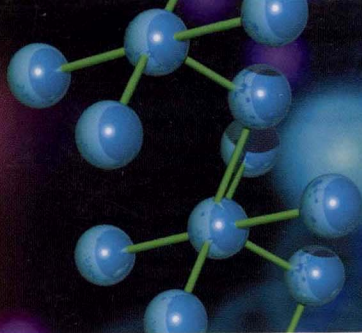



21世纪高等院校教材



无机化学实验

吴世华 邱晓航 王庆伦 主编

 科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

无机化学实验

吴世华 邱晓航 王庆伦 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书共编写 46 个实验项目,涵盖基础实验、综合实验和研究性创新实验三个层次的内容,涉及无机化学各领域和无机合成的各种实验方法和技术。实验内容紧紧围绕无机化合物的制备、分离、表征、性能测定和应用而展开。通过这些实验内容,重点培养学生分析问题、解决问题的能力 and 创新意识。

本书可作为高等院校化学及相关专业高年级本科生和研究生的实验教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学实验/吴世华,邱晓航,王庆伦主编. —北京:科学出版社,2010.4
21 世纪高等院校教材
ISBN 978-7-03-027197-6

I. ①无… II. ①吴… ②邱… ③王… III. ①无机化学-化学实验-高等学校-教材 IV. ①O61-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 063726 号

责任编辑:杨向萍 陈雅娴 / 责任校对:何艳萍
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

明辉印装有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 4 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 4 月第一次印刷 印张:11

印数:1—4 000 字数:218 000

定价:20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

进入 21 世纪,随着科学技术的飞速发展,作为化学领域的重要分支——无机化学发生了日新月异的变化,无机化学与其他学科的交叉领域不断涌现和壮大,现代配位化学、生物无机化学、金属有机化学、无机材料化学等学科成为热点。为了适应形势变化,培养新型无机化学人才,我国部分高校的化学专业增开了中级无机化学理论课及相应的实验课。

本书根据无机化学学科不断发展和新形势下化学实验教学理念的需要,以学生为本,以能力培养特别是创新能力培养为目的,积累十多年来的实验教学改革经验编写而成。书中内容丰富,不仅涉及配位化学、无机材料化学、金属有机化学、生物无机化学等领域,而且涉及许多现代无机合成方法和技术,以及众多无机化合物的表征方法及仪器技术。

为了培养学生分析问题、解决问题的能力 and 创新思维,本书实验内容涵盖三个层次,即基础实验、综合实验、研究性创新实验。一些实验是由近年来高校无机化学教师的科研项目转化而来的。这些实验的开设,有利于启发学生的思维,开拓学生的思路,培养学生的创新精神。

本书共编写了 46 个实验,由于学时所限,不能在学校规定学时内完成,我们采取了必做与选做相结合、课堂教学与开放教学相结合等灵活多变的教学方法,给学生更多的选择机会,实施因材施教,促进个性发展。

本书由南开大学化学学院吴世华、邱晓航、王庆伦承担主要编写工作。参加编写的人员还有张守民、王淑荣、朱宝林、叶世海、马越,他们均为南开大学无机化学学科教学一线、具有丰富实验教学经验的中青年教师。对于他们付出的辛勤劳动和无私奉献,表示诚挚的感谢!

