



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

综合化学实验

浙江大学 南京大学 主编
北京大学 兰州大学



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

综合化学实验

浙江大学 南京大学 主编
北京大学 兰州大学



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容简介

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材。

本书适应化学实验教学改革的发展,实验内容突出综合性和研究性,实验编写方式具有探索性,实验方法手段体现多样性,使用方式体现灵活性,有利于学生创新意识和实验能力的培养。全书共 49 个实验,分综合性实验和研究性实验两部分。

本书适用于化学专业、应用化学专业等高年级本科生作实验教材。

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/浙江大学等主编. —北京:高等教育出版社,2001,7

ISBN 7-04-009665-X

I. 综… II. 浙… III. 化学实验—高等学校—教材
IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 031248 号

责任编辑 王蕙婷 封面设计 张楠 责任绘图 郝玲 朱静
版式设计 周顺银 责任校对 朱惠芳 责任印制 陈伟光

综合化学实验

浙江大学 南京大学
北京大学 兰州大学 主编

出版发行 高等教育出版社

社址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电话 010-64054588

传真 010-64014048

网址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经销 新华书店北京发行所

印刷 北京外文印刷厂

开本 787×960 1/16

版次 2001 年 7 月第 1 版

印张 20.5

印次 2001 年 7 月第 1 次印刷

字数 360 000

定价 17.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

序

实验教学是培养学生创新能力和优良素质的有力手段,在化学专业基础课中,实验课时占有很大比重,起着很重要的作用。随着化学科学的迅速发展,化学实验的课程设置和教学内容急需更新,以满足培养 21 世纪人材的需要。在 1986 年至 1994 年间“化学实验课程改革的研究和实践”是高等学校化学教育研究中心的重点研究课题之一,有浙江大学、南京大学、北京大学、兰州大学、厦门大学、杭州大学、苏州大学、西北大学、清华大学、北京医科大学等校参加。经过系统的合作研究,曾提出了大中小三种改革方案,并分别进行试验,都取得了良好效果。经过征集、复核评审和筛选,于 1990 和 1993 年先后出版了两本《大学化学新实验》共含 136 个实验,这对各校实验内容更新起了很大的推动作用,因而该研究项目获得 1993 年国家教委教学研究成果特等奖。

1995 年国家教委实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”,原课题组成员联合提出申请,获批准立项,这使实验教学改革的研究不断深化,研究成果逐步推广,在实践中一致体会到在高年级开设“综合化学实验课”很受师生的好评,这是培养创新精神、创新意识、创新能力的有效途径之一。但这类实验的开发、设计有一定难度,对人力、物力的要求也较高,但集思广益,各显神通,汇编教材就成为改革的急需,成为共同的要求。项目组发动广大教师,收集整理教学效果良好的内容先编写成讲义,再经过相互的复核试用,几经讨论修改,精选了 49 个实验汇编成这本教材。这是十多所高校几十位老师多年辛勤劳动的成果,是宝贵经验的总汇。

各个实验内容都具有一定的综合性,如有些是无机与有机、物化与分析、合成与表征、分离与鉴定等多重组合,有的则是与生化、医药、环境或材料等学科相结合,还有些是根据本校科研成果提炼设计的。在教学方法方面注意指导学生参阅文献,设计方案,对实验结果进行分析和讨论等。其中还有 12 个实验被列为研究性实验,仅提出主题、背景和参考文献,给学生留有充分的时间和空间以培养其创新意识和创新能力。现代常用的仪器和设备涉及面也很广,如红外、紫外、核磁、顺磁、X 射线、四圆衍射、差热、热重、色谱、色质联用、电镜等等都在入选之列。

本书内容相当丰富,当然不可能也没有必要一个个实验都做,做这类实验不在“多”而在“精”,结合学生情况因材施教,认真地选做几个,对科学思维方法的培养和科研能力的训练都十分有利,这些实验内容不仅可供本科生选用,有

