

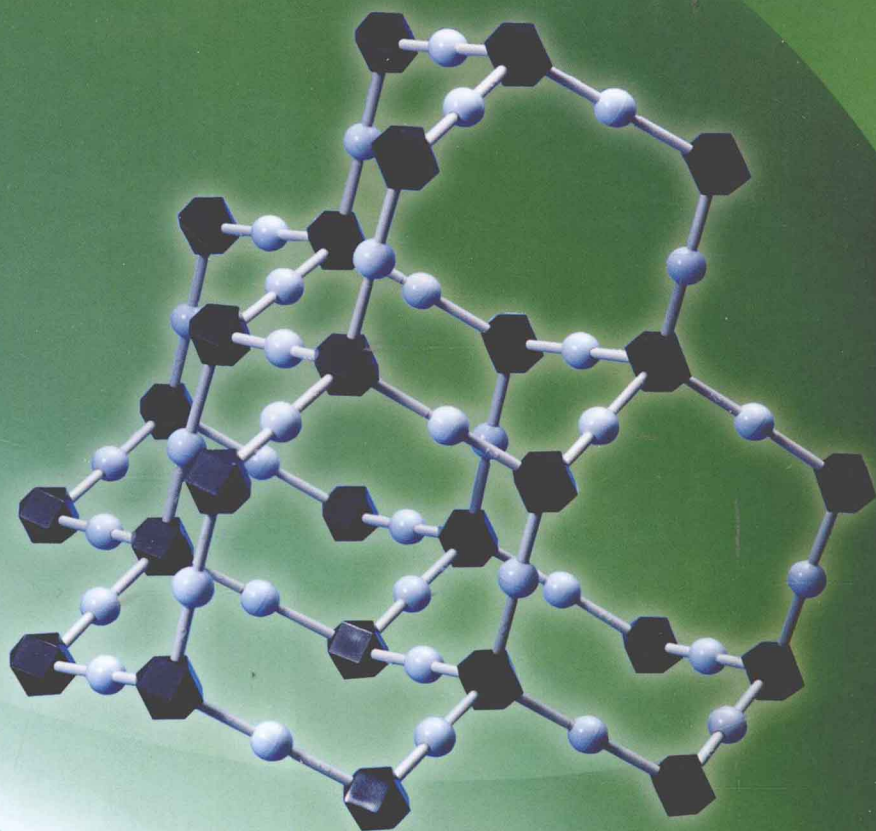
高等学校教材

综合化学实验

Z O N G H E H U A X U E S H I Y A N

◎ 主 编 叶明德

副主编 王稼国 李新华 张兴国



高等学校教材

综合化学实验

主 编 叶明德

副主编 王稼国 李新华 张兴国



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/叶明德主编. —杭州: 浙江大学出版社, 2011.12

ISBN 978-7-308-09427-6

I. ①综… II. ①叶… III. ①化学实验—教材
IV. ①06—3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 256060 号

综合化学实验

主 编 叶明德

副主编 王稼国 李新华 张兴国

责任编辑 吴昌雷

封面设计 刘依群

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州大漠照排印刷有限公司

印 刷 杭州丰源印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 11.75

字 数 273 千

版 印 次 2011 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-09427-6

定 价 24.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571) 88925591

《综合化学实验》编委会

主 编 叶明德

副主编 王稼国 李新华 张兴国

编 委(按姓名拼音排序)

陈连辉 陈 帆 陈 庆 陈素琴

樊宏斌 高文霞 何道法 胡茂林

蒋 俊 刘爱丽 刘建平 刘妙昌

陆建梅 缪 谦 马德琨 马剑华

潘跃晓 邵黎雄 肖洪平 王成俊

王 舜 徐 清 熊 静 徐 进

张 乔 张小红 张伟明

内 容 简 介

本书选编的 40 个综合化学实验,由 30 位教师合作编写而成,主要来自学生的开放实验项目、大学生课外科技创新项目与教师的科学研究项目。

内容分为三个部分:基础性综合实验 10 个、应用性综合实验 20 个和研究性综合实验 10 个。在强调学生基本实验技能的同时,主要培养学生的创新意识、创新思维与创新能力。

