

综合化学实验教案

目 录

实验一	安息香的合成及表征·····	2
实验二	安息香衍生物的合成及表征·····	5
实验三	槐米中芦丁、槲皮素的提取、分离及含量测定·····	11
实验四	[Co(II)Salen] 配合物的制备和载氧作用·····	15
实验五	三乙二胺合钴配离子光学异构体的制备、离析和旋光度测定·····	20
实验六	荧光粉 $Y_2O_2S:Eu$ 的高温合成·····	26
实验七	pH 值法测定甘氨酸合镍配合物逐级稳定常数·····	32
实验八	电化学分析方法·····	39
实验九	溶胶-凝胶法固定 α -淀粉酶及其活性和包埋量测定·····	44
实验十	综合热分析法测定 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 的脱水、分解曲线以及用非等温方法计算各步反应的活化能·····	49
实验十一	浸渍法制备 $Pd/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂·····	56
实验十二	连续流动微型催化反应器评价催化剂活性·····	63
实验十三	尿素法制备碳酸二甲酯·····	67
实验十四	煤下游精细化学品 9-乙基-3, 6-二甲基吡啶的合成·····	70
实验十五	煤下游精细化学品 3-吡啶甲醛的制备·····	73

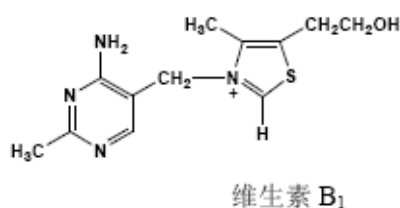
实验一 安息香的合成及表征

一 实验目的

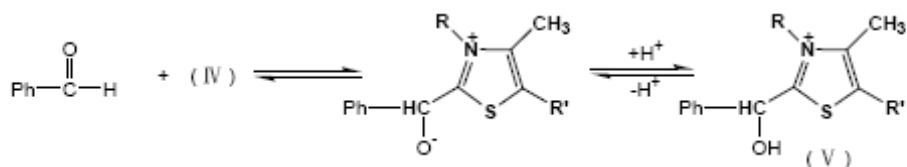
学习辅酶催化合成安息香的反应原理及其合成方法，利用红外光谱表征其分子结构。

二 实验原理

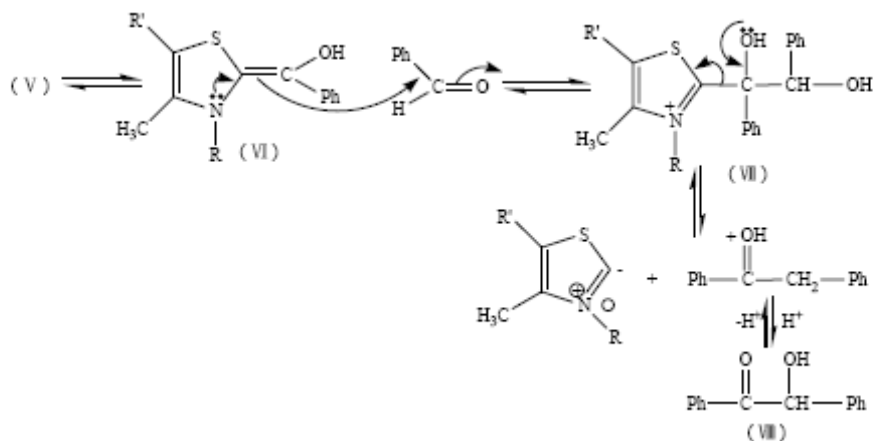
本实验采用了有生物活性的辅酶维生素B1(Thiamine)来代替剧毒的氰化物完成安息香缩合反应，反应时，维生素B1 分子中的噻唑环上的氮原子和硫原子邻位的氢，在碱的作用下可生成负碳离子(IV)。



然后(IV)与苯甲醛作用生成中间体(V)，(V)可以被分离得到。



(V)经异构化脱去质子得到了中间体烯胺(VI)，(VI)与另一分子苯甲醛作用时就得到了缩合中间物(VII)，再进一步得到产物(VIII)。



三 实验步骤

(一) 具体操作方法

1. 在100 ml三颈烧瓶上装有回流冷凝管, 加入3.5g (0.010 mol)维生素B1 和7 ml 水, 使其溶解, 再加入30 ml 95% 乙醇。在冰浴冷却下, 自冷凝管顶端, 边摇动边逐滴加入8 ml 左右 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠, 约需 5min。当碱液加入一半时溶液呈淡黄色, 随着碱液的加入溶液的颜色也变深。

2. 量取20 ml (20.8g, 0.196 mol)苯甲醛, 倒入反应混合物中, 加入沸石, 于60~76°C水浴上加热90 min(或用塞子把瓶口塞住于室温放置48h 以上), 此时溶液的酸度应在pH=8~9之间。反应混合物经冷却后即有白色晶体析出。抽滤, 用100 ml 冷水分几次洗涤, 干燥后粗产品重14~15g, 熔点132~134°C(产率60~70%)。

3. 用95%乙醇重结晶, 每克产物约需乙醇6 ml。纯化后产物为白色晶体, 熔点134~136°C。

4. 测定纯产品的红外光谱并与安息香的已知红外光谱图对比, 指出其主要吸收带的归属。

(二) 注意事项

(1) 维生素B1 受热易变质, 将失去催化作用。应放于冰箱内保存, 使用时取出, 用后及时放回冰箱中。

(2) 苯甲醛极易被空气中的氧所氧化, 如发现实验中所使用的苯甲醛有固体物苯甲酸存在, 则必须重新蒸馏后使用。

四 总结

(一) 数据处理

1. 计算产率
2. 熔点
3. 红外光谱分析

(二) 讨论

试将你测定的红外光谱图与标准谱图比较, 并对主要吸收带进行解释, 指出其归属。

五 实验延伸

参考文献

1. 吴世晖, 周景尧, 林子森等编著, 中级有机化学实验, 高等教育出版社, 1986.

六 思考题

1. 为什么要向维生素B1 的溶液中加入氢氧化钠? 试用化学反应式说明。
2. 合成安息香可选择的催化剂有哪些?

实验二 安息香衍生物的合成及表征

一 实验目的

1. 学习由安息香氧化合成二苯乙二酮，并用薄层监测反应进程。
2. 学习二苯基乙醇酸重排及合成方法。
3. 学习光敏引发剂安息香醚的合成。

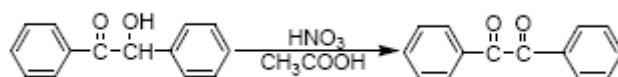
二 实验原理

1. 二苯乙二酮的合成及薄层层析法监测反应进程

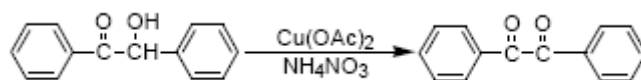
苯偶酰(Benzil, 二苯基乙二酮)是重要的有机合成试剂, 通常由安息香氧化而得, 能使安息香氧化的试剂很多, 常用的氧化剂有硝酸、醋酸铜、三氯化铁等。本实验以安息香为原料, 利用氧化剂将二苯羟乙酮氧化为二苯基乙二酮, 根据所用氧化剂的不同, 合成可有多种方法。

简单的薄层层析法虽然不能准确地说明反应混合物中各组分的含量, 但是它却可以方便而又清楚地告诉我们氧化反应的进程。在反应过程中, 通过不断取样进行分析来监测反应的进程有着实际应用的意义。如果反应进行时, 不加以监测, 为了保证反应完全, 往往采取加长反应的时间, 这不仅浪费了时间和能源, 而且已经得到的产物往往还会进一步发生变化, 使收率和产品纯度都较低。

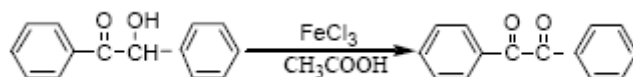
方法一: 硝酸氧化法。用硝酸氧化法较为简便, 但反应中释放出的二氧化氮会对环境产生污染:



方法二: 醋酸铜氧化法。安息香可以被温和的氧化剂醋酸铜氧化生成 α -二酮, 铜盐本身被还原成亚铜态。实验经改进后使用催化量的醋酸铜, 反应中产生的亚铜盐可不断被硝酸铵重新氧化生成铜盐, 硝酸铵本身被还原为亚硝酸铵, 后者在反应条件下分解为氮气和水。改进后的方法在不延长反应时间的情况下可明显节约试剂, 且不影响产率及产物纯度。

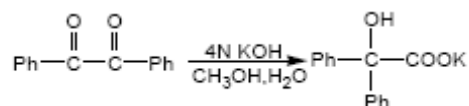


方法三: 三氯化铁氧化法。FeCl₃ · 6H₂O 也是安息香氧化的良好氧化剂, 不仅避免了常用的硝酸氧化法中产生有毒的氮的氧化物, 而且收率高、质量好、操作方便、安全。

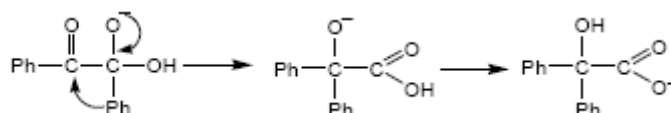


2. 二苯基乙醇酸的合成

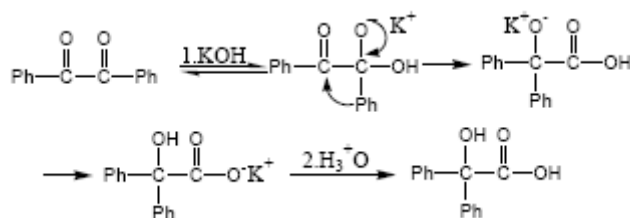
二苯基乙二酮是一个不能烯醇化的 α -二酮, 当用碱处理时发生了碳骨架的重排, 得到二苯基乙醇酸。由于二苯基乙醇酸是这种类型重排中最早一个实例的产物, 故此类型的重排亦称为二苯基乙醇酸重排。



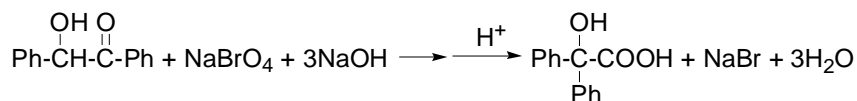
此反应是由羟基负离子向二苯基乙二酮分子中的一个羰基加成, 形成活性中间体而开始的。此时另一个羰基则是亲电中心, 苯基带着一对电子进行转移重排, 而反应的动力是生成的羧基负离子的稳定性。



一旦生成羧酸盐, 经酸化后即产生二苯基乙醇酸。这一重排反应可普遍用于将芳香族 α -二酮转化为芳香族 α -羟基酸, 某些脂肪族 α -二酮也可发生类似的反应。总反应式为:

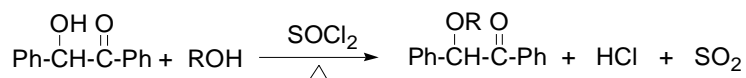


二苯基乙醇酸也可直接由安息香与碱性溴酸钠溶液一步反应来制备, 得到高纯度的产物。



3. 安息香醚的合成

安息香醚是一类重要的光引发剂，在光敏涂料、光固型感光树脂印刷版和光致抗蚀剂中，多采用安息香醚类光敏剂。1970年代以来，国内外文献接连报道过以三氯化磷、三氯化铝、亚硫酸氯、三氯氧磷、光气、氯甲酸三氯甲酯为催化剂的合成方法。本实验采用安息香和醇在氯化亚砷催化剂的存在下脱水生成相应的安息香醚。



三 实验步骤

(一) 具体操作方法

1. 二苯乙二酮的合成及薄层层析法监测反应进程

1) 制备薄层板。

用硅胶GF₂₅₄作吸附剂，其中掺入1% 羧甲基纤维素钠作为粘合剂，在7.5×2.0cm 的洁净玻片上均匀地制成薄层硬板。于室温晾干后，置于烘箱中逐步升温至110℃，活化1h，为了跟踪氧化反应的进行，每人准备上述薄层板6 块和20×10 cm 薄层板1块(硅胶GF₂₅₄和1%羧甲基纤维素钠)。实验中使用的展开剂是二氯甲烷。

2) 标准样品R_f 值的测定。

首先使用安息香和二苯基乙二酮的标准样品的混合物溶液在20×10cm 薄层板上进行点样，展开，测出二点的R_f 值。

3) 合成

方法一：

在100ml 四口瓶上装有回流冷凝器和温度计，另一颈上用标准磨口塞塞紧。将6.0g 粗品安息香和30ml 冰醋酸及15ml 浓硝酸(70%，比重1.42)混合均匀。将此反应混合物在水浴上加热至液体温度为85~95℃，此后每隔15-20min 用细毛细管取出少量的反应液。

在7.5×2.0cm 薄层板上点样2~3 次,每次约数微升(μL),并将薄层板放置使醋酸和硝酸挥发,然后用二氯甲烷展开,在紫外灯下观测。如此不断地观察安息香是否已全部转化为二苯基乙二酮。

当安息香已全部(或接近全部)转化为二苯基乙二酮后,将反应液冷却并加入120ml 水和120g 冰的混合物。此时有黄色的二苯基乙二酮结晶出现。抽滤,并用少量冰水洗涤结晶固体,干燥后,用甲醇进行重结晶,计算产率。

测定产品的熔点和红外光谱,纯二苯基乙二酮为黄色晶体,熔点为95℃,并与二苯基乙二酮的已知谱图对比,指出其主要吸收带的归属。

方法二:

在装有回流冷凝器、温度计和搅拌子的100ml 四口瓶中加入4.3g (0.02mol) 安息香、12.5ml 冰醋酸、2g 粉状的硝酸铵和2.5ml 2%醋酸铜溶液,开动搅拌,缓缓加热,当反应物溶解后,开始放出氮气,继续回流1.5h 使反应完全。将反应混合物冷至50-60℃,在搅拌下倒入20 ml冰水中,析出二苯基乙二酮结晶,抽滤,冷水洗涤,尽量压干,干燥后为3~3.5g。如制备纯品可用75%的乙醇水溶液重结晶,熔点94~96℃。

测定产品的熔点和红外光谱,纯二苯基乙二酮为黄色晶体,熔点为95℃,并与二苯基乙二酮的已知谱图对比,指出其主要吸收带的归属。

2. 二苯基乙醇酸的合成

在50ml 圆底烧瓶中溶解2.5 g 氢氧化钾于5 ml 水中,加入2.5g 二苯乙二酮溶于7.5 ml 95%乙醇的溶液,混合均匀后,装上回流冷凝管,在水浴上回流15 min。然后将反应混合物转移到小烧杯中,在冰水浴中放置约1h(也可将反应混合物用表面皿盖住,放至下一次实验,二苯乙醇酸钾盐将在此段时间内结晶),直至析出二苯乙醇酸钾盐的晶体。抽滤,并用少量冷乙醇洗涤晶体。

将过滤出的钾盐溶于70ml 水中,用滴管加入2 滴浓盐酸,少量未反应的二苯乙二酮成胶体悬浮物,加入少量活性炭并搅拌几分钟,然后用折叠滤纸过滤。滤液用5%的盐酸酸化至刚果红试纸变蓝(约需25ml),即有二苯乙醇酸晶体析出,在冰水浴中冷却使结晶完全。抽滤,用冷水洗涤几次以除去晶体中的无机盐。粗产物干燥后约1.5-2g,熔点147~149℃。

进一步纯化可用水或苯重结晶,并加少量活性炭脱色,二苯乙醇酸产量约1.5g,熔点

148~149℃。

纯二苯乙醇酸为无色晶体，熔点150℃。

3. 安息香异丙醚的合成

在搅拌下，将21.2g 安息香和40ml 异丙醇加热至微沸，再慢慢加入适量的亚硫酸氯，然后继续回流五小时。反应过程中产生的酸性气体用稀碱吸收。反应完成后，将反应混合物冷却，滤出粗产物，用稀乙醇重结晶一次，得纯品22.5g，熔点76-77℃

(二) 注意事项

1. 铺板时使用1% 羧甲基纤维素钠溶液与硅胶GF₂₅₄调成糊状，1% 羧甲基纤维素钠溶液提前配制，并经长时间静置，使用时吸取上层清液。活化薄层板时，从低温升起，到105℃时开始计时0.5 小时。

2. 安装仪器，别忘了安装气体吸收装置；

3. 点样用的毛细管可自行在酒精灯上拉制。

4. 反应开始后（到所需温度后），每隔一定时间，用薄层板检测反应进程，直到反应完成（注意：一块板可点两个样，第一次点一个标准样；取样浓度要控制，否则展不开；薄层板用紫外灯显色，画下斑点实际形状；最终将所有板画在报告纸上）。

5. 2%醋酸铜配制方法：溶解2.5g水合硫酸铜于100ml 10%醋酸水溶液中，充分搅拌后滤去碱性铜盐的沉淀。

四 总结

(一) 数据处理

1. 计算产率

2. 熔点

3. 红外光谱分析

(二) 讨论

产物二苯基乙二酮为一黄色结晶固体，原料安息香为白色固体。试从原料与产物的结构特点出发说明这种颜色的变化。

五 实验延伸

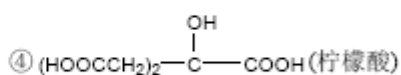
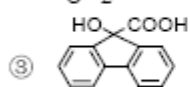
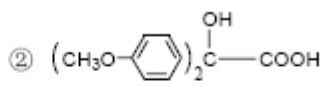
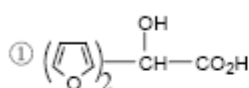
参考文献

1. 吴世晖，周景尧，林子森等编著，中级有机化学实验，高等教育出版社，1986.
2. 霍宁E.C.主编，南京大学有机室译，有机合成，第一集，北京，科学出版社，1981，87.

六 思考题

1) 用醋酸铜氧化安息香制二苯乙二酮的反应中，试用反应方程式表示硫酸铜和硝酸铵在与安息香反应过程中的变化。

2) 如何由相应的原料经二苯乙醇酸重排合成下列化合物



3) 已知安息香: $\lambda_{\max} = 248\text{nm}(\text{EtOH})$; 二苯基乙二酮: $\lambda_{\max} = 260\text{nm}(\text{EtOH})$, 试用此二数据确定用薄层板分离得到的两个点各是哪一个化合物, 并算出各自的 R_f 值。哪一个化合物的 R_f 值大一些, 为什么?

