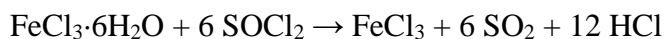
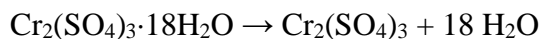
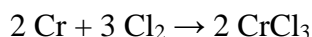
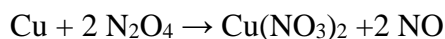


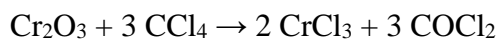
4. BEVANDENIO CHROMO CHLORIDO SINTEZĖ

Įvadas

Bevandenės pereinamųjų metalų druskos pasižymi polinkiu sugerti vandenį ir sudaryti kristalohidratus. Dėl sunkumų, susijusių su šių druskų išsaugojimu ilgesnį laiką bevandenėje formoje, jos dažniausiai ir parduodamos kristalohidratų formoje. Daugeliu atveju akvakompleksai yra tinkami reagentai, pvz., reakcijose, vykdomose vandeninėje terpėje. Tačiau, kai reikalinga visiškai bevandenė terpė, kristalohidratų panaudojimas yra neįmanomas. Tokiu atveju bevandenė druska gaminama laboratorijoje, ją sintetinant arba dehidratuojant kristalohidratą. Sintezė paprastai atliekama nevandeninėje terpėje arba vykdant reakciją tarp kietos medžiagos ir sausų dujų. Kristalohidratai gali būti dehidratuojami kaitinant arba, jeigu šis būdas netinka dėl vykstančių pašalinių reakcijų, kristalohidratai gali būti veikiami medžiaga, kuri turi didesnę polinkį reaguoti su vandeniu, negu metalo katijonas. Pvz., bevandeniams pereinamųjų metalų chloridams gauti plačiai naudojama reakcija su šviežiai nudistiliuotu tionilo chloridu sausoje azoto atmosferoje. Minėtus būdus galima iliustruoti reakcijų lygtimis:



Bevandenis CrCl_3 gali būti sintetinamas tokiu būdu:



Pirmoje stadijoje amonio bichromatas yra suberiamas į porcelianinę lėkštelę ir atsargiai šildomas dujiniu degikliu, kol prasideda skilimo reakcija. Susidaręs Cr_2O_3 plaunamas karštu vandeniu, vėliau, praplaunamas keletą kartų šaltu vandeniu, dekantuoiant nuosėdas. Gautieji Cr_2O_3 milteliai išdžiovinami.

Antroje stadijoje CCl_4 garai nešami azoto dujomis virš įkaitinto Cr_2O_3 . Reakcijoje susidaręs CrCl_3 garų formoje nunešamas toliau į truputį šaltesnę sritį, kur kondensuojasi, susidarant gražiems, dažniausiai žvynelių formos, purpuriniams kristalams. Bevandenis CrCl_3 , gaunamas šių reakcijų metu, yra pakankamai inertiškas vandens atžvilgiu. Tačiau, jeigu jame yra $\text{Cr}(\text{II})$ junginių priemaišų, Cr^{3+} jonų hidratacija katalizuojama susidariusiais $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jonais. Tokiu atveju CrCl_3 lengvai ištirpsta vandenyje, susidarant $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ir $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Šio darbo tikslas yra susintetinti ir ištirti bevandenį CrCl_3 .

Darbo aprašymas

Jeigu nėra susintetinto Cr_2O_3 (klausti laboranto), pirmiausiai atliekama jo sintezė.

1. Cr_2O_3 sintezė

2 g amonio bichromato suberiami į porcelianinę lėkštelę ir atsargiai šildomi dujiniu degikliu, kol prasideda skilimo reakcija. Susidaręs Cr_2O_3 plaunamas karštu vandeniu, po to - keletą kartų šaltu vandeniu, nudekantuojuot nuosėdas. Gautieji Cr_2O_3 milteliai džiovinami džiovinimo spintoje maždaug $90\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 2 val. Apskaičiuojama reakcijos išeiga.

2. CrCl_3 sintezė

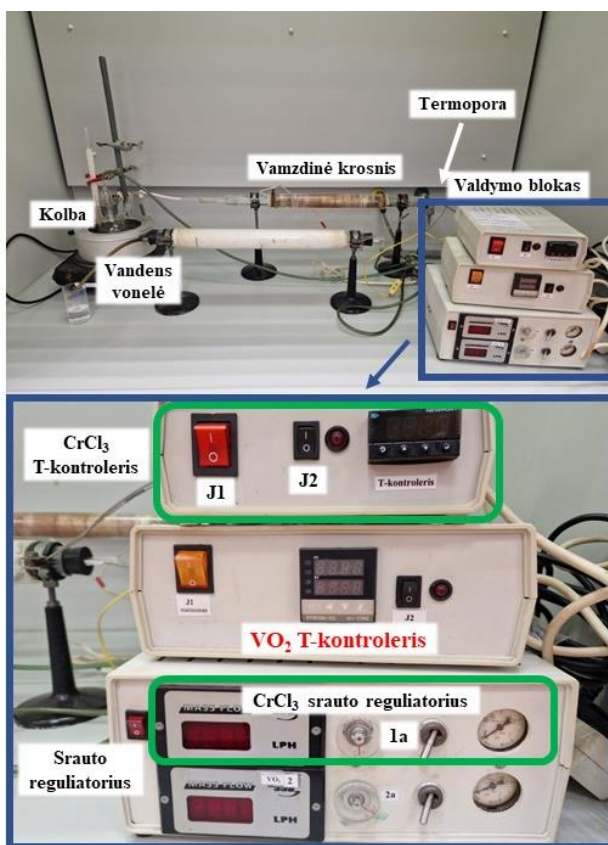
Priklausomai nuo CrCl_3 sintezės temperatūros, galima gauti skirtingą pagrindinio produkto išeigą ir įvairias pašalines medžiagas. Optimali CrCl_3 sintezei yra temperatūra $650\text{-}735\text{ }^\circ\text{C}$. Sintezės eigai taip pat turi įtakos azoto srauto, nešančio CCl_4 , dydis bei CCl_4 garų koncentracija jame.

