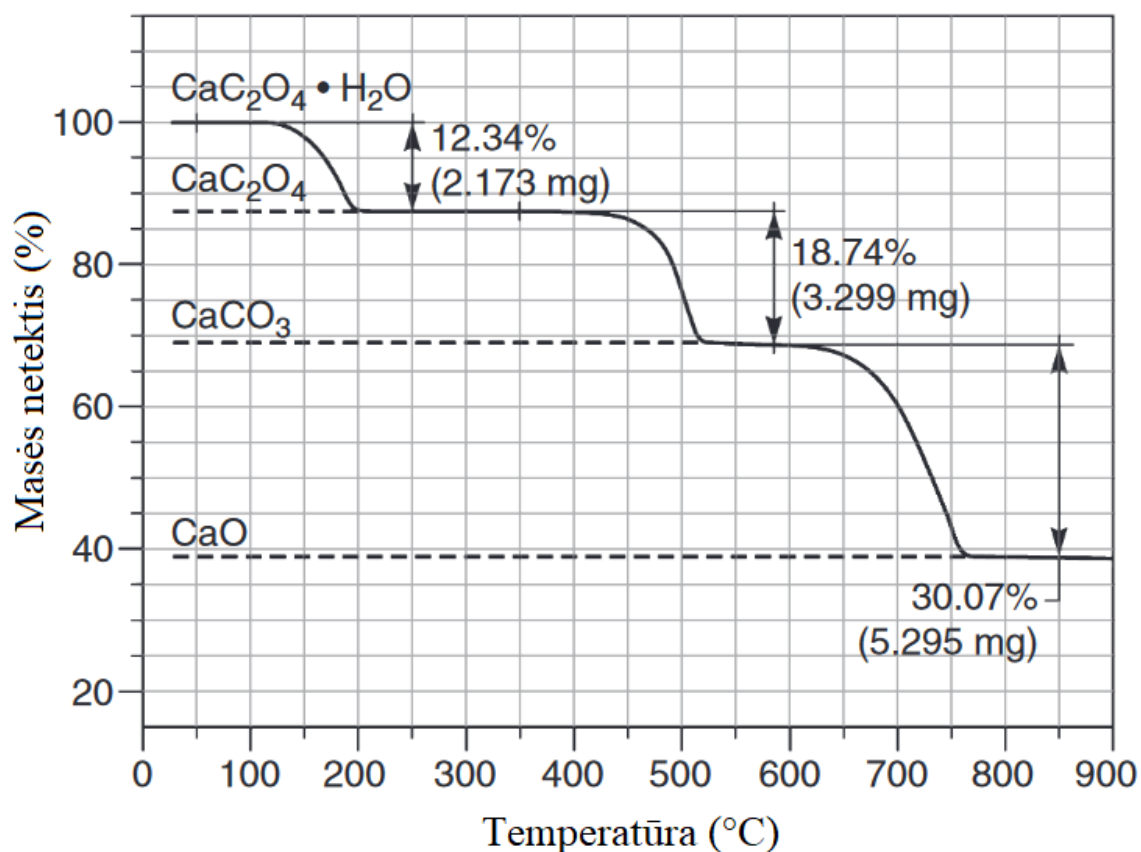


9. DRUSKŲ KRISTALOHIDRATŲ DEHIDRATACIJOS KAITINANT TYRIMAS TERMOGRAVIMETRIJOS BŪDU

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 yra pavaizduota 1 paveiksle. 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), susidarant bevandeniui kalcio oksalatui. Antroje skilimo



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

stadijoje masės pokytis atitinka atskilusiai CO molekulei, susidarant kalcio karbonatui (~480 °C). Trečios skilimo stadijos metu gautas masės pokytis atitinka vienos CO₂ molekulės atskilimui (~700 °C), t.y., kalcio karbonatas suskilo į CaO ir CO₂.

Šio darbo tikslas susintetinti CuSO₄·5H₂O ir MgSO₄·7H₂O kristalohidratus ir TGA būdu ištirti jų dehidratacijos kaitinant procesus.