些也适用于研究生的培养。

本书的出版使我国化学实验内容的改革又迈出了可喜的一大步。将带来更为广泛的交流和切磋,通过广泛实践,还将继续推陈出新,促使实验教学的水平不断提高。本书的出版是一群甘为化学实验教学默默奉献埋头苦干的老师们集体耕耘的成果,谨向他们致以衷心的敬意和感谢。

华彤文

2000年4月于北京大学

前 言

科学技术日新月异的发展,促进了各学科之间的相互渗透,学科间的界限也将变得越来越模糊。因此如何培养学生综合运用各化学学科的理论知识和实验技能来解决实际化学问题的能力,早在 20 世纪 80 年代已被国内化学界同仁所重视,并在少数高等学校中进行了试点,率先开设了综合基础化学实验课,取得了良好的效果,受到广大师生的好评。最近几年很多高等学校越来越认识到培养学生综合化学实验技能的重要性,体会到综合化学实验是培养学生创新精神、创新意识、创新能力的重要途径之一。因此,陆续开设了综合化学实验课。目前国内急需一本能较全面反映全国各类高校实验教学改革成果,且在教学内容、教学方法及教学手段上较先进的综合化学实验教材。鉴于这一实际情况,我们化学实验教学改革课题组,发动广大教师,收集整理出版这本综合化学实验教材,以满足各校的实际需要,这同样也是时代赋予我们的历史使命。

本教材大多数实验已经在学生中多次做过,是比较成熟的。有些是由广大教师的科研成果或从博士生毕业论文中精选提炼出来的综合化学实验。其中部分实验反映了当前化学与其他相关学科的前沿。这对推动我国高校的综合化学实验教学发展和学生创新能力的培养将起着极其重要的作用。

所选综合化学实验内容不仅具有广泛性,即包括无机、分析、有机、物化、仪器分析、高分子、环化、生化、材料等领域,而且具有启发性、探索性、研究性和创新性。

另外,本实验教材还具有普适性,在教材中选择了不同层次的实验内容,有适合一般高等学校选用的普通综合化学实验,同时还有适合条件较好的高等学校选用的探索性、研究性的综合化学实验。本教材是在全国 10 余所高校所提供的 100 多个实验中,经过反复多次讨论精选出来的。

本教材主编单位为:浙江大学、南京大学、北京大学和兰州大学。参加本教材编写的同志有:浙江大学宗汉兴、俞庆森;南京大学孙尔康、姚天扬;北京大学焦书明、刘万祺;兰州大学周效贤、王春明等。

全书由宗汉兴、孙尔康、周效贤、俞庆森、姚天扬、焦书明等经过多次反复讨论认真修改最后定稿。

在本教材编写过程中,清华大学袁书玉、西北大学高胜利、厦门大学王尊本和苏州大学顾建胜等同志参加了部分工作,并得到了全国高等学校化学教学指导委员会和高等教育出版社朱仁、岳延陆、王蕙婵等同志的关心和大力支持,在

