



高等院校化学实验新体系系列教材

化学综合设计实验

陈 静 石晓波 主编

HUAXUE
ZONGHE
SHEJI SHIYAN



化学工业出版社

高等院校化学实验新体系系列教材

化学综合设计实验

陈 静 石晓波 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是广东省高等教育教学改革工程项目“地方高校化学学科实验教学改革与实践”课题研究成果之一。教材立足于课程的整体性和基础性,着重培养学生的综合素质和创新能力。主要介绍了化学综合实验技术、物理常数测定、化合物结构鉴定技术、微观形态形貌分析方法;具体实验内容按基础性、设计性和研究性三个层次编入39个实验,实验内容接近科研和生产实际,充分反映了化学新兴研究领域以及与材料、环境、食品、制药等领域的交叉,具有综合性、新颖性和实用性。

本书可作为化学、应用化学、化工、食品科学与工程、制药工程、环境科学与工程、材料科学与工程等专业的教材,也可供相关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学综合设计实验/陈静,石晓波主编. —北京:化学工业出版社,2011.10
高等院校化学实验新体系系列教材
ISBN 978-7-122-12329-9

I. 化… II. ①陈…②石… 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(2011)第190596号

责任编辑:杜进祥

文字编辑:向东

责任校对:陈静

装帧设计:韩飞

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张10½ 字数268千字 2012年1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:25.00元

版权所有 违者必究

前 言

为适应社会发展和经济建设对多元化人才的需求,自20世纪80年代中期开始,国内各高校相继进行了化学实验教学体系的革新。经过多年探索,我国重点高校普遍建立了“基础实验-中级实验-综合实验-创新实验-毕业论文”一条龙的实验教学新体系。进入21世纪,随着办学条件的全面改善,我们开展了“化学实验课程体系改革和实验内容创新研究”(广东省高等教育教学改革工程项目),在建设化学实验教学中心过程中,构建“一体化、多层次、开放式”的化学实验教学新体系,将原分科设课的四大化学实验重组为“化学基础实验”、“化学合成实验”、“化学测量实验”、“综合化学实验”等,并在教学实践的基础上编写了系列教材。这本《化学综合设计实验》是继《现代化学基础实验》、《化学合成实验》、《化学测量实验》之后该系列教材的第四册。

“化学综合设计实验”是大学高年级学生的提高型综合实践课程,学生在完成“现代化学基础实验”、“化学合成实验”、“化学测量实验”等课程学习后,掌握了一定的化学实验操作技能和基础理论,再通过“化学综合设计实验”课程的学习,提高学生综合分析和解决实际化学问题的技能。教材内容分为七个部分。第1~4部分系统介绍化学综合实验技术和现代分析测试方法,主要包括化学综合实验技术、物理常数测定、化合物结构鉴定技术以及微观形态形貌分析,为具体实验项目提供必要的技术和方法;第5~7部分为具体实验内容,按基础性、设计性和研究性三个层次编入39个实验。实验内容主要来自三个方面:一是根据教学大纲的总体要求,从科研文献资料及同类教材中精选实验内容;二是化学二级学科专业实验重要内容的扩展和更新,由各专业教师根据学科发展需要而重新设计;三是我院教师研究成果的直接改编。内容涵盖无机化学、分析化学、物理化学、有机化学、高分子化学、生物化学、材料化学、制药和食品等领域,力求突出综合性、新颖性和可操作性,着重培养学生的综合素质和创新意识。

本教材的主要特点:一是实验项目按基础性、设计性和研究性三个层次进行编排,实验内容按化学研究的完整路线进行编写,层次分明,训练系统,更有利于实验教学,更有利于学生综合素质培养;二是实验内容既注重多学科交叉和应用特点,又充分体现地方本科院校的地方特色和学生实际,同时融入了专业教育功能,具有较强的实用性;三是教材中研究性实验全部来源于我院教师的科研积累和近期研究成果,充分反映了化学新兴研究领域以及与材料、环境、食品、制药等领域的交叉,具有综合性、前沿性和创新性,充分体现科研促进教学的特点。

该书由陈静副教授、石晓波教授共同构思、制定编写方案,陈静负责全书的具体编写,陈静、石晓波负责最后统稿。参与研究性实验内容的编者有莫春生教授、何金兰教授、冯宗财教授、杜建中教授、王胜教授、刘生桂博士、丰九英博士、王赞博士、王标诗博士、周中流博士等近二十位教师,均为我院化学教学和科研一线的教授、博士及骨干教师,因此本教材的完成集中体现了众多教师在实验教学中的教学研究创新成果,是集体智慧的结晶。

但限于编者水平和时间,书中不足之处在所难免,敬请使用者批评指正。

编 者
2011年9月

目 录

1 化学综合实验技术	1
1.1 高温合成	1
1.1.1 获得高温的方法	1
1.1.2 高温测量	2
1.2 高压合成	2
1.2.1 静高压合成技术	3
1.2.2 动高压合成技术	3
1.3 高温高压反应	3
1.4 无水无氧合成	4
1.5 水(溶剂)热合成	5
1.5.1 水热与溶剂热合成装置	6
1.5.2 水热和溶剂热合成程序	6
1.6 溶胶-凝胶合成法	7
1.7 微波合成	8
1.8 等离子体合成	8
1.8.1 等离子体的产生、分类和特点	8
1.8.2 等离子体合成装置	9
1.8.3 等离子体在合成化学中的应用	9
1.9 光化学合成	10
1.10 电化学合成	14
2 物理常数测定	17
2.1 熔点与沸点	17
2.1.1 熔点	17
2.1.2 沸点	19
2.2 密度与折射率	20
2.2.1 密度	20
2.2.2 折射率	21
2.3 比旋光度	21
2.4 磁化率	22
3 物质的结构及形貌表征	25
3.1 X射线衍射分析	25
3.1.1 X射线衍射原理	25
3.1.2 物相分析	25
3.1.3 X射线单晶结构测定	26
3.1.4 晶粒尺寸和点阵畸变的测定	26
3.2 红外光谱	26

