

NiCl₂-(CH₂)₆N₄·HCl-H₂O 三元体系组成 及热致变色性能研究

周家茵 周世光 慕尤训 何桂清*

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文用相平衡法研究了NiCl₂-(CH₂)₆N₄·HCl-H₂O三元体系在30°C的溶解度,测定了各液相的折光率。结果表明生成了复合物2NiCl₂·(CH₂)₆N₄·HCl·9H₂O。文中介绍了该三元体系在13°C时平衡固相的热致变色性能,通过TG-DTA研究初步探讨了热致变色机理。

关键词 三元体系,氯化镍,六次甲基四胺盐酸盐,热致变色

分类号 O614.8

Aktanova^[1]等人制备过三种NiCl₂-(CH₂)₆N₄-H₂O三元系的络合物;文[2]报导过NiCl₂·6H₂O-(CH₂)₆N₄(1:2)等颜料的热致变色性能。为探讨镍(Ⅱ)盐与六次甲基四胺盐酸盐加合物的组成及热致变色性能,从而为镍(Ⅱ)系热敏功能材料开发提供某些基本数据,本文研究了NiCl₂-(CH₂)₆N₄·HCl-H₂O三元体系在30°C的组成及室温(13°C)时平衡固相的热致变色性能。

1 实验

1. 试剂

六次甲基四胺—盐酸盐 [(CH₂)₆N₄·HCl]: 六次甲基四胺—乙醇饱和溶液(含少量水)通入氯化氢气体,析出白色针状晶体后,抽滤,再用乙醚多次洗涤,室温真空干燥。其余市售试剂均为分析纯。

2. 分析方法

六次甲基四胺—盐酸盐组成分析:用元素分析及电位滴定法^[3]分别测定N、H及Cl含量。

实验值: N 31.73%, H 7.36%, Cl 20.08%.

计算值: N 31.73%, H 7.37%, Cl 20.11%.

湿渣及液相中镍(Ⅱ)含量测定:用EDTA络合滴定法^[4],以紫脲酸铵为指示剂。

*现在湖南岳阳市湘乡县氮肥厂工作

1989年8月20日收稿

三元复合物固体结晶水含量，用挥发失重法测定。

3. 相平衡研究方法

按选定的物系点，准确称重配样（共16组，见表1），置于溶解度管中密封。先在水浴中加热至70℃使物料溶解，再放入30℃超级恒温槽内（误差不大于±0.05℃）搅拌使其达到平衡（用测定液相折光指数法检验）后恒温静置三昼夜，取样分析。由每支溶解度管中分别取两份液相及湿渣样进行分析，分别测定液相和湿渣样中的NiCl₂及(CH₂)₆N₄·HCl重量百分含量。NiCl₂含量用EDTA法^[4]测定，(CH₂)₆N₄·HCl含量先用电位滴定法测Cl⁻，再通过差减法求得。平衡固相的组成采用Schreinemakers湿渣法^[5,6]求得。同时还取液相用WZS-1型阿贝折光仪测定饱和溶液的折光指数。读数准至±0.0002，测定折光指数时温度误差不大于±0.2℃。测定结果列于表1。

4. 热致变色性能的研究

将取样后的各样品管中剩余的湿渣于室温（13℃）下抽滤分离出固相，用乙醚洗涤多次。真空抽滤除去乙醚，用挥发失重法测定结晶水的含量（测定前将各组固体置入P₂O₅干燥器内恒重），再分别测出16组固体中NiCl₂和(CH₂)₆N₄·HCl的含量，测出各固相组成。固相的热致变色温度在慢速升温（2~3℃/分）下用X₄型熔点仪测得，并观察热致变色现象。样品中各组份受热后的热分解温度、热效应及重量变化用理学热分析仪（日）进行TG-DTA测定。