此一并表示衷心感谢。

限于篇幅,有许多综合化学实验未能选入,特表歉意。本教材中涉及多方面的知识和多种实验技术,由于编者水平有限,不妥和错误之处在所难免,望批评指正。

编 者

2000年3月

目 录

一、综合性实验	1
实验一 反式- $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe(ox)}_3]\cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的制备及其组成和性能测定	2
实验二 二茂铁及其衍生物的合成、分离和鉴定	7
实验三 氧载体模拟化合物的制备、表征和载氧作用	13
实验四 三氯三吡啶合铬(III)的制备与表征	19
实验五 $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 超导体的制备及检测	25
实验六 大环配合物 $[\text{Ni(14)}_4, 11-\text{二烯}-\text{N}_4]\text{I}_2$ 的合成和特性	33
实验七 分子筛的制备及其物性测定	37
实验八 草酸根合铁(III)酸钾的制备及其组成的确定	41
实验九 亚硫酸根·五氨合钴(III)亚硫酸盐的制备及取代反应的速率常数的测定	46
实验十 铈掺杂的锡酸钡荧光材料的合成和发射光谱的测定	52
实验十一 氯化铜与 $L-\alpha$ -丝氨酸配合物的制备和性质	57
实验十二 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备、表征及脱水活性评价	62
实验十三 蝎形配合物的合成和分析	69
实验十四 金属酞菁化合物的制备及其光电导性能测试	73
实验十五 三(乙二胺)合钴(III)盐光学异构体的制备与拆分	83
实验十六 硫氧化铜铽荧光粉的固相合成和发光性能的测试	87
实验十七 C_{60} 衍生物的光化学合成和表征	94
实验十八 用电化学方法合成有机化合物	100
实验十九 乙酰丙酮·二(三苯基膦)合铜(I)的电化学合成和表征	106
实验二十 1-氯-3-溴-5-碘苯的合成	112
实验二十一 (对氨基苯基)二苯基甲醇的制备	117
实验二十二 2-羧基丙酸(吡啶-4-甲酰基)脒 Mn(II) 配合物的合成及结构测定	122
实验二十三 非离子表面活性剂——聚醚的合成及表征	128
实验二十四 TCNQ 的合成及结构的测定	133
实验二十五 中药山奈挥发油中结晶物的结构鉴定	142

实验二十六	植物叶绿体色素的提取、分离、表征及含量测定	146
实验二十七	2,4-戊二酮的合成及互变异构平衡研究	152
实验二十八	KDP(磷酸二氢钾)晶体的合成和表征	158
实验二十九	甲烷部分氧化制合成气 Ni/SiO ₂ 催化剂的制备、表征和性能评价	165
实验三十	不锈钢腐蚀行为及影响因素的综合评价	177
实验三十一	酪氨酸酶的提取及其催化活性研究	183
实验三十二	聚丙烯酸联苯酯的合成及其液晶相的表征	188
实验三十三	苯乙烯与丙烯腈(甲基丙烯酸甲酯)共聚反应及竞聚率的测定	194
实验三十四	2-甲基-2-亚硝基丙烷的制备、表征及动力学特性的测定	204
实验三十五	金属羰基化合物的反应动力学和机理	210
实验三十六	甲基丙烯酸甲酯的铸板聚合及聚合物固体表面的润湿性质	215
实验三十七	TiO ₂ 微粉的制备、表面电性质及其悬浮体的稳定性	219

二、研究性实验

实验三十八	纳米材料的合成与表征	225
实验三十九	水热法制备纳米 SnO ₂ 微粉	229
实验四十	微波等离子体化学反应制备纳米新材料	234
实验四十一	超分子主体化合物:杯[4]芳烃的合成、表征及应用	241
实验四十二	光电导化合物的合成、表征和光电导性能测试	247
实验四十三	乙氧亚甲基丙二酸二乙酯的合成和表征	252
实验四十四	环境样品中多环芳烃提取方法研究	256
实验四十五	新型添加剂氨基酸锌的制备及性质	263
实验四十六	载体电催化剂的制备、表征与反应性能	273
实验四十七	Raman 光谱研究铜锌超氧化歧化酶及其金属取代衍生物的二级结构	278
实验四十八	Mg-Al 水滑石及其衍生 Mg-Al-O 混合氧化物的制备、表征和 Pt-Sn/Mg-Al-O 催化剂的丁烷脱氢催化性能	282
实验四十九	吡啶大环类水溶性金属有机化合物	289

三、附录

附录 1	参考文献	296
附录 2	与化学有关的 INTERNET 网址	297

附录 3 常见基团和化学键的红外吸收特征频率	306
附录 4 国际单位制的基本单位	309
附录 5 国际单位制的一些导出单位	309
附录 6 SI 词头	310
附录 7 单位换算表	310
附录 8 基本物理化学常数	311
附录 9 各种环境中质子的化学位移	313
附录 10 有机化合物 ¹³ C 的化学位移	315