3.3 紫外光谱	29
3.3.1 原理	29
3.3.2 吸收光谱图与紫外-可见分析常用术语	30
3.3.3 定性分析	30
3.3.4 定量分析	31
3.4 核磁共振谱	31
3.4.1 核磁共振原理	31
3.4.2 核磁共振波谱的测定	32
3.4.3 核磁共振氢谱	32
3.4.4 核磁共振 ¹³ C谱	32
3.5 质谱	33
3.5.1 基本原理	34
3.5.2 质谱的应用	34
3.5.3 联用技术	35
4 微观形态形貌分析	36
4.1 比表面积测定	36
4.2 扫描电镜	38
4.2.1 扫描电子显微镜概述	38
4.2.2 原理	38
4.2.3 实验技术	39
4.3 透射电镜	39
4.3.1 透射电子显微镜概述	40
4.3.2 方法原理	40
4.3.3 实验技术	40
4.4 原子力显微镜	41
4.4.1 原子力显微镜概述	41
4.4.2 方法原理	44
4.4.3 实验技术	45
5 基础性实验	50
实验1 配合物的光谱化学序列的测定	50
实验2 循环伏安法测定配合物的稳定性	53
实验3 三(乙二胺)合钴(Ⅲ)盐光学异构体的制备与拆分	56
实验4 酞菁铁的合成、分离和鉴定	58
实验5 用电化学方法合成有机化合物	60
实验6 二茂铁及其衍生物的合成、分离和鉴定	62
实验7 环丙烷甲酸的合成	66
实验8 钨掺杂的锡酸钡荧光材料的合成和发射光谱的测定	68
实验9 分子筛的制备及其物性测定	71
实验10 火焰原子吸收光谱法测定环境水中铜、铁、锌、钙、镁	74
实验11 天然色素的分离及其结构鉴定	76
实验12 天然药物大黄游离蒽醌的提取与鉴定	80
实验13 GC-ECD法测定蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留量	83

实验 14	环境样品中多环芳烃提取和测定	85
实验 15	电位滴定法测定环境水中氯	88
6	设计性实验	90
实验 16	医药中间体——乙氧亚甲基丙二酸二乙酯的合成与表征	90
实验 17	半导体纳米硫化镉材料的制备及其光电性能测试	92
实验 18	杯 [4] 芳烃的合成与表征	95
实验 19	超声波条件下的苯甲酮还原和光化学还原反应	97
实验 20	导电高分子聚苯胺的化学合成、结构及性能表征	100
7	研究性实验	104
实验 21	由贝壳制备柠檬酸钙	104
实验 22	纳米二氧化钛光催化剂的合成及其催化性能	105
实验 23	以 2,6-双苯并咪唑基吡啶为配体的发光配合物的合成	107
实验 24	螺噁嗪光致变色化合物的制备	110
实验 25	稀土发光材料 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的合成	112
实验 26	物质的有效淌度及体系电渗流速率的测定	115
实验 27	十六烷基三甲基溴化铵-正丁醇-正庚烷-水四组分体系相图绘制及微乳状 液的结构测定	117
实验 28	表面活性剂水溶液动态表面张力的测定及吸附动力学	121
实验 29	超支化碱溶性感光聚合物合成、纯化及黏度测定	123
实验 30	外消旋 α -苯乙胺的制备	130
实验 31	(S)-(+) -5-羟甲基-2-吡咯烷酮的制备	133
实验 32	牛奶中脂肪、总糖和钙含量的测定	135
实验 33	植物超氧化物歧化酶的提取	138
实验 34	微流控芯片分离金属离子	142
实验 35	廉江红橙皮果胶的制备及果胶含量的测定	144
实验 36	芒果的涂膜保鲜及其相关指标的检测	146
实验 37	片剂的制备及影响片剂质量因素的考察	148
实验 38	淫羊藿苷的提取纯化、鉴定及其含量测定	153
实验 39	聚天冬氨酸的合成及阻垢性能研究	156
参考文献		160

1 化学综合实验技术

随着社会高科技的迅猛发展，对化合物和材料提出了各种各样的要求，也越来越要求化学家能够合成更多的具有新型结构和新型功能的化合物和材料。在现代合成中，愈来愈广泛地应用极端条件下的合成方法与技术来实现通常条件下无法进行的合成，并在这些极端条件下开拓多种多样的一般条件下无法得到的新化合物、新物相与物态。

1.1 高温合成

高温合成技术是化合物和材料合成的一个重要手段。通常的温度都在 1000°C 以上，如高熔点金属粉末的烧结、难熔化合物的熔化和再结晶、陶瓷体的烧成等都需要很高的温度。高温下常见的反应是固相反应，它不同于溶液中的反应，它们在常温常压下很难进行。例如，从热力学角度讲， $\text{MgO}(\text{s})$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 反应生成尖晶石 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s})$ 的反应完全可以自发进行。然而，实际上在 1200°C 以下反应几乎不能进行，在 1500°C 时反应也需数天才能完成。原因有两点：第一，反应的第一阶段，即在反应物晶粒界面上或与界面邻近的晶格中生成 MgAl_2O_4 晶核，由于产物晶核与反应物结构不同，因而产物晶核的生成很困难；第二，进一步实现在晶核上的晶体生长也有相当的难度，这主要是固相间离子的扩散速率非常慢的缘故。高温下有利于晶核生成和离子扩散，所以能加速反应。为了降低固相反应的温度，使反应能在比较温和的条件下进行，有一些方法可以降低固相反应的温度，如将反应物充分破碎和研磨，或通过各种化学途径制备成粒度细、比表面积大、表面具有活性的反应物原料，然后通过加压成片，甚至热压成型使反应物颗粒充分均匀接触；或通过化学方法使反应物组分事先共沉淀；或通过化学反应制成化合物前驱物等。这些方法都非常有利于固相合成反应。

