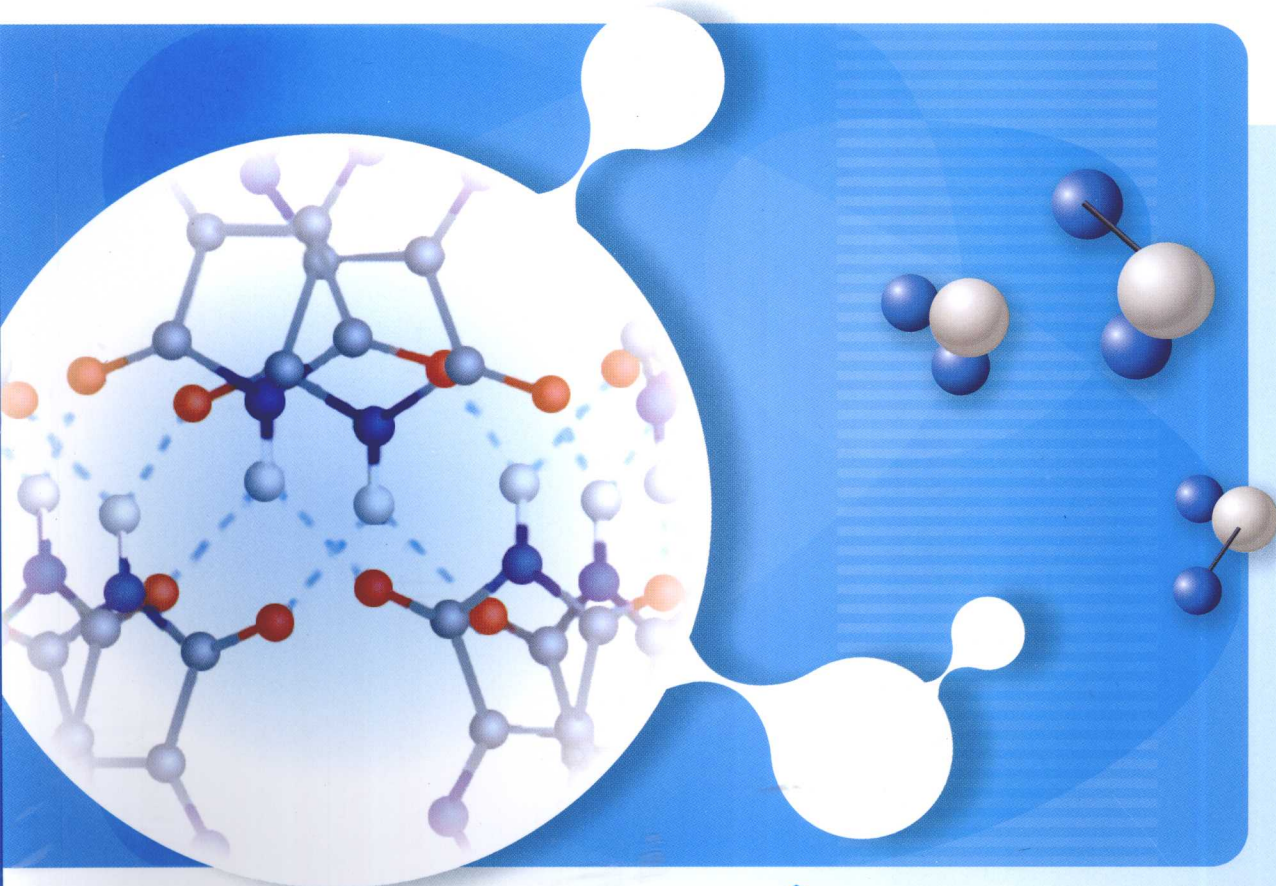


大学化学实验新体系系列教材

新编大学化学实验(四)

—— 综合与探究

扬州大学 徐州师范大学 盐城师范学院 合编
盐城工学院 徐州工程学院 淮海工学院 淮阴工学院



化学工业出版社

大学化学实验新体系系列教材

新编大学化学实验(四) ——综合与探究

扬州大学 徐州师范大学 盐城师范学院
盐城工学院 徐州工程学院 淮海工学院 淮阴工学院

合编



化学工业出版社

· 北 京 ·

《大学化学实验新体系系列教材》共包括四个分册：基础知识与仪器、基本操作、仪器与参数测量、综合与探究。本书是第四分册。

本书在化学一级学科的基础上安排实验内容，共包括 62 个实验，每个实验都涉及两个或两个以上的二级学科，其中综合性实验 48 个、探究性实验 14 个，致力于提高学生的综合实验能力和创新能力。

本书内容广泛而新颖，可作为化学、化工、材料、环境、生物、制药等专业的本科生实验教材，也可供从事化学实验和科研的相关人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

新编大学化学实验 (四)——综合与探究/扬州大学
等合编. —北京: 化学工业出版社, 2010. 8
(大学化学实验新体系系列教材)
ISBN 978-7-122-08663-1

I. 新… II. 扬… 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 (2010) 第 105498 号

责任编辑: 宋林青 袁俊红

文字编辑: 咎景岩

责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 10 字数 241 千字 2010 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 16.00 元