一、综合性实验

实验一

反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

的制备及其组成和性能测定

实验目的

本实验通过双配位化合物反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ($\text{en} = 1,2\text{-乙二胺}$, $\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 的制备, 离子交换分离双配合物, 化学分析、热重分析、磁化率测定、可见光谱测定等方法了解双配合物的制备、分析及确定组成的全过程, 掌握其性质与有关结构测试的物理化学方法。

实验原理

反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 在弱光下较稳定, 而在强光下有光敏作用, 逐渐变成浅褐色, 需保存在棕色瓶中, 避免光照。

双配合物的制备: 分别制备 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 两个配合物, 然后按一定的比例合成反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 配合物。

化学分析可以确定各种组分的百分含量, 从而确定该配合物的化学式。综合应用各种方法, 还能进一步了解双配合物的性质。

仪器和试剂

仪器: UV-240 型紫外可见分光光度计, JRT-1 型热分析仪, 古埃磁天平(自装), DDS-11A 型电导率仪(附 DJS-1 型铂黑电极), 阳、阴离子交换柱各 1 支。

试剂: 氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (C. P.), 乙二胺(C. P.), 过氧化氢($w =$

30%, C.P.), 硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (C.P.), 锌粉, KSCN 溶液, 717 型阴离子交换树脂(氯型), 732 型阳离子交换树脂(钠型), 硫化钠 $(\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O})$ (C.P.)。

实验步骤

一、反式- $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe(ox)}_3]\cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的制备

1. 反式- $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的合成^[3]

将 17 g (0.07 mol) $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 6 mL (0.089 mol) 乙二胺混合均匀, 用蒸馏水调节体积为 125 mL, 使其完全溶解。在溶液中加入 3 mL 浓盐酸, 搅拌。然后水浴加热到 313~333 K, 缓慢滴加 5 mL $w = 30\%$ 的 H_2O_2 , 搅动使之反应完全。放置 10~20 min, 稍加热除去过剩的 H_2O_2 。冷至室温, 逐渐加入 30 mL 浓盐酸, 浓缩溶液至总体积为 60 mL。溶液冷至 333~343 K, 加入 10 mL $w = 95\%$ 的乙醇, 放置暗室, 冷却(如室温较高, 可用冰浴冷却), 暗绿色的晶体析出, 过滤, 产物用乙醇洗至滤出液中无红色的 Co^{2+} (即滤液无色)。在空气中干燥晶体, 称量, 计算产率。

2. $\text{K}_3[\text{Fe(ox)}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成^[1]

把 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (16.2 g 溶于 20 mL 水中, 约 0.04 mol)。缓慢加到摇动中的热 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中 (24.0 g 溶于 40 mL 水中, 约 0.13 mol), 在冰浴中冷却后, 将淡绿色的产品过滤出来, 用少量冰水、乙醇、丙酮洗涤, 在空气中干燥、称量, 计算产率。

3. 制备反式- $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe(ox)}_3]\cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ^[1]

配制反式- $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的溶液 (10 g 溶于 40 mL 冰水中, 约 0.035 mol) 和 $\text{K}_3[\text{Fe(ox)}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的溶液 (4.9 g 溶于 35 mL 308 K 温水中, 约 0.01 mol), 迅速过滤这两种溶液(若溶液中无不溶性物质, 可省略此步)。把 Fe^{3+} 的溶液加到搅动中的 Co^{3+} 溶液中, 在冰浴中冷却 10 min 左右, 待绿色结晶析出后, 过滤, 用少量冰水(冷却的蒸馏水)洗涤产品。至滤出液稍呈绿色, 然后用乙醇、丙酮洗涤, 产品放在空气中干