

中国矿业大学新世纪教材建设工程资助教材

综合性与设计性化学实验

Zonghexing Yu Shejixing Huaxue Shiyan

主 编 赵 炜

副主编 吕小丽 梁静



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

综合性与设计性化学实验

主 编 赵 炜

副主编 吕小丽 梁 静

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书由综合性实验和设计性实验两大部分组成,共计 45 个实验,其中综合性实验 35 个,设计性实验 10 个。内容涉及无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、高分子化学、生物、能源和材料等诸多领域的内容,反映了化学学科重大进展、前沿和交叉领域,将实验基本理论和基本技能融会贯通在一个实验中,具有综合性、启发性和创新性,旨在提高学生综合运用基础知识和基本技能解决实际问题的能力,培养学生科研素质和创新能力,提高学生综合素质。

本书可作为高等院校化学、化工及相关专业的高年级本科生和研究生的实验课教材,也可作为广大化学和化工工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

综合性与设计性化学实验/赵炜主编. —2 版. —徐州:
中国矿业大学出版社, 2009. 1
ISBN 978-7-5646-0198-0

I. 综… II. 赵… 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(2009)第 004523 号

书 名 综合性与设计性化学实验
主 编 赵 炜
责任编辑 周 红
责任校对 何晓惠
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
排 版 徐州中矿大印发科技有限公司排版中心
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 印张 11.25 字数 274 千字
版次印次 2009 年 1 月第 2 版 2009 年 1 月第 1 次印刷
定 价 15.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

2002年出版的《综合性与设计性化学实验》在过去几年的教学中发挥了重要的作用。但化学学科及化学实验的研究方法和技术的发展是相当迅速的,而且各学科之间相互渗透、学科间的界限也变得越来越模糊。因此,为了体现综合化学实验的先进性、综合性、探索性、研究性和创新性,我们修订再版了原教材,将化学学科前沿领域和现代实验技术发展的国内外最新研究成果(包括各类高校实验教学改革成果)、能够培养学生综合运用各化学学科的理论知识和实验技能来解决问题能力的有关新兴学科、边缘学科和交叉学科内容及我校化学学科教师具有特色的科研项目(包括大学生科研训练计划)融入教材中,以实现从“面向方法实验”到“面向研究目标或面向解决问题实验”、从“基本技能训练”到“科学研究训练”的根本转变。

修订教材在内容上和方法上都至少跨化学的两个二级学科,涉及无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、高分子化学、生物、能源和材料等诸多领域。实验内容或来自我校化学学科各课题组的科研成果,或是选取各领域的科研前沿资料编写的具有综合训练意义的实验,能够展现相关领域的科学研究思想与研究成果的精华,具有较高的科学性、较好的综合性、新颖性和前沿性;各二级学科和各种实验方法的综合顺畅自然而不勉强。

修订的教材具有以下特点:

(1) 强调化学实验的综合性,其内容不仅综合了无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等化学分支学科中的重要实验方法和技术,而且还涉及化学与能源、生物、材料等交叉领域的内容。