实验三 槐米中芦丁、槲皮素的提取、分离及含量测定

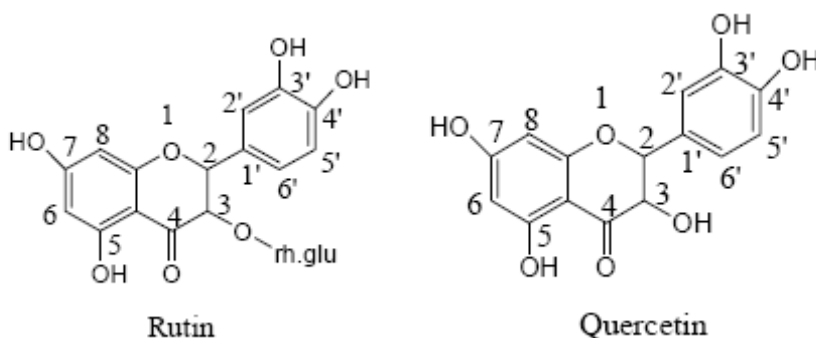
一 实验目的

1. 通过槐米中芦丁的提取和精制，了解天然产物的简单提取方法，掌握碱溶液沉淀法提取黄酮类化合物的原理和方法。
2. 掌握利用紫外分光光度法对化合物进行定性、定量的原理和方法。

二 实验原理

芦丁(Rutin)亦称芸香甙(Rutinoside)，广泛存在于植物中，其中以槐米(即槐树的花蕾，中药药房有出售，以新鲜、干燥的为好)和荞麦叶内含量较高(随生长期不同，含量有所变化)。槐米中含量最高达12~16%。芦丁为维生素P类药物，有助于保持毛细血管的正常弹性和调节毛细血管壁的渗透作用，临床上用于治疗高血压的辅助药物和毛细管性止血药。此外，对放射性伤害所引起的出血症也有一定的治疗作用。

芦丁为淡黄色针状结晶，含3分子结晶水，其熔点为174~178℃，不含水的芦丁熔点188℃。芦丁在沸水的溶解度相当大(1:200)，而在冷水中的溶解度很小(1:10000)，溶于热甲醇(1:7)，冷甲醇(1:100)，热乙醇(1:30)，冷乙醇(1:300)，难溶于乙酸乙酯，不溶于苯、氯仿、乙醚及石油醚等溶剂，芦丁分子结构中含有酚羟基，呈弱酸性，易溶于碱液中呈黄色，酸化后又析出，所以可用水煮沸的方法提取。



芦丁中的苷键属于缩醛结构，易为稀酸催化水解，水解产物主要有甙元槲皮素(Quercetin)、鼠李糖和葡萄糖。槲皮素，即芸香甙元，为黄色针结晶，含2分子结晶水的槲皮素熔点313~314℃，不含结晶水的槲皮素熔点316℃，溶于热乙醇(1:23)，冷乙醇(1:300)，

冰醋酸，乙酸乙酯，丙酮等溶剂，不溶于苯、氯仿、乙醚、石油醚和水中。

利用紫外分光光度法先分别扫描出芦丁、槲皮素标准品的紫外图谱，再分别扫描出样品芦丁、槲皮素的紫外图谱，进行对照后，根据吸收峰峰形、最大吸收峰位置是否一致，即可定性；根据朗伯—比尔定律，配制槲皮素标品的系列溶液做成标准曲线，即可定量测出槲皮素的含量。

三 操作步骤

(一) 具体操作方法

1. 芦丁的提取

将粉碎好的槐米20g 倒入装有回流冷凝管的1000ml 三口烧瓶中，加沸水200ml，搅拌下加入石灰乳，调节PH 8-9，继续加热煮沸30min（在煮的过程中，随时补加失去的水，并保持PH 8-9），趁热用四层纱布过滤，残渣同样提取一次，将两次滤液合并，用盐酸调节PH 3-4，稍冷后，放置冰箱中冷却，待全部固体析出后，离心，抽滤，用蒸馏水洗涤，70℃以下干燥，得粗制芦丁。

2. 芦丁的精制

取粗制芦丁加蒸馏水300ml，煮沸至芦丁全部溶解，趁热立即抽滤，自然冷却至固体全部析出后，抽滤，得芦丁精制品，70℃以下干燥，称重，计算产率。

3. 芦丁的水解

称取1g 精制芦丁，放入250ml 圆底烧瓶中，加入1%硫酸水溶液100ml，装上回流冷凝管，煮沸回流约30min~1.5h，瓶中混浊液逐渐变为澄清的棕黄色液体，最后有大量黄色沉淀物生成（水解是否完全可用薄层确定），冷却、抽滤，干燥，称重，计算产率。

4. 紫外光谱测定

(1) 分别称取 0.5mg 芦丁和 0.3mg 槲皮素的标准品，用乙醇分别溶解在 50ml 容量瓶中。

(2) 分别称取 0.5mg 芦丁和 0.3mg 槲皮素的提取物，用乙醇溶解在 50ml 容量瓶中。

(3) 以乙醇为空白试剂，作出相应的光谱图，并比较标准品与提取物之间的差异以及 λ_{\max}

(4) 标准曲线绘制

称量 2.5mg 槲皮素标准品于 50ml 容量瓶中，用无水乙醇稀释至刻度。分别移取上述贮液 1ml、2ml、3ml、4ml、5ml、6ml 于 25ml 容量瓶中，用无水乙醇稀释至刻度，以上步所测槲皮素 λ_{\max} 为测定波长，分别测出上述溶液的 A 值，以槲皮素含量为横坐标，A 值为纵坐标，绘制标准曲线。

(5) 提取物中槲皮素的含量测定

称取 0.5mg 芸香苷水解物与 50ml 容量瓶中，用无水乙醇稀释至刻度，按上述光谱测定步骤测得 A 值，计算槲皮素的含量。

(二) 注意事项

1. 槐米必须粉碎，以提高提取效率。
2. 要用沸水提取，而不能加凉水慢慢加热提取。
3. 提取过程中，不断加入石灰乳清液，调节PH值。
4. 芦丁析出后，可以用离心的方法代替过滤，离心后上清液不能倒掉，放置后，还可析出芦丁。
5. 粗芦丁过滤时，要用水洗两次，每次5 毫升。

四 总结

(一) 数据处理

1. 计算槐米中芦丁含量
2. 计算槲皮素含量

(二) 讨论

1. 怎样能进一步提高芦丁的提取率？

2. 试从结构的角解释芦丁和槲皮素 λ_{\max} 的差异?

五 实验延伸

参考文献

1. 王宪楷主编, 天然药物化学, 人民卫生出版社, 1989, 272.

六 思考题

1. 为什么从槐米中提取芦丁时开始不能加冷水慢慢煮沸, 而要直接加沸水提取?

2. 用紫外光谱能测定哪些化合物, 溶剂该如何选择?

实验四 [Co(II)Salen] 配合物的制备和载氧作用

一 实验目的

1. 通过 [Co(II)Salen] 配合物的制备掌握无机合成中的一些基本操作技术；
2. 通过 [Co(II)Salen] 配合物的吸氧量测定和放氧观察了解某些金属配合物的载氧作用机制。

二 实验原理

在自然界的生物体中，有许多含有过渡金属离子的蛋白，其中有些金属蛋白，在一定条件下，能够吸收和放出氧气，以供有机体生命活动的需要。例如，含铁的肌红蛋白、血红蛋白、含铜的血清蛋白和含钒的血钒蛋白等。这些天然的载氧体结构复杂，很早就被发现。在一些比较简单的无机配合物中也观察到类似的现象，这些简单的无机配合物已广泛地被作用研究载氧体的模拟化合物。其中研究得最多的是钴的配合物。如双水杨缩乙二胺合钴 [Co(II)Salen] (见图5-1)。

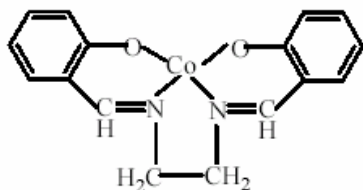


图5-1 [Co(II)Salen]配合物

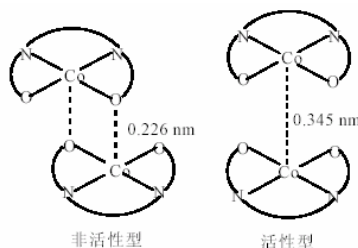
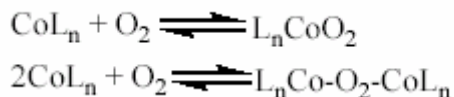


图5-2 [Co(II)Salen]结构

从钴配合物的载氧化作用研究中发现，它们与氧的结合可以有两种不同的类型：

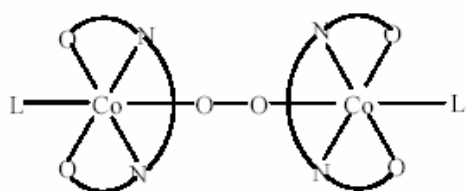


由于配体L 的性质、反应温度、使用溶剂等条件的不同，Co 与O₂ 的摩尔数比可以是1：1 或2：1。

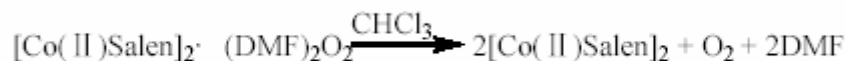
本实验以[Co(II)Salen]为例来观测配合物的吸氧和放氧作用。[Co(II)Salen]配合物由于制备条件的不同可以有两种不同的固体形态存在（见图5-2），一种是棕褐色粘状产物(活性型)，在室温下能迅速吸收氧气；另一种是暗红色晶体(非活性型)，在室温下稳定，不吸收氧气。

由图5.2 可见，活性型[Co(II)Salen]配合物是一个双聚体，其中一个[Co(II)Salen]分子中的Co 原子和另一个分子中的Co 原子相结合；非活性型[Co(II)Salen]配合物也是一个双聚体，它是一个[Co(II)Salen]分子中的Co 原子与另一个分子中的O 原子相结合。活性型[Co(II)Salen]配合物在室温能吸收氧气，在较高温度下放出氧气，这种循环作用可以进行多次，但载氧能力随着循环的进行而不断降低。

非活性的[Co(II)Salen]配合物在某些溶液剂(L)中，例如二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、吡啶(Py)等，能与溶剂配位而成活性型，后者能迅速吸氧气而形成一种2:1 的加合物([Co(II)Salen]₂(L)₂O₂)，其结构为：



在DMF 溶剂中所形成的氧加合物[Co(II)Salen]₂(DMF)₂O₂ 是细颗粒状的暗褐色沉淀，不易过滤，可用离心分离法得到暗褐色沉淀，加合物中Co 和O 的摩尔数比可用气体容积测量法测定。当给[Co(II)Salen]₂(DMF)₂O₂ 加合物中加进弱电子给予体氯仿或苯后，加合物将慢慢溶解，不断放出细小的氧气流，并产生暗红色的[Co(II)Salen]溶液。



三 实验步骤

(一) 具体操作方法

1. 仪器

制备装置(见图5-3)

吸氧装置(见图5-4)

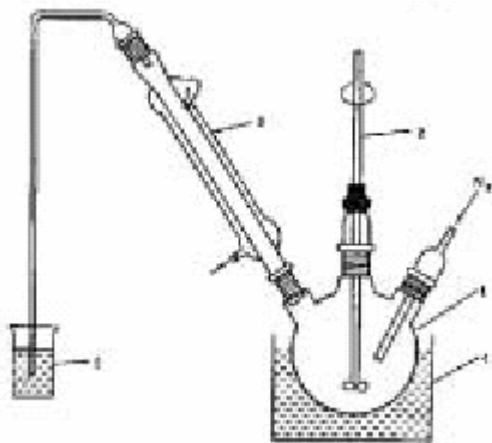


图5-3 制备装置

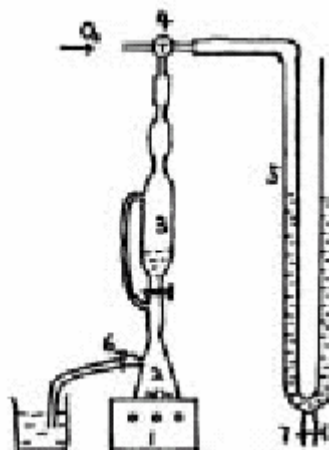


图5-4 吸氧装置

置

- | | | | |
|-----------|--------|-------|---------|
| 1 三颈瓶 | 2 搅拌器 | 3 冷凝管 | 1 磁力搅拌器 |
| 2 带支管三角烧瓶 | 4 水浴 | 5 水封 | 3 常压 |
| 分液漏斗 | 4 三通活塞 | | 5 |
| 带刻度U形管 | | | |

2. 非活性型[Co(II)Salen]的制备

在制备装置图5.3 的250 mL 三颈瓶中注入80 mL 95%乙醇，再注入1.6 mL 水杨醛。在搅拌情况下，注入0.7 mL 70%(或0.5 mL 99%)乙二胺，让其反应4~5 min。此时生成亮黄色的双水杨缩乙二胺片状晶体。然后向三颈瓶中通入氮气赶走装置中的空气，再调节氮气流使速度稳定在每秒1~2 个气泡。这时让冷却水进入冷凝管，并开始加热水浴使温度保持70~80℃。溶解1.9g 醋酸钴于15 mL 热水中，在亮黄色片状晶体全部溶解后，把醋酸钴溶液迅速倒入三颈瓶中，立即生成棕色的胶状沉淀，在70~80℃时搅动40~50 min，在这段时间内棕色沉淀慢慢转为暗红色晶体。移去水浴用冷水冷却反应瓶，再中止氮气流。抽滤晶体，用5 mL 水洗涤三次，然后用5 mL 95%乙醇洗涤。在真空干燥器中干燥(或红外灯烘干)产品，最后称重并计算产率。

3. [Co(II)Salen] 配合物的吸氧测定

首先检查吸氧装置(图5.4)是否漏气。关闭6，旋转三通活塞4 使2、3 与U形管5 相通，向U形管敞口的一边加入少量水，使其左右有一液面差。如果U形管中的液面仅在开始时稍有下移，以后即维持恒定，这表明装置不漏气；如果液面继续下降则表明装置漏气。这时应检查各接口处是否密闭，经检查和调整后，再重复试验，直到不漏气为止。

准确称取0.05~0.1g 的 [Co(II)Salen] 配合物，放入2 中，并放入磁子。然后量取5~8 mL DMF(或DMSO)放入3 中，注意此时不能让DMF 进入2 中。旋转三通活塞4 使O₂ 进入

3、2 中，赶去装置中的空气并使整个装置中充满氧气，气体从6 处放出，约几分钟后，关闭O₂，并夹紧6。这时旋转4 使2、3 与5 相通，调节7 使两液面在同一水平，这时装置内的压力与大气压力相等，读出和体系相连一端U 形管中液面的刻度。打开活塞2 使DMF 流入2 中，并同时开启磁力搅拌器1，一直到U 形管中液面不再明显变化为止(约20~30min)，这时给U 型管中加水，使两液面相平，读取读数，此读数与第一次读数之差即为吸氧体积。平行测量三次，每次三角瓶2 必须干燥。读取此时的温度和大气压。

4. 加合物在氯仿中反应的观察

把上面的气体测量的氧加合物[Co(II)Salen]2(DMF)2O₂ 转移到两个离心管中，使这两个离心管保持重量平衡，然后在离心机上离心分离使沉淀沉积在离心管底部，小心除去上层溶液，得到暗褐色的加合物固体保留在离心管底部，沿管壁慢慢注入3 mL 氯仿，不要摇动或搅动，细心观察管内所发生的现象。

(二) 注意事项

1. [Co(II)Salen]的制备中，通入氮气的气量不要太大；
2. 装置不能漏气。

四 总结

(一) 数据处理

1. [Co(II)Salen] 配合物的吸氧体积

室温: _____ °C 大气压: _____ mmHg 室温时饱和水蒸汽压: _____ mmHg

No.	样品质量(g)	吸氧体积/mL	平均体积/mL
1			
2			
3			

2. 计算 [Co(II)Salen] 的产率

3. O:[Co(II)Salen] 物质的量之比的计算

[Co(II)Salen]的物质的量n₁:

$$n_1 = \frac{W}{M}$$

式中，W 为[Co(II)Salen]配合物的质量，M 为[Co(II)Salen]的摩尔质量(325)。

O₂ 的物质的量n₂：

由理想气体方程 $pV=nRT$ ，测得一定温度和压力下吸收氧气的体积，就可以求出O₂ 的物质的量n₂。

由n₁ 和n₂ 即可求得O₂ :[Co(II)Salen]的物质的量之比。

4. 观察并解释加合物在氯仿中的现象，并用反应方程式表示。

(二) 讨论

根据实验结果对:[Co(II)Salen] 吸氧和放氧进行解释。

五 实验延伸

参考文献

1. T.G.Appieton,j.Chem.Educ.,54,443(1977).
2. 王伯康主编，综合化学实验，南京大学出版社，2000.
3. 胡道道，房喻，侯莉莉，化学通报，1992，3：43.

六 思考题

1. 在制备[Co(II)Salen]配合物过程中通氮起何作用？
2. [Co(II)Salen]配合物在溶剂DMF 和CHCl₃ 有两种性质截然不同的吸氧和放氧作用，试从溶剂的性质来解释其所起的作用？

实验五 三乙二胺合钴配离子光学异构体的制备、离析和旋光度测定

一 实验目的

1. 了解配合物的光学异构现象；
2. 掌握三乙二胺合钴配离子光学异构体的制备、拆分和比旋光度的测定。

二 实验原理

光学异构体是配合物中的一类重要的异构体。凡是两种构造相同，但彼此互为镜象而又不能重叠的化合物称为光学异构体（或称对映异构体）。在光学异构体的分子中，相应的键角和键长都相同，只是由于分子原子的空间排列方式不同，使偏振光的振动平面旋转方向不同，这是光学异构体在性质上的最特征的差别。理论和实践都证明，只有不具有对称中心、对称面和反轴（但可以有对称轴）的分子才可能有光学异构体。因为三个原子本身可以组成一个对称平面，所以有光学活性的分子至少必须包括四个原子。光学异构体在有机化学中是常见的。在有机化合物的分子中，常常依据是否有非对称碳原子来判别光学异构体。但必须指出，含有非对称碳原子的分子中，不一定都具有光学活性，因为有的分子内部的另一部分含有排列方向相反的不对称碳原子，存在对称面的内消旋物，而使右旋构型和左旋构型的旋光性两者自行抵销(3-1a)；另外还有不易分离的相同数量的右旋和左旋分子组成的混合物，其旋光能力也相互抵销，被称为外消旋物(图3-1b)。

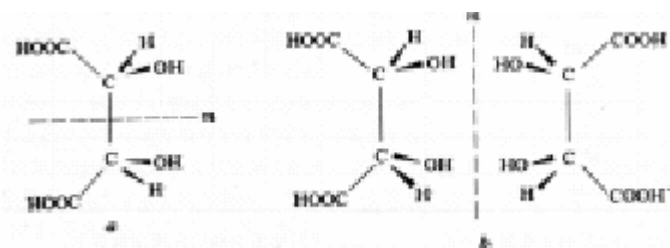


图3-1 内消旋和外消旋(a 内消旋酒石酸, b 外消旋酒石酸)