Darbo aprašymas

1. Kristalohidratų sintezė

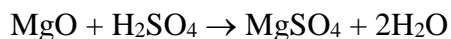
CuSO₄·5H₂O sintezė



Į 50 ml aukštą stiklinėlę įpilama 8-10 ml koncentruotos H₂SO₄, į ją suberiama 5 g vario drožlių ir traukos spintoje, gautasis mišinys pradedamas kaitinti ant elektrinės plytelės, mišinį pastoviai maišant stikline lazdele. **Atsargiai** (!), gali smarkiai putoti. Jeigu mišinys pradeda labai intensyviai virti, jis trumpam nuimamas nuo elektrinės plytelės. Sumažėjus virimo intensyvumui, mišinys vėl uždedamas ant elektrinės plytelės ir virinamas toliau. **Mišinį reikia maišyti visos reakcijos metu.** Pajuodavus vario drožlėms (apytiksliai po 1 min nuo reakcijos pradžios), pradedama lašinti koncentruota HNO₃. Per 4 min, porcijomis po 2 – 3 lašus, reikia sulašinti 1,6 ml HNO₃. Sulašinus visą azoto rūgštį, mišinys toliau atsargiai kaitinamas, kol pasidaro tiršta, beveik kieta juoda masė. Į gautą masę įpilama dar 2 ml H₂SO₄ ir toliau atsargiai kaitinama, kol vėl pasidaro tiršta, beveik kietos konsistencijos masė (stiklinėlėje po reakcijos lieka CuSO₄, H₂SO₄ ir neištirpusio vario). Tuomet stiklinėlės turinys šiek tiek atvėsinamas ir į jį porcijomis supilama 20 ml šilto distiliuoto vandens. Pastoviai maišant, stiklinėlė šildoma iki virimo apie 2 – 3 min, kol ištirps visas vario sulfatas. Karštas mišinys nufiltruojamas per Biuchnerio piltuvą, o filtratas greitai perpilamas į kitą 50 ml stiklinėlę ir palieka vėsti kambario temperatūroje. Susidarę CuSO₄·5H₂O kristalai nufiltruojami per Biuchnerio piltuvą ir praplaunami trupučiu šalto vandens.

Susintetintą vario sulfatą reikia perkristalinti. Tam visa gauta druska ištirpinama 6 – 9 ml karšto distiliuoto vandens. Jeigu neištirpsta, atsargiai pakaitina (bet neužvirinama). Karštas tirpalas ataušinamas kambario temperatūroje. Susidarę kristalai nusiurbiami per Biuchnerio piltuvą, praplaunami trupučiu šalto vandens ir gerai nusiurbiami. Gautoji medžiaga sudedama į plastikinį indelį ir paliekami džiuoti ore atvirame plastikiniame indelyje kambario temperatūroje (galima visai savaitei). Atliekamas išdžiūvusios medžiagos tyrimas TGA metodu, kaip aprašyta žemiau.

MgSO₄·7H₂O sintezė



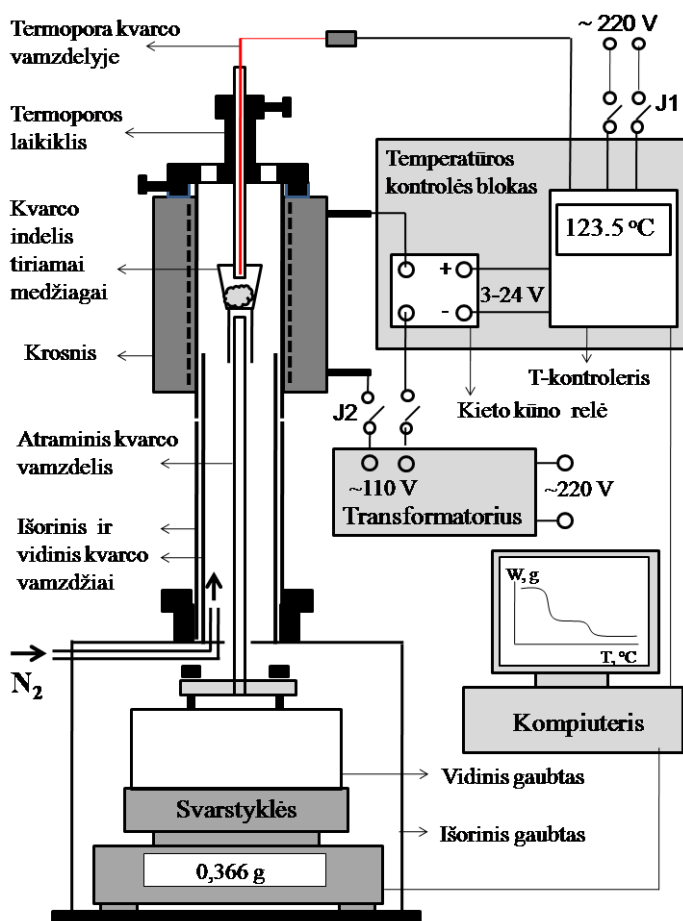
Į 100 ml Erlenmejerio kolbą įpilama 20 ml 30 % H₂SO₄ ir pašildoma iki 70-80 °C. Tada, energingai maišant, suberiama 3,4 g MgO. Karštas tirpalas filtruojamas per Biuchnerio piltuvą, filtratas supilamas į 25 ml stiklinėlę ir atšaldomas ledo vonioje. Iškritę MgSO₄·7H₂O kristalai filtruojami per Biuchnerio piltuvą ir atsargiai praplaunami mažu kiekiu **ledinio (!)** vandens. Gautas MgSO₄·7H₂O perkristalinamas. Tam jis stiklinėlėje ištirpinamas 5 ml karšto vandens ir gautasis tirpalas atšaldomas ledo vonioje. Iškritę kristalai gerai nusiurbiami per Biuchnerio piltuvą ir paliekami džiuoti ore atvirame plastikiniame indelyje kambario temperatūroje (galima palikti džiuoti savaitei).