由于水平所限,书中难免存在不足之处,敬请读者批评指正。

编 者

2010 年 1 月于南开园

目 录

前言

实验 1	载氧体模拟化合物[CoSalen]的制备及其载氧作用	1
实验 2	$[\Phi_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物的电化学合成	6
实验 3	$\text{Ni}(\text{Py})_4(\text{SCN})_2$ 配合物的制备及其热分解测定	9
实验 4	二茂铁及其衍生物的合成	13
实验 5	二茂铁及其衍生物的色层分离	16
实验 6	反相萃取色层法分离镧和铈	21
实验 7	配合物的离子交换树脂分离	25
实验 8	钴-甘氨酸配合物的合成及异构现象	29
实验 9	配合物键合异构体的制备和鉴别	32
实验 10	三乙二胺合钴配离子的光学异构体的制备、离析和旋光度测定	35
实验 11	二硝基二乙二胺合钴(III)的顺反异构体制备	41
实验 12	光谱化学序列的测定	43
实验 13	穆斯堡尔谱测定铁盐混合物中铁的含量和性质	46
实验 14	配合物中含氧酸根的红外光谱分析	52
实验 15	气相色谱分离检测三草酸根合钴酸钾的热分解产物	57
实验 16	配合物磁化率测定	62
实验 17	N, N' -二乙基二硫代氨基甲酸铁(III)和 N, N' -二乙基二硫代氨基甲酸钴(III)配合物的合成及结构	69
实验 18	乙酸铬(II)配合物的 Schlenk 装置合成和表征	72
实验 19	大环配合物 $[\text{Ni}(\text{14})_4, \text{11-二烯-N}_4]\text{I}_2$ 的合成和性质研究	76
实验 20	$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{OH}_2)][\text{ClO}_4]_2$ 的制备及其电子顺磁共振分析	79
实验 21	衍生钙钛矿型铜配合物 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 的制备及其红外光谱的研究	83
实验 22	三氯三(四氢呋喃)合铬(III)的合成	85
实验 23	无水三氯化铬的合成	88
实验 24	无水四碘化锡的制备	92
实验 25	循环伏安法测定配合物的稳定性	94
实验 26	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极的循环伏安测试	98

实验 27	卤素互化物的合成与表征	101
实验 28	无机电化学方法制备 $K_2S_2O_8$	104
实验 29	磁性 TiO_2 纳米晶体的制备及其光催化性能研究	108
实验 30	TiO_2 纳米晶体的溶胶-凝胶法制备及 X 射线衍射分析	111
实验 31	纳米 SnO_2 的制备、表征与气敏性能测试	114
实验 32	纳米 CuO/CeO_2 催化剂的制备、表征和催化性能测试	119
实验 33	化学共沉淀法制备铁酸锌纳米材料	122
实验 34	微波辐射制备磷酸钴和磷酸锌	124
实验 35	葡萄糖酸锌的合成及表征	126
实验 36	非化学计量化合物 Na_xWO_3 的高温制备	128
实验 37	杂多酸十二钨磷酸和十二钨硅酸的制备	132
实验 38	杂多化合物 $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$ 的合成与鉴定	134
实验 39	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 和 $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 的制备及电导测定	137
实验 40	铬(III)和草酸根配合物的制备及性质	139
实验 41	多核配合物 $(NH_4)_4[Cr_2(OH)_2(C_2O_4)_4] \cdot 6H_2O$ 的制备	142
实验 42	$Ni(II)$ 配合物的立体化学和电子结构	144
实验 43	<i>cis</i> -和 <i>trans</i> - $[CoCl_2(en)_2]Cl$ 的制备及异构化速率常数的测定	148
实验 44	pH 法测定甘氨酸合镍配合物的逐级稳定常数	151
实验 45	强迫水解法制备 TiO_2 纳米材料	157
实验 46	挥发性化合物的真空线技术	159
参考文献	167

实验 1 载氧体模拟化合物[CoSalen]的 制备及其载氧作用

一、实验目的

(1) 通过[CoSalen]配合物的制备,掌握配体和配合物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理。

二、实验原理

在自然界的生物体中,有许多含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,如含铁的肌红蛋白和血红蛋白、含铜的血蓝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用作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,如双水杨醛缩乙二胺合钴[CoSalen](Salen为双水杨醛缩乙二胺)(图 1.1)。

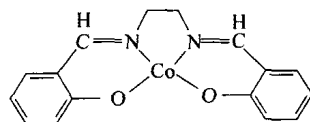
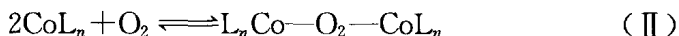
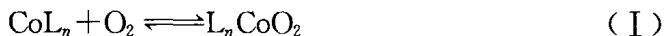