版权所有 违者必究

《新编大学化学实验》编委会

总 主 编：刁国旺

副总主编：薛怀国 沐来龙 许兴友 张根成

邵 荣 堵锡华 马卫兴

编 委（以姓名拼音为序）：

蔡照胜（盐城工学院）	仇立干（盐城师范学院）
陈 艳（徐州工程学院）	沙 鸥（淮海工学院）
刁国旺（扬州大学）	邵 荣（盐城工学院）
丁元华（扬州大学）	王佩玉（扬州大学）
堵锡华（徐州工程学院）	王香善（徐州师范大学）
冯长君（徐州师范大学）	许兴友（淮阴工学院）
李 亮（徐州师范大学）	薛怀国（扬州大学）
李增光（扬州大学）	颜朝国（扬州大学）
李宗伟（扬州大学）	严 新（盐城工学院）
刘 巍（扬州大学）	杨锦明（盐城师范学院）
刘英红（淮海工学院）	张根成（盐城师范学院）
马卫兴（淮海工学院）	朱霞石（扬州大学）
沐来龙（徐州师范大学）	

《新编大学化学实验（四） ——综合与探究》编写组

主 编：颜朝国

副主编：王香善 杨锦明 陈 艳

参 编（以姓名拼音为序）：

董黎明	郭 霞	韩 莹	管盘铭	景峻壁
阚锦晴	刘晓岚	刘永红	邵 荣	石尧成
单 丹	宋根萍	孙 晶	王存德	俞 磊
袁 宇	朱霞石			

序

关于化学实验的重要性和化学实验教学在培养创新人才中的作用，我国老一辈化学家从他们的创新实践中提出了非常精辟的论述。傅鹰教授提出：“化学是实验的学科，只有实验才是最高法庭。”黄子卿教授指出：“在科研工作中，实验在前，理论在后，实验是最基本的。”戴安邦教授对化学实验教学的作用给予了高度的评价：“为贯彻全面的化学教育，既要由化学教学传授化学知识和技术，更须通过实验训练科学方法和思维，还应培养科学精神和品德。而化学实验课是实施全面的化学教育的一种最有效的教学形式。”老一辈化学家的论述为近几十年来化学实验的改革指明了方向，并取得了丰硕的成果。

什么是创新人才？创新人才应具备的品质是：对科学的批判精神，能发现和提出重大科学问题；对科学实验有锲而不舍的忘我精神；对学科的浓厚兴趣。而学生对化学实验持三种不同态度：一类是实验的被动者，这类学生不适合从事化学方面的研究工作；一类是对实验及研究充满激情，他们可以放弃节假日，埋头于实验室工作，他们的才智在实验室中得以充分体现，他们是“创新人才”的苗子；一类是对实验既无热情也不排斥，只是把实验当成取得学分的手段，这类学生也许能成为合格的化学人才，但决不能成为创新人才。因此，对待实验室工作的态度是创新人才的“试金石”，有远见的化学教育工作者应创造机会让优秀学生脱颖而出。

近三十年来，各高校对实验教学的重视程度有所提高，并取得了系统性的认识和成果，但目前的实际情况尚不尽如人意，在人们的思想中，参加实验教学总是排在科学研究、理论教学工作之后，更不愿把精力放在教学实验的研究工作上。但是，以扬州大学刁国旺教授为首的教学集体以培养创新人才为己任，长期投入、潜心钻研、追求创新，研究出一批新实验，形成了富有特色的化学实验教学新体系，编写了新的实验教材，受到了同行的高度好评，成为江苏省人才培养模式创新实验示范区、大学化学实验课程被评为江苏省精品课程，刁国旺教授荣获江苏省教学名师，这种精神是难能可贵的。《新编大学化学实验》就是他们的最新研究成果，全书特色鲜明：（1）全：全书收集了教学实验 214 个，囊括了基础综合探究性各类实验，可能是目前国内收编教学实验最多的化学实验教科书之一，是实验教学改革成果的结晶。（2）新：收集的实验除了经典的基本实验外，相当多的实验是新编的，有的就是作者的科研成果转化而来，使实验训练接近最新的科学前沿。本教材也以全新的模式展现给读者。（3）细：从实验教学出发，教材在编写时细致周到，既为学生提供了必要的提示，也为教师在安排实验教学上提供了很大的自由度。