1.1.1 获得高温的方法

一般称获得高温的设备为高温炉。高温炉就用途不同可分为工业炉和实验用炉。高温炉的炉体是由各种耐火材料砌成，能源可采用固体、气体、液体、电，现工业生产上多火焰窑炉。但电炉与火焰炉相比有许多优点，如清洁环保、热效率高、炉温调控精确、便于实验工艺控制等，所以实验使用的高温炉基本上都是电炉。

在实验室中，主要是利用马弗炉来获得高温，根据加热体的不同，可以获得从 $1000\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 的高温，甚至更高。

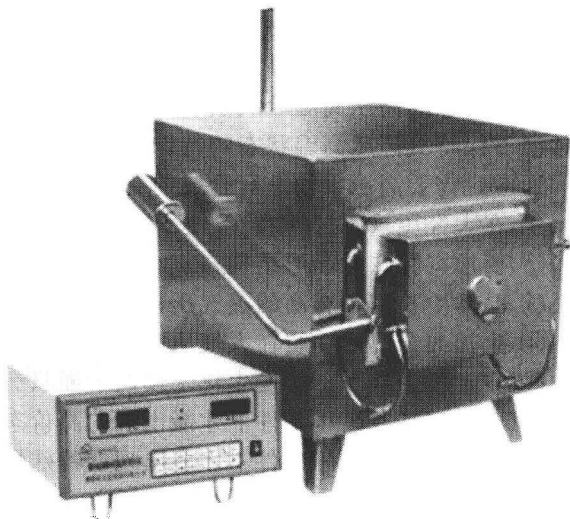


图 1-1 高温炉示意图

炉内气氛可以是空气气氛，也可以是其它气氛，炉体可以是箱式，也可以是管式等。图 1-1 给出了实验室常见的高温炉的示意图。

1.1.2 高温测量

温度测量方法通常分为接触式与非接触式两种。接触式测温就是测温元件与被测物体有良好的热接触，使两者处于相同温度，由测温元件感知被测物体温度的方法。非接触式与接触式相反，测温元件不与被测物体接触，而是利用物体的热辐射或电磁性质来测定物体的温度。

常用的高温测量仪表有以下两种。① 热电偶高温计，是以热电偶作为测温元件，以测得与温度相对应的热电动势，再通过仪表显示温度。常用于测量 $300\sim 1800^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度。热电偶温度计具有结构简单、准确度高；使用方便、适于远距离测量与自动控制等优点。因此，无论在生产还是在科学研究中，都是主要的测温工具。② 辐射温度计，所有温度高于 0K 的物体表面都会辐射出电磁波，辐射温度计就是以物体辐射的这种电磁波为测量对象来进行温度测量的。和利用热传导的温度计（热电偶、电阻温度计等）对比，它可进行非接触测温 and 快速测温，属于非接触式仪表，感温元件不破坏被测物体的温度场，一般只能测高温，低温段测不准。辐射温度计有光学高温计、光电高温计及红外辐射温度计等。

1.2 高压合成

高压作为一种特殊的研究手段，在物理、化学及材料合成方面具有特殊的重要性。这是因为高压作为一种典型的极端物理手段，已人工高压合成出只有在地球内部条件下才能形成的、具有重大应用价值的金刚石。之后，人们借助高压方法合成出了自然界中未曾发现的、与碳具有等电子结构的、硬度仅次于金刚石的立方氮化硼。高压合成，就是利用高压使物质产生多型相转变或发生不同元素间的化合得到新相或新化合物的方法。

高压合成，就是利用外加的高压力，使物质产生多型相变或发生不同物质间的化合，而得到新相、新化合物或新材料。由于施加在物质上的高压卸掉以后，大多数物质的结构和行为产生可逆的变化，失去高压状态的结构和性质。因此，通常的高压合成都采用高压和高温两种条件交加的高压高温合成法，目的是寻求经卸压降温以后的高压高温合成产物能够在常压常温下保持其高压高温状态的特殊结构和性能的新材料。

通常，需要高压手段进行合成的有以下几种情况：

- ① 在大气压 (0.1MPa) 条件下不能生长出满意的晶体；
- ② 要求有特殊的晶形结构；
- ③ 晶体生长需要有高的蒸气压；
- ④ 生长或合成的物质在大气压下或在熔点以下会发生分解；
- ⑤ 在常压条件下不能发生化学反应，而只有在高压条件下才能发生化学反应；
- ⑥ 要求有某些高压条件下才能出现的高价态（或低价态）以及其它的特殊的电子态；
- ⑦ 要求在某些高压条件下才能出现的特殊性能等情况。