1912 年A.Werner 制备和离析出第一个过渡金属配合物 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的两种光学异构体，其构型如图3-2 所示。其中一种异构体使偏振光的振动平面向右旋转，而另一种异构体使偏振光的振动平面向左旋转，通常以*d* 或 (+) 表示右旋，而以*l*(-)表示左旋。物质使偏光的振动平面旋转的能力可以用比旋光度 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 来表示。 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 在某一波长 λ 和温度*t* 时每mL 溶液中所含物质为1g 的测定长度为1dm时所产生的旋转角度，它对某一物质是一定值，可用下式表

示：

$$[\alpha]_d = \frac{\alpha}{lc}$$

式中 l 为样品的测定长度以分米表示, c 为每mL 溶液中所含样品的g 数, α 为旋转角度读数。

化学中, 常用摩尔光度 $[\alpha_M]_\lambda$ 来表示物质的旋光能力。

$$[\alpha_M]_d = \frac{M[\alpha]_d}{100}$$

光学活性物质的旋光度随着波长的不同而变化, 一种光学异构体可以在某一波长下使偏振光的振动平面右旋, 而在另一波长时使偏振光的振动平面左旋。所以近年来常用旋光色散(ORD)和圆二色(CD)曲线来表示物质的光学活性, 光学活性物质的摩尔旋光光度 $[\alpha_M]_\lambda$ 与波长 λ 的关系图, 称为旋光色散 (ORD) 曲线; 光学活性物质的左旋偏振光和右旋偏振光的摩尔吸收系数的差 $\epsilon_l - \epsilon_d$ ($\Delta \epsilon$) 与波长 λ 的关系图, 称为圆二色(CD)曲线(图3-3)。曲线有极大值, 而ORD 曲线在极大吸收位置出现转折点, 互为对映体的旋光度 $[\alpha_M]_\lambda$ 值相等, 但符号相反。旋光色散和圆二色曲线及有关现象, 总称为科顿效应, 正科顿效应相应于ORD 曲线上 $[\alpha_M]_\lambda$ 随波长增加而由负值向正值改变、CD 曲线上的 $\Delta \epsilon$ 为正值, 负科顿效应正好相反。

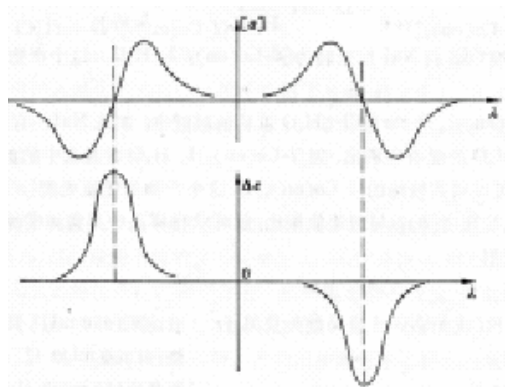


图3-3 旋光色散曲线(上)和圆二色曲线(下)

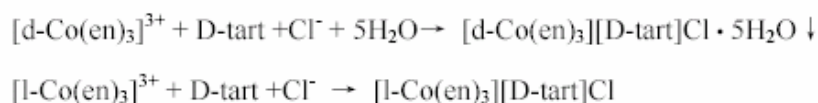
习惯上通常规定 $[\alpha]_\lambda$ 为正值时是右旋异构体, $[\alpha]_\lambda$ 为负值时是左旋异构体。在ORD 曲线中较短波长 $[\alpha_M]_\lambda$ 为负值(对应于CD 曲线上 $\Delta \epsilon$ 为正值)时是右旋异构体, 而在较短波长 $[\alpha_M]_\lambda$ 为正值(对应于CD 曲线上 $\Delta \epsilon$ 为负值)时是左旋异构体。但右旋和左旋异构体只是反映物质对偏振光有两种不同的旋光性质, 并没有指出那一种旋光异构体的真正立体几何构型。如 $d-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 异构体究竟是图3-2 中左边的还是右边的几何构型, 直到1954 年日本人利用特殊的X 射线技术才确定 $d-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 异构体是图3-2 左边的那种立体几何构型。虽然在光学活性物质的对映体和它的绝对构型之间有必然的关系, 但由于光学

活性的理论很复杂，同时用X 射线测定的真正几何构型又很少。因此，现在还不能利用ORD 曲线或CD 曲线来确定光学异构体的绝对构型，目前只能与具有相类似结构而己知其绝对构型的光学异构体的ORD 或CD 曲线相比较，若有相同的符号的科顿效应，则两者具有相同的绝对构型。毫无疑问，利用ODR 或CD 曲线来确定光学异构体的绝对构型将是未来研究的任务。

光学异构体的化学性质相同，用普通的方法不能直接制得光学异构体，而总是得到它们的外消旋混合物。要得到每种纯的对映体，必须用一定的方法来把外消旋混合物分开，这种方法叫做外消旋体的离析。常用的一种方法是化学离析法，就是使混合物的外消旋离子与另一种带相反电荷的光学活性化合物作用得到非对映异构体，根据它们溶解度的不同，选择适当的溶剂用分步结晶的方法把它们拆分开，得到某一种纯的非对映体，最后再用非光学活性物质处理，

可使一对光学活性盐恢复成原来的组成。

本实验欲制备和离析光学异构体 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ，在它们的外消旋混合物中，加入D-酒石酸盐（用D-tart 表示）而使光学异构体分离：



$[\text{d-Co}(\text{en})_3][\text{D-tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与NaI 反应转为 $[\text{d-Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，这个产物的比旋光度 $[\alpha]_{20}^{\text{D}}$ 为 $+89^\circ$ 。

在沉淀出 $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{D-tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以后的溶液中，加入NaI，有 $[\text{d-Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $[\text{l-Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物析出，因 $[\text{l-Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在温水中的溶解度比其对映体大得多，因此重结晶可以得到较纯的 $[\text{l-Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$ ，这个产物的比旋光度 $[\alpha]_{20}^{\text{D}}$ 为 -89° 。。由实验测得各异构体的比旋光度与理论值相较，就可求得样品中异构体的纯度。

三 实验步骤

（一）具体操作方法

1. 酒石酸钡的制备

在250mL 烧杯中，把5g D-酒石酸溶于50mL 水中，边搅动边缓慢地加入13g 碳酸钡，加热并连续搅动0.5h 以确保反应完全，滤出沉淀并用冷水洗涤，随后在110℃烘干。

2. $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的制备

在一只250mL 吸滤瓶上装一只橡皮塞，塞上带一根玻璃管伸入到瓶底，瓶中加入20mL 24%的乙二胺溶液和5mL 浓盐酸，再加入硫酸钴溶液（7g 硫酸钴溶于15mL 水中）和1g 活性炭，通急空气流2h（如图3-4 所示），使Co²⁺氧化到Co³⁺，这时有[Co(en)₃]³⁺生成。

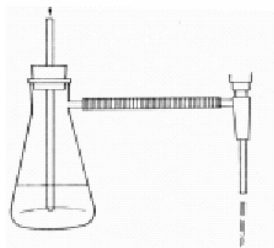


图3-4 [Co(en)₃]³⁺的制备装备



当氧化完成时，用稀盐酸和稀乙二胺调节pH 到7.0~7.5，把此溶液转入到100mL 烧杯中，在蒸汽浴上加热15min，使反应完全，溶液冷却后过滤以除去活性炭。

在所得的[Co(en)₃]³⁺的溶液中，加入7g D-酒石酸钡，充分搅动并在蒸汽浴上加热0.5h，抽滤出硫酸钡沉淀，用少量热水冲洗沉淀，蒸发滤液到约15mL，冷却浓缩液，有橙红的[d-Co(en)₃][D-tart]Cl·5H₂O 晶体析出，过滤。保留滤液为离析.l 异构体用。橙红色晶体用约10mL 热水重结晶，用乙醇洗涤晶体并晾干。

3. [d-Co(en)₃]³⁺·H₂O 的制备

在100mL 烧杯中用10mL 热水溶解[d-Co(en)₃][D-tart]Cl·5H₂O 晶体，并注入0.5mL 浓氨水，在充分搅动下，再注入碘化钠溶液（9g NaI 溶解于8 mL 热水中）。在冰水中冷却此溶液，过滤得橙红的[d-Co(en)₃]³⁺·H₂O 针状晶体，并用10mL 30%NaI 溶液洗涤，最后再用少量无水乙醇和丙酮洗涤，晾干，记录产量。

4. [l-Co(en)₃]³⁺·H₂O 的制备

在上面保留的滤液中，注入0.5mL 浓氨水，加热到80℃，在搅动下，加入9g 碘化钠固体，在冰水中冷却有晶体析出，过滤得到不纯的[l-Co(en)₃]³⁺·H₂O异构体，用冷却的10 mL 30%NaI 溶液洗涤，然后再用无水乙醇洗涤。产物中含有一些外消旋酒石酸盐，将它溶解在15 mL 50℃的水中，滤出不溶的外消旋酒石酸盐，加入3g 碘化钠固体于50℃的滤液中，在冰水中冷却，有橙黄色的[l-Co(en)₃]³⁺·H₂O 晶体析出，过滤。产物用少量无水乙醇和丙醇洗涤，晾干，记录产量。

5. 异构体旋光度 α 的测定

称取1.00g [d-Co(en)₃]I₃·H₂O 和[l-Co(en)₃]I₃·H₂O 异构体, 分别倒入50 mL容量瓶中, 用蒸馏水稀释到刻度。分别在旋光仪上用1dm 长的样品管测定其旋光度 α (若有旋光色散光度计, 可测定不同波长的摩尔旋光度[α_M] _{λ})。

(二) 注意事项

1. 制备中溶剂的量不要太多;
2. 取乙二胺时要戴橡胶手套。

四 总结

(一) 数据处理

1. 光学异构体的旋光度

测定温度 t: $^{\circ}\text{C}$

$$[d - \text{Co}(\text{en})_3]^{3+} : \alpha =$$

$$[l - \text{Co}(\text{en})_3]^{3+} : \alpha =$$

2. 比旋光度 [α] _{λ} ^t 和摩尔旋光度 [α_M] _{λ} ^t 的计算

按(15-1)和(15-2)式分别计算 [α] _{λ} ^t 和 [α_M] _{λ} ^t。

3. 光学异构体纯度的计算

由实验测得的 [α] _{λ} ^t 与理论 [α]_D²⁰ 相比, 可求得该样品的纯度。

$$\text{纯度}\% = \frac{\text{实测的}[\alpha]_{\lambda}^t}{\text{理论的}[\alpha]_D^{20}} \times 100\%$$

4. 计算产率。

(二) 讨论

1. 根据实验结果对影响异构体纯度的原因进行解释。
2. 光学异构体的拆分方法有哪些。

五 实验延伸

参考文献

1. R.J.Angelic, Synthesis and technique Inorganic Chemistry, 1997.
2. 日本化学会编, 无机化合物的合成(III),1975.

3. 南京大学配位化学研究所, 配位化学(无机化学丛书第十二卷), 第三章, 科学出版社.
4. 游效曾, 结构分析导论, 科学出版社,1980.

六 思考题

1. 如何判别配合物是否具有光学异构体? 若测定了它的ORD 曲线CD 曲线, 能否出它的立体构型?
2. 在纯化异构体中, 为何要用NaI 的溶液来洗涤?

实验六 荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 的高温合成

一 实验目的

1. 掌握高温合成的方法；
2. 了解发射光谱的基本原理，掌握发射光谱分析的操作方法；
3. 了解在合成中 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 操作中用二次去离子水处理和用普通蒸馏水处理所产生的微小差异；从发射光谱分析结果半定量比较痕量杂质 Cu^{2+} 对荧光粉发光性能的影响，并由此了解超纯物质的作用和意义。

二 实验原理

发光粉的化学组成及晶格结构对发光性能的影响很大，而影响这些性能的因素又很多。对于各种不同的发光材料，制备方法多种多样，主要有原料的制备、提纯、配料、灼烧、后处理几部分，现简要分述如下。

1. 对原料纯度的高要求：要获得好的发光材料，首先要求原料有很高的纯度。人们发现，对发光材料有影响的各种杂质，特别是有害杂质，即使含量极小也会使发光性能有明显变化。所以，荧光粉的基本原料要经过特殊处理，不同的发光材料有不同的要求，如 ZnS 要达到“荧光纯”，其中 Fe 、 Co 、 Ni 、 Mn 的含量不得超过 1×10^{-7} ； Cu 含量不得超过 5×10^{-6} (制备过程中要避免接触这些金属器皿)。而磷酸盐、硅酸盐、钨酸盐荧光粉的原料一般用一级品或优级品(GR)

即可。稀土荧光粉的原料纯度一般是99.99%以上。各种杂质对发光材料的影响不同，同一杂质对不同发光材料的影响也不一样。按杂质作用性质的不同，可以把杂质分为：激活剂、共激活剂、敏化剂、猝灭剂和惰性杂质。

激活剂对某种特定的化合物(即发光材料的基质)起激活作用，使原来不发光或发光很弱的材料产生发光。这类杂质叫该化合物的激活剂。它是发光中心的重要组成部分。如硫化物粉的激活剂元素常是 Cu 、 Ag 、 Mn 等。稀土荧光粉的激活剂有 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 等。有时一种发光材料可以同时含两种激活剂。

共激活剂就是与激活剂协同激活基质的杂质，以加强激活剂引起的发光，如 $(\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl})$ 和 $(\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al})$ 中的 Cl^- 和 Al^{3+} 就是 Cu 的共激活剂，当 Cu^{2+} 替换 Zn^{2+} 时， Cl^- 和 Al^{3+} 都能起电荷补偿作用，使 Cu 易于进入基质。

敏化剂对一定的发光材料来说,某种杂质有助于激活剂所引起的发光,使发光亮度增加,这类杂质叫敏化剂。因和共激活剂的作用效果一样,故有人也把敏化剂叫共激活剂。但二者的作用原理不一样。如上转换材料 $YF_3:Yb,Er$ 中 Yb 是敏化剂, Er 是激活剂,通过 Yb^{3+} 吸收激发能,把能量传给 Er^{3+} 产生发光。又如 $Y_2O_3:Eu$ 中若掺入适量的 Pr 、 Tb ,其红光亮度可以提高50%,我们就说 Pr 或 Tb 敏化了 $Y_2O_3:Eu$ 中 Eu^{3+} 的发光。

猝灭剂就是损害发光性能使发光高亮度降低的杂质。叫猝灭剂或毒剂。如上所述的 Fe 、 Co 、 Ni 等是这类杂质的典型代表。

惰性杂质是指对发光性能影响较小,不对发光亮度和颜色起直接作用的杂质。如碱金属、碱土金属、硅酸盐、硫酸盐和卤素等,分离它们比较复杂,所以,不必象对猝灭剂那样严格去除。

2. 配料:发光材料的表示式一般都只写出基质和激活剂,如 $ZnSiO_4:Mn$,正硅酸锌是基质,锰是激活剂。但制备发光材料时,除了这两类基本原料外,常加有助熔剂,有时还加还原剂、疏松剂、电荷补偿剂等。助熔剂是在发光体形成过程中起着帮助熔化和溶媒作用的物质。它可使激活剂容易进入基质,并促进基质形成微小晶体。常用的助熔剂有卤化物,碱金属和碱土金属的盐类。用量为基质的5%~25%。助熔剂的种类、含量及其纯度都对发光性能有直接影

响。制备材料时,按发光光谱的要求选择激活剂的种类和含量,一般用量很少,常为基质的10⁻⁵~10⁻²。所以,常以激活剂金属离子的盐类配成溶液加入。配料一般分干法、湿法、半干湿法。干法是把各种原料机械地混合起来,灼烧成一定的化合物或固熔体。湿法是把各种原料间的化学反应放在制备的最后阶段,炉料本身就是一定的化合物或各种组分均匀分布的固熔体。半干湿法是将干法湿法综合作用,是实验室常用的方法。

3. 灼烧:把配好的炉料在一定的环境气氛、一定温度下加热处理一定的时间,使原来不发光的炉料变成发光材料。灼烧过程中的主要作用是:

- ①基质组分间发生化学反应,从而形成某一晶体的基质;
- ②激活剂进入基质,使它处于基质晶格的间隙或置换晶格原子。

显然,灼烧是形成发光中心的关键步骤。灼烧条件(温度、气氛、时间等)就直接影响着发光性能的好坏。

灼烧温度主要依赖于基质的特性,取决于组分的熔点、扩散速度和结晶能力。组分之间的扩散速度越小,结晶能力越差,则需要的温度越高,一般以基质组分中的最高熔点的2/3为宜,但助熔剂的选择也有影响,最后由实验来确定最佳温度。一般在800~1400℃之间。

环境气氛灼烧时炉料周围的环境气氛对发光性能的影响很大。通常必须防止炉丝金属蒸气使发光体“中毒”，防止空气中的氧气使材料氧化本质。如硫化物和硒化物对氧特别敏感，即使只有微量的氧和水分都会使发光性能显著变坏。所以需要根据基质和激活剂的性质选定保护气氛。有的用N₂、He、Ar 等惰性气体；有的用还原性气氛H₂、H₂S、S 等；也有需要氧化性的气氛的。如Sb、Mn 激活的卤磷酸钙、镉灯粉，要想得到绿色材料就应在氧化性气氛中灼烧，要想得到橙黄色发光材料则需在氮气氛中灼烧。总之，环境气氛对发光粉的亮度和颜色都有直接影响。

灼烧时间长短取决于炉料的反应速度、炉料的多少。而影响反应速度的主要因素是温度。温度的改变引起活化分子数的改变。其次，发光体的形成是通过固相反应，其反应速度与表面间的接触面有关，这就要求炉料的颗粒细、混合均匀，并有适当的压力。当其他条件一定时，反应速度与颗粒半径的平方成反比。影响灼烧时间的因素很多，且材料不同，差别亦很大，从几十分钟到几小时，最终是由实验确定最佳值。

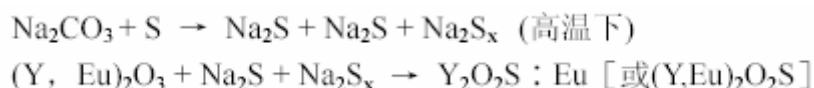
以上几方面是灼烧的主要条件。其他还有装料方式、进炉出炉的时间，冷却的快慢等都有影响，一般以热进热出速冷为宜。高温取出样品时必须注意安全。高温下取出的坩埚，不能放在冷的水泥板上，否则会引起炸裂。为解决这一问题，可将其先放在炉门盖上，再分别转移到炉顶及耐火砖上，以形成一个温度梯度。

4. 后处理: 后处理包括选粉、洗粉、包裹、筛选等工艺。这些环节常常直接影响荧光粉的二次特性，如涂复性能、老化性能等。洗粉方法有水洗、酸洗、碱洗。目的是洗去助熔剂、过量的激活剂和其他可溶杂质。因为助溶剂多是碱金属或碱土金属的盐类，这些金属离子抗电子轰击和抗紫外光作用的能力较差。它们留在发光体内会使荧光粉发黑变质，寿命缩短。出炉后的光致发光粉一般需要在紫外灯(254mm 或365mm)下进行选粉，对不发光或发光强度低、或发杂色光的部分进行剔除。然后再进行粉碎，过筛，而某些发光材料还要专门按粒度分选，以便确保提高发光亮度和制得好的发光层。在研碎发光材料时，会使发光亮度下降，因此研碎条件必须严格控制。这是因为粒度小，反射光的能力增强，导致光效降低。为了增强发光粉的稳定性，有的还要进行包膜处理。

