

實驗十九、簡易熱變色固體的製備

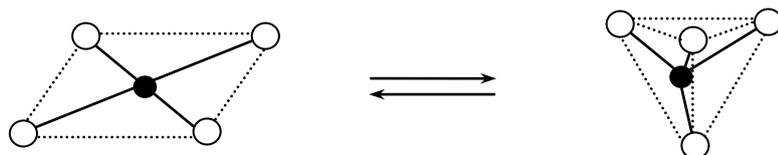
一、目的：以氯化二乙基銨及氯化銅製備具熱變色性之固體並觀察其顏色之變化及熱變色溫度⁽¹⁾。

二、實驗技能：學習電磁加熱攪拌器之使用、藥品稱量、結晶、離心、傾析及抽氣過濾等實驗技能。

三、原理：

熱變色固體 (thermochromic materials) 是指當溫度改變時，其顏色會隨而變化的物質⁽²⁾。熱變色性可分為兩類：當溫度升高時化合物的顏色逐漸改變者，稱為連續性熱變色；當化合物顏色的改變只發生於某一特定溫度或在一很小的溫度範圍，則稱為不連續性熱變色⁽³⁾。在無機固體中，不連續性熱變色常常涉及固相—固相之間的相轉變；而變色的原因可能是由於在中心金屬四周的配位幾何形狀、配位數或配位子的改變致晶場強度變化所造成。

有些銅離子的錯合物具有熱變色性⁽¹⁾。例如在本實驗中合成之四氯銅雙二乙基銨， $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2[\text{CuCl}_4]$ ，在室溫下此化合物為亮綠色，當溫度稍升高時會轉變為黃褐色。其熱變色的發生是由於中心金屬四周的配位幾何形狀改變所造成。室溫下此錯合物的結構是由四個氯離子圍繞一個銅離子形成平面四邊形（如圖 19-1 (a)），有機銨陽離子則位於 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 錯離子的外圍；當溫度升高時，由於有機銨陽離子的熱振動，使得原來的平面四邊形結構轉變成扭曲的四面體結構（如圖 19-1 (b)），而呈現不同的顏色。



(a) 低溫，平面四邊形，綠色

(b) 高溫，扭曲四面體，黃褐色

圖 19-1 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 在 (a) 低溫和 (b) 高溫時的幾何結構

●代表 Cu^{2+} ，○代表 Cl^-

四、儀器及材料：

離心機、離心管（4支）、玻璃棒、玻璃滴管及乳帽（2支）、試管（3支）、血清瓶塞（4個）、燒杯（100 mL）、保麗龍湯杯（冰水浴用）、細長刮杓、橡皮筋、溫度計、冷風吹風機（共用）、試管振盪器（共用）。

五、藥品：

無水氯化銅（copper(II) chloride, CuCl_2 ）

氯化二乙基銨（diethylamine hydrochloride, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ ）

異丙醇（isopropyl alcohol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ）

乙醚（diethyl ether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ）

六、實驗步驟：

1. 稱取 0.002 mol 之氯化二乙基銨與 0.001 mol 的氯化銅，一起置於洗淨烘乾放冷的離心管中。

註 1：實驗課前應於預習報告完成配方計算。

註 2：本實驗所製備之錯合物懼水，所用器皿均應乾燥無水。

2. 加約 1.5 mL 異丙醇於離心管中，以玻璃棒攪拌使固體反應物完全溶解；而後置於冰水浴中冷卻，並持續攪拌反應物以促進錯合物生成。
3. 當固態錯合物析出、反應完全後，以滴管加約 1 mL 乙醚於離心管中，使用玻璃棒攪拌均勻，以充分清洗產物（或可使用試管振盪器混合）。

註：以一支乾淨試管取約 5 mL 乙醚，塞上血清瓶塞後置於冰浴中備用。

4. 離心 1 分鐘後，傾析分離固體產物及上層有機溶劑。
- 註：收集上層有機洗滌液於另一試管中，塞上血清瓶塞以減少揮發。
5. 再加入約 1 mL 冰冷乙醚於離心管的固體產物中，以玻璃棒攪拌徹底清洗產物，再置於冰水浴中靜置冷卻後，離心、傾析分離去除洗滌液。重複以 1 mL 冰冷乙醚清洗固體產物數次，直到上層有機溶液呈現無色。
 6. 離心分離、徹底傾析去除洗滌液後，將產物以細長刮杓取少量轉置於試管中，再以吹風機冷風將試管中之固體產物吹乾。

註：吹風機吹乾的步驟請於排煙櫃內操作。

7. 將裝有試樣的試管綁附在溫度計上，一起置於 100 mL 燒杯的冷水浴中

緩緩加熱，觀察樣品顏色、狀態變化並記錄其變色的溫度範圍。

註：加熱試管時不可塞血清瓶塞，以免試管破裂。

9. 再將產物試樣置於冰水浴中，觀察變化是否具可逆性。
10. 實驗結束後，加少量水將固體產物溶解後倒入重金屬廢液回收桶；上層有機洗滌液倒入有機廢液回收瓶中。

七、參考文獻：

1. Van Oort, M. J. M. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 84.
2. Bloomquist, D. R.; Willett, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 125.
3. Day, J. H. *Chem. Rev.* **1968**, 68, 649.
4. Zumdahl, S. S. *Chemical Principles*; 2nd ed., D. C. Heath: Massachusetts, 1995.
5. Willett, R. D.; Haugen, J. A.; Lebsack, J.; Morrey, J. *Inorganic Chemistry*, **1974**, 13, 2510.
6. 北京大學普化教研組。

八、實驗數據與結果

氯化二乙基銨重：_____，莫耳數：_____，顏色：_____

氯化銅重：_____，莫耳數：_____，顏色：_____

產物顏色：_____

產物清洗次數：_____

受熱顏色變化：_____

熱變色溫度範圍：_____

熱變色溫度紀錄：

溫度(°C)						
顏色						
狀態						