

2. TERMOCHROMINIŲ KOMPLEKSŲ SINTEZĖ IR JŲ FAZINIO VIRSMO TYRIMAS

Įvadas

Termochrominės medžiagos keičia spalvą kaitinant ar šaldant. Tokių medžiagų pavyzdžiai yra bis(dietilamonio)tetrachlorokupratas(II), $[(C_2H_5)_2-NH_2]_2CuCl_4$, ir bis(dietilamonio)tetrachloronikeliatas (II), $[(C_2H_5)_2-NH_2]_2NiCl_4$. Kaitinant vario kompleksą, jis pakeičia spalvą iš šviesiai žalios į geltoną, pasiekus termochrominio fazinio virsmo temperatūrą. Nikelio kompleksas kaitinant pakeičia spalvą iš geltonai-rudos į mėlyną. Spalvos kitimas yra grįžtamas. Kompleksų spalvos pokytis kaitinant atspindi metalo jono koordinacinės sferos geometrijos pokytį, kuris nulemia pereinamojo metalo d-orbitalių energetinio išsiskaidymo pobūdį, kristalinio lauko stabilizacijos ir skaidos energijos dydžius bei šviesos absorbcijos maksimumo padėtį (λ_{max}) matomos šviesos spektre (spalvą).

$[(C_2H_5)_2-NH_2]_2CuCl_4$ atveju, balansą tarp dviejų koordinacinės geometrijos formų apsprendžia keletas faktorių. Iš vienos pusės, ligandų (chloro atomų) tarpusavio atostūmis skatina tetraedrinę $CuCl_4$ konfigūraciją, iš kitos - vandeniliniai ryšiai tarp chloro atomų ir dietilamonio vandenilio atomų yra stipresni (trumpesni) plokščios kvadratinės geometrijos atveju. Pastarasis faktorius ir nulemia deformuotą kvadratinę $CuCl_4$ formą žemoje temperatūroje. Vario jono d-orbitalių skaidos energija didesnė, esant kvadratinei geometrijai, tad šios formos kompleksas absorbuoja trumpesnes matomos šviesos bangas (elektronų sužadimas $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$). Manoma, kad termochrominio $[(C_2H_5)_2-NH_2]_2CuCl_4$ virsmo dominuojantis faktorius yra dietilamonio katijono netvarkingumo (entropijos) padidėjimas kaitinant. Todėl, aukštesnėje temperatūroje susilpnėjus vandeniliniams ryšiams, šis faktorius nebeturi tokios didelės įtakos ir kvadratinė koordinacija pakinta į mažiau įtemptą deformuotą tetraedrinę. Susilpnėjusius vandenilinius ryšius aukštatemperatūrinėje fazėje patvirtina IR spektrai (iš jų paskaičiuotas atstumas NH-Cl plokščiam $CuCl_4^{2-}$ yra 3,31 Å, o tetraedriniame - 3.45 Å). Mažesnė Cu^{2+} jono d-orbitalių skaidos energija tetraedriniame ligandų lauke nulemia aukštatemperatūros komplekso formos šviesos absorbcijos maksimumo poslinkį į ilgesnių bangų pusę (elektronų sužadimas $d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$).

$[(C_2H_5)_2-NH_2]_2NiCl_4$ komplekso atveju, termochrominis fazinis virsmas taip pat susijęs su nikelio jono koordinacijos pokyčiu. Tačiau, skirtingai nuo vario komplekso, geometrine komplekso forma kaitinant keičiasi iš oktaedrinės į tetraedrinę, t.y., keičiasi ir Ni koordinacijos skaičius. Esant kambario temperatūrai, junginio struktūroje turime $NiCl_6$

oktaedrus, per viršūnėse esančius bendrus Cl atomus sudarančius begalinius dvimačius sluoksnius. Vandenilinės jungtys tarp dietilamonio vandenilio atomų ir chloro atomų stabilizuoja tokią oktaedrinę koordinaciją. Susilpnėjus vandeniliniams ryšiams kaitinant, oktaedrinė NiCl_4^{2-} jono forma virsta į tetraedrinę. Kuo stipresni vandeniliniai ryšiai komplekse, tuo aukštesnės temperatūros reikia termochrominiam faziniam virsmui įvykti. Kadangi spalvą šiame komplekse nulemia elektronų d-d sužaditimai, akivaizdu, kad didesnė kompleksadario Ni^{2+} d-orbitalių skaidos energija oktaedriniam ligandų lauke (lyginant su tetraedriniu) nulems trumpesnių matomos šviesos bangų absorbciją.