从高压合成产物的状态变化看，合成产物有两类。一是某种物质经过高压作用后其产物的组成（成分）保持不变，但发生了晶体的多型相转变，形成新相物质；二是某种物质体

系, 经过高压高温作用后, 发生了元素间或物质间的化合, 形成新化合物、新物质。通常高压的产生有两类, 一类是静高压, 另一类是动高压。

1.2.1 静高压合成技术

利用外界机械加载方式, 通过缓慢逐渐施加负荷挤压所研究的物体或试样, 当其体积缩小时, 就在物体或试样内部产生高压强。由于外界施加载荷的速度缓慢, 通常不会伴随着物体的升温。常见的静高压产生装置有两类。一是利用油压机作为动力, 推动高压装置中的高压构件, 挤压试样, 产生高压; 二是利用天然金刚石作顶锤(压砧), 制成的微型金刚石对顶砧高压装置(diamond anvil cell, DAC)。这种装置可以产生几十吉帕到三百多吉帕的高压, 还可以与同步辐射光源、X射线衍射、Raman散射等测试设备联用, 开展高压条件下的物质相变、高压合成的原位测试。但是若以合成材料作为研究目的, 微型金刚石对顶砧的腔体太小(约 10^{-1}mm^3), 难以取出试样来进行产物的各种表征及做其它性能的测试。通常, 以产物合成为研究目的的高压装置都采用具有大腔体(10^{-1}cm^3 , 甚至数百立方厘米)的大型高压装置(如两面顶和六面顶压机等), 压强可以达到8GPa。

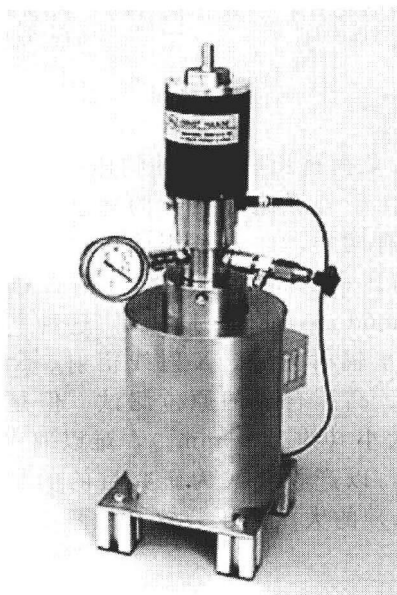
1.2.2 动高压合成技术

当炸药爆炸时会产生冲击波。所谓冲击波, 就是一种以超声速在物体中传播的波, 冲击波的中心处于强烈的压缩状态。这种压缩状态称之为“冲击压缩”。当炸药爆炸时伴有化学反应的冲击波, 则称之为“爆轰波”, “冲击压缩”是冲击波到达的瞬间产生的, 不会使热传出去, 因此它是一种绝热现象。当固体物质受冲击波扫过时, 就会急剧地向冲击方向压缩, 当这种压缩超过某一压力极限时, 组成固体的粒子(子群)就像流体一样飞舞起来。若此时用X射线观察“冲击压缩”中的原子排列, 则会发现结晶是一种分成几百纳米以下的微结晶, 且呈镶嵌状排列。当固体粉末受到冲击波冲击压缩时, 伴随粉末粒子间的移动摩擦, 以及粉末间气体压缩产生的超高温, 使粉末表面得到加热, 并在其内部瞬间产生局部的高温分布, 此现象在多孔质物体中亦会发生。通常把这种“冲击压缩”产生的瞬态高温高压用于人工合成超硬材料, 或用于固化粉状物的技术, 均称为动高压合成技术。

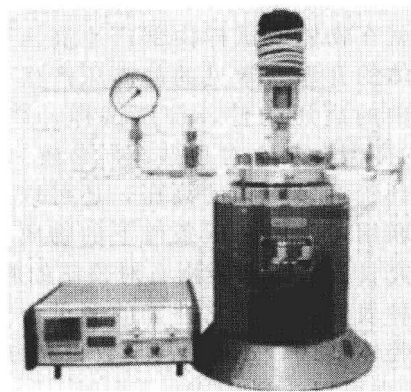
动高压合成技术可分成两大类。第一类为爆轰产物法, 它是在瞬时的高温高压下伴随化学反应, 生成物料不同的另一种物质; 第二类为冲击波瞬态高温高压法, 它是利用冲击压力产生新的结晶结构。

1.3 高温高压反应

一些有机化学或者无机化学合成与制备反应, 需要在高温高压条件下进行。通常高温高压反应需要在特制的压力容器中进行, 这种反应器称作高压反应釜, 图1-2给出了常见的两种高压反应釜的构成图。这种反应釜以聚四氟乙烯材料作为内套, 可以进行强酸或强碱对有机物或无机物、矿石等样品进行溶解或反应的操作, 可大大缩短样品溶解或反应的时间。可以承受20MPa的压强, 控制升温达到300℃。还可以进行反应气体的导入和导出, 用于小剂量高温、高压、加氢、聚合等状态下实验。为适应科研实验, 还有25~100mL容积的微型反应釜。



(a) 50mL微型高压反应釜



(b) 0.5~5L高压反应釜

图 1-2 常见高压反应釜

1.4 无水无氧合成

空气敏感化合物的合成最广泛使用的方法是无水无氧合成技术，它基于用抽真空和惰性气体排代装置中空气的方法。这种方法可进一步细分为三种。

(1) 用特殊玻璃装置在工作台上进行的操作 实验室进行无水无氧反应操作常使用双排管（图 1-3），其工作原理是：两根分别具有 4~8 个支管口的平行玻璃管，通过控制它们连接处的双斜三通活塞，对体系进行抽真空和充惰性气体两种互不影响的实验操作，从而使体系得到我们实验所需要的无水无氧的环境要求。

