

前 言

化学是实践性很强的一门中心学科。在化学教学中，实验课的重要作用毋庸置疑。在创新日益成为社会发展源动力的今天，热切希望大家充分利用好本实验教学的平台培养自己的创新思维以及进行创新活动所必备的综合能力。

北京大学化学与分子工程学院无机化学实验课程经过几代人的不懈努力，特别是近年来田曙坚老师的辛勤探索，教学理念、教学思路和实验内容日臻成熟。本课程实验内容主要选用无机化学领域近几十年来的最新研究成果，以无机合成和表征实验为载体，介绍有关配位化学、原子簇化学、固体化学、生物无机化学、金属有机化学、材料化学等无机化学新兴领域。希望通过课程的学习，同学们能够了解无机化学学科发展前沿，更好地理解无机化学及其相关学科的基础理论和基本知识，初步学会科学研究的方法，养成良好的科学研究习惯，显著提高发现问题、分析问题及解决问题的能力，为今后从事创新工作打下坚实的基础。

本讲义由田曙坚、姚光庆、李国宝、孙聆东老师编写；甘良兵、荆西平、施祖进、王哲明老师为本讲义提供了最新研究成果；陈志达、顾镇南、严洪杰、李维红、黄富强、张亚文、张莉、王炳武、付雪峰、张俊龙、孙俊良、郑捷、卞祖强等老师对实验讲义提出宝贵修改意见。本实验讲义还处在试用期，错误在所难免，恳请不吝指正。谢谢！

北京大学化学与分子工程学院
无机化学实验教学组

实验一 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ 二元体系中几种荧光材料的合成和表征

一、实验目的

1. 学习高温固相合成的基本方法；
2. 学习软化学制备前驱体的基本方法；
3. 了解固体荧光材料的发光原理和基本表征方法。

二、背景介绍

固体化学和无机材料化学是无机化学的重要分支，主要研究无机固体材料的制备、结构和性能及相互间的关系。重要的无机固体材料包括导电材料（氧离子导体、质子导体、锂离子导体和超导材料等）、介质材料（介电陶瓷、铁电陶瓷、压电和热电陶瓷等）、磁性材料（铁磁材料、磁致伸缩材料和巨磁阻材料等）及光学材料（激光晶体、光学非线性晶体和荧光材料等）等。

荧光材料是光学材料中很重要的一类材料，在显示和照明方面得到广泛的应用。荧光材料一般由基质和激活剂组成。基质材料通常是由满壳层离子构成的稳定固体化合物，其禁带较宽，在可见光范围没有吸收；激活剂是不满壳层的离子，以固溶形式溶解在基质中，电子在壳层内或邻近壳层之间跃迁产生吸收和荧光发射。 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ 二元体系中的几种 Sr/Al 比不同的铝酸锶物相是优良的基质材料，在该基质中 Eu^{2+} 是优良的激活剂离子。 Eu^{2+} 的基态电子构型为 $4f^7$ ($^8S_{7/2}$)，最低激发态为 $4f^65d^1$ ，电子在基态和激发态之间跃迁（称为 $d-f$ 跃迁）产生吸收和荧光发射。 Eu^{2+} 的基态由 $4f$ 电子构成，是受配位环境影响较小的窄能级；激发态包含 $5d$ 轨道，是受配位环境共价性和配位场强度影响的宽带能级（见图 1）。 Eu^{2+} 与成键原子之间的共价性越强，激发态 $5d$ 轨道能级重心越低； Eu^{2+} 周围的配位场越强， d 轨道分裂越大，能级下沿越低。因此 Eu^{2+} 在不同的基质中发光峰波长不同，其荧光颜色也不同。

除了激活剂外，如果材料中掺入陷阱离子，荧光材料可以成为长余辉材料，即停止激发后，材料仍然可以维持较长时间的荧光发射。20 世纪 60 年代，人们研究了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能，该荧光材料在紫外和蓝色光激发下发射明亮的绿色荧光（发射波长 $\lambda_{\text{em}} = 515 \sim 525 \text{ nm}$ ），并发现了该材料的长余辉特性。90 年代日本科学家发现共掺杂稀土 Dy^{3+} 为陷阱离子后获得的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光材料其余辉性能发生了巨大飞跃，其余辉时间长达 10 小时以上，远超过传统的硫化物长余辉材料。这种材料具有量子效率高，余辉时间长，无放射性，化学性能稳定等优异特性，使其在军事、纺织、印刷和消防等多个领域得到广泛应用，其应用价值越来越受到人们的重视。 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ 二元体系中的其他几种 Eu^{2+} 激活的铝酸锶荧光材料在掺入 Dy^{3+} 陷阱离子后也会产生长余辉发光。

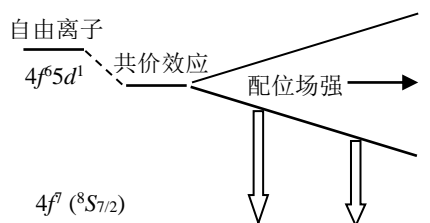


图 1. Eu^{2+} 能级图

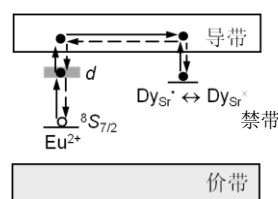


图 2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发光机理示意图

我们以 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 为例，介绍长余辉荧光材料的发光机理。根据能带理论，固体中参与成键的原子越多，所形成分子轨道之间的能级差越小，能级越密，最终成为准连续的能带，

固体的性能由其能带结构决定。固体的能带分为价带和导带，价带和导带之间的能隙称为禁带。绝缘材料的禁带较宽，在紫外光的激发下，电子从基态（价带）跃迁到激发态（导带）。如果在这类材料中掺入适合的杂质离子（形成固溶体）后，可以在禁带内形成新的缺陷能级，当电子在缺陷能级间跃迁时即可发出波长在可见光范围内的荧光。在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光材料中，激活剂离子 Eu^{2+} 和陷阱能级离子 Dy^{3+} 溶解在 SrAl_2O_4 基质中占据 Sr^{2+} 的晶格格位。图 2 表示了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的能级结构和发光原理。在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光材料中，O 的 $2p$ 轨道组合成价带（满带），Sr 的 $5s$ 和 $4d$ 轨道，以及 Al 的 $3s$ 轨道组合成导带（空带）。 Eu^{2+} 的掺入在禁带中形成局域能级，如前所述，基态是 $4f$ 轨道形成的窄能级 $^8S_{7/2}$ ，而激发态是由 $5d$ 轨道形成的宽带能级。 Dy^{3+} 占据 Sr^{2+} 的格位形成陷阱能级 $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\bullet}$ （缺陷表示符号，表示 Dy^{3+} 占据 Sr^{2+} 格位，“ \bullet ”表示缺陷带一个正电荷）。在紫外和可见光激发下，激活剂离子 Eu^{2+} 从基态跃迁到激发态。一部分激发态电子直接跃迁至基态时发出波长为 $\sim 520\text{ nm}$ 的绿色荧光；另一部分激发态电子在热微扰下进入导带，并被 $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\bullet}$ 形成的陷阱能级俘获（ $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\bullet}$ 带正电，具有吸引电子的倾向）成为 $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\times}$ （“ \times ”表示电中性），将激发能量存储在该能级中，即



当 $\text{Dy}_{\text{Sr}}^{\times}$ 受到热微扰时，可将所俘获的电子释放给导带，并经过导带传递到 Eu^{2+} 的激发态，然后再跃迁回基态，最终发出荧光，形成长余辉发光。

一般荧光材料在高能量射线（紫外、电子束或 X-射线等）激发下立即产生荧光发射；当激发停止后，荧光发射也随之消失。而长余辉荧光材料在高能射线激发下，有一个蓄能过程（见图 3），发光亮度随激发时间增加而增强，逐渐达到饱和。由于材料中储存了一定的能量，当激发停止后，材料仍然可以发出荧光，并持续一定的时间（数分钟到数小时）。图 3 中曲线 I_A 是激发过程中样品发光强度随时间的增加，面积 F 与这一过程中发射的总能量成正比；面积 E 与材料中存储的能量成正比。曲线 I_B 是余辉发射强度随时间的衰减，面积 D 是这一过程中释放的总能量。由于发光过程存在一定的能量损耗，面积 D 一般小于面积 E 。人眼可辨认的发光亮度阈值为 0.32 mcd/m^2 （cd：坎德拉，也称烛光，亮度单位），一般把停止激发后余辉衰减至该阈值的时间称为余辉时间。

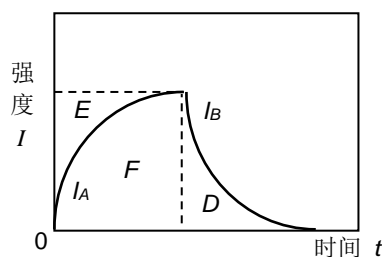


图 3. 长余辉荧光材料的激发和余辉发射过程示意图

三、实验原理

样品的制备：

无机固体材料的一般制备方法是高温固相反应。固相化学反应属于典型的“复相”反应，反应中存在多个物相（如 A 颗粒和 B 颗粒），首先是在晶粒界面上或邻近的反应物晶格中成核，然后反应物种通过产物层相互扩散而继续反应。以反应



为例（见图 4），反应初期，反应在 A/B 界面上进行，形成产物 C；随后的反应在 A/C 界面及 C/B 界面上进行，这需要 A 或 B 通过扩散穿越 C 的晶格达到相应的界面。原料 A

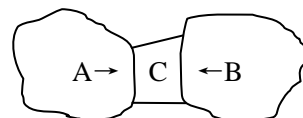


图 4. 固相反应过程示意图

或 B 消耗完毕，反应完成。

一般而言，固相化学反应难以得到高纯度、各组分完全均匀的、物相单一的产物，影响固相化学反应速率与产物纯度的因素主要有以下几个方面：

(1) 反应温度

室温下，大多数固相化学反应速度极慢，可以忽略不计，主要由于室温下，固相中的离子只能在晶格的格点做短距离 (\AA 量级) 的振动，而不能做长距离的迁移。离子在固相中的扩散速率是影响固相化学反应速率的重要因素，可用扩散系数 D 来表示：

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

式中 Q 是离子扩散活化能， R 是气体常数， T 为绝对温度， D_0 为常数。由(3)式可以看出，扩散系数 D 与温度 T 的倒数呈负指数关系，显然提高温度能大幅度提高扩散速率，从而大大提升反应速率。因此，提高反应温度是最常用的加快固相化学反应速率的手段。能有效进行高温固相反应的温度称为泰曼温度，对于复合氧化物材料，泰曼温度一般是反应物熔点的 0.8 左右。但泰曼温度只是一个经验值，每个体系最佳反应温度需要通过实验来确定。

(2) 反应物混合的均匀程度

提高反应物的混合均匀程度可以缩短扩散距离。目前，常用的反应物混合方法有机械研磨法与基于溶液过程的前驱体制备方法，如共沉淀法、溶胶-凝胶法、燃烧法等(对这几种方法较为细致的介绍参见附录 1)。机械研磨法一般只能将反应物研细到微米量级，所以用此法混合反应物，混合的均匀程度和扩散距离也都在微米量级。而基于溶液过程的混合方法，首先将反应物离子以溶液状态混合，这样可以保证其原子 (离子) 水平的均匀性。在共沉淀法和溶胶-凝胶法中，是向溶液体系中加入沉淀剂或成胶剂等使其转化成一定形式的固态 (玻璃态)。燃烧法是在硝酸盐溶液体系中加入大量的还原剂，在适当的加热条件下使其浓缩，进而燃烧，从而直接转化为相应的固态粉末。这些固态粉末颗粒一般都可以达到纳米量级，在反应过程中，离子的最大扩散距离也在亚纳米量级。由于扩散距离的缩短，从而大幅度提高反应速率。

(3) 反应物纯度、粒度及分布

反应物的纯度对荧光材料的发光性能影响很大，甚至 10^{-6} 量级的有害元素(一般为重金属离子) 就能使材料的发光性能严重受损；反应物颗粒愈小，比表面积较大，从而增加了反应物的接触界面；形貌越远离球形，其表面能越高，反应活性越大，越有利于提高反应速率。

(4) 反应物物相

晶体物相的化学性质一般都比较稳定，反应活性低。无定形相处于热力学亚稳状态，反应活性高。碳酸盐、硝酸盐和草酸盐等在高温下分解为相应的氧化物，这种反应中新形成的氧化物具有较高的反应活性。如用高温下煅烧 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解制备新的 Al_2O_3 反应活性明显较高。此外高温分解产生的氧化物颗粒更小，进一步缩短反应扩散距离，提升反应速率。

(5) 添加助熔剂

助熔剂的加入可以提高反应物离子在表面的扩散速率。助熔剂大都是熔点低于反应温度，但不参与反应的化合物。在反应温度条件下，助熔剂在固相颗粒表面间形成液膜，提供了反应物离子通过表面扩散的途径，从而加快了离子的扩散速率。常用助熔剂有碱金属的氟化物、磷酸盐和硼酸 (盐) 等，如 LiF 、 NaF 、 Li_3PO_4 、 H_3BO_3 和 B_2O_3 等。助熔剂的加入量要适度，加入量过少，作用不明显；加入量过多，会影响材料的物相纯度和结构，还会导致“过度”烧结，使产物难以粉碎，加大产品后处理的难度。一般助熔剂的添加量为百分之几。

(6) 反应容器

选用和反应物不易发生反应的材料制成的容器，或者容器材料的熔点远高于反应的温度，以尽量减少反应物与容器发生反应的可能性。本实验中采用氧化铝坩埚 (Al_2O_3 含量 ~95 %，

烧结温度高达 ~1800 °C) 和石英坩埚 (熔融温度 ~1700 °C, 软化温度 1100 ~ 1200 °C) 作为反应容器。

(7) 物料的装填密度和装填量

装填密度过大, 导致粉体烧结程度过高, 产物结团, 不利于后处理。特别是在本实验中要利用还原气氛控制激活剂铈离子的价态, 使 Eu^{3+} 转化为 Eu^{2+} 。装填密度过大使还原气氛难以扩散到粉体中发挥还原作用。装填量过大, 气体不易扩散到粉体内部, 也会影响还原效果。

(8) 其他

反应温度下的持续时间、升温速度、进出炉的方式 (冷或热进出)、高温反应次数 (两次反应: 先成相, 后还原; 一次反应: 成相和还原一次完成) 等都会影响到产物的纯度与性能。

本实验中将各种软化学前驱体制备方法组合, 结合高温反应选择制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 两种材料之一, 表征其物相和发光与长余辉性能。通过实验了解和掌握前驱体制备和高温反应的基本原理和操作。

荧光材料的表征:

产物物相表征: 多晶 X-射线衍射法在无机材料研究中具有重要的地位, 该方法可以表征材料的物相, 并且可以深入分析材料的结构。本实验主要用其表征材料的物相纯度。

很多无机粉末材料都是多晶粉体。微观上这些材料中的原子按一定的方式排列成三维周期结构, 其周期尺寸在亚纳米量级, 与 X 射线的波长相当, 因而 X 射线在穿过这些材料时可以发生干涉现象 (也称为衍射)。晶体的三维周期结构可以抽象出晶面的概念, 不同的晶面族会使 X 射线在不同的角度产生衍射。记录衍射强度与衍射角度的关系可以获得材料的衍射图谱。不同的材料由于其晶体结构不同, 衍射图谱不同, 因而我们可以利用衍射图谱对材料的物相进行表征。

图 5 是多晶 X 射线衍射仪的原理图。这是一个 $\theta/2\theta$ 联动系统, 即试样旋转 θ° 时衍射信号探测器旋转 $2\theta^\circ$, 从而保证 X 射线源、试样平面和探测器在测试过程中始终处在同一圆上, 以便衍射信号在在探测器上有很好的聚焦。仪器记录衍射强度 I 随衍射 2θ 角的分布, 即 $I \sim 2\theta$ 图谱。确定每个衍射峰的 2θ 值, 利用布拉格方程:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

计算得到每个衍射峰对应的晶面间距 d 。 λ 是入射 X 射线波长, 一般采用高能电子轰击 Cu 靶获得 X 射线, 其 K_α 线的波长 λ 为 1.5418 \AA 。进行物相表征时将实验获得的 $I \sim 2\theta$ 图谱与标准图谱对比, 进行物相分析, 确定相纯度 (附录 2 是 $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元体系相图, 从相图中可以知道该二元体系可能存在的物相)。附录 3 给出了样品中可能存在物相的 X 射线衍射 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 图谱。 SrAl_2O_4 为单斜晶系, $a = 0.8442 \text{ nm}$, $b = 0.8822 \text{ nm}$, $c = 0.5160 \text{ nm}$, $\beta = 93.415^\circ$ 。

发光亮度和余辉时间的测试: 荧光材料发光亮度的测试方法一般是先用激发源 (如紫外线或阴极射线等) 照射荧光材料表面, 然后在其他方向用探测器接收荧光材料发光信号。探测器一般为硅光电池或光电倍增管, 并配以相应的滤光片, 这样使得探测器的光谱响应特征与人眼的视觉函数曲线一致。测试亮度的绝对值须使用专门的亮度计, 并对其进行标定。光电倍增管对光信号的灵敏度比硅光电池高。图 5 是发光亮度测试原理的示意图。测试长余辉荧光材料的

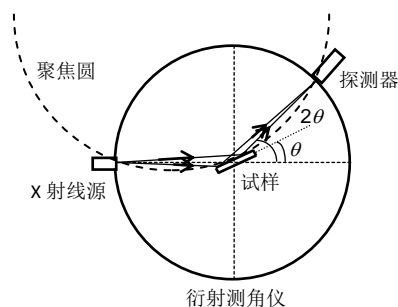


图 5. 多晶 X 射线衍射仪 $\theta/2\theta$ 联动系统光路图

余辉时间需采用可以获得亮度绝对值的亮度计。停止激发后，测试荧光材料亮度的衰减过程。其亮度衰减至 0.32 mcd/m^2 的时间为材料的余辉时间。

激发光谱和发射光谱的测试：该测试使用商用的荧光光谱仪，其光路和原理示意图表示在图 6 中。该仪器包含两个单色器 – 激发单色器和发射单色器。确定激发波长，扫描发射波长，可以获得荧光材料的发射光谱；确定发射波长，扫描激发波长可以获得材料的激发光谱。从激发光谱和发射光谱中不仅可以获得材料的荧光特性，还可以分析材料的发光机理（激发和发射的能级关系等）。

由于光源在测试的波长范围内发射能量并不是恒定值，单色器和光电倍增管也有相应的波长响应曲线，原始记录的光谱数据并不是材料的真实光谱。要获得材料的真实光谱，需要对仪器进行激发校正和发射校正。校正需要使用标准罗丹明 B 溶液和标准钨灯，校正方法请参见相应仪器的说明书。

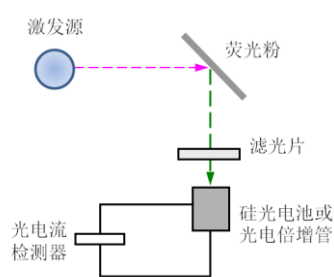


图 6. 荧光材料发光亮度测试装置示意图

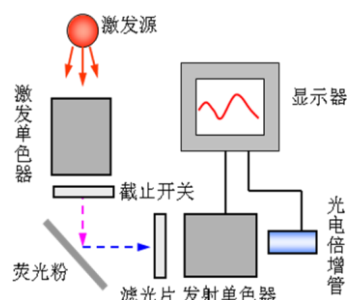


图 7. 荧光光谱仪光路和原理示意图

在光谱强度的测试过程中，重复性是一个特别需要重视的问题。这是因为样品受激辐射光的强度不仅与样品本身决定，而且与测试光源的稳定性，测试条件（入射狭缝和发射狭缝的大小等），装样方式和测试时间等因素密切相关。为了得到可靠的测量结果，一般都采用相对强度法比较样品的亮度 — 将标准样品和待测样品在相同测试条件下，在尽可能短的连续时间内连续测定；以待测样品的测试强度与标准样品测试强度（发射峰面积或峰高）的比值为待测样品的相对亮度。

在荧光材料光谱测试中，由于激发波长和发射波长之差较大，激发光的二级光谱常常会干扰测试结果。在测试过程中选用合适的截止滤光片（仪器附件）可以消除二级光谱的干扰。

激发过程和余辉发射过程的测试：使用荧光光谱仪，设定最佳激发波长和最佳发射波长进行时间扫描可以获得如图 2 的激发（储能）过程和余辉发射（释能）过程。将样品放入测试室内，关闭光路截止开关，等候适当时间，使材料释放掉大部分存储能量。打开截止开关，同时进行时间扫描，记录荧光强度随时间的增加过程。当荧光强度达到饱和后，关闭截止开关，继续记录荧光强度随时间的变化，获得材料的荧光衰减曲线。

本实验通过测试所合成荧光材料的 X-射线粉末衍射图谱并与标准图谱对比，了解固体材料的物相表征方法；测试材料的激发和发射光谱以及激发和余辉发射过程，了解荧光材料的发光性能。

四、实验内容

1. 利用高温固相反应制备 $\text{Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+},0.02\text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{3.84}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:0.04\text{Eu}^{2+},0.08\text{Dy}^{3+}$ 荧光材料；
2. 对所合成荧光材料进行物相和发光性能表征，比较两种材料的发光性能，分析组成和结构与性能的关系；

3. 采用燃烧法、溶胶-凝胶法或共沉淀法制备 $\text{Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+},0.02\text{Dy}^{3+}$ 前驱体。

五、仪器和药品

公用仪器设备：

红外荧光测试系统 (Nanolog×1 台)	X-射线粉末衍射仪 (岛津 XRD-6000×1 台)
高温电炉 (×1 台)	热解炉 (×4 台)
电子天平 (0.01%×4 台, 1%×4 台)	莫来石套坩 (500 mL×2 个)
坩埚钳 (×1 把)	石棉手套 (×1 付)
防护面罩 (×1 个)	循环水泵(×6 台)
氧化铝坩埚 (95 瓷, 10 mL×12 个)	长磁棒 (×6 个)
搪瓷盘 (300×200 mm×2 个, 垫保温棉; 250×150 mm×4 个, 垫橡胶垫和平板玻璃)	注射器 (10 mL×3 个, 配~100 mm 针头)
量筒 (100 mL×3 个, 10 mL×2 个)	
移液管 (5 mL×12 个)	
培养皿 (100mm×3 个)	塑料板 (100×60×5 mm×12 片)
压紧棒 (×4 个, 装荧光测试样品用)	测荧光样品架 (×12 个)
瓷板 (×12 块)	平板玻璃 (×2 块)
吸滤瓶 (250 mL×1 个)	铁架台 (×1 架)
螺旋夹 (×1 个)	双顶丝 (×1 个)
滤纸 (若干)	小自封袋 (若干)

个人用仪器设备：

电磁搅拌 (×1 台)	搅拌磁子(40mm×2 枚)
烧杯 (250 mL×1 个, 100 mL×2 个)	恒压加液漏斗 (50 mL×1 个)
玛瑙研钵 (100 mm×1 套)	搪瓷盘 (250×150 mm×1 个, 带橡胶垫)
蒸发皿 (120 mm×1 个)	酒精温度计 (100 °C×1 只)
滴管 (×2 只)	线手套 (×1 双)
布氏漏斗(60 mm×1 个)	结晶皿 (120 mm×1 个, 水浴用)
玻璃研棒 (×1 只)	表面皿 (70 mm×2 个)
塑料小药勺 (×1 只)	自制石英烧杯 (×1 只)
防溅有机玻璃板 (×1 块)	四氟乙烯压紧棒 (×1 个, 抽滤压紧沉淀用)

试剂：

SrCO_3 固体 (A.R.)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体 (A.R.)
Eu_2O_3 固体 (A.R.)	Dy_2O_3 固体 (A.R.)
H_3BO_3 固体 (A.R.)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 固体 (A.R.)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 固体 (A.R.)	一水柠檬酸 [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 固体, A.R.]
尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 固体, A.R.)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (A.R., 0.20 mol/L)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 (A.R., 0.40 mol/L)	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 ($\geq 99.9\%$, 0.02 mol/L)
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 ($\geq 99.9\%$, 0.02 mol/L)	H_3BO_3 乙醇溶液 (A.R., 0.5 g/100 mL)
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 (A.R., 4 g/100 ml)	无水乙醇 (A.R.)
氨水 (A.R., 6 mol/L, 滴瓶)	浓氨水 (A.R.)
HNO_3 (A.R. 6 mol/L, 滴瓶)	碎碳棒 (光谱纯, 培养皿装, 配镊子一把)

精密试纸 (pH 0.5 ~ 5, pH 5.5 ~ 9)

六、预习思考题 (以下思考题仅作为预习提示, 不必用文字回答):

1. 什么是相纯度? 如何提高产物的相纯度?
2. 高温固相合成法中, 为何使用氢氧化铝、碳酸锶而非相应的氧化物? 为何加乙醇研磨?
3. 高温反应前为何加入碳棒? 可否开盖焙烧?
4. 燃烧法中, 尿素的加入量对前驱体产物有何影响?
5. 有哪些因素影响溶胶凝胶的生成质量? 最关键的因素是什么?
6. 过滤沉淀时, 什么条件下可以先滤上清液, 什么条件下应当一起过滤?
7. 过滤过程中, 滤饼会开裂, 应当如何处理才能保证过滤 (和洗涤) 效果和速度?
8. 陈化过程是否需要搅拌? 为什么?

