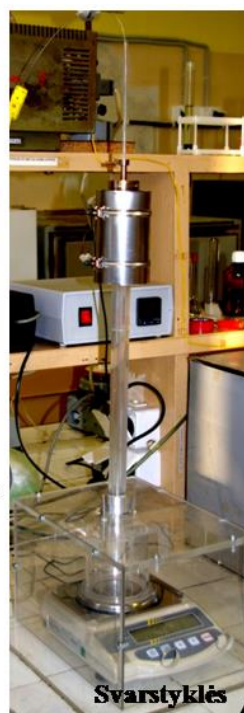
Pramoniniu būdu gaminama TGA įranga yra sudėtinga ir brangi. Tačiau, jei nereikia didelio tikslumo, TGA tyrimai gali būti atlikti žymiai paprastesne įranga. Principinė darbe naudojamos įrangos schema duota Pav. 2, o jos fotografijos – Pav. 3. Kvarcinis indelis su pasverta tirama medžiaga užmaunamas ant atraminio vamzdelio, pritvirtinto prie plastikinio gaubto, padeto ant svarstyklių lėkštelės. Medžiaga kaitinama vamzdine krosnimi, kurioje įmontuota termopora. Per krosnį gali būti leidžiamos įvairios dujos, priklausomai nuo to, kokioje dujinėje atmosferoje norima atlikti TGA. Krosniai kaitinti naudojama kintama 90 V įtampa nuo transformatoriaus. Temperatūros kontrolieris (T-kontrolieris) matuoja



2 pav. TGA įrangos schema



**Kompiuteris**                      **TGA įranga**      **Dujų srautų reguliatorius**  
**Bendras įrangos komplekto vaizdas**



**Svarstyklės**  
**Kvarcinis indelis tiriamai medžiagai**



3 pav. Bendras įrangos vaizdas ir jos atskirų dalių išdidinti vaizdai.



termoporos, esančios krosnyje, įtampą ir savo displėjuje pateikia jai atitinkančią temperatūrą (°C). Tuo pačiu, šis kontroleris reguliuoja krosnies temperatūros kilimą tam tikru greičiu pagal užduotą programą (pvz., 300 °C/val arba 5 °C/min), iki tam tikros užduotos temperatūros, kuri matoma apatiniame T-kontrolerio displėjuje.

Temperatūros reguliavimas vyksta tokiu būdu. Nuo transformatoriaus vienas laidas prie krosnies pajungtas tiesiogiai, o kitas – per kieto kūno relę. Darbo saugumo sumetimais abiejų laidų kelyje prieš krosnį įstatytas jungiklis J2 - tik jį įjungus į krosnį gali ateiti elektros srovė, jei kieto kūno relė yra atidarytoje padėtyje (tai rodo degantis/mirksintis šviesos dioda). Temperatūros kontroleris impulsais siunčia valdymo signalą (3-24 V) išorinei kieto kūno relei ir ją atidarinėja pagal tam tikrą valdymo programą, kontroliuodamas krosnies temperatūros pokytį ir jos kilimo greitį. Tad srovė krosnies kaitinimo elementu teka, jį kaitindama, tik tada, kai kieto kūno relė atidaryta ir įjungtas jungiklis J2. T-kontroleris, kieto kūno relė ir jungikliai J1 ir J2 yra sumontuoti į bendrą temperatūros kontrolės bloką.

Temperatūros kontroleris turi RS232 jungtį, per kurią matuojamos temperatūros reikšmė siunčiama į kompiuterį. Kaitinamos medžiagos svoris matuojamas svarstyklėmis (1 mg tikslumu). Svarstyklės taip pat turi RS232 jungtį, per kurią medžiagos svorio reikšmė siunčiama į kompiuterį. Grafinė LabView programa surenka ir apdoroja duomenis, ir pateikia

juos grafiniame pavidale, kur X-so ašyje yra temperatūra krosnyje, o Y-o ašyje yra tiriamos medžiagos masė (m). Iš gautos TGA kreivės nustatomi medžiagos masės pokyčiai ir iš jų įvertinama medžiagos terminis stabilumas, sudėties kitimas bei cheminių reakcijų, vykstančių kaitinant medžiagą, galimas mechanizmas.