Darbe naudojama įranga pateikta 1 paveiksle.

Temperatūros kontrolės bloką įjungiamo į tinklą (jungiklis 1 (**J1**)), kad jis įkaistų.

Į kvarcinę vamzdinę krosnį, ištraukus termoporą ir kamštį, įkišamas mažesnis kvarco vamzdis su 0,5 g Cr_2O_3 viename jo gale, taip, kad Cr_2O_3 būtų apie krosnies vidurį. Vėl įstatome kamštį

ir termoporą. Patikriname, žiūrėdami pro antrą krosnies vamzdžio galą, kad termopora būtų apytikriai vamzdžio centre. Prie krosnies kvarcinio vamzdžio per šlifinį sujungimą prijungiamo trigurklę kolbą ir paleidžiame reikiamą (apie 0,1 l/min, klausti laboranto) azoto dujų srautą. Temperatūros kontrolės bloke esančiame temperatūros kontroleryje (T-kontroleris) įvedame $650\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrą (žiūr. prietaiso aprašymą) ir įjungiamo bloko jungiklį 2 (**J2**) Krosnis pradeda kaisti. Įjungiamo vandens vonelės kaitinimą, kad ji pasiektų reikiamą temperatūrą.



1 pav. Darbe naudojama įranga.

Krosnies temperatūrai pasiekus 650 °C ir jai nusistovėjus, į trigurklę kolbą greitai įpilama 100 ml CCl₄ ir ji vėl užkemšama. Kolba su CCl₄ šildoma vandens vonioje esant 50-60 °C. Leidžiant azoto dujas per CCl₄, susidaro CCl₄ garai, kurie yra nešami į krosnį virš Cr₂O₃ ir išeiną pro kitą krosnies vamzdžio galą kartu su dujiniais reakcijos produktais. Reakcija vykdoma 2 valandas. Po to krosnies kaitinimas išjungiamas (jungiklis 2 (**J2**)) ir, vis dar leidžiant azoto dujų srautą, sistema ataušinama iki ~200 °C. Po to sustabdomas azoto srautas ir aušinama kol temperatūra nukris žemiau 50 °C. Tada vidinis vamzdis išimamas. Tam tikroje vamzdžio zonoje susikaupę purpuriniai CrCl₃ kristalai surenkami išgramdant ir supilami į uždaromą indelį. Apskaičiuojama CrCl₃ išeiga, išmatuojamas nugaravusio CCl₄ kiekis. Aprašoma susidariusių produktų išvaizda.

Kiti susidarę pašaliniai produktai, pasiskirstę įvairiose vamzdžio zonose, toliau nebus naudojami, tad vamzdis išvalomas su šepetėliu, indų plovikliu ir vandeniu.

3. CrCl₃ tyrimai

3.1. Išmatuojamas susintetinto CrCl₃ magnetinis jautris ir paskaičiuojamas chromo nesuporuotų elektronų skaičius junginyje (*žiūrėti darbo "Pereinamųjų elementų junginių magnetinių savybių tyrimas" aprašymą*).

3.2. Gautieji CrCl₃ milteliai susmulkinami grūstuvėje ir sudedami į plastikinį indelį. Užrašoma rentgeno spindulių difraktograma. Atliekama fazinė analizė. Atsispausdinami gautieji tyrimo rezultatai (susintetinto CrCl₃ miltelių difraktograma ir iš duomenų bazės priskirtų fazių PDF kortelių pirmieji puslapiai) ir duodami pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Visi atspausdinti rezultatai pridedami prie darbo aprašymo.

Aprašomi gautieji rezultatai ir išvados.

3. Klausimų temos darbo gynimui

Naudojama įranga, darbo eiga, gaunami produktai.

Magnetinės medžiagų savybės.

Kristalografijos pagrindai (Milerio indeksai, gardelės parametrai ir pan.).

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė.

4. Literatūra

1. R.J. Angelici. Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry. 2nd edition.: Saunders: Philadelphia, 1977.

2. C. Stevenson, R. Rudman. High-temperature synthesis of anhydrous CrCl₃ and the thermally controlled formation of C₆Cl₆ and C₂Cl₆, J. Chem. Educ., 1994, V. 71, N 8, 704

3. A.R. West. Basic Solid State Chemistry, 2000, John Wiley and Sons, Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto.

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