表1 Ni-Cl₂-urotr*·HCl-H₂O三元体系在30℃时的溶解度和溶液折光指数

序号	液相组成Wt%		湿固相组成Wt%		平衡固相	饱和液折成干盐含NiCl%	折光指数
	NiCl ₂	urotr·HCl	NiCl ₂	urotr·HCl			
1	41.01	—	—	—	NiCl ₂ ·6H ₂ O	100	1.4535
2	39.85	2.20	48.25	1.01	NiCl ₂ ·6H ₂ O	94.77	1.4591
3	39.01	3.58	46.50	1.87	NiCl ₂ ·6H ₂ O	91.64	1.4616
4	38.45	5.51	46.11	3.02	NiCl ₂ ·6H ₂ O	87.47	1.4641
5	37.71	7.20	40.31	6.25	NiCl ₂ ·6H ₂ O + 2NiCl ₂ ·urotr·HCl·9H ₂ O	83.97	1.4672
6	36.41	7.95	37.06	23.14	2NiCl ₂ ·urotr·HCl·9H ₂ O	82.08	1.4685
7	34.17	12.10	36.76	25.05	2NiCl ₂ ·urotr·HCl·9H ₂ O	73.85	1.4632
8	29.55	21.03	33.98	26.67	2NiCl ₂ ·urotr·HCl·9H ₂ O	58.42	1.4625
9	26.47	26.74	32.86	29.54	2NiCl ₂ ·urotr·HCl·9H ₂ O	49.75	1.4619
10	22.95	34.03	38.00	33.95	2NiCl ₂ ·urotr·HCl·9H ₂ O + urotr·HCl	40.28	1.4688
11	19.81	42.54	21.82	41.50	2NiCl ₂ ·urotr·HCl·9H ₂ O + urotr·HCl	31.77	1.4768
12	19.72	43.05	17.01	49.10	urotr·HCl	31.42	1.4698
13	12.49	43.29	9.91	55.50	urotr·HCl	22.39	1.4570
14	11.56	43.64	9.03	64.50	urotr·HCl	20.98	1.4569
15	5.02	49.81	3.95	67.12	urotr·HCl	9.16	1.4311
16	—	56.70	—	—	urotr·HCl	0.00	1.4233

* urotr = (CH₂)₆N₄

2 结果与讨论

1. 表1为本文所述三元体系30°C时的溶解度及溶液的折光指数值。图1,图2是根据表1的数据给出该体系折光指数—组成(干盐)图和溶解度图。由图可见,体系在30°C时的溶解度曲线和折光指数曲线都由三支组成。它们分别与 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NiCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ 相对应。体系中生成的 $2\text{NiCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是一种复合物。

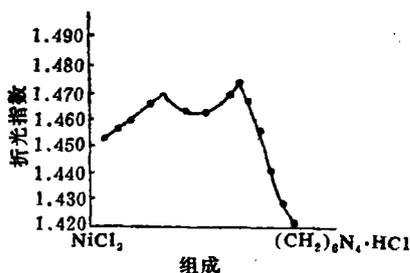


图1 30°C下 NiCl_2 - $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ - H_2O 体系饱和溶液折光指数—组成(干盐)图

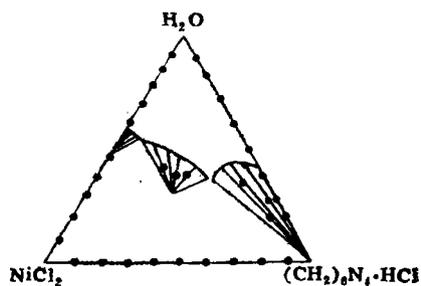


图2 30°C下 NiCl_2 - $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ - H_2O 体系的溶解度图

2. 表2列出了16种不同组成的三元体系固相(13°C)的热致变色温度及颜色转变情况。由表2可见:(1)除16#为不可逆二变色外,其余均为可逆多变色体系;(2)固相组成不同,热致变色温度及颜色变化也各异。这就为制得在不同温度范围使用和有不同颜色变化的示温涂料提供了较大的选择余地。

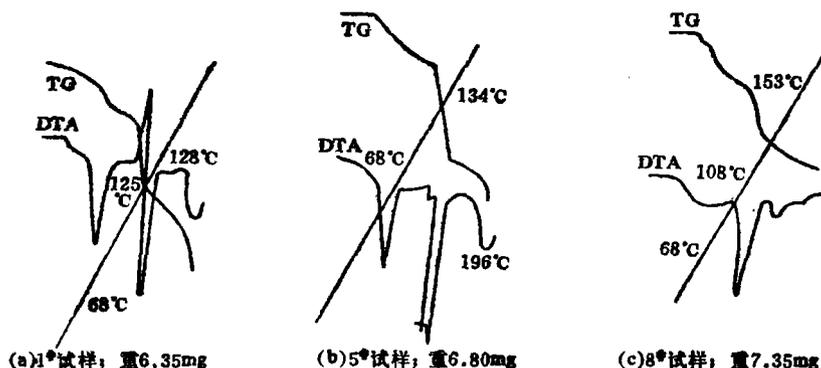


图3 差热和热重分析曲线

室温: 13°C; 湿度: 50%; 气氛: 空气; DTA: $\pm 100\mu\text{V}$; 升温速度: $15^\circ\text{C}/\text{min}$; 走纸速度: $2.5\text{mm}/\text{min}$; REC: 200°C ; 参比物: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

