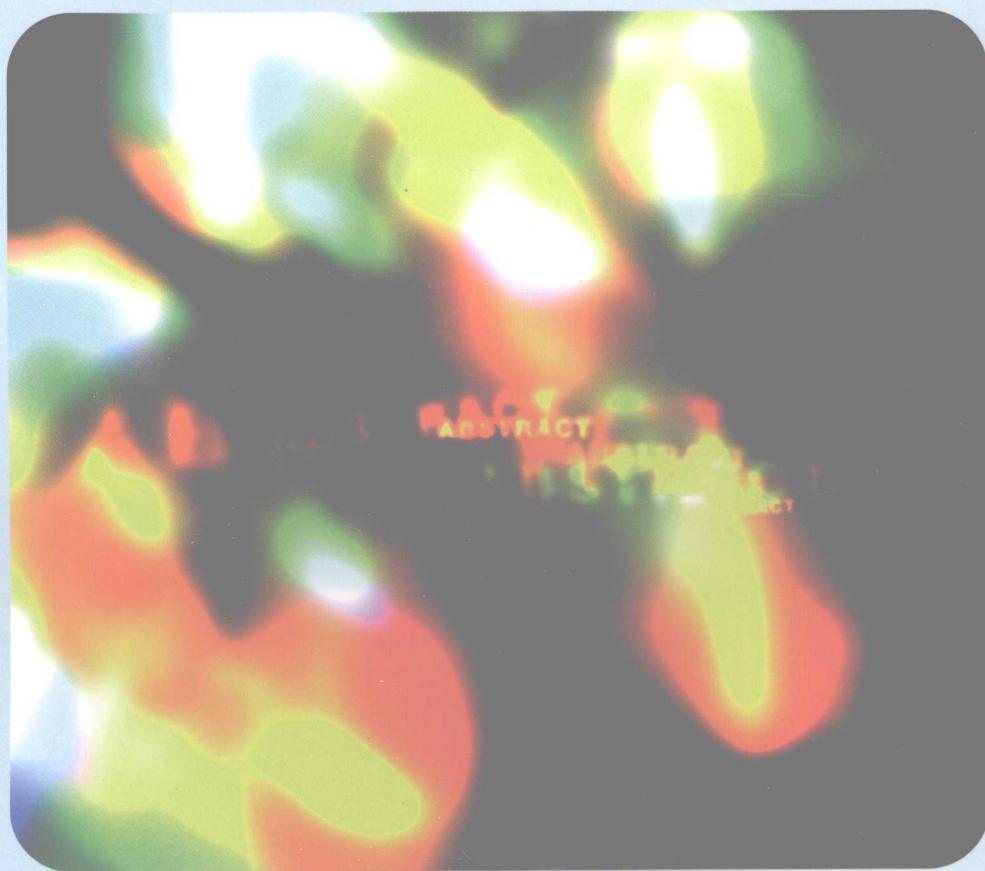


21 世纪教学改革与创新规划教材

Comprehensive Chemistry Experiment 综合化学实验

苏国钧 刘恩辉 © 主编



湘潭大学 出版社

综合化学实验

主 编：苏国钧 刘恩辉

副 主 编：侯朝晖 易 兵 雷存喜 何则强 王国祥

参编人员：（按姓氏笔画）

王学业	龙立平	刘长辉	刘展鹏	陈国斌
何斌鸿	周从山	周宁波	罗北平	郑淑琴
易 翔	柳一鸣	阎建辉	钟桐生	聂伟安
黄赛金	谢治民	廖德仲	谭黎峰	

湘潭大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验 / 苏国钧, 刘恩辉主编. —湘潭: 湘潭大学出版社, 2008.9

ISBN 978-7-81128-059-3

I. 综… II. ①苏…②刘… III. 化学实验—高等学校—教材 IV.O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 126887 号

综合化学实验

苏国钧 刘恩辉 主编

责任编辑: 朱美香

封面设计: 胡 瑶

出版发行: 湘潭大学出版社

社 址: 湖南省湘潭市 湘潭大学出版大楼

电话(传真): 0732-8298966 邮编: 411105

网 址: <http://xtup.xtu.edu.cn>

印 刷: 湖南大学印刷厂

经 销: 湖南省新华书店

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 15

字 数: 366 千字

版 次: 2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-81128-059-3

定 价: 29.00 元

(版权所有 严禁翻印)

前 言

化学是一门实践性很强的科学,其应用已渗透到很多的相关专业领域。综合化学实验是为培养学生分析问题、解决问题和创新设计能力而开设的实验课程。旨在通过该课程的学习,改变已完成基础实验课程的学生综合能力不足、科学研究素养缺乏的状况。