本书适用于理工科化学专业、应用化学专业高年级化学实验课程教材以及研究生实验参考书。

前 言

自 2005 年开始,我们开展了综合化学实验教学的探索。根据应用型高级专门人才培养的目标,首先在应用化学专业开始综合化学实验教学,随后在化学等专业实施。

在实验教学内容的安排上,以有机合成、无机合成为主线,结合常规分析及仪器测量等手段,设立基础性、应用性和研究性三个层次的综合化学实验,培养学生综合解决实际问题的能力。

本教材综合了无机化学、分析化学、仪器分析、有机化学、物理化学和高分子化学等化学分支的重要实验方法和技术,在化学一级学科的基础上安排实验内容,共有 40 个实验。在编写过程中,结合近年来学生的开放实验项目,大学生课外科技创新项目与教师的科学研究项目等工作,将最新的研究成果编写成相应的实验内容。每一个实验基本上都包含了两个或两个以上二级学科的内容,使得学生能从实际的化学研究,产品开发等方面培养解决综合性问题和实际问题的能力,更快地掌握科学研究和生产实践的思想方法和基本技能。

综合化学实验内容包括实验目的、实验原理、仪器与药品、实验步骤、注意事项、思考题、参考文献等栏目。本书可用作综合性大学和高等师范院校化学、应用化学、化工等专业学生的实验教材,亦可供其他大专院校从事化学实验工作的有关人员参考。

本书由叶明德教授任主编,王稼国教授、李新华教授和张兴国副教授任副主编。参加编写的还有 27 位教授、研究员、副教授、高级工程师、高级实验师和讲师。

由于编者水平有限,编写时间仓促,书中问题和错误在所难免,敬请广大师生和读者提出批评指正,以便再版时参考。

编 者

2011 年 8 月于温州大学

目 录

前 言	1
-----------	---

第一部分 基础性综合实验

实验一 食品中钙、镁、铁含量的测定	3
实验二 离子对 HPLC 对环境水中痕量 NO_3^- 和 NO_2^- 的分离测定	5
实验三 一种 $\text{Pb}(\text{II})$ 配合物的原位合成及结构表征	8
实验四 苯乙炔的制备及 Sonogashira 偶联反应	11
实验五 芳基硼酸的制备及 Suzuki 偶联反应	14
实验六 微波辅助苯基苄基砷的合成	18
实验七 恒温槽的装配和性能测试	21
实验八 热电偶温度计的制备与标定	26
实验九 溶胶的制备及光电性质测定	29
实验十 难溶盐的溶解度和溶度积常数的测定	35

第二部分 应用性综合实验

实验十一 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 荧光材料的溶胶—凝胶法合成及其表征	41
实验十二 氧化铝的形貌控制及其表征	46
实验十三 柠檬酸络合法合成红色 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 发光纳米晶	51
实验十四 水热合成红色 $\text{LaPO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 上转发光纳米晶	54
实验十五 苯热法合成氮化铌(NbN)纳米材料及其表征	57
实验十六 氨基酸修饰的右旋糖酐酯纳米材料的制备	60
实验十七 纳米级羧甲基淀粉钠的制备	64
实验十八 杀虫剂氟虫腈中间体及其衍生物的合成与表征	69
实验十九 氮氧化物存储还原催化剂 $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 制备及表征	73
实验二十 短玻纤增强热塑性复合材料的制备与力学性能检测	76
实验二十一 吹塑薄膜系列实验	95
实验二十二 药物渗透促进剂——氮酮的合成和表征	106

实验二十三	α -紫罗兰酮香料的合成及表征	109
实验二十四	金属的电化腐蚀及其防护	111
实验二十五	活性炭吸附在水处理研究中的应用	115
实验二十六	可见光催化材料的合成、表征及活性评价	120
实验二十七	手性药物酮洛芬拆分方法的研究	124
实验二十八	垃圾焚烧飞灰的重金属浸出毒性实验	126
实验二十九	茶叶中微量元素的测定与评价	130
实验三十	碳纳米管组装血红蛋白的直接电化学和对过氧化氢的电催化研究	132