Termochrominis virsmas gali būti užfiksuotas vizualiai (kaitinant medžiagą ir stebint spalvos pokyčius bei matuojant temperatūrą), atliekant diferencinę terminę analizę arba spektrofotometriškai. Pvz., endoterminės komplekso $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ fazinių virsmų smailės diferencinės terminės analizės kreivėje yra prie $\sim 50^\circ\text{C}$ (termochrominis perėjimas) ir prie $\sim 80^\circ\text{C}$ (lydymosi temperatūra). Šviesos absorbcijos spektruose žalią kvadratinę formą atitinka absorbcijos maksimumas prie 769 nm, o aukštatemperatūrinei geltonai būdingas maksimumas prie 1100 nm. Nikelio komplekso termochrominis virsmas vyksta esant $\sim 72\text{-}73^\circ\text{C}$.

Šio darbo tikslas - susintetinti kompleksinius junginius $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ ir $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-NH}_2]_2\text{NiCl}_4$, ir diferencinės terminės analizės metodu bei spektrofotometriškai ištirti jų termochrominį fazinį virsmą.

Darbo aprašymas

1. Kompleksų sintezė

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ sintezė.

Silpnai šildant, 2.2 g (0.02 mol) sauso dietilamonio chlorido ištirpinama 10 ml izopropanolio (dietilamonio chloridas jau išdžiovintas džiovavimo spintoje prie 50°C). 1.7 g (0.01 mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ atsargiai dujų degikliu šildoma porcelianinėje lėkštelėje, kol paruduoja (netenka kristalizacinio vandens), ir ištirpinama 3 ml etilo alkoholio (silpnai šildant). Du šilti tirpalai sumaišomi ir mišinys atšaldomas ledo vonioje. Iškritę žali kristalai nusiurbiami, praplaunami atšaldytu ledo vonioje izopropanoliu, pasausinami tarp filtruojamojo popieriaus lapų ir sudedami į biuksą. Kadangi gauta medžiaga yra higroskopiška, ji laikoma eksikatoriuje. Apskaičiuojama išeiga.

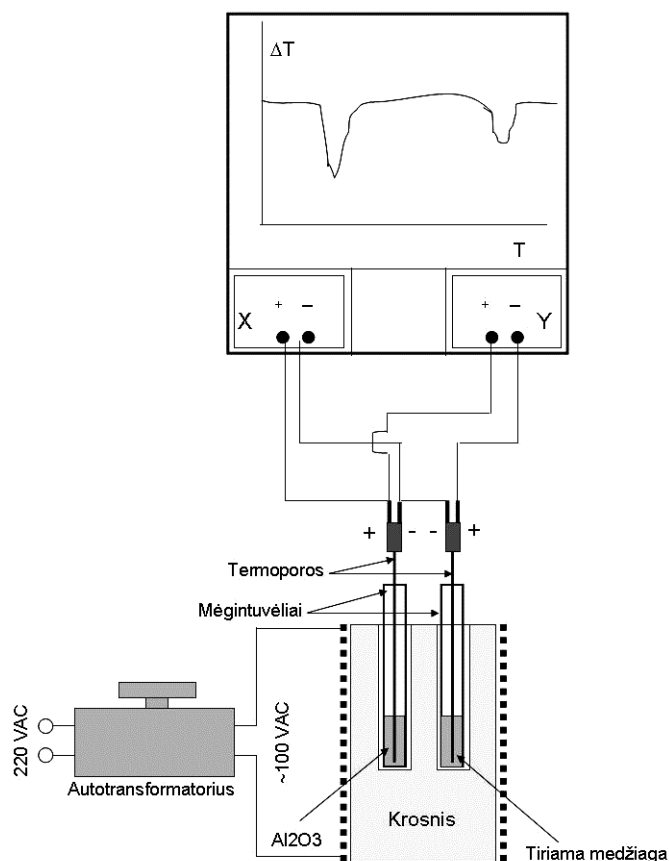
$[(C_2H_5)_2NH_2]_2NiCl_4$ sintezė.