图 1.1 [CoSalen]配合物

从钴配合物的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 和 O₂ 的物质的量比可以是 1 : 1 或 2 : 1。

本实验以[CoSalen]为例,观测配合物的吸氧和放氧作用。[CoSalen]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: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。它们的结构如图 1.2 所示。

由图 1.2 可见,活性型[CoSalen]配合物是双聚体,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]配合物也是双聚体,其中一个[CoSalen]分子中的 Co 原子与另一个分子中的 O 原子结

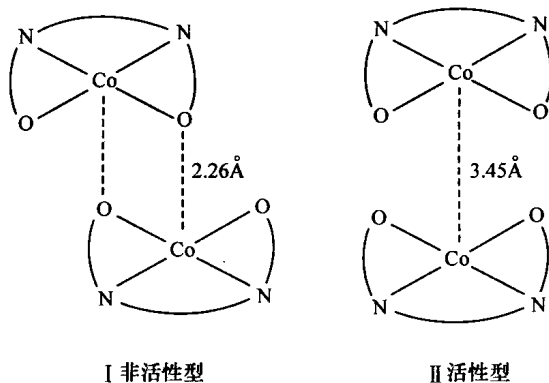


图 1.2 [CoSalen]配合物的结构

合。活性型的[CoSalen]配合物在室温下能吸收氧气,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的进行而不断降低。非活性型的[CoSalen]配合物在某些溶剂(L)中,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,后者能迅速吸收氧气而形成一种 2 : 1 的加合物[CoSalen]₂L₂O₂,其结构如图 1.3 所示。

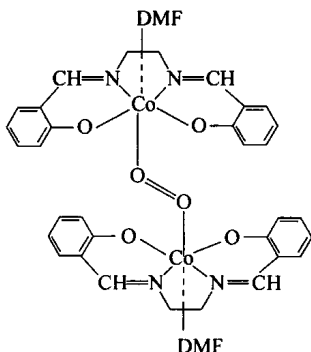


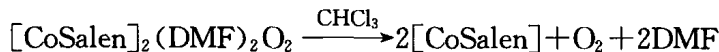
图 1.3 氧加合物[CoSalen]₂L₂O₂ 的结构示意图

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 O₂ 的物质的量之比可用下式计算:

$$\frac{n_{[\text{CoSalen}]}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{mRT}{(p - p_{\text{H}_2\text{O}})VM} \quad (1.1)$$

式中, m 为载氧体[CoSalen]的质量(g); p 和 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为大气压力和饱和水蒸气压力(Pa); V 为所吸收的氧气体积(m³); M 为[CoSalen]的相对分子质量; R 为摩尔气体常量(8.314 Pa · m³ · mol⁻¹ · K⁻¹); T 为测量时的热力学温度(K)。

[CoSalen]₂(DMF)₂O₂ 加合物加进弱电子给予体三氯甲烷或苯后,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、仪器和试剂

1. 仪器

制备装置(图 1.4),吸氧装置(图 1.5),抽滤瓶,砂芯漏斗,真空干燥器,刻度移液管(2 mL),量筒(100 mL),离心机,氧气钢瓶。

2. 试剂

水杨醛(化学纯,C. P.),乙酸钴[Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O, C. P.],二甲基甲酰胺(DMF, C. P.),乙二胺(C. P.),95%乙醇(C. P.),三氯甲烷(C. P.)。