第三部分 研究性综合实验

实验三十一	水热法制备 W 掺杂 TiO_2 光催化剂及其光催化性能研究	137
实验三十二	2,2'-二氨基-6,6'-二甲基联苯的合成与表征	140
实验三十三	氮杂环卡宾—金属钯—吡啶络合物的合成与表征	143
实验三十四	胺化还原反应的应用—N-苄基对氯苄胺的制备与表征	146
实验三十五	1-苯基-2-硝基乙烯的合成与表征	149
实验三十六	吡唑并[3,4-d]嘧啶硫酮衍生物的合成及表征	151
实验三十七	含碘磷盐的制备及其在 Wittig 反应中的 TLC 跟踪技术	155
实验三十八	手性脯氨酸催化剂的合成及其在催化不对称反应中的应用	158
实验三十九	利用手性拆分方法制备光学活性 2-哌啶甲酸	161
实验四十	KDP 晶体的合成与结构解析	163

附 录

附录一	电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)操作规程	169
附录二	岛津 UV-2501PC 紫外可见分光光度计操作规程	170
附录三	AMICO BOWMAN 2 荧光分光光度计操作规程	171
附录四	Z-5000 火焰原子吸收分光光度计(FAAS)操作规程	172
附录五	Z-5000 石墨炉原子吸收分光光度计(GFAAS)操作规程	173
附录六	Agilent1100 型高效液相色谱仪操作规程	174
附录七	EQUINOX 55 傅立叶变换红外光谱仪操作规程	176
附录八	AVANCE 300 核磁共振波谱仪氢谱/碳谱操作规程	177

第一部分

基础性综合实验

实验一 食品中钙、镁、铁含量的测定

一、实验目的

- (1) 了解有关食品样品分解处理方法。
- (2) 掌握食品样品中测定钙、镁、铁含量的方法。
- (3) 掌握实际样品中干扰排除方法。

二、实验原理

样品(蔬菜、豆类、饮料、牛奶等)经烘干、粉碎、灰化、灼烧、酸提取后,可采用络合滴定法,在碱性($\text{pH}=12$)条件下,以钙指示剂指示终点,以 EDTA 为滴定剂,滴定至溶液由紫红色变为蓝色,计算试样中钙含量。另取一份试液,用氨性缓冲溶液控制溶液 $\text{pH}=10$,以铬黑 T 为指示剂,用 EDTA 滴定至溶液由紫红色变为蓝色为终点,计算钙镁总含量,试样中铁等干扰可用适量的三乙醇胺掩蔽消除。可用邻二氮菲光度法测定铁的含量。

三、仪器和试剂

0.005mol/L EDTA 溶液, 20% NaOH 溶液, $\text{pH}=10$ 氨性缓冲溶液, 1:3 三乙醇胺, 1:1 HCl 溶液, 钙指示剂: 配成 1:100 氯化钠固体粉末, 基准物质 CaCO_3 , 1g/L 铬黑 T 指示剂: 称取 0.1g 铬黑 T 溶于 75mL 三乙醇胺和 25mL 乙醇中, $10\mu\text{g/mL}$ 铁标准溶液, 0.15% 邻二氮菲, 10% 盐酸羟胺, 1mol/L NaAc 溶液。

四、实验步骤

1. 试液制备

固体样品: 将蔬菜洗净、晾干。适量称取可食用部分,放入烘箱于 110°C 温度下烘干后置于坩埚中或蒸发皿中(豆类用粉碎机粉碎后适量称取),在电炉上灰化、炭化完全,置于高温炉中 650°C 灼烧 2h。取出冷却后,加入 10mL 1:1 HCl 溶液浸泡 20min,不断搅拌,静止沉降,过滤,用 250mL 容量瓶承接,用蒸馏水洗沉淀数次,定容、摇匀,待用。