七、实验步骤:

1. 高温固相反应合成荧光材料

同学分为两组各 6 人, 分别合成 $\text{Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+},0.02\text{Dy}^{3+}$ (S1) 和 $\text{Sr}_{3.84}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:0.04\text{Eu}^{2+},0.08\text{Dy}^{3+}$ (S2)。S1 样品需要合成 0.01 mol, S2 样品需要合成 0.002 mol。

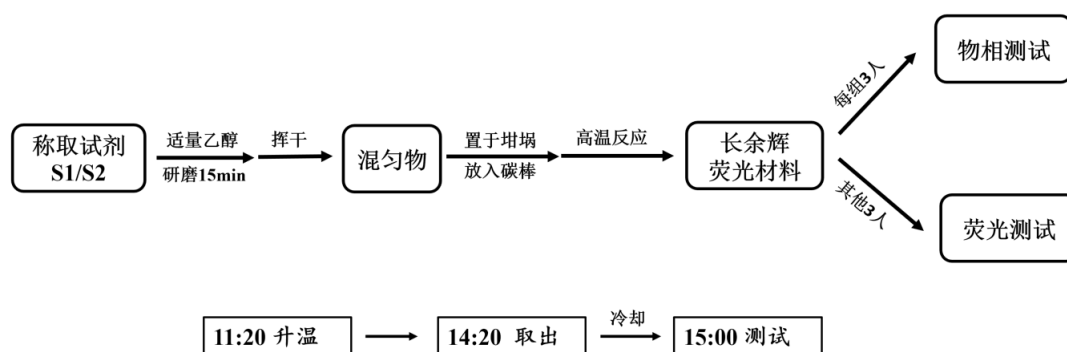


图 8. 高温固相反应合成流程图

(1) 每位同学根据自己选择的材料, 按下表称取相应试剂, 放于玛瑙研钵中, 加入适量乙醇, 研磨 15 分钟, 混匀待用。若乙醇量过多, 干燥时间较长, 可使用吹风机将其吹干, 注意吹风机与研钵间的高度, 以免原料溅出。

注意: 助熔剂 H_3BO_3 的质量为反应物总质量的 2~4 wt% (有何影响?)。

表 1: 样品 S1 和 S2 的原料配比

材料	SrCO_3/g	$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{g}$	$\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{g}$	$\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{g}$	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{g}$
S1	1.4172	1.5600	0.0176	0.0373	0.0910
S2	1.1338	2.1841	0.0141	0.0298	0.1008

(2) 将上述研细后的粉末装入氧化铝坩埚, 并轻轻墩实 (注意力度, 力量偏大致样品表观密度大, 透气性差, 影响还原效果; 力度太小, 颗粒间接触面积过小, 不利反应的进行), 样品表面上放 4~5 根碳棒, 再盖上坩埚盖待用。

注意: 粉体墩实的程度以碳棒刚好不“沉入”粉体为宜。

(3) **样品焙烧:** 将样品坩埚放入套锅内, 坩埚上再放约 40 g 碳棒, 盖上套锅盖, 移入高温电炉, 快速升温至 $\sim 1300^\circ\text{C}$ 恒温 2 小时, 降温至 1000°C 时出炉, 冷却至室温后将样品取出。

(4) **样品后处理:** 去除块状样品表面的碳棒, 并尽量除净碳粉 (可采用药匙刮除), 将样品转移至玛瑙研钵中, 盖好防溅有机玻璃板, 然后将样品敲碎研细, 分出一少半装入自封袋,

进行亮度对比测试。再将剩下的样品装入自封袋，进行物相测试。

注意：玛瑙研钵价格昂贵，为防止损害，使用玛瑙研钵（研棒）时不得移出搪瓷盘，不能用各种形式加热玛瑙钵和玛瑙棒。

玛瑙研钵的洗涤：玛瑙研钵应及时清洗，如有洗不掉的固形物，可加几滴硝酸进行研磨，然后再用水清洗，洗净后应立刻擦干。

2、前驱体的燃烧法、溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 以及共沉淀制备 (每人任选一种)

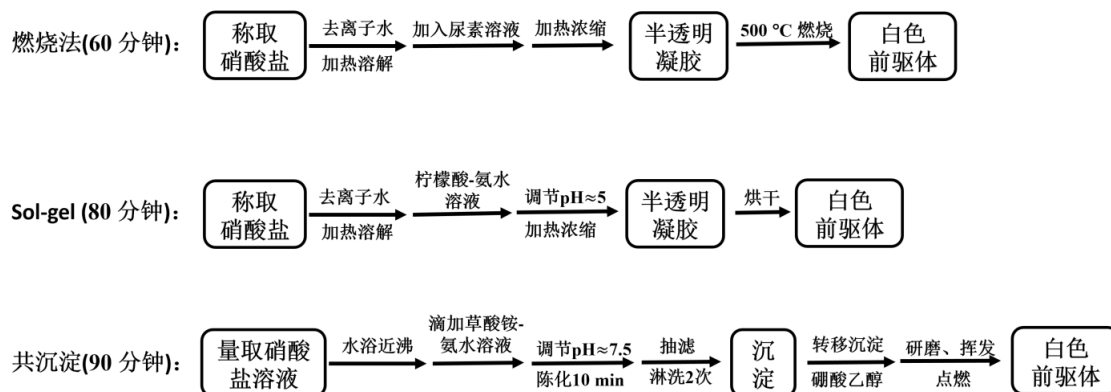


图 9. 前驱体的燃烧法、溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 以及共沉淀制备流程

2.1 燃烧法合成 $0.01 \text{ mol Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+},0.02\text{Dy}^{3+}$ 荧光材料前驱体 (60 分钟)

配制 A 溶液：按化学式称取 2.03 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (~0.0096 mol)、7.50 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (~0.020 mol)、0.03 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 0.09 g $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 固体和 40 ~ 50 mg 硼酸，放于石英烧杯，加入 12 ml 去离子水，直接加热磁力搅拌 15 分钟，溶解至澄清透明；

配制 B 溶液：称取 5.40 g 尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ，加入 6 ml 去离子水，加热磁力搅拌 5 分钟，溶解至澄清透明；

制备凝胶：将 B 溶液加入 A 溶液中，加热搅拌下，蒸发一定水分（可加入少量乙醇，加速水分蒸发），前驱体浓缩至粘稠半透明凝胶状时，取出磁子，停止加热；

凝胶燃烧：擦干石英烧杯外的水渍，然后将石英烧杯移入已预热至 500 °C 的热解炉（在通风柜中）中，观察到前驱体沸腾、变干并发生燃烧反应，形成火焰并产生大量红棕色气体，整个过程约 3 min，生成白色疏松产物，盖上保温盖恒温 10 分钟后取出，冷却后回收。

注意：为防止烫伤，处理热容器时应带线手套，并小心不要烫坏实验台面。

2.2、溶胶凝胶法合成 $0.01 \text{ mol Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+},0.02\text{Dy}^{3+}$ 前驱体凝胶 (80 分钟)

配制 A 溶液：称取 2.03 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 7.50 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.03 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 0.09 g $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 固体，称取 40 ~ 50 mg 硼酸，在石英烧杯中加入 12 ml 去离子水混匀，直接加热磁力搅拌 15 分钟，溶解至澄清透明。

配制 B 溶液：称取柠檬酸 15.80 g，加适量的水 (~5 ml) 溶解混匀，可加热促进溶解。注意不得加入过量的水，否则会延长凝胶形成时间。

制备凝胶：将 B 溶液加入 A 溶液中，并充分搅拌。用 6 mol/L 氨水或硝酸（在实验台架上）调 pH ≈ 5.0，这时，溶液应清亮透明。加热浓缩到呈粘稠状（8 ~ 9 mL）时，取出磁子，直接加热浓缩，浓缩至溶液基本不流动时（5 ~ 6 mL），停止加热，冷却后得到凝胶（~40 分钟）。

注意：浓缩快到终点时，应及时停止加热，以防凝胶迸溅在烧杯器壁上，燃烧热解时盖不上保温盖。

2.3、共沉淀合成 $0.005 \text{ mol Sr}_{0.96}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Eu}^{2+},0.02\text{Dy}^{3+}$ 荧光材料前驱体 (90 分钟)

配制 A 溶液：按化学式量取相应体积的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，混匀待用 (~5 分钟)；

配制 B 溶液：量取相应体积的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 (浓度 $4 \text{ g}/100 \text{ ml}$)，再加相应体积的浓氨水 (浓度 $\sim 15 \text{ mol/L}$ ，在通风厨中操作)，搅匀后移至恒压分液漏斗中待用 (~5 分钟)。 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和浓氨水的加入体积与材料的对应关系列在下表中：

表 2: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和浓氨水加入体积与所制备材料的对应关系

材料	S1
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 (ml)	25
浓氨水 (ml)	2.3

共沉淀：将 A 溶液水浴加热近沸 (最好 90°C 以上)，搅拌条件下，将 B 溶液滴加到 A 溶液中，用 6 mol/L 氨水 或 6 mol/L 硝酸 (在实验台架上操作) 调 $\text{pH} \approx 7.5$ ，陈化 10 分钟，然后趁热用布氏漏斗过滤 (~30 分钟)。

提示：此步操作中沉淀剂的加入速率对沉淀粒度有很大影响，进而影响过滤洗涤的速率，请根据晶体生长的原理选择加入速率。

过滤洗涤：沉淀抽干后，取 $\sim 6 \text{ mL}$ 去离子水，加热后分两次淋洗沉淀，彻底抽干后待用 (~20 分钟)。如果实验时间不够，可以省略淋洗沉淀的步骤。

注意：过滤中当样品快抽干时，滤饼会“龟裂”，这时须不断用小药勺将滤饼抹平 (不是压平，为什么？)。当滤饼不再产生不裂纹后，用聚四氟乙烯棒将滤饼压紧，以确保淋洗和抽干效果。

加助熔剂：将滤饼转移至蒸发皿中 (如何转移？)，然后用注射器量取 $4 \sim 5 \text{ mL}$ 硼酸乙醇溶液与滤饼混合，然后用玻璃研棒将其研成均匀的糊状 (无明显团状物)，在乙醇大部挥发后，将蒸发皿放置在铁架台上安置的铁圈上，用煤气灯小火 ($\sim 2 \text{ cm}$ 火苗) 点燃玻璃研棒 (研棒上粘有沉淀与乙醇的混合物)，再用研棒点燃蒸发皿中的糊状物。燃烧时可用研棒适当搅拌。当燃烧结束，沉淀应基本干燥。然后用小火在蒸发皿下烘烤样品并将其研细待用 (成品为白色粉末，温度过高则颜色发黄， ~ 20 分钟)。

注意：应在乙醇大部挥发后再燃烧乙醇 (乙醇存量过大，燃烧时间过长，可致草酸盐分解，不利于后续反应的进行)；燃烧时，不要将玻璃研棒长时间放在火苗中；在酒精火焰烘烤沉淀时，温度不易过高，以免研棒炸裂。另外，操作中防止烫伤。

3、荧光材料发光性能和物相表征

3.1 发光性能的表征：

表征目的：测试产物的激发光谱 (已由老师提前测试，参考附图 4.1)；测试产物的发射光谱图 (使用自己的样品，由实验室老师测试，参考附图 4.2)；测试产物的荧光激发(储能)和余辉发射过程图 (使用自己样品，由实验室老师测试，参考附图 4.3)。

表征仪器：Nanolog 红外荧光测试系统

样品制备：将 (黄铜) 荧光样品测试架置于平板玻璃上，使样品架紧贴玻璃，再将已研细样品的样品放入荧光测试架的凹槽中 (未压前，填满凹槽即可)，用压紧棒先轻压，使粉体中的气体排出，然后增加压力将样品压紧。压好后在样品的背面 (加压的一侧) 贴上黑胶布 (蔽光)。装好样品后将样品架翻转检查，样品面要平整，且不能高于样品架平面。将装样合格的样品架移至送样盘中待用。注意，移动样品架时不要振动，防止样品散落。剩余样品装入自封袋 (衍

射测试用)。

发射光谱测试条件：根据不同的样品选择相应的激发波长和合适的发射波长记录范围；数据采集间隔：1 nm；激发狭缝：5 nm；发射狭缝：0.5 nm；积分时间：0.1 s。测试在进行 150 s 激发饱和后进行。

储能和余辉衰减曲线测试条件：根据不同的样品选择相应的激发波长和发射波长；数据采集间隔：0.1 s；激发狭缝：1.1 nm，发射狭缝：3.0 nm；测试范围：0.1 - 300 s。测试在进行了 150 s 后，激发已达到饱和，这时停止激发（在实时监测窗口点击“close shutter”选项）测试余辉衰减曲线。测试至 300 s 时停止。

为保护检测器，测试时在发射单色器之前加 0.5 % 的衰减片。

注意：为保证样品测试的重现性，一定要在样品槽背面粘贴防止光照的黑胶带。

3.2 物相的鉴定：

表征目的：定性分析物相纯度及可能存在的杂相

表征仪器：岛津 XRD-6000

衍射样品制备：将样品框（玻璃或铝质）置于一块平板玻璃上，随后将研细后的样品（研磨时感觉“粘”玛瑙研钵）移入样品框上的凹槽内，用另一块载玻片将其压实。以样品框竖直样品不掉落为宜，且压好的样品其样品面与样品框平面高度齐平（样品平面偏离样品框平面将导致 θ - 2θ 角关系破坏，产生衍射 2θ 值误差）。小心地将样品框插入衍射仪的样品架上，关闭仪器安全门，开始测试。测试在实验室老师的指导下完成。

测试条件：Cu 靶，Ni 滤波器，X 射线管电压/电流：40 kV/20 mA，扫描速度 $5^\circ/\text{分}$ ， 2θ 扫描范围 $19.5 \sim 32.5^\circ$ 。发散狭缝 (DS)：D1 - 1.7 mm，防散射狭缝 (SS)：S1 - 0.6 mm，接收狭缝 (RS)：0.3 mm。

八、结果和讨论：

1. 计算产物的荧光相对亮度（以标准样品发射光谱中心波长的相对峰高为 100 %）；
2. 计算产物的余辉相对亮度（以标准样品衰减 150 s 时强度为 100 %）；
3. 根据衍射图谱确定产物中是否有杂质物相？杂质物相的种类是什么？半定量分析杂相物相含量（杂质物相衍射峰高度/主相最高衍射峰高度），讨论实验操作和产物相纯度的关系；
4. 根据产物荧光测试结果讨论实验操作与产物相对亮度和余辉亮度的关系；
5. 结合文献[5]讨论材料的发光峰波长与材料的组成和结构的关系（需参考其他同学制备的其他两种材料的荧光性能）；
6. 根据实验过程和结果讨论如何在保证产物质量的前提下，加快实验的进度，并提出最合理的实验顺序。

思考题：

1. 在平衡反应中，反应物和产物的浓度均不为零。这一说法对固相反应适用吗？固相化学反应和溶液化学反应有何不同？它的完成程度受什么规律支配？
2. 固相化学反应能否在室温下以比较高的速率进行吗？需要什么条件？
3. 什么叫“非整比化合物”？“非整比化合物”有什么特殊的性质？本实验所制备的 $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4:x\text{Eu}^{2+},y\text{Dy}^{3+}$ 是否属于“非整比化合物”？

参考书目:

- [1] 肖志国主编,《蓄光型发光材料及其制备》,化学工业出版社,北京,2002。
- [2] 张克立编著,《固体无机化学》,武汉大学出版社,武汉,2005。
- [3] 林建华,荆西平等编著,《无机材料化学》,北京大学出版社,北京,2006。
- [4] 黄剑锋编著,《溶胶凝胶原理与技术》,化学工业出版社,北京,2005。
- [5] 高胜利,陈三平主编,《无机化学合成简明教程》,科学出版社,北京,2010。
- [6] 徐叙瑢,苏勉曾主编,《发光学与发光材料》,化学工业出版社,北京,2004。

参考文献:

- [1] 宋庆梅等,铝酸铽铈的合成与发光的研究,《发光学报》,12(2),144-150,1991.
- [2] 张天之等, $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ 长余辉发光性质的研究,《发光学报》,20(2),170-175,1999.
- [3] 赵晓玲等,不同铝/铽比对铝酸铽铈长余辉发光材料性能的影响,《太原理工大学学报》,39(4),433-435,2008.
- [4] T. Matsuzawa, Y. Apki, M. Takeuchi, Y. Murayama, A new long photoluminescent phosphor with high brightness $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, *J. Electrochem. Soc.*, 143(8), 2670-2673, 1996.
- [5] D. Dutczak, T. Jüstel, C. Rondac and A. Meijerink, Eu^{2+} luminescence in strontium aluminates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(23), 15236-15249, 2015.
- [6] 高盘良,化学平衡教学中的两个误区,《大学化学》,27(2),69-71,2012.

附录 1. 常用的固相合成及前驱体制备方法

1. 机械研磨法:

直接按计量化学比称量原料,然后进行机械研磨。样品量少时 (< 20 g) 可以用玛瑙研钵手工研磨;样品多时可以放入球磨罐中用球磨机研磨。此种方法优点是简便 (除了称量天平和研钵外不使用其它仪器设备),适用范围广 (几乎可以适合所有体系)。但该方法的不足之处是混合均匀度差 (只能混匀到微米量级),比较费力。

2. 共沉淀法

共沉淀法是指在均相溶液中加入沉淀剂,使两种 (或多种) 阳离子以“共晶”的方式沉淀下来制备高温固相合成前驱体的方法。

共沉淀法的优点是“理想的”共沉淀物相可以达到原子 (离子) 量级的均匀混合程度。该方法具有制备条件易于控制和合成周期短等优点。但是一般目标物中不同离子对同一种沉淀剂的溶度积往往并不相同,甚至偏差很大,沉淀剂的加入会使溶度积小的沉淀物优先沉淀出来,造成组成偏析,在沉淀物中很难达到原子级均匀混合的程度。在材料制备中,大部分体系不能获得理想的“共晶”共沉淀,而只能获得混合沉淀。然而如果条件控制的适当,也能获得比较好的混合结果。在本实验中我们采用双沉淀剂 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 OH^-) 分别沉淀 Sr^{2+} 、 Al^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 。

附表 1.1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 原料离子沉淀物的溶度积

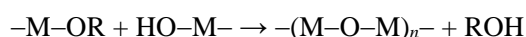
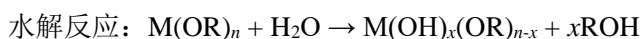
K_{sp}	Sr^{2+}	Al^{3+}	Eu^{3+}	Dy^{3+}
氢氧化物沉淀	9×10^{-4}	1.3×10^{-33}	8.9×10^{-24}	8.9×10^{-21}
草酸盐沉淀	5.6×10^{-8}	—	$\sim 10^{-29}$	$\sim 10^{-29}$

附表 1.1 中列出了几种离子的溶度积。从表中数据可以看出,如果以草酸铵和氨水为共沉淀剂,控制一定的 pH 可以使溶液中的各种离子 (以不同的物相形式) 同时沉淀下来

(有兴趣的同学可做具体计算)。注意，此种条件下所谓的共沉淀物，不是共晶沉淀物，而是相互包覆的混合沉淀物。混合的均匀程度虽不及下面介绍的溶胶-凝胶法，但优于机械研磨法，有利于促进高温固相合成。

3. 溶胶凝胶法：

溶胶-凝胶法是软化学合成中最常用的方法，在无机制备中得到广泛的应用，更广泛用于制备纳米粒子、薄膜材料、纤维材料和光学玻璃等。在典型的溶胶-凝胶法中常采用金属醇盐的水解制备溶胶-凝胶。将醇盐用溶剂（水或醇）溶解，加适量水，在搅拌下调节溶液的 pH，让醇盐缓慢水解，然后逐渐缩聚，一段时间后体系由溶液转变为溶胶，再转变为凝胶。其反应过程可以用下列反应方程表示：



在控制的条件下缓慢干燥，可得到均匀透明的玻璃状固体，再经（中温）焙烧得到前驱体粉末，将前驱体粉未经高温焙烧即可得到产物。

溶胶-凝胶法制备固相反应前驱体的优点是，形成凝胶时，不仅组成基质材料的离子，而且掺杂离子均可以获得原子水平的均匀性，因而可以大大缩短反应中离子的扩散距离。由于所获得的前驱体颗粒小（纳米量级），反应活性很高，与机械研磨法相比，反应温度可以大大降低（一般可降低几百度）。

溶胶-凝胶法的缺点在于金属醇盐原料昂贵，而且不是所有金属离子都可以制备成醇盐（使用范围较窄）。制备条件控制不当时，可能使溶胶内的金属盐“偏析”（某一成份比较集中的析出），使体系不能完全达到原子水平的均匀程度。另外原料中既含有有机物，也常含有无机酸根，热解时会释放出有毒有害气体，污染工作环境。利用溶胶-凝胶法制备的前驱体颗粒太小，成核多，烧结条件控制不当时产物颗粒也比较小，晶体颗粒的“完美性”受限，这样制备荧光材料时发光中心周边晶格环境未处在理想状态下，因而用该方法制备的荧光材料的亮度略低于传统的固相方法。溶胶-凝胶法的制备过程较长，成胶过程一般要持续数日甚至数周，这对教学实验十分不利。

对于可溶性金属离子可以采用柠檬酸法制备这些离子的溶胶-凝胶前驱体。柠檬酸是三元有机酸，在中性条件下可以与很多可溶性金属离子形成配合物。由于其含有三个羧基，可能存在一个金属离子被多个柠檬酸配位以及一个柠檬酸分子与多个金属离子配位的情况。这样，在加热浓缩后可以形成这些离子均匀分散的凝胶状物质。高温分别后可以获得这些离子均匀混合的纳米颗粒。

4. 燃烧法

燃烧法通常是在硝酸盐原料溶液中加入一定量的还原剂，并进行加热浓缩，当硝酸和还原剂浓缩到一定程度时发生比较激烈的氧化还原反应，直至发生燃烧，在较短时间内直接获得相应的氧化物。还原剂通常为含有羧基、醛酮基和羟基的有机化合物，如柠檬酸、葡萄糖，甘氨酸和尿素等。

燃烧法突出的优点是，反应速度快，反应在很短时间内完成（几分钟）。一方面节省实验时间，同时可获得混合均匀，粒径较小和反应活性高的产物颗粒。如果反应物的溶解度相差不大，也能获得接近原子级均匀混合的产物。该方法的缺点是有机物燃烧时产生大量的气体，有可能含有有害气体，污染环境，同时，反应需要专门的实验设备。如果还原剂种类和加入量控制不当，燃烧过程过于激烈，会发生“飞灰”现象，一部分原料随燃烧产生的气流飞出反应容器，

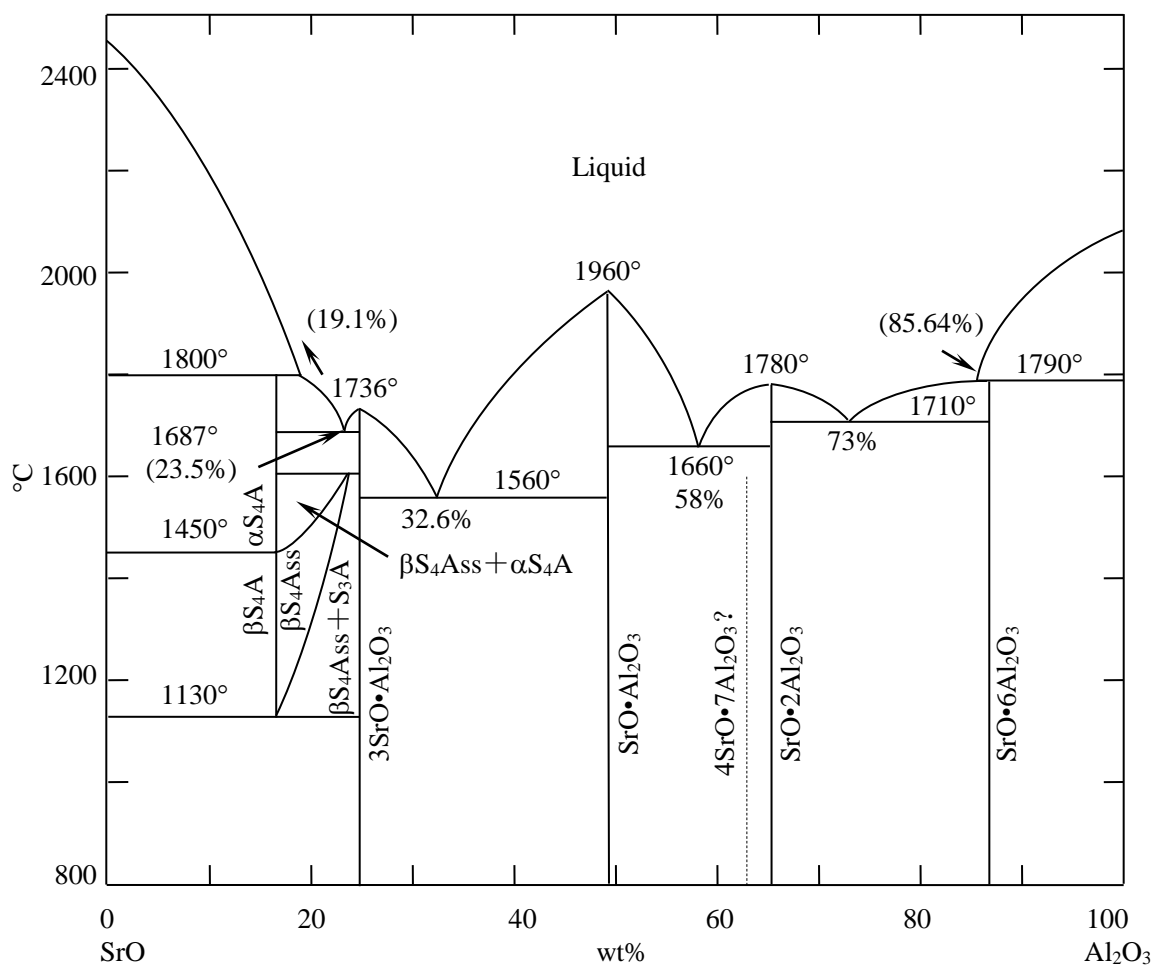
造成前驱体成份偏离设定配比。

以上四种方法都有各自的优缺点和各自的适用范围，在实际工作中往往将几种方法组合使用。为了在有限的实验课时间内，使同学在高温固相反应和前驱体合成方面都得到相应的训练，我们设计了将上述四种方法组合的实验方案。这一方案是为了同学得到较好的实验训练设计的，它不一定是 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}$ 长余辉荧光材料的最佳合成方案。

附录 2. $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 二元体系相图

$\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 二元体系相图表示在附图 2.1 中。

说明：相图是达到热平衡时的相关系图，其相的关系由“相律”决定。按照“相律”，达到相平衡时的相图中存在数量不等的相区，相区可分为单相区、两相区、三相区等（直至 N 相区）。恒压条件下，一个相图中可同时共存相的最大数目 = 体系的组分数+1。如在 2 组分体系 $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相图中，最多只可能三相共存。同时，按照“相区规则”，每个 N 相区必定只和 N 个单相区相接。如在 $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相图中， $3\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (含 Al_2O_3 24.70 wt% 的垂直线)、 $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (含 Al_2O_3 49.59 wt% 的垂直线) 都是单相区，在这两个单相区间是两相区，在该区内只可能存在 $3\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 这两个物相。



*S = SrO , A = Al_2O_3 , ss 为固熔体

附图 2.1 $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 二元体系相图

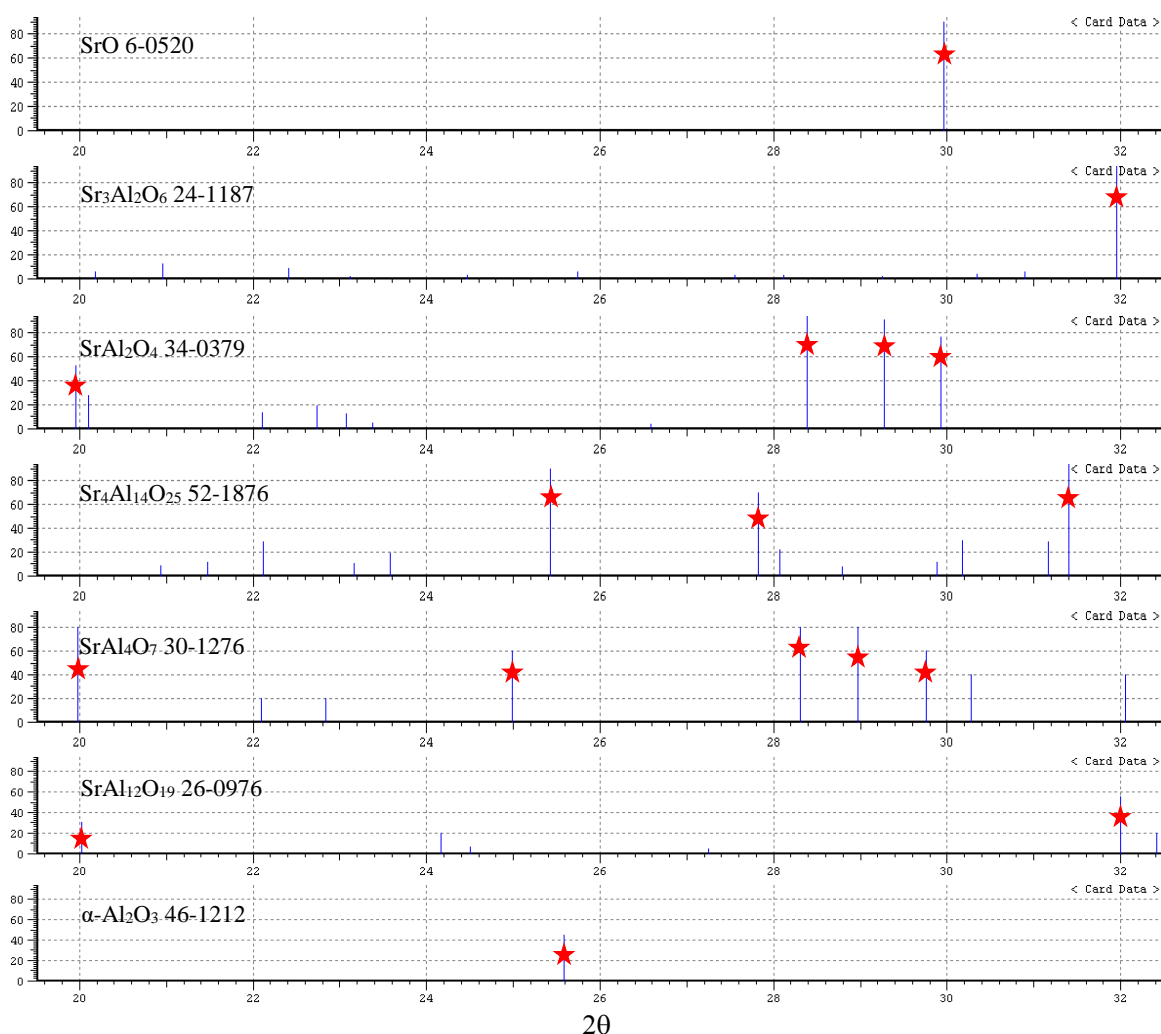
文献引自: F. Hanic, T. Yu. Chemekova, and Yu. P. Udalov, Zh. Neorg. Khim., 24(2), 471 - 475 (1979); *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 24 (2), 260 - 263 (1979).