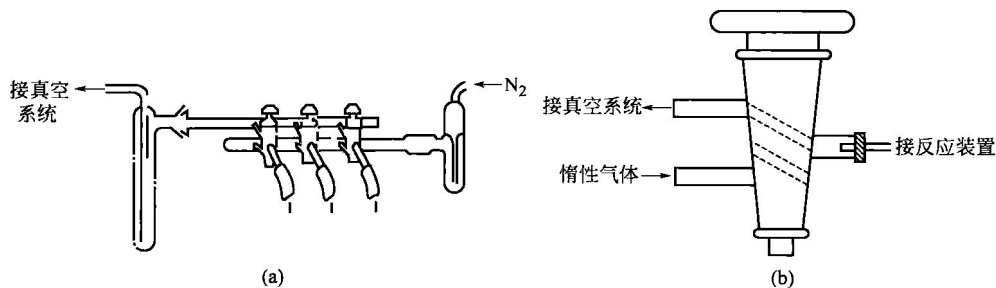


图 1-3 实验室进行无水无氧反应操作使用的双排管 (a) 及双斜三通活塞放大图 (b)

Schlenk 技术：对于无水无氧条件下的回流、蒸馏和过滤等操作，应用 Schlenk 仪器比较方便。所谓 Schlenk 仪器是为便于抽真空、充惰性气体而设计的带活塞支管的普通玻璃仪器或装置，活塞支管用来抽真空或充放惰性气体，保证反应体系能达到无水无氧状态。所用仪器均先装好且严密，然后利用“抽换气”技术使整个反应装置充满经过无水无氧处理过的

Ar 气或其它惰性气体。所用药品均需干燥除水，液体在“抽换气”前加入，反应过程中加入药品或调换仪器而需开启反应瓶时，都在较大 Ar 气流下进行，有些简单反应可直接在惰性气体封管内进行。产物的分离纯化及转移、分装贮存均采用 Schlenk 仪器或相当的仪器进行操作。

(2) 在惰性气体箱内进行的常规操作 常用的惰性气体箱有手套箱和干燥箱，它们都可用于操作大量固体或液体。通常使用循环气体净化器或用快速惰气流进行冲洗以降低气氛气体中的杂质，最常用的惰性气体是 N_2 气，被操作的物质能与 N_2 气反应时改用 He 气或 Ar 气。在手套箱中进行敏感固体的称量、红外样品研磨及 X 射线样品装管，操作十分方便。除了用于操作敏感化合物外，手套箱也可用于转移放射性物质、有毒物质和具有危险性的生物制剂。手套箱的主要优点是能用于复杂固体操作，并可控制放射性和高毒性物质的污染。

(3) 真空线技术 抽真空可以更严格地排除装置中的空气，真空线操作技术在空气敏感化合物的合成与分离操作——包括真空过滤、真空线上的气相

色谱、产物的低温分馏、气体和溶剂的贮存、封管反应等中占有重要的地位。它已成功地用于氢化物、卤化物和许多其它挥发性物质的合成与操作。但不适用于氟化氢和某些其它活性氟化物，这些化合物的操作一般在金属材料或碳氟材料仪器中进行。图 1-4 为紧密真空装置示意图。

常用的惰性气体箱有手套箱和干燥箱，它们都可

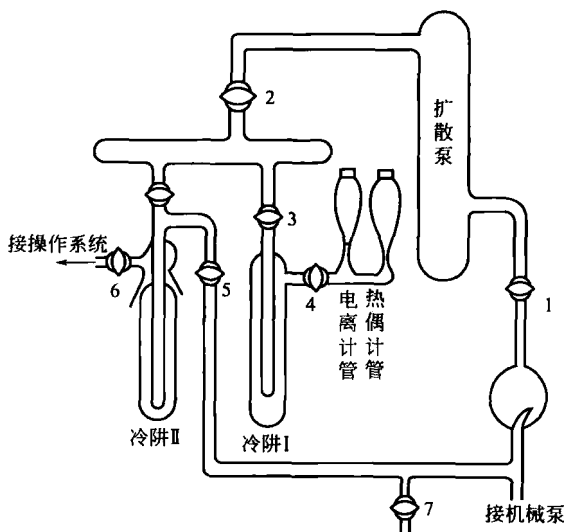


图 1-4 紧密真空装置示意图

1~7: 活塞

1.5 水(溶剂)热合成

水热合成法是一个世纪以前由地质学家模拟地层下的水热条件研究某些矿物和岩石的形成原因，在实验室进行的仿地水热合成时产生的方法。它是在密闭的以水为溶剂的体系中，在一定温度和水的自生压强下，使原料混合物发生反应。通常在不锈钢反应釜内进行。

水热与溶剂热合成是指在一定的温度 ($100\sim 1000^{\circ}\text{C}$) 和压强 ($1\sim 100\text{MPa}$) 条件下利用溶液中的物质化学反应所进行的合成，水热合成反应是在水溶液中进行，溶剂热合成是在非水有机溶剂加热条件下的合成。水热合成化学侧重于研究水热合成条件下物质的反应性，合成规律以及合成产物的结构与性质。由于水热与溶剂热合成的研究体系一般是处于非理想平衡状态，通过水热与溶剂热反应，可以制得固相反应无法制得的物相或物种，有很好的可操作性和可调变性，使得化学反应处于相对温和的溶剂热条件下进行。

在高温高压条件下，水或其它溶剂处于临界或超临界状态，反应活性提高。物质在溶剂中的物性和化学反应性能均有很大改变，因此溶剂热化学反应大多异于常态。一系列中、高温高压水热反应的开拓及其在此基础上开发出来的水热合成，已成为目前多数无机功能材料、特种组成与结构的无机化合物以及特种凝聚态材料，如超微粒、溶胶与凝胶、非晶态、