液体样品: 牛奶豆浆等液体样品加入适量 1:1 HCl 溶液,小火煮沸消化 3~5h,直至液体为透明状,冷却,过滤(保留滤液),定容。饮料类可过滤,直接定容。

2. EDTA 溶液标定

用差减法准确称取 0.10~0.12g 基准物质 CaCO_3 于小烧杯中,少量水润湿,盖上表面皿,从烧杯嘴处往烧杯中滴加 5mL 1:1 HCl 溶液,使 CaCO_3 完全溶解。加水 50mL,微沸几分钟以除去 CO_2 。冷却后用水冲洗烧杯内壁和表皿。定量转移至 250mL 容量瓶中,定容,

摇匀。

用移液管移取钙标准溶液 25.00mL 于锥形瓶中,加水至 100mL,加 5~6mL 20% NaOH 溶液,加少许钙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为蓝色为终点。

3. 试样中钙、镁含量测定

用移液管移取制备液 25.00mL 于锥形瓶中,加 5mL 1:3 三乙醇胺,加水至 100mL,加 15mL pH=10 氨性缓冲溶液,2 滴铬黑 T 指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变蓝色为终点。

试样中钙含量的测定:用移液管移取制备液 25.00mL 于锥形瓶中,加 5mL 1:3 三乙醇胺,加水至 100mL,加 5~6mL 20% NaOH 溶液,加少许钙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变蓝色为终点。

钙镁含量减钙含量可得镁含量。

4. 邻二氮菲光度法测定试样中铁含量

标准曲线的制作:在 6 个 50mL 容量瓶中,用刻度吸量管分别加入 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0mL 10 μ g/mL 铁标准溶液,分别加入 1mL 盐酸羟胺,2mL 邻二氮菲,5mL NaAc 溶液。每加入一种试剂都要摇匀,用水稀释到刻度,放置 10min。用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,在最大吸收波长处测量各溶液的吸光度。以铁含量为横坐标,以吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

试样中铁含量的测定:准确移取适量试样制备液于容量瓶中,按标准曲线操作步骤显色、测定其吸光度值,根据工作曲线求得试样中铁的含量。

五、思考题

- (1) 不同的样品预处理方法有何不同? 如何减少样品处理过程中的损失?
- (2) 测定钙含量还有什么方法?
- (3) 讨论哪些因素会影响实验终点的判断?

【参考文献】

- [1] 孟长功. 基础化学实验(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [2] 刘敬. 几种常见饮料中钙、镁、铁含量的测定——基础化学综合实验设计效果分析的探究[J]. 分析实验室, 2010, 29: 382.
- [3] 冷洪涛, 高丽萍. 食品中钙元素的测定[J]. 北京联合大学学报(自然科学版), 2010(3): 19.

实验二 离子对 HPLC 对环境水中痕量 NO_3^- 和 NO_2^- 的分离测定

一、实验目的

- (1) 学习离子对高效液相色谱分析无机离子的原理。
- (2) 了解离子对高效液相色谱与离子色谱的异同。
- (3) 掌握现代高效液相色谱分析仪器的操作及应用。

二、实验原理

亚硝酸根(NO_2^-)和硝酸根(NO_3^-)是环境水中重要的组成部分,因为它们光解后产生的氢氧根自由基(水环境中最强的氧化剂)大大增强了环境中污染物的光化学氧化。硝酸根及其共轭酸(HNO_3)是氮氧化物最终的氧化产物,其大气及环境水中的含量不仅是自然环境中氮循环过程的重要组成部分,而且是酸沉降的主要原因。相对于硝酸根,亚硝酸根在环境水中含量很低,然而由于其光解效率很高且被认为是低大气层中氢氧根自由基的主要来源,此外,亚硝酸根及其共轭亚硝酸能结合大气中颗粒物形成具有严重毒性的致癌物质。因此,硝酸根和亚硝酸根对人们的生活环境和身体健康都有着重要的影响,测定其在环境中的浓度对于了解它们在环境中的产生和迁移转化是必不可少的。