## 2.2. TGA tyrimo eiga.

Įjungiamo temperatūros kontrolerį į tinklą (jungiklis J1, esantis temperatūros kontrolės bloke). Įjungiamo kompiuterį ir atidarome TGA matavimo programos langą (DTA v1.vi, jį yra ekrano darbalaukyje). Programa paleidžiama veikti. Tam su pelyte reikia spustelti programos paleidimo klavišą , kuris yra lango viršuje. Šalia paleidimo klavišo turi užsižiebtį programos vykdymo indikatorius .

Tuščią kvarcinį indelį atsargiai užmauname ant atraminio kvarcinio vamzdelio. Įjungiamo svarstyklės, po kelių sekundžių jų ekrane atsiranda skaičiai 0.000. Tai reiškia, kad svarstyklės visą ant jų padėtą svorį prilygino nuliui. Atsargiai su pirštais nuimame kvarcinį indelį ir į jį supilame atsvertą tiriamą medžiagą (apie 0.2-0.25 g, sverama ant techninių svarstyklių 0.01g tikslumu). Po to mėgintuvėlį su medžiaga vėl atsargiai užmauname ant atraminio kvarcinio vamzdelio. Svarstyklių ekrane atsiranda skaičiai, rodantys medžiagos svorį 0.001 g tikslumu (užsirašome tą svorį). Tada ant vidinio kvarcinio vamzdžio atsargiai užmauname vamzdinę krosnį, nuleidžiame ją tiek, kol atsirems į išorinį kvarco vamzdį. Į krosnies viršutinėje detalėje įmontuotą ploną kvarcinį vamzdelį (su apačioje užlydytu galu) įkišame termoporą iki dugno. Paleidžiame azoto dujas per sistemą. Atsukame azoto dujų balioną ir reduktoriumi nustatome ~2 atmosferų slėgį į dujų srauto reguliatorių. Sukdami dujų srauto reguliatoriaus 4-ojo kanalo rankenėlę, leidžiame pakilti rotometro rutuliukui iki 20 padalų, tai atitinka apie 9 l/val (~0.15 l/min) dujų srautui.



Užprogramuojame temperatūros kontrolerį, kad jis kaitintų krosnį tam tikru greičiu (300 °C/val) ir iki tam tikros temperatūros (350 °C  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  atveju ir 430 °C  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  atveju). Programuojame ir programą paleidžiame veikti tokia seka (lent. 1):

Lentelė 1. Krosnies kaitinimo programos surinkimo ir paleidimo seka T-kontroleryje.


Spaudžiami mygtukai	Displėlejuje turi pasirodyti
Laikome nuspaužę * ir spaudžiame ▼ arba ▲, kol apatiniame displėjuje gausime reikalingą temperatūrą, iki kurios bus kaitinama medžiaga	Apatiniame displėjuje <b>350°C</b> (CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O atveju) arba <b>430 °C</b> (MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O atveju)
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame displėjuje <b>tunE oFF</b>
Paspaudžiame ▼	Viršutiniame displėjuje <b>LEUL 1</b>
Spaudome ▲, kol viršutiniame displėjuje ateisime iki SPrr	Viršutiniame displėjuje <b>SPrr</b> “skaičius“
Nuspaudžiame *, jį laikydami nuspaudžiame ▼ arba ▲ ir laikome, kol ateisime iki skaičiaus 300, atitinkančio krosnies kaitinimo greičiui.	Viršutiniame displėjuje <b>SPrr 300</b>
Paspaudžiame ▲ (vieną kartą)	Viršutiniame displėjuje <b>SPrn off arba on</b>
Nuspaudžiame *, jį laikydami paspaudžiame ▼ arba ▲, kad gautume SPrr on.	Viršutiniame displėjuje <b>SPrn on</b>
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame displėjuje pakaitomis pradeda mirksėti užrašas “SPr“ ir krosnies temperatūros reikšmė.

Atlikus paskutinį programavimo etapą, programa pradeda veikti. Iškart įjungiamas jungiklis J2, esantis temperatūros kontrolės bloke. Krosnis pradeda kaisti nustatytu greičiu (300 °C/val).