Atsveriama 2.2 g (0.02 mol) sauso dietilamonio chlorido ir 1.3 g (0.01 mol) bevandenio nikelio chlorido. Atsvertos medžiagos atskirai susmulkinamos sutrinant. Milteliai sumaišomi agato grūstuvėlyje ir mišinys trinamas apie 10 min (geriausia po infraraudona lempa, siekiant išvengti dregmės absorbcijos). Tada mišinys greitai perkeliamas į stiklinį buteliuką ir šildomas 1 val 60 °C. Gauta rudai geltona medžiaga yra higroskopiška, tad saugoma gerai uždarytame buteliuke eksikatoriuje.

2. Diferencinė terminė kompleksų termochrominio fazinio virsmo analizė

2.1. Diferencinės terminės analizės principai ir įranga

Diferencinės terminės analizės (DTA) principas: tiriamoji ir inertinė palyginamoji medžiagos kaitinamos vienodomis sąlygomis ir termoporomis matuojama jų temperatūrų skirtumo (ΔT) priklausomybė nuo temperatūros. Kol tiriamojoje medžiagoje nevyksta jokių fizinių ar cheminių pakitimų, $\Delta T = 0$. Jei prie tam tikros temperatūros prasideda egzo- ar endoterminis procesas (cheminis ar fizinis), tiriamosios medžiagos temperatūra tampa atitinkamai aukštesnė ar žemesnė už palyginamosios medžiagos temperatūrą ir stebimas teigiamas arba neigiamas temperatūros skirtumas (smailė). Tiriamosios ir palyginamosios medžiagų temperatūrų skirtumas matuojamas priklausomai nuo temperatūros palyginamoje medžiagoje, taip gaunant DTA kreivę.



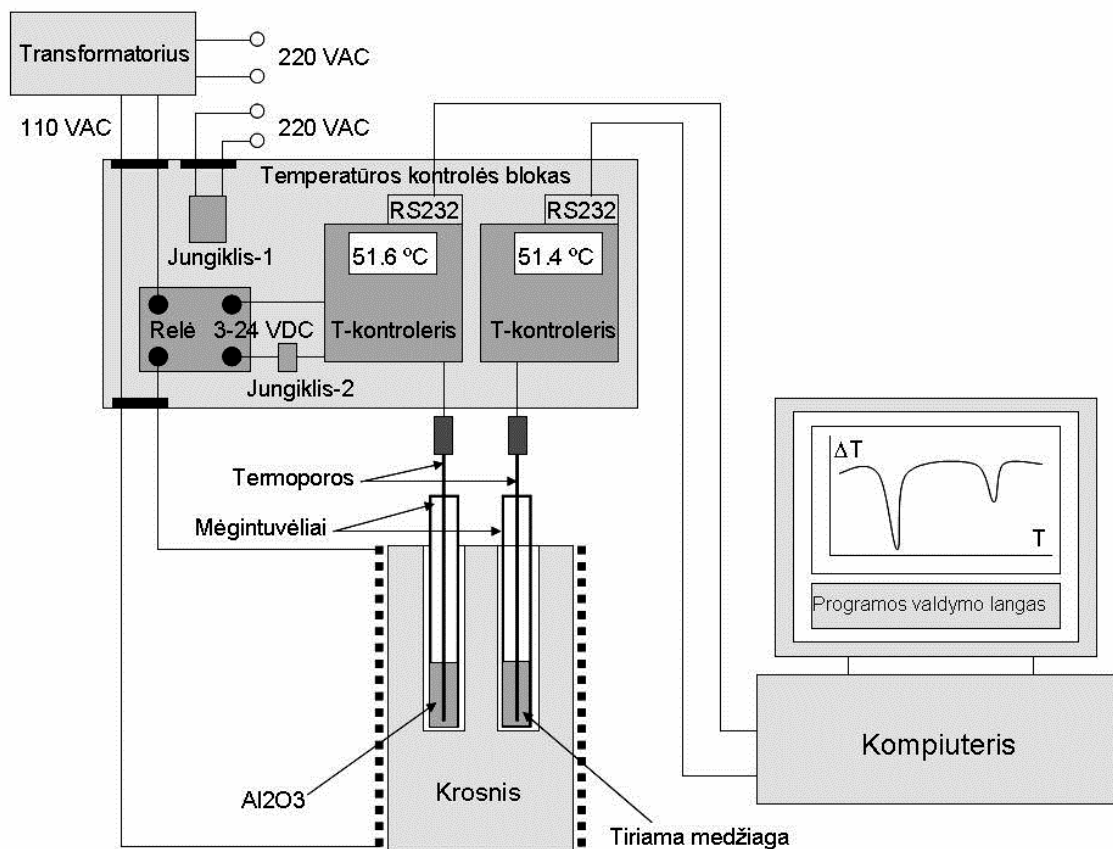
1 Pav. DTA matavimo schema, panaudojant dvikoordinatį savirašį.