彩色电视机的显像屏是由红、蓝、绿三种颜色(即三基色)的荧光粉组成。它们按一定几何结构涂布在显像屏内表面上，显像管中的电子枪有选择地激发三种荧光粉，从而复现摄像机传送来的各种彩色图像和信号。大家知道，通过适当地混合红、蓝、绿三种颜色，基本上可以获得自然界中的各种颜色。在三种基色中，红粉一直是发光效率最低困扰彩电发展的关键，所以，更新改变的品种最多。目前国内外使用的红粉主要是Y₂O₂S:Eu,它是一种高纯

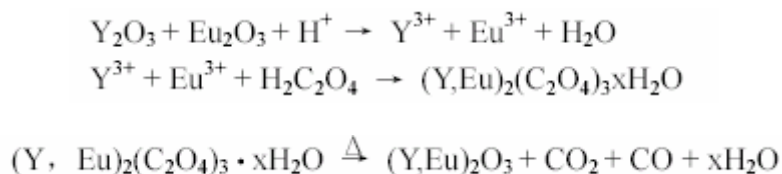
度的高温结晶物质，这里的Y₂O₃S 是发光基质材料，可以作为传递辐射能量的中间体，而Eu被称为发光材料的激活剂。Y₂O₂S : Eu 中Ce、Fe、Co、Ni 等杂质的含量不得超过一定的范围，否则将直接影响其发光性能(如光色、亮度、余辉等)，甚至根本不能发光。

Y₂O₂S : Eu 的制备方法很多，常用的有硫化氢法和固相反应法。通H₂S 可以保证发光粉有最高的化学纯度，但反应不均匀、污染环境、操作不方便，因此更多地采用固相反应法。其反应原理表示下列反应：



配料中的K₃PO₄ 是作助熔剂，还可用KH₂PO₄、Na₃PO₄ (NH₄)₂HPO₄ 等磷酸盐。用量是(Y,Eu)₂O₃ + S + Na₂CO₃ 总质量的5%左右。

Y₂O₃S : Eu 红粉原料制备的有关反应如下：



三 实验步骤

(一) 具体操作方法

1. (YEu)₂(C₂O₄)₃ · x H₂O 的制备

按Y₂O₃ : Eu₂O₃=1 : (0.062~0.07)的质量比秤好料，滴加4 mol · L⁻¹ HCl，加热，搅拌，使其刚好溶解，需要时补充少量去离子水。再加热使酸度降低，用稀氨水将溶液的pH 值调到2~3，并热至80℃待用。配制10%~15%的草酸溶液30 mL，热至80℃，将草酸溶液按化学计量过量5%~10%慢慢加到上述钇和铕的酸性溶液中(或者倒过来加)，不断搅拌，至沉淀完毕后再加入少量草酸，使沉淀静置0.5h 后抽滤或过滤，水洗至中性。过滤后将沉淀置于蒸发皿中在≤120℃下烘干。

2. (YEu)₂(C₂O₄)₃ · x H₂O 的分解

将烘干后的(YEu)₂(C₂O₄)₃ · x H₂O 倒入石英坩埚或者刚玉坩埚内，并加盖，把它移入高温炉内，升温到1000℃并保温1h，结束以后趁高温出炉。

3. Y₂O₃S : Eu 的合成

按(Y, Eu)₂O₃ : S : Na₂CO₃ : K₃PO₄=100 : 30 : 30 : 5 的质量比称料, 在玛瑙研钵中混磨均匀, 装入石英坩埚或者刚玉坩埚中压紧, 覆盖适量的硫磺及次料(即不合格的成品), 加盖盖严, 于1150~1250℃下恒温15 min, 高温出炉, 冷至室温。用水或浓度2~4mol·L⁻¹的盐酸浸泡后再用热水洗至中性, 抽滤、烘干, 即得白色的Y₂O₂S : Eu 红色发光粉。

为了比较痕量杂质的影响, 本实验可分为两部分, 一部分以二次去离子水进行实验, 另一部分以普通蒸馏水进行实验, 其它操作步骤相同。

4. 发光性能的检测和定性比较

将以上由两种水制备的样品, 分别置于紫外灯下(365nm)光照, 观察红粉所发光的光色和亮度(在条件许可时, 可利用相对亮度测试仪直接测定样品的相对亮度)。

5. 发射光谱的测定和比较谱线中Cu 线(324.754nm)的黑度

将以上由两种水制备的样品分别放于碳电极小孔内, 把电极固定在电极架上(上电极为碳棒, 下电极为样品), 打开对光灯, 调整电极, 使电极清晰成像于遮光板两侧(在对光时应关上狭缝)。打开胶片暗盒的挡板, 检查摄谱各部分的准备情况, 按拍摄要求移动光栏, 进行摄谱。将所摄谱底片暗室内进行显影处理, 晾干后在光谱放大仪上找到Cu 线的位置, 根据谱线级数查出大约含量。

(二) 注意事项

1. 制备过程中不要引入杂质;

四、总结

(一) 数据处理

1. 在365nm 下比较发光性能, 并记录其结果:

Y₂O₂S : Eu(二次去离子水处理): 光色_____ 亮度_____

Y₂O₂S : Eu(普通蒸馏水处理): 光色_____ 亮度_____

2. 将发射光谱分析结果记录于下表:

板移	光栏	样品	狭缝	遮光板	工作状态	电流	时间	
							预燃	曝光

3. 将谱线底片分析结果记录于下:

Cu 灵敏线波长_____

二次去离子水处理的样品: 谱线级数_____

普通蒸馏水处理的样品: 谱线级数_____

4. 对光谱分析和亮度检测结果作出定性比较的结论。

(二) 讨论

对影响发光粉发光的原因及发光强度进行解释。

五 实验延伸

参考文献

1. 王伯康, 钱文浙等编, 中级无机化学实验, 高等教育出版社, 1984.
2. 刘祖武编著, 现代无机合成, 化学工业出版社, 1999.

六 思考题

1. 为什么在合成 $Y_2O_3S:Eu$ 之前要先合成 $(YEu)_2O_3$?
2. $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$ 在合成 $Y_2O_3S:Eu$ 中有什么作用?

实验七 pH值法测定甘氨酸合镍配合物逐级稳定常数

一 实验目的

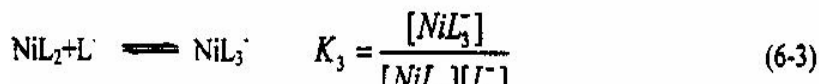
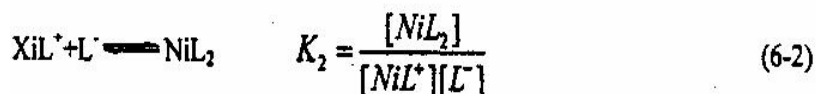
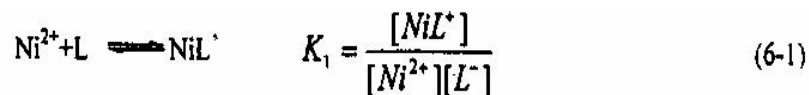
1. 掌握用 pH 值法测定甘氨酸合镍配合物逐级稳定常数的基本原理和计算方法
2. 熟悉溶液的配制和标定
3. 熟悉 pH 计的使用方法

二 实验原理

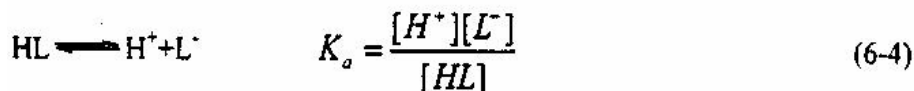
测定配合物稳定常数的方法有十几种: pH 法、电动势法、分光光度法、极谱法、离子交换法、溶解度法等。其中, pH 法测定配离子的稳定常数是迄今为止应用最广的方法, 结果也比较准确。pH 法是电位法的一种, 它是根据当配体是弱酸或弱碱时, 在形成配合物的过程中, 溶液的 pH 值发生变化, 从 pH 的变化可以算出配体的平衡浓度, 从而可计算出配合物的稳定常数。

热力学平衡是指平衡时各组分活度的函数, 而计算复杂体系的活度系数是十分困难的, 溶液中离子强度不同, 其组分浓度即使相同, 活度系数也不相同, 因此在实际研究中常固定溶液的离子强度, 用平衡时各组分的浓度代替活度, 这样得到浓度形成常数, 离子强度不同, 浓度常数也不同, 所以又称其为条件形成常数。

本实验是 pH 法测定甘氨酸合镍配合物的逐级稳定常数。由于甘氨酸是二齿配体, 它可通过 O 与 N 与 Ni^{2+} 配位形成配位数为 6 的配合物, 则体系有下列配位平衡:



此外, 体系中还有甘氨酸的离解平衡:



Ka 为甘氨酸的离解常数。

由上述各式可知，由于 Ni^{2+} 与 HL 形成配合物而使体系中的 H^+ 浓度发生变化。因此，可以利用 pH 测量该体系中 H^+ 浓度的变化来计算配合物的逐级稳定常数 K_1 、 K_2 、 K_3 。

为计算 K_1 、 K_2 、 K_3 ，我们利用生成函数 n 来求得。n 定义为每个金属离子所配位得配体得平均数，在本实验的体系中：

$$\begin{aligned} n &= \frac{\text{配位的L的物质的量}}{\text{总的Ni}^{2+}\text{的物质的量}} \\ &= \frac{[\text{NiL}^+] + 2[\text{NiL}_2] + 3[\text{NiL}_3]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiL}^+] + [\text{NiL}_2] + [\text{NiL}_3]} \\ &= \frac{K_1[\text{L}^-] + 2K_1K_2[\text{L}^-]^2 + 3K_1K_2K_3[\text{L}^-]^3}{1 + K_1[\text{L}^-] + K_1K_2[\text{L}^-]^2 + K_1K_2K_3[\text{L}^-]^3} \end{aligned}$$

由 (6-5) 式可知，若知道了 n 和 $[\text{L}^-]$ 就可以求的 K_1 、 K_2 、 K_3 。

由 n 和 $[\text{L}^-]$ 来计算稳定常数的方法比较多，这里尽介绍本实验采用的两种方法。即半 n 法和 Rossetti 图解法。

1. 半 n 法

若体系中仅存在以下一种平衡：
$$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{NiL}^+$$

当 $[\text{NiL}^+] = [\text{Ni}^{2+}]$ 时，由 (6-1) 式可得：
$$\lg K_1 = -\lg [\text{L}^-] = p[\text{L}^-]$$

这时根据 n 得定义， $n=0.5$

若体系中仅存在如下平衡时：
$$\text{NiL}^+ + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{NiL}_2$$

当 $[\text{NiL}^+] = [\text{NiL}_2]$ 时，由 (6-2) 式可得

$$\lg K_2 = p[\text{L}^-]$$

这时， $n=1.5$ 。

同样可得：当

$$\lg K_3 = p[\text{L}^-]$$

$n=2.5$

所以只要求得 \bar{n} 和 $[L^-]$ ，并以 \bar{n} 为纵坐标， $P[L^-]$ 为横坐标作图，图中 $\bar{n}=0.5、1.5、2.5$ 所对应得 $P[L^-]$ ，即为 $\lg K_1、\lg K_2、\lg K_3$ 。

2. Rossetti 图解法

若以累积稳定常数 $\beta_1、\beta_2、\beta_3$ 代替 (6-5) 式中的 $K_1、K_2、K_3$ ，则

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L^-] + 2\beta_2[L^-]^2 + 3\beta_3[L^-]^3}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3} \quad (6-6)$$

重排 (6-6) 式得：

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[L^-]} = \beta_1 + \frac{2-\bar{n}[L^-]}{(1-\bar{n})} \beta_2 + \frac{(3-\bar{n})[L^-]^2}{(1-\bar{n})} \beta_3 \quad (6-7)$$

取 \bar{n} 在 0.2—0.8 范围内的实验数据，以 $\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[L^-]}$ 对 $\frac{(2-\bar{n})[L^-]}{(1-\bar{n})}$ 作图得一条直线。直线的截

距为 β_1 ，斜率为 β_2 。再以所得的 β_1 代入 (6-7) 式，并用 $\frac{(2-\bar{n})}{(1-\bar{n})} L^-$ 除等式两边，重排得：

$$\frac{\bar{n} - (1-\bar{n})\beta_1[L^-]}{(2-\bar{n})[L^-]^2} = \beta_2 + \frac{(3-\bar{n})}{(2-\bar{n})} [L^-] \beta_3 \quad (6-8)$$

取 $\bar{n}=1.1-1.7$ 范围内的实验数据，

以 $\frac{\bar{n} - (1-\bar{n})\beta_1[L^-]}{(2-\bar{n})[L^-]^2}$ 对 $\frac{(3-\bar{n})}{(2-\bar{n})} [L^-]$ 作图得一直线，直线的截距为 β_2 ，斜率为 β_3 ，这

样由 $\beta_2、$

$\beta_2、\beta_3$ 就可以求得 $K_1、K_2、K_3$ 。

在本实验中 \bar{n} 可以通过甘氨酸的中浓度 C_L 、甘氨酸的平衡浓度 $[HL]$ 、甘氨酸根的浓度 $[L^-]$ 以及 Ni^{2+} 的总浓度求得 $\bar{n} = \frac{C_L - [HL] - [L^-]}{C_{Ni^{2+}}}$

由式 (6-4) 得： $[L^-] = K_a [HL] / [H^+]$

$$[HL] = C_{H^+} + [OH^-] \cdot [H^+]$$

溶液中甘氨酸平衡浓度[HL]：

式中 C_{H^+} 为外加 HNO_3 的浓度， $[H^+]$ 为游离的 H^+ 浓度， $[OH^-]$ 为 H_2O 离解出的 H^+ 浓度。结合上两式可得：

$$[L^-] = \frac{K_a}{[H^+]} (C_{H^+} + [OH^-] - [H^+])$$

由测定滴定过程中溶液的 pH 值，根据

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg[H^+] - \lg \gamma_{\pm}, \quad \lg[OH^-] = pH - pK_w +$$

求出 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 。当离子强度 $\mu=0.10$ 时， $25^\circ C$ 时的 $K_w=1.615 \times 10^{-14}$ ，平均活度系数：

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{0.50 Z_1 Z_2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = 0.10 \mu$$

计算，其中 Z_1 、 Z_2 分别为惰性电解质的正负离子电荷的绝对值。 C_{H^+} 为外加酸的浓度是已知值，所以只要知道 K_a ，就可以从 (6-12) 式求出一定 pH 值时的 $[L^-]$ 。

由上几式可得：

$$n = \frac{C_L - (1 + K_a/[H^+])(C_{H^+} + [OH^-] - [H^+])}{C_{Na^+}} \quad (6-13)$$

由 (6-13) 式可知，若知道了 K_a ，即可求得 n 值。这样得到了 $[L^-]$ 和 n ，就可以计算稳定常数。

本实验中还需要测定甘氨酸得离解常数 K_a ，它是通过已知浓度的 $NaOH$ 溶液滴定甘氨酸来求得，由于电荷平衡：

$$\begin{aligned} [L^-] + [OH^-] &= [H^+] + [Na^+] \\ [L^-] &= [H^+] + [Na^+] - [OH^-] \end{aligned}$$

溶液中总的甘氨酸浓度为： $C_L = [HL] + [L^-]$

将上几式整理得：
$$pK_a = -\lg [H^+] + \lg \left\{ \frac{C_L - ([Na^+] + [H^+] - [OH^-])}{[Na^+] + [H^+] - [OH^-]} \right\}$$

在上式中 $[Na^+]$ 和甘氨酸总浓度 C_L 都是已知值，通过 pH 测量可算出 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ ，这样就可以求得 K_a 。

三 实验步骤

(一) 具体操作方法

1. 溶液得配制

- (1) 称取一定量的硝酸钾，定容于 250 ml 的容量瓶中，使得其浓度为 0.2 M
- (2) 吸取一定量的硝酸，定容于 100ml 的容量瓶中，使其浓度为 0.1 M，并用标准碱标定。
- (3) 称取一定量的甘氨酸，配制 25 ml 0.4 M 的溶液
- (4) 称取一定量的氯化镍，配制 100 ml 0.04 M 的溶液
- (5) 配制 100 ml 0.5 M 的氢氧化钠溶液，用硝酸标定。
- (6) 称取配制 25 ml 0.4 M 甘氨酸所需的甘氨酸，注入中和甘氨酸所需的 0.5M 的氢氧化钠，然后稀释到 25 ml。

2. 甘氨酸离解常数的测定

在 400 ml 烧杯中，加入 100 ml 0.12 M 的硝酸钾溶液、90 ml 水和 10 ml 0.4 M 的甘氨酸。在搅拌下，用 0.5 M 的氢氧化钠溶液来滴定，每次加入 0.5 ml，每次加后，测定溶液的 pH，一直滴定到甘氨酸全部中和为止。记录加入的氢氧化钠溶液的体积和相应的 pH 值

3. 甘氨酸合镍配合物逐级稳定常数的测定

在 400 ml 烧杯中注入 100ml 0.2 M 硝酸钾溶液，10ml 0.1 M 硝酸溶液、65 ml 水、25 ml 0.04M 氯化镍溶液。在搅拌下，用 0.4 M 甘氨酸溶液来滴定，每次注入 0.2 ml，一直滴完 10 ml 甘氨酸溶液为止。记录每次加入甘氨酸溶液的体积和相应的 pH 值。

(二) 注意事项

1. 邻苯二甲酸氢钾使用前要在 110 °C 烘干。
2. 在半 n 法计算过程中使用的体积要使用记录的真实体积。

四 总结

(一) 数据处理

1. 甘氨酸在 0.1M 硝酸钾溶液中的离解常数

将注入不同 NaOH 溶液的体积和相应的 pH 值记录于下表, 并计算出 C_L 和 pK_a 且列入下表, 取 pK_a 的平均值。

注入 NaOH 溶液的体积(mL)	pH	$\lg[H^+]$	$[H^+]$	$[OH^-]$	C_L	$[Na^+]$	pK_a

2 甘氨酸合镍逐级稳定常数的计算

(1) 半 n 法

将每次滴定的甘氨酸钠溶液体积和相应的 pH 值记录于下表, 并计算出不同 pH 值时的 $[L^-]$ 和 n 也列入下表:

注入甘氨酸溶液的体积(mL)	pH	$[H^+]$	$[OH^-]$	C_L	$K_a/[H^+]$	n	$[L^-]$	$p[L^-]$

以 n 为纵坐标, $p[L^-]$ 为横坐标作图, 在 n 为 0.5、1.5、2.5 所对应的 $p[L^-]$ 即为 $\lg K_1$ 、 $\lg K_2$ 、 $\lg K_3$ 。

(2) Rossetti 图解法

由所得得 n 和 $[L^-]$ 值, 根据(6-7)、(6-8)式做两条直线, 由直线得截距和斜率就可以求得 β_1 、 β_2 、 β_3 , 从而可以求出 K_1 、 K_2 、 K_3 。

(二) 讨论

试比较由半 n 法和 Rossetti 图解法求得的 K_1 、 K_2 、 K_3 何者精确。

五 实验延伸

参考文献

1. R.J.Angelici, Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, 1977.
2. W.B.Guenther, J.Chem.Edu. 1967, 44, 46.

六 思考题

1. 使用酸度计时应该注意些什么？
2. 为什么不能直接用氢氧化钠标定硝酸？

实验八 电化学分析方法

一. 实验目的

1. 学会固体电极表面的一般处理方法
2. 了解并掌握利用循环伏安法判定电极反应的可逆性
3. 掌握扫描速率和浓度对循环伏安图的影响
4. 了解线性扫描法中极限峰电流与活性组分浓度关系
5. 掌握循环伏安法于线性扫描法的参数设置

二 实验原理:

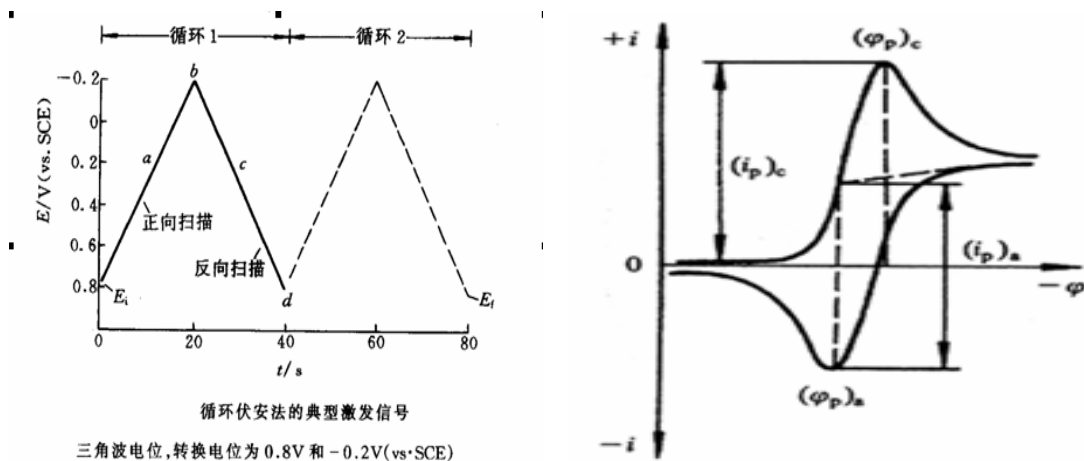
1. 循环伏安法:

循环伏安法是在电极上施加一个线性扫描电压,当到达某设定的终止电位后,在反向回扫至某设定的起始位。进行正向扫描时若溶液中存在氧化态 Ox ,电极上将发生还原反应:

$Ox + ne^- = Red$ 反向回扫时,电极上的还原态 Red 将发生氧化反应: $Red = Ox + ne^-$

(1) 峰电流可表示为: $i_p = 6.25 \times 10^5 \times n^{3/2} A v^{1/2} D^{1/2} c$, 其中: i_p 为峰电流; n 为电子转移数; D 为扩散系数; v 为电压扫描速度; A 为电极面积; c 为被测物质浓度。

循环伏安法中电位施加方法及循环伏安图



(2) 从循环伏安图可获得氧化峰电流 i_{pa} 与还原峰电流 i_{pc} , 氧化峰电位 ψ_{pa} 与还原峰电位 ψ_{pc} 。对于可逆体系,氧化峰电流 i_{pa} 与还原峰电流 i_{pc} 绝对值的比值 $i_{pa}/i_{pc}=1$, 氧化

峰电位 ψ_{pa} 与还原峰电位差 ψ_{pc} :

$$\Delta\psi = \psi_{pa} - \psi_{pc} = 2.2RT/nf \approx 0.058/n(V)$$

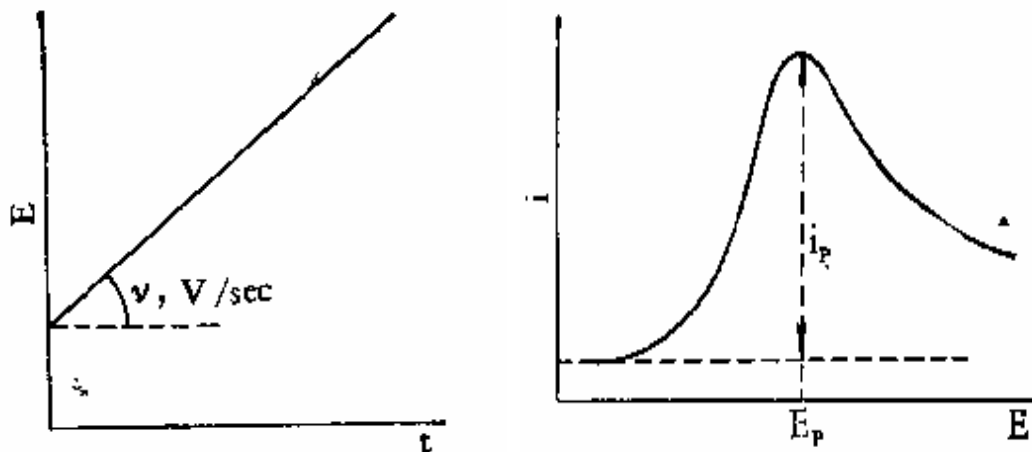
$$\text{条件电位 } \psi\theta': \psi\theta' = (\psi_{pa} + \psi_{pc})/2$$

(3) 铁氰化钾离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和亚铁氰化钾离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 氧化还原电对的标准电极电位为: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\varphi\theta = 0.36\text{V}(\text{vs.NHE})$ 电极电位与电极表面活度的 Nernst 方程式为: $\varphi = \varphi\theta' + RT/F \ln(C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}})$ 。在一定扫描速率下, 从起始电位 (-0.2V) 正向扫描到转折电位 (+0.8V) 期间, 溶液中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 被氧化生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 产生氧化电流; 当负向扫描从转折电位 (+0.8V) 变到原起始电位 (-0.2V) 期间, 在指示电极表面生成的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 被还原生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 产生还原电流。为了使液相传质过程只受扩散控制, 应在加入电解质和溶液处于静止下进行电解。在 0.4 M KNO_3 溶液中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的扩散系数为 $0.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 电子转移速率大, 为可逆体系。

2. 线性伏安扫描法

线性扫描法又叫单扫伏安法, 其电压与时间的关系为 $E = E_i - vt$, v 为扫描速率, t 为时间, E_i 为起始压。若溶液中有一电活性物质, 则其电流相应信号如下图所示: 在开始扫描至电极上发生电化学反应的电压以前, 电流没有明显的变化, 扫描至发生电化学反应电压后, 电流开始上升, 上升至极大点后电流开始下降。峰电流与电活性物质的浓度成正比。

线性扫描法中电位施加方法及线性扫描图



三 实验步骤

(一) 具体操作方法

(1) 工作电极的预处理：用 Al_2O_3 粉末（粒径 $0.05\mu\text{m}$ ）将铂盘工作电极表面抛光，然后用蒸馏水清洗。

(2) 溶液的配制：

1. 首先配制浓度为 $10\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 铁氰化钾溶液(1L)。
2. 分别取 20ml、40ml、60ml、80ml 的 $10\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的于 100ml 烧杯中，再向烧杯中加入 4.044g 的硝酸钾，加蒸馏水溶解定容到 100ml 的容量瓶中，所配的铁氰化钾溶液的浓度分别为 2×10^{-4} 、 4×10^{-4} 、 6×10^{-4} 、 $8\times 10^{-4}\text{M}$
3. 取少量 $10\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的铁氰化钾溶液于 100ml 烧杯中，再向烧杯中加入 4.044g 的硝酸钾，加铁氰化钾溶液溶解定容到 100ml 的容量瓶中,所配的铁氰化钾溶液的浓度为 $1\times 10^{-3}\text{M}$ 。

(3) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的循环伏安图，并将图象保存于于电脑中。

(4) 不同的扫描速率下 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的循环伏安图：在 $4\times 10^{-4}\text{M/L}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中，以 50、100、300、500、700、900 mV/s、,在-0.2 至+0.6V 电位范围内扫描，分别记录循环伏安图中的 E_{pa} 、 E_{pc} 值。

(5) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液线性扫描图：设置好参数后分别作 2×10^{-4} 、 4×10^{-4} 、 6×10^{-4} 、 8×10^{-4} 、 $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液（均含支持电解质硝酸钾浓度为 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）线性扫描图，并记录 I_p 值。

(二) 注意事项

1. 电极在使用过程中要小心，特别是铂丝对电极。
2. 甘汞电极在使用前要检查饱和氯化钾是否有气泡。

四 总结

(一) 数据处理

1.从 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的循环伏安图，记录 i_{pa} 、 i_{pc} 、 ϕ_{pa} 、 ϕ_{pc} 的值

$c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	扫速 (v/s)	I_{pa}	I_{pc}	E_{pa}	E_{pc}
2×10^{-4}	0.1				
4×10^{-4}	0.1				
6×10^{-4}	0.1				
8×10^{-4}	0.1				
1×10^{-3}	0.1				

2. 在同一浓度不同的扫描速度下的 E_{pa} 、 E_{pc} 值

扫速/(V/s)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
0.05		
0.1		
0.3		
0.5		
0.7		
0.9		

3. 不同浓度的铁氰化钾溶液的线性扫描数据记录

$c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	I_p
2×10^{-4}	
4×10^{-4}	

6×10^{-4}	
8×10^{-4}	
1×10^{-3}	

(二) 讨论

循环伏安法和线性扫描法各有那些特点，它们主要应用在那些方面。

五 实验延伸

参考文献

1. 赵藻藩等编,仪器分析, 高等教育出版社, 1990。

六 思考题

- (1) 影响实验结果的因素有那些?
- (2) 实验为什么要使用三电极体系?

实验九 溶胶-凝胶法固定 α -淀粉酶及其活性和包埋量测定

一 实验目的

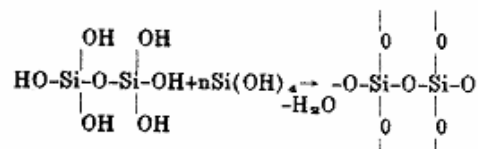
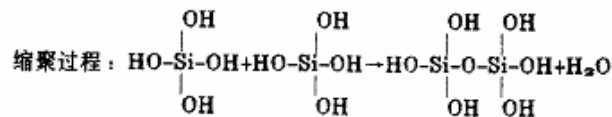
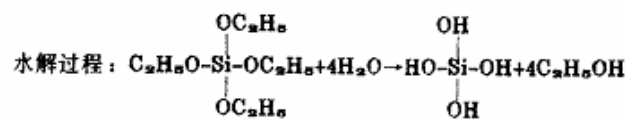
1. 通过实验掌握溶胶-凝胶法固定酶的实验方法
2. 掌握固定化酶和自由酶活性的测定原理与方法
3. 掌握蛋白质（酶）定量测定方法（浓度、包埋率等）
4. 了解固定化酶的特性表征参数

二 实验原理

1. 固定化意义及方法

酶工程的固定化技术核心包括固定化方法和固定化载体。固定化方法主要有物理包埋法、吸附法和共价交联法等。其中，物理包埋法具有实验条件温和、对生物活性单元失活作用小、不易泄漏及可固定高浓度的生物活性单元等优点，是迄今应用最为普遍的固定化技术。载体材料的物理和化学性质决定着固定化生物活性单元活力的大小。

本实验采用溶胶-凝胶材料正硅酸乙酯为硅原对 α -淀粉酶进行包埋固定，研究包埋后酶的使用性能，使酶抗变性能得到提高。溶胶-凝胶是一种起源于约 150 年前的生产陶瓷材料的方法，它受到青睐是因为它提供了一种方便的途径来固定那些对热敏感的化学和生物分子。溶胶-凝胶过程包括两个步骤，一是烷氧基金属有机化合物(如 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ， $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等)的水解过程；二是水解后得到的羟基化合物的缩合及缩聚过程如下：



若不加干扰可形成了硅烷聚合物的网络结构。

该法的优点有:

- (1) 它在低温和温和的化学条件下形成, 凝胶均匀、稳定、分散性好。
- (2) 能与许多无机试剂及有机试剂相容, 便于固定掺杂其它试剂。
- (3) 化学、光学、热学及机械稳定性好, 适合在严酷条件下使用。
- (4) 光谱吸收一般在近紫外- 近红外区域, 有利于吸光或荧光测量。
- (5) 掺杂或未掺杂的溶胶凝胶可加工成各种形状, 或形成块状或涂于硅、玻璃及光纤上形成敏感膜, 也可根据特殊用途制成纤维或粉末材料。

2. 酶的活性测定

淀粉遇碘显蓝色, 且淀粉有杀死酶的作用。不同量的淀粉和一定量的碘所显的颜色深浅不同, 这就提供了一条测溶液中淀粉含量的方法—可见分光光度法, 以一系列的不同量的淀粉溶液做一条淀粉量与吸光度的标准曲线, 再测定未知溶液的吸光度, 从而可以求出未知淀粉溶液中淀粉的量。通过测定与固定化酶颗粒反应后的淀粉的量, 就可以求的水解的淀粉量从而计算出固定化酶的活性。

三 实验步骤

(一) 具体操作方法

(1) 溶胶-凝胶法固定 α -淀粉酶

1. 量取 12.9ml 正硅酸乙酯于一 50ml 的锥形瓶中, 加入 1.34ml 的蒸馏水, 搅拌 5min 后入 0.09ml 的 HAc 继续搅拌直到溶液透明。
2. 称取 0.4g α -淀粉酶于 10ml 的比色管中,并用 Tris-HCl(PH=7.58)缓冲溶液定容于 10ml, 摇匀后在 4℃冷藏、静置。
3. 当 1 中的溶液透明后, 取 5ml 的 2 的上层溶液加入到 1 中,继续搅拌直到凝胶出现。
4. 固定好的凝胶在低温下干燥约一周后破碎, 测其酶含量及其活性。

(2) 淀粉酶作底物法测酶的活性

1. 淀粉工作曲线的制作

- 1) 配制 0.4mg/ml 的可溶性淀粉
- 2) 配制 0.01N 的碘应用液
- 3) 按下表取体积量, 制作淀粉工作曲线, 以水作参比

以水作空白, 测定各管 660nm 下的吸光值, 以吸光值为纵坐标, 淀粉体积为横坐标做

图，得到标准曲线。

2. 淀粉酶作底物法测酶的活性

- 1) 称取干的含酶凝胶 0.300g，溶于 10ml 的 Tris-HCl(PH=7.58)缓冲溶液中。
- 2) 取 0.5ml 的上清液于一比色管中，加入 3ml 0.4mg/ml 淀粉，反应 5min 后，加入 5ml H₂O，3ml 0.01N 的 I₂ 溶液，测其 660nm 时的吸光度。
- 3) 从标准曲线上算出消耗的淀粉量。

3. 考马斯亮蓝法测酶的含量

牛血清蛋白标准曲线的制作

- 1) 考马斯亮蓝 G-250 的配制：称取 25mg 考马斯亮蓝 G-250 溶于 12.5ml 95%乙醇中，加入 49g 85%磷酸后加水至 250ml,置于一塑料瓶中，冰箱内保存。
- 2) 配制 0.1mg/ml 的牛血清蛋白溶液。
- 3) 工作曲线的制作：取 8 支比色管，按表加入试剂
混匀后静置 2min，以 1 号管作空白对比，在 1h 内测定各管 595nm 下的吸光值，以吸光值为纵坐标，蛋白浓度为横坐标作图，得到标准曲线。

考马斯亮蓝法测酶的含量

- (1) 取 1ml 酶的上清液，5ml 考马斯亮蓝 G-250，测 $\lambda=595\text{nm}$ 时的吸光值，则可算出未固定酶量。
- (2) 取 0.05ml B 溶液，0.95ml Tris-HCl (PH=7.58)缓冲溶液，5ml 考马斯亮蓝 G-250 于一比色管中，测 $\lambda=595\text{nm}$ 时的吸光值，则可算出总酶量。
- (3) 总酶量减去未固定酶量则可求出固定的酶量。

(二) 注意事项

在配置淀粉溶液的过程中，一定要等到淀粉溶液完全冷却后在定容与 100 ml 的容量瓶中

四 总结

(一) 数据处理

1. 淀粉标准曲线数据记录表

	1	2	3	4	5	6	7	8
I ₂ /ml	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
淀粉/ml	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
水/ml	定容于 5ml							
660nm								

2. 蛋白标准曲线记录表

	1	2	3	4	5	6	7	8
标准蛋白液/ml	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
水/ml	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3
每管中所含蛋白量 /ug/ml	0	10	20	30	40	50	60	70
G-250 染色液/ml	5	5	5	5	5	5	5	5
595nm								

3. 计算出固定化酶的活性及包埋量。

(二) 讨论

溶胶-凝胶法固定淀粉酶有那些优点，其主要原理是什么？

五 实验延伸

1. 钱军民，李旭祥。HEC/SiO₂凝胶复合物包埋化葡萄糖氧化酶的研究，2002，2，153。
2. Yoon Hyun C, Kim Hake-Sung, Anal Chem, 2002, 72, 922.