Tada kompiuteryje kuo greičiau paleidžiamas duomenų rinkimas. Tam su pele nuspaudžiamas programos lango apačioje kairėje esantis klavišas „Start“. Matavimo programa pradeda brėžti TGA grafiką savo atskirame lange masė/temperatūra. Kituose dviejuose programos languose tuo pačiu metu brėžiamos priklausomybės masė/laikas ir temperatūra/laikas. Bet kurį iš trijų langų galima išdidinti, išvedant į pirmą planą, ant jo pelės kairįjį klavišą paspaudus du kartus. Krosniai įkaitus iki užduotos maksimalios temperatūros, T-regulatoriaus programa ją palaiko dar 2 minutes (viršutiniame displėjuje mirksi Soak) ir išjungia programą (viršutiniame displėjuje pradeda mirksėti Stop). Nuo to momento krosnis pradeda savaime aušti. **Tada būtinai išjungiame jungiklį J2 !** T-kontroleryje sustabdo užduotą kaitinimo programą, perjungiant į „SPrn-off“ padėtį (žiūr. Lent.1). Sustabdomas dujų srautas.

Matavimo programa kompiuteryje sustabdoma klavišu „Stop“ (kuris yra matavimo programos lango apačioje, kairėje pusėje) ir matavimo duomenys išsaugomi kaip Excel failas. Tam lango apačioje spaudžiame klavišą „Save“. Atsidariusiame naujame lange klavišu  pasirenkama direktorija ir failo vardas (D/Work/Duomenys direktorija, failo vardas–studento pavardė) ir, uždarius pasirinkimo langą, būtinai nuspaudžiamas žemiau esantis klavišas . Patikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje. Kompiuterio

monitoriuje gauta TGA kreivė parodoma laborantui ar dėstytojui. Tada galima ištrinti grafikus iš programos langų, paspaudus klavišą "Clear". Išsaugotas duomenų failas atsidaromas su Excel arba Origin programa, padaromas TGA grafikas, atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Tai bus "originalus" grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugotas failas su matavimo duomenimis nusikopijuojamas į diskelį.

Išjungiamos svarstyklės. Iš kvarcinio vamzdelio ištraukiame termoporą ir padedame ant stalo šalia. Nuo kvarco vamzdžio numaunama krosnis (su pirštine, krosnis gali būti dar karšta!) ir įstatoma į laikiklį šalia. Nuo atraminio kvarcinio vamzdelio numauname kvarcinį indelį su tirta medžiaga. Medžiagos likutis išberiamas, indelis išplaunamas ir išsausinamas. Atliekama TGA analizė antram kristalohidratui, kaip aprašyta aukščiau. Jei darbas visiškai baigtas, kompiuteryje visiškai sustabdome matavimo programos veikimą klavišu  ir uždarome programos langą. Užsukame azoto dujų balioną.

Darbo aprašyme turi būti tiksliai paskaičiuoti masės pokyčiai procentais kiekvienai kristalohidrato skilimo reakcijos stadijai bei atitinkančios temperatūros. Remiantis šiais skaičiavimais, užrašomos kristalohidrato skilimo reakcijos lygtys visoms stadijoms. Paaiškinami gauti rezultatai, padaromos išvados.

### **3. Klausimų temos darbo gynimui**

Termogravimetrinė analizė: principai ir pritaikymas.

Termoporos, veikimo principas, svarbiausios charakteristikos. Kiti temperatūros davikliai.

Darbo eiga, naudojama aparatūra, veikimo principai.

### **4. Literatūra**

1. Christian Näther, Inke Jeß, Sabine Herzog, Christoph Teske, Karsten Bluhm, Herbert Pausch, Wolfgang Bensch. A Graduate Course in Modern Analytical Methods: Investigating the structure, Magnetic Properties, and Thermal Behavior of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Journal of Chemical Education • Vol. 80 No. 3 March 2003. JChemEd.chem.wisc.edu.

<http://www.jce.divched.org/Journal/Issues/index.html>

2. G.Brauer. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 1975, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (6 tomų vertimas į rusų kalbą, 1985, Mir, Maskva).

3. A.R.West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons, Chichester-Singapore (2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).

# Priedas

## Matavimo programos panelio išdidintas vaizdas