Atliekamas išdžiūvusios medžiagos tyrimas TGA metodu, kaip aprašyta žemiau.

Gautas medžiagas pasverti ir paskaičiuoti išeiga!

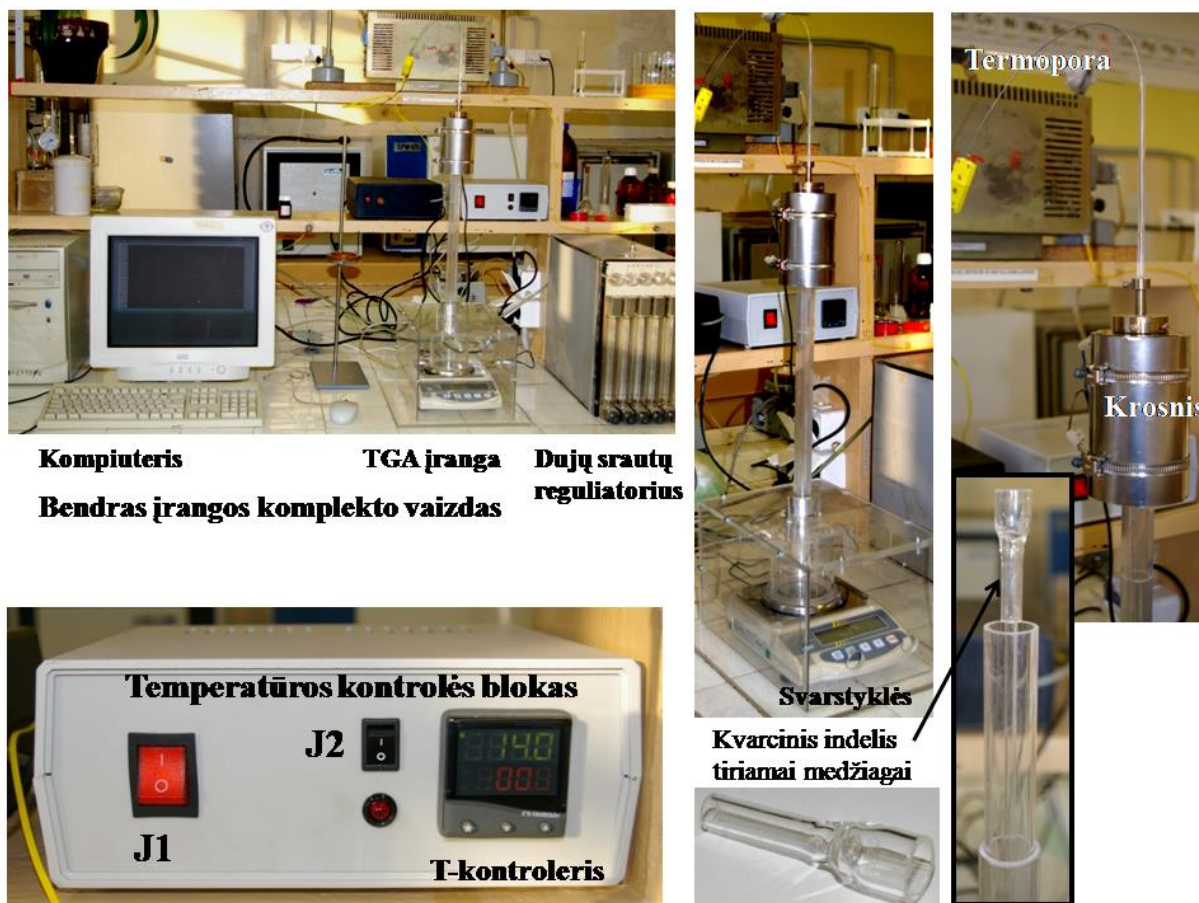
2. Termogravimetrinis kristalohidratų skilimo tyrimas.

2.1. Aparatūra.



2 pav. TGA įrangos schema

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 tiriamą medžiaga užmaunamas ant atraminio vamzdelio, pritvirtinto prie plastikinio gaubto, padėto 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.