DTA įranga yra sudėtinga ir brangi. Tačiau didelio tikslumo nereikalaujančius DTA tyrimus galima atlikti ir su paprasta įranga. Paprasčiausiai DTA kreivę galima gauti, krosnyje

abi medžiagas kaitinant nekontroliuojamu būdu, tiesiog paduodant tam tikrą įtampą krosnies kaitinimo elementui, o termoporų įtampas matuojant dvikoordinačiu saviraščiu. Prie saviraščio x-so bloko kontaktų prijungiama termoporos, esančios palyginamojoje medžiagoje, kontaktai, o prie y-o bloko kontaktų – vienos termoporos “+” ir kitos termoporos “+“ galai. Tokiu atveju, saviraščio x-so blokas matuoja termoporos, esančios palyginamojoje medžiagoje, įtampą, proporcingą temperatūrai. Saviraščio y-o blokas matuoja dviejų termoporų, esančių skirtingose medžiagose, įtampų skirtumą, proporcingą temperatūrų skirtumui. Principinė tokio matavimo schema pavaizduota 1 paveiksle. Tokio supaprastinto matavimo pagrindinis trūkumas – temperatūra kyla netolygiai, tad galimi DTA kreivės iškraipymai ir didelės virsmų temperatūrų nustatymo paklaidos.

Šiame darbe naudojama sudėtingesnė įranga. Krosnies kaitinimui naudojamas programuojamas temperatūros kontroleris, kuris valdo paduodamą krosniai įtampą ir kelia krosnies temperatūrą tam tikru vienodu greičiu, pagal užduotą programą, o matavimo duomenys surenkami ir apdorojami kompiuteriu.

Darbe naudojamos matavimo įrangos schema pavaizduota 2 paveiksle, o visos įrangos fotografijos pateiktos 3 paveiksle.



2 pav. DTA matavimo schema, panaudojant temperatūros kontrolerius ir kompiuterį.

Paveiksle 2 pavaizduotoje schemeje matome keturias dalis:

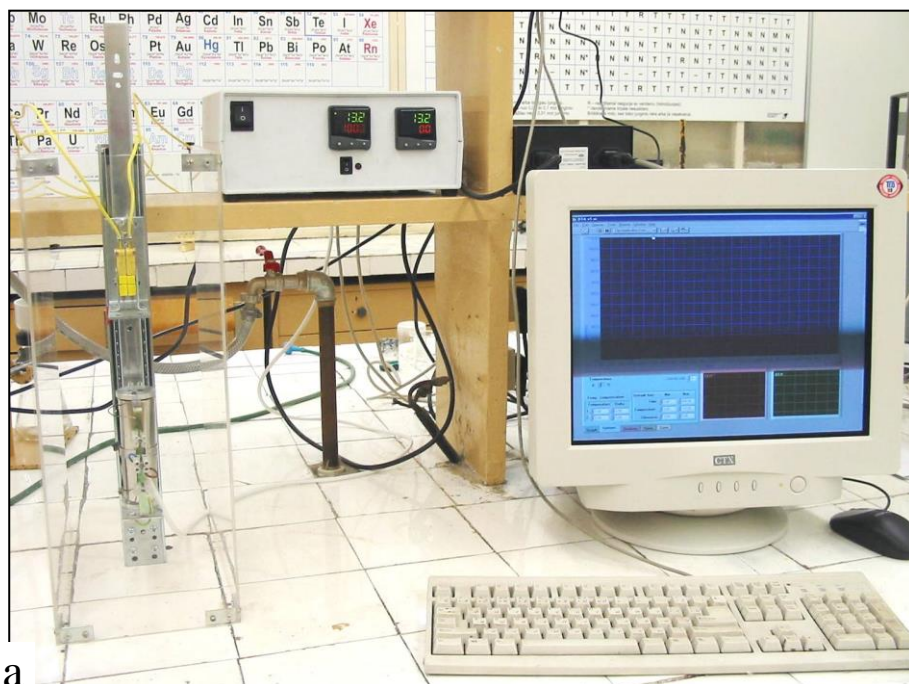
a) kaitinimo krosnis su įstatytais mėgintuveliais su palyginamąja (Al_2O_3) ir tiriamąja medžiagomis, į kurias pamerktos chromelio-aliumelio termoporos, prijungtos prie temperatūros kontrolierių;

b) transformatorius, per kurį krosnies kaitinimo elementui paduodama kintama įtampa ($\sim 110\text{ V}$);

c) temperatūros kontrolės blokas;

d) kompiuteris.

Temperatūros kontrolės bloke esantis kairysis temperatūros kontrolieris (T-kontrolieris) matuoja termoporos, esančios palyginamoje medžiagoje, įtampą ir savo displejuje pateikia jai atitinkančią temperatūrą ($^{\circ}\text{C}$). Tuo pačiu šis kontrolieris reguliuoja krosnies temperatūros kilimą tam tikru greičiu pagal kontrolieriui užduotą programą (pvz., $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{val}$ arba 5





3 pav. DTA įrangos bendras vaizdas (a), krosnies išdėdintas vaizdas (b), kompiuterio ekrano su atidaryta matavimo programa vaizdas (c), temperatūros kontrolės bloko priekinio panelio išdėdintas vaizdas (d).

°C/min). Temperatūros reguliavimas vyksta tokiu būdu. Nuo transformatoriaus vienas laidas prie krosnies pajungtas tiesiogiai, o kitas – per kieto kūno relę. Temperatūros kontroleris siunčia valdymo signalą (3-24 V) išorinei kieto kūno relei ir ją atidarinėja pagal tam tikrą valdymo programą, kontroliuodamas temperatūros pokytį ir jos kilimo greitį. Tad srovė krosnies kaitinimo elementu teka, ji kaitindama, tik tada, kai kieto kūno relė atidaryta. Dešinysis T-kontroleris tik matuoja termoporus, esančius tiriamojoje medžiagoje, įtampą ir savo displejuje pateikia tai įtampai atitinkančią temperatūrą tiriamojoje medžiagoje (°C). Abu temperatūros kontroleriai turi RS232 jungtis, per kurias matuojamų temperatūrų reikšmės siunčiamos į kompiuterį. Grafinė LabView programa apdoroja duomenis ir pateikia juos grafiniame pavidale, kur X-so ašyje yra temperatūra aliuminio okside (atitinka krosnies temperatūrai), o Y-o ašyje yra palyginamosios ir tiriamosios medžiagų temperatūrų skirtumas. Iš gautos DTA kreivės nustatomos cheminių ar fizinių virsmų tiriamojoje medžiagoje temperatūros.