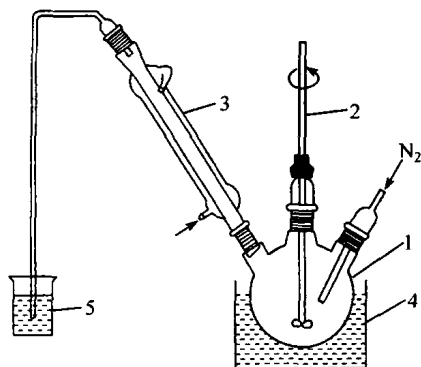


图 1.4 制备装置

1. 三颈瓶; 2. 搅拌器; 3. 冷凝管; 4. 水浴;
5. 水封

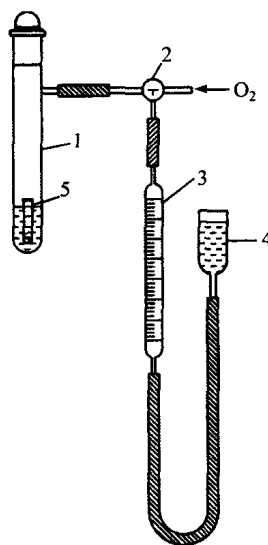


图 1.5 吸氧装置

1. 支试管; 2. 三通活塞; 3. 量气管;
4. 水准调节器; 5. 小试管

四、实验步骤

1. 非活性型[CoSalen]的制备

在 250 mL 三颈瓶(图 1.4)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以赶走装置中的空气,再调节氮气流使速度稳定在每秒一个气泡。这时通冷却水进入冷凝管,并开始加热水浴,使温度保持 70~80 °C。溶解 1.9 g 乙酸钴于 15 mL 热水中,在亮黄色片状晶体全部溶解后,把乙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 °C 下搅拌 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,再终止氮气流。在砂芯漏斗中过滤晶体,并用 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,最后称量并计算产率。

2. [CoSalen]配合物的吸氧测定

首先,检查吸氧装置(图 1.5)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,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封,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 [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,排除装置中的空气并使整个装置充满氧气,关闭活塞停止通入氧气。调节水准器的液面,使其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),直到量气管中液面不再明显变化为止(20~30 min),在不同时刻(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. 观察加合物在三氯甲烷中反应

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,将其保留在离心管底,沿管壁注入 5 mL 三氯甲烷,不要摇动或搅动,细心观察管内所发生的现象。

五、实验结果和处理

(1) [CoSalen]配合物的吸氧体积(表 1.1)。

表 1.1 实验数据记录表

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	

室温：_____ °C, 大气压：_____ Pa。

室温时饱和水蒸气压：_____ Pa。

(2) 根据式(1.1)计算[CoSalen]与 O₂ 物质的量之比。

(3) 观察并解释加合物在三氯甲烷中的现象,并用反应方程式表示。

六、思考题

(1) 在制备[CoSalen]配合物过程中通氮气起什么作用?

(2) [CoSalen]配合物在溶剂 DMF 和 CHCl₃ 中有两种性质截然不同的吸氧和放氧作用,试从溶剂的性质解释其作用。

实验 2 $[\Phi_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物的电化学合成

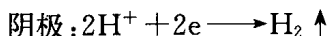
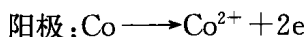
一、实验目的

通过 $[\Phi_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物($\Phi_3\text{P}$ 为三苯基膦)的电化学合成,掌握电化学合成的基本实验技术。

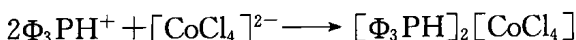
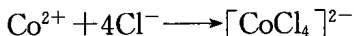
二、实验原理

配合物的电化学性质已经有广泛的研究,但电化学合成研究得不多。电化学合成是最简单和直接进行氧化还原的方法,即利用电能进行电化学反应,使电子从一个体系得到或失去来进行合成,这种合成方法不需要氧化剂或还原剂存在。这样所得的产物不受外来其他物种的影响而纯度高,在合成过程中利用电势大小可方便地控制合成反应的进行,同时电化学合成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已受到人们的广泛重视。

电化学合成要求合适的电流密度、电解质组成和温度等实验条件。本实验是用电化学合成制备四氯合钴磷盐配合物,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,金属钴为阳极,在阳极原位氧化,使钴变为离子,在阴极放出氢气,其电极反应式为