3. 为研究该体系热致变色机理,测出了几种固相的TG—DTA曲线及热分解情况。如图3和表3所示。

表2 NiCl₂-urotr*·HCl-H₂O 三元体系固体组成(13℃)及热致变色情况

序号	固体组成摩尔比 NiCl ₂ : urotr·HCl : H ₂ O	热致变色情况
1	1.00 : 0.00 : 6.00	57℃ 120℃ 183℃ 苹果绿 ↔ 绿 ↔ 黄绿 ↔ 黄
2	1.04 : 0.17 : 6.01	60℃ 82℃ 125℃ 苹果绿 ↔ 绿 ↔ 紫红 ↔ 蓝紫
3	1.04 : 0.17 : 6.01	93℃ 95℃ 135℃ 158℃ 苹果绿 ↔ 绿 ↔ 紫红 ↔ 蓝紫 ↔ 蓝
4	1.98 : 0.98 : 7.97	125℃ 140℃ 绿 ↔ 紫红 ↔ 蓝紫
5	2.01 : 1.01 : 9.01	80℃ 128℃ 200℃ 绿 ↔ 黄 ↔ 紫红 ↔ 黄褐
6	2.09 : 1.03 : 8.83	90℃ 113℃ 130℃ 绿 ↔ 黄 ↔ 橙红 ↔ 紫红
7	2.10 : 1.06 : 8.98	90℃ 95℃ 123℃ 126℃ 草绿 ↔ 绿 ↔ 黄 ↔ 橙红 ↔ 紫
8	2.10 : 1.08 : 9.01	105℃ 123℃ 150℃ 黄绿 ↔ 黄 ↔ 砖红 ↔ 蓝
9	2.10 : 1.10 : 9.02	100℃ 116℃ 黄绿 ↔ 黄 ↔ 紫红
10	2.09 : 1.16 : 8.97	75℃ 82℃ 110℃ 125℃ 150℃ 黄绿 ↔ 绿 ↔ 粉红 ↔ 紫红 ↔ 紫 ↔ 蓝
11	1.98 : 1.20 : 8.89	80℃ 90℃ 120℃ 130℃ 黄绿 ↔ 淡绿 ↔ 粉红 ↔ 紫红 ↔ 紫
12	0.60 : 1.22 : 3.02	60℃ 100℃ 125℃ 130℃ 138℃ 淡绿 ↔ 绿 ↔ 粉红 ↔ 紫红 ↔ 紫 ↔ 蓝
13	0.59 : 1.20 : 2.95	50℃ 63℃ 100℃ 120℃ 淡绿 ↔ 绿 ↔ 粉红 ↔ 紫红 ↔ 蓝
14	0.41 : 0.80 : 2.05	50℃ 75℃ 90℃ 115℃ 145℃ 淡绿 ↔ 绿 ↔ 粉红 ↔ 紫 ↔ 蓝紫 ↔ 蓝
15	0.34 : 0.67 : 1.88	65℃ 90℃ 130℃ 淡绿 ↔ 紫 ↔ 蓝紫 ↔ 砖红
16	0.00 : 1.00 : 0.00	210℃ 330℃ 白 ↔ 黄褐 ↔ 黑

* urotr = (CH₂)₉N₄

(1) 将表3与表2对照,可看出由热分析测得的热致变色温度与用熔点仪目测得的热致变色温度基本一致。

(2) 根据样品的热失重、分解温度及各固相组成摩尔比,可推测所发生的主要热分解反应,进而探讨热致变色机理:除16#属于受热后脱NH₃、脱NH₄Cl外,其余各组固体热致变色机理主要是受热后脱结晶水的热分解反应。为验证这种设想,曾将1#~15#固体加入丙酮、乙腈等有机溶剂中,发现它们不溶解,但随着时间的推移,固体颜色也会发生如它们受热时一样的变化。这进一步地证实了它们的热致变色机理是由于脱结晶水所致。