无机膜、单晶等合成的越来越重要的途径。

水热与溶剂热合成化学可总结有如下特点。

① 由于在水热与溶剂热条件下反应物反应性能的改变、活性的提高,水热与溶剂热合成方法有可能代替固相反应以及难以进行的合成反应,并产生一系列新的合成方法。

② 由于在水热与溶剂热条件下中间态、介稳态以及特殊物相难于生成,因此能合成与开发一系列特种介稳结构、特种凝聚态的新合成产物。

③ 能够使低熔点化合物、高蒸气压且不能在融体中生成的物质、高温分解相在水热与溶剂热低温条件下晶化生成。

④ 水热与溶剂热的低温、等压、溶液条件,有利于生长极少缺陷、取向好、完美的晶体,且合成产物结晶度高以及易于控制产物晶体的粒度。

⑤ 由于易于调节水热与溶剂热条件下的环境气氛,因而有利于低价态、中间价态与特殊价态化合物的生成,并能均匀地进行掺杂。

1.5.1 水热与溶剂热合成装置

高压容器是进行高温高压水热合成的最基本设备,此外,还有反应控制系统,用来对反应进行温度控制、压力控制和封闭系统的控制。对于高压反应容器的要求较高,它的性能的优劣对水热与溶剂热的合成起决定性的作用。高压容器也称反应釜,要求它耐高温高压、耐腐蚀、机械强度大、结构简单、密封性好、安全度高,易于安装和清洗。反应控制系统的作用是对实验安全性的保证,对水热与溶剂热的合成提供安全稳定的环境。反应釜的主要分类方法如下。

(1) 按密封方式 分类为自紧式高压釜和外紧式高压釜。

(2) 按密封的机械结构 分类为法兰盘式、内螺塞式、大螺帽式、杠杆压机式。

(3) 按压强的产生 分类为内压釜,靠釜内介质加温形成压强,根据介质填充计算压强;外压釜,压强由釜外加入并控制。

(4) 按设计人名 分类为如 Morey 釜(弹);Smith 釜;Tuttle(也叫封试管高压釜);Barnes 摇动反应器等。

(5) 按加热条件 分类为外热高压釜,在釜体外部加热;内热高压釜,在釜体内部安装加热电炉。

(6) 按实验体系 分类为高压釜,用于封闭系统的实验;流动反应器和扩散反应器,用于开放系统的实验,能在高温高压下,使溶液缓慢地连续通过反应器,可随时提取反应液。

1.5.2 水热和溶剂热合成程序

早期的水热合成主要是模拟地质条件下的矿物合成,成功地合成出沸石分子筛及相关的微孔和中孔物质,现在水热合成已经扩展到功能氯化物或复合氧化物陶瓷、电子和离子导体材料以及特殊的无机配合物和原子簇化合物等多个无机合成领域。

在合成中,反应物混合物占密闭反应釜空间的体积分数称为装满度,它与反应的安全性有关,在实验中要保持反应物处于液相传质的反应状态,同时又要防止装满度过高而使反应系统的压力超出安全范围,一般装满度要在 60%~80%之间。

压力的作用是通过增加分子间碰撞的机会而加快反应的速度。正如气、固相高压反应一样,高压在热力学状态关系中起改变反应平衡方向的作用。如高压对原子外层电子具有解离作用,因此固相高压合成促进体系的氧化。类似的现象是微波合成中液相极性分子间的规则取向问题,与压力对液相的作用是相似的。在水热反应中,压力在晶型转变中的作用是众所

周知的。在 ABO_3 (如 BaTiO_3) 的立方与四方相转变中, 我们看到高温低压和高压低温有利于四方相的生成 (水热条件), BaTiO_3 立方到四方相转变的居里温度为 131°C 。从上述例子中看到压力会影响产物的形成。

在高温高压反应中, 提高压力往往是由外界提供的。内压是指反应试管 (如金、银、石英质) 内的压力。封管技术为冰冻法, 即在装有溶液的一端用冰浴, 同时在管的上端快速点封, 防止由于溶液蒸发至管口使得不易封管。内压可由溶液的 $pV=nRT$ 关系估算; 外压则根据内压通过反应系统人为设置。对水溶液体系外压的设置往往参考 $\text{FC}-p-c$ 图。反应过程中, 随温度增加, 要随时调节外压, 使之与该温度下的内压相近, 特别是在恒温期间, 更应精细调节外压, 否则造成内外压力差别过大而使反应试管破裂。

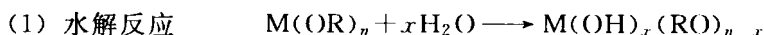
一个好的水热或溶剂合成实验程序是在对反应机制的了解和化学经验的积累基础上建立的。水热和溶液热合成实验的程序决定了研究目的, 一般的水热合成实验程序如下: ①选择反应物料; ②确定合成物料的配方; ③配料序摸索, 混料搅拌; ④装釜, 封釜; ⑤确定反应温度、时间、状态 (静止与动态晶化); ⑥取釜, 冷却 (空气冷、水冷); ⑦开釜取样; ⑧过滤、干燥; ⑨显微镜观察晶体情况与粒度分布; ⑩粉末 X 射线衍射 (XRD) 进行物相分析。

1.6 溶胶-凝胶合成法

溶胶-凝胶法就是用含高化学活性组分的化合物作前驱体, 在液相下将这些原料均匀混合, 并进行水解、缩合化学反应, 在溶液中形成稳定的透明溶胶体系, 溶胶经陈化胶粒间缓慢聚合, 形成三维空间网络结构的凝胶, 凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂, 形成凝胶。凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米亚结构的材料。

溶胶-凝胶法的化学过程首先是将原料分散在溶剂中, 然后经过水解反应生成活性单体, 活性单体进行聚合, 开始成为溶胶, 进而生成具有一定空间结构的凝胶, 经过干燥和热处理制备出纳米粒子和所需要的材料。

其最基本的反应如下。



R 为烷基基; M 为金属离子。

溶胶-凝胶法与其它方法相比具有许多独特的优点。

① 由于溶胶-凝胶法中所用的原料首先被分散到溶剂中而形成低黏度的溶液, 因此, 就可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性, 在形成凝胶时, 反应物之间很可能是在分子水平上被均匀地混合。