在无机固相合成中, 常结合相图和 X 射线衍射来表征合成结果, 确认生成 (或可能存在) 的物相。

需要说明的是 F. Hanic 给出的相图中并无 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 (= \text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25})$ 相存在。这存在两种可能: 一是相图有误, 二是 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 相是亚稳相 (达到热平衡时消失的物相)。

附录 3. X 射线粉末衍射数据库简介和 $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中主要物相衍射图谱

X 射线粉末衍射数据库 (The Powder Diffraction File, 缩写 PDF) 中提供的衍射数据是已知晶体结构物相的标准数据。最初是由美国材料试验学会 (American Society for Testing and Materials, 缩写 ASTM) 从科研论文中收集、整理、出版的。现在的 PDF 是由粉末衍射标准联合委员会 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 缩写 JCPDS) 下的衍射数据国际中心 (International Centre for Diffraction Data, 简写 ICDD) 主持出版。



附图 3.1 $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中几种主要物相的 X-射线衍射图谱
(分子式后编码是 JCPDS 文档编码)

粉末衍射文档是研究物质以及晶体结构的重要工具。它包含已知可以作为物质定性相

分析的对比标准。即可以将测得的未知物相的衍射谱与 PDF 数据比较，从而确定所测试样中含哪些物相，各相的化学式，晶体结构类型，晶胞参数等，以便用于确定物质使用性能和进行工艺控制。

PDF 粉末衍射数据文档是科学家多年积累和不断完善的成果。伴随新的衍射数据的相继发表，原有不够精确和不完整的文档不断被删除、被更精确更完整的数据文档所替代，且文档数量不断增加，目前 PDF 中文档总数已累计到十几万套，是目前国际上最完整的 X 射线粉末衍射数据库。

附图 3.1 是 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ 体系中几种主要物相的 X-射线衍射图谱，数据来自 JCPDS 数据库。图中只表示了这些物相的主要衍射峰，可供实验中物相分析对比用。

实验二 异金属三核氧心羧酸配合物的合成和表征

一、实验目的

1. 制备系列异金属三核氧心羧酸配合物 $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCHCl}_3)_6(\text{THF})_3$ (M : $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$; THF 为四氢呋喃)。
2. 培养配合物的晶体并观察晶体外形。
3. 测定配合物溶液的电子光谱, 研究不同二价金属离子的改变对 Fe^{3+} 的 $d-d$ 跃迁的影响。

二、背景介绍

二十世纪八十年代以来, 多核配合物、配位聚合物和原子簇化合物逐渐成为配位化学研究的主流, 它们具有丰富的结构和化学键类型, 并呈现出物理、化学性质的多样性。含氧或羟基的过渡金属多核配合物属于其中的一大类, 其中最常见的是三核氧心过渡金属羧酸配合物。这类化合物的通式为 $\text{M}_3\text{O}(\text{OOCR})_6\text{L}_3$, 具有非常类似的结构骨架(图 1)。骨架中心的 M_3O 是一个由三个金属离子构成的等边或近似等边三角形, 中心氧原子基本上位于三角形的中心; 金属的种类和价态可以相同也可以不同, 相应的结构单元既可以呈电中性, 也可以带负电或正电荷; 三个金属离子相互之间距离约 3.3 \AA , 通过两个羧基桥相连; 配体 L 可以是水, 也可以是吡啶、四氢呋喃等有机小分子; 每个金属离子具有近似的八面体配位结构^[1-2]。在这类化合物中, 金属 M 、羧基 OOCR 和端基 L 变化范围很广, 但不会改变骨架的一般结构特征, 因此可以系统研究金属 M 、羧基 OOCR 和端基 L 对化合物磁性、光谱、电子转移等性质的影响。最近, 这类三核氧心过渡金属簇作为分子构筑单元, 被用于构建金属-有机配位聚合物框架结构 (Metal-Organic Frameworks, MOF)^[3]。MOF 具有超高的比表面积和可以精确调控的孔道结构, 在催化、选择性吸附和包合、气体存储和分离等领域具有广泛的应用, 成为无机化学和材料化学的重要研究前沿。

金属氧簇 M_3O 可以看成金属离子水解的中间产物: 随着 pH 的增加, 过渡金属离子与 H_2O 、 OH^- 及 O^{2-} 逐步形成二核、三核、四核等多核物种, 直至形成氢氧化物沉淀。在这个过程中, 如果同时存在合适的配体, 通过配位作用、模板作用等, 则可能稳定其中的多核物种, 得到单一的多核配合物。

三、实验原理

1. 异金属三核氧心羧酸配合物 $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCHCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 的分子结构和电子结构

图 1 是由通过 X-射线单晶结构测定获得的 $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{OOCCHCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 的分子结构, 金属离子处于近似的八面体配位环境中, 金属离子与中心氧原子的键长为 1.91 \AA , 与其他氧原子的键长为 2.03 \AA , 前者明显比后者为短, 因此中心氧原子和金属离子的化学键与其他氧原子不同。 M_3 三角形边长 3.30 \AA 。本实验所合成的三种配合物属异质同晶, 其晶胞参数(表 1)表明, 从 $\text{M} = \text{Mn}$ 、 Co 到 Ni , 晶胞体积逐渐缩小, 反映了随着二价离子半径从 $\text{M} = \text{Mn}$ 、 Co 到 Ni 变小, 分子当中 M_3O 骨架也逐渐缩小。

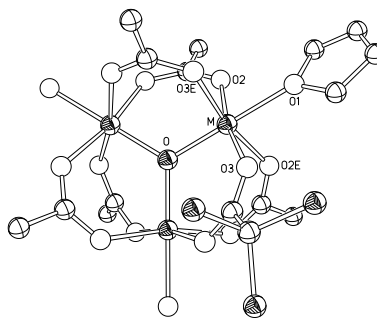


图 1 配合物 $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{OOCCHCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 的分子结构

表 1 配合物 $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCHCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 的晶胞参数^[4] (三方晶系, 空间群 $R\bar{3}m$)

配合物	$a = b = c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	V (Å ³)	分子量(g·mol ⁻¹)
$\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{OOCCHCl}_3)_6(\text{THF})_3$	13.713(5)	83.66(3)	2535	1373.23
$\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{OOCCHCl}_3)_6(\text{THF})_3$	13.687(2)	84.27(1)	2528	1377.23
$\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{OOCCHCl}_3)_6(\text{THF})_3$	13.671(6)	84.12(3)	2518	1376.99

量子化学研究表明^[5], 中心氧原子的 p_z 轨道和三个金属离子的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道形成四中心 $d-p$ π 键 (图 2), 金属离子之间通过四中心 $d-p$ π 键相互影响。这一四中心 $d-p$ π 键包括一个成键轨道, 2 个非键轨道, 1 个反键轨道, 可以通过等瓣相似原理, 类比 $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ 自由基中的 $p-p$ π 键。

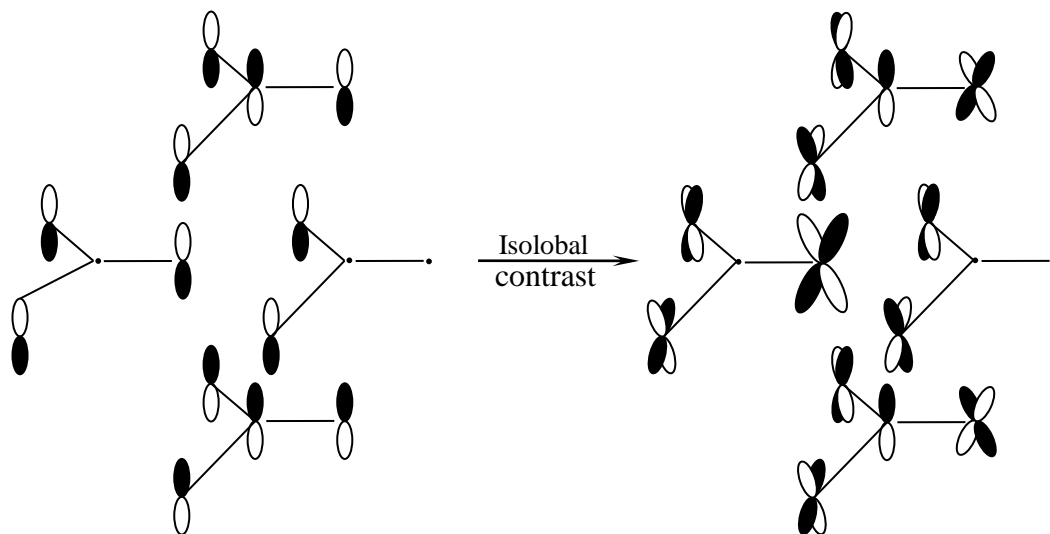


图 2 M_3O 骨架中四中心 $d-p$ π 键及其与 $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ 自由基中的 $p-p$ π 键的等瓣对应的分子结构

2. 配合物的合成和晶体的培养^[4]

本实验通过在反应体系加入强碱弱酸盐三氯乙酸钠 CCl_3COONa 来增大介质的 pH, 在配体三氯乙酸根存在的情况下, 水解单核过渡金属离子并形成稳定的异金属三核氧心羧酸配合物 $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{OOCCHCl}_3)_6(\text{THF})_3$ 。合成路径和反应如下:



配合物在四氢呋喃等极性有机溶剂中具有很大的溶解度, 在水或非极性有机溶剂如正戊烷中溶解度很低。同时, 反应物中的三氯乙酸钠和过渡金属氯化物在四氢呋喃中具有相当的溶解度, 而反应产物之一的 NaCl 在四氢呋喃当中几乎不溶解。因此, 在大量的四氢呋喃和少量的水组成的介质中, 反应产物之一的 NaCl 和未反应的反应物会留存在水相而目标产物则留存四氢呋喃相中, 使反应易于进行。

采用含少量四氢呋喃的正戊烷溶剂培养晶体, 借助于正戊烷的易挥发性和适当降低配合物的溶解度, 可以较快地获得质量好的配合物晶体。

3. 配合物的电子光谱

根据前人的研究工作, 各配合物在约 960 nm 处的吸收峰归属为 Fe^{3+} 的谱项 ${}^6\text{A}_1$ 到 ${}^4\text{T}_1$ 的 $d-d$ 跃迁, 该跃迁的能量越大, 相应的配位场分裂能越小 (参见 d^5 构型的 Tanabe-Sugano 图)。因此, 配合物的电子光谱可反映由于二价金属离子 M^{2+} 的改变对 Fe^{3+} 的配位场分裂能的影响。

四、仪器和药品

1. 公用仪器设备：PE-Lambda35 紫外-可见光谱仪、吸收池(10 mm × 4, 2 套)、双筒体视显微镜(2)、循环水泵(3)、水浴加热板(2)、热风管(2)、电子天平(0.01g × 6)、保干器(2)、镜头纸、滤纸、称量纸、塑料滴管。
2. 个人用仪器设备：烧杯(25 mL × 9)、表面皿(50 mm × 3)、量筒(10 mL × 2)、布氏漏斗(40 mm × 1)、吸滤瓶(100 mL × 1)、搅棒(5)、不锈钢药匙(3)、高型称量瓶(9)、搪瓷盘(1)。
3. 试剂：FeCl₃·6H₂O (A.R.)、MnCl₂·4H₂O (A.R.)、CoCl₂·6H₂O (A.R.)、NiCl₂·6H₂O (A.R.)、CuCl₂·2H₂O (A.R.)、ZnCl₂·2H₂O (A.R.)、NaOH (A.R.)、三氯乙酸 (A.R.)、冰醋酸 (A.R.)、四氢呋喃 (A.R.)、正戊烷 (A.R.)、无水乙醇 (A.R.)、去离子水。

注：溶剂放入滴瓶（125 mL × 3）备用，金属盐研细装 100 mL 磨口瓶，三氯乙酸置于保干器中存放。

五、实验步骤

1. 异金属三核氧心羧酸配合物 Fe₂MO(OOCCl₃)₆(THF)₃ (M = Mn, Co, Ni)的合成

(1) 称取 2.0 mmol (0.54g) FeCl₃·6H₂O 和 1.0 mmol MCl₂·nH₂O (M = Mn: 0.20 g; Co: 0.24 g; Ni: 0.24 g) 溶于 5.0 ml 四氢呋喃和约 0.5 mL (不需精确定量) 去离子水中，搅拌至固体溶解，为溶液 A。

(2) 称取 6.0 mmol CCl₃COOH (0.98 g) 和 6.0 mmol NaOH (0.24g) 溶于约 0.5 mL 去离子水中，搅拌溶解，为溶液 B。**注意：一次性将水加入，加入水后快速搅拌以免局部过热和暴沸，样品量少，不会有危险。**

(3) 将溶液 B 趁热滴加入 A 中，同时不断搅拌，直到溶液颜色变为深红棕色，该过程约需 1-3 分钟，用数滴去离子水洗涤盛放溶液 B 的烧杯，洗涤液也加入溶液 A 中，继续搅拌数分钟使反应完全。

(4) 用滴管吸出烧杯下层水相弃去（若有机相进入滴管，可在滴管中使两相分层）。将小烧杯置于水浴加热板（温度设为 90 °C）上，并对准热风管的出风口，利用加热板和热风的双重作用加速溶剂挥发，至烧杯中的固体呈疏松粉末状，过程中注意避免热风将固体粉末吹出。用去离子水将烧杯中固体转移、抽滤、用去离子水洗涤 2~3 次，并尽可能抽干，获得配合物粗品。干燥，称重，计算产率。**注意：溶剂蒸发应全程在通风橱中进行。**

2. 配合物晶体的培养

取一匙产品，加入 3 到 4 滴四氢呋喃和 5 mL 正戊烷，搅拌 1-2 分钟，配成饱和溶液，将溶液过滤到干燥洁净的高型称量瓶中。每个配合物制备 2 份滤液，分别敞口静置于两边的通风橱中，其中一个通风橱开启通风，另一个通风橱不开启通风。使溶剂逐渐挥发，待称量瓶底部出现肉眼可见的晶体时，观察数分钟，待晶体数目和尺寸不再明显变化后倒出母液。在双筒体视显微镜下观察三种配合物晶体，描述其外型特点。

注意：(1) 为了得到高质量的晶体，称量瓶在使用前应当按分析化学实验的要求洗涤干净并烘干；(2) 为便于观察，晶体生长时将称量瓶放在白瓷板上，观察时不可移动瓶子。

3. 配合物光谱的测定

称取 0.15 g 左右产品，用 4.0 mL 四氢呋喃溶解；在光谱仪上分别测定溶液在 700~1100 nm 的吸收光谱并确定吸收谱带的位置，按 Beer-Lambert 定律 ($A = \epsilon \cdot c \cdot l$) 估算吸收峰对应的吸光系

数 ε_{λ} 。

预习思考题:

1. 反应过程中下层产生的白色糊状物是什么?
2. THF 与 H_2O 是混溶的, 为什么会出现溶液分相的情况?
3. 产物不溶于水, 副产物 NaCl 可在过滤时利用水洗除去, 能否不分离水相, 直接将反应后的混合物蒸干?
4. 生长晶体时正戊烷与 THF 比例对晶体生长有何影响?

六、结果和讨论

在报告中列出主要实验结果(产物及晶体外观、产率、吸收光谱特点等), 结合实验结果并参考文献, 对三核氧心羧酸配合物体系进行简单的讨论, 建议讨论的点包括但不限于:

1. 根据配位场理论解释不同二价离子 M^{2+} 对 Fe^{3+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 跃迁吸收峰位置的影响。
2. 讨论 M_3O 簇的成键结构, $d-p$ π 键中的电子数和键级, 若二价金属为 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} , 能否形成类似的多核配合物, 其中是否仍然存在 $d-p$ π 键(参考文献 5-7, 晶体学数据中的 $\text{M}-\text{O}$ 键键长)。
3. 结合本实验中的晶体生长方法, 讨论如何获得高质量的晶体。
4. 对照文献, 比较讨论三核氧心羧酸配合物的合成方法(参考文献 2、6-10)

参考文献

- [1] A. B. Blake, A. Yavari, W. E. Hatfield, C. N. Sethulekshmi, Magnetic and Spectroscopic Properties of Some Heterotrinnuclear Basic Acetates of Chromium(iii), Iron(iii), and Divalent Metal Ions, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 12, 2509。关于三核氧心配合物的经典文献, 其中关于光谱的讨论可以借鉴(Figure 6和2514页的讨论)。
- [2] R. D. Cannon, R. P. White, Chemical and Physical Properties of Triangular Bridged Metal Complexes, *Progress in Inorganic Chemistry*, **1988**, 36, 195。关于这类配合物的综述, 包括不同种类配合物的合成、晶体结构、合成方法以及性质。
- [3] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis, *Nature*, **2000**, 404, 982。用三核氧心结构构成MOF及其应用。
- [4] Z. M. Wang, X. F. Yu, Oxo-Centered Heterotrinnuclear Transition Metal Carboxylate Complexes 3, Synthese and X-Ray Structural Characteristics of Compounds $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{O}_2\text{CCCl}_3)_6(\text{THF})_3$ (1, $\text{M} = \text{Mn}$; 2, $\text{M} = \text{Co}$; 3, $\text{M} = \text{Ni}$; THF = Tetrahydrofuran), *JIEGOU HUAXUE (J. Struct. Chem.)*, **1990**, 9, 15。本实验中配合物的合成方法和晶体结构。
- [5] J. Q. Li, X. F. Yu, Z. M. Wang, A Study on Multiple Center $d-p$ π bond in oxo-centered Trinnuclear Transition Metal Carboxylate Complexes, *JIEGOU HUAXUE (J. Struct. Chem.)*, **1990**, 9, 221。本实验中配合物的 $d-p$ π 键的理论计算研究。
- [6] D. Prodius, F. Macaev, V. Mereacre, S. Shova, Y. Lutsenco, E. Styngach, P. Ruiz, D. Muraviev, J. Lipkowski, Y. A. Simonov, C. Turta, Synthesis and characterization of $\{\text{Fe}_2\text{CuO}\}$ clusters as precursors for nanosized catalytic system for Biginelli reaction, *Inorganic Chemistry Communications*, **2009**, 12, 642。 Fe_2CuO 结构的配合物, 其中晶体学数据可供参考。

- [7] B. Singh, J. R. Long, F. F. de Biani, D. Gatteschi, P. Stavropoulos, Synthesis, Reactivity, and Catalytic Behavior of Iron/Zinc-Containing Species Involved in Oxidation of Hydrocarbons under Gif-Type Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 7030。包含 Fe_2ZnO 结构的配合物（7035页，化合物1”），其中晶体学数据可供参考（7040页，Figure 3）。
- [8] H. Vrubel, T. Hasegawa, E. de Oliveira, F. S. Nunes, A new facile high yield preparative route for mixed-trinuclear acetate clusters, *Inorganic Chemistry Communications*, **2006**, 9, 208。以水为端基配体的一类多核配合物的合成方法。
- [9] D. Prodius, C. Turta, V. Mereacre, S. Shova, M. Gdaniec, Y. Simonov, J. Lipkowski, V. Kuncser, G. Filoti, A. Caneschi, Synthesis, structure and properties of heterotrinuclear carboxylate complexes $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{THF})_n]$, *Polyhedron*, **2006**, 25, 2175。以碱土金属为二价离子的多核配合物，晶体学数据可供参考。
- [10] R. Wu, M. Poyraz, F. E. Sowrey, C. E. Anson, S. Wocadlo, A. K. Powell, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, T. Nakamoto, M. Katada, H. Sano, Electron Localization and Delocalization in Mixed-Valence Transition Metal Clusters: Structural and Spectroscopic Studies of Oxo-Centered Trinuclear Complexes $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCCMe}_3)_6(\text{py})_3]^{+/0}$ and $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OCCMe}_3)_6(\text{py})_3]^{+/0}$, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1913。其中用Mössbauer谱（一种可判断金属化学环境的表征方法）研究了不同温度下 Fe_3O 结构中Fe的价态，其中存在电子定域-电子离域的相变过程，可以帮助理解 Fe_3O 中的电子转移过程（1918页，Figure 6及1920页Discussion部分）。

实验三 KH_2PO_4 单晶及 Au 纳米棒的合成和表征

一、实验目的

1. 理解影响晶体生长的因素;
2. 学习降温法制备磷酸二氢钾(KDP)单晶;
3. 学习晶种法在晶体生长中的作用。

二、背景介绍

磷酸二氢钾(KDP)晶体是一种优良的非线性光学晶体, 具有较大的非线性光学系数和较高的激光损伤阈值, 从近红外到紫外波段都有很高的透过率, 是实现激光的频率转换、调制、偏转和 Q 开关的关键材料。KDP 晶体也是一种性能优良的电光晶体材料。

常温下, KDP晶体属于四方晶系, 点群为 $D_{2d}-\bar{4}2m$, 空间群为 $D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$, 晶胞参数 $a = b =$

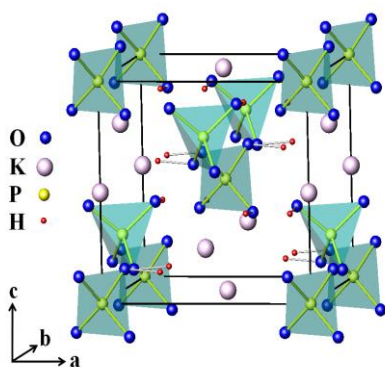


图1 磷酸二氢钾的晶体结构

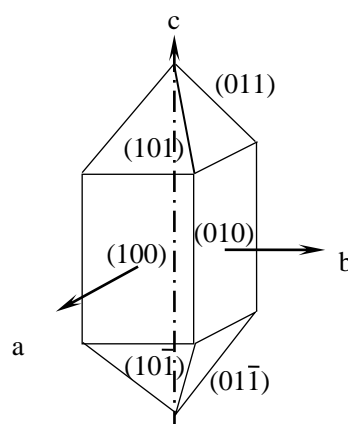


图2 磷酸二氢钾的生长习性

7.4528 \AA , $c = 6.9717 \text{ \AA}$, $Z = 4$ 。图1为其晶胞结构, 晶胞的8个顶点分别为磷氧四面体(P在四面体中心, O在四面体顶点)占据, 在 (100)和(010)晶面上也各有一个磷氧四面体, 钾处于磷氧四面体的间隙。KDP单晶的理想外形是一个四方柱和一个四方双锥的聚合体(如图2所示)。但受生长条件的影响, 实际生长过程中得到的晶体常常偏离理想外形。

除宏观尺度的晶体, 介观尺度(1-100 nm)的晶体在光学、电学等功能材料的研究中引起了广泛关注, 其中对半导体量子点、金属纳米颗粒等典型介观尺度材料的构效关系研究尤为重要。早在公元4世纪, 罗马人就利用含有金和银纳米颗粒的玻璃制做了酒杯(The Lycurgus Cup)。在日光的照射酒杯呈现绿色(散射绿光), 而如果在其内部放入蜡烛或者白炽灯, 它将呈现红色(透过红光)。由于其具有良好的色纯度和稳定性, 这种掺入金属纳米颗粒的玻璃也用于欧洲教堂窗格的艺术展示。这一奇妙的现象源于Au和Ag的纳米颗粒自身的表面等离子激元共振(surface plasmon resonance, SPR)行为, 其SPR频率随颗粒长径比的增加而降低。这类纳米结构具有较大的光学吸收、散射截面, 表现出极高的光热转换效率和表面电场增强效应, 在纳米电子学、近场光学、痕量物质的分析与检测等领域具有很好的应用前景。