(2) 注重反映学科的前沿领域和现代科学技术的发展,使学生了解和学习学科的新知识、先进的研究方法以及现代实验技术。

(3) 结合科研实践,将科研成果直接为教学服务,体现我校的特色。

(4) 加入研究性、设计性实验内容,增加启发性。

本教材可作为高等院校高年级化学专业、应用化学专业的实验教材,也可用于大学生开放实验、创新实验的训练和研究生综合实验技能的培训。

本书由赵炜主编,吕小丽和梁静为副主编。在编写过程中参阅了国内外有关教材和研究成果,并引用了相关内容,在此表示感谢。

由于编者水平有限,错误和疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编者

2008年11月

目 录

第一部分 综合实验

实验一	[CoSalen]配合物的制备和载氧作用	1
实验二	[Ph ₃ PH] ₂ [CoCl ₄]配合物的电化学合成和性质测定	5
实验三	固体超强碱的制备及其性质测定	8
实验四	固体酸催化合成油酸月桂酯	12
实验五	水热法制备纳米氧化铁材料	15
实验六	手性 Co(Ⅲ)络合物的不对称自催化合成和表征	17
实验七	非化学计量化合物 Na _x WO ₃ 的制备和鉴定	21
实验八	C ₆₀ 衍生物的光化学合成和表征	25
实验九	牛奶中酪蛋白和乳糖的分离和鉴定	29
实验十	循环伏安法测定配合物的稳定性	32
实验十一	碳酸铵溶液中碳钢的极化曲线的测定	35
实验十二	金属离子铸型高分子微球的合成和吸附热力学	40
实验十三	天然沸石材料在含氟水处理中的应用	43
实验十四	红外光谱法测定简单分子的结构参数	47
实验十五	“原位”红外光谱追踪铈磷催化剂的活化与在氧气氛下的变化	53
实验十六	Al ₂ O ₃ 催化甲醇缩合制二甲醚反应的动力学评价	59
实验十七	CdS 光催化剂的制备及催化活性研究	63
实验十八	离子浮选法处理印染废水中的活性染料	66
实验十九	相对介电常数和分子电偶极矩的测定	70
实验二十	化学反应速率和活化能的测定	74
实验二十一	煤中腐植酸的提取	78
实验二十二	常压催化氢化	82
实验二十三	2-甲基-1,3-环己二酮的高压合成	86
实验二十四	微波辐射条件下乙酰水杨酸的合成与水解	88
实验二十五	电化合成丁二酸	90
实验二十六	相转移催化反应——7,7-二氯二环[4.1.0]庚烷的制备	92
实验二十七	氨基邻苯二酰肼(鲁米诺)的合成及化学发光	95
实验二十八	6-硝基-1',3',3'-三甲基吡啶螺苯并吡喃的合成和光致变色特性	98
实验二十九	卟啉化合物的合成及理化性质的测定	102
实验三十	(对氨基苯基)二苯基甲醇的制备	106
实验三十一	卤代烃的消去反应动力学研究(微型实验)	110
实验三十二	三苯甲基正离子、负离子和自由基获取及其性质	113

实验三十三	外消旋- α -苯乙胺的拆分	116
实验三十四	甲烷部分氧化法制合成气用催化剂 Ni/SiO ₂ 的制备、表征及性能评价 ...	118
实验三十五	苯乙烯与丙烯腈(甲基丙烯酸甲酯)共聚反应及竞聚率的测定	127

第二部分 设计实验

实验一	超分子主体化合物——杯[4]芳烃的合成、表征及应用	135
实验二	组合化学——异噻唑啉的固相合成方法学	138
实验三	分子开关的合成与性能表征	140
实验四	振荡反应热谱曲线的测定	142
实验五	用电位跟踪法研究丙酮碘化反应动力学	143
实验六	酶催化水解制备手性氨基酸及表征	144
实验七	二茂铁衍生物的合成、分离和鉴定	146
实验八	分子筛的制备及其物性的测定	149
实验九	配合物的磁性及光谱化学序列的研究	152
实验十	希夫碱及其铜配合物合成	156

附 录

附录 1	常用数据简表	157
附录 2	常用试剂的配制及纯化	163
附录 3	常用压缩气体钢瓶的使用及注意事项	166
参考文献		167

第一部分 综合实验

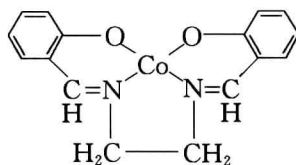
实验一 [CoSalen]配合物的制备和载氧作用

一、实验目的

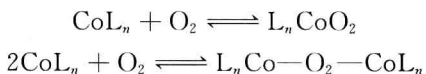
- (1) 通过[CoSalen]配合物的制备,掌握无机合成中的一些基本操作技术;
- (2) 通过[CoSalen]配合物的吸氧测量和放氧观察,了解某些金属配合物的载氧作用机制。

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,但很早就被发现。在一些比较简单的无机配合物中也可以观察到类似的现象,这些简单的无机配合物已广泛地被用作研究载氧体的模拟化合物。其中研究最多的是钴的配合物,如双水杨缩乙二醇合钴[Co-Salen],其结构如下:

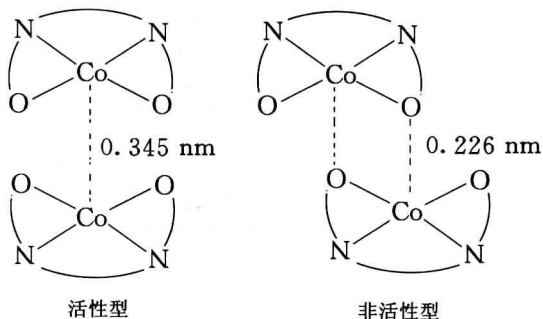


从钴配合物载氧作用研究中发现,它们与氧的结合可以有两种不同的类型:



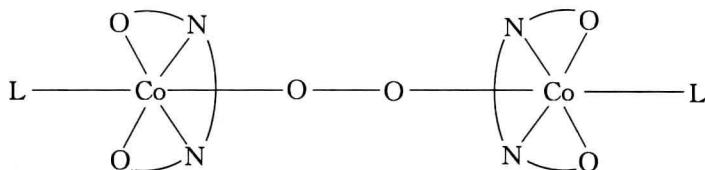
由于配体 L 的性质、反应温度、使用溶剂等条件的不同,Co 与 O₂ 的物质的量比可以是 1 : 1 或 2 : 1。

本实验以[CoSalen]为例来观测配合物的吸氧和放氧作用。[CoSalen]配合物因制备条件的不同可有两种不同的固体形态存在,一种是棕褐色黏状产物(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,它们的结构如右所示:



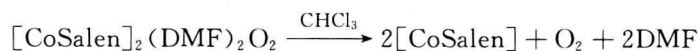
由此可见,活性型[CoSalen]配合物是一个双聚体,其中一个[CoSalen]分子中的 Co 原子和另一个分子中的 Co 原子相结合;非活性型[CoSalen]配合物也是一个双聚体,它是一个[CoSalen]分子中的 Co 原子与另一个分子中的 O 原子结合。活性型的[CoSalen]配合物在室温能吸收氧气,而在高温下放出氧气,这种循环作用可以进行多次,但载氧能力随着循环次数的增加而不断降低。

非活性型的[CoSalen]配合物在某些溶剂(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([CoSalen]₂L₂O₂),其结构为:



在 DMF 溶剂中所形成的氧加合物[CoSalen]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 的物质的量比可用气体容积测量法测定。

[CoSalen]₂(DMF)₂O₂ 加合物加进弱电子给予体氯仿或苯后,将慢慢溶解,不断放出细小的氧气流,并产生暗红色的[CoSalen]溶液。



三、仪器与试剂

1. 仪器

制备装置(见图 1-1-1),吸氧装置(见图 1-1-2),离心机(1 台),真空干燥器(或红外灯)(1 只),氮气钢瓶(1 只),氧气钢瓶(1 只),量筒(100 mL)(1 只),刻度移液管(2 mL)(1 支),吸滤瓶和砂芯漏斗(1 只)。

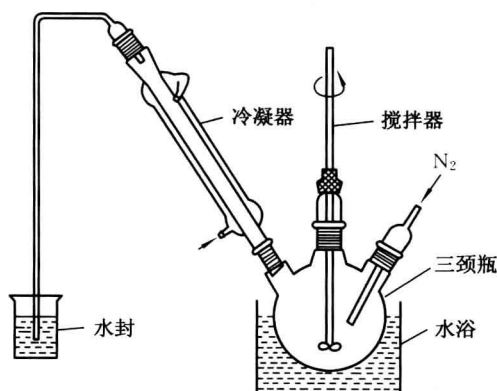


图 1-1-1 制备装置

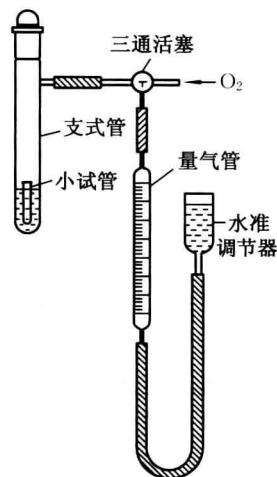


图 1-1-2 吸氧装置

2. 试剂

水杨醛,乙二胺,醋酸钴 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,95%乙醇,二甲基甲酰胺(DMF),氯仿。试剂均为化学纯。

四、实验步骤

1. 非活性 $[\text{CoSalen}]$ 的制备

在制备装置图 1-1-1 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%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尽装置中的空气,再调节氮气流使速度稳定在每秒一个气泡。这时使冷却水进入冷凝管,并开始加热水浴使温度保持 70~80℃。溶解 1.9 g 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℃时搅拌 1 h,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。在砂芯漏斗中过滤晶体,并用 5 mL 水洗涤 3 次,然后用 5 mL 95%乙醇洗涤。在真空干燥器中干燥(或用红外灯烘干)产品,最后称重并计算产率。