② 由于经过溶液反应步骤, 那么就很容易均匀定量地掺入一些微量元素, 实现分子水平上的均匀掺杂。

③ 与固相反应相比, 化学反应将容易进行, 而且仅需要较低的合成温度, 一般认为溶胶-凝胶体系中组分的扩散在纳米范围内, 而固相反应时组分扩散是在微米范围内, 因此反应容易进行, 温度较低。

④ 选择合适的条件可以制备各种新型材料。

溶胶-凝胶法也存在某些问题: 首先是目前所使用的原料价格比较昂贵, 有些原料为有机物, 对健康有害; 其次是整个溶胶-凝胶过程所需时间较长, 常需要几天或几周; 最后是

凝胶中存在大量微孔，在干燥过程中又将会逸出许多气体及有机物，并产生收缩。

1.7 微波合成

微波是一种频率在 300MHz~300GHz，即波长在 1~1000mm 范围内的电磁波。位于电磁波谱的红外辐射（光波）和无线电波之间。微波是特殊的电磁波段，不能用在无线电和高频技术中普遍使用的器件（如传统的真空管和晶体管）来产生。100W 以上的微波功率常用磁控管作为发生器。微波具有内部加热、快速加热、选择性加热和节能等优越性。

自 1986 年 R. N. Gedye 发表了关于微波技术在有机合成中的应用的第一篇论文以来，微波技术在合成化学上的应用潜力开始被发掘出来，现已成功地应用在有机和无机合成等领域。近年来，随着多种新型微波反应器的出现，微波合成化学得到迅速发展。目前实验室所用微波设备的频率为 2450MHz（波长 12.2cm），和家用微波炉使用的频率一样。实验表明极性分子溶剂吸收微波能而被快速加热，而非极性分子溶剂几乎不吸收微波能，升温很小。水、醇类、羧酸类等极性溶剂都在微波作用下被迅速加热，有些已达到沸腾，而非极性溶剂（正己烷，正庚烷和 CCl_4 ）几乎不升温。有些固体物质（如 Co_2O_3 ， NiO ， CuO ， Fe_3O_4 ， PbO_2 ， V_2O_5 ， WO_3 ，炭黑等）能强烈吸收微波能而迅速被加热升温，而有些物质（如 CaO ， CeO_2 ， Fe_2O_3 ， La_2O_3 ， TiO_2 等）几乎不吸收微波能，升温幅度很小。微波加热大体上可认为是介电加热效应。微波这种原位（*in situ*）能量转换加热模式具有许多独特之处，微波与分子的偶合能力依赖于分子的性质，这就有可能控制材料的性质和产生反应的选择性，也就是说一种反应物或达到决定反应速率过渡态的过渡络合物或中间体能有选择地吸收微波能，从而引起大的速率增加。除了加热效应之外，微波可能还使一些分子的空间结构发生变化，使一些化学键断裂或使分子活化，而促进多种类型的化学反应。目前对于微波的非热效应从理论上和实验上解释都还不完善，也许与耗散结构理论有关。

1.8 等离子体合成

等离子体下的合成是利用等离子体的特殊性质进行化学合成的一种技术。众所周知，随着温度的升高，物质的聚集态可由固态变为液态、气态。如果进一步提高温度，其中的部分粒子将发生电离。当电离部分超过一定限度（ $>0.1\%$ ），则成为一种导电率很高的流体，这种流体与一般固态、液态、气态完全不同，被称为物质第四态。由于其中负电荷总数等于正电荷总数，宏观上仍呈电中性，所以又称等离子体。99%以上的物质都可以呈等离子体状态，处于等离子体态的物质微粒具有较强的化学活性，在一定的条件下可获得较完全的化学反应。

1.8.1 等离子体的产生、分类和特点

产生等离子体的方法和途径是多种多样的，其中，宇宙天体和地球上层大气的电离层属于自然界产生的等离子体。人工产生的方法主要有气体放电法（电晕放电、辉光放电、电弧放电和微波放电等），光电离法（激光照射），射线辐照法（X 射线、 γ 射线等），燃烧法（高温热电离）和冲击波法等。

放电生成的等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体两类。在高温等离子体中，因

电子温度 (T_e) 和离子温度 (T_i) 几乎相等, 呈热平衡状态, 这时电离气体的温度很高, 可达 $5000 \sim 20000\text{K}$, 从而称为高温等离子体或平衡等离子体。在低温等离子体中, $T_e \gg T_i$, 不存在热平衡, 电离气体温度仅有 $300 \sim 500\text{K}$, 从而称为低温等离子体或非平衡等离子体。

等离子体的物理特点: ①尽管等离子体中存在着大量的带电粒子, 但正、负电荷总数相等, 整体呈电中性; ②由于其内部存在大量的自由电子和离子, 从而表现出很强的导电性; ③作为一个带电粒子体系, 等离子体明显地会受到电磁场的作用。

等离子体的化学特点: ①由于等离子体中存在着大量的离子、电子和激发态原子、分子、自由基等极活泼的反应物种, 从而使等离子体反应很容易进行, 甚至可使某些在常规条件下不能发生的反应得以进行; ②利用低温等离子体, 可实现高温反应的低温化, 例如利用等离子体人工合成金刚石可从传统方法的几千度高温降为几百度。