2.2. Diferencinė terminė kompleksų analizė

Įjungiamo temperatūros kontrolės bloką į elektros tinkle (jungiklis 1, bloko kairiame viršutiniame kampe), kad įšiltų temperatūros kontroleriai.

Į vieną stiklinį mėgintuvėlį įdedama Al_2O_3 (apie 1/4 tūrio), į kitą - tiriamoji medžiaga (apie 1/2 tūrio). Mėgintuvėliai įstatomi į krosnį. Atlaisvinus termoporų aukštį fiksuojantį varžta, į abu mėgintuvėlius nuleidžiamos termoporos (kol švelniai atsiremia į dugną) ir varžtas vėl užveržiamas. Termoporos yra labai plonos ir lanksčios, tad jų nuleidimą reikia atlikti labai atsargiai, kad jos nesusilankstytų. **Geriausia būtų paprašyti tai atlikti laboranto.**

Jei dar nėra atidarytas, kompiuterio ekrane atidaromas matavimo programos langas (DTA v1.vi). Ji yra ekrano darbalaukyje. Programa paleidžiama veikti. Tam su pelyte reikia spustelti programos paleidimo klavišą , kuris yra lango viršuje kairėje žemiau meniu punkto „Edit“. Šalia paleidimo klavišo turi užsižiebtį programos vykdymo indikatorius .

Temperatūros kontrolės bloko **kairiame T-kontroleryje** įvedami krosnies valdymo programos parametrai. Programoje turi būti 3 etapai: krosnies kaitinimas tam tikru greičiu (300 °C/val.) iki užduotos temperatūros (100 °C), užduotos temperatūros (100 °C) palaikymas tam tikrą laiką (3 min) ir krosnies aušinimas tuo pačiu greičiu (300 °C). Iš tikrųjų šie parametrai jau bus įvesti laboranto, beliks tik paleisti programą veikti. Programa T-kontroleryje paleidžiama veikti seka, nurodyta 1 lentelėje priede. Atlikus paskutinį etapą, programa pradeda veikti. Iškart nuspaudžiamas „jungiklis-2“ ir krosnis pradeda kaisti.

Tada kompiuteryje kuo greičiau paleidžiamas duomenų rinkimas. Tam su pele nuspaudžiamas programos lango apačioje kairėje esantis klavišas „Start“. Matavimo programa pradeda brėžti DTA grafiką savo atskirame lange $\Delta T/T$. Kituose dviejuose programos languose tuo pačiu metu brėžiamos priklausomybės T/laikas ir $\Delta T/\text{laikas}$. Bet kurį iš trijų langų galima išdidinti, išvedant į pirmą planą, ant jo pelės kairįjį klavišą paspaudus du kartus. Išmatavus abi DTA kreives (krosnies kaitimo ir aušimo metu), t.y., gavus visas reikiamas smailes, parodoma laborantui arba dėstytojui. Matavimo programa kompiuteryje sustabdoma klavišu „Stop“ ir matavimo duomenys išsaugomi kaip Excel failas. Tam lango apačioje spaudžiant klavišą „Save“. Atsidariusiame naujame lange klavišu  pasirenkama direktorija ir failo vardas (D/Work/Duomenys direktorijoje. Failo vardas – studento pavardė) ir, uždarius pasirinkimo langą, būtinai nuspaudžiamas žemiau esantis klavišas . Patikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje.

Temperatūros kontrolės bloke išjungiamas Jungiklis2. Po to kairiame T-kontroleryje sustabdomas krosnies kaitinimo programos veikimas. Tai padaroma seka, nurodyta 2 lentelėje priede.

Tada išsaugotas duomenų failas gretimame kompiuteryje atsidaromas su Excel arba Origin programa. (gretimi kompiuteriai sujungti į kompiuterinį tinklą taip, kad vieno kompiuterio D/Work/Duomenys katalogas, kuriame saugojami darbo duomenys, yra matomi kito kompiuterio z: diske), padaromas DTA grafikas, atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Tai bus „originalus“ grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu.