《综合化学实验》编写宗旨是体现化学学科的整体性、前沿性和实用性。内容涵盖无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、材料化学、生物化学、环境化学、能源化学、电化学等诸多领域,力争做到既能让学生掌握基本实验技能,又能让学生了解化学研究的新方法和新技术,以及这些新方法和新技术在科学研究和生产实践中的应用,为学生今后从事科学研究和生产实践打下良好的基础。

在编写本教材的过程中,我们力争做到始终贯彻“专、新、精”的原则,即以专业眼光选择实验,以新颖性和前沿性筛选实验,以精练的语言编排实验。在教学过程中,要求指导教师抓好实验教学的各个环节,强调学生既要动手,又要动脑,做到“手脑并用、手脑协调、手脑并重”的原则,特别注重提高学生对关键实验步骤所涉及的理论的辨析能力,加强对学生的文献查阅、方案设计能力的培养和指导,并及时组织学生对实验结果进行分析和讨论。

本教材是由湘潭大学、湖南理工学院、湖南工程学院、湖南城市学院和吉首大学等五所高校共同编写完成。我们在编写过程中参考了许多兄弟院校所出版的实验教材,在此不一一列举,只以参考文献和主要参考书目方式列入,敬请见谅并深表谢意!另外,本教材中有相当一部分实验项目是由各高校教师的最新科研成果转化而成,亦有部分实验项目为各校近年来已开设的特色实验。通过这些综合实验严格训练的学生,创新设计能力、动手能力、科学研究素养等方面均有很大的提高,走入社会后得到了社会的认可和良好的评价。

本书的完成得到了湘潭大学李益恒教授的精心指导,湘潭大学出版社副社长朱美香老师在各方面给予的大力支持,在此一并表示感谢!由于我们的学识水平和编写能力有限,书中难免存在不妥或错误之处,敬请读者见谅,并批评指正。

编者

2008年7月

目 录

实验 1	纳米层状材料 $M_2S_2P_6$ 的低温固相合成及其表征	1
实验 2	粗氧化锌制备葡萄糖酸锌	4
实验 3	锐钛矿型 TiO_2 紫外光催化性能研究	7
实验 4	$BaTiO_3$ 纳米粉体的溶胶-凝胶法制备及其表征	10
实验 5	高纯无水氯化镁制备工艺研究	13
实验 6	草酸钙结石的晶体生长及表征	16
实验 7	MAP 法除磷脱氮技术处理城市生活废水	20
实验 8	聚合氯化铝的制备及应用	23
实验 9	FCC 催化剂基质高岭土中活性氧化铝的制备与表征	27
实验 10	钴、锰的萃取分离	32
实验 11	镍(Ⅱ)与乙二胺配合物组成比和不稳定常数的测定	36
实验 12	配合物的光谱化学序列的测定	38
实验 13	氨基酸铜配合物的设计合成以及对质粒 DNA 的切割	42
实验 14	中草药有效成分的提取及药效模拟研究	46
实验 15	1-氯-3-溴-5-碘苯的合成及表征	49
实验 16	二苯乙醇酸的合成	53
实验 17	2-甲基-2-亚硝基丙烷的制备及其性质研究	57
实验 18	D-酒石酸庚酯的合成与表征	61
实验 19	(±)- α -苯乙胺的合成及其拆分	64
实验 20	固体酸催化合成油酸月桂酯	68
实验 21	超声波相转移催化合成扁桃酸及其表征	71
实验 22	微波辐射合成乙酰苯胺	73
实验 23	丙烯酰胺、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚物絮凝剂的制备及应用	75
实验 24	GC-ECD 法测定蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留量	77
实验 25	烟道气分析 ——奥氏气体分析仪吸收测定法	81
实验 26	室内空气 TVOC 的热解析/毛细管色谱法测定	85
实验 27	铜合金中铜、锡、铅、锌的测定	89
实验 28	钢铁中硅、锰、磷的测定	92
实验 29	煤中硫、氮含量的测定	95
实验 30	硅酸盐水泥中硅、铁、铝、钙和镁含量的系统分析	100
实验 31	微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中微量铜	105