2. $[\text{CoSalen}]$ 配合物的吸氧测定

首先检查吸氧装置(图 1-1-2)是否漏气。打开三通活塞使支试管只与量气管相通,把水准调节器下移一段距离,并固定在一定的位置。如果量气管中的液面仅在开始时稍有下降,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,直至不漏气为止。

然后把 5~8 mL DMF 放进支试管中,在小试管中准确称取 0.05~0.1 g 的 $[\text{CoSalen}]$ 配合物,用镊子小心地把小试管放进支试管中,注意此时不能让 DMF 进入小试管,随后使氧气进入支试管,赶走装置中的空气并使整个装置中充满氧气,关闭活塞使氧气停止通入。调节水准器的液面,使之与量气管内液面在同一水平,这时装置内的压力与大气压相等,读出量气管中液面的刻度读数。再小心地倒转支试管使 DMF 进入小试管,并经常摇动支试管(用镊子操作减少热量传递),一直到量气管中液面不再明显变化为止(约 20~30 min),在不同时间(间隔 3~5 min)读出量气管中液面的刻度读数,并记录当时的室温和大气压。

3. 加合物在氯仿中反应的观察

把上面气体测量后的氧加合物 $[\text{CoSalen}]_2(\text{DMF})_2\text{O}_2$ 转移到两个离心管中,使这两个离心管保持质量平衡,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,暗褐色的固体加合物保留在离心管底,沿管壁注入 5 mL 氯仿,不要摇动或搅动,细心观察管内所发生的现象。

五、实验结果与处理

(1) $[\text{CoSalen}]$ 配合物的吸氧体积。

室温 _____ °C, 大气压 _____ Pa, 室温时饱和水蒸气压 _____ Pa

量气管起始读数 /mL	量气管终读数/mL			吸氧体积/mL			平均体积/mL
	1	2	3	1	2	3	

(2) O_2 : [CoSalen]物质的量比的计算。

[CoSalen]物质的量为 n_1 :

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

式中, W 为[CoSalen]配合物的质量; M 为[CoSalen]的摩尔质量(325)。

O_2 物质的量为 n_2 :

由理想气体方程 $pV=nRT$, 测得一定温度和压力下所吸收的氧气的体积, 就可以求出 O_2 物质的量 n_2 。

由 n_1 和 n_2 即可求得 O_2 : [CoSalen]的物质的量比。

(3) 观察并解释加合物在氯仿中的现象, 并用反应方程式表示。

六、思考题

(1) 在制备[CoSalen]配合物过程中通氮起何作用?

(2) [CoSalen]配合物在溶剂 DMF 和 $CHCl_3$ 中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。

实验二 $[\text{Ph}_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物的电化学合成和性质测定

一、实验目的

- (1) 通过 $[\text{Ph}_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物的电化学合成,掌握电化学合成的基本实验技术;
- (2) 了解电化学合成的影响因素。

二、实验原理

对配合物及金属有机化合物的电化学性质的研究比较广泛,但对其电化学合成进行研究的不多。电化学合成是最简单和直接得到氧化还原产物的方法,即利用电能来进行电子的转移,实现电子的得失。这种氧化还原方法不需要氧化剂或还原剂,所得产物不受外来其他物质的影响,纯度高,在合成过程中通过调节电压可方便地控制合成反应;同时电化学合成还可制备其他方法所不能制得的许多化合物。因此,电化学合成技术越来越广泛地受到人们的重视。

电化学合成要有合适的电流密度、电解质组成和温度等实验条件。本实验是用电化学合成法来制备四氯合钴(II)磷盐配合物,以乙腈为溶剂,其中加入一定量三苯基膦。同时加入少量浓盐酸增加其导电能力,以铂丝为阴极,以金属钴片为阳极,在阳极原位氧化,使钴变为离子,在阴极放出氢气,其电极反应为:



Co^{2+} 与电解质中的 Cl^- 反应生成四氯合钴离子,再与电解质中的 Ph_3P 与 H^+ 反应的生成物 Ph_3PH^+ 反应而形成产物,其反应为:



浓缩反应溶液可得深蓝色产物。

电解过程的电流效率(E_F)定义为金属减少的摩尔数与通过电量的法拉第数(F)之比,即:

$$E_F = \frac{\Delta W/M}{It/F}$$

式中, ΔW 表示钴的减少量; M 表示钴的摩尔质量; I 表示电流强度,A; t 表示电解时间,s; F 表示法拉第常数(96 500)。

由 E_F 的数值可进一步确定阳极反应的化学计量关系。

$[\text{Ph}_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物是典型的四面体构型,它的电子光谱在590 nm和690 nm处有两个吸收峰,其摩尔消光系数 ϵ_m 约为 6×10^2 ,配合物的红外光谱在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 、 730 cm^{-1} 处有P—H的弯曲振动的特征峰,因此,可通过电子光谱、红外光谱的测定来表征所合成的配合物。