三、实验原理

1. 溶液的热力学状态

溶质在溶液中的任一状态可以用化学势 μ 表示:

$$\mu = \mu^0(T, P) + RT \ln x$$

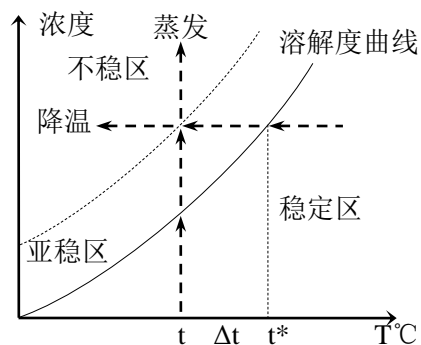


图3 溶液状态示意图

式中 μ^0 是纯溶质的自由能， x 为溶质的浓度， R 为气体常数。在溶液饱和状态下，溶质的化学势为

$$\mu_b = \mu^0(T, P) + RT \ln x_0$$

式中 x_0 为饱和浓度。处于过饱和状态的溶液有晶体析出、生长的趋势，晶体生长的驱动力可以表示为：

$$\Delta\mu = \mu - \mu_b = RT \ln s_b$$

$$s_b = \frac{x}{x_0} = 1 + \frac{x - x_0}{x_0} = 1 + \sigma$$

式中 s_b 为过饱和比， σ 定义为溶质的过饱和度。因结晶界面上通常 $\sigma \ll 1$ ，晶体生长的驱动力可近似地表示为：

$$\Delta\mu \approx RT\sigma$$

即晶体生长的驱动力正比于溶液的过饱和度。当溶液未过饱和时， $\Delta\mu \leq 0$ ，溶液保持稳定，晶体不会从溶液中析出；当溶液进入过饱和状态时（ $\Delta\mu > 0$ ），晶体将从溶液中析出。但过饱和溶液又可以进一步区分为亚稳状态和不稳定状态。处于亚稳状态时，溶液不会自发析出晶体；但当溶液中存在晶核（或其它机械杂质）时，过饱和溶液所溶解的溶质会在晶核（或机械杂质）上生长。当溶液处于不稳定态时，溶液会自发析出晶体。

亚稳区的大小可以用“过冷度” Δt 表示（见图3）。当溶液冷却到 t^* ℃时，溶液越过溶解度曲线，由不饱和区进入过饱和区，但此时溶液还不会自发析晶。当溶液继续冷却到 t ℃时，溶液开始自发析晶。一般用溶液越过溶解度曲线到溶液自发析晶间的温度差 Δt 表示（单组分体系）过冷度。附表一为常见无机盐晶体的过冷度，通过过冷度可以评估一种物质是否易于培养单晶。

亚稳区的存在和它的大小对晶体的生长过程至关重要。就单晶生长而言，晶体的生长过程必须控制在这一区域内进行。但亚稳区并没有一个准确的边界，因为它的大小既由晶体本性决定，也极易受外界条件的影响，如温度、搅拌、震动、容器壁的光洁程度等。在实际操作过程中影响最大的是溶液的洁净程度，溶液中存在的机械杂质会大大缩小溶液的亚稳区。亚稳区越宽，溶液过冷度越大，晶体的生长速率越快，晶体生长的条件也越容易控制。附表二为实验测得的磷酸二氢钾溶液在不同温度条件下的过冷度。

2. 晶体生长的均匀成核和非均匀成核

在晶体生长过程中，自发形成晶核的过程称为均匀成核，从溶液的某些不均匀处（如溶液中的微小机械杂质、容器壁上的划痕等）生成晶核的过程称为非均匀成核。

处在亚稳区的溶液，由于某一瞬间的热起伏，会导致局部分子（或离子）分布的不均匀。一些分子可能聚集成团，形成所谓胚芽（晶核的前体）。胚芽可能长大，也可能重新溶解。长大还是溶解取决于所形成胚芽的半径是否大于临界半径 r_c 。当胚芽的半径小于 r_c 时，如果胚芽继续增大，则胚芽处在热力学更不稳定状态，因此胚芽倾向于溶解（图4）。当胚芽的半径大于 r_c 时，胚芽继续增大使其处于更加稳定的热力学状态，将形成稳定的晶核。

在实际操作过程中，多数实际结晶过程是非均匀成核过程。当控制条件使整个溶液处于亚稳过

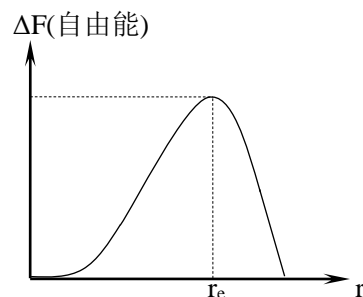


图4 胚芽自由能随胚芽半径的变化图

饱和状态，且溶液中只有少数几个晶核时，易于形成单晶。反之，如果过饱和溶液中同时出现 N （接近阿佛加得罗常数）个晶核时，易于形成纳米晶体。因此，控制适宜的晶体生长条件可以制备期望大小的晶体。与单晶的生长相比较，纳米晶的生长需要解决两个问题：如何制备粒径分布比较均匀的纳米颗粒以及如何防止已生成的纳米颗粒发生团聚。纳米晶生长遵从晶体生长的一般规律，并且更加注重反应前体达到过饱和后的晶体成核与扩散控制下的晶体生长。在这个过程中要避免重复生成晶核，才能获得尺寸分布窄的纳米晶。

晶体的生长过程一般可分为前体形成（I）、前体快速成核（II）和晶核生长（III）三个阶段（图 5）。在区域 I，反应前体浓度随时间达到临界成核浓度 C_{min}^* 后，溶液中即出现晶核。进入第 II 阶段，体系内短时大量成核，致使反应前体浓度降低。待浓度降低至 C_{min}^* 之下，自发成核不再发生，晶核进入均匀生长阶段（III）。与宏观晶体相比，制备纳米晶时，反应物种的浓度和成核控制非常关键。迄今，通过溶液化学的合成方法，可获得稳定的半导体(CdS、ZnSe、InP、ZnO)、金属(Au、Ag、Pd)以及绝缘体(REF₃、REVO₄)等的胶体溶液。

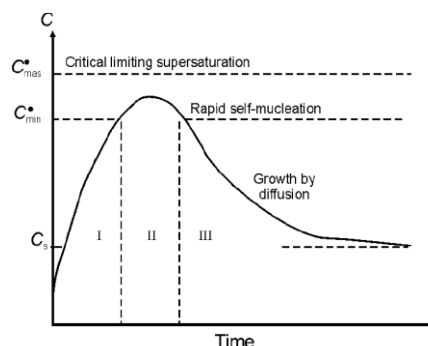


图 5 晶体的生长过程

3. 晶体的表征

晶体可以用（单晶、多晶）衍射、分光光度计、偏光和光学显微镜、透射或扫描电子显微镜等多种方法对晶体的结构、透过率、折射率、大小和外形特征等进行表征。实际研究中，依据其物性可采用各种谱学手段进行表征。

在光激发下，贵金属纳米颗粒的自由电子与激发光的电场分量作用产生电子的集体振荡，即局域表面等离子激元共振(SPR，如图 6 所示)。其共振频率与金属的组成成分、金属颗粒的形状、尺寸、介电环境、纳米颗粒的聚集状态以及表面电荷等因素密切相关。当一个纳米颗粒的形状或

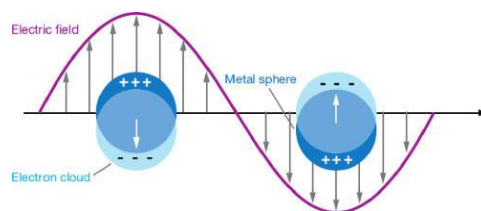


图 6 局域表面等离子激元共振示意图

尺寸发生变化时，其表面几何形态的改变将导致自由电子振动频率的变化，其光吸收和散射也将发生相应变化。以金纳米棒为例，逐渐增加金纳米棒的长径比，可将其轴向 SPR 由可见光区调节到近红外光区（图 7）。当 SPR 带位于可见光范围内时，其胶体溶液将呈现明亮的色泽，这是其体相材料所不具备的。

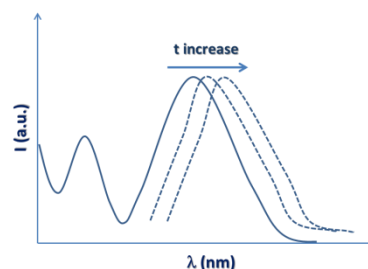


图 7 Au 纳米棒的消光光谱图

在纳米晶的生长过程中，为了使表面能高、表面配位不完整的纳米晶能够稳定并均匀分散于溶液中，常对纳米晶表面进行修饰，以达到形成稳定胶体溶液的目的。对于稳定性很好的透明胶体溶液，易观察到由于光散射而使胶体溶液带有淡淡的蓝色，还可以通过激光束的传播观察到明显的丁达尔现象(颗粒尺寸小于入射光波长而产生的光散射现象)。

4. 晶体的生长速度和结晶习性

晶面生长速度指晶体沿晶面法线方向的生长速度。晶体不同晶面的表面能不同，一般而言表面能高的晶面生长速度较快（如图 8. r_{AB} ），而表面能低的晶面生长速度较慢（如图 8. r_{BC} ）。因此，在生长过程，表面能较高的晶面逐渐消失，只剩下表面能较低的晶面，以维持整个晶体表面能处在最低状态下。不同晶体的表面能可以有很大差别，

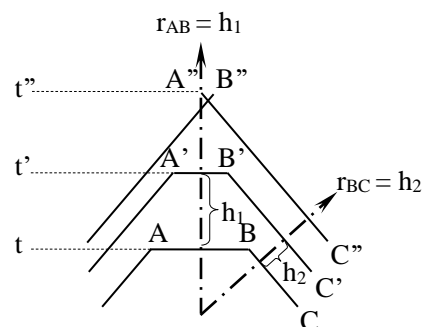


图 8. 晶面能和晶面生长速度

在一定外界条件下，晶体总是趋向于形成特定的形态和特征，称为结晶习性。

水溶液中生长晶体有很多种方法。常用的方法有蒸发法、降温法、流动法、溶剂扩散法等。其中最简单的方法是（自然）蒸发法，溶剂缓慢挥发过程中使溶液处在过饱和状态。降温法生长晶体的过程是缓慢降低溶液的温度，导致溶质的溶解度降低，从而使溶液处在过饱和状态。流动法是使溶液在体系的不同区域内形成一定的温度梯度，在高温区溶质稳定溶解，在降温区溶液溶质结晶析出。溶剂扩散法是使样品溶解在良性溶剂中，并和不良溶剂相互缓慢扩散，最终使溶液处于过饱和状态。上述方法的共性是通过某种方法，使溶液缓慢进入亚稳区，并在亚稳区长时间停留，使溶液体系不能自发析出晶体，而让溶质在所加入的晶种上不断析出，最终长成大晶体。

在单晶的生长过程中，使其生长并不困难，但如何尽可能快地长出缺陷尽可能少的“完美晶体”是一个需要思考的问题。影响晶体完美性的因素包括：温度、温度的稳定性、溶解度的大小、晶体生长习性、溶液过饱和度的大小、晶种的质量、溶液中的杂质，搅拌速度的大小等。一般性的，温度高离子扩散的快，晶体生长的速度也快，但处理不当易造成晶体开裂。温度低、粘度大，晶体生长速度慢。需要特别注意，如果温度突然降低会使体系快速进入不稳区，致“雪崩”现象发生。

四、实验内容

1. 磷酸二氢钾单晶的降温生长；
2. 种子生长法制备金纳米颗粒。

五、仪器和药品

公用仪器设备：

紫外可见光谱仪(UV6100×1)、石英液槽(10 mm×2)、循环水泵、激光笔 (红色)、恒温水浴槽、微量进样器(100-1000 μL ×4、20-200 μL ×1)。

个人用仪器设备：

微型降温生长装置(1套：控温仪×1、电热套×1、温度传感器×1(Pt100A级)、自制正反转电磁搅拌(1)、自制恒温水浴槽(1)、结晶皿(1)、电磁搅拌(IKA×1)、台灯(1)、烧杯(250 mL×1)、玻璃砂漏斗(4#×1)、搅拌磁子(45mm×1、35 mm×1、15 mm×1)、量筒(25 mL×1)、塑料离心管(25 mL×5)、酒精温度计(100 $^{\circ}\text{C}$ ×1)。

药品：

KH_2PO_4 (A.R.)、氯金酸(HAuCl_4 , 0.01 mol/L, A.R.)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 0.1 mol/L, A.R.)、硼氢化钠(NaBH_4 , A.R.)、硝酸银(AgNO_3 , 0.01 mol/L, A.R.)、盐酸(HCl , 1 mol/L, A.R.)、抗坏血酸(AA, 0.1 mol/L, A.R.)、去离子水。其中，CTAB溶液自行配置，其他溶液由实验室统一配制。

六、实验步骤

1 磷酸二氢钾单晶的降温生长

(1) 搭建生长装置、设置生长程序（降温时间不少于 72 小时）

按图 9 所示搭好结晶装置，调整好控温程序（图 10，见操作说明），然后开始执行程序。以中速进行搅拌（转动太快，磁子会跳起或停转）。

(2) 配制磷酸二氢钾饱和溶液

取 120 mL 水（可量、可称），称量相应量的磷酸二氢钾，配制 T_1 °C（一般不超过室温 15 °C，建议 $T_1 = 40\sim 45$ °C）时的饱和溶液（溶解度见附表二）。

在 $\sim 80^\circ\text{C}$ 的水浴中，将磷酸二氢钾搅拌溶解（用表面皿盖住烧杯，以减少溶剂的蒸发。用 4 号砂板漏斗趁热“原位”过滤，过滤后的溶液应在原水浴中继续加热 15~20 分钟（为什么？）后，将结晶皿转移到（处在 Step₂ 阶段）恒温水浴中恒温。

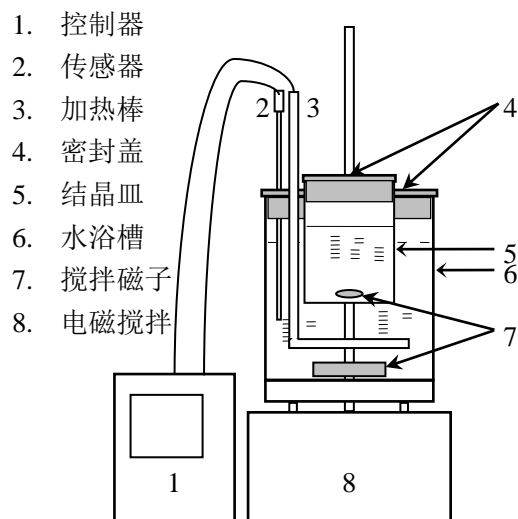


图 9. 晶体生长装置示意图

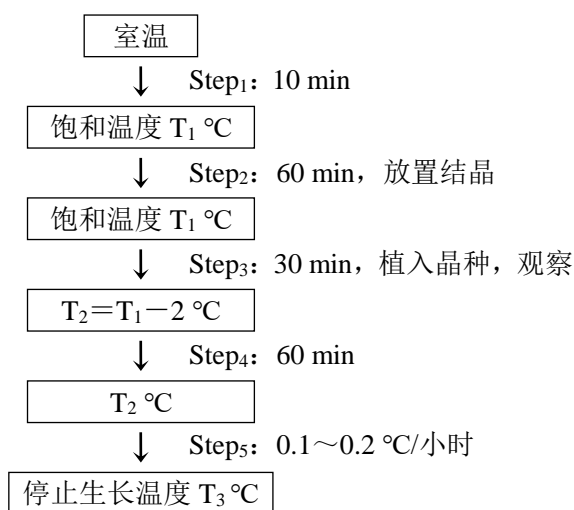


图 10. 控温程序示例

(3) 植入晶种

在 Step₂ 或 Step₃ 区段内，可将晶种植入生长结晶皿中。晶种应先悬挂于溶液上方预热，待晶体温度接近溶液温度时（一般需要约五分钟）再将晶体浸入溶液中。

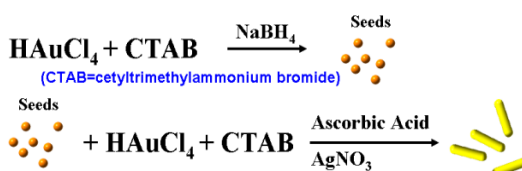
注意：植入晶种前，应用纯水清洗晶种和晶种支撑物，洗去其上附带的机械杂质和杂晶。

(4) 取出晶体

停止晶体生长时，取出晶体，快速用略低于水浴温度（ $\sim 5^\circ\text{C}$ ）的纯水清洗晶体，并用滤纸片吸干晶体表面的溶液，称量，记录晶体质量和晶体的完美程度。

2 金纳米棒的制备

本实验以 Au 纳米颗粒为种子进行二次生长制备 Au 纳米棒，制备流程如下所示：



(1) 配制 CTAB 水溶液(0.1 mol/L，根据用量自行配制)

(2) 金种子的制备（实验室准备）

将 HAuCl_4 水溶液(250 μL , 0.01 mol/L)快速加入到 CTAB 水溶液(9.75 mL, 0.1 mol/L)中，充分混合形成橙色溶液。快速加入 600 μL 新制备且在冰浴中冷却的 0.01 mol/L NaBH_4 水溶液，迅速振荡 30s 左右。此时，混合溶液的颜色由橙色变为浅棕色(3~5 nm 金颗粒胶体溶液的颜色)。

将该溶液在室温下放置 2~4 小时以完成金种子的生长。

(3) 金纳米棒的制备

首先配制金纳米棒的生长溶液。取 HAuCl_4 水溶液 1 mL (0.01 mol/L)，快速加入到 20 mL CTAB 水溶液 (0.1 mol/L) 中混匀，形成橙黄色溶液；再依次加入 AgNO_3 水溶液 50-150 μL (0.01 mol/L)，HCl 水溶液 400 μL (1 mol/L) 和新制的抗坏血酸水溶液 160 μL (0.1 mol/L)，将溶液快速混合均匀。此时溶液无色透明。

再将纳米金种子胶体溶液(200 μL)加入到上述生长溶液中，并将溶液混合均匀后，置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴槽中完成金纳米棒的生长，观察胶体溶液颜色的变化。

(4) 金纳米棒吸收光谱测试

取约 2 mL 上述产物滴入 10×10 mm 吸收液池中，以去离子水为参比在 400-1000 nm 测定吸收光谱。

七、预习思考题：

1. 如何才能配准磷酸二氢钾饱和溶液？如何确定饱和溶液的浓度是否有偏差以及如何应对？
2. 如何才能保证磷酸二氢钾饱和溶液的过滤效果，减少溶液中的机械杂质？
3. 抽滤过程中滤液能否抽干？如果抽干可能会有什么影响？
4. 降温法生长单晶时，降温速率、晶种位置、搅拌速度与单晶尺寸、完美程度有何关系？
5. Au 纳米颗粒的生长中如果不加入 AgNO_3 其吸收波长位置如何变化？实验中是如何改变 Au 纳米颗粒的生长模式获得具有一定长径比的 Au 纳米棒的？

八、结果和数据处理

详细记录磷酸二氢钾单晶生长实验条件、试剂的用量、水的用量、详细的预设降温程序和修改后的降温程序，停止生长的时间和溶液的温度（以控温仪上的测试温度为准），晶种质量、晶体质量，并和溶液的理论析出量进行比较。观察并记录实验过程中晶体生长的现象、晶体是否完美，并进行相关讨论和说明。

详细记录 Au 纳米颗粒生长过程中胶体溶液的颜色变化，讨论纳米 AgNO_3 加入量与胶体溶液颜色及变化快慢的关联，通过吸收光谱分析 Au 纳米颗粒的长径比变化。

参考文献

1. 韩德刚，高执棣等，《物理化学》，高等教育出版社，2001（第二章，第 7 节化学势）。
2. 项斯芬，姚光庆，《中级无机化学》，北京大学出版社，2003（第十章第 1-2 节）。
3. 周公度，段连运，《结构化学基础》，北京大学出版社，2002（第 8 章）。
4. 张玉龙，唐磊，《人工晶体—生长技术、性能和应用》，化学工业出版社，2005。
5. 介万奇，《晶体生长原理与技术》，科学出版社，2010。
6. 杨上峰等，“添加剂下 KDP 晶体的快速生长”，《人工晶体学报》，28 (1), 42-47, 1999.
7. V. K. LaMer, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4847, 1950.
8. A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, 100, 13266, 1996.
9. S. Underwood, P. Mulvaney, *Langmuir*, 10, 3427, 1994.
10. S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 209, 2006.

附表一 常见无机盐的过冷度*

物质化学式	$\Delta t/^{\circ}\text{C}$	物质化学式	$\Delta t/^{\circ}\text{C}$	物质化学式	$\Delta t/^{\circ}\text{C}$
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3.0	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.6	KI	0.6
NH_4Cl	0.7	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.6	KH_2PO_4	9.0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.8	NaCl	4.0	KNO_3	0.4
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2.5	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	4.0	K_2SO_4	6.0
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5	$\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3.0	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.0	KBr	1.1	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.0
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.0	KCl	1.1		

*摘自《人工晶体——生长技术、性能与应用》，张玉龙 唐磊主编，化学工业出版社 2005 年 8 月第一版 45 页

附表二 Determination data for metastable region of KDP solutions*

No.	$T_s(^{\circ}\text{C})$	$S(\text{g}/100\text{mLH}_2\text{O})$	$T's(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T = T_s - T's(^{\circ}\text{C})$
1	32.10	29.58	9.40	27.70
2	43.00	36.50	22.40	20.60
3	55.60	46.65	38.60	17.00
4	59.05	49.40	43.40	15.65
5	66.10	55.52	52.40	13.70

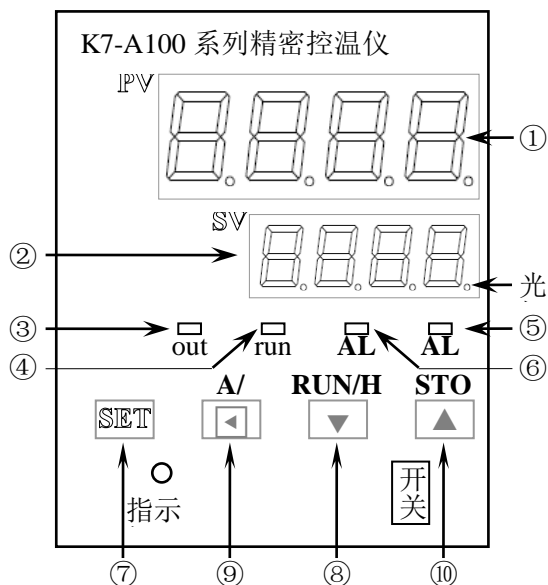
式中 S 的单位为 $\text{g KDP}/100\text{mL}$ 水，温度 T 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。 T_s 是溶液温度， $T's$ 是溶液“雪崩”温度（过饱和溶液突然自发出现大量细小晶体时的温度）， ΔT 是过冷温度。

溶解度曲线经二次拟合后的函数关系式为： $S = 4.04 \times 10^{-3}T^2 + 0.365T + 13.7$

*摘自“添加剂下 KDP 晶体的快速生长”，杨上峰、苏根博等，《人工晶体学报》1999 年 2 月 Vol. 28 No.1

附录 1 控温仪操作说明

控温仪面板说明



- ①.PV：显示窗口，显示实际测量值。
在参数设置状态下显示参数代码。
- ②.SV：显示窗口，显示设定值和输出百分比，
在参数设定状态下显示参数数值。
- ③.OUT：设定功率输出指示灯。
- ④.RUN：程序运行指示灯。
- ⑤.AL2：报警指示灯。
- ⑥.AL1：报警指示灯。
- ⑦.SET：操作确认键。
- ⑧.◀：移位键，设定参数时移动修改位置。
运行时按住 2 秒钟以上，系统进入自整定状态（SV 窗显示“AT”）；自整定状态下，按住 2

秒钟以上，系统退出自整定状态。

⑨.▼：减键，在设置状态下，减少参数数值。按住不动时，退回上一程序段。停止状态下，启动程序运行/保持功能。

⑩.▲：加键，在设置状态下，增加参数数值。运行状态下停止程序运行。

开关：功率输出开关（程序运行，但不输出加热功率）。

指示灯：灯亮，表示“开关”键处在开的状态。灯灭表示“开关”键处在关的状态。

设置（修改）程序

在测量（或 stop）状态下，点击“◀”键即进入设置状态。所设置（或修改）的参数在退出程序后自动生效。

在设置状态下，点击“▼”键减少参数数值，点击“▲”键增加参数数值。点击“◀”向前移动参数位置（光标在所修改的参数右下方闪烁）。注意：光标位置与在小数点的位置相同，不要与小数点混淆。温度单位为摄氏度，有一位小数。时间单位为分，没有小数。

本组参数设置完毕后，点击“SET”键，设置下一组参数。

结束设置程序

程序的最后一组实际使用的参数是温度，其后是时间，把该组时间参数设为负值即意味着程序执行到此终止。具体方法是降光标移动到参数最高位，然后点击“▼”键减少参数数值至小于零即可（遇负停止）。

退出设置（或修改）程序

手动退出：在按“◀”键的同时，再按下“SET”键即退出程序设置。

自动退出：停止操作约 20 秒钟后，系统自动退出程序设置（修改）。

说明：退出程序设置后，系统恢复到设置前的状态。

如果设置前系统在运行第 n 段程序，则系统按该程序段剩余的时间继续执行后续程序段。但是按照修改后的参数继续运行。

如果设置前系统处在停止阶段。设置后系统继续处在停止阶段（stop or hold）。

现行运行状态显示

运行状态中，PV 窗显示当前测量温度，SV 窗显示设定温度。

点击“SET”键，PV 窗显示正在运行的程序段号

再点击，“SET”键，PV 窗显示当前程序设定运行时间，SV 窗显示已运行时间。

再点击，“SET”键，PV 窗和 SV 窗重新显示现在运行状态。

从某一特定程序段开始执行

如果想从已设定好的某个特定程序段开始执行，操作如下：

在运行状态下，点击“SET”键，PV 窗显示“step”，SV 窗显示 n(=1.2.3.....16, 是程序段编号)，点击“▼”或“▲”键，修改 n 值为 m(=1.2.3.....16, 是希望执行的程序段号，此程序段必须是已经存在的程序)，然后按“SET”键，即从刚修改的程序段执行。

在停止状态下（SV 窗显示 STOP），点击“SET”键，PV 窗显示“step”，SV 窗显示 n(=1.2.3.....16, 是程序段编号)，点击“▼”或“▲”键，修改 n 值为 m(=1.2.3.....16, 是希望执行的程序段号，此程序段必须是已经存在的程序)，然后按“SET”键，5 秒钟后，系统自动恢复到停止状态，再按“▼”键 2 秒钟以上，系统即从刚修改的程序段执行。