实验 32	茶叶中咖啡因提取和元素的分离与鉴定	107
实验 33	废水需氧量的测定	110
实验 34	热分析技术及其应用	116
实验 35	压汞法测定大孔固体物质的孔结构	121
实验 36	水溶性表面活性剂临界胶束浓度及胶束聚集数的测定	124
实验 37	材料的色度及光泽度的测定	127
实验 38	材料导电性能的测试	133
实验 39	$K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ 体系中旋转圆盘电极动力学参数的测定	139
实验 40	霍尔槽、哈林槽及电镀光亮镍	144
实验 41	循环伏安法研究银在氢氧化钾溶液中的电化学行为	154
实验 42	析氢电极的制备及其电催化性能的研究	157
实验 43	化学镀及塑料电镀	161
实验 44	铝的阳极氧化与着色	168
实验 45	聚苯胺的合成及导电性能测试	172
实验 46	超级电容器的电极材料制备及电化学性能研究	179
实验 47	$LiCoO_2$ 的流变相法制备及电化学性能测试	187
实验 48	钢铁的磷化及其耐蚀性的测试	190
实验 49	不锈钢腐蚀行为及影响因素的综合评价	196
实验 50	丁二烯的量子化学计算	204
附录		
附录 1	实验室用电安全守则	208
附录 2	高压气体钢瓶的正确使用	209
附录 3	危险化学品的分类及标志	212
附录 4	难溶化合物溶度积常数	215
附录 5	标准电极电势	218
附录 6	常用加热浴种类	224
附录 7	常用冷却剂	225
附录 8	热电偶和热电阻	228
附录 9	各型热电偶分度表	230
主要参考书目		234

实验 1 纳米层状材料 $M_2S_2P_6$ 的低温固相合成及其表征

(一) 实验目的

1. 通过纳米级层状材料 $M_2S_2P_6$ 的固相合成,熟悉固相合成的方法。
2. 掌握纳米颗粒样品的物相分析、粒径分析等表征技术。

(二) 实验原理

纳米材料是指由极细晶粒组成,尺寸在纳米级(1~100 nm)的固体材料。其合成方法大致可分为气相法、液相法和固相法。本实验采用固相法。

固相化学反应是指有固体物质直接参与的反应。按照反应物状态分类,固相反应可分为固-固反应、固-气反应和固-液反应。按照反应发生的温度分类,则可分为低热固相合成(反应温度低于 100 °C)、中热固相合成(反应温度介于 100~600 °C 之间)和高热固相合成(反应温度高于 600 °C)。

固相化学反应是非均相反应,一般经历四个阶段,即扩散→反应→成核→生长。一般认为,高温固相反应的决速步是扩散和成核生长,而低热固相反应中的化学反应很可能是决定整个转化速率的关键。产物的形貌取决于反应过程中产物成核与生长的速率,当成核的速率大于生长的速率时,得到的产物为纳米微粒;反之,则得到块状产物。

硫代磷酸盐是固体无机材料的重要组成部分,其中的过渡金属硫代连二磷酸盐 $M_2S_2P_6$ 与石墨、金属氧化物、金属卤氧化物、磷酸氢盐、硅酸盐等一样具有典型的层状结构特征。这些化合物的特点是可在其层间插入各种类型的客体而形成夹层化合物,从而改变材料的导电、磁性、非线性光学、光化学和催化等性能。

(三) 实验仪器与试剂

1. 仪器

X 射线粉末衍射仪,透射电子显微镜,冰箱,玛瑙研钵,抽滤泵,马弗炉,电子天平。

2. 试剂

$Na_2S \cdot 9H_2O$ (AR), PCl_3 (AR), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (AR), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (AR), $SnCl_2 \cdot 6H_2O$ (AR), $Pb(NO_3)_2$, 无水乙醇。

(四) 实验内容

1. $\text{Na}_4\text{S}_2\text{P}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制备

在烧杯(a)中加入 75.0 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 100 mL H_2O , 将其置于另一盛有冰水的大烧杯(b)中, 再将 10.0 g PCl_3 逐滴加入烧杯(a)中^①, 得到白色粉末。

2. $\text{Mn}_2\text{S}_2\text{P}_6$ 的合成

将 $\text{Na}_4\text{S}_2\text{P}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按 1:2 物质的量比置于研钵中, 研磨则颜色立即变成黄绿色, 继续研磨 2 h。取一部分样品做 XRD 实验, 剩余的部分用水和无水乙醇充分洗涤, 除去 NaCl 后真空干燥, 置于坩埚中, 在马弗炉内分别以 100 °C 和 500 °C 热处理 8 h。

3. $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 的合成

将 $\text{Na}_4\text{S}_2\text{P}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按 1:2 物质的量比置于研钵中一起研磨, 立即有棕褐色产物生成, 充分研磨 30 min 后, 反应体系的颜色由反应物的白色和草绿色变成深褐色。取部分产物做 XRD 测试, 剩余物用水和无水乙醇充分洗涤, 除去 NaCl 后真空干燥, 置于坩埚中, 在马弗炉内分别以 100 °C 和 500 °C 热处理 8 h。

4. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 的合成

将 $\text{Na}_4\text{S}_2\text{P}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按 1:2 物质的量比置于研钵中研磨, 立即有米黄色产物形成, 再研磨 10 min 后, 体系成糊状, 并有结晶水析出。继续研磨 20 min 后, 体系呈松散态, 颗粒凝聚。最后研磨 2 h, 产物为橘黄色。取部分产物做 XRD 测试, 剩余物用水和无水乙醇充分洗涤, 除去 NaCl 后真空干燥, 置于坩埚中, 在马弗炉内分别以 100 °C 和 500 °C 热处理 8 h。