表3 NiCl₂-A*-H₂O三元体系固体热分解情况

试样	样重 (mg)	DTA		TG		理论 计算 失重 (%)	推测的主要热分解反应 (根据分解温度、失重及热分析现象推断)
		峰温 (°C)	说明	实测失 重(%)	说 明		
1#	6.65	68	吸热	8	脱H ₂ O	7.6	NiCl ₂ ·6H ₂ O→H ₂ O+NiCl ₂ ·5H ₂ O
		125	放热	—	相变	—	—
		126	吸热	24.4	脱3H ₂ O	22.8	NiCl ₂ ·5H ₂ O→3H ₂ O+NiCl ₂ ·2H ₂ O
		165	吸热	12.6	脱2H ₂ O	15.7	NiCl ₂ ·2H ₂ O→2H ₂ O+NiCl ₂
3#	6.52	76	吸热	6.0	脱H ₂ O	7.6	NiCl ₂ ·6H ₂ O→H ₂ O+NiCl ₂ ·5H ₂ O
		100	吸热	20.0	脱2H ₂ O	24.6	NiCl ₂ ·5H ₂ O→2H ₂ O+NiCl ₂ ·3H ₂ O
		150	吸热	10.8	脱2H ₂ O	9.8	NiCl ₂ ·3H ₂ O→2H ₂ O+NiCl ₂ ·H ₂ O
5#	6.80	68	吸热	7.8	脱2H ₂ O	6.2	2NiCl ₂ ·A·8H ₂ O→2H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·6H ₂ O
		134	吸热	15.9	脱5H ₂ O	16.5	2NiCl ₂ ·A·6H ₂ O→5H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·H ₂ O
		196	吸热	10.2	脱NH ₃ +H ₂ O	11.4	2NiCl ₂ ·A·H ₂ O→2NH ₃ ↑+H ₂ O↑+剩余物
8#	7.35	68	吸热	6.1	脱3H ₂ O	4.03	2NiCl ₂ ·A·9H ₂ O→2H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·7H ₂ O
		106	吸热	15.2	脱4H ₂ O	13.2	2NiCl ₂ ·A·7H ₂ O→4H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·3H ₂ O
		153	吸热	6.9	脱2H ₂ O	7.6	2NiCl ₂ ·A·3H ₂ O→2H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·H ₂ O
10#	6.60	50	吸热	2.1	脱H ₂ O	3.0	2NiCl ₂ ·A·9H ₂ O→H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·8H ₂ O
		90	吸热	10.2	脱3H ₂ O	9.3	2NiCl ₂ ·A·8H ₂ O→3H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·5H ₂ O
		116	吸热	3.6	脱H ₂ O	3.4	2NiCl ₂ ·A·5H ₂ O→H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·4H ₂ O
		148	吸热	6.5	脱3H ₂ O	9.0	2NiCl ₂ ·A·4H ₂ O→3H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·H ₂ O
6#	6.20	70	吸热	9.0	脱3H ₂ O	6.03	2NiCl ₂ ·A·9H ₂ O→3H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·6H ₂ O
		113	吸热	15.2	脱4H ₂ O	13.2	2NiCl ₂ ·A·6H ₂ O→4H ₂ O+2NiCl ₂ ·A·2H ₂ O
		125	吸热	6.9	脱2H ₂ O	7.6	2NiCl ₂ ·A·2H ₂ O→2H ₂ O+2NiCl ₂ ·A
14#	6.40	50	吸热	4.5	脱H ₂ O	3.1	NiCl ₂ ·2A·5H ₂ O→H ₂ O+NiCl ₂ ·2A·4H ₂ O
		90	吸热	8.3	脱3H ₂ O	9.7	NiCl ₂ ·2A·4H ₂ O→3H ₂ O+NiCl ₂ ·2A·H ₂ O
		134	吸热	4.1	脱H ₂ O	3.6	NiCl ₂ ·2A·H ₂ O→H ₂ O+NiCl ₂ ·2A
16#	6.0	205	吸热	36	脱NH ₃	28.9	(CH ₂) ₆ N ₄ ·HCl→3NH ₃ ↑+剩余物(粘稠状)
		225	放热	—	无定形生成晶相	—	—
		283	吸热	32	脱NH ₄ Cl	42.6	剩余物↓→6C+NH ₃ ↑+HCl↑ (白烟)

*A=(CH₂)₆N₄·HCl

本文是为研制NiCl₂-(CH₂)₆N₄·HCl系列示温涂料所进行的基础研究工作之一。盘毅同志协助完成TG-DTA测试工作，在此表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] Aktanova S T, et al. Mater. Nauch. Konf. Posvyashch. 100-[sto] Letiyu Peri-
od. ZaKona D I. Mendeleeva 1969, 70-2
- [2] 周家茵, 蔡允训, 周世光. 镍(II)系无机热敏材料的研究. 国防科技大学学报 1988, 10(4):92~96
- [3] 南开大学化学系. 仪器分析(上册). 北京: 人民教育出版社, 1978
- [4] (美)F.J. 韦尔切. 乙二胺四乙酸在分析化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1965
- [5] 唐宗蕙等. 高等学校化学学报, 1982, (8)~(4)
- [6] 北京大学化学系物理化学教研室. 物理化学实验. 北京大学出版社, 1961
- [7] 陈毓泓等. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985

Studies on the Composition and Thermo-chromic Properties of $\text{NiCl}_2-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ Ternary System

Zhou Jiayin Zhou Shiguang Qi Youxun He Guiqing
(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

The solubility of the ternary system of $\text{NiCl}_2-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ at 30°C has been investigated by the phase-equilibrium method, the refractive indexes of the liquid phases have also been determined separately. The results show that the double salt which has the composition of $2\text{NiCl}_2-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ is formed in the cited ternary system. The thermo-chromic characteristic of the equilibrium solid phase at 13°C have been studied and its thermo-chromic mechanisms are inquired preliminarily.

Key words ternary systems, Nickel chloride, hexamethylenetetramine hydrochloride, thermo-chromism