期望《新编大学化学实验》的出版能给我国化学实验教学带来新活力、增添新气象、开创新局面，培养出更多的创新人才。

高盘良

2010 年 5 月 16 日

编写说明

众所周知，化学是一门以实验为基础的学科，许多化学理论和定律是根据大量实验进行分析、概括、综合和总结而形成的，同时实验又为理论的完善和发展提供了依据。化学实验作为化学教学中的独立课程，作用不仅是传授化学知识，更重要的是培养学生的综合能力和科学素质。化学实验课的目的：使学生掌握物质变化的感性知识，掌握重要化合物的制备、分离和表征方法，加深对基本原理和基本知识的理解掌握，培养用实验方法获取新知识的能力；掌握化学实验技能，培养独立工作和独立思考的能力，培养细致观察和记录实验现象、正确处理实验数据以及准确表达实验结果、培养分析实验结果的能力和一定的组织实验、科学研究和创新的能力；培养实事求是的科学态度，准确、细致、整洁等良好的科学习惯和科学的思维方法，培养敬业、一丝不苟和团队协作的工作精神和勇于开拓的创新意识。为此，教育部化学与化工学科教学指导委员会制定了化学教学的基本内容，并对化学实验教学提出了具体要求。江苏省教育厅也要求各教学实验中心应逐渐加大综合性与设计性实验的比例，加强对学生动手能力的培养。扬州大学化学教学实验中心作为省级化学实验教学示范中心，始终注重实验教学质量，于 1999 年起尝试实验教学改革，于 2001 年在探索和实践建立一套独特的实验教学体系，并编写了《大学化学实验讲义》（以下简称《讲义》），该《讲义》按照实验技能及技术的难易程度和实验教学的认知规律分类，分别设立基础实验、综合实验和探究实验。其中基础实验又分成基础实验一和基础实验二，分别在大学一、二年级开设，主要训练学生大学本科阶段必须掌握的基本实验技能技巧、物质的分离与提纯、常用仪器的性能及操作方法、常规物理量测量及数据处理等，了解化学实验的基本要求。在完成基础实验训练后，学生于三年级开设综合性实验。该类实验以有机合成、无机合成为主线，辅之以各种分析测量手段，一方面学生可学到新的合成技术，同时又可以利用在一、二年级掌握的基本实验技术，对合成的产品进行分离提纯、分析检测，并研究相关性质等。综合性实验一方面可帮助学生复习、强化前面已学过的知识，进一步规范实验操作技能和技巧；另一方面也可培养学生综合应用基础知识和提高解决实际问题的能力。在此基础上，开设探究性与设计性实验，该实验内容主要来自最新的实验教学改革成果，也有部分为最新的科研成果。按照设计要求，该类实验，教科书只给出实验目的与要求，学生必须通过查阅参考文献，撰写实验方案，经指导老师审查通过后独立开展实验，对于实验过程中发现的问题尽可能自行解决。该类实验完全摒弃了以往实验教学中常用的保姆式教育，放手让学生去设计、思考，独立自主地解决实际问题，使学生动手能力得到了显著提高。经过 4 年的教学实践证明，采用这一课程体系，综合性与设计性实验的课时数占总实验课时数可以达到 40% 左右。师生普遍反映该课程体系设计科学、合理，学生在基础知识、基础理论和实践技能培训方面得到全面、系统训练的同时，综合解决实际问题的能力得到进一步加强。《讲义》经 4 年的试用，不断完善，并于 2006 年与徐州师范大学联合编写了《大学化学实验》系列教材，由南京大学出版社正式出版发行。两校从 2006 年夏起，以本套丛书作为本校化学及近化学各专业基础化学实验的主要教材，至 2010 年，先后在化学、应用化学、化学工程与工

艺、制药工程及高分子材料与工程等专业近 4000 名学生中使用，师生普遍反映良好，该教材也被评为普通高等教育“十一五”国家级规划教材和江苏省精品教材。但在实际使用过程中，也发现原教材存在诸多不足。为此，扬州大学、徐州师范大学以及盐城师范学院、盐城工学院、徐州工程学院、淮海工学院和淮阴工学院一起于 2008 年春在扬州召开了实验教学改革经验交流会及实验教材建设会议，在充分肯定《大学化学实验》教材取得成功经验的基础上，也提出了许多建设性的建议，并决定成立《新编大学化学实验》编写委员会，对《大学化学实验》教材进行改编。会议决定，《新编大学化学实验》仍沿用《大学化学实验》的编写体系，即全套共由四个分册组成，第一分册介绍实验基础知识、基本理论和基本操作以及常规仪器的使用方法等，刘巍任主编；第二分册为化学实验基本操作实验，朱霞石任主编；第三分册为仪器及参数测量类实验，丁元华任主编；第四分册为综合与探究实验，颜朝国任主编。全书由刁国旺任总主编，薛怀国、沐来龙、许兴友、张根成、邵荣、杜锡华和马卫兴等任副总主编，刁国旺、薛怀国负责全套教材的统稿工作。

本次改编时，在保留原教材编写体系的同时，根据实际教学需要，又作了以下几点调整：

(1) 为反映实验教学的发展历史，同时也为适应不同学校的教学需求，适当增加了部分基础实验内容，安排了部分利用自动化程度相对较低的仪器进行测量的实验，有利于加深学生对实验测量基本原理的认识。

(2) 为强化实验的可操作性，注意从科研和生产实践中选择实验内容。

(3) 考虑到现代分析技术发展迅速，在仪器介绍部分，增加了现代分析技术经常使用的较先进仪器的介绍，以适应不同教学之需要，也可供相关专业人员参考。

(4) 部分实验提供了多种实验方案，一方面可拓宽学生的知识视野，同时也便于不同院校根据自身的实验条件选择适合自己的教学方案。

(5) 吸收了近几年实验教学改革的最新研究成果。

全套教材共收编教学实验 214 个，涉及基础化学实验教学各个分支的教学内容，各校可根据具体教学需求，自主选择相关的教学内容。

希望本套教材的出版，能为我国高等教育化学实验教学的改革添砖加瓦。

本套教材是参编院校从事基础化学实验教学工作者多年来教学经验的总结，编写过程中得到扬州大学郭荣教授、胡效亚教授等的关心和支持；北京大学高盘良教授担任本套教材的审稿工作，提出了许多建设性的意见，并欣然为本书作序，在此一并表示谢意！