5. $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{P}_6$ 的制备

方法同上, 反应物为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 最终产物颜色为黄绿色。

(五) 数据处理与样品表征

1. 物相分析

多晶 X 射线衍射法(XRD)确定物相^②。通过 JCPDS 粉末衍射卡标准数据库, 直接比对各反应产物是否为目标产物 $\text{Mn}_2\text{S}_2\text{P}_6$ 、 $\text{Ni}_2\text{S}_2\text{P}_6$ 、 $\text{Sn}_2\text{S}_2\text{P}_6$ 和 $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{P}_6$, 并比较室温、100 °C 和 500 °C 热处理条件下的各自 XRD 谱的峰宽情况。

2. 粒径和形貌分析

由谢乐(Schererr)公式计算各样品在 hkl 衍射方向上的平均晶粒尺寸, 比较不同温度的情况。

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$$

① 因反应特别激烈, 此操作要特别缓慢, 以免发生意外!!

② 条件: X 射线粉末衍射仪, Cu 靶($\lambda_{\text{Cu}} = 0.15418 \text{ nm}$), 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA。扫描速率 $4(^{\circ})/\text{min}$ 。

式中: β ——扣除仪器致宽后的半高宽,弧度;

K ——常数,通常取 0.9;

θ_{hkl} ——衍射峰 hkl 的衍射角 ($^\circ$);

λ ——射线的波长,取 0.154 18 nm。

3. 透射电子显微镜(TEM)分析

用透射电子显微镜(TEM)分析直接观察室温、100 $^\circ\text{C}$ 和 500 $^\circ\text{C}$ 热处理后样品粒子的尺寸和形貌^①。

4. 比表面积测定

用 BET 法测定各样品的比表面积,并计算样品的平均等效粒径。

(六) 注意事项

(1) $\text{Na}_4\text{S}_2\text{P}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的生成反应过程非常激烈,应特别注意控制转化速率,以免发生外溅或着火等意外事故。

(2) 在进行固相合成反应时,千万不要忘记合成反应的安全性,如随意将高氯酸盐或硝基化合物尤其是硝基苯酚等与其他物质研磨,防止出现爆炸等意外。

(七) 思考题

(1) 根据固相反应的理论,试将两个常见液相化学反应改为固相合成。

(2) 比较同一种样品经研磨或热处理后颗粒大小的差异,对 XRD 及 TEM 测量颗粒大小的物理含义进行分析和比较。

(3) 试设计 1~2 个实验,在将层状化合物 $M_2S_2P_6$ 中加入其他分子或基团,使其成为有一定的应用价值的功能纳米材料。

参 考 文 献

- [1] 周益明,忻新泉. 低热固相合成化学. 无机化学学报,1999,15(3):273—292.
- [2] 黄种乐. 层状结构材料 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_2$ 的室温固相合成与表征. 高等学校化学学报,1999,20(4):499—502.
- [3] 黄种乐. 层状结构材料 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_2$ 的室温固相合成与表征. 厦门大学学报(自然科学版),1999,38(2):242—246.
- [4] 黄种乐,蒋亚琪. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 和 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 纳米微晶的室温固相合成与表征. 功能材料,1998,29(增刊):77—79.

(苏国钧供稿)

^① 样品经超声振荡,分散并悬浮于无水乙醇溶液中测定。

实验 2 粗氧化锌制备葡萄糖酸锌

(一) 实验目的

1. 掌握由粗氧化锌制备 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的原理和方法。
2. 掌握由 ZnSO_4 制备葡萄糖酸锌的原理与方法。
3. 熟练掌握溶解、过滤、结晶等基本操作。

(二) 实验原理

锌是人体必需的微量元素,在人体中的平均含量为 2.3 g,略低于铁、硅、氟,视网膜、脉络膜及前列腺组织中含有最高。

锌参与或催化多种酶的合成、延长胰岛素效能、促进性激素的分泌,参与细胞 DNA 的复制和转录及能量代谢的调节过程。迄今为止,在已知的酶中有 200 多种含锌酶。人体缺锌时胸腺嘧啶核苷激酶活性下降,DNA 聚合酶的活性也随之下降,RNA 聚合酶活性减弱,导致 DNA 复制能力下降、蛋白质合成障碍,生长发育受到干扰。同时由于胸腺功能显著降低,T 细胞减少,导致免疫力下降。治疗性药物过去常用硫酸锌和醋酸锌等,但口服硫酸锌后由于在胃液中发生 $2\text{HCl} + \text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 的反应,所产生的 ZnCl_2 是一种有毒的强腐蚀剂,导致胃黏膜损伤,现多采用葡萄糖酸锌作为补锌剂。