1.8.2 等离子体合成装置

等离子体有机合成装置由放电电源 (直流、交流或高频电源)、电极、反应器、真空部分和冷却部分等组成, 其中电源与电极用于气体放电, 产生等离子体。

等离子体合成装置, 根据反应系统的具体要求有不同的形式, 常见的管型外部电极式反应器如图 1-5 所示。

厦门大学谢素原等自行设计的辉光放电合成装置如图 1-6 所示。反应气体在负压下进入串联反应腔, 反应腔外部是 250mL 的水冷圆球玻璃管, 内部有一段既作电极又作气流通过的空心铜管, 施于两电极的电压在 6kV 以上, 电极间距约为 50mm 。在气压小于 300Pa 时, 电极间发生辉光放电, 反应气体被电离成等离子体。

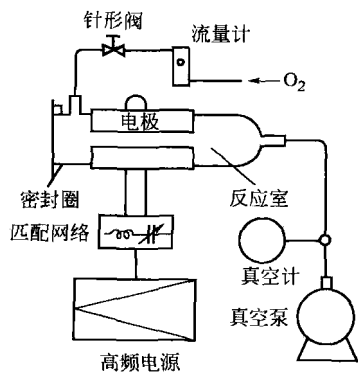


图 1-5 管型外部电极式等离子体反应器

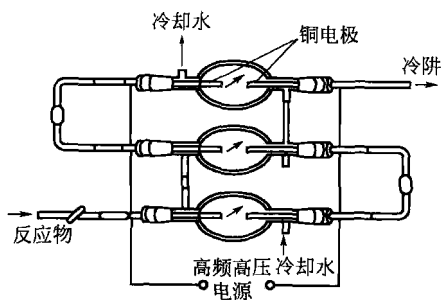


图 1-6 辉光放电串联管式等离子体反应器

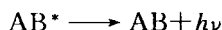
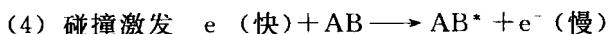
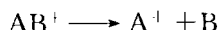
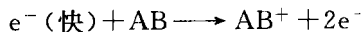
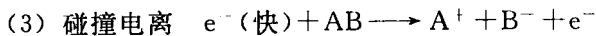
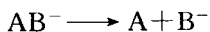
1.8.3 等离子体在合成化学中的应用

等离子体技术在无机材料合成、膜合成及表面改性、光谱分析、高分子合成、废水废气处理、半导体器件等领域有广泛的应用。在有机合成方面的应用相对少一些; 并且主要是应用研究低温等离子体技术。

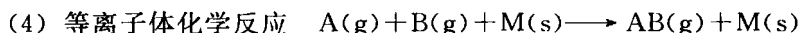
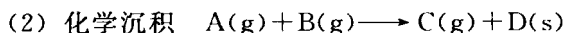
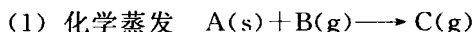
在冷等离子体中, 重粒子的能量约为 0.1eV , 温度相当低, 而电子温度却很高, 能量可达 $1 \sim 10\text{eV}$ 。高能电子与分子碰撞的结果将产生一系列活性组分, 其基本过程如下。

(1) 弹性碰撞 此时在高能电子和分子间无明显的能量转移发生。

(2) 电子附着 $\text{e}^- + \text{AB} \longrightarrow \text{AB}^-$



由此产生一系列离子、原子、自由基和各种介稳态组分，彼此间又将会发生一系列反应。因此，整个等离子体将是一个颇为复杂的反应体系，其中比较有用的等离子体反应主要有以下四种。



热等离子体可看作是一种由电能产生的密度很高的热源，其温度可达 6000~10000K 以上。利用热等离子体可以进行金属及合金的冶炼，超细、耐高温材料的合成，制备金属超微粒子，用于 NO_2 和 CO 的生产等。如将煤通过等离子体电弧，加热产生 7000℃ 的高温来还原铁矿石，得到高产优质的铁。以三氯化硼、甲烷及氢为原料，制备碳化硼，在氩气中生成等离子体，温度 5000~10000K，这时处于激发态的电子、离子及自由基只需 $10^{-6} \sim 10^{-3}s$ 即可完成，将其很快猝灭至室温，产物形成晶核快而晶体长大的慢，可以得到 10~100nm 的超微粉末。此外，通过微波也可以产生等离子体，称为微波等离子体。它在化学气相沉积 (CVD) 制备薄膜材料方面显示了优良的性能。例如，通过微波等离子体 CVD 法生产光纤，沉积温度低、沉积速度快、效率高、质量好，制出的光纤，损耗低、频带宽、光学特性好。又如，利用低气压微波 CVD 获得的非晶硅太阳能电池薄膜质量优良，量转换效率高（可达 16%），沉积速率快，是一种十分理想的方法。

在等离子体增强的 CVD 工艺中，可以大大降低气相沉积温度。因为等离子体中高速运动的电子撞击到中性的反应气体分子，就会使中性反应气体分子变成碎片或处于激活的状态容易发生反应。衬底温度通常保持在 350℃ 左右就可以得到良好的 SiO_x 或 SiN_x 薄膜，可以作为集成电路最后的钝化保护层，提高集成电路的可靠性。

由低温等离子引发的有机化学反应一般可分为三种类型：①在气相中进行的电离、离解、激发和原子、分子内相互结合以及加成反应；②在等离子体-固体界面发生的聚合或者固体的蚀刻、脱离反应；③在固体或液体表面，由于等离子体发射的光和电子的照射引起的交联、分解反应，附着在表面的活性基团又会引发二次反应。在固体或液体中发生的反应又称为等离子体引发聚合反应。

1.9 光化学合成

(1) 光化学反应基础 光化学合成是指那些用热化学反应难以或必须在苛刻条件下才能合成的化合物用光化学方法容易合成的光化学反应。早期光化学家认为光是一种特殊的、能够产生某些反应的试剂。

人们很早就认识到物质在紫外光 (200~400nm) 和可见光 (400~750nm) 照射下可能