本套教材由扬州大学出版基金资助。

由于编者水平有限，加之时间仓促，不足之处在所难免，恳请广大读者提出宝贵意见和建议，以便再版时修改。

编委会
2010 年 5 月

前 言

本书为《大学化学实验新体系系列教材》丛书的第四分册，是在原扬州大学化学化工学院《大学化学实验——综合和探索性实验》讲义的基础上，联合其他兄弟院校经过修改、增加和充实编写而成的。本书可用作综合性大学化学、化工、环境科学、生物化学、医学等专业的基础实验教材，亦可供其他大专院校从事化学实验工作的有关人员参考。

教育部化学与化工学科教学指导委员会制订的化学本科专业基本教学内容中明确指出，化学本科专业基础课教学应着力培养具有宽广知识基础和基本技能，能够适应未来发展需要的专业人才。教学的基本内容应着眼于为学生今后发展奠定基础，努力达到本科教学不只是传授知识（基础的，前沿的），更要传授获取知识的方法和思想，培养学生的创新意识和科学品质，使学生具备潜在的发展能力和基础（继续学习的能力，表述和应用知识的能力，发展和创造知识的能力）。

本册教材正是基于此要求，在基础实验训练的基础上，训练学生综合实验和探究性实验的能力。实验内容以“物质的制备——分离分析——性质与结构表征”为主线，将先期大学化学实验的基本技能和基本操作训练、物质合成实验、仪器分析实验等多项实验内容融合在新的综合化学实验体系中，在实验中大量使用大型现代分析仪器，提高学生学习兴趣和实验效果，尽量避免旧教学体系中相似实验的重复安排，提高实验教学效率。

基于上述认识，我们开始了作为大学化学实验教学新体系第四分册——综合性实验和探究性实验的编写工作。在编写过程中，许多教师结合自己多年的研究工作，将最新的研究成果编写成相应的实验内容，强调实验内容的综合性和实用性，在化学一级学科的基础上安排实验内容，共有 48 个实验。每一个实验都包含了两个或两个以上二级学科的内容，使得学生能从实际的化学研究、产品开发等方面培养解决综合性问题和实际问题的能力，更快地掌握进行科学研究和生产实践的思维方法和基本技能。综合实验的内容包括实验目的、实验原理、仪器与试剂、实验步骤、结果与讨论、注意事项、思考题、参考文献等栏目。探究性实验的内容主要有实验目的和要求、实验背景、参考文献等。探究性实验的编写力求体现最新的科学研究成果，实行导师制。由导师提出要求，学生根据掌握的知识、技能，通过查阅文献，提出解决问题的方案，经指导老师审阅后，独立开展实验工作。该部分内容可以是动态的，教师随时可以增加新的实验课题，供学生选择。因此本教材中仅编入了少量探究性实验，共 14 个，作为实验范例，不同性质的学校可以根据自己的实际情况，以本实验为参考，灵活安排实验内容。

本分册由颜朝国主编，参加编写的有扬州大学菅盘铭（实验 1.1、1.2），单丹（实验 1.3），郭霞（实验 1.4），袁宇（实验 1.10～1.13），宋根萍（实验 1.14、1.15），景峭壁（实验 1.16～1.23），阚锦晴（实验 1.24），颜朝国（实验 1.25、1.26、1.43、1.44、1.46），朱霞石（实验 1.27、1.28），王存德（实验 1.29～1.32），孙晶（实验 1.33、1.34），石尧成（实验 1.35～1.39），韩莹（实验 1.40～1.42），俞磊（实验 1.45），刘晓岚（实验 1.47），刘永红（实验 1.48），徐州工程学院董黎明（实验 1.5），盐城工学院邵荣