特别提示：使用此功能时，特别注意系统当前温度和该程序段的起始温度差别不能过大。
启动和停止

处在“STOP”状态时，按“▼”键2秒钟，系统开始从第1程序段运行，

处在运行阶段，按“▲”键2秒钟，系统停止运行。

自整定（学生不做）

锁定（学生不做）

Pt100 调零（学生不做）

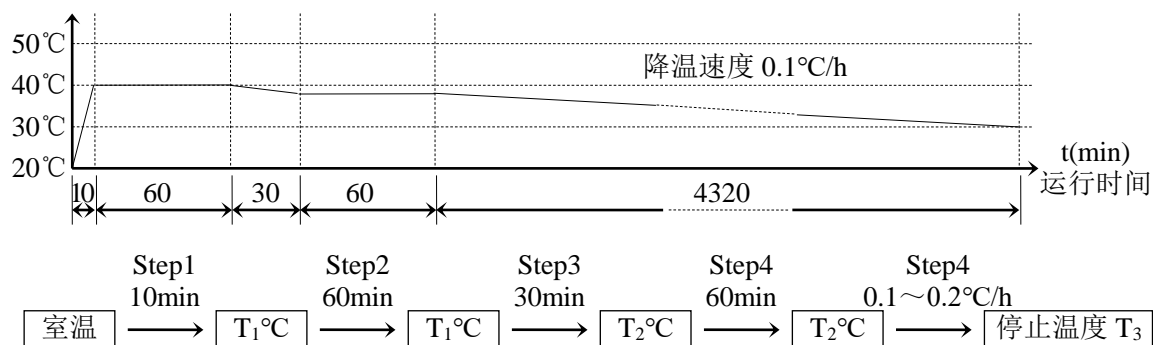
典型程序示例

从 20℃（室温），10 分钟升温到 40℃，在 40℃恒温 60 分钟，在 30 分钟内降温 2℃（如果天热，可能降不下来。但没关系），再在该温度下恒温 60 分钟，然后以每小时 0.1℃的速度降温 4320 分钟（3 天，76 小时），然后停止。

操作：点击◀进入修改状态；点击◀移位，点击▼和▲修改参数；点击 SET 进入下一程序段；按住◀键的同时，按 SET 键即完成设置并退出设置（或修改）。

	程序段		Step1		Step2		Step3		Step4		Step5		Stop	
显示	程序名	C 01	C 01	t	C 02	t	C 03	t	C 04	t	C 05	t	C 06	tz
	参数值	n*	15.0	10	40.0	60	40.0	30	38.0	60	38.0	4320	30.4	-m

n*是以前程序的数值，m 可以是任何数值。



实验四 1,3,5-三甲苯三羰基钼的制备与表征

一、实验目的

1. 了解金属有机化合物合成和结构特点。
2. 了解红外光谱、核磁共振谱和质谱等方法在研究金属有机化合物中应用。

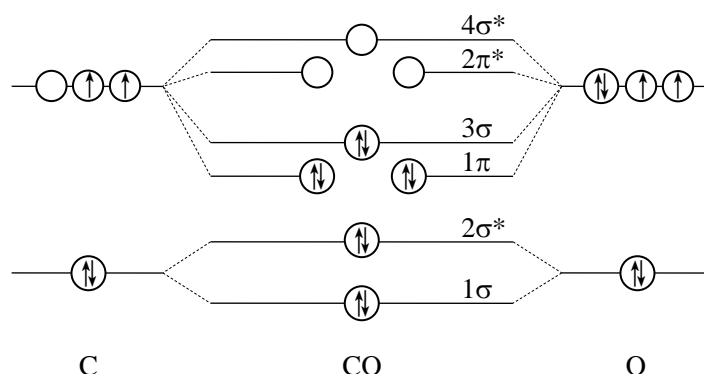
二、背景介绍

金属有机化合物是配位化合物的一种,狭义的金属有机化合物的定义指含有金属-碳键的配合物。广义上来说,具有相似化学性质的含有金属-磷、金属-氢、金属-氮(一般为有机胺类配体)键的配合物或者能作为反应前体或者中间体参与有机化学反应的金属配合物都可以被纳入金属有机化学的讨论范畴。金属-碳键最大的特点来源于碳较小的电负性、多变的杂化轨道与较多的价层电子使其与金属成键的类型特别丰富,可以形成具有 σ 、 π 、 δ 甚至 ϕ 对称性的金属-碳键。对应的典型金属有机化合物有二乙基锌(C_2H_5)₂Zn, 二茂铁(C_5H_5)₂Fe, 二(环辛四烯)铀(C_8H_8)₂U等。由于金属有机化合物种类繁多并且其中存在特殊类型的化学键和结构,在现代无机化学中形成了一个重要的分支,并且与有机化学、生物化学等相关领域有着极其广泛和深刻的交叉,从而成为了当代化学研究最前沿的领域之一。

1827年合成第一个金属有机化合物 Zeise 盐 $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。作为金属有机化合物的格氏试剂在 20 世纪初就已用于有机合成。但现代金属有机化学形成重要的独立分支,是从 1951 年二茂铁的合成及其结构确定开始。对于二茂铁夹心结构的确定使德国化学家菲舍尔与英国化学家威尔金森获得了 1973 年的诺贝尔化学奖。在这之后,类似的夹心式金属有机化合物如雨后天春笋般涌现,对其电子结构与成键特性的研究极大地促进了化学键理论的建立与发展。另外,不少这类化合物对空气和水都十分敏感,因此合成难度较大。金属有机化学的发展大大促进了现代化学键理论、催化反应机理以及有机合成等领域的发展。

三、实验原理

羰基化合物是金属有机化合物的一类。这类化合物中金属原子的表观氧化态处于零价或低价,CO 共有 10 个价电子即 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$ 。其分子轨道为:

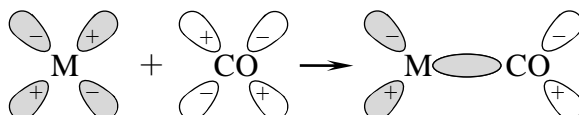


由 CO 的分子轨道图可见,它的最高占有分子轨道(HOMO)是一个 σ 成键轨道,由于 sp 杂化的结果,这对成键电子实际上可近似视为在 C 原子侧的一对孤对电子,当它与金属 M 络合时,可以形成 $\text{OC} \rightarrow \text{M}$ 的 σ 配位键,即 C 的孤对电子与 M 的空轨道(一般为金属的 d_{z^2} 轨道,对后过渡金属也存在 d_{z^2} 与对称性匹配的 s 和/或 p_z 轨道杂化的可能)相互作用。

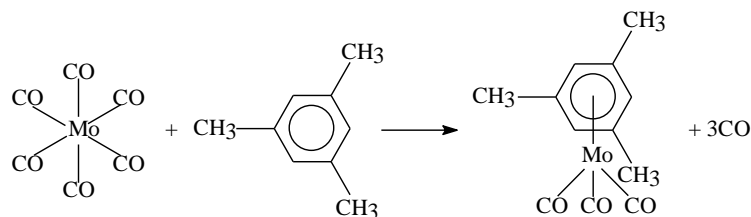


OC \rightarrow M σ 键

另一方面，由于 CO 有空的 π 反键轨道（分子轨道图中的 $2\pi^*$ ，即最低未占分子轨道（LUMO）），能接纳金属原子的 d 轨道（一般为金属的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道，对后过渡金属也存在 d_{xz} 与 p_x ， d_{yz} 与 p_y 轨道杂化的可能）电子形成反馈键(back bonding)从而加强了 M—C 之间的键，削弱了 C—O 键的强度（思考 1：为什么？如何观测？有何意义？）。



多年前就已发现烯烃能以 π 键与过渡金属形成配合物，但第一个苯的 π 键配合物二苯铬 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 直到 1955 年其结构才被确定为类似于二茂铁的夹心三明治型。根据苯的结构式，它应该像 3 个烯烃，与金属形成 3 个给电子键。在本实验中可以证明，苯及其衍生物确实可以置换 3 个给电子配位体，这个合成反应中被置换的 3 个配位体就是 3 个羰基(CO)。由于 1,3,5-三甲苯形成的络合物比苯更稳定（思考 2：为什么？热力学还是动力学，还是兼而有之？），所以本实验用 1,3,5-三甲苯为配位体。

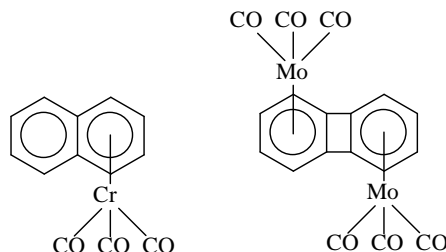


将 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 在 1,3,5-三甲苯中回流，就可以生成 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 。这是一个夹心型结构的化合物，其中的苯环与三个 CO 形成的平面平行(如上式所示)。可以把这个化合物看成正八面体配合物，因为其中的 OC—Mo—CO 键角都接近 90° ，和在 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 中的键角一样。芳烃处于八面体的一个面上。前面曾假定苯的作用像三个烯烃配位体，但从 X 射线结构研究来看，苯环上所有 C—C 键是等距的，并没有定域双键形成的证据。根据分子轨道理论，用芳环的分子轨道及金属的 s，p 和 d 轨道可以定性地解释这类化合物的结构及光谱特性。

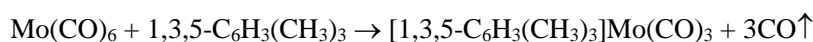
将 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 或 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 与其它芳烃反应，可以制备其它各种结构的金属芳烃化合物：

这些化合物的结构已由 X 射线衍射法测定。在这些配合物中，苯环的芳香性与游离苯的区别，是研究者所关心的问题。苯衍生物芳香性的化学标志是它在 Friedel-Crafts 反应条件下进行乙酰反应的速度。这涉及 CH_3CO^+ 的亲电子取代反应。一般来说苯环上电子密度越高，亲电取代反应速度就越快。 $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ 的乙酰反应可以进行，但是比苯的相应反应要慢。这说明与铬离子配位后苯环上的电子密度由于分子中 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 的作用而降低。这样，把苯看成和其它许多配位体一样，是净的电子给予体就很容易理解了。

一般说来，金属羰基化合物都有毒，使用时要小心。特别是当它们有较高挥发性时就更为



危险。因此 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (b.p. 43°C , 加热至 60°C 分解) 是非常毒的, 类似的还有 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 。然而一些固体羰基络合物, 例如 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 及 $\text{W}(\text{CO})_6$ 由于自身较高的稳定性, 危险性较低。在反应



中有少量 CO 产生, 实验过程中, 实验室应保持良好的通风。如果反应量较大时, 反应过程应在通风橱中进行。

四、实验内容:

1. 制备 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$;
2. 测定 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的红外光谱;
3. 测定 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 和 $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 的氢核磁共振谱;
4. 测定 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的质谱。

五、预习思考题:

1. 请估算本实验条件下反应过程中产生的 CO 的量, 并估计其在空气中能否达到引起人中毒的浓度?
2. 氮气流速的大小对本反应有何影响? 流速过大的现象是什么? 反应开始和结束时应如何控制氮气流量 (以油封管中每秒钟溢出的气泡计)?
3. 温度的高低对反应过程有何影响, 如何控制反应过程中加热速度及体系温度?
4. 反应过程中, 什么情况下会发生油封管中液体石蜡倒吸现象? 后果是什么, 应如何避免?
5. 你打算采用何种方法将粗产品沉淀与反应母液分离?
6. 重结晶过程中如何选择溶剂? 本实验中石油醚和二氯甲烷分别起什么作用, 如何考虑他们的使用总量和相对用量?
7. 做红外光谱时, KBr 的相对用量对 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的红外光谱图有什么影响 (请从信号强度、信噪比等方面来考虑)?

六、仪器和药品:

公用仪器设备:

傅里叶变换红外光谱仪 (ECTOR22), 氮气钢瓶 (1)、滴管若干、丙酮滴瓶 ($100\text{ mL} \times 3$)、硝酸 (滴瓶, $100\text{ mL} \times 3$)、沸石若干、石英砂 (用于砂浴)。

个人用仪器设备:

温度控制仪 (自制 $\times 1$)、电磁搅拌器 (1)、直形空气冷凝管 ($300\text{ mm} \times 1$)、支管圆底烧瓶 ($20\text{ mL} \times 1$)、抽滤瓶 ($100\text{ mL} \times 1$)、烧杯 ($50\text{ mL} \times 2$)、橡皮塞 ($6\# \times 2$)、液体石蜡封管 (1)、砂芯漏斗 (2)、电热套 (1)、三脚架 (1)、铁架台 (1)、螺旋夹 (1)、滴管 (2)、不锈钢药勺 (2)、一次性滴管 (2)。

药品:

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (A.R.)、 $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (A.R.)、石油醚 (b.p. $30\sim 60^\circ\text{C}$)、 CH_2Cl_2 (A.R.)、干砂 (用于砂浴)。

说明: 温度控制仪 + 电热套的组合属自制仪器, 其控温仪部分外形与实验三所用控温仪相同, 但没有程序升温功能, 使用更简便。只要接通电源后, 直接用 $\triangle \nabla$ 按键调整设定温度 (下方显示器), 然后打开加热开关即可 (系统将以最大功率将系统快速升温至设定温度)。

七、实验步骤

1. 制备 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$

在 20 mL 支管圆底烧瓶中加入 200 mg 的 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、3 mL 1,3,5-三甲苯(沸点 165°C)及少许沸石, 按图 1 接好反应装置。

由于 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 在温度较高时会与空气中的氧起作用, 因此反应需在惰性气氛中进行。把烧瓶的支管通过一段橡皮管与氮气源相连, 用适当流速(可用油封管中气泡的溢出速度标记)的氮气冲洗反应容器, 约 5 分钟后用电热套/砂浴对样品进行加热, 继续通氮气 5 分钟后关小氮气阀门调整出气速率为 1 个气泡/秒。继续加热样品, 保持回流约 30 分钟。观察实验现象, 应出现溶液颜色变深(为什么?), 避免在烧瓶壁上出现大量黑色沉淀(是什么?)。关闭加热装置, 通过调节氮气阀门, 在保持体系正压(防止倒吸)的前提下, 将反应烧瓶从砂浴中取出静置冷却。

当反应器冷到室温后, 关闭氮气并拆散装置。加适量石油醚(b.p. $30\sim 60^\circ\text{C}$)使产物沉淀完全, 将沉淀与反应液分离, 沉淀用 3 mL 石油醚洗涤。产品为黄色, 可能有少量黑色的金属钼作为杂质存在。

将粗产品溶解于少量 CH_2Cl_2 中(逐滴加入), 过滤后, 在滤液中加入约 2 mL 石油醚使产物析出, 过滤, 结晶用石油醚(2 mL)分两次淋洗, 抽干, 即得黄色 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 。将母液在室温下用水泵减压浓缩, 可以再得到一些产品。

注意: 水泵放置在通风橱中, 过滤与淋洗操作都在通风橱中进行, 以尽可能避免吸入有机溶剂(二氯甲烷和石油醚)。

所得产品用红外光谱法检测纯度。纯度不合格时, 需在 80°C 下水浴升华提纯至检测合格。计算收率。由于 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 在见光和空气中放置数星期后会分解, 因此应将它储存在密封的棕色瓶中, 瓶内充氮气, 包上黑纸保存。

2. 测定 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的红外光谱

将上述实验制得的 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 约 1 mg 和 KBr 约 300 mg 用玛瑙研钵研磨均匀, 压片。在红外光谱仪上记录该产物的红外光谱(波数 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)。配体的红外光谱不做, 相应的图谱参考图 1、图 2。

3. 测定 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 和 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的氢核磁共振谱

本部分实验具体内容不做, 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 和 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的 NMR 图请参考附录中图 3 和图 4; 均以 CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅(TMS)为内标。

4. 测定 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的质谱

本部分实验具体内容不做, $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的质谱图见附图 5

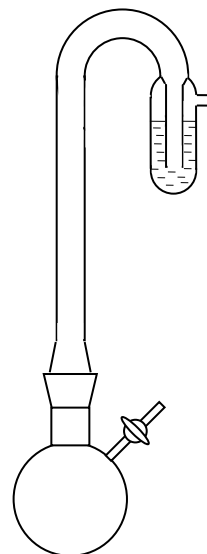


图 1

八、结果与讨论

1. 算出产品收率, 结合实验中观察到的现象讨论影响收率的因素。
2. 在产物红外光谱图上标出 C—O、C—H 及芳烃峰的位置, 查阅文献, 参考配体 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 的红外光谱图(图 1、图 2)中相应峰的位置, 比较两者有何不同并解释。
3. NMR 图及解释: 比较 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (图 3)和 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ (图 4)的 NMR 图, 计算两个 NMR 图中两峰的积分比值, 并加以说明。
4. 解释质谱图: 参考图 5 解释 $m/e > 90$ 的全部峰, 比较 $m/e = 296\sim 304$ 一组峰的积分高度, 并

做初步解释。已知 Mo 的同位素分布情况为： ^{92}Mo , 15.86%； ^{94}Mo , 9.12%； ^{95}Mo , 15.70%； ^{96}Mo , 16.50%； ^{97}Mo , 9.45%； ^{98}Mo , 23.75%； ^{100}Mo , 9.62%。

参考文献

1. W. E. Silverthorn, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 13, F. G. A. Stone and R. West, Eds., Academic Press, New York, 1975 (p.47, A review of arene complexes of the transition metals).
2. R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. I., Academic Press, New York, 1965 (Techniques of synthesis and Characterization of organometallic compounds of the transition metals).
3. R. J. Angelici, *J. Chem. Educ.* 45, 119, 1968.
4. R. S. Drago, *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New York , 1965 (Chapters 7, 8 and 12. Basic treatment of infrared and NMR Spectroscopy and mass Spectrometry; applications to inorganic compounds).
5. D. M. Adams and A. Squire, *J. Chem. Soc.*, 6, 814, 1970.
6. 王宗明、何欣翔、孙殿卿, 《实用红外光谱学》, 石油工业出版社, 1982.

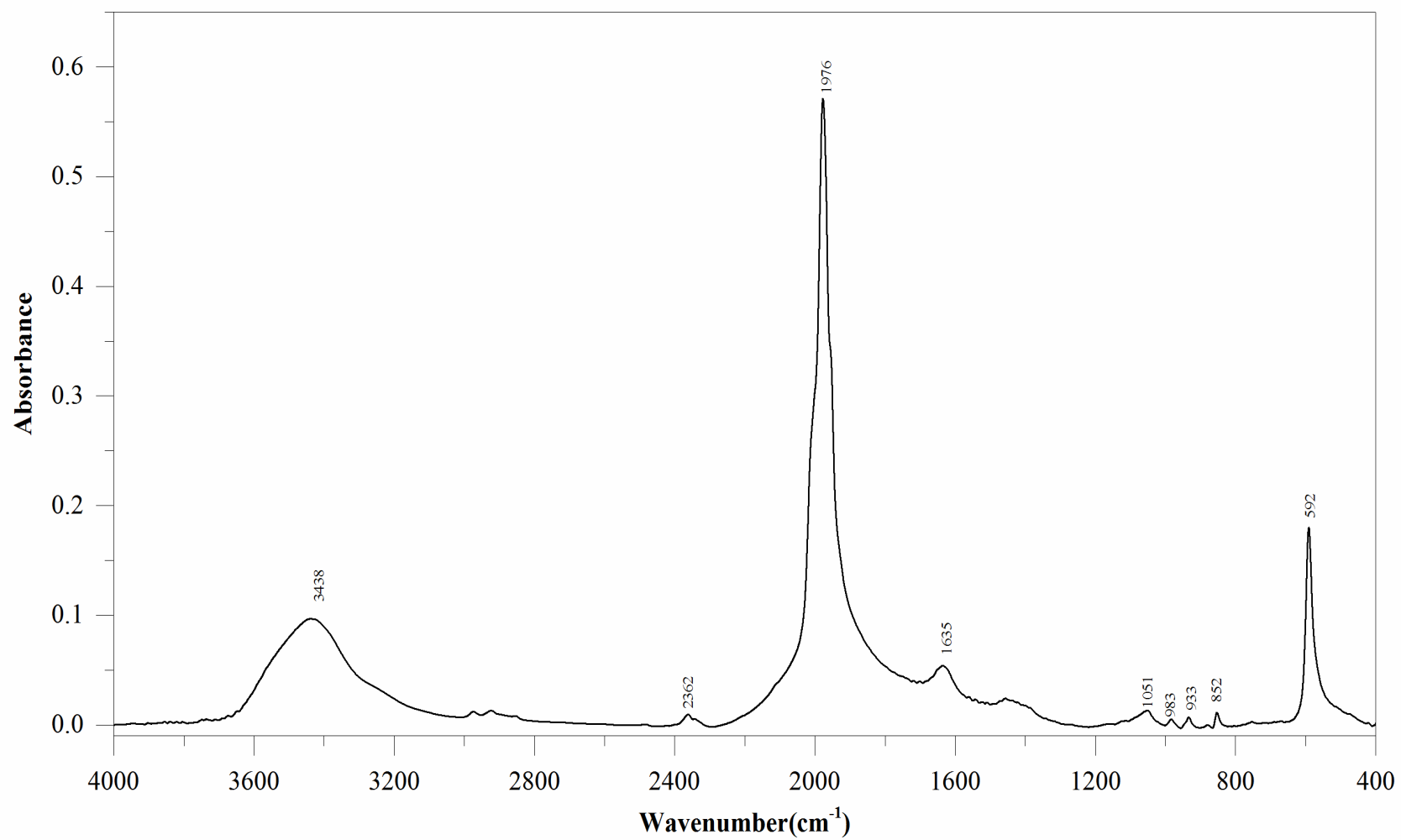


图 1 Mo(CO)₆的红外光谱图

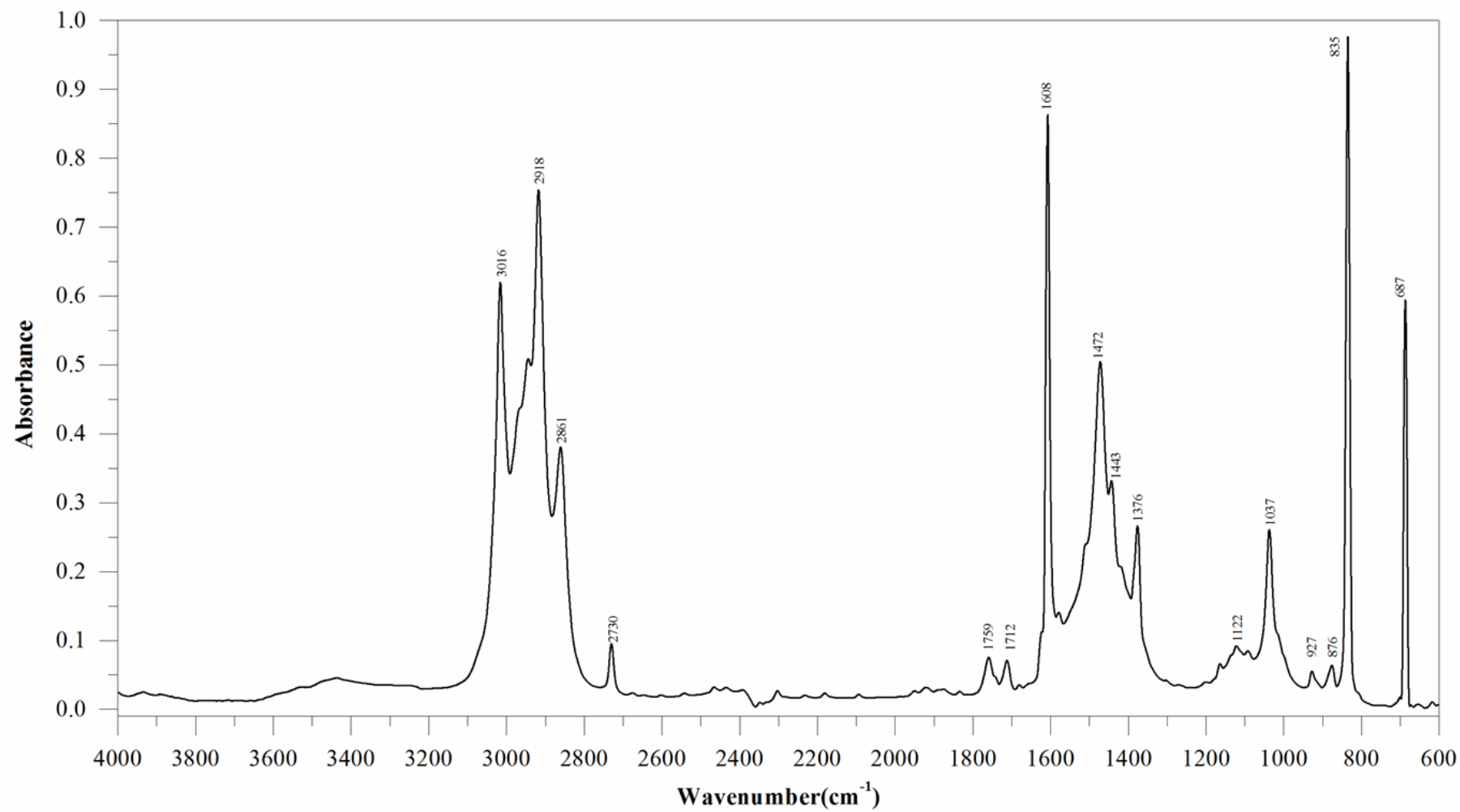
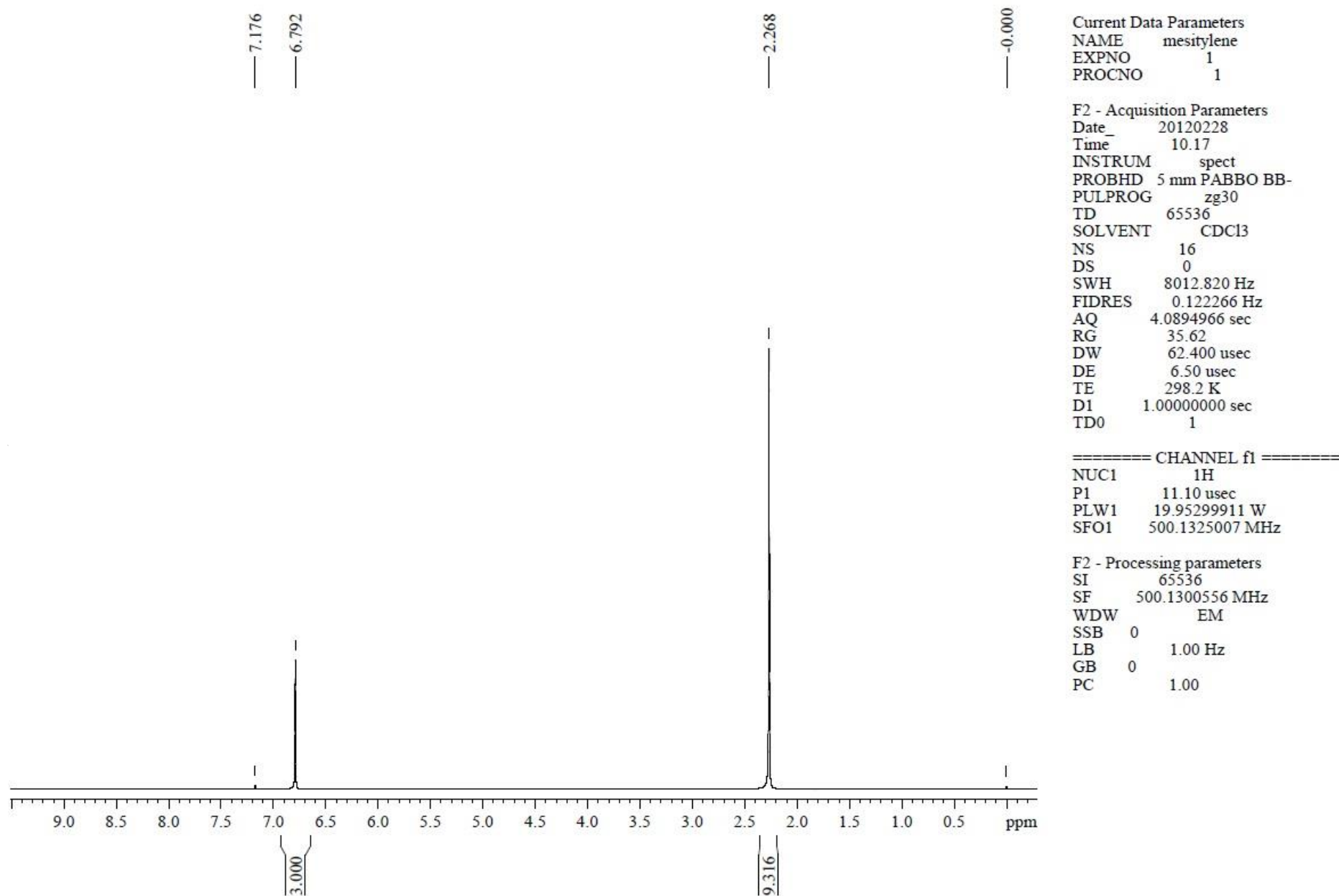