离子色谱法是较常用的分析无机离子的现代仪器分析方法,但如果样品中存在其它无机离子时,比如硫酸根和磷酸根等,这种方法需要较长的分析时间。另外,由于离子色谱通常采用较高 pH 值流动相,亚硝酸根很容易被氧化。最近,离子对高效液相色谱法被广泛采用来分析水中痕量无机离子。相对于离子色谱法,离子对高效液相色谱不仅成本低,而且其理论塔板效率也优于离子色谱法。在离子对高效液相色谱中,无机离子先与流动相中离子对试剂络合生成中型分子形态,而后通过反相色谱柱分离测定,另一种原理是流动相中离子对试剂先与反相色谱柱中固定相键合后,形成相当于带有正离子固定相的色谱柱,而后通过离子吸附来分离无机阴离子。色谱柱固定相材料、离子对试剂的种类和浓度、流动相 pH 值及其离子强度等各种参数的优化可以进一步提高方法的选择性。

三、仪器与试剂

(1) 仪器: 电子天平、容量瓶、各种量程移液器、离心机、 C_{18} 反相色谱柱($150 \times 2.00 \text{ mm i.d.}$, $5 \mu\text{m}$)、 C_{18} 保护柱(10 mm)、 $0.45 \mu\text{m}$ 液相色谱滤纸、高效液相色谱流动相过滤装置、高效液相色谱仪(Agilent 1200 HPLC)。

(2) 试剂: 硝酸钠 NaNO_3 (A. R.)、亚硝酸钠 NaNO_2 (A. R.)、Tetrabutylammonium

hydroxide (TBA -OH)离子对试剂(0.4mol/L 水溶液, HPLC 色谱级)、磷酸钠(A. R.)、乙腈(色谱纯)、去离子高纯水。

四、实验步骤

配制 1L 含 3.0mmol/L TBA -OH 离子对试剂和 2.0mmol/L 磷酸钠缓冲溶液,并调 pH 值为 3.9 ± 0.2 ; 配制 1.0、2.5、5.0、7.5、10 μ g/mL 硝酸根和亚硝酸根标准溶液; 设定高效液相色谱分析参数: 流动相为 83% 缓冲溶液和 17% 乙腈, 流速 0.4mL/min, 检测波长 205nm, 色谱柱温度为 25 $^{\circ}$ C; 硝酸根和亚硝酸根标准溶液及环境水样品经 0.45 μ m 滤纸过滤后进行液相色谱分析。

五、注意事项

(1) 本实验所用到的所有样品容器、玻璃仪器及过滤装置都必须用 0.1mol/L HCl 溶液浸泡 2 小时并用高纯去离子水润洗两次后烘干。

(2) 使用高效液相色谱仪器前应先熟悉了解仪器操作程序, 分析标准及样品前应用流动相平衡色谱柱半小时, 测定结束后应用纯水和甲醇交替冲洗色谱柱至柱压下降到原始状态。

(3) 根据标准色谱图确定硝酸根和亚硝酸根的保留时间, 作为定性依据; 根据不同浓度标准溶液的峰面积和浓度分别做硝酸根和亚硝酸根的标准曲线, 作为定量依据。

(4) 分析环境水及其标准加入样品, 通过高效液相色谱仪器得到色谱图, 将所得谱图与标准谱图(图 1)中色谱峰的保留时间进行对照, 对样品中硝酸根和亚硝酸根进行定性鉴定。