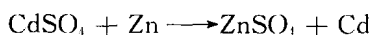
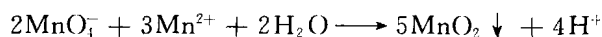
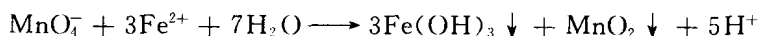
1. 精制 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法很多。工业上可用闪锌矿为原料,在空气中煅烧氧化成硫酸锌,然后热水提取而得,在制药业上考虑药用的特点,可用粗 ZnO (或闪锌矿焙烧的矿粉) 与 H_2SO_4 作用制得硫酸锌溶液:



此 ZnSO_4 溶液中含 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等杂质,可先用 KMnO_4 氧化法去除 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ,然后用锌粉置换法去除 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} ,其化学反应式如下:

KMnO_4 氧化法:



除杂后的 ZnSO_4 精制液经浓缩、结晶得 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

2. 葡萄糖酸锌的制备方法

目前葡萄糖酸锌的制备方法主要有三种:

(1) 发酵法与化学法的联合

以葡萄糖为原料,用黑曲霉菌使葡萄糖氧化生成葡萄糖酸,加入碳酸钙而使之转变为葡萄糖酸钙,进而通过化学反应制得葡萄糖酸锌。

(2) 化学法

用催化剂使葡萄糖氧化制成葡萄糖酸或葡萄糖酸钙,再用化学方法制取葡萄糖酸锌。

(3) 电解氧化法

以葡萄糖为原料,用电解氧化法合成葡萄糖酸,然后用化学法制取葡萄糖酸锌。以上三种方法的区别主要在于葡萄糖酸的制备上,其共同点都是由葡萄糖酸钙通过化学法最后制取葡萄糖酸锌。

葡萄糖酸钙与等摩尔的硫酸锌反应,沉淀分离后可制得葡萄糖酸锌。



产品中药物含量的测定可以采用配位滴定法进行,以 EDTA 标准溶液在 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 弱碱性条件下滴定葡萄糖酸锌,根据所消耗滴定剂的量计算药物含量。

葡萄糖酸锌(zincgluconate):分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{Zn}$,分子量 455.68,为无水物或含 3 分子的结晶水,白色或近白色粗粉或结晶性粉末,易溶于水,难溶于乙醇。

(三) 仪器和试剂

1. 仪器

恒温水浴、抽滤装置、酸式滴定管、移液管、100 mL 容量瓶、蒸发皿、100 mL 量筒、250 mL 烧杯、锥形瓶、温度计、药物天平、电炉、滤纸。

2. 试剂

粗氧化锌、纯锌粉、0.5 mol/L KMnO_4 溶液、2 mol/L H_2SO_4 、3 mol/L H_2SO_4 、2 mol/L NaOAc 溶液、丁二酮肟的 1% 酒精溶液、1 mol/L Na_2S 溶液、葡萄糖酸钙、95% 乙醇、0.05 mol/L EDTA 标准溶液、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液($\text{pH}=10$)、铬黑 T 指示剂。

(四) 实验步骤

1. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的制备

(1) 锌渣的酸浸:取锌渣 30 ~ 40 g,在不断搅拌下,分批加入到 150 mL 2 mol/L H_2SO_4 溶液中,加热至 90 °C,并保温 40 ~ 60 min,用锌渣调节浸取液 $\text{pH} \approx 4$;趁热减压过滤,滤液置于 200 mL 烧杯中。

(2) 氧化除 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 杂质:将上述滤液加热至 80 ~ 90 °C,滴加 0.5 mol/L KMnO_4 至溶液呈微红,继续加热至溶液为无色,控制溶液 $\text{pH} \approx 4$,趁热减压过滤,弃去残渣。滤液置于 200 mL 烧杯中。

(3) 置换除 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 杂质:将去除 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 杂质的溶液加热至 80 °C 左右,在不断搅拌下分批加入 1 g 纯锌粉,反应 10 min 后,检查溶液中 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 是否除尽(Ni^{2+} 在 NaOAc 溶液中与丁二酮肟反应生成鲜红色螯合物沉淀, Cd^{2+} 与 Na_2S 溶液反应生成 CdS 黄色沉淀),如未除尽,可补加少量锌粉,直至 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等杂质除尽为止,冷却减压过滤,滤液

置于 200 mL 烧杯中。

(4) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶: 将精制后的 ZnSO_4 母液于 200 mL 烧杯中, 滴加 3 mol/L H_2SO_4 调节溶液 $\text{pH} \approx 2 \sim 3$, 将溶液转移至洁净的蒸发皿中, 水浴加热蒸发至液面出现晶膜, 停止加热, 冷却结晶, 减压过滤, 晶体用滤纸吸干后称量, 计算产率。