图2 [1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$]的红外光谱图。

图3 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 的NMR图。

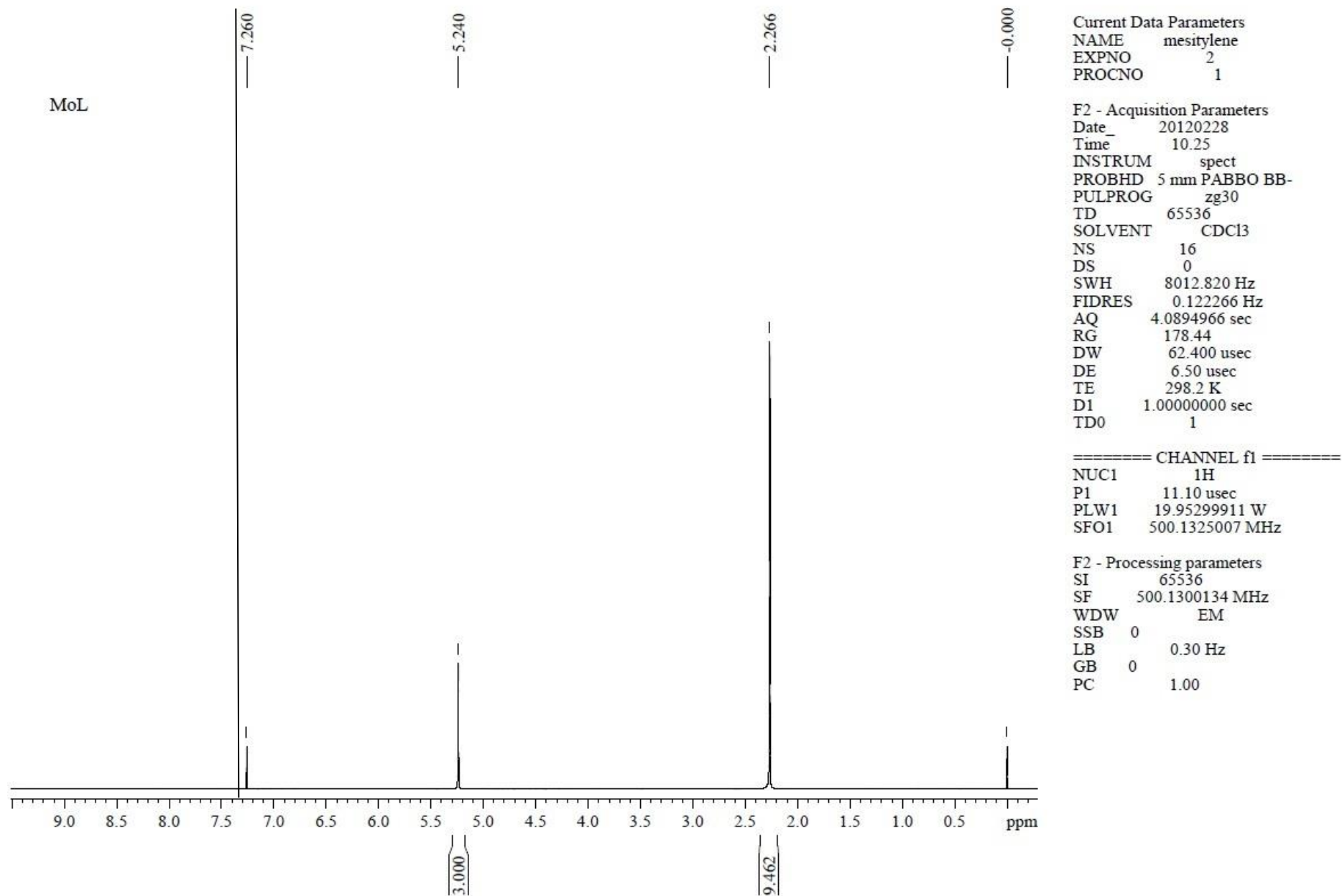


图 4 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的 NMR 图。

Peking University Mass Spectrometry Analysis Report

Analysis Info

Analysis Name 12020723_20120301_000002.d
Sample Mo(CO)₃
Comment

Acquisition Date 3/1/2012 8:15:25 AM
Instrument Bruker Apex IV FTMS
Operator Peking University

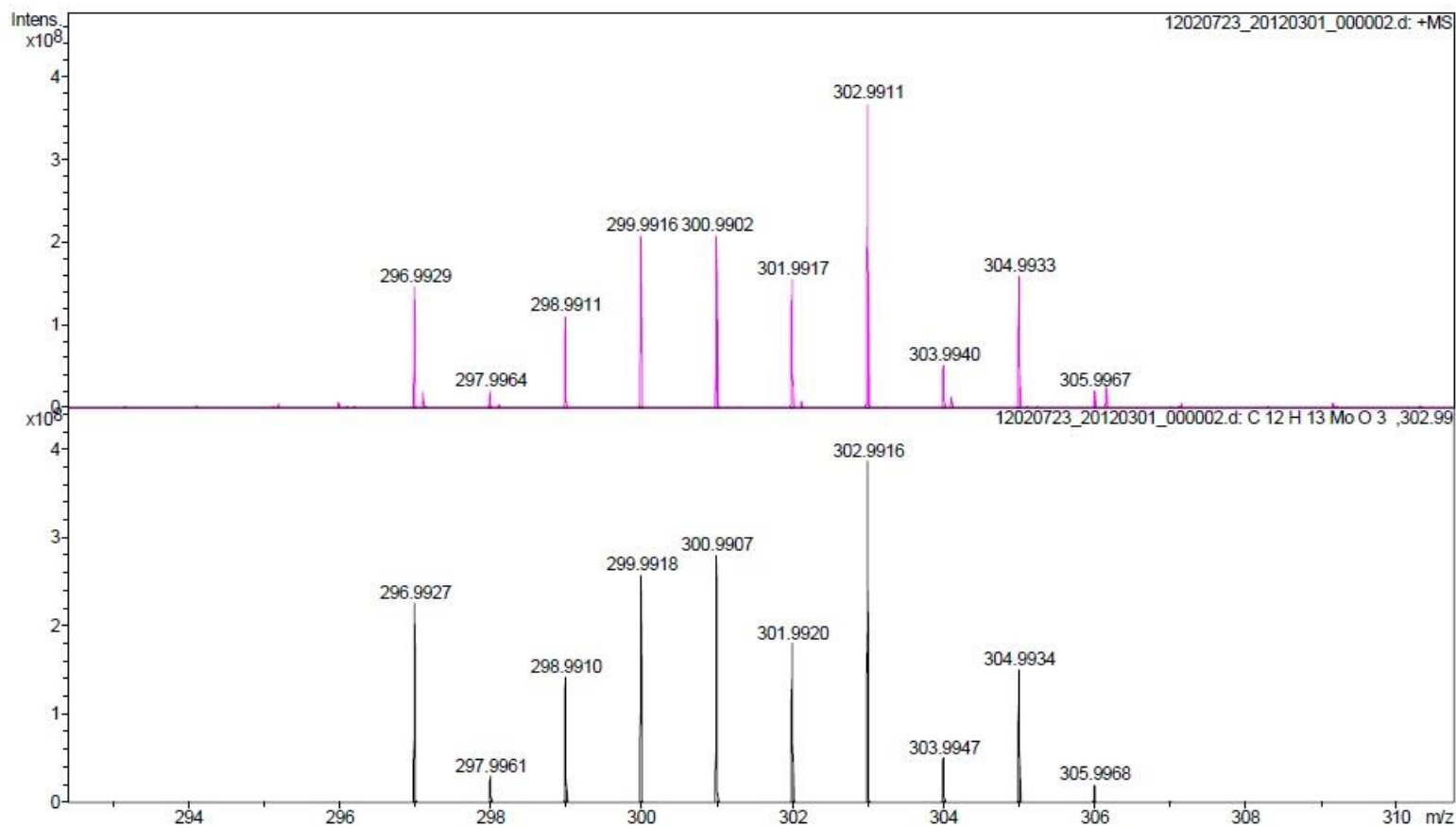


图 5 [1,3,5-C₆H₃(CH₃)₃]Mo(CO)₃ 的质谱图。

附录

在鉴定金属有机化合物时常常用到红外光谱(IR)、核磁共振谱(NMR)和质谱(MS)等方法,判断功能团和一些键的特征等。本实验将测定 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的红外光谱,以判断CO基的存在及其位置以及其它官能团。此外,还发给学生该化合物的NMR和MS谱图并进行解释。现将红外光谱、核磁共振谱和质谱的原理作一简介。

一、红外光谱

电磁辐射作用于物质的分子,如果其能量 $h\nu$ 与分子的电子振动或转动能量差相当时,将引起能级跃迁,此能量的辐射即被吸收。如将透过物质的电磁辐射用单色器色散,使其波长(或波数—波长的倒数)在横轴按波长(波数)次序排列,在纵轴记录其强度,即得吸收光谱。

分子的能量可以近似地分为三部分:分子中的电子运动、组成分子的原子振动和分子整体的转动。分子的电子能级跃迁出现在紫外和可见光区,分子的振动-转动能级跃迁出现在工外区,纯转动能级跃迁出现在远红外及微波区。

红外区可分为三个亚区:近红外区(波长 $0.78\sim 2.5\mu\text{m}$);中红外区(波长 $2.5\sim 25\mu\text{m}$);远红外区($25\sim 1000\mu\text{m}$)。近红外区波长较短,能量较大,多出现分子化学键振动的倍频和组合频,绝大多数有机化合物和许多无机化合物化学键振动的基频都出现在中红外区,在此区内几乎所有的化合物都有各自特征的红外光谱,常常用此来作定性鉴定;金属有机化合物和许多无机化合物的键振动,晶格振动以及转动光谱则多出现在远红外区。

近年来许多情况下使用波数(cm^{-1})代替波长来描述红外光谱。波数 ν 是波长 λ 的倒数:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda(\text{cm}) \quad (1)$$

分子内由各个价键所联结的原子之间的振动可以用谐振子来描述。对双原子分子来说,由价键联结的两个原子,可看作两个质量不等的球,而价键则看作是将这两个球连起来的弹簧,当它们作简谐振动时,其谐振频率为:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \quad (2)$$

式中 ν 为振动频率; m_1 、 m_2 为原子的原子量, $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 为折合质量; K 为力常数,它与两原子间的化学键的键能有关,键能愈高 K 值也愈高。由(2)式可见,常数 K 愈高振动频率愈高,折合质量愈高振动频率愈低。

振动能量的变化是量子化的。当一些由价键相联的原子或基团具有偶极矩,或在能阶改变后出现偶极矩时,都能吸收特定波长的电磁波而提高其能阶。对于完全对称的键,由于本身无偶极矩和提高能阶后也不出现偶极矩,因此不能吸收光子,也就不产生红外光谱。

由于双原子分子并非理想的谐振子,上述谐振频率在作精细计算时还应加适当的修正。

多原子分子振动频率的计算要复杂得多,因为双原子分子的振动方式只有一种,多原子分子随着原子数目的增加,其振动方式也愈益复杂。它不但存在原子之间沿着键轴改变键长的伸缩振动,还存在键角发生变化的弯曲振动。每一种振动还又可分为若干细节的振动,这些都对振动频率产生影响。分子的每一振动频率,在红外光谱中就可能出现该频率的吸收谱带。红外吸收带的强度可以用摩尔消光系数 ϵ 来表示

$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon c l \quad (3)$$

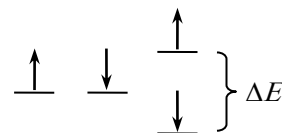
式中 A 为吸光度, ϵ 为摩尔消光系数, l 为样品厚度, c 为样品浓度。在实际工作中由于受仪器的影响,通常红外光谱文献中只有强(s)、中(m)、弱(w)来表示。

一个有机化合物的吸收带常有多个。在 $1400\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 区间,很多吸收带表示特征官能团的伸缩振动频率,因此对官能团鉴定很重要。在 $1400\sim 650\text{cm}^{-1}$ 区内有很多的吸收带,它们既

反映伸缩振动吸收也反映许多弯曲振动吸收，这一部分的图谱在鉴定化合物上很有用处，称为指纹区。假如一个化合物的指纹区与另一化合物在同一条件下测得的相同，即可能是同一化合物。

二、核磁共振波谱

许多原子核如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P 和 ^{19}F 和电子运动一样，可以绕一个轴顺时针或逆时针自旋而产生 \uparrow 或 \downarrow 磁场。通常自旋相反的同一种原子核有着相同的能量。外加磁场会产生能级分裂，与外加磁场平行的核(\uparrow)能量较低，相反者(\downarrow)能量高。



这种自旋分裂的能量差为 ΔE ，其值较小，用无线电频率的波照射，原子核即可使其吸收能量 ΔE ，由低能级(\uparrow)跃迁到高能级(\downarrow)。 ΔE 数值的大小取决于外加磁场的强度(H)，可观察原子核的自旋性质，以及原子核周围的电子对自旋原子核的屏蔽程度。

$$\Delta E = rHh/2\pi \quad (4)$$

式中 h 为普朗克常数， r 为比例常数，因原子核不同而异。

实际上，为了仪器设计的简便，常把核磁共振仪设计为电磁波频率固定不变，而外加磁场改变。外加磁场强度的增加或减少将会相应地改变 ΔE ，直到 ΔE 与电磁波辐射的能量相同，这时会产生辐射吸收。被高度屏蔽的原子核要有较高的磁场才能产生吸收。

电子在其轨道上的运动将产生与外加磁场方向相反的磁场，一个分子中原子核周围的化学环境不同，电子密度不同，这是影响 ΔE 数值的最主要因素。因此一个分子中化学性质不同的 ^1H ，将有着不同的跃迁能 ΔE 。例如，在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中有三种不同化学性质的氢原子，其NMR谱上有三种不同的吸收峰。此外，辐射吸收的量还正比于每种 H 原子的数目。这样可以计算出化学性质不同的各种氢原子的相对数目。

由于电磁波频率与外加磁场之间有定量的相互依赖关系， ΔE 可以用某一固定磁场下的电磁频率表示或者以某一固定频率下磁场强度表示。通常对某一质子从 \uparrow 变为 \downarrow 的能量并不用其绝对频率值 ν_s 表示，而用它与另一参比物的绝对频率 ν_r 的差值($\nu_s - \nu_r$)表示。这个差值除以仪器的频率称为化学位移(δ)。 ^1H NMR谱常用的参比物是四甲基硅烷(TMS)。

以上对核磁共振作一极简单的介绍。对自旋耦合这一极重要的现象则完全没涉及。此外，只讨论了 ^1H 一种同位素。而 ^{11}B 、 ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{19}F 等原子核的核磁共振波谱研究对了解化合物的结构起着重要作用。另外，核磁共振谱学的主要测量条件分为液相和固相两种，前者多使用氘代溶剂制备溶液用于鉴定可溶性的化合物结构，而后者则用来获得固相材料的内部结构信息。

三、质谱

图6为单聚焦质谱仪的示意图，系统处于高真空状态下，样品必须是一种气体或具有足够挥发性的物质，在升温时能够变为气体，气体在离子室内受电子轰击离子化形成离子束。由离子源出口狭缝 S_1 射出的离子束进行等速直线运动，通过长度为 L_1 的无场空间，进入开角为 ϕ_m 的磁场范围内；在与离子运动方向垂直的均匀磁场作用下，离子束进行圆周轨道运动；离子束离开磁场后，又以等速直线运动的方式通过无场空间 L_2 重新汇聚在检测器入口狭缝 S_2 附近。

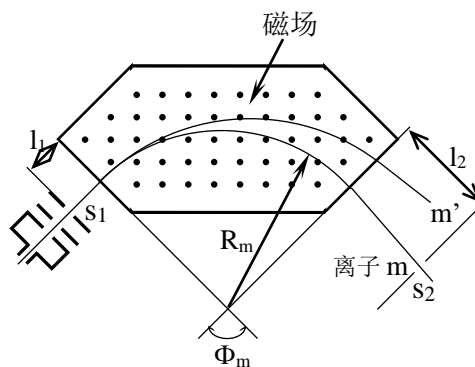


图6 单聚焦质谱仪简图

设离子质量为 m ，电荷为 e ，磁场感应强度为 B ，离子加速电压为 V ，离子在磁场中运动的曲率半径为 R_m ，则对于单一能量的离子束有：

$$m/e=4.82\times 10^{-5}B^2R_m^2/V$$

由式可见， m/e 与 B 、 R_m 、 V 等参数有关，改变这些参数，可以检测不同质量的离子。

实验五 用对-叔丁基杯[8]芳烃分离 C₆₀

一、实验目的

1. 了解超分子化学在化学分离中的应用；
2. 了解杯芳烃的合成；
3. 了解杯芳烃分离 C₆₀ 和 C₇₀ 的原理和方法。

二、背景介绍

分离技术是化学合成过程中的重要技术之一。常用的分离手段有重结晶、蒸馏、离子交换、萃取、色谱等，有各自独特的特点，应用范围也不同。杯芳烃类大分子的出现提供了一种新的化学分离手段，对某些特定的对象，综合分离效果甚至优于色谱。

杯芳烃 (Calixarene) 是由苯酚环和亚甲基在酚羟基邻位连接而成的大环分子化合物，形状恰似中空的茶杯。杯芳烃可以寄宿其它离子或分子，形成主客体型的超分子化合物，被称为是继冠醚和环糊精之后的第三代主体化合物。在超分子科学的诸多领域中，如超分子催化、仿生、人工模拟酶与分析、以及纳米结构自组装等，拥有广泛的应用前景。

富勒烯是由碳原子组成的、具有封闭笼形结构的 C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₄……等分子的总称，是碳的一种同素异形体。富勒烯的封闭笼形结构符合欧拉定理。常见富勒烯分子由 12 个五边形和一定数量的六边形组成，例如，C₆₀ 分子是一个包含 12 个五边形和 20 个六边形的 32 面体。实验发现，稳定的富勒烯笼满足独立五边形规则，即在多面体中五边形互不相邻。C₆₀ 是符合独立五边形规则的最小碳笼，其次为 C₇₀，图 1 为 C₆₀、C₇₀ 的结构示意图。

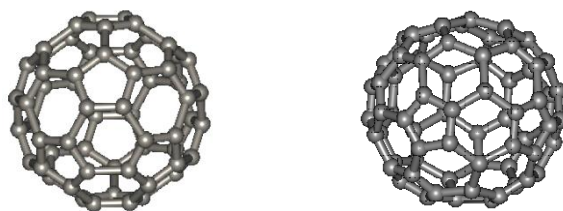


图 1 C₆₀ 和 C₇₀ 的结构示意图

富勒烯的常用制备方法有燃烧法和电弧法。电弧法采用石墨棒电极，在 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ Pa 氦气中经电弧放电生成大量富含富勒烯的烟炱 (5~20 W.%)；其中 C₆₀ 约占 80%，C₇₀ 约占 20%，及少量的高级富勒烯 (C₇₆、C₇₈、C₈₄ 等)。放电条件不同，富勒烯的含量和组成会有所不同。电弧法可用于在实验室里大量制备 C₆₀。

烟炱中的富勒烯常用甲苯、CS₂ 等溶剂提取，用色谱法和重结晶法进行分离。色谱分离法可得到高纯的富勒烯产品，但是每次分离的量相对较少，周期较长；使用活性炭为固定相，可以高效分离出 C₆₀，但是 C₇₀ 却吸附在活性炭上难以洗脱。重结晶法是一个大量提纯 C₆₀ 和 C₇₀ 的有效方法。在甲苯、二硫化碳和邻-二甲苯中，C₆₀ 的溶解度随温度升高而降低，最大的溶解度分别在 0°C (甲苯、二硫化碳) 和 30°C (邻-二甲苯)，而 C₇₀ 在三种溶剂中的溶解度随温度的升高而增加，因此可利用这个差异进行分级结晶，实现 C₆₀ 和 C₇₀ 的分离。这个分级结晶法的特点是，处理量较大，但难以兼顾产品的纯度和收率。

因为杯芳烃分子的容积由组成该分子的苯环数决定，苯环数越大杯容越大。因此在分离时，可根据欲分离富勒烯 (Fullerene) 分子的大小，选择适当大小的杯芳烃分子进行超分子分离，具有分离效果好，容量大的特点，是一种较理想、规模化分离 C₆₀、C₇₀ 的方法。

三、实验原理

对-叔丁基杯芳烃是一类最常见的、有代表性的杯芳烃。根据杯壁所含苯环的数目，命名为杯[4]芳烃（四个苯环）、杯[6]芳烃（六个苯环）和杯[8]芳烃（八个苯环）等。图 2 为几种杯芳烃的结构示意图。随着烃基的不同或者通过衍生化，可以获得多种类型的杯芳烃，它们在极性或非极性溶剂中的溶解性不同，可以满足各种特定的需求。杯芳烃具有较高的熔点（杯[4]、[6]、[8]芳烃的熔点分别为：342~344°C、372~374°C、418~420°C），高于相应的非环状化合物。

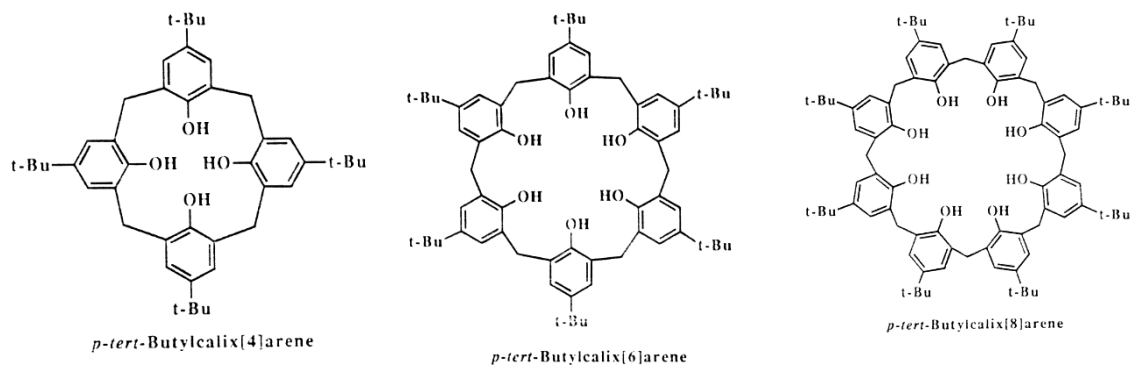
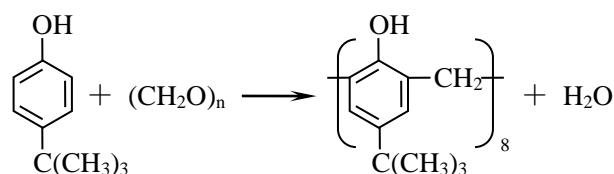


图 2 杯[4]芳烃（左）、杯[6]芳烃（中）和杯[8]芳烃（右）的结构示意图

对-叔丁基杯芳烃是由对-叔丁基苯酚和甲醛在一定的条件缩合而成。下图为合成对-叔丁基杯[8]芳烃的反应式：



杯芳烃能选择性地与 C_{60} 或 C_{70} 形成配合物。对-叔丁基杯[8]芳烃与 C_{60} 形成 1:1 的配合物，对-叔丁基杯[6]芳烃与 C_{70} 形成 1:2 的配合物（见附图 1）。图 3(a) 为对-叔丁基杯[8]芳烃的分子结构图，图 3(b) 为对-叔丁基杯[8]芳烃富勒烯配合物的分子结构图。在对-叔丁基杯[8]芳烃中，八个苯酚单体和八个亚甲基形成环形连接。由于羟基间形成分子内氢键，羟基端内缩，而烃基端的叔丁基间存在相互排斥，使杯口部向外张，形成一个杯型的空腔。该空腔的内径约为 1nm， C_{60} 的直径为 0.68nm，较好的适配度保证了对-叔丁基杯[8]芳烃· C_{60} 的生成；而与其它大直径的富勒烯分子则很难生成相应的配合物。杯[8]芳烃·富勒烯的配合物，不溶于甲苯，可从甲苯中析出；这些配合物与氯仿发生化学作用，导致配合物的解离，杯芳烃溶于氯仿，而 C_{60} 或 C_{70} 则为沉淀，从而使 C_{60} 、 C_{70} 得到分离。利用这个原理，可以用杯芳烃来分离富勒烯。