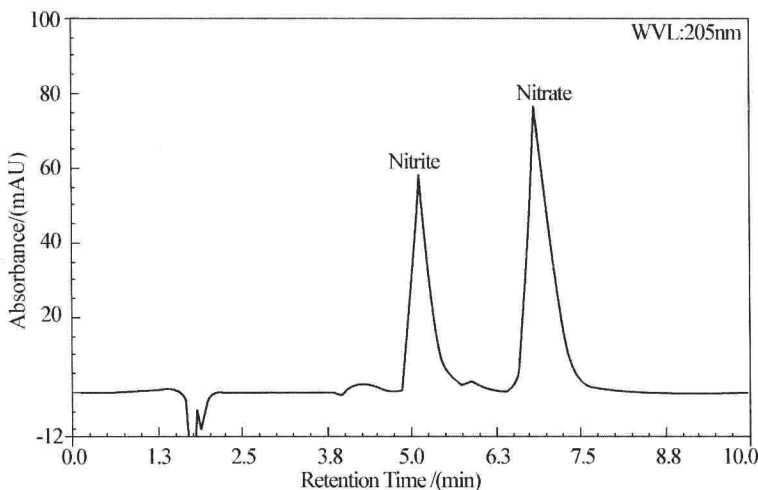


图 1 硝酸根和亚硝酸根标准溶液高效液相色谱图

(5) 通过环境水样品色谱图中硝酸根和亚硝酸根的峰面积和各自的标准曲线, 计算环境中硝酸根和亚硝酸根的浓度含量。

六、思考题

(1) 实验中检测波长为什么设定在 205nm?

(2) 如果在实验过程中,不加离子对试剂会产生什么后果? 为什么?

【参考文献】

- [1] Y. Zuo, C. Wang, T. Van, Talanta 70 (2006) 281.
- [2] V. Rizzo, L. Montalbetti, A. L. Rozza, W. Bolzani, C. Porta, G. Balduzzi, E. Scoglio, R. Moratti, J. Chromatogr. B. 798 (1998) 103.
- [3] Vera Jedlickova, Zoltan Paluch, Stefan Alusik, J. Chromatogr. B 780 (2002) 193.
- [4] M.C. Gennaro, S. Angelino, J. Chromatogr. A, 789 (1997) 181.
- [5] M.A. Rubio, E. Lissi, G. Villena, Atmospheric Environment, 36 (2002) 293.
- [6] Y. Zuo, H. Chen, Talanta, 59 (2003) 875.
- [7] R. T. Masserini Jr., K. A. Fanning, Marine Chem. 68 (2000) 323.

实验三 一种 Pb(Ⅱ)配合物的原位合成及结构表征

一、实验目的

- (1) 了解利用溶剂(水)热原位合成技术制备配合物的方法。
- (2) 了解晶体的基本特征。
- (3) 了解表征配合物的结构的方法。

二、实验原理

作为配位化学和有机化学一个重要的交叉领域,原位配体反应方法学在过去几十年得到了广泛的研究,现成为配位化学领域新兴的最活跃的研究领域之一。近年来,人们不断发现了金属/原位配体反应新类型,并解释和阐明反应机理,与此同时也制备了新颖微孔结构及在荧光、磁性等方面表现性能优良的功能配位聚合物。一些配体反应直接是从相关有机化学反应的概念延伸过来的,如有机腈、醛类和羧酸酯的水解生成羧酸、芳香基的取代、芳香酸的脱羧;还有一些利用传统方法无法或很难得到的、对于合成化学更为重要的金属/配体反应,如芳香环羟基化、芳香环硝基化、C—C 脱氢耦合、有机腈和叠氮或氨或肼的环加成、无机硫和有机硫配体的转变等。

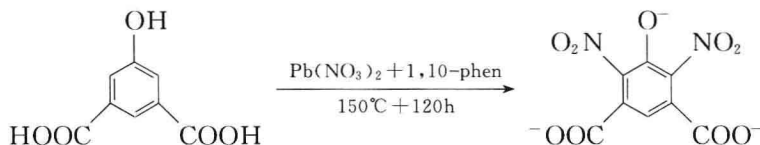
目前报道的金属/配体的原位反应主要利用溶剂(水)热的合成技术,因为在这种极端的反应条件下,各组分的溶解度差异被最小化,不同的反应前体与一些有机/无机结构导向成分可以同时被带入反应体系,甚至出现一些活性中间体,同时,体系内的配位作用和各种弱相互作用也协助了原位配体反应的进行,显然也可以促使某些需要苛刻条件的有机反应发生,由此产生新的配体。因此,溶剂热(水热)合成技术已经成为金属/有机配体原位反应的最有效的合成方法。