2. 葡萄糖酸锌的制备

量取 80 mL 蒸馏水于 200 mL 烧杯中, 加热至 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 时加入 6.7 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 搅拌使其溶解。然后恒温于 90°C , 在不断搅拌下逐渐加入 10 g 葡萄糖酸钙, 恒温 20 min。用双层滤纸趁热抽滤, 弃去沉淀。滤液移至蒸发皿中, 于沸水浴上浓缩至黏稠状, 冷至室温后加 20 mL 95% 乙醇, 并不断搅拌, 此时应有大量的胶状葡萄糖酸锌析出, 静置后用倾泻法去除乙醇。然后在胶状沉淀中, 再加 20 mL 95% 乙醇, 充分搅拌后沉淀应转变成晶体状, 抽滤得粗产品, 称重, 计算粗产率。

粗品加水 15~18 mL, 加热至 90°C 使沉淀溶解, 趁热抽滤。滤液冷至室温后, 加 20 mL 95% 乙醇, 充分搅拌, 结晶完成后抽滤, 于 50°C 烘干, 称量并计算产率。

3. 葡萄糖酸锌中锌含量的测定

准确称取 1.6 g 葡萄糖酸锌, 溶解后定容至 100 mL, 移取 25.00 mL 溶液于 250 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 加入铬黑 T 指示剂 4 滴, 用 0.05 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液呈蓝色, 按照下式计算样品中 Zn 的含量:

$$\omega_{\text{Zn}}(\%) = \frac{CV \times 65}{0.25 \times m_s} \times 100\%$$

其中, m_s ——样品的质量, g;

C —— EDTA 的量的浓度, mol/L;

V —— EDTA 的体积用量, mL。

(六) 思考题

(1) 在精制 ZnSO_4 溶液过程中, 为什么要将可能存在的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ? 此实验中为什么选用 KMnO_4 作氧化剂? 除此之外还可选用什么氧化剂?

(2) 在氧化除 Fe^{3+} 过程中为什么要控制溶液的 $\text{pH} \approx 4$, 如何调节溶液的 pH 值? pH 值过高或过低对实验有何影响?

(3) 在氧化除铁和用锌粉除重金属离子的操作过程中为什么要加热至 $80 \sim 90^\circ\text{C}$, 温度过高或过低对实验有何影响?

(4) 在滤液中加入 95% 乙醇的作用是什么?

参 考 文 献

- [1] 梅光贵, 王德润, 周敬元, 等. 湿法炼锌学. 长沙: 中南大学出版社, 2001: 197-339.
- [2] 陈家镛. 湿法冶金手册. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 746-769.
- [3] 杜志强. 综合化学实验. 北京: 科学出版社, 2005: 117-118.
- [4] 王海荣, 周红. 葡萄糖酸锌的合成. 武汉化工学院学报, 2001, 23(1): 25-27.
- [5] 解从霞. 葡萄糖酸锌合成新工艺. 大连轻工业学院学报, 1997, 16(3): 84-87.
- [6] 蒋金芝, 唐有根, 王要武, 等. 葡萄糖酸锌的研制. 精细化工, 1996, 13(6): 39-41.

(刘恩辉供稿)

实验3 锐钛矿型 TiO₂ 紫外光催化性能研究

(一) 实验目的

- 1. 了解光催化降解的基本原理。
- 2. 比较 TiO₂ 与其他氧化物紫外光催化降解有机化合物的活性,总结 TiO₂ 作为光催化剂的优缺点。

(二) 实验原理

光催化现象是 20 世纪 70 年代 Fijishima 和 Honda 等人研究水在二氧化钛电极上的光致分解时发现的。1977 年 Frank 和 Bard 等人发现二氧化钛可分解水中氰化物,从此开始了光催化研究的热潮。

目前,对半导体光催化过程较普遍的认识是,其价带上的电子受光激发跃迁到导带,在导带形成光生电子,在价带上产生空穴。由于半导体导价能带间存在禁带,光生电子和空穴在复合前有足够长的寿命(nanosecond),这使得它们可迁移到催化剂表面并与吸附在那里的物质分子(OH⁻、O₂、有机物等)发生能量和电荷交换,产生具有强氧化能力的 H₂O₂、O₂⁻ 等物质。这些基团是直接参与化学反应的主要活性物质,也不排除光生电子和空穴直接与反应基质作用的可能性。

TiO₂ 化学性质稳定、抗光腐蚀性强,光致空穴的氧化性极高(2.53 V),可以把氧分子还原成超氧负离子(O₂⁻),把水分子歧化为过氧化氢(H₂O₂)。所以 TiO₂ 非常适合于作为环境保护的光催化剂使用。