Baigus darbą, termoporos iškeliamos iš mėgintuvėlių ir užfiksuojamos pakeltos, priveržus fiksavimo varžtą. Mėgintuvėlis su išsilydžiusiu vario kompleksu bus prikibęs prie termoporos ir išsitrauks kartu. Norint atskirti nuo termoporos, mėgintuvėlis atsargiai pašildomas su žiebtuvėliu, kol kompleksas išsilydys. Atskirta termopora labai atsargiai nuvaloma vata, sumirkyta etanoliu. Šitas procedūras, baigus darbą, geriau daryti ne patiems, o paprašyti laboranto. Mėgintuvėlis išplaunamas su etanoliu, iš kito mėgintuvėlio iškratomi aliuminio oksido milteliai.

Išsaugoti matavimo duomenys nusikopijuojami į diskelį, kad namuose būtų galima pasidaryti DTA grafiką ir tiksliau paskaičiuoti virsmų temperatūras, kurios turės būti pateiktos darbo aprašyme. Paaiškinami gauti rezultatai, padaromos išvados.

3. Spektrofotometrinis kompleksų termochrominio virsmo tyrimas

(Atliekamas dėstytojui nurodžius)

Spektrofotometriškai sekant termochrominį fazinį perėjimą, matuojami komplekso šviesos atspindžio spektrai (žr. darbo su spektrofotometru aprašymą). Mėginys matavimui paruošiamas, paskleidžiant komplekso kristalus kiek galima plonesniu, tačiau vienodu sluoksniu ant specialaus dangtelio-laikiklio, į kurį įklotas filtro popierius. Kadangi šiuo atveju atliekami matavimai yra kokybinio-palyginamojo charakterio, nėra reikalo komplekso kristalais padengti viso laikiklio paviršiaus - pakanka 8-10 cm² jo paviršiaus. Dangtelis įstatomas į spektrofotometro integralinę sferą (dešinėje apačioje) ir užrašomas atspindžio spektras kambario temperatūroje.

Po to dangtelis-laikiklis su komplekso kristalais atsargiai pašildomas ant elektrinės plytelės, kol pasikeičia spalva, ir greitai, nespėjus ataušti medžiagai, užrašomas aukštatemperatūrinės formos atspindžio spektras. Palyginus spektrus, surandamas bangos ilgis, atitinkantis didžiausią dviejų formų optinio atspindžio skirtumą. Tada kompleksas vėl pašildomas, ir prie šio bangos ilgio, nustatius mažiausią būgno sukimosi greitį, užrašomas optinio atspindžio (pralaidumo) kitimas, auštant kompleksui. Aprašomi ir paaiškinami gauti rezultatai.

4. Klausimų temos darbo gynimui

Faziniai virsmai.

Diferencinė terminė analizė ir termogravimetrinė analizė: principai ir pritaikymas.

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

Darbo eiga, naudojama aparatūra, veikimo principai.

5. Literatūra

1.S. Choi, J.A. Larrabee. Thermochromic tetrachlorocuprate(II), J. Chem. Educ., 1989, V. 66, N 9, p.774.

2. M. J. M. Van Oort. Preparation of a Simple Thermochromic Solid. J. Chem. Educ., 1988, V. 65, p.84.

3. Ch. Changyun, Zh. Zhihua, Zh. Yiming, D. Jiangyan. Solid-State Synthesis of a Thermochromic Compound, J. Chem. Educ., 2000, V. 77, N 9, p.1206.

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

5. 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

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

Spaudžiami mygtukai	Displėjuje pasirodo
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	tunE oFF
▼	LEUL 1
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	LEUL P
▲ ir dar karta ▲	run oFF
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▲	run on
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame displėjuje pakaitomis mirksi užrašas "SPr" ir temperatūros reikšmė

Lentelė 2. Krosnies kaitinimo programos sustabdymo seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	Displėjuje pasirodo
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	tunE oFF
▼	LEUL 1
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	LEUL P
▲ ir dar karta ▲	run on
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	run oFF
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame displėjuje matosi temperatūros reikšmė

Matavimo programos panelio išdidintas vaizdas