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

Krosniai kaitinti naudojama kintama 90 V įtampa nuo transformatoriaus. Temperatūros kontroleris (T-kontroleris) matuoja termoporos, esančios krosnyje, įtampą ir savo displėjuje pateikia jai atitinkančią temperatūrą ($^{\circ}\text{C}$). Tuo pačiu, šis kontroleris reguliuoja krosnies temperatūros kilimą tam tikru greičiu pagal užduotą programą (pvz., $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{val}$ arba $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 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 diodas). 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 kontrolieris 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. X-so ašyje rodoma temperatūra krosnyje. Y-o ašyje rodoma tiriamos medžiagos masė (m). Iš gautos TGA kreivės nustatomi medžiagos masės pokyčiai ir iš jų įvertinamas medžiagos terminis stabilumas, sudėties kitimas bei cheminių reakcijų, vykstančių kaitinant medžiagą, galimas mechanizmas.

2.2. TGA tyrimo eiga.

Įjungiamo temperatūros kontrolierį į tinklą (jungiklis J1, esantis temperatūros kontrolės bloke). Įjungiamo kompiuterį ir atidarome TGA matavimo programos langą (TGA v1.vi, ji 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, įdedame jį į stiklinėlę ir kvarciniame indelyje atsveriamo tiriamą medžiagą (apie 0,2 g, sveriamą ant techninių svarstyklių 0,01 g tikslumu). Medžiaga tolygiai paskirstoma indelyje. 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 (kartu krosnyje yra įmontuota termopora), nuleidžiame ją tiek, kol atsirems į išorinį kvarco vamzdį. Jei svarstyklių rodmenys nepastovūs, tuomet sumažinamas medžiagos kiekis kvarciniame indelyje (pagalbos kreipkitės į laborantus arba dėstytoją). Azoto dujos paleidžiamos į sistemą atsukant dujų sklendę (galite paprašyti laboranto). Sukdami dujų srauto reguliatoriaus 4-ojo kanalo rankenėlę (*žiūrėti 3 pav.*), leidžiame pakilti rotometro rutuliukui iki 2 padalos, tai atitinka apie 18 l/val (~0,3 l/min) azoto dujų srautui.



Užprogramuojame temperatūros kontrolierį, kad jis kaitintų krosnį tam tikru greičiu (300 °C/val) ir iki tam tikros temperatūros (350 °C CuSO₄·5H₂O atveju ir 430 °C MgSO₄·7H₂O atveju). Programuojame ir programą paleidžiame veikti tokia seka (1 lentelė):

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


Spaudžiami mygtukai	Displėjuje turi pasirodyti
Laikome nuspaužę * ir spaudžiame ▼ arba ▲, kol apatiniame displėjuje gausime reikalingą temperatūrą, iki kurios bus kaitinama medžiaga	Apatiniame displėjuje 350°C (CuSO ₄ ·5H ₂ O atveju) arba 430 °C (MgSO ₄ ·7H ₂ O atveju)
Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame displėjuje tunE oFF
Paspaudžiame ▼	Viršutiniame displėjuje LEUL 1
Spaudome ▲, kol viršutiniame displėjuje ateisime iki SPrr	Viršutiniame displėjuje SPrr “skaičius“
Nuspaudžiame *, jį laikydami nuspaudžiame ▼ arba ▲ ir laikome, kol ateisime iki skaičiaus 300, atitinkančio krosnies kaitinimo greičiui.	Viršutiniame displėjuje SPrr 300
Paspaudžiame ▲	Viršutiniame displėjuje SPrn off arba on
Nuspaudžiame *, jį laikydami paspaudžiame ▼ arba ▲, kad gautume SPrr on.	Viršutiniame displėjuje SPrn on
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 (masės priklausomybę nuo temperatūros). Kituose dviejuose programos languose tuo pačiu metu yra brėžiamos masės priklausomybės nuo laiko ir temperatūros priklausomybės nuo laiko kreivės. 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 išjungiate jungiklį J2!** T-kontroleryje sustabdoma užduota kaitinimo programa, perjungiant į „SPrn-off“ padėtį (žiūr. 1 lentelę). Sustabdomas dujų srautas.

Matavimo programa kompiuteryje sustabdoma klavišu „Stop“ 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 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 asmeninę laikmeną (pvz. išsisiunčiamas sau elektroniniu paštu).

Išjungiamos svarstyklės. 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 nurodomos vykstančius procesus atitinkančios temperatūros. Remiantis šiais skaičiavimais, užrašomos kristalohidrato skilimo reakcijos lygtys visoms stadijoms. Paaškinami gauti rezultatai, padaromos išvados.

3. Klausimų temos darbo gynimui

Termogravimetrinė analizė: principai ir pritaikymas.

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

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 CuSO₄·5H₂O. 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).