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 $\Phi_3\text{P}$ 与 H^+ 反应的生成物 $\Phi_3\text{PH}^+$ 反应而形成产物,其反应式为



浓缩反应溶液可得深蓝色产物。

电解过程的电流效率(E_F)定义为金属减少的物质的量与通过电量的法拉第常量(F)之比,即

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

式中, Δm 为钴的减少量; M 为钴的摩尔质量; I 为电流强度(A); t 为电解时间(s); F 为法拉第常量($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)。由 E_F 的数值可以进一步确定阳极反应的化学计量关系。

$[\Phi_3PH]_2[CoCl_4]$ 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 $6 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 配合物的红外光谱在 1100 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), 薄膜旋转蒸发器, 铂丝电极, 量筒 (100 mL), 长形烧杯 (100 mL), 砂芯漏斗, 抽滤瓶, 刻度移液管 (10 mL), 培养器 (ϕ 6 cm)。

2. 试剂

三苯基膦 (C. P.), 乙腈 (C. P.), 浓盐酸 (C. P.), Co 片 (99% 以上, $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$), 氮气, 乙醚 (C. P.)。

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) 把准确称量的钴片悬挂在铂丝上作为电解池的阳极, 然后按照图 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 恒流。电解 80 min。

(3) 在整个电化学反应过程中观察溶液的颜色变化, 并随时把电流恒定在某一个定值, 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量。

(5) 在薄膜旋转蒸发器中除去电解液的溶剂, 得深蓝色的 $[\Phi_3PH]_2[CoCl_4]$ 配合物沉淀。过滤产物, 并用乙醚洗涤除去过量的三苯基膦。

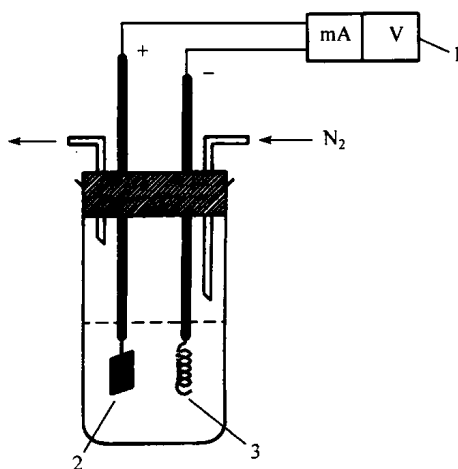


图 2.1 电解装置

1. 直流稳压电源; 2. 钴片; 3. 铂丝

(6) 配合物的表征

(i) 以乙腈为溶剂, 配制 25 mL 配合物浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 测定其电子光谱。

(ii) 用 KBr 压片测定配合物的红外光谱。

五、实验结果和处理

(1) 电解用钴的质量:

$$m_{\text{电解前}} = \underline{\hspace{2cm}}, m_{\text{电解后}} = \underline{\hspace{2cm}}。$$

$$\Delta m = m_{\text{电解前}} - m_{\text{电解后}} = \underline{\hspace{2cm}}。$$

(2) 配合物的合成产率:

$[\Phi_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 的质量 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

产率 = $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(3) 电流效率 E_F :

$$E_F = \underline{\hspace{2cm}}。$$

(4) 由配合物的电子光谱图, 可得

$$\lambda_1 = \underline{\hspace{1cm}} \text{ nm}, \lambda_2 = \underline{\hspace{1cm}} \text{ nm}。$$

$$\epsilon_M = \underline{\hspace{2cm}}。$$

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

六、思考题

(1) 由实验所得的 E_F 值, 如何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表征 $[\Phi_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物。