三、仪器与试剂

1. 仪器

直流稳压电源(10 V, 100 mA)(1 台), 铂丝电极(2 支), 薄膜旋转蒸发器(1 台), 量筒(100 mL)(1 只), 长形烧杯(100 mL)(1 只), 砂芯漏斗及吸滤瓶(各 1 只), 刻度移液管(10 mL)(1 支), 培养皿(6 cm)(1 只)。

2. 试剂

三苯基膦(Ph_3P), 乙腈, 浓盐酸, Co 片(99% 以上)3 cm×1 cm, N_2 , 乙醚。

四、实验步骤

(1) 在长形烧杯的电解池内装入 50~60 mL 乙腈, 再加入 4 mL 浓盐酸和 1.0 g 三苯基膦轻轻搅动使其全部溶解呈均匀的溶液。

(2) 把准确称重的钴片悬挂在铂丝上作为电解池的阳极, 然后按图 1-2-1 接上直流稳压电源并接通电源, 调节电压为 5 V, 电流在 35~50 mA 范围内恒流。电解 80 min。

(3) 在整个电化学反应过程中, 观察其溶液的颜色变化, 并随时把电流恒定在某一定值, 因随电化学反应的进行, H^+ 浓度会变小而影响电流数值。

(4) 电解结束后, 取下阳极钴片, 用乙腈洗涤后干燥称重。

(5) 电解液在薄膜旋转蒸发器中除去溶剂, 得深蓝色的 $[\text{Ph}_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物沉淀。过滤产物, 并用乙醚洗涤除去过剩的三苯基膦。

(6) 配合物的表征。

以乙腈为溶剂, 配制 25 mL 浓度为 0.001 mol/L 的配合物溶液, 测定其电子光谱。用 KBr 压片测定配合物的红外光谱。以摩尔盐为标样, 测定配合物的室温磁化率。

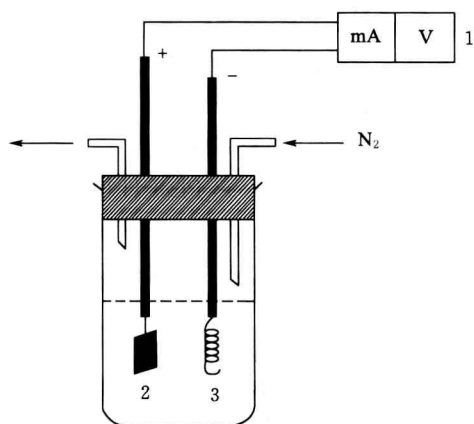


图 1-2-1 电解装置

1——直流稳压电源; 2——钴片; 3——铂丝

五、实验结果与处理

(1) 电解钴的质量

$W_{\text{电解前}}$: _____ ; $W_{\text{电解后}}$: _____ 。

$$\Delta W = W_{\text{电解前}} - W_{\text{电解后}}$$

(2) 配合物的合成产率

$[\text{Ph}_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 质量:

产率:

(3) 电流效率 E_F

E_F :

(4) 由配合物的电子光谱图, 可得

λ_1 : _____ nm ; λ_2 : _____ nm ;

ϵ_m : _____ 。

并由 λ 和 ϵ_m 值说明配合物的构型。

(5) 由配合物的红外光谱图, 标出其主要吸收峰, 并说明配合物中的特征基团。

(6) 由测得的室温磁化率, 可求得有效磁矩 (μ_{eff})。由 μ_{eff} 值来说明钴的未成对电子数与配合物的构型。

六、思考题

(1) 由实验中所得的 E_F 值, 说明本电化学合成中的电极反应。

(2) 试用本实验以外的其他方法来表征 $[\text{Ph}_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物。