向有机物分子的碳原子上引入硝基,生成 C—NO₂ 键的反应称为硝化反应。硝化反应像磺化反应一样是非常重要的一类化学反应,其应用十分广泛。引入硝基的目的主要有三个方面:(1) 硝基可以转化为其他取代基,尤其是制备氨基化合物的一条重要途径;(2) 利用硝基的吸电子能力强的特性,可作生色基团,加深染料的颜色,使药物的生理效应有显著变异等;(3) 利用硝基的极性,使芳环上的其他取代基活化,易于发生亲核置换反应。

在有机合成中,最重要的硝化反应是用硝酸作硝化剂向芳环或芳杂环中引入硝基的反应。如反应方程式: $\text{ArH} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{ArNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。

用硝酸盐(硝酸钠或硝酸钾)代替硝酸,与过量硫酸的硝化,可更好控制硝化剂的量和减少水的积累。硝酸盐几乎全部生成 NO₂⁺, 适用于难硝化的苯甲酸、对氯苯甲酸的硝化。

本实验利用硝酸铅作硝化剂,采用金属/有机配体水热原位合成技术合成配位聚合物,得到了芳环的硝基化新配体。在水热条件下以硝酸铅,1,10-邻菲咯啉(phen),5-羟基-1,3-间苯二甲酸(H_2bmbdc)为原料,制备了配位聚合物 $[\text{Pb}_3(\text{dnob})_2(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$,其中在配合物中的新配体4,6-二(硝基)-5-羟基-1,3-间苯二甲酸根阴离子(dnob_3^-)是由前驱体5-羟基-1,3-间苯二甲酸原位反应得到,其反应过程示意图如下:



三、仪器和试剂

(1) 仪器: 电子分析天平、烧杯(50mL, 100mL)、量筒(25mL)、带聚四氟乙烯内反应釜(30mL)、烘箱、玻璃片、玛瑙研钵、连续变倍体式显微镜、红外光谱仪、X-单晶衍射仪。

(2) 试剂: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、1,10-邻菲咯啉,5-羟基-1,3-间苯二甲酸(H_2bmbdc , s)、无水乙醇, KBr。

四、实验步骤

1. $\text{Pb}(\text{II})$ 配合物的原位合成

分别称取 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.50mmol, 0.17g), 含一结晶水的 1,10-邻菲咯啉配体 (0.50mmol, 0.099g), 5-羟基-1,3-间苯二甲酸配体 (0.50mmol, 0.091g), 然后用量筒量取 18.0mL 的水先后置于 30mL 的带聚四氟乙烯内层套不锈钢反应釜中, 旋紧反应釜。放在烘箱中恒温 150°C 下反应 120h, 然后慢慢冷却至室温后, 打开反应釜可以得到红褐色的晶体。将晶体样品用去离子水洗涤 2~3 次, 再用无水乙醇洗涤 2 次, 得到纯的晶体样品。

2. $\text{Pb}(\text{II})$ 配合物的结构表征

(1) 晶体外形的观察

将 1 中得到的晶体样品, 取少量样品放在玻璃片上, 观察晶体的形状, 颜色。并进一步挑选出质量好的样品作为晶体测试用样品。

(2) 红外光谱表征

取少量 KBr 晶体及小于 KBr 用量百分之一的样品, 在玛瑙研钵中研细, 压片, 在红外光谱仪上测定红外吸收光谱, 将谱图的各主要谱带与未配位前的羧酸和 1,10-邻菲咯啉红外光谱图对比, 确定合成的配合物中是否还有羧酸配体和 1,10-邻菲咯啉配体, 以及找出配合物后的红外光谱的变化。

(3) 配合物晶体结构的测定

选取尺寸大小在 0.1~0.50mm 范围的规整的晶体, 在显微镜下用环氧树脂 AB 胶将晶体粘在玻璃丝上, 在 X-单晶衍射仪上测试其晶体结构。待晶体数据收集完成(约 3h)后, 在计算机上解析其晶体结构。