(实验 1.6、1.7)，徐州师范大学王香善教授（实验 1.8、1.9）。探究性实验的编写者见各实验后。刁国旺负责全套教材的统稿工作。

由于编者水平所限，时间仓促，疏漏之处在所难免，敬请广大读者批评指正，以便再版时参考。

编者
2010 年 5 月

目 录

第一部分 综合性实验	1	研究	54
实验 1.1 4A 分子筛的合成及吸水性能测定	1	实验 1.23 2-(α -羟基) 乙基苯并咪唑的合成及其配位能力的研究	57
实验 1.2 BaTiO ₃ 纳米粉的溶胶-凝胶法制备及其表征	4	实验 1.24 聚苯胺的化学合成与表征	58
实验 1.3 聚苯胺-葡萄糖生物传感器的制备与表征	6	实验 1.25 相转移催化法合成 7,7-二氯双环 [4.1.0] 庚烷	61
实验 1.4 微乳液中反式 1,2-二苯乙烯的光异构化反应	9	实验 1.26 浊点萃取分离分析环境样中苯酚	65
实验 1.5 聚砜链段的可控聚合及黏度分子量的测定	12	实验 1.27 β -环糊精交联树脂合成及分离分析微量铜	66
实验 1.6 2,6-吡啶二甲醛的合成与结构表征	15	实验 1.28 手性氨基酚 Betti 碱的合成和拆分	67
实验 1.7 酸性橙 II 的合成及其染色实验	18	实验 1.29 1,2,3,4-四氢吡唑的合成	71
实验 1.8 多步反应制备 2-硝基-1,3-苯二酚及其比移值的测定	20	实验 1.30 Jones 试剂氧化胆固醇反应	73
实验 1.9 多步反应制备环戊酮及其折射率的测定	22	实验 1.31 联苯甲酸的合成	76
实验 1.10 Sonogashira 偶联反应	24	实验 1.32 7-二乙氨基-2-乙酰基香豆素的微波合成及其光谱性能研究	78
实验 1.11 二氯二茂钛的制备	26	实验 1.33 肉桂酸乙酯的微波辐射合成与分析	80
实验 1.12 环己烯的制备	28	实验 1.34 乙酰基二茂铁的合成、分离与表征	84
实验 1.13 己二酸的制备	30	实验 1.35 二茂铁基甲酰丙酮的合成	88
实验 1.14 掺杂聚吡咯纳米纤维的合成	31	实验 1.36 烯胺酮的合成及其配位反应	89
实验 1.15 水杨酸掺杂合成管状聚苯胺	34	实验 1.37 (三烷基)·(1,3,5-三甲基苯) 合钼的合成	91
实验 1.16 乙酰水杨酸的合成和红外光谱的测定	36	实验 1.38 金属酞菁配合物的合成和性能测定	93
实验 1.17 外消旋 α -苯乙胺的合成和拆分	40	实验 1.39 5-亚苄基巴比妥酸的合成及结构表征	96
实验 1.18 水杨酸甲酯(冬青油)的合成和红外光谱测定	44	实验 1.40 纳米二氧化钛的制备及其光催化性质研究	99
实验 1.19 从茶叶中提取咖啡因	46	实验 1.41 DL-萘普生的制备与拆分	102
实验 1.20 苯并咪唑类卡宾的合成及其在苯偶酰合成中的催化应用	50	实验 1.42 三(8-羟基喹啉)合铁的制备和性质	107
实验 1.21 Biginelli 反应——多组分一锅煮反应	52	实验 1.43 1,1'-联-2-萘酚(BINOL)的合成及拆分	110
实验 1.22 1,3,5-三苯甲酰肼硫脲类化合物的合成及其对阴离子的萃取		实验 1.44 联烯的合成及 ¹ H NMR 谱图	

第一部分 综合性实验

实验 1.1 4A 分子筛的合成及吸水性能测定

【实验目的】

1. 了解水热法合成分子筛的过程以及分子筛的性能。
2. 熟悉分子筛合成过程中的成胶、晶化、洗涤、干燥、活化等基本操作。

【实验原理】

分子筛是一种人工合成、具有均一孔径的硅铝酸盐，具有突出的吸附性能、离子交换性能和催化性能，因此被广泛用作干燥剂、吸附剂和催化剂等。目前合成分子筛的型号已有好几十种。本实验采用水热法合成 4A 型分子筛原粉。4A 分子筛是具有 Al-O 和 Si-O 四面体的三维骨架结构的晶状化合物，其化学组成通式为： $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，晶胞结构的化学式为： $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ，属于立方晶系。4A 分子筛晶胞中心有一孔穴，这一孔穴是由 12 个四元环、8 个六元环和 6 个八元环组成的二十六面体笼状结构，笼的平均直径为 $11.4\text{\AA}$ ，笼的体积为 $760\text{\AA}^3$ ，笼的最大窗孔是八元环，八元环的孔径是 $4.1\text{\AA}$ ，故称为 4A 分子筛。

4A 分子筛是以水玻璃 (Na_2SiO_3)、偏铝酸钠 (NaAlO_2) 和氢氧化钠为原料，按一定的比例，在剧烈搅拌下，使它们形成硅铝凝胶，然后在合适的温度下，使它们转化为晶体的硅铝酸盐。晶化是在 100°C 的温度下进行的。晶化时间需要 8h 以上。晶化程度可用显微镜观察，如果结晶是正方形，则表示晶化已完成。经过滤、洗涤、干燥，即可得到 4A 分子筛原粉。

【仪器与试剂】

仪器：100mL 高压反应罐 4 个，250mL 烧杯 2 只，1000mL 大烧杯或 600 ~ 1000mL 搪瓷杯 1 只，500mL 平底烧瓶 1 只，布氏漏斗和吸滤瓶 1 套，真空干燥器 1 只，小试管 1 只，50mL 量筒 1 只，台秤 1 台，电动搅拌器，1000 倍显微镜，马弗炉，电热恒温烘箱。

试剂：水玻璃 (Na_2SiO_3)，规格要求：模数 >2 ，密度 40°Bé ；固体 NaOH ； $\text{Al}(\text{OH})_3$ (工业用)；变色硅胶；混合指示剂 (甲基红 0.2% 乙醇溶液 + 溴甲酚绿 0.2% 乙醇溶液按 5 : 3 体积比混合)。