实验三 固体超强碱的制备及其性质测定

一、实验目的

- (1) 了解固体碱的性质,学会制备固体超强碱;
- (2) 掌握利用非水体系测定固体表面碱强度的方法,了解固体碱的表征技术。

二、实验原理

人们在很早以前就对均相碱催化进行了广泛的研究,但是对于固体碱的研究却仅有 30 年的历史。根据 Brönsted 和 Lewis 的定义,固体酸提供质子或接受电子对,而固体碱则接受质子或提供电子对。固体的酸强度被定义为它的表面将一种被吸附的碱转化为共轭酸的能力,可以用 Hammett 函数 H_0 来表示:

$$H_0 = pK_a + \lg[B]/[BH^+]$$

式中, $[B]$ 和 $[BH^+]$ 分别是碱和它的共轭酸的浓度。至于一种固体碱的碱强度可定义为固体碱表面将被它吸附的酸转化为其共轭碱的能力。当一种酸在非极性溶剂中被吸附在固体碱表面时,被转化为它的共轭碱,可用 H_- 来表示它的碱强度。一种固体碱 B 和酸性指示剂 AH 的反应为:



固体碱 B 的碱强度 H_- 可以表示为:

$$H_- = pK_{BH} + \lg[A^-]/[AH]$$

式中, $[AH]$ 和 $[A^-]$ 分别是指示剂的酸和它的共轭碱的浓度。当指示剂的吸附层约 10% 为碱式吸附时,即 $[A^-]/[AH]$ 之比达到 0.1 时,肉眼可观察到颜色变化。当指示剂的吸附层约 90% 为碱式吸附时,即 $[A^-]/[AH]$ 之比达到 0.9 时,肉眼只能观察到颜色进一步加深。假定碱式吸附达到 50% 时, $[A^-]/[AH]=1$,颜色适中,那么 $H_- = pK_{BH}$ 。

当一种固体酸的酸强度超过了 100% 硫酸的强度时($H_0 = -11.9$),我们称它为固体超强酸;对于一种固体碱,当它的碱强度 $H_- \geq +26.5$ 时,我们称它为固体超强碱。虽然对固体超强碱的研究仅仅开始 20 年,但由于固体超强碱具有极高的活性和选择性,使反应能在温和条件下进行,不需要对产物精馏,分离容易,同时具有不腐蚀设备等独特的优点,而使它的研究得到了迅速的发展。

迄今为止,被研究的固体超强碱有两类:一类为通过碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的热分解得到的碱土金属氧化物;另一类为通过将碱金属蒸发或溶解在液氨中再负载在氧化物表面而制备。已报道的固体超强碱的碱强度达到了 $H_- \geq +37.0$ 。

最近报道的固体超强碱是将中性的钾盐负载于氧化物载体(Al_2O_3 , ZrO_2),通过钾盐的分解来制备。

碱强度的测定是利用 Hammett 指示剂法在非水体系中测定的,碱量可通过二氧化碳程序升温脱附来测定,固体碱的表面碱中心可通过红外光谱来表征。由于负载钾盐和载体

之间的相互作用而形成的新物种可通过 X 射线粉末衍射法来表征。表面负载钾盐的分解可通过程序升温分解、热重分析法、 NO_x 吸收比色法等来实现。

三、仪器与试剂

1. 仪器

红外光谱仪(1 台), X 射线衍射仪(1 台), 热重分析仪(1 台), 真空反应装置(见图 1-3-1)(1 套), 程序升温脱附装置(1 台)。

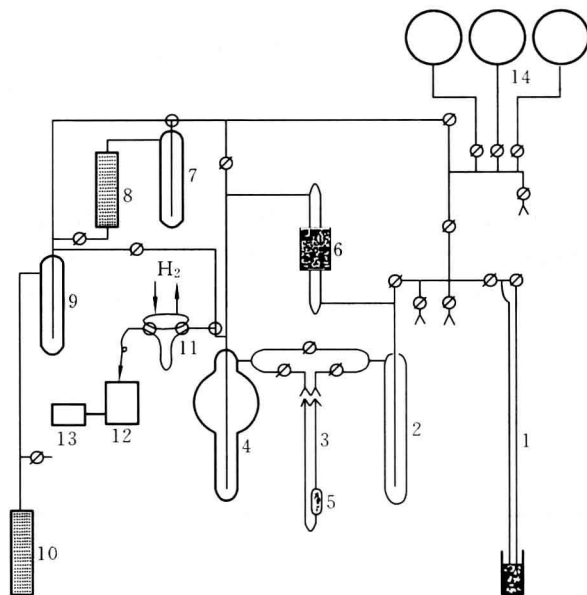


图 1-3-1 真空反应装置

1——压力计; 2, 4——缓冲瓶; 3——反应管; 5——催化剂床层; 6——循环系统; 7, 9——液氮冷阱;
8——扩散泵; 10——机械泵; 11——取样管; 12——气相色谱; 13——积分器; 14——贮气瓶