(三) 实验仪器与试剂

1. 仪器

光催化反应装置(见图 3.1,可自制),高压汞灯,磁力搅拌器,722 型分光光度计,马弗炉,高速离心机,真空干燥箱,电子分析天平,空气发生装置,X 射线粉末衍射仪,透射电子显微镜等。

2. 试剂

甲基橙,TiO₂ 粉末,Fe₂O₃ 粉末,CuO 粉末等。

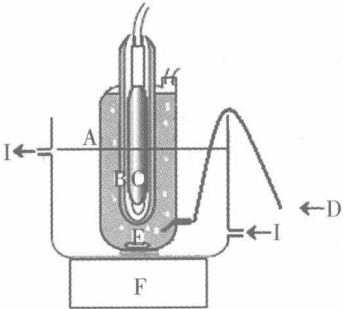


图 3.1 光催化降解反应装置

- A. 内置光源反应器;
- B. 石英玻璃套; C. 光源;
- D. 空气鼓泡; E. 磁子;
- F. 磁力搅拌器; I. 冷却水

(四) 实验内容

1. 方案设计

通过查阅文献,了解光催化反应原理,设计用 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CuO 作光催化降解甲基橙的实验方案。

2. 样品准备

将 Fe_2O_3 、 CuO 粉末在马弗炉中于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h,冷却至室温后研磨待用。另取 4 份 TiO_2 粉末,分别于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h,冷却、研磨待用。

3. 光催化性能测试

于光催化降解反应装置的反应器内,加 600 mL 含甲基橙 20 mg/L 的水溶液,并加入一定量的光催化剂^①,在 250 W 紫外灯照射下,不断通入空气,每隔 10 min 取 10 mL 悬浮液进行甲基橙含量分析^②,取样 6~8 次。改变不同的催化剂或不同处理条件的催化剂,重复上面的操作,得到不同的数据。最后做空白实验,并与上述实验比较。

(五) 数据处理与样品表征

(1) 将各组数据用 Origin 软件处理,以甲基橙浓度对时间作图,把各曲线置于同一图中,比较不同催化剂或不同处理条件的催化剂对甲基橙的光降解速率的影响。

(2) 对不同焙烧温度下的 TiO_2 进行 X 射线衍射(XRD)分析,比较焙烧温度对结晶状态和粒径大小的影响,据此分析结晶状态和粒径对光降解的影响。

(六) 注意事项

(1) 在通入空气时,通气导管一定要插到反应器底部,通气要畅通(观察鼓泡情况),否则将影响实验效果。

(2) 光催化剂的粒径应尽可能一致,最好研磨后过筛。

(3) 进行分光光度计测定时,悬浮液的离心分离的上层液一定要透明。

(七) 思考题

(1) 简述 TiO_2 光催化反应原理。

(2) 光催化反应与光化学反应有何异同?

(3) 在光催化反应过程中为什么要通入空气(氧气)?

① 将悬浮液离心分离,上层清液于 468 nm 波长测定其吸光度值,根据标准曲线计算水溶液中甲基橙含量。

② 光催化剂的用量一般为 0.5~2.0 g/L,此实验中建议用量为 1.0 g/L。

参 考 文 献

- [1] Honda K, Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 7–38.
- [2] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photo-catalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO_2 powers. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 303–308.
- [3] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photo-catalytic oxidation of cyanide sulfite in aqueous solutions at semiconductor powers. *J Phys Chem*, 1977, 81: 1 484–1 489.
- [4] Sayama K, Arakawa H. Effect of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt-TiO_2 catalyst. *J Chem Soc: Faraday Transactions*, 1997, 93(8): 1 647–1 654.
- [5] Zielinska B, Grzechulska J, Morawski A W. Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO_2 -Tytanpol A11 and TiO_2 -Degussa P25. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 157: 65–70.
- [6] Wen S, Zhao J C, Sheng G Y, et al. Guoying Sheng Photocatalytic reactions of pyrene at TiO_2 /water interfaces. *Chemosphere*, 2003, 50: 111–119.

(阎建辉供稿)

实验 4 BaTiO₃ 纳米粉体的溶胶-凝胶法制备及其表征

(一) 实验目的

1. 了解纳米粉体材料的应用和纳米技术的发展。
2. 掌握溶胶-凝胶法制备纳米粉体的技术。
3. 熟悉纳米粉体表征的方法。

(二) 实验原理

纳米科学技术自诞生以来所取得的成就以及对各个领域的影响和渗透一直引人注目。进入 20 世纪 90 年代,世界各国对纳米科学技术的研究都投入了巨大的财力和人力,作为纳米科学技术重要组成部分的纳米材料获得了巨大的发展,纳米材料广泛应用于陶瓷、生物、医学、化工、电子学和光电等领域。