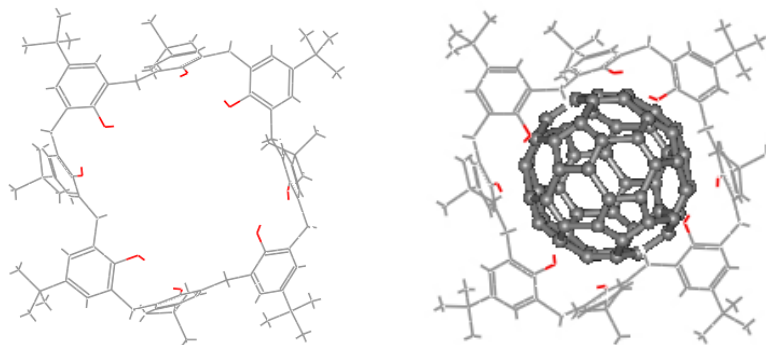
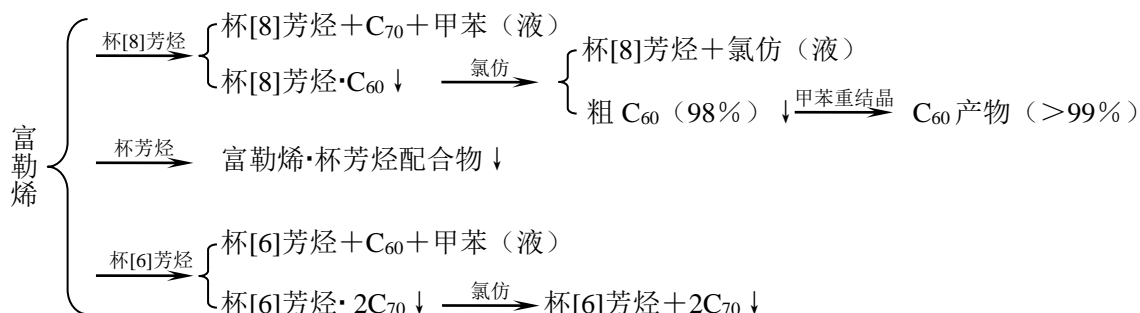


图 3 对-叔丁基杯[8]芳烃（左）和对-叔丁基杯[8]芳烃 C_{60} 配合物（右）分子结构图

杯[8]芳烃和 C_{60} 的配合原理还不很清楚。在该配合物中杯[8]芳烃和 C_{60} 之间的配位方式和晶体结构还不明确。 C_{60} 和 C_{70} 与杯[8]芳烃反应的动力学过程也不清楚，反应浓度的定量关系尚待研究。

富勒烯的杯芳烃分离路线如下：



纯 C_{60} 和 C_{70} 溶解在有机溶剂中的颜色分别为绛红色（紫红）和酒红色（棕红），可以用分光光度法测试含量，它们的 UV-Vis 吸收光谱见图 4。在纯 C_{60} 溶液中，只要有少量的 C_{70} 的存在，可以导致溶液颜色有显著变化，因此目视比色是一种确定 C_{60} 纯度的快速简便的方法。

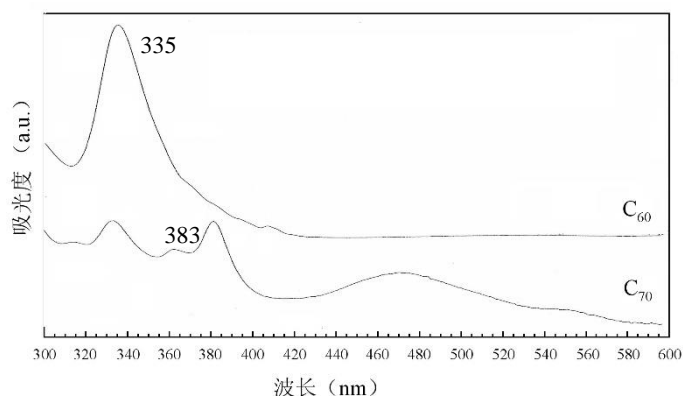


图 4 C_{60} 和 C_{70} 的紫外-可见吸收光谱图

四、实验内容

1. 从富勒烯混合物中分离和纯化 C_{60} ；
2. 测定产品 C_{60} 纯度和含量。

五、预习思考题：

1. 为什么 C_{60} 和 C_{70} 溶解在有机溶剂中的颜色分别为绛红色（紫红）和酒红色（棕红）？
2. 如何简便地判断 C_{60} 的纯度和含量？
3. 杯[8]芳烃与 C_{60} 能形成 1:1 的稳定配合物，是否有可能形成 2:1 的配合物？
4. 哪种杯芳烃能与 C_{70} 形成稳定的配合物，推测之间的结合力，并与杯[8]芳烃· C_{60} 比较？
5. C_{60} 和 C_{70} 的紫外-可见吸收光谱有何异同？

六、仪器和药品：

公用仪器设备：

紫外可见光谱仪（UV-6100）、磁力搅拌器(1, 配 30mm 细长磁子)、微量进样器(100 $\mu\text{L} \times 6$

个)、比色管(5 mL×8)、石英比色皿(10 mm×4)、循环水泵(3)、量筒(20 mL×2、100 mL×2)、含 C₇₀ 甲苯回收瓶(2500 mL×2)、含 C₆₀ 甲苯回收瓶(500 mL×2)、氯仿回收瓶 (500 mL×2)、电子天平(1%×2、1%×2)、超声波清洗器(80KHz×4)、剪刀(3)、气流烘干器(2)、滤纸(125 mm)、烧瓶超声固定架(1, 自制)、定性滤纸(12.5cm)、结晶皿(100 mm×6, 油浴用)、烧杯(200 mL×6, 水浴用)。

个人用仪器设备:

锥形瓶(150 mL×1, 配橡皮塞)、单口烧瓶(150 mL×2, 19#, 配橡皮塞)、三角漏斗(80 mm×1, 40 mm×1)、离心管(10 mL×6)、玻璃棒(2)、试管架、一次性滴管(2)、弧形磁子(20mm×1)、烧瓶托(1)、样品瓶(125 mL×1)、比色管(5 mL×1)、刻度移液管(1 mL×1)、容量瓶(10 mL×1)、铁架台、螺旋夹、烧瓶夹、水银温度计(150°C×1)。直型冷凝管(300 mm×1, 19#, 配乳胶管)、

试剂:

富勒烯混合物(100 mg/人)、杯[8]芳烃(A.R.)、甲苯(A.R.)、氯仿(A.R.)、聚乙二醇-400(A.R.)。

七、实验步骤

1. 从富勒烯混合物中分离和纯化 C₆₀

称取富勒烯混合物约 100mg 并置于锥形瓶中, 加适量甲苯超声溶解 20-30 分钟, 配成约含 1mg/mL C₆₀ 的溶液, 自然过滤到圆底烧瓶中。滤液中加入稍过量(1.2-1.5 倍)对-叔丁基杯[8]芳烃, 经充分溶解后, 超声 20~30 分钟后, 离心去母液。用 50 mL 甲苯转移沉淀于圆底烧瓶中, 加热回流至悬浮物充分溶解即可, 溶液颜色变为紫红色(应避免长时间回流)。将溶液置入超声仪器中超声 20~30 分钟后, 出现沉淀状不溶物。离心分离, 除去上清液, 甲苯挥发干后, 得到黄绿色固体。加入 10 毫升甲苯洗涤固体后, 再次离心, 至上清液无色(需洗涤二次)。转移上清液后, 加入适量(<20ml)氯仿将固体重新悬浮, 并置于水浴(~60°C)加热溶解。溶液颜色将会变为淡紫色, 并有黑色颗粒状固体析出; 冷却至室温后, 离心分离得到黑色固体 C₆₀ 产物。

2. 测定产品纯度和含量

黑色固体 C₆₀ 产物用 50ml 甲苯溶解, 用光度法(UV-6100 分光光度计, 基准物和工作曲线由试验室提供)测富勒烯混合物、C₆₀ 粗产品和 C₆₀ 溶液浓度。比色法测定产物纯度(标准色阶由试验室提供)。剩余 C₆₀ 甲苯溶液回收。

注意: 由于富勒烯及其衍生物价值昂贵, 所有富勒烯和其衍生物都必须按指定容器回收!

八、结果和讨论

1. 计算 C₆₀ 甲苯溶液中的 C₆₀ 含量和收率;
2. 讨论加热回流和超声在对-叔丁基杯[8]芳烃分离 C₆₀ 和 C₇₀ 中的作用;
3. 根据附图 2 讨论对-叔丁基杯[8]芳烃分离 C₆₀ 和 C₇₀ 的效率, 能否做到 C₆₀ 和 C₇₀ 的完全分离(收率和纯度都达到 99%)? 如何做到?

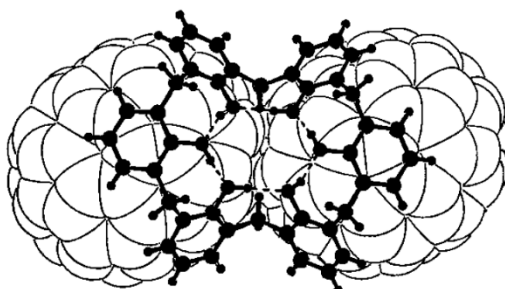
思考题:

1. 杯芳烃分离富勒烯(C₆₀ 和 C₇₀)是否达到了热平衡? 请设计一个实验证明方案。
2. 杯[8]芳烃和 C₆₀ 甲苯溶液在超声作用下生成配合物沉淀, 解释超声在其中所起的作用, 并与其它促进反应的方法(如加热搅拌、搅拌)做优劣比较。
3. C₇₀ 在杯[8]芳烃的配合物中是吸附状态还是配合状态? 如何证明?
4. 影响 C₆₀ 纯度的主要因素是什么? 用对-叔丁基杯[8]芳烃提纯 C₆₀ 有没有极限? 要使 C₆₀ 的纯度达到 99% 以上, 重结晶是否必要(最好用实验说明)?

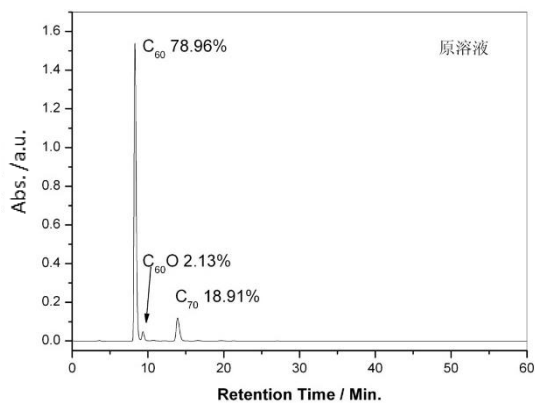
5. 请解释各阶段所生成的沉淀颜色变化的原因。
6. 本实验甲苯溶液需回收使用，但甲苯中混入少量氯仿就无法完成分离过程，为什么？

参考文献

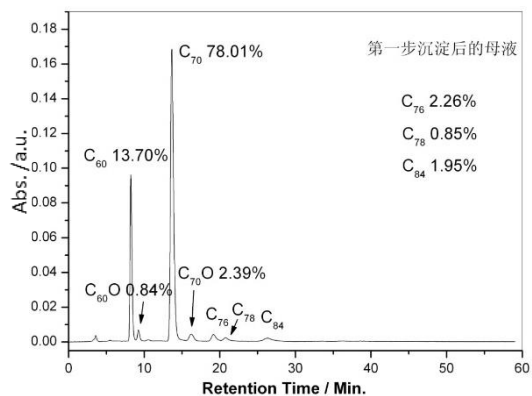
1. C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782, 1981.
2. C. D. Gutsche, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 161, 1983.
3. C. D. Gutsche, *Calixarene: Monographs in Supramolecular Chemistry*. J. F. Stoddant, R. Soc. Chem., 1989, London.
4. J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature*, **368**, 229, 1994.
5. 蔡瑞芳, 陈健, 黄祖恩, 邵倩芬等, *复旦学报(自然科学版)*, **34**, 223, 1995.
6. R. M. Williams, J. M. Zwieter, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6965, 1994.
7. T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 699, 1994.



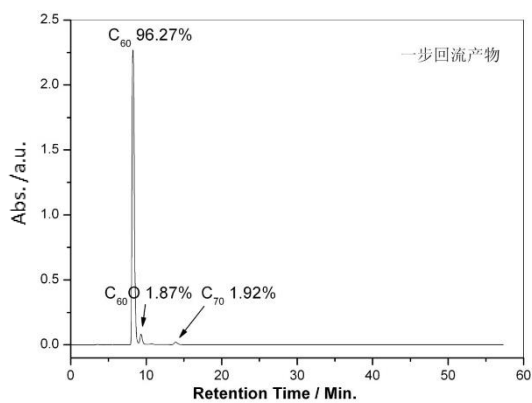
附图 1: 杯[6]芳烃·2C₇₀的结构图。杯[6]芳烃的原子和化学键由球、棒表示，氢键由虚线表示；C₇₀分子用van der Waals surface表示 [J. L. Atwood, L. J. Barbour, C. L. Raston, I. B. N. Sudria, *Angew. Chem.* 1998, **37**, 981.]。



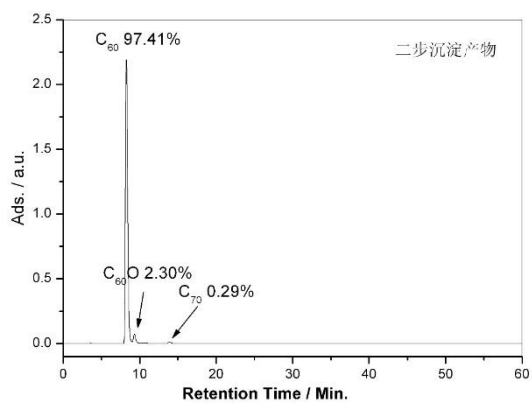
附图 2.1: 原溶液的色谱图



附图 2.2: 第一步沉淀后母液的色谱图



附图 2.3: 一步回流后产物色谱图



附图 2.4: 二步沉淀产物色谱图

附图 2: 用杯芳烃分离富勒烯时 C₆₀ 和 C₇₀ 百分浓度的相对变化。图中 C₆₀O 为氧化碳六十。

实验六 [Co(II)(Salen)]载氧体的制备及吸氧性质的测定

一、实验目的

1. 通过钴载氧体的合成了解钴配合物分子氧配体的吸附和解附机制；
2. 通过对气体体积的测量了解理想气体气态方程的实际应用。

二、背景介绍

生物无机化学是无机化学的重要分枝科学，相关研究主要集中在三个领域：测定生物功能分子的结构和阐明作用机理，结合结构化学和溶液化学、探索含金属生物大分子结构与功能关系，以及通过合成模型化合物或结构修饰研究结构-机理关系。人工合成载氧模拟化合物是其中的一个重要方面。

在生物体内存在很多含有过渡金属离子的蛋白质，这些含金属蛋白质在一定条件下能够与分子氧形成配合物，并可逆地吸、放氧气，以供有机体生命活动的需要。例如，含铁的肌红蛋白(myoglobin)、血红蛋白(hemoglobin)；含铜的血蓝蛋白(hemocyanin)；含钒的 hemovanadin 等。为搞清这些蛋白质能够可逆放氧的机理，生物无机化学家们合成了许多模型化合物进行研究。比较有代表性的模型化合物是金属（钴、镍、钇、铈等）—西弗碱（及其衍生物）体系和铁—卟啉（及其衍生物）体系。

Co-Schiff (Co(II)(salen)) 是最早 (1938) 发现的人工合成氧载体，此后 Co-Schiff 配合物便一直是配体化学及生物化学领域中比较活跃的课题。60 年代，该领域的工作再次成为热门，新的兴趣主要集中在天然生物氧载体的模拟。70 年代以后，主要的研究集中在 Co(II)(salen) 的取代产物的合成、结构和性质的测定方面。从国内外大量文献来看，人工合成载氧模拟化合物进行相关研究虽然已经经过七十多样，合成了百余种化合物，但氧载体配合物及其双氧加合物的研究仍是一个有意义的课题并有着广阔的应用前景。

三、实验原理

Co(II)配合物—N,N'-二水杨醛乙二胺合钴[Co^{II}(Salen)] [1,2,3](图 1)是人工合成载氧模拟化合物的重要代表之一。

由于制备方法不同，配合物[Co(II)(Salen)]可以两种不同形式的固体存在。一种呈暗红色胶冻状（活性型，图 2），另一种则是暗红色结晶（非活性型，图 3）。活性体在室温下能迅速吸收氧气，非活性体在室温下稳定，不吸收氧气。

从图 2、3 可以看到，两种形式的[Co(II)(Salen)]配合物均为双分子聚合体。在活性型[Co(II)(Salen)]分子中的 Co 与另一个分子的 Co 键合。在非活性型中 2 个 [Co(II)(Salen)] 分子中的 Co 相互与第二个[Co(II)(Salen)]分子的 O 结合。活性型的配合物[Co(II)(Salen)]在室温下吸氧而高于室温时则释放出氧气。这种循环过程可以进行多次观察，但载氧能力依次降低。

非活性型[Co(II)(Salen)]在非质子化溶剂(L)，如，二甲基亚砜(dimethylsulfoxide, DMSO)；二甲基甲酰胺 dimethyl formamide, DMF)；

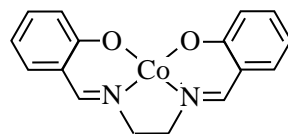


图 1 N,N'-二水杨醛乙二胺合钴

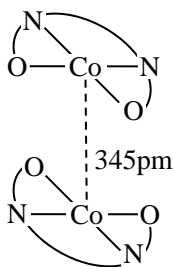


图 2

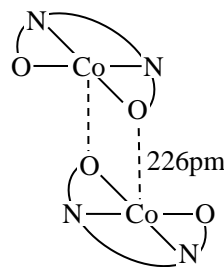
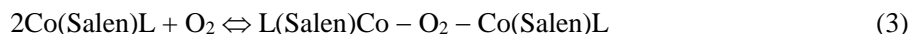
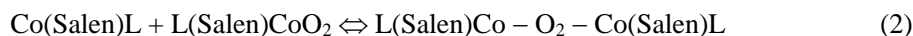


图 3

吡啶(pyridine)中能吸收环境中的氧形成氧分子配位的配合物。从钴(II)配合物的载氧作用研究中发现, $[\text{Co(II)(Salen)}]$ 与氧的反应经历不同的历程, 生成不同的产物。



即, Co 与 O_2 形成配合物的摩尔比为 1:1 或 2:1 (结构如图 4 所示)。

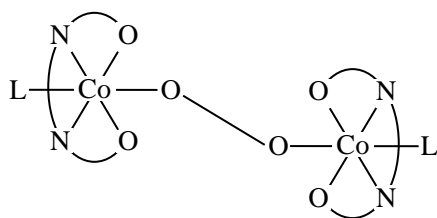


图 4 $[\text{Co(II)(Salen)}]_2\text{L}_2\cdot\text{O}_2$ 结构示意图

在 25°C , 1 大气压下, 氧分压接近于 1 时, 反应(1)反应进行的很快, 几分钟就能完成反应。后两个反应则稍慢, 在实际过程中上述反应可能同时存在。具体那个反应占据优势, 根据反应条件(配体(L)、温度、压强、溶剂、搅拌的速度、产物颗粒的大小和形状等)的变化而变化。

L 为 DMF 时, 产物 $[(\text{Co(II)Salen})]_2(\text{DMF})_2\cdot\text{O}_2$ 是颗粒极细的暗黑色沉淀, 用普通过滤法较难分离, 可采用离心方法分离。氧与钴的摩尔比可用直接元素分析或气体容积测量方法测定。

$[(\text{Co(II)Salen})]_2(\text{DMF})_2\cdot\text{O}_2$ 在氯仿或苯等溶剂中将慢慢溶解, 不断地在沉淀表面放出氧气, 同时生成暗红色的 $[\text{Co(II)(Salen)}]$ 溶液。在氯仿、乙醇混合溶液能促进 $[(\text{Co(II)Salen})]_2(\text{DMF})_2\cdot\text{O}_2$ 的分解。在氯仿层上加 1~2 mL 水有利于观察气体的逸出。

四、实验内容

1. 制备非活性型配合物 $[\text{Co(II)(Salen)}]$;
2. 平衡液面法测定非活性型 $[\text{Co(II)(Salen)}]$ 的吸氧量。

五、预习思考题

1. 当实验内容很多时, 如何安排实验顺序, 合理利用实验时间?
2. Co(II)Salen 有哪两种形态, 结构是什么? 与氧结合的特点、生成和转化条件是什么?
3. 乙二醇加入过量的后果是什么?
4. 回流的作用是什么? 依据什么判断可以停止回流? 回流时是否应通氮气?
5. 请比较平衡液面(测量过程中两根量气管中液柱等高)和非平衡液面测量法(测量前后两根量气管中液柱不等高)的不同?
6. 温度对体积测量影响很大, 哪些因素会引起测量体系的温度产生变化? 如果整个吸氧测量体系体积为 150ml, 0.1g 产品吸收氧气 5ml, 温度变化 1 度时, 体积测量的误差有多大?
7. 氯仿层上覆盖水层有利于观察氧气的释放, 为什么?
8. 本实验测量体系中, 公式 $P_0 = P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_L$ 是否成立? $\Delta n_{\text{O}_2} = (P_0 - P_{\text{H}_2\text{O}} - P_L) \Delta V / RT$ 是否成立? 为什么?

式中 P_0 为测量时大气压强、 P_{O_2} 为氧分压、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的饱和蒸气压、 P_L 为溶剂饱和蒸气压、 Δn_{O_2} 为反应前后氧分子摩尔数的变化、 ΔV 为测量前后体系的体积变化、 R 为气体常数、 T 为

绝对温标。

六、仪器和药品：

公用仪器设备：

离心机(6)、氧、氮气钢瓶(各 1)、水泵(3)、天平($1\% \times 2$ 、 $0.01\% \times 4$)、吸量管($0.5\text{ mL} \times 1$ 、 $1\text{ mL} \times 1$)。

个人用仪器设备：

电磁搅拌器(1)、三口瓶($14\#$ $100\text{ mL} \times 2$)、冷凝管($14\#$ $200\text{ mm} \times 1$)、玻璃砂漏斗($100\text{ 目} \times 1$)、烧杯($50\text{ mL} \times 1$ 、 $250\text{ mL} \times 1$)、吸滤瓶($250\text{ mL} \times 1$)、水浴槽($100\text{ mm} \times 2$)、量筒($10\text{ mL} \times 1$)、刻度量气管(1)、加料弯管(1)、通气管(1)、离心试管($10\text{ mL} \times 3$)、玻璃搅棒(1)、小药勺(1)、三角漏斗($50\text{ mm} \times 1$)、煤油温度计($100^\circ\text{C} \times 1$)、磨口活塞($14\# \times 3$)、橡皮翻口塞($14\# \times 1$)、一次性注射器($5\text{ mL} \times 1$)、氧气球(1)、一次性吸管(1)。

试剂：

四水醋酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、水杨醛 $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ (A.R.)、乙二胺(A.R.)、二甲基甲酰胺(DMF、A.R.)、无水乙醇(A.R.)、二甲基亚砷(DMSO、A.R.)、氯仿(A.R.)、丙酮(A.R.)、去离子水。

七、实验步骤：

1. 制备非活性型配合物 $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]$ 。

在 100 mL 烧杯中直接称取 0.48g (0.0019 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加 3.5 mL 去离子水溶解。用 1 mL 吸量管量取 0.40 mL (0.0037 mol) 水杨醛，并全部移入 100 mL 三口瓶中，加入 20 mL 无水乙醇，摇匀。用 0.5 mL 吸量管吸取 0.125 mL (0.0018 mol) 乙二胺移入烧瓶（4~5 分钟后，溶液中生成黄色片状结晶）。按图 5 接好合成装置，开动电磁搅拌，水浴加热至黄色片状结晶全部溶解，保持水浴温度为 $70\text{--}80^\circ\text{C}$ （保持乙醇回流）。经烧瓶二通活塞通氮气 5 分钟后，保持每秒 1-3 气泡（若判断会倒吸，气流可适当加大），用注射器将醋酸钴溶液通过翻口塞慢慢注入三口瓶中(图 5)（记录加入时间和水浴的温度）。如果醋酸钴加入较快，最初生成的产物为棕色胶冻状沉淀物，保持回流约 10-20 分钟，至沉淀物全部转变为暗红色晶状体。停止加热，移去水浴，以冰水浴冷却烧瓶。在此整个过程中，系统都保持氮气气氛。冷却烧瓶至室温，将结晶转移至玻璃砂漏斗中，抽干(滤液倒回回收瓶，不要用母液洗烧瓶和沉淀)。沉淀用 $5 \times 3\text{ mL}$ 水洗涤三次， $1.5 \times 2\text{ mL}$ 无水乙醇洗涤两次，最后用 1.5 mL 丙酮洗一次，抽干（注意洗涤过程中不要搅动沉淀）。产品转移到洗净烘干称重的表面皿中，在烘箱中 $80\text{--}100^\circ\text{C}$ 烘干 1 hr，产物称重，计算产率。漏斗用少量 6 mol 酸浸泡洗涤，再用大量水过滤洗涤后备用。

2. 平衡液面法测定非活性型 $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]$ 吸氧量

安装吸氧装置。粗称 $0.11\text{--}0.12\text{g}$ $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]$ ，通过干燥漏斗转移至已称重的洗净干燥三口瓶（注意样品不要粘在瓶口），记录三口瓶增重，按装置图 6 所示安装好仪器（刻度量气管不能挂水珠）。

取 5 mL DMF（或 DMSO）于加料弯管中，将加料弯管与烧瓶连接（注意加料弯管角度，防止提前加入溶剂），用滴管往量气管内加 1 mL 去离子水。氧气袋充气后与二通活塞连接。

排除空气，检漏。对氧气袋施压，使空气通过刻度量气管排出，至氧气袋中的氧气全部排出，关闭活塞。在刻度量气管中加水~ 5 mL ，如果液面不变化(至少 10 分钟，使体系达到热平衡)，如有漏气现象（液面有明显变化）请检查凡士林是否涂匀，仪器的联接是否正确，然后重复上述过程。

确认系统不漏气后（在液面高度差大于 2cm 前提下，液面三分钟内变化小于 0.03ml），使活塞 1 脱离氧气源，然后打开活塞通大气，当两量液管液面高度相同（相差小于 0.03ml）时再关闭活塞（保持量气管垂直），记录量气管中液面位置，然后转动加料弯管，使 DMF 进入烧瓶，快速搅拌，观察反应物的变化，并及时向量气管中补充水，维持左右量气管的液面高度相同，每 20-40s 记录一次量气管中液面位置，直至液面高度三分钟内变化小于 0.03ml。计算实际吸氧体积。