2. 试剂

γ -三氧化二铝, 溴百里酚蓝, 硝酸钾, 2, 4-二硝基苯胺, 4-硝基苯胺, 4-氯苯胺, 二苯基甲烷, 异丙基苯, 液氮, 环己烷。试剂均为分析纯。

四、实验步骤

1. 固体超强碱的制备

(1) 干燥样: 按质量比为 26% KNO_3 与 74% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比例混合研磨, 再加入适量蒸馏水, 研磨为糊状, 110 $^\circ\text{C}$ 烘干, 样品记为 26 KNA。同法以 9% KNO_3 及 91% TiO_2 制备, 样品记为 9 KNT。制备样品量为 10 g。

(2) 焙烧样: 各取 4 g 上述样品, 600 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h。

2. 比表面积测定

测定 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 TiO_2 的比表面积。

3. 表面物种及结构表征

分别测定 26KNA、9KNT 干燥样及焙烧样的红外光谱, 分析特征峰及归属; 测定

26KNA、9KNT 干燥样及焙烧样在 10°~75°范围内的 X 射线粉末衍射图,分析样品焙烧前后物相变化。

4. 热重分析法

分别测定 26KNA、9KNT 样品的 TG 图,温度范围为室温至 700 ℃。

5. 碱强度测定

分别测定 26KNA、9KNT 干燥样的碱强度。

称取 60~100 目的样品 50 mg 置于样品管中,与 500 ℃下抽真空活化 2 h 后,冷却至室温,在真空反应装置上通过真空蒸馏法将 5 mL 环己烷转移至样品管中,将样品管移出真空装置,加入不同的 Hammett 指示剂 2~3 滴,观察样品表面的颜色变化,当使指示剂由它的酸性色转为其共轭碱的颜色时,即表示该固体碱的 H_- 大于这种指示剂的 H_- 。

6. 碱量测定

分别测定 26KNA、9KNT 干燥样的碱量。

称取 50~100 mg 干燥样品在 600 ℃、氮气流中活化 1 h,冷却至室温,在一定的 CO₂ 压力下饱和吸附 CO₂ 后,室温下用 N₂ 吹洗 30 min,然后以 10 ℃/min 程序升温脱附,终温 600 ℃。CO₂ 脱附峰的大小与碱量成正比,脱附温度的高低与碱中心的强度有关。

五、实验结果与处理

1. 比表面积测定(表 1-3-1)

表 1-3-1

样 品	比表面积/m ² · g ⁻¹
γ-Al ₂ O ₃	
TiO ₂	

2. IR 光谱分析

将各样品焙烧前后的特征吸收峰及其归属列入表 1-3-2 中,推断在空气中焙烧引起的变化。

表 1-3-2

样 品		特征吸收峰/cm ⁻¹			
26KNA	焙烧前				
	焙烧后				
9KNT	焙烧前				
	焙烧后				

3. X 射线粉末衍射

由各个样品的 X 射线粉末衍射图,将各物相的 2θ 值列于表 1-3-3 中。

表 1-3-3

样 品	2θ
KNO ₃	
γ -Al ₂ O ₃	
TiO ₂	
26KNA	
9KNT	

由表 1-3-3 中数据分析 KNO₃ 负载于 γ -Al₂O₃ 和 TiO₂ 的区别,是否有新物相形成。

4. 碱强度及碱量测定

将各样品的碱强度及碱量列入表 1-3-4 中。并从它们碱强度及 CO₂ 程序升温(CO₂-TPD)脱附峰的起始温度、峰值温度、终了温度、脱附峰面积比较样品的碱强度及碱量差异。

表 1-3-4

样 品	碱强度(H ⁻)	碱 量		
		起始温度/℃	峰值温度/℃	终了温度/℃
γ -Al ₂ O ₃				
TiO ₂				
KNO ₃				
26KNA				
9KNT				

5. 热重分析

由各样品的 TG 图,写出热分解方程式,并与理论失重率相比较。

六、思考题

- (1) 比较样品 KNO₃/ γ -Al₂O₃ 和 KNO₃/TiO₂ 碱强度差别,试解释其原因。
- (2) 在 CO₂-TPD 实验中,可能引入的误差有哪些?