六 思考题

1. 在做淀粉标准曲线时加入的碘有那些作用？
2. 以正硅酸乙酯为例说明溶胶-凝胶法为什么能固定 α-淀粉酶？

3. 在活性测定中，加入 TrisHCl 缓冲溶液的目的是什么？

实验十 综合热分析法测定 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水、分解曲线以及用非等温方法计算各步反应的活化能

一 实验目的

1. 了解差热和热重分析法的基本原理及方法。
2. 测定差热和热重曲线并求出各步反应活化能。

二 实验原理

热分析是研究物质随温度变化所发生的物理化学过程以及相应产生的性质状态变化的一种方法。这种分析方法应用广泛，国际热分析学会（成立于 1965 年，简称 IOTA）于 1977 年对热分析作了如下定义：热分析是在程序控制温度下测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。热分析技术种类很多，化学工作者比较常用的方法有（1）差热法（DTA），（2）热重法（TG）（包括微分热重（DTG）），（3）差示扫描量热法（DSC）。

许多物理化学过程都伴随有热效应。而固-气和液-气体系在反应过程中又可出现固相或液相的质量变化。因此，可借助于对其热效应或质量的测量来了解过程的变化，从而解决研究中的一些问题。随着差热-热重方法联用的进展，用它们研究固态或液态反应动力学的工作日渐增多。这种方法的特点是由简单的实验曲线可以了解体系的变化过程和计算出物理化学参数，给研究者带来很大的方便。近年来随着电子技术的发展使这个方法向微量、快速等方面发展，使用领域也逐渐扩大。

（1）热重分析

热重分析是在程序控制温度下，测量物质质量与温度关系的一种技术。热重法实验得到的曲线称为热重（TG）曲线。TG 曲线以温度作横坐标，以试样的失重作纵坐标，显示试样的绝对质量随温度的恒定升高而发生的一系列变化。这些变化表征了试样在不同温度范围内发生的挥发组分的挥发，以及在不同温度范围内发生的分解产物的挥发。如图 10.1 中 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热重曲线，有三个非常明显的失重阶段。第一个阶段表示水分子的失去，第二个阶段表示 CaC_2O_4 分解为 CaCO_3 ，第三个阶段表示 CaCO_3 分解为 CaO 。当然， $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热失重比较典型，在实际上许多物质的热重曲线很可能是无法如次明了地区分为各个阶段的，甚至会成为一条连续变化地曲线。这时，测定曲线在各个温度范围内的变化速率就显得格外重要，它是热重曲线的一阶导数，称为微分热重曲线（图 10.1 也示出了 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的微分热重曲线（DTG））。微分热重曲线能很好地显示这些速率地变化。

(2) 差热分析 (DTA) 和差示扫描量热分析 (DSC)

差热分析 (DTA) 是在试样与参比物处于控制速率下进行加热或冷却地环境中，在相同

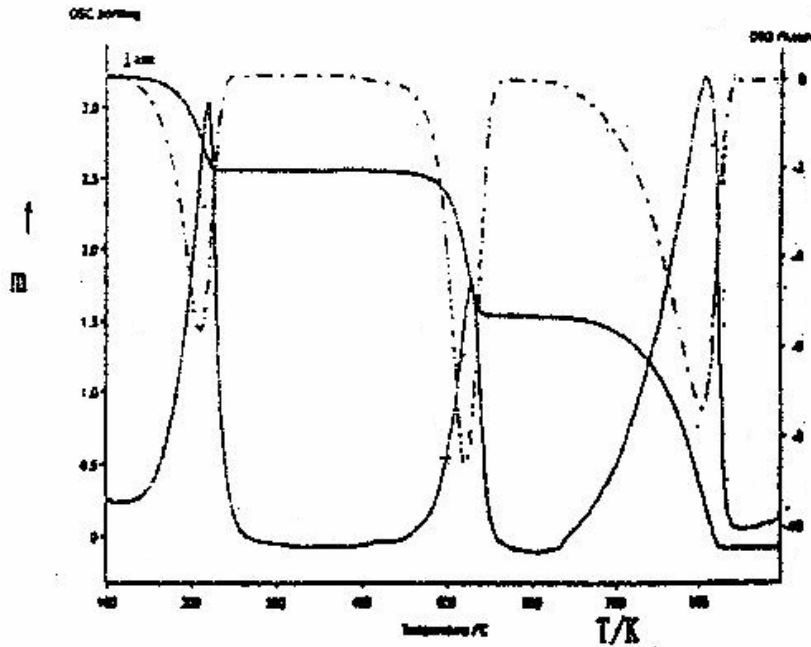


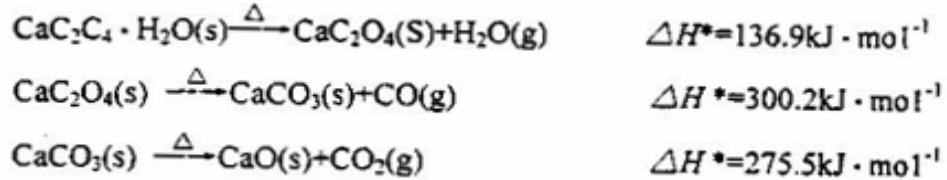
图 10.1 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DSC 曲线

地温度条件时，记录两者之间地温度差随时间或温度地变化。差示扫描量热分析 (DSC) 记录地则是在二者之间建立零温度差所需地能量随时间或温度地变化。差热分析和差示扫描量热分析所得到的谱图或曲线常画成在恒定加热或冷却的速率下随时间或温度变化的形式，其横坐标相应于时间或温度，作差热分析测量时，纵坐标为试样与参比物之温差，而作差示扫描量热分析时，纵坐标为试样池与参比池之功率差 ($d\Delta C/dt$)。从图 10.1 可以看出， $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线 (DTA 曲线与 DSC 曲线相似) 有三个向上的峰，分别表示 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解时发生了三个吸热反应。所以 DSC (或 DTA) 反映的是所测试样在不同的温度范围内发生的一系列伴随着热现象的物理或化学变化。换言之，凡是有热量变化的物理和化学现象都可以借助于差热分析或差示扫描热分析的方法来进行精确的分析，并能定量地加以描述。

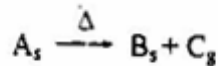
(3) 热分析的公式推导

为了利用热重 (TG) 和微分热重 (DTG) 分析法研究固相或液相反应动力学, 许多学者推导出了有关方程式, 用以求算这类反应地动力学参数。根据化学反应的类型的所求参数的不同, 方程式的形式亦不相同。下面推出本试验要用的方程式。

已知草酸钙 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程有如下三步:



因此它们都归为如下反应类型:



下脚 s 代表固态, g 代表气态, A_s 为固态反应物的总量, B_s 为固态生成物的重量, C_g 为气态生成物的重量。利用重量平衡条件。并假设反应过程中作为时间和温度函数的重量 (W_{abs}^t) (t 时刻观察到得的固态反应物和固态生成物的总重量) 以及作为时间和温度函数的重量变化率 (dW_{abs}^t/dt 和 dW_{abs}^t/dT) 都可由试验得到, 则重量平衡条件是:

$$A_s^0 = A_s^t + (B_s + C_g)^t \quad (10-1)$$

式中, A_s^0 是试验所用固态样品的初始重量, 而 $(B_s + C_g)^t$ 就是 t 时刻试样减少的重量, 把它定义为:

$$\text{减少量} = r(B_s^t)$$

其中 r 是 A 的相对分子质量与 B 的相对分子质量的对比值 (无因次量), B_s^t 是 t 时刻固态产物总的重量。因为 $A_{\text{abs}}^0 = W_{\text{abs}}^0$ 并且,

$$W_{\text{abs}}^0 = A_s^t + r(B_s^t) \quad (10-2)$$

在实验过程中, 任意时刻 t 观察到的重量都将等于该时刻固体 A 和固体 B_s^t 之和, 即:

$$W_{obs}^t = A_s^t + B_s^t \quad (10-3)$$

把式 (10-3) 代入式 (10-2)，并整理得到下式：

$$B_s^t = \frac{W_{obs}^0 - W_{obs}^t}{r-1} \quad (10-4)$$

将方程 (10-4) 对时间 t 求导得到下式：

$$\frac{dB_s^t}{dt} = -\left(\frac{1}{r-1}\right) \frac{dW_{obs}^t}{dt} \quad (10-5)$$

将方程式 (10-2) 对 t 求导并与方程式 (10-5) 合并，便得到了表征这种模型的重量变化速率的方程式：

$$\frac{dA_s^t}{dt} = -r \frac{dB_s^t}{dt} = \left(\frac{r}{r-1}\right) \left(\frac{dW_{obs}^t}{dt}\right) = -kA_s^t \quad (10-6)$$

式中，k 是速率常数。因为微分热重法得到的重量变化不是单独的 A_s^t 或 B_s^t 与时间 t 的关系，而是总重量 W_{obs}^t 与时间 t 的关系，因此，速率表达式应写成如下形式：

$$\begin{aligned} \left(\frac{r}{r-1}\right) \left(\frac{dW_{obs}^t}{dt}\right) &= -kA_s^t = -k[(W_{obs}^t) - B_s^t] \\ &= -k \left[(W_{obs}^t) - \frac{(W_{obs}^0) - (W_{obs}^t)}{r-1} \right] \end{aligned} \quad (10-7)$$

如果升温速率为： $a = dT/dt$

则可以把式 (10-7) 变换为重量对温度的导数，而得到下式：

$$\frac{dW_{obs}^t}{dT} = -\frac{k}{a} \left[(W_{obs}^t) - \frac{(W_{obs}^0)}{r} \right] \quad (10-8)$$

其中 dW_{obs}^t/dT 为在 t 时刻观察到的重量对温度的一阶导数，它可以从 DTG 曲线上直接读出。

将阿仑尼乌斯公式代入方程式 (10-8) 得到下式：

$$-\frac{dW'_{obs}}{dT} = \left[\frac{z}{a} \right] \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \left[(W'_{obs}) - \left(\frac{W^o_{obs}}{r}\right) \right] \quad (10-9)$$

再将方程式(10-9)两边同时取对数,并整理得:

$$\ln \left[\frac{-dW'_{obs}/dT}{(W'_{obs}) - (W^o_{obs})/r} \right] = \ln \left[\frac{z}{a} \right] - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (10-10)$$

根据方程式(10-10),用 $\ln\{(-dW'_{obs}/dT)/[(W'_{obs})-(W^o_{obs})/r]\}$ 对 $1/T$ 作图可得到一条直线,其斜率为 $-\Delta H^*/R$,截距为 $\ln(z/a)$:结合 TG 和 DTG 曲线,可以求得全部数据。如果没有 DTG 数据,则 dW_{abs}/dT 可以在 TG 曲线上沿差重曲线得切线求 $dW^t_{abs}(\approx (W^t_{abs})_2 - (W^t_{abs})_1)$ 及对应中的 $dT (=T_2-T_1)$ 而得到。

三 实验步骤

(一) 具体操作方法

1. 打开电源,开机预热20 min,同时打开电脑中的操作软件
2. 设置天平放大单元,微量量程以及差热放大单元,并将各参数输入程序中
3. 调零.拧开热电偶外罩,用镊子将坩埚轻放在平板热电偶上,套上热电偶外罩,用电减码调零
4. 称取样品.调零结束后,先取出放试样的坩埚,将试样放入坩埚,均匀铺平,在轻轻放在平板热电偶上,注意观察接口单元TG挡电压值不得超过5 V.被测样品的质量由程序读出
5. 编排升温程序
6. 打开氮气,气体流量为40 mL/min
7. 在加热的同时打开风扇散热
8. 在软件中输入待测样品的信息,设置采样温度,开始采样

9. 采样结束后,存盘返回,并停止加热

10. 数据处理

11. 待电炉降温至室温,关闭所有开关,关闭电源,盖上外罩

(二) 注意事项

1. 调零和称取样品时,坩埚一定要轻拿轻放,防止将银丝拉断

2. 样品要均匀平铺在坩埚中,保证待测样品受热均匀

3. 开始升温时,先按下∨,使显示Run,观察电压表,若电压急剧上升,应立刻按下∨,使显示Hold,仪表进入等待,当电压降至一稳定状态时,再按∨,此时开始程序升温,打开电炉电源

4. 仪器没有记忆功能,因此在采样过程中,不能关闭程序

5. 升温度结束时,先按下stop,再停止电炉

四 总结

(一) 数据处理

得到四条曲线,分别为热重曲线、微分热重曲线、差热曲线和升温曲线。按前面所述的DTA曲线测量法和TG曲线测量法,找出脱水、分解温度和各步化学反应的百分失重。

1. 按DTA曲线测定温度的要求,记录脱水温度和各步反应的分解温度,数据填入下表:

化学反应过程	测量 mV	温度/°C	文献值
--------	-------	-------	-----

2. 按TG曲线测定重量的方法,计算出脱水及分解各步反应所失重量百分数,并与理论值比较。

化学反应过程	百分失重测量值	百分失重理论值
--------	---------	---------

3. 根据 TG 曲线、脱水、分数数据，按方程式 (10-10) 计算各化学反应过程的活化能。将所得结果与文献值比较。

方程式 (10-10) 中各数据的取得：从 TG 曲线上分别查出每步失重前的百分重量 $W(0)$ 作为 W_{abs}^0 ，而 dW_{abs}^t/dT 就是 TG 曲线上 t 时刻切线的斜率，因此，可在 TG 曲线上选一些不同时刻的点（点数要多于 4 个），并作其切线。然后，查出这些点对应的百分重量 $W(t)$ 作为 W_{abs}^t 和温度 $T(t)$ 以及该点切线斜率所用的数据，并填入下表。将表中数据输入 PC-1500 型电子计算机处理，可分别输出原始数据表格、计算出直线的斜率 (A)、截距 (B)、相关系数 (R) 和活化能 (E)（即公式中的 ΔH^* ），还可以绘出该直线图。

第 步分解 $W(0) =$ $r =$

取点编号	$W(t)/\%$	$T(t)$	求斜率用点 1		求斜率用点 2	
			$W(t_1)/\%$	$T(t_1)$	$W(t_2)$	$T(t_2)$
1						
2						
3						
⋮						

(二) 讨论

为什么有时候 DTA 曲线的第二个峰会出现在与文献相反的方向？

五 实验延伸

1. 张仲礼，黄兆铭，李选培编，热学式分析仪器，机械工业出版社，1984.
2. 陈镜泓，李传儒编，热分析及其应用，科学出版社，1985.
3. 神户博太郎著，刘振海等译，热分析，化学工业出版社

六 思考题

1. 影响热分析的因素有那些？

实验十一 浸渍法制备 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂

一 实验目的

1. 了解常用的工业催化剂的制备方法
2. 熟悉浸渍法制备催化剂的基本原理
3. 掌握制备负载型 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂的基本操作

二 实验原理

催化剂是催化工艺的灵魂，它决定着催化工艺的水平及其创新程度。因此，研究工业催化剂的制备方法具有重要的实际意义。

固体催化剂的制备方法很多。由于制备方法的不同，尽管原料和用量完全一样，但所制得的催化剂的性能仍可能有很大的差异。因为工业催化剂的制备过程比较复杂，许多微观因素较难控制，目前的科学水平还不足以说明催化剂的奥秘；另外，催化剂生产的技术高度保密，影响了制备理论的发展，使制备方法在一定程度上还处于半经验的探索阶段。随着生产实践经验的逐渐总结，再配合基础理论研究，现在催化剂制备中的盲目性大大地减少了。目前，工业上使用的固体催化剂的制备方法有：沉淀法，浸渍法，机械混合法，离子交换法，熔融等。

沉淀法就是借助沉淀反应，用沉淀剂（如碱类物质）将可溶性的催化剂组份（金属盐类的水溶液）转化为难溶化合物，再经分离，洗涤，干燥，焙烧，成型等工序制得成品催化剂。沉淀法是制备固体催化剂最常用的方法之一，广泛用于制备高含量的非贵金属，金属氧化物，金属盐催化剂或催化剂载体。

混合法是工业上制备多组份固体催化剂时常采用的方法。它是将几种组份用机械混合的方法制成多组份催化剂。混合的目的是促进物料间的均匀分布，提高分散度。因此，在制备时应尽可能使各组份混合均匀。尽管如此，这种单纯的机械混合，组份间的分散度不及其他方法。为了提高机械强度，在混和过程中一般要加入一定量的粘结剂。

离子交换法是利用载体表面上存在着可进行交换的离子，将活性组份通过离子交换（通常是阳离子交换），交换到载体上，然后再经过适当的后处理，如洗涤，干燥，焙烧，还原，最后得到金属负载型催化剂。离子交换反应在载体表面有限的交换基团和具有催化性能的离子之间进行，遵循化学计量关系，一般是可逆的过程。该法制得的催化剂分散性好，活性高。尤其适用于制备低含量，高利用率的贵金属催化剂。

熔融法是在高温条件下进行催化剂组份的熔合，使之成为均匀的混合物，合金固溶体

或氧化物固溶体。在熔融温度下，金属，金属氧化物都呈流体状态，有利于它们的混合均匀，促使助催化剂组份在主活性相上的分布，无论在晶相内或晶相间都达到高度分散，并以混晶或固溶体形态出现。

浸渍法是将载体浸泡在含有活性组分（主，助催化剂组分）的可溶性化合物溶液中，接触一定的时间后除去过剩的溶液，再经干燥，焙烧和活化，即可制得催化剂。

1. 载体的选择和浸渍液的配制

(1) 载体的选择 浸渍催化剂的物理性能很大程度上取决于载体的物理性质，载体甚至还

影响到催化剂的化学活性。因此正确的选择载体和对载体进行必要的预处理，是采用浸渍法制备催化剂时首先要考虑的问题。载体种类繁多，作用各异，有关载体的选择要从物理因素和化学因素两方面考虑。物理因素指的是颗粒大小，表面积和孔结构。通常采用已成型好的具有一定尺寸和外形的载体进行浸渍，省去催化剂的成型。化学因素指的是载体可分为三种情况：（i）惰性载体，载体的作用是使活性组份得到适当的分布；（ii）载体与活性组份有相互作用，它使活性组份有良好的分散并趋于稳定，从而改变催化剂的性能；（iii）载体具有催化作用，载体除有负载活性组份的功能外，还与所负载的活性组份一起发挥自身的催化作用。

(2) 浸渍液的配制 进行浸渍时，通常并不是用活性组份本身制成溶液，而是用活性组份金属的易溶盐配成溶液。所用的活性组份化合物应该是易溶于水（或其它溶剂）的，且在焙烧时能分解成所需的活性组份，或在还原后变成金属活性组份；同时还必须使无用组份，特别是对催化剂有毒的物质在热分解或还原过程中挥发除去。因此最常用的是硝酸盐，铵盐，有机酸盐（乙酸盐，乳酸盐等）。一般以去离子水为溶剂，但当载体能溶于水或活性组份不溶于水时，则可用醇或烃作为溶剂。

2. 活性组份在载体上的分布与控制

浸渍时溶解在溶剂中含活性组份的盐类（溶质）在载体表面的分布，与载体对溶质和溶剂的吸附性能有很大的关系。

Maatman 等曾提出活性组份在孔内吸附的动态平衡过程模型，如图 1 所示。图中列举了可能出现的四种情况，为了简化起见，用一个孔内分布情况来说明。

浸渍时，如果活性组份在孔内的吸附速率快于它在孔内的扩散，则溶液在孔中向前渗透过程中，活性组份就被孔壁吸附，渗透至孔内部的液体就完全不含活性组份，这时活性组份主要吸附在孔口近处的孔壁上，见图 1（a）。如果分离出过多的浸渍液，并立即快速