实验 3 $\text{Ni}(\text{Py})_4(\text{SCN})_2$ 配合物的制备 及其热分解测定

一、实验目的

(1) 掌握热重(TG)和差热分析(DTA)的基本原理。

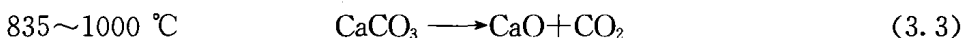
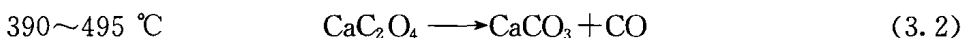
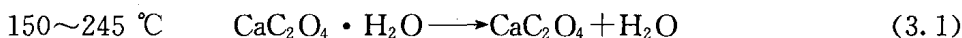
(2) 测定 $\text{Ni}(\text{Py})_4(\text{SCN})_2$ 配合物的热重和差热曲线,并由此确定其热分解机理。

二、实验原理

热分析法主要包括热重法和差热分析法,它是研究无机物性质的重要方法之一。

热重法是研究受热过程中物质的质量 W 随温度 T 或时间 t 变化关系的一种方法。所得的质量与温度或时间的关系图称为热重曲线。热重曲线一般有两种表示方法,一种是质量变化 dW 或失重百分率 dW/W 对温度 T 或时间 t 的关系曲线——热重曲线(TG),另一种是质量变化率 dW/dt 对温度 T 或时间 t 的关系曲线——微分热重曲线(DTG)。

在受热过程中,样品若没有质量变化,则得一平行于横坐标(T 或 t)的水平线;若在某一温度时,样品开始失重,则在 TG 曲线上出现下降的转折,而在 DTG 曲线上出现上升的转折,失重速率越大,则转折线越陡。因而可以根据 TG 曲线和 DTG 曲线,对样品在受热过程中的组成、热稳定性、分解可能的中间产物、反应动力学等进行研究。图 3.1 为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在受热过程中的 TG(A)和 DTG(B)曲线,从图上可知, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 150°C 以下是稳定的,在 $150\sim 245^\circ\text{C}$ 迅速失重,从失重百分率可以知道该过程是失去一个 H_2O ,在 $245\sim 390^\circ\text{C}$ TG 曲线为一水平线,表示样品在该温度范围内没有失重,其余类推。从 DTG 曲线可以知道,在温度 T_1 、 T_2 、 T_3 时,样品或中间产物的分解速率最快。从 TG 和 DTG 曲线可知草酸钙的热分解过程为



对 TG 曲线进行一定的处理,得到草酸钙热分解的反应级数 n 和活化能 E 如表 3.1。

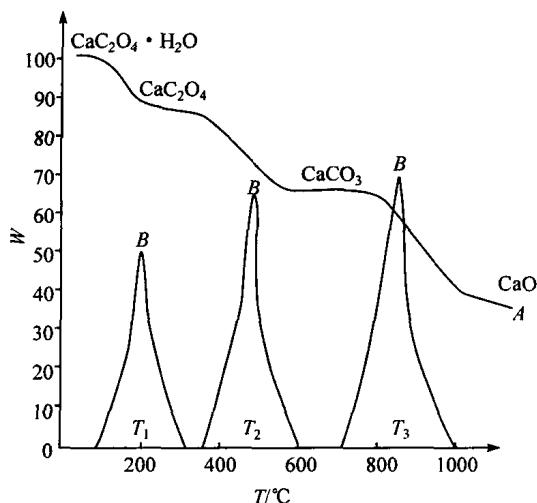


图 3.1 草酸钙的 TG 曲线(A)和 DTG 曲线(B)

表 3.1 实验数据表

反应	(3.1)	(3.2)	(3.3)
$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	92.1	309.6	163.2
n	1.0	0.7	0.4

物质在受热过程中发生的物理或化学变化,不仅伴随质量的变化,也常伴随热效应的发生。差热分析是测定在受热过程中,样品与基准物之间的温差 ΔT 对温度 T 或时间 t 关系的一种方法, ΔT 与 T 或 t 的关系曲线为差热曲线 (DTA)。若样品受热过程中没有发生物理或化学变化,则样品与基准物的温度相等,这时差热回路中没有电流通过,记录器上应得一平行于横坐标的水平线