钛酸钡是钛酸盐系列电子陶瓷的基础母体原料,被称为电子陶瓷业的支柱。它具有高介电常数和低介电损耗的特点,有优良的铁电、压电、耐压和绝缘性能,广泛地应用于制造陶瓷敏感元件,尤其是正温度系数热敏电阻,多层陶瓷电容器,热电元件、压电陶瓷、声纳、红外辐射探测元件、晶体陶瓷电容器、电光显示板、记忆材料、聚合物基复合材料以及涂层等。钛酸钡具有钙钛矿晶体结构,用于制造手机电子器件时,为了得到高容量、高性能的多层陶瓷电容器,其微粒要求在 100 nm 以内。因此,对纳米 BaTiO₃ 粉体的制备及其形貌的控制一直是纳米材料领域的研究热点之一。

纳米 BaTiO₃ 粉体的制备方法很多,包括固相法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、超声波合成法等。本实验采用溶胶-凝胶法制备纳米 BaTiO₃ 粉体。简单原理是:钛酸四丁酯吸收水分而逐渐水解,水解产物发生失水缩聚形成三维网络状凝胶,同时将 Ba²⁺ 或 Ba(Ac)₂ 的多聚体均匀分布于网络中。高温热处理时,溶剂挥发或灼烧,Ti-O-Ti 多聚体与 Ba(Ac)₂ 分解产生的 BaCO₃ (X 射线衍射分析表明,在形成 BaTiO₃ 前有 BaCO₃ 生成) 反应生成 BaTiO₃。

纳米粉体的表征方法可以用 X-射线衍射、透射电子显微镜和比表面积测定、红外透射光谱等方法,本实验仅采用 X-射线衍射技术(X-ray diffraction, XRD)对产品进行表征。

(三) 仪器与试剂

1. 仪器

刚玉坩埚, 马弗炉, X 射线衍射仪。

2. 试剂

钛酸四丁酯, 正丁醇, 冰醋酸, 醋酸钡。

(四) 实验步骤

1. 溶胶及凝胶的制备

准确称取钛酸四丁酯 10.210 8 g 置于小烧杯中, 倒入 30 mL 正丁醇使其溶解, 搅拌下加入 10 mL 冰醋酸, 混合均匀。另准确称取等摩尔的已干燥过的无水醋酸钡 7.663 5 g, 溶于 15 mL 蒸馏水中, 形成 Ba(OAc)₂ 水溶液。将其加入到钛酸四丁酯的正丁醇溶液中, 边滴加边搅拌, 混合均匀后用冰醋酸调节 pH=3.5, 即得到淡黄色澄清透明的溶胶。用普通分析滤纸将烧杯口盖上、扎紧, 室温下静置 24 h, 即可得到近乎透明的凝胶。

2. 干凝胶的制备

将凝胶捣碎, 置于烘箱中, 在 100 °C 下充分干燥 (24 h 以上), 除去溶剂和水分, 即得干凝胶。研细备用。

3. 高温灼烧处理

将研细的干凝胶置于刚玉坩埚中进行热处理。先以 4 °C/min 的速度升温至 250 °C, 保温 1 h, 以彻底除去粉料中的有机溶剂。然后以 8 °C/min 的速度升温至 1 000 °C, 高温灼烧保温 2 h, 然后自然降至室温, 得到白色或淡黄色固体, 研细即可得到结晶态 BaTiO₃ 纳米粉体。BaTiO₃ 纳米粉体的制备流程如图 4.1 所示。

4. 纳米粉体的表征

将 BaTiO₃ 粉体涂于专用样品板上, 于 X-射线衍射仪上测定衍射图。

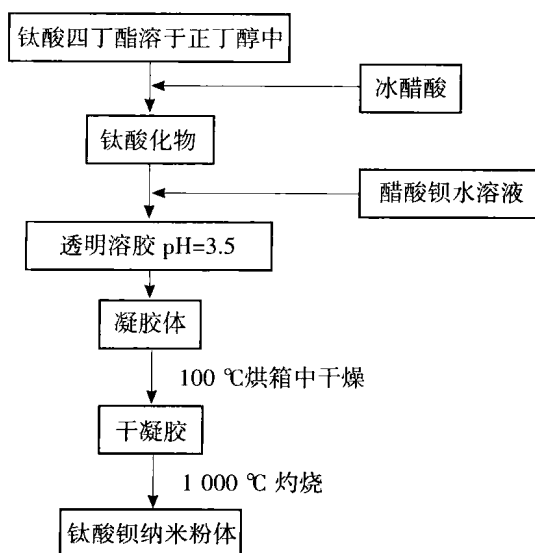


图 4.1 溶胶-凝胶法制备 BaTiO₃ 纳米粉体的工艺过程

(五) 结果与讨论

将得到的 X-射线衍射图数据进