干燥，则活性组分只负载在颗粒孔口与颗粒外表面，分布显然是不均匀的。图 1 (b) 是达到 (a) 的状态后，马上分离出过多的浸渍液，但不立即进行干燥，而是静置一段时间，这时孔中仍充满液体，如果被吸附的活性组分，能以适当的速率进行解吸，则由于活性组分从孔壁上解吸下来，增大了孔中液体的浓度，活性组分从浓度较大的孔的前端扩散到浓度较小的末端液体中去，使末端的孔壁上也能吸附上活性组分，这样活性组分通过脱附和扩散，而实现再分配，最后活性组分就均匀分布在孔的内壁上。图 1 (c) 是让过多的浸渍液留在孔外，载体颗粒外面的溶液中的活性组分，通过扩散不断补充到孔中，直到达到平衡为止，这时吸附量将更多，而且在孔内呈均一分布。图 1 (d) 表明，当活性组分浓度低，如果在到达均匀分布前，颗粒外面溶液中的活性组分已耗尽，则活性组分的分布仍可能是不均匀的。

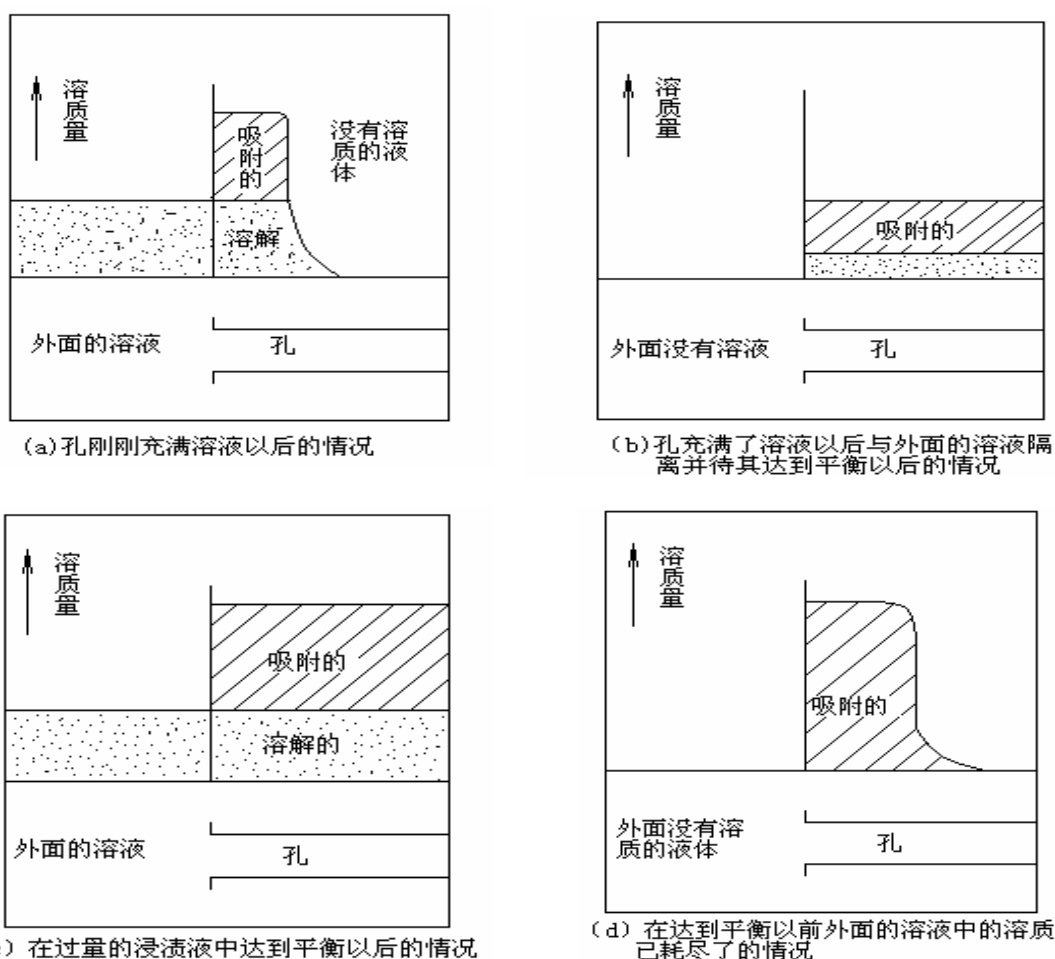


图 1 活性组分在孔内吸附的情况

对于贵金属负载型催化剂，由于贵金属含量低，要在大表面积上得到均匀分布，常在浸渍液中除活性组分外，再加入适量的第二组分，载体在吸附活性组分的同时必吸附第二组分，新加入的第二组分就称为竞争吸附剂，这种作用叫做竞争吸附。由于竞争吸附剂的参与，载体表面一部分被竞争吸附剂所占据，另一部分吸附了活性组分，这就使少量的活性组分不只是分布在颗粒的外部，也能渗透到颗粒的内部，竞争吸附剂加入适量，可使活性组分达到均匀分布。常使用的竞争吸附剂有盐酸，硝酸，三氯乙酸，乙酸等。

此外，并不是所有的催化剂都要求孔内外均匀的负载。粒状载体，活性组分在载体可以形成各种不同的分布。以球形催化剂为例，有均匀，蛋壳，蛋黄和蛋白型等四种，如图 2 所示。

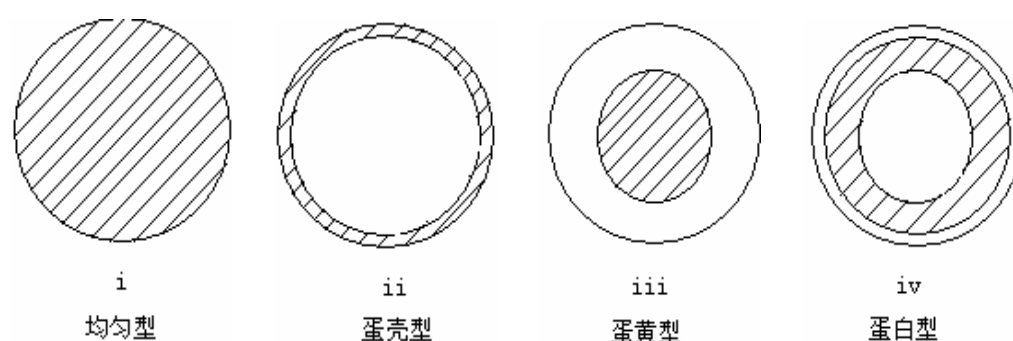


图 2 活性组分在载体上的不同分布

在上述四种类型中，蛋白型及蛋黄型都属于埋藏型可视为一种类型，所以实际上看作只存在三种不同类型。究竟选择何种类型，主要取决于催化反应的宏观动力学。当催化反应由外扩散控制时，应以蛋壳型为宜，因为在这种情况下处于孔内部深处的活性组分对反应已无效用，这对于节省活性组分量特别是贵金属更有意义。当催化反应由动力学控制时，则以均匀型为好，因为这时催化剂的内表面可以利用，而一定量的活性组分分布在较大面积上，可以得到高的分散度，增加了催化剂的热稳定性。当介质中含有毒物，而载体又能吸附毒物时，这时催化剂外层载体起到对毒物的过滤作用，为了延长催化剂的寿命，则应

选择蛋白型，由于在这种情况下，活性组分处于外表层下呈埋藏型的分布，既可减少活性组分的中毒，又可减少由于磨损而引起活性组分的剥落。

3. 各种浸渍法

(1) 过量溶液浸渍法 是将载体泡入过量的浸渍溶液中，待吸附平衡后滤去过剩溶液，干燥，活化后便得催化剂成品。这种方法常用于已成型的大颗粒载体的浸渍，或用于多组分的分段浸渍，浸渍时要注意选用适当的液固比，通常是借助调节浸渍液的浓度和体积控制吸附量。

(2) 等体积浸渍法 预先测定载体吸入溶液的能力，然后加入正好使载体完全浸渍所需的溶液量，这种方法称为等体积浸渍法。应用这种方法可以省去过滤多余的浸渍溶液的步骤，而且便于控制催化剂中活性组分的含量。

(3) 多次浸渍法 该法是将浸渍，干燥，焙烧反复进行数次。采用这种方法有两种情况：第一，浸渍化合物的溶解度小，一次浸渍不能得到足够大的吸附量，需要重复浸渍多次。第二，多组分溶液浸渍时，由于各分组的吸附能力不同，常使吸附能力强的活性组分浓集于孔口，而吸附能力弱的组分则分布在孔内，造成分布不均，改进方法之一就是多次浸渍，将各组分按顺序先后浸渍。

(4) 蒸气浸渍法 借助浸渍化合物的挥发性以蒸气相的形式将它负载于载体上。

4. 浸渍颗粒的热处理过程

(1) 干燥过程中活性组分的迁移 用浸渍法制备催化剂时，毛细管中浸渍液所含的溶质在干燥过程中会发生迁移，造成活性组分的不均匀分布。这时由于在缓慢干燥过程中，热量从颗粒外部传递到其内部，颗粒外部总是先达到液体的蒸发温度，因而孔口部分先蒸发使一部分溶质析出，由于毛细管上升现象，含有活性组分的溶液不断地从毛细管内部上升到孔口，并随溶剂的蒸发溶质不断地析出，活性组分就会向表层集中，留在孔内的活性组分减少。因此，为了减少干燥过程中溶质的迁移，常采用快速干燥法，使溶质迅速析出。有时也可采用稀溶液多次浸渍法来改善。

(2) 负载型催化剂的焙烧与活化 负载型催化剂中的活性组分（例如金属）是以高度分散的形式存在于高熔点的载体上，对于这类催化剂在焙烧过程中活性组分表面积会发生变化，一般是由于金属晶粒大小的变化导致活性表面积的变化。

在实际使用中，为了抑制活性组分的烧结，可以加入耐高温作用的稳定剂起间隔作用，以防止容易烧结的微晶相互接触，从而抑制烧结。易烧结物在烧结后的平均结晶粒度与加入稳定剂的量及其晶粒大小有关。在金属负载型催化剂中，载体实际上也起着间隔的作用。

对于负载型催化剂，除了焙烧可影响金属粒径大小外，还原条件对金属的分散度也有影响。为了得到高活性金属催化剂，希望在还原后得到高分散度的金属微晶。按结晶学原理，在还原过程中增大晶核生成的速率，有利于生成高分散的金属微晶；而提高还原速率，特别是还原初期的速率，可以增大晶核的生成速率。

(3) 互溶与固相反应 在热处理过程中活性组分和载体之间可能生成固体溶液（固溶体）或化合物，可以根据需要采用不同的操作条件，促使它们生成或避免它们生成。

活性组分与载体之间发生固相反应也是可能的，与前述生成固溶体一样，当金属氧化物与作为分散剂（载体）的耐高温氧化物发生固相反应后，而金属氧化物在最后的还原阶段又能被还原成金属时，由于金属与载体形成最紧密的混合，阻止了金属微晶的烧结，使催化剂具有高活性和长寿命。如果活性金属氧化物与载体生成的化合物不能被还原时，则化合物中这部分金属含量就无催化效能而被浪费。在催化剂制备热处理过程中，有意识地利用互溶或固相反应，对催化剂进行调整，有可能改变或提高催化剂的性能。

三 实验步骤

(一) 具体操作方法

1. 载体吸入溶液能力试验 称取三份 1.0 g 的 40-60 目 γ - Al_2O_3 小球，逐步滴加蒸馏水，正好使载体吸附饱和，记录加入量 v_1 、 v_2 和 v_3 ml，并求出平均加入量 v 。
2. 计算出制备 0.5%Pd/ Al_2O_3 催化剂（载体为 1 g）所需 PdCl_2 [6 mg/mL]溶液的体积 v_4
3. 等体积溶液浸渍 再称取 1.0 g 40-60 目的 γ - Al_2O_3 小球，移取所需量(v_4)的 PdCl_2 溶液和($v-v_4$)的蒸馏水混合均匀，总体积为 v （达到等量浸渍的目的），将该溶液一次倒入已称好的 Al_2O_3 载体上，并不断搅拌，载体正好被完全浸渍，放置 0.5 h。
- 4.干燥，焙烧，还原 将上述催化剂放入干燥箱 80 °C干燥 3 h，120 °C干燥 1 h，然后置于马弗炉中以 10 °C/min 升温至 480 °C，焙烧 3 h。最后将催化剂装入还原管中，通入 5% H_2 - N_2 混合气，空速 300-500 h^{-1} ，以 10 °C/min 升温至 450 °C，还原 3 h。

(二) 注意事项

1. 深刻体会载体吸附饱和的状态
2. 正确计算出制备Pd/ γ - Al_2O_3 所需要的 PdCl_2 溶液的体积

四 总结

(一) 数据处理

1. 记录载体吸入溶液能力试验消耗的体积，并求出平均值

载体编号	载体质量 (g)	消耗体积 (ml)	吸入能力 (mL/g)	平均值
1				
2				
3				

(二) 讨论

1. 浸渍法制备负载型催化剂有哪些注意事项?

五 实验延伸

1. 黄仲涛 编，工业催化，化学工业出版社，2003
2. 张继光 编，催化剂制备过程技术，中国石化出版社，2006

六 思考题

1. 简要描述活性组分在载体孔内吸附动态平衡过程的四种模型。

实验十二 连续流动微型催化反应器评价催化剂活性

一 实验目的

1. 了解连续流动微型催化反应器的装置特点。
2. 通过 CO 氧化催化剂活性的测定，掌握用连续流动微型催化反应器评价固体颗粒催化剂活性的一般方法。

二 实验原理

连续流动反应技术（尾气技术）是将反应物连续地、以一定速度流经微型反应管进行催化反应。尾气经取样阀后排空或取样，经色谱柱分离后鉴定（见图）。连续流动反应装置的原理，与大型工业连续反应器相同，因而我们可以通过这种方法取得更可靠的反应参数对产率影响的数据；对于测定动力学数据，这种技术也比较适用。

微型催化反应器的反应管特别细小，一般内径约 4-8 毫米，长度约 100-200 毫米，装入的催化剂一般只有 0.1-2 克，催化剂在反应管中的长度通常只有 1-4 厘米。因此，当反应物经过催化剂时，反应产生的热效应很小，这就容易维持在等温条件下研究催化剂的动力学特性，而实验用的催化剂都是经过粉碎的细小颗粒，所以可以比较容易地排除外界传质因素对研究的影响。此外微型反应器还有装置简单，操作容易，获得数据快等特点。因此，微型催化反应器在催化研究中获得广泛的应用。

随着催化反应器的微型化，催化反应产物的分离和分析就很困难，在这方面，色谱技术的应用发挥了很大作用。由于色谱法的高效能，高灵敏度以及速度快的特点，将色谱技术应用到催化反应研究中去，不但使催化反应器的微型化成为可能，而且使催化反应的研究准确精密，易于自动化，打开了催化研究的新局面。

活性是反映催化剂在一定实验条件下催化性能的最主要的指标。无论在筛选阶段，或是在评价过程中，大量的探索和研制工作都是围绕催化剂活性进行的。催化活性：通常所说催化剂活性大小，是指在一定实验条件下，催化剂对某一特定反应的反应物转化能力的大小。这个能力与某种产物的单程收率有关。

例如，反应 $aA \rightarrow bB + cC + dD + \dots$ 中，反应物 A 的转化率为：

$$x_A = \frac{N_{0A} - N_A}{N_{0A}} \times 100\%$$

式中, N_{0A} 、 N_A 分别为反应物 A 在反应前和反应后 (或反应达到定态时) 的物质的量。

产物 B 的单程收率为:

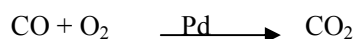
$$y_B = \frac{aN_B}{bN_{0A}} \times 100\%$$

式中, N_B 为产物 B 的物质的量, a 、 b 分别为反应物 A 和产物 B 的化学计量数。

根据反应物的转化率和对某产物的单程收率可求出对此产物的选择性。如上例中产物 B 的选择性 S_B 为

$$S_B = \frac{y_B}{x_A} = \frac{aN_B}{b(N_{0A}-N_A)} \times 100\%$$

本实验应用连续流动微型催化反应器测定 Pd 催化剂对 CO 催化氧化反应的催化活性。



CO 气体和空气连续流动进入催化反应器, 在 Pd 催化剂的催化下进行氧化反应, 采用六通阀进样, 反应生成的 CO_2 和可能未完全氧化的 CO 流经色谱柱分离, 柱后与内装 Ni 催化剂的甲烷转化器相连, 并由氢火焰检测器检测。

最简单的连续流动微型催化反应装置如图 1 所示。

整套连续流动微型催化反应装置, 除了程序控温仪, 反应器, 管状电炉和六通阀以外, 其余部分都是常用气相色谱仪的组成部件, 反应器为内径 6 mm, 长 360 mm 的不锈钢管, 管内装入 40-60 目 Pd 催化剂 0.3 g, 并置于管状电炉内加热, 电炉用 708PDGL 程序控温仪控制, 用热电偶测量反应区域的温度, 要求催化剂装载平整均匀。

连续流动微型催化反应器包括下列仪器设备:

氢气钢瓶及减压阀	各 1 个	氮气钢瓶及减压阀	各 1 个
CO 气钢瓶及减压阀	各 1 个	气相色谱仪 (GC930)	1 台
气体干燥器	1 套	空压机	1 台
管状电炉	1 个	热电偶	1 支
控温仪	1 个	反应管	1 支

实验所用试剂药品:

Pd 催化剂 (40-60 目)

碳分子筛（填充色谱柱用）

CO 原料气

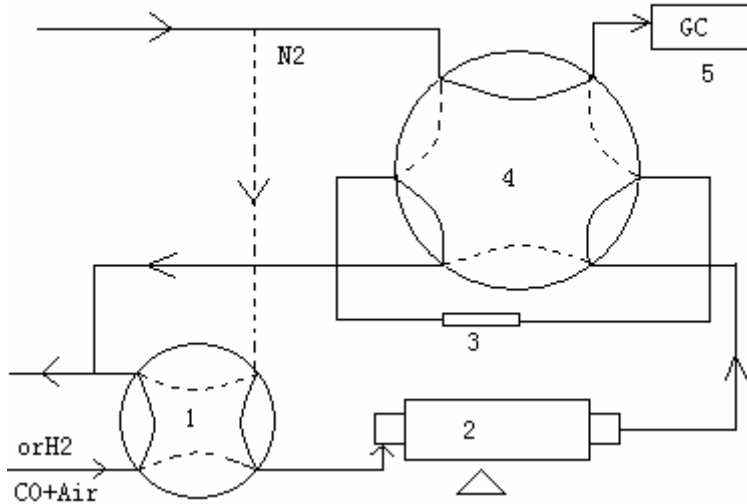


图 1 连续流动微型催化反应装置示意图（进样部分）

- | | | |
|---------|--------|-------|
| 1.四通阀 | 2.管状电炉 | 3.定量管 |
| 4.六通进样阀 | 5.气相色谱 | |