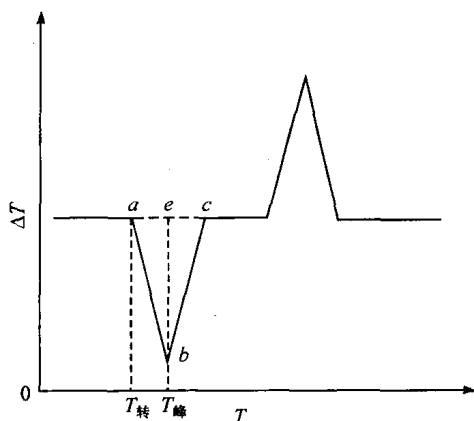


图 3.2 差热曲线

(称为基线),若样品发生变化(如晶格转变、熔化、沸腾、升华、蒸发、脱水、分解、氧化还原等)而产生热效应,则样品与基准物的温度不等,差热回路中产生电流,经放大器放大后输入记录器,曲线开始偏离基线(放热反应一般向上偏、吸热反应向下偏),样品反应完毕,样品与基准物之间的温度差逐渐消失,曲线又回到基线,典型的 DTA 曲线如图 3.2 所示。图中偏离基线的点所对应的温度称为转化温度 $T_{\text{转}}$,峰

极大值所对应的温度称为峰温 $T_{\text{峰}}$, abc 所包围的面积称为峰面积 S 。从 $T_{\text{转}}$ 、 $T_{\text{峰}}$ 可对样品的热稳定性、反应的热效应、反应动力学等进行研究。

差热分析中温度的测定是采用材料相同、电势方向相反的两对热电偶联结起来进行的,其中一个热电偶的热端插在样品中,另一个热电偶的热端插在基准物中。无机物中常用的基准物有灼烧后的 Al_2O_3 和 MgO 等。从理论上讲,基准物的选择应保证在受热期间没有热效应,而且热容尽量与样品接近。

加热速度、炉内气氛、温度的测量、仪器性能、样品用量和充填程度等会影响热重和差热分析。通常加热速度慢时, TG 曲线中相邻的台阶可以分离, DTA 曲线中基线漂移较小,所得的峰矮而宽,可以分辨出热效应变化接近的过程,但测定的时间较长;加热速度快时, DTA 曲线中的峰尖而宽,测定时间较短,而基线漂移明显,与平衡条件相距较远,出峰温度误差较大,分辨能力也下降。为便于比较,在测定一系列样品时,应采用相同的加热速度,升温速度一般采用 $2\sim 20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。炉内气氛及其压力不同,样品的热分解过程也不同,因而 TG 曲线和 DTA 曲线的形状也随之不同。因此,在实际测定中必须根据待测样品选择适当的炉内气氛及其压力。一般选用惰性气体作为炉内气氛。样品用量的不同,一方面造成炉内气氛不同,另一方面对于固体样品因分解速度等因素造成分解过程的不同,样品的用量过多往往易形成包块,使相邻的峰互相重叠而无法分辨。因此在热分解过程中,根据仪器的灵敏度、稳定性等因素选择适当量的样品,并在实际操作过程中使样品和基准物充填程度尽量一致。

三、仪器和试剂

1. 仪器

ZPR-2P 综合热分析仪,真空干燥器,布氏漏斗(ϕ 6 cm),抽滤瓶(250 mL),量筒(50 mL),培养皿(ϕ 4 cm),烧杯(250 mL,100 mL)。

2. 试剂

硫氰酸铵(C. P.),硫酸镍(C. P.),吡啶(Py, C. P.),无水乙醇(C. P.), P_2O_5 (C. P.)。

四、实验步骤

1. 配合物 $[\text{Ni}(\text{Py})_4(\text{SCN})_2]$ 的制备

将 2 g NH_4SCN 溶于 20 mL H_2O 中,2 g $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80 mL H_2O 中,然后混合两溶液,边搅拌边滴加 2 mL 吡啶,过滤得蓝色沉淀,产物用 10 mL