必要时，请用吸收体积对时间作图，以判断反应是否完成。

注意：由于气温的微小变化也会明显影响量气管内液面的变化，所以量气系统应远离任何热源，且量气系统表面不应粘附任何溶剂，容器内不得含有除 DMF 外的任何有机物蒸气，接好实验装置后不能再直接用手触摸仪器的密闭部分。

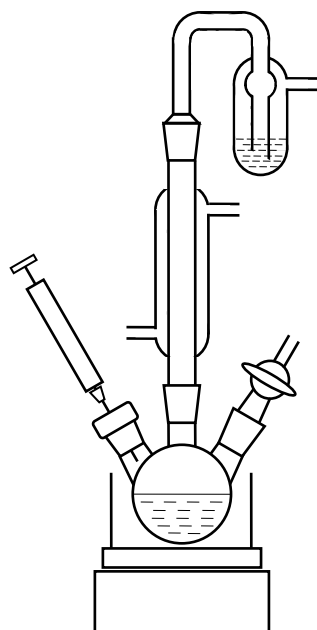


图 5 [Co(II)(Salen)₂]合成装置图

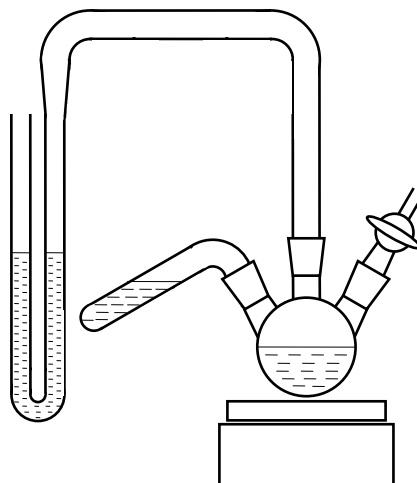


图 6 [Co(II)(Salen)₂]吸氧装置图

3. 氧加合物[Co(II)(Salen)₂]₂L₂·O₂在不同溶剂中氧气的释放。

把 2 中生成的氧加合物[Co(II)(Salen)₂]₂L₂·O₂转移至 3 支 10 mL 离心试管中，中速离心分离约~5 min。小心倾倒入上层溶液于回收桶中（尽可能将溶剂分离掉），保留管底残渣（不必干燥）。取在第一只试管中加入 4 mL 氯仿和两毫升水，第二只试管中加入 4mL 氯仿、乙醇混合溶液（氯仿:乙醇=11:）和 2 mL 水，第 3 只试管加 50%乙醇 6 mL。将 3 管倾斜放置，但均不要搅拌，观察并记录现象。2~3 分钟后分别轻轻搅动，比较搅动前后的现象，并加解释。

注意，加入溶剂时，应沿管壁慢慢加入，不要将沉淀冲起。

八、结果和讨论：

1. 计算合成反应产率；
2. 测定吸氧量的实验记录；
3. 推导吸氧量 Δn 的计算公式和西佛碱钴的吸氧比率($O_2(\text{mol}) / [Co(II)(Salen)](\text{mol})$)，写出吸氧和放氧过程的反应方程式；
4. 根据吸氧率分析吸氧产物可能的组成，如吸氧率不是简单整数比，分析可能的原因。

思考题

1. 是否可以用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行同样的反应? 为什么?
2. 请用公式说明, 如果量气管两边管径不同时, 对体积测量精度是否有影响, 影响有多大?
3. 请用公式说明, 采用左右液面高度差方法进行吸氧体积测量时, 由不同液面形成的体积差是否就是吸氧体积?
4. 如果测量结果 $\text{O}_2 / [\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})] < 0.5$, 请分析原因并提出合理的实验措施。

设计实验:

1. 用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行同样的反应。
2. 合成时加入过量乙二胺, 看能否得到产物?
3. 存在配体气氛 (如 DMF 等) 条件下, $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]_2\text{L}_2$ 固体 (不直接与配体溶剂接触) 能否和氧气作用直接生成 $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]_2\text{L}_2 \cdot \text{O}_2$? 如何验证?
4. $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]_2\text{L}_2 \cdot \text{O}_2$ 在氯仿中能放出全部氧气吗? 在什么条件下可以放出? 如何验证?
5. $[\text{Co}(\text{II})(\text{Salen})]_2\text{L}_2$ 吸氧后, Co(II) 的价态是否有变化? 怎样验证?

参考文献

1. C. Floriani and F. Calderazzo, *J. Chem. Soc (A)*, 946, 1969.
2. L. Kelven, J. Peone, S. K. Madan, *J. Chem. Educ.*, 50, 670, 1973.
3. T. G. Applleton, et al. *J. Chem. Educ.*, 54, 443, 1977.
4. M. J. Carler, D.P. Rillema, F. Basolo; *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 392, 1974..
5. K. Nakamoto, Y. Nonaka, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3386, 1982.
6. D. Chen, A. E. Martell, Y. Sun, *Inorg. Chem.*, 28, 2647-2652, 1989.
7. 戴寰, 李进, 韩志坚, 陈汉文, *无机化学学报*, 4(1), 61-67, 1988.
8. 韩志坚, 周洪, 陈汉文, 戴寰, *无机化学学报*, 8(4), 421-426, 1992.
9. 郭德威编著, *生物无机化学概要*, 天津科学技术出版社, 1990 (p162-169).

实验七 醋酸亚铬二水合物的合成与表征

一、实验目的

1. 合成醋酸亚铬水合物，学习无氧合成技术；
2. 测定醋酸亚铬水合物的磁化率，了解物质的磁性；
3. 了解醋酸亚铬水合物中多重金属键的成键和结构特征。

二、背景介绍

磁化率与分子磁矩

物质的磁性是物质内部带电粒子的运动产生的，任何带电粒子的运动都必然在它周围的空间产生磁场。而磁场的性质取决于带电粒子（电子和原子核）的运动状态。因此测量物质（特别是配合物）的磁性是研究物质结构的常用手段之一。它可以帮助人们了解配合物中心离子的电子结构和氧化态，从而有助于人们更深刻地认识物质所具有的各种性质。

置于磁场中的物质会感应出一个附加磁场 H' ，这时物质内部的磁场强度 B 等于外加磁场强度 H 与附加磁场强度 H' 之和，即

$$B = H + H' = H + 4\pi KH \quad (1)$$

B 又称为磁感应强度； K 为物质的体积磁化率，它是单位体积内磁场强度的变化。根据 K 和 H' 的特点可以把物质分为三类：

$K < 0$ ，物质内部感应磁场 H' 的方向与外加磁场 H 的方向相反，称为反磁性物质；

$K > 0$ ， $H' < H$ ，物质内部感应磁场 H' 的方向与外加磁场 H 的方向相同，且当外加磁场消失时物体的磁性完全消失，称为顺磁性物质；

$K > 0$ ， $H' > H$ ，物质内部感应磁场 H' 的方向与外加磁场 H 的方向相同，且当外加磁场消失时物质的磁性并不完全消失，存在所谓剩磁现象，称为铁磁性物质。

在化学上常用比磁化率 χ 和摩尔磁化率 χ_m 表征物质的磁性，它们的定义是：

$$\chi = \frac{K}{\rho} \quad (2)$$

$$\chi_m = \chi M = \frac{K}{\rho} M \quad (3)$$

式中 ρ 是物质的密度， M 是物质的摩尔质量， χ_m 是 1 摩尔物质磁化能力的量度。在 CGSM 单位制中， χ 的单位是厘米³/克($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)， χ_m 的单位是厘米³/摩尔($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)，在 SI 单位制中， χ 的单位是米³/公斤($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)， χ_m 的单位是米³/摩尔($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。所以，SI 单位制和 CGSM 单位制中摩尔磁化率的换算关系为：

$$1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} (\text{CGSM}) \times 4\pi \times 10^{-6} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} (\text{SI})$$

物质的摩尔磁化率 χ_m 为摩尔顺磁磁化率 $\chi_{\text{顺}}$ 和摩尔反磁磁化率 $\chi_{\text{反}}$ 之和，即：

$$\chi_m = \chi_{\text{顺}} + \chi_{\text{反}} \quad (4)$$

反磁磁化率是由分子中的诱导磁矩产生。当分子中的所有电子都自旋成对时，分子处于自旋单重态，没有永久磁矩。在外加磁场中，电子的自旋仍两两偶合，分子的净自旋磁矩仍为零。但在外加磁场的诱导下，电子的轨道运动在磁场方向出现净的轨道磁矩，方向与外加磁场相反。因此在宏观上物质表现出反磁性。因为一切分子中都存在自旋成对的电子，所以一切分子都具

有反磁性质。

大量实验结果表明，化合物的摩尔反磁磁化率与温度无关，且具有加和性，即分子的摩尔反磁磁化率等于组成分子的离子(或原子)的摩尔反磁磁化率与配体的摩尔反磁磁化率之和：

$$\chi_{\text{反}} = \sum n_A \chi_A + \sum n_B \chi_B \quad (5)$$

式中 n_A 为分子中摩尔磁化率为 χ_A 的离(原)子数， n_B 为分子中摩尔磁化率为 χ_B 的配体数。因此摩尔反磁磁化率可以通过计算获得，摩尔反磁磁化率均小于零。

顺磁磁化率是由分子中的永久磁矩产生。当分子中有自旋未成对电子时，分子具有净自旋磁矩，同时如果电子的轨道角动量平均值不为零，则电子的轨道运动也对分子磁矩有贡献。因此含未成对电子的分子的磁矩 μ_m 等于未成对电子自旋磁矩 μ_s 和轨道磁矩 μ_L 的矢量和：

$$\mu_m = \mu_s + \mu_L \quad (6)$$

μ_m 是分子的永久磁矩，分子的热运动使这些永久磁矩随机取向，对外不显磁性。当外加磁场时，这些永久磁矩将顺外磁场方向排布，使磁场加强。虽然含有未成对电子的分子都具有反磁性，但由于在数值上顺磁性一般远大于反磁性，因此含有未成对电子的分子在宏观上显顺磁性。

第四周期过渡元素化合物的顺磁磁化率主要由分子中电子自旋贡献，因此当分子中不存在轨道磁矩，或者轨道磁矩与自旋磁矩相比可以忽略，则分子磁矩 μ_m 与未成对电子数的关系为：

$$\mu_m = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (7)$$

顺磁磁化率 $\chi_{\text{顺}}$ 与分子磁矩 μ_m 的关系，一般服从居里定律

$$\chi_{\text{顺}} = \frac{N_A \mu_m^2 \mu_0}{3kT} \quad (8)$$

式中 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ 为真空磁导率。

在 SI 单位制中，由(8)式可得

$$\mu_m = (3kT\chi_{\text{顺}}/N_A \mu_0)^{1/2} = 1.3982 \times 10^{-21} (T\chi_{\text{顺}})^{1/2} = 797.7 (T\chi_{\text{顺}})^{1/2} \mu_B \quad (9)$$

式中 N_A 为阿佛加德罗常数， k 为玻耳兹曼常数， μ_m 为分子磁矩， μ_B ($9.274078 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$) 为玻尔磁子，是单个自由电子自旋产生的磁矩。结合(7)、(9) 两式，分子中不成对电子数为：

$$n = (1 + 797.7^2 \chi_{\text{顺}} T)^{1/2} - 1 \quad (10)$$

根据 SI 单位制和 CGSM 单位制中摩尔磁化率的换算关系，在 CGSM 单位制中，分子中不成对电子数为：

$$n = (1 + 2.828^2 \chi_{\text{顺}} T)^{1/2} - 1 \quad (11)$$

多核配合物的磁性不同于单核配合物，不等于各个中心离子磁性的简单加和。在多核配合物的中心离子为顺磁性离子时，中心离子间存在电子—电子的相互磁交换作用。但这种相互磁交换作用目前还不能由实验直接求得，理论计算又有很大困难。目前主要是通过理论模型与变温磁化率数值的拟合来加以评估。

磁化率的测量

测量磁化率的方法很多，本实验使用古埃(Gouy)天平法。它的基本原理是，当样品一端处在磁场中心(磁场强度为 H_1)，而另一端处在磁场边缘(磁场强度为 H_0)，样品中的感应磁场将与

外磁场产生相互作用，使样品受到力 F 的作用。

$$F = -0.5(\kappa - \kappa_0)A(H_1^2 - H_0^2) \quad (12)$$

式中 κ 是样品的磁化率， κ_0 是被样品排开的气体的磁化率， A 为样品管的截面积。

如果在氮气中测量， κ_0 可以忽略不计[在空气中测量 $\kappa_0 = 2.9 \times 10^{-8}$ (CGSM 单位制)]。如果 $H_0 \ll H_1$ 则 H_0 也可忽略，因此(12)式可以简化为：

$$F = -0.5 \kappa H^2 A \quad (13)$$

样品在磁场中受到的作用力 F 可以在有磁场和无磁场时的两次测量获得，即：

$$F = (\Delta W_1 - \Delta W_0)g \quad (14)$$

式中 ΔW_1 为内装待测样品的样品管在有磁场和无磁场时的质量差， ΔW_0 为空样品管在有磁场和无磁场时的质量差， g 为重力加速度。

结合(13)式和(14)式，可导出样品的磁化率：

$$\kappa_{\text{样}} = \kappa_{\text{标}} F_{\text{样}} / F_{\text{标}} = \kappa_{\text{标}} (\Delta W_1 - \Delta W_0) / (\Delta W_2 - \Delta W_0) \quad (15)$$

式中 ΔW_2 是内装标准样品的样品管在有磁场和无磁场时的质量差。

样品的摩尔磁化率为：

$$\chi_m = \chi_{\text{莫}} MW_{\text{标}} (\Delta W_1 - \Delta W_0) / [(\Delta W_2 - \Delta W_0) W_{\text{样}}] \quad (16)$$

式中 $W_{\text{标}}$ 和 $W_{\text{样}}$ 分别为标准样品和被测样品在无磁场下的重量， $\chi_{\text{莫}}$ 是标准样品莫尔盐的比磁化率。

三、实验原理

$\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 是一种深红色的晶体，早在 1844 年该化合物就已被发现，但其金属-金属多重键的性质和正确的结构却是在二十世纪 70 年代初才被确定下来(图 1)。

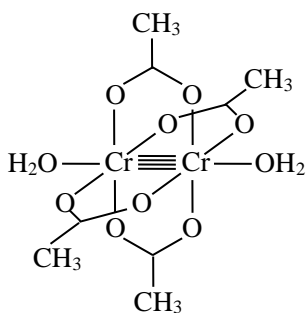


图 1

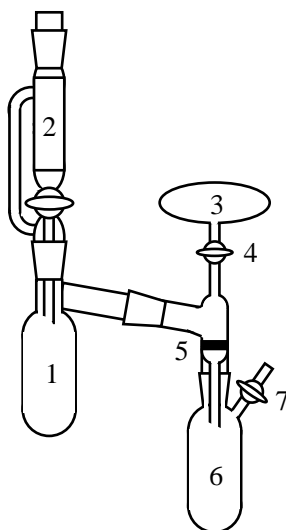


图 2

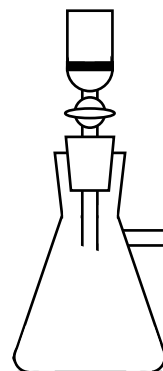
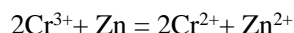


图 3

$\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 是最稳定的亚铬化合物之一，但仍易被空气中的氧气氧化，因此须在隔绝空气的条件下用 Cr(III) 盐溶液还原制备。本实验用 Zn 做还原剂制备 CrCl_2 ，再将 CrCl_2 与 CH_3COONa 水溶液反应。因 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 在水中的溶解度较小，混和后即从溶液中析

出,从而与 Zn^{2+} 分离:



$\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 是 $\text{Cr}_2(\text{OOCR})_4\text{L}_2$ 型化合物中最重要的一种。分子中 Cr-Cr 键的距离为 236 pm, 短于金属中 Cr-Cr 键的距离 249 pm, 这表明在 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 分子中的 Cr-Cr 间存在强相互作用。一般认为在 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 分子中, d^4 构型的 Cr(II) 通过形成金属-金属 σ 、 π^2 和 δ 键实现 d 电子的完全配对, 因此呈现反磁性。本实验通过测定 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 的磁化率, 计算其有效磁矩和不成对电子数, 来判定 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 中金属多重键结构。单核铬(II)化合物一般具有强顺磁性(分子磁矩 $\mu \sim 4.95 \mu_B$), 而深红色 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 的分子有效磁矩却要小得多(文献值 $\mu_m \sim 0.53 \mu_B$); 因此, 产物中少量的单核铬(II)、铬(III)化合物的存在会严重增大产物的宏观顺磁性, 故制备过程中需要特别注意防止铬(III)还原不彻底和铬(II)离子的再度氧化。

潮湿的 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 在空气中很快氧化, 干燥的 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 能在空气中短时存放, 但长期在空气中放置时, 会氧化成灰色。所以, 新合成的 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 应立即在密封容器中保存。同时, 所制备的 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 晶体应尽可能大, 以延缓产物氧化过程的进行。

四、实验内容:

1. CrCl_2 的合成;
2. 醋酸亚铬水合物的合成;
3. 磁化率的测定。

五、预习思考题:

1. 还原时, 如何合理控制浓盐酸的加入量、加入时间? 不同的加入量、加入时间将对还原反应产生什么影响?
2. 用 N_2 置换空气需置换几次, 系统内的氧气即可被忽略(低于 1%)? 置换和反应过程中如何尽可能避免 O_2 再次引入系统?
3. 置换空气减压时, 如何防止盐酸暴沸?
4. 如何才能制备大晶粒 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$?
5. 过滤洗涤过程中, 采用哪些措施可以有效地防止 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 被氧化?
6. 用古埃天平法测量物质磁化率时, 做了哪些简化近似?
7. 有哪些因素影响测量的精度? 样品的密度、体积、高度是否对测量有影响?
8. 磁测量时, 电流增大(或减小)的速率对磁测量结果有何影响?

六、仪器和药品:

公用仪器设备:

磁天平(6)、电子天平($1\% \times 2$)、氮气钢瓶(1)、循环水泵(3)、气流干燥器(1)。

个人用仪器设备:

磁力搅拌器(1)、反应器(1)、砂滤漏斗(1)、吸滤瓶(250 mL \times 1)、磁子(20 mm \times 2)、长颈漏斗(50 mm \times 1)、烧杯(50 mL \times 2)、烧杯(500 mL \times 1)、恒压加液漏斗(10 mL \times 1)、量筒(5 mL \times 1)、量筒(10 mL \times 1)、搅棒(2)、样品管(测磁化率用 \times 1)、铁架台(1)、螺旋夹(1)、双顶丝(1)、气袋(1)。

药品:

六水三氯化铬(A.R.), 锌粒(A.R.), 无水醋酸钠(A.R.), 盐酸(A.R.), 无水乙醇(A.R.), 无水乙醚(A.R.)、莫尔盐(A.R.)。

七、实验步骤

1. CrCl_2 的合成

称取 3.84 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0144 mol) 溶于 10 mL 去离子水, 将所得溶液、3.6 g Zn (0.055 mol) 粒及搅拌磁子加入反应管 1 中 (注意加入顺序! 溶液用长颈漏斗加入! 为何?); 在 1.8 mL 浓盐酸和 20 mL 去离子水的混合液中, 搅拌下加入 12.6 g 无水 NaAc (0.154 mol) 至溶解, 然后将溶液移入反应管 6 中, 并在 6 中加入一个搅拌磁子; 取 4.8 mL 浓盐酸加到恒压加液漏斗 2 中。在气袋 3 中充入一定量 N_2 , 按图 2 接好反应系统, 将 6 置于大烧杯中, 检漏后关闭全部二通活塞。启动水泵, 打开活塞 7, 抽出系统中的空气 (注意: 压强不要低于浓盐酸的室温蒸气压 2.7~3.5 KPa, 以防盐酸暴沸)。关闭活塞 7, 打开活塞 4 充入氮气, 再关闭活塞 4, 打开活塞 7 抽气。重复以上过程至系统内残存的氧气小于 1% 后, 做好水封。将电磁搅拌的中心对准反应管 1 的中心, 开动电磁搅拌, 将盐酸加入反应管 1 (注意当第一次加入盐酸后应立即打开活塞 7, 使反应生成气体从活塞 7 通过水封逸出)。待溶液由深绿色转变为纯蓝色时, 即得 Cr(II) 溶液 (反应时间大约 20~30 分钟)。

2. 醋酸亚铬水合物的合成

在步骤 1 快结束前, 将近沸热水倒入反应管 6 所在大烧杯中加热 NaAc 溶液。待步骤 1 完成后, 立即将大烧杯和反应管 6 移到电磁搅拌器上, 启动电磁搅拌器的加热部分 (不搅拌!)。旋转反应管 1, 使亚铬溶液通过玻璃砂板 5 缓慢滴入反应管 6 中, 反应管 6 中逐渐生成大量针状晶体。待亚铬溶液滴加完毕, 停止加热, 开动电磁搅拌缓慢搅动晶状沉淀约一分钟 (为什么?)。关闭活塞 7, 将反应管 6 置于冰水中冷却至低于室温 (注意: 溶液通过玻璃砂板 5 的速度和搅拌与否对产物颗粒的大小影响很大, 应如何控制才能得到大晶粒产物?)。

3. 醋酸亚铬水合物的过滤与干燥

将干燥砂漏斗和带活塞的上橡皮塞一同称重后, 按图 3 接好洗涤过滤装置。将醋酸亚铬水合物结晶及母液一同转移入玻璃砂漏斗。打开水泵, 慢慢打开活塞滤出母液, 沉淀用无氧冰纯水洗两次 (每次 6 mL), 再用无水乙醇和无水乙醚各洗两次 (每次~4 mL)。

注意: 为防止醋酸亚铬被氧化, 过滤和洗涤时不要搅动沉淀, 也不要将溶液抽干, 更不要使空气通过潮湿晶体 (必要时可用氮气保护); 整个过滤过程应使用活塞控制。

最后一次乙醚洗完后用上橡皮塞塞住砂漏斗管口, 用水泵减压, 抽去过滤管中残存的乙醚, 保持减压 1 分钟, 关闭下活塞。将上活塞与 N_2 连通, 打开上活塞通入 N_2 , 关闭上活塞, 打开下活塞再次减压; 重复上述过程 3~5 次使产物彻底干燥后, 使漏斗中保持一大气压 N_2 , 称重, 计算产率。

注意: 在步骤 3 的操作过程中应尽量避免样品接触空气。

4. 磁化率的测定

准备好干燥样品管和装样漏斗。在通风橱中, 将样品通过装样漏斗装入样品管, 样品墩实后立即用橡皮塞将样品管塞紧待用。注意准备工作要充分、仔细, 过程尽可能快。

将装好的样品管挂在磁天平的钩上 (注意: 样品管的底部应在极缝中心处), 在励磁电流分别为 0.0 A、3.0 A、4.5 A 的磁场下测定其质量 (重复 2 次), 并记录此时的室温 T 。

注意: 改变电流时, 调整速度应适当加快 (特别是测量反磁性物质时), 以减少测量误

差（为什么？）。

回收样品管中的醋酸亚铬水合物，将样品管擦干，将样品管挂在磁天平上，重复前述测量过程。

将研细的莫尔盐(六水合硫酸亚铁铵)装入同一个样品管中，装样高度和测量高度均与前次保持一致，重复前述测量过程。

根据以上实验结果计算醋酸亚铬水合物的磁化率，铬离子的有效磁矩和不成对电子数。

关于磁化率的测定原理和步骤请参考北京大学化学系物理化学教研室编《物理化学实验》，北京大学出版社出版(1995 年)，实验 I-36(第三版，第 259 页)。

八、结果和讨论

1. 计算产物收率。
2. 测量产物磁化率

测量记录：____月____日 第____号磁天平 室温____℃

励磁电流 A 质量 g	0	3	4.5	4.5	4.5	3	0
醋酸亚铬 + 空管 1				停 10 s			
醋酸亚铬 + 空管 2				停 10 s			
空管				停 10 s			
莫尔盐 + 空管				停 10 s			

空管质量包括空管 + 悬丝 + 连接乳胶管等的总质量；所有称量必须在同一台磁天平上完成。

3. 计算 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 的磁矩和不成对电子数 ()

取向上调节电流时相同电流条件下两次测量数据的平均值。

由 $\chi_{\text{莫}} = 4\pi \times 9500 \times 10^{-9} / (T+1)$ 计算莫尔盐的比磁化率(SI 单位制， T 为绝对温标)。

由式 5 和附录一计算醋酸亚铬水合物的反磁磁化率。

由式 16 计算醋酸亚铬水合物的摩尔磁化率。

由式 4 计算醋酸亚铬水合物的摩尔顺磁磁化率。

由式 10 计算醋酸亚铬水合物的不成对电子数。

由式 7 计算醋酸亚铬水合物的有效磁矩，并与文献值比较，对产物纯度进行评价。

思考题

通过 Cu(II) 和 Cr(II) 的单核和双核配合物磁化率数值的比较，讨论双核配合物的成键特征。

参考文献

1. C. G. Young, *J. Chem. Educ.*, 65(918), 1988.
2. Z. Szafran, et.al, *Microscale Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. 1991.
3. F. A. Cotton, G. Wilkinson 著，北京师范大学译，《高等无机化学》，人民教育出版社 1980.

附表一 $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 中离子和配体的反磁磁化率 $\chi_{\text{反}}$

物质		H ₂ O	CH ₃ COO ⁻	Cr ²⁺
反磁 磁化率	CGSM	-13×10^{-6}	-30×10^{-6}	-15×10^{-6}
	SI	$-13 \times 10^{-6} \times 4\pi \times 10^{-6}$	$-30 \times 10^{-6} \times 4\pi \times 10^{-6}$	$-15 \times 10^{-6} \times 4\pi \times 10^{-6}$

附表二 M₂(CH₃COO)₄L₂ 化合物的参考数据

化合物	M-M 距离/pm	金属中 M-M 距离/pm	化合物有效磁矩 μ_m / μ_B
Re ₂ (CH ₃ COO) ₄ Cl ₂	221.1	271.4	
Mo ₂ (CH ₃ COO) ₄	209.1	273.0	
Cr ₂ (CH ₃ COO) ₄	228.8	249.0	
Cr ₂ (CH ₃ COO) ₄ (H ₂ O) ₂	236.2	249.0	0.53
CrLn(单核配合物)	—	—	4.95
Cu ₂ (CH ₃ COO) ₄	264.0	256.0	1.35~1.40
CuLn(单核配合物)	—	—	1.4