三 操作步骤

（一）具体操作方法

1. 按气相色谱分析要求在色谱柱中装碳分子筛。
2. 在反应器中装入 0.3 g 催化剂，并将各部分按图依次连接，要求管道尽量紧凑，装置严密不漏气。
3. 先将四通阀处通入氮气，吹扫 5 min，然后切换到氢气，调节到所需流量，设定升温程序，接通电炉，升温到 450 °C，还原催化剂 3 min。（务必要检查尾气是否导出室外）
4. 还原完毕，在还原气氛中冷却到室温，然后四通阀处通入氮气，进行吹扫。
5. 启动色谱，首先打开氮气钢瓶，调节流量，再打开色谱电源，调节温度参数，柱温 80 °C，汽化室 100 °C，检测器 120 °C，辅助炉 360 °C，然后开始加热。

6. 打开氢气钢瓶和空压机，分别调节流量，点火。打开记录仪，走基线，直至基线稳定。
7. 将四通阀处通入 CO 和空气的混合气，分别调节流量，控制总流量为 90 mL/min，同时六通阀置于取样状态。
8. 将六通阀旋至进样位置，气样经色谱柱分离，氢火焰检测器检测，在记录仪上依次出现 CO 和 CO₂ 的色谱峰。
9. 升高反应温度到 50 °C，100 °C……，待温度恒定后，重复步骤 8 的操作，分别测定该温度下催化剂的活性。

(二) 注意事项

1. 催化剂的装填要密实、均匀，以防造成沟流或短路
2. 要注意检查各连接部分的气密性
3. 启动色谱时切记先通载气，后通电，关机时，待检测器温度降至 100 °C 以下再关闭空气，氢气和氮气
4. 特别要注意尾气要导出室外，以防 CO 中毒

四 总结

(一) 数据处理

1. 测定在不同反应温度下未反应的 CO 和反应生成的 CO₂ 的色谱峰峰面积。
2. 计算 CO 氧化反应的转化率

$$X = \frac{S_{CO_2}}{S_{CO_2} + S_{CO}} \times 100\%$$

式中：X 为转化率；

S_{CO}, S_{CO_2} 分别为 CO, CO₂ 对应的峰面积。

(二) 讨论

1. 连续流动微型催化反应器有什么特点？

五 实验延伸

1. 刘维桥，孙桂大 编，固体催化剂实用研究方法，中国石化出版社，2001
2. 高中正 编，实用催化，化学工业出版社，2003

六 思考题

1. 什么是催化剂的活性，如何计算？（举例说明）
2. 从实验安全角度考虑，本实验中有那些特别需要注意的问题？

实验十三 尿素醇解法制备碳酸二甲酯

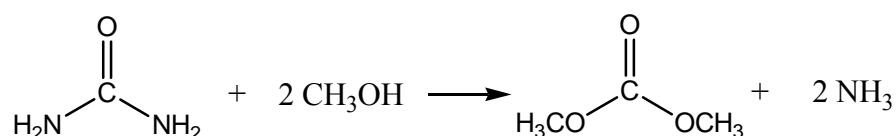
碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, 简称DMC) 是近年来倍受瞩目的绿色化学品, DMC分子中含有甲氧基、羰基、羰甲基, 具有多种反应活性, 被广泛用于高附加值的有机合成。尿素和甲醇催化合成DMC的工艺路线具有原料价廉易得的、反应产物容易分离等特点, 尤其是反应物尿素与甲醇作为煤下游化学制品的大宗原料, 合成高附加值的绿色化学品DMC对于促进区域经济的发展有重要的意义。

一、实验目的

1. 掌握尿素和甲醇合成碳酸二甲酯的反应原理和实验方法
2. 学习使用不锈钢反应釜实验的操作。

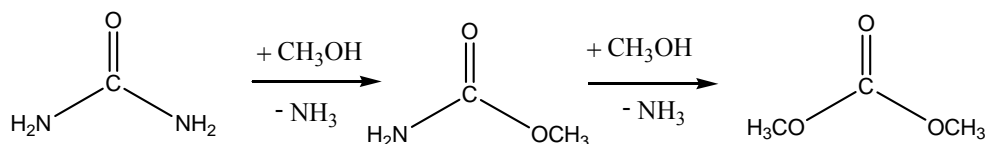
二、实验原理

反应式:



实际上尿素和甲醇合成DMC的反应过程分两步进行。第一步尿素与等摩尔的甲醇反应, 脱去一分子氨气生成中间产物氨基甲酸甲酯 (methyl carbamate, 简称MC), 第二步MC与甲醇进一步反应, 生成目标产物碳酸二甲酯。反应过程的中间产物 (MC) 不需分离, 碳酸二甲酯可以直接从尿素和甲醇反应制得。

根据反应有气体生成的特点, 生成的氨气及时从反应体系分离有利于促进反应正向移动。



三、主要试剂和仪器

试剂:

尿素、甲醇、碱式碳酸锌。

碱式碳酸锌在N₂气氛下500℃焙烧4小时制得ZnO。

仪器:

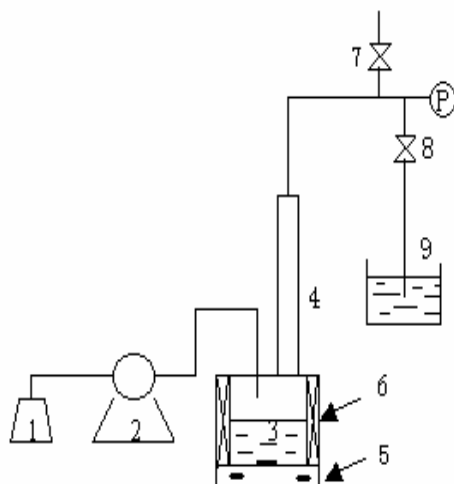
平流泵、250mL不锈钢反应釜、磁力搅拌器、加热套、热电偶及控温仪、离

心机、色谱仪等。

四、实验步骤：

1.反应装置

如图所示：进样泵、带有回流的反应釜（250ml）和电磁搅拌器。反应釜用电加热套加热，配备热电偶及温控仪，实验温度误差控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。电磁搅拌速度约为 $600 \pm 50 \text{ r min}^{-1}$ 。



2. 实验过程：

首先将48g甲醇和2g ZnO催化剂加入反应釜中，加热至 170°C 后，将92g尿素的甲醇溶液（80g甲醇，12g尿素，保持甲醇与尿素的摩尔比为20:1）通过进样泵2注入反应釜，每小时注入10g，反应过程中氨气通过排气阀7排放，保持反应体系的自生压0.2MPa。反应8小时温度降至室温，反应产物经离心后取上清液用GC分析。

3.反应产物分析

尿素醇解的反应产物在上海海欣GC-920气相色谱仪上分析。色谱柱为SE-30型毛细管柱($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$)。氮气（99.95%）为载气，载气流量为 50ml/min ，助燃气为氢气和空气，氢气流量为 50 ml/min ，空气流量为 400ml/min 、样品不分流。采取程序升温:色谱柱初始温度为 50°C 、恒温时间为 2min 、升温速率 $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 、色谱柱终止温度 200°C ，恒温时间为 5min 。采用氢火焰离子化检测器，检测器温度为 210°C ，气化室温度为 230°C 。采用面积外表法进行定量分析，进样量 $1\mu\text{L}$ 。

五、注意事项

1. 进样泵前的导流管切忌有空气进入。
2. 由于反应中间产物氨基甲酸酯有较高的凝固点，冷凝柱4处需加热带适当控温，以防管路堵塞，同时也要防止甲醇的流失。

六、附录

反应体系中各物质的物性常数

	m.p./°C	b.p./°C
氨气		-33.5
甲醇		64.9
尿素	134	-
碳酸二甲酯	0.5	90
氨基甲酸酯	53	177

七、思考题

1. 比较分析质子酸与路易斯酸催化剂在酰胺醇解反应过程中的作用差异？
2. 根据尿素醇解反应的特点并结合反应物料的性质，试设计有利于氨气能够及时释放的反应器。

八、参考文献

- [1] 有机化学实验.北京大学出版社.1990.
- [2] M. Wang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol over ZnO [J], Industrial &Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 7596-7599.

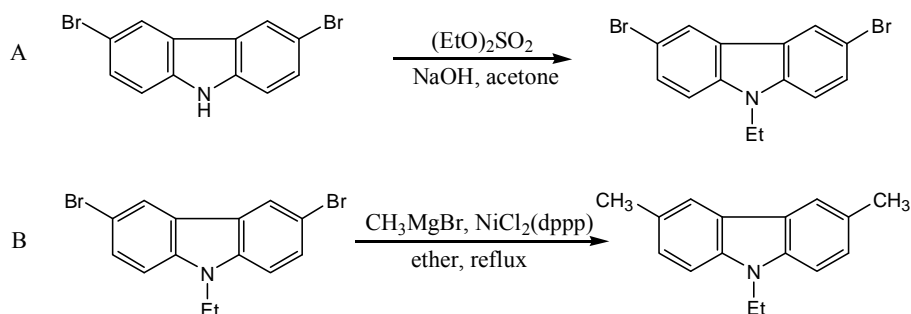
实验十四 煤下游精细化学品 9-乙基-3, 6-二甲基咪唑的合成

1. 实验目的

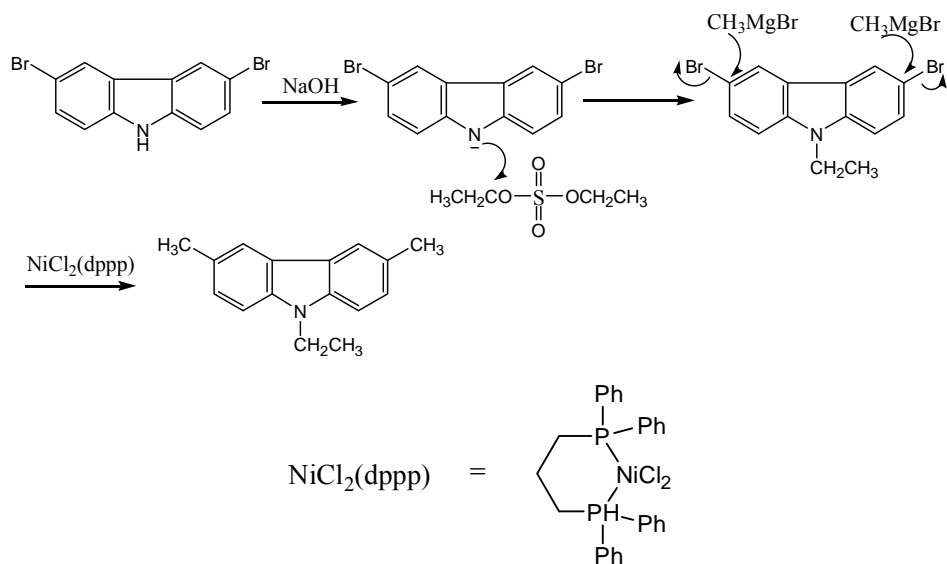
- (1) 掌握咪唑的 N-烷基化方法；
- (2) 掌握卤代芳烃由格式试剂在镍催化下的烷基化方法。
- (3) 掌握有机化合物结构表征方法。

2. 实验原理

反应式：



反应机理：



3. 实验试剂：

3, 6-二溴咪唑 (10.0 g, 31.0 mmol)；氢氧化钠 (1.2 g, 30.0 mmol)；丙酮 (500 mL)；硫酸二乙酯 (4.1 mL, 31.0 mmol)；乙酸乙酯 (200 mL)；95%乙醇；

1,3-二(二苯基磷)丙烷氯化镍 (0.54 g, 1.0 mmol); 乙醚 (500 mL); 溴化甲基镁 (30 mL, 60.0 mmol); 饱和氯化铵 (25 mL); 饱和碳酸氢钠水溶液; 饱和食盐水; 无水硫酸钠; 无水乙醇; 去离子水。

4. 实验步骤:

在氩气保护下, 在良好干燥的, 并配有磁力搅拌的 1 升四口烧瓶中, 加入 3, 6-二溴吡啶 (10.0 g, 31.0 mmol)、氢氧化钠 (1.2 g, 30.0 mmol)、丙酮 (500 mL), 开启搅拌。通过滴液漏斗滴加硫酸二乙酯 (4.1 mL, 31.0 mmol), 约需 15 分钟。滴加完毕后, 于室温搅拌 8 小时。过滤, 滤液减压浓缩后得到黄色固体。将此固体溶解在 200 mL 乙酸乙酯中, 分别用饱和碳酸氢钠水溶液 (75 mL×3); 饱和食盐水 (75 mL×3); 去离子水 (75 mL×3) 洗涤。分出有机层, 并用无水硫酸钠干燥。过滤, 滤液减压浓缩得到淡黄色固体。在 95%乙醇中重结晶后得到 8.85 克白色针状晶体—3, 6-二溴-9-乙基吡啶, 熔点 139-141 °C。

在氩气保护下, 在良好干燥的, 并配有磁力搅拌和回流冷凝管的 1 升四口烧瓶中, 加入 3, 6-二溴-9-乙基吡啶 (7.1 g, 20.0 mmol)、1,3-二(二苯基磷)丙烷氯化镍 (0.54 g, 1.0 mmol)、乙醚 (500 mL), 开启搅拌。于 20 分钟内, 通过滴液漏斗滴加溴化甲基镁 (30 mL, 60.0 mmol)。反应液由橘黄变成褐色。滴加完毕后, 加热回流 2 小时。冷却到室温, 缓慢加入 25 mL 饱和氯化铵淬灭反应。将反应混合物转移到分液漏斗中, 分别用饱和碳酸氢钠水溶液 (75 mL×3); 饱和食盐水 (75 mL×3); 去离子水 (75 mL×3) 洗涤。合并上述水层, 用乙酸乙酯 (3 × 50 mL) 抽提。合并有机层, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压浓缩后得到黄色固体。用无水乙醇重结晶得到白色产物 (3.62 g, 81% yield), 熔点: 57-58 °C。

5. 结构表征

采用核磁共振、质谱、红外光谱、元素分析技术对该化合物进行结构表征。

6. 注意事项

(1) 硫酸二乙酯有毒, 使用时要格外注意, 保证通风良好。

(2) 第二个单元反应对潮气非常敏感，因此要将仪器彻底干燥，反应过程中要用氩气保护。

7. 思考题

(1) 本实验的第一个单元反应如若使用硫酸二甲酯，反应产物将是什么？

(2) 本实验的第二个单元反应中使用了催化剂 1,3-二(二苯基磷)丙烷氯化镍，它的作用是什么？

(3) 请解析该化合物的核磁共振光谱。

实验十五 煤下游精细化学品 3-吲哚甲醛的制备

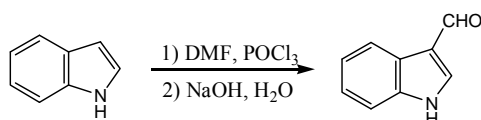
1. 实验目的

- (1) 掌握由 Vilsmeier 甲酰化反应制备芳香醛的原理和实验方法。
- (2) 掌握有机化合物结构表征方法。

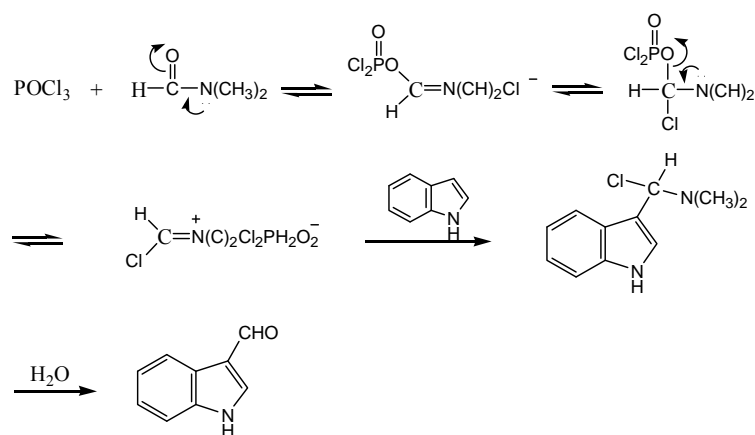
2. 实验原理

Vilsmeier 甲酰化反应: N-取代甲酰胺和三氯氧磷反应生成一个弱的亲电试剂—氯代亚胺盐, 该试剂进一步和活泼的芳香族化合物发生亲电取代反应从而实现芳香甲醛的制备。

反应式:



反应机理:



3. 实验试剂:

二甲基甲酰胺 (新蒸): 27.4 g (28.8 mL, 0.374 moles)

三氯氧磷 (新蒸): 14.4 g (8.6 mL, 0.094 moles)

吲哚/二甲基甲酰胺溶液: 10 g (0.085 moles) 吲哚 (分析纯) + 95 g (10 mL, 0.13 moles) 二甲基甲酰胺 (新蒸)

碎冰: 30 克

氢氧化钠水溶液: 37.5 克氢氧化钠 + 100 mL 水

4. 实验步骤:

在配备机械搅拌、温度计、氯化钙干燥管、10 mL 滴液漏斗的 100 mL 的四口瓶中，加入 27.4 g (28.8 mL, 0.374 moles) 新蒸的二甲基甲酰胺，开启搅拌并将反应瓶在冰浴中冷却 0.5 小时。通过滴液漏斗慢慢滴加 14.4 g (8.6 mL, 0.094 moles) 新蒸的三氯氧磷，滴加时间约为 0.5 小时。将 10 mL 滴液漏斗更换成 25 mL 滴液漏斗，缓慢滴加吡啶/二甲基甲酰胺溶液 [10 g (0.085 moles) 吡啶（分析纯）+ 95 g (10 mL, 0.13 moles) 二甲基甲酰胺（新蒸）]，时间约为 1 小时。滴加完毕，将反应温度提高到 35 °C，并在此温度反应 1 小时 15 分钟。将 30 克碎冰加入到反应瓶中，搅拌，得到一清亮的、草莓色溶液。

将反应混合液倾入到配备机械搅拌、200 mL 滴液漏斗并包含 20 克碎冰的 250 mL 四口瓶中，用 10 mL 水清洗原反应瓶一并加入。通过滴液漏斗缓慢滴加氢氧化钠水溶液（37.5 克氢氧化钠 + 100 mL 水），约加入 1/3 后，反应液颜色由红变绿，这时将剩余氢氧化钠水溶液快速加入。之后，将反应混合物快速加热到沸点，然后缓慢冷却室温，并放于冰箱过夜。过滤，将滤饼悬浮在 100 水中搅拌 10 分钟，过滤并用 30 mL 水洗涤。产品在空气中凉干后得 12 克，熔点：196-197 °C。

5. 结构表征

采用核磁共振、质谱、红外光谱、元素分析技术对该化合物进行结构表征。

6. 注意事项

- (1) 实验前要详细了解反应的机理，明确各个试剂在该反应中的作用。
- (2) 反应原料一二甲基甲酰胺和三氯氧磷必须新鲜蒸馏。
- (3) 反应过程中有明显的颜色变化，注意观察并据此判断反应进行的程度。

7. 思考题

- (1) 反应中三氯氧磷和二甲基甲酰胺的作用是什么？
- (2) 反应中加入氢氧化钠水溶液的目的是什么？
- (3) 请解析该化合物的核磁共振光谱。