【实验步骤】

(一) 4A 分子筛的合成

1. 配料

(1) 实验准备室提供以下已知浓度的原料。

① 水玻璃溶液： Na_2O 的浓度为 c_1 ， SiO_2 的浓度为 c_2 。

② 偏铝酸钠溶液: Na_2O 的浓度为 c_3 , Al_2O_3 的浓度为 c_4 。

③ NaOH 溶液: Na_2O 的浓度为 c_5 。

(2) 反应料浆的配比:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2 : 4 \quad c_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

反应物总体积 = 400 mL

(3) 根据以上数据, 计算下列原料用量:

$$\text{水玻璃用量} \quad V_1 = \frac{400 \times 0.25}{c_2}$$

$$\text{偏铝酸钠用量} \quad V_2 = \frac{400 \times 0.25}{c_4}$$

$$\text{NaOH 用量} \quad V_3 = \frac{400 \times 1 - c_1 V_1 - c_3 V_2}{c_5}$$

2. 成胶 (硅铝胶的制备)

用量筒量取 V_1 (mL) 的水玻璃, 倒入一只 250 mL 烧杯内, 加入热水 ($60 \sim 70^\circ\text{C}$) 至 200 mL。用另一只量筒量取 V_2 (mL) 的偏铝酸钠和 V_3 (mL) 的氢氧化钠, 倒入另一只 250 mL 烧杯内, 加入热水 ($60 \sim 70^\circ\text{C}$) 至 200 mL。

把第一只烧杯里的物料倒入一只 1000 mL 大烧杯内, 然后开动电动搅拌器, 在剧烈搅拌下, 迅速导入第二只烧杯里的物料, 并继续搅拌, 直到不存在块状物, 反应物变得稀薄为止 (约需 10 min)。

3. 晶化 (形成结晶硅铝酸盐)

把成胶生成物分别加至 4 个高压反应罐内, 放到电热烘箱里于 100°C 左右进行晶化, 使硅铝胶转化为硅铝酸盐结晶。晶化时间分别控制在 4 h、6 h、8 h、10 h, 取出后自然冷却至室温。

4. 洗涤、过滤、干燥 (把晶体分离出来)

打开高压反应罐后, 倾去上面的母液, 采用倾析法反复用水洗涤沉淀, 直至洗出液 $\text{pH} < 9$, 然后用吸滤法把沉淀分离出来, 放在蒸发皿中, 在 110°C 温度下烘干 (约需 2 h), 即得 4A 分子筛原粉。

(二) 分子筛性能的测定

1. 分子筛堆积体积的测定

用台秤称出干燥的 50 mL 量筒的质量, 加入分子筛原粉, 敲实至 50 mL 刻度处, 再称出质量, 计算每克分子筛的体积。

2. 分子筛晶形观察

取少许制得的 4A 分子筛原粉, 放在 1000 倍的显微镜下, 观察不同晶化时间得到的晶体的形状及大小。分子筛晶体应为立方晶系。

3. 分子筛的吸水性能

取约 0.5 g 已活化并冷却的 4A 分子筛原粉 (由教师预先在马弗炉内于 600°C 活化 2 h, 取出放在真空干燥器内冷却到室温备用), 放入一只小试管内, 并加入 1~2 粒已吸水变红的变色硅胶, 用橡皮滴头封口, 观察变色硅胶的变色过程与时间。比较不同晶化时间得到的分子筛和硅胶吸水性能的强弱。

【结果与讨论】

将 4A 分子筛的性能测试结果列出, 讨论晶化时间对分子筛晶形、吸附能力的影响。

【注意事项】

(一) 水玻璃的配制和分析方法

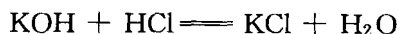
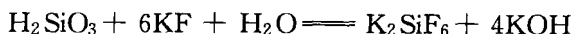
1. 配制

将工业用 40°Bé 的水玻璃和蒸馏水 (按 3 : 5 体积比) 混合, 搅拌均匀, 静置 3d, 使杂质自然沉降。将上层清液转移到试剂瓶中, 分析备用。

2. 分析

(1) 分析提要 水玻璃中的游离碱和水解碱的总浓度可直接用盐酸标准溶液滴定求出。

由 Na_2SiO_3 水解而生成的硅酸, 在 KF 的作用下, 生成氟硅酸钾和氢氧化钾, 加入过量盐酸标准溶液, 然后用 KOH 标准溶液回滴过量的盐酸, 即可求出 Na_2SiO_3 的浓度。其反应如下:



(2) 分析步骤 用移液管移取 10mL 样品到 500mL 容量瓶中, 加蒸馏水至刻度, 摇匀后, 得到稀释 50 倍的样品溶液。

用移液管移取 25mL 稀释液于 250mL 锥形瓶内, 加蒸馏水 50mL, 加 13 滴混合指示剂 (这种指示剂的碱色为翠绿色, 酸色为鲜红色, 其变色点的 pH 为 5.1)。用 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液滴定至由翠绿色突变为鲜红色, 记下 HCl 的消耗体积 V_A 。再用移液管加入 25mL 10% KF-KCl 水溶液 (100g 中含 KF、KCl 各 10g), 这时溶液又重新变绿。再用 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液滴定至变红后过量 3~4mL, 记下 HCl 的消耗体积 V_B , 然后以 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 标准溶液回滴至溶液由鲜红色变为翠绿色, 记下 KOH 的消耗体积 V_C 。

(3) 计算

① 水玻璃中 Na_2O 的浓度 c_1 的计算。

根据物质的量规则: $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} V_A / [(25/500) \times 10] = 2n_{\text{HCl}} V_A$

因为 $1\text{mol Na}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{mol NaOH}$, 所以 Na_2O 的浓度: $c_1 = 1/2 \times 2n_{\text{HCl}} V_A$

即
$$c_1 = n_{\text{HCl}} V_A$$

② 水玻璃中 SiO_2 的摩尔浓度 c_2 的计算。

根据反应式中 $1\text{mol H}_2\text{SiO}_3$ 生成 4mol KOH 的关系, 可以得到水玻璃中 SiO_2 的浓度:

$$c_2 = 1/4 \times 2(n_{\text{HCl}} V_B - n_{\text{KOH}} V_C)$$

即
$$c_2 = 1/2(n_{\text{HCl}} V_B - n_{\text{KOH}} V_C)$$

(二) 偏铝酸钠的配制和分析方法

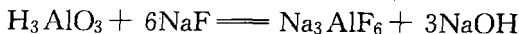
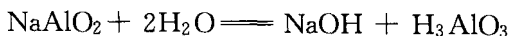
1. 配制

在一只 2000mL 大烧杯里, 加入 500g 化学纯固体 NaOH 和 1250mL 蒸馏水, 在电动搅拌器下使 NaOH 溶解, 然后边搅拌边慢慢加入 500g 工业用 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 并不断搅动, 保持温度在 95℃ 以上, 直至溶液变清为止 (约需 1h)。冷却、沉降, 取上层清液, 分析备用 (必

要时,可用 3# 砂芯漏斗过滤)。

2. 分析

(1) 分析提要 偏铝酸钠中的游离碱和水解碱的总浓度,可以用盐酸标准溶液滴定,求出铝酸浓度,即可换算为三氧化二铝的浓度,其反应如下:



(2) 分析步骤 用移液管移取 10mL 样品到 500mL 容量瓶中,加蒸馏水至刻度摇匀,得到稀释 50 倍的样品溶液。

用移液管移取 25mL 稀释液于 250mL 锥形瓶内,加 4 滴混合指示剂,用 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液滴定溶液至由绿转红,记下 HCl 的消耗体积 V_D 。加入 50mL 3.5% NaF,摇 2min 后,再用 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液滴定溶液至再次变红,记下 HCl 的消耗体积 V_E 。

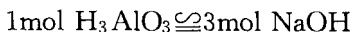
(3) 计算

① 铝酸钠中 Na_2O 的浓度 c_3 的计算。

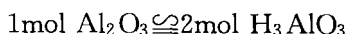
$$c_3 = n_{\text{HCl}} V_D$$

② 铝酸钠中 Al_2O_3 的浓度 c_4 的计算。

根据反应式,可以知道:



而



因此可得:

$$c_4 = 1/3 (n_{\text{HCl}} V_E)$$

(三) NaOH 溶液的配制和分析方法

将化学纯固体 NaOH 和蒸馏水按 2 : 3 的质量比混合,在搅动下使 NaOH 全部溶解。冷却后用酸碱滴定法分析备用。NaOH 的浓度为 c_5 。

【思考题】

1. 简介“分子筛”名称的来源和意义。
2. 设计测定 4A 分子筛吸水量的方法。
3. 为什么分子筛的晶形对其吸附能力有较大的影响?

【参考文献】

1. 上海化工学院无机化学教研室. 无机化学实验. 北京: 人民教育出版社, 1978.
2. 中山大学等校编. 无机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 1983.
3. 黄仲涛, 耿建铭. 工业催化. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2006.

实验 1.2 BaTiO_3 纳米粉的溶胶-凝胶法制备及其表征

【实验目的】

1. 了解纳米粉材料的应用和纳米技术的发展。
2. 学习和掌握溶胶-凝胶法制备纳米粉的技术。

【实验原理】

由于有机纳米材料具有独特的表面效应、量子效应及局域场效应等大结构特性，表现出一系列与普通多晶体和非晶体物质不同的光、电、力、磁等性能，因此有机纳米材料的制备、结构以及应用前景的开发，将成为 21 世纪材料科学研究的新热点。然而纳米材料的制备方法与手段直接影响纳米材料的结构、性能及应用，所以发展高效纳米材料制备技术十分重要。溶胶-凝胶 (sol-gel) 法是制备纳米粉的有效方法之一。

该方法的简单原理是：钛酸四丁酯吸收空气或体系中的水分而逐渐水解，水解产物发生失水缩聚形成三维网络状凝胶，而 Ba^{2+} 或 $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ 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— $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ —多聚体与 $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ 分解产生的 BaCO_3 (X 射线衍射分析表明，在形成 BaTiO_3 前有 BaCO_3 生成)，生成 BaTiO_3 。

纳米粉的表征方法可以用 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和比表面积测定、红外透射光谱等方法，本实验仅采用 XRD 技术。

【仪器与试剂】

仪器： Al_2O_3 坩埚，马弗炉，X 射线衍射仪。

试剂：钛酸四丁酯，正丁醇，冰醋酸，醋酸钡。

【实验步骤】

1. 溶胶及凝胶的制备

准确称取钛酸四丁酯 10.2108g(0.03mol) 置于小烧杯中，倒入 30mL 正丁醇使其溶解，搅拌下加入 10mL 冰醋酸，混合均匀。另准确称取等物质的量的已干燥过的无水醋酸钡 (0.03mol, 7.6635g)，溶于 15mL 蒸馏水中，形成 $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ 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 pH 为 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 24h，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 温度下充分干燥 (24h 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 Al_2O_3 坩埚中进行热处理。先以 $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 250°C ，保温 1h，以彻底除去粉料中的有机溶剂。然后以 $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 800°C ，高温灼烧保温 2h，然后自然降至室温，即得到白色或淡黄色固体，研细即可得到结晶态 BaTiO_3 纳米粉。

4. 纳米粉的表征

将 BaTiO_3 粉涂于专用样品板上，于 X 射线衍射仪上测定衍射图。

【结果与讨论】

对得到的衍射图数据进行计算机检索或与标准图谱对照，可以证实所得 BaTiO_3 是否为结晶态，同时还可以根据谢勒公式计算所得 BaTiO_3 是否为纳米粒子。 BaTiO_3 纳米粉 XRD 标准谱图见图 1.2-1。

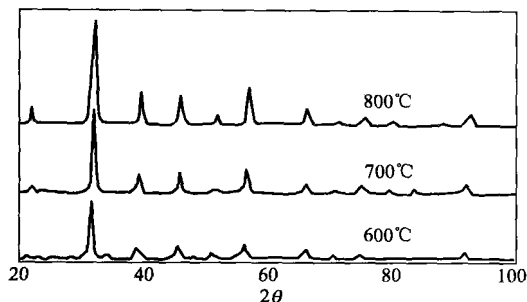


图 1.2-1 BaTiO₃ 纳米粉 XRD 标准谱图

BaTiO₃ 纳米粉的平均晶粒尺寸可由下式计算:

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta)$$

式中, D 为晶粒尺寸, 纳米微粒一般在 1~100nm 之间; λ 为入射 X 射线波长, 对 Cu 靶, $\lambda = 0.1542\text{nm}$; θ 为 X 射线衍射的布拉格角 (以度计); β 为 θ 处衍射峰的半高宽 (以弧度计); 其中 β 和 θ 可由 X 射线衍射数据直接给出。

【注意事项】

1. 本实验所用的溶胶-凝胶法水解得到的干凝胶并非无定形的 BaTiO₃, 而是一种混合物, 只有经过适当的热处理才成为纯相的 BaTiO₃ 纳米粉。
2. 确定热处理温度要通过 DTA 曲线。教师应对 DTA 曲线及其意义进行分析说明。
3. 前体溶胶应清澈透明略带黄色且有一定黏度, 若出现分层或沉淀, 则表示失败。

【参考文献】

刘新荣, 梁志华, 韩喜江. 大学化学, 2003, 18(1): 38.

实验 1.3 聚苯胺-葡萄糖生物传感器的制备与表征

【实验目的】

1. 掌握酶催化反应动力学。
2. 了解酶基生物传感器测试葡萄糖的基本原理。
3. 掌握电化学生物传感器的测试方法。

【实验原理】

生物传感器是一个非常活跃的研究和工程技术领域, 它与生物信息学、生物芯片、生物控制论、仿生学、生物计算机等学科一起, 处在生命科学和信息科学的交叉区域。生物传感器一般由两个组成部分: 其一是分子识别元件 (感受器), 由具有分子识别能力的生物活性物质构成; 二是信号转换器 (换能器), 主要是电化学或光学检测元件, 它可以将生物识别事件转换为可检测的信号。生物传感器是利用生物物质作为识别元件, 将被测物的浓度与可测量的电信号关联起来, 并将生物体功能材料 (酶、底物、抗原、抗体、动物细胞、微生物组织等) 固定化处理, 当待测物质 (酶、辅酶、抗原、抗体、底物、维生素、抗生素等) 与分子识别感受器 (即接受器) 相互作用时, 发生物理变化或化学变化, 换能器件将此信号转变为电信号或光信号等, 从而检测出待测物质。生物传感器的原理可用图 1.3-1 表示。

生物传感器的分析性能取决于生物活性物质的固定。导电高聚物广泛应用于固定酶的材料, 因为导电聚合物能直接在铂和玻璃碳电极材料上聚合; 聚合膜均一而强烈地黏附在电极表面。在电化学聚合的过程中, 还能通过控制电量来直接控制共聚物膜的厚度。此外, 有些导电高聚物可作为电子传递中介体, 因为它们能可逆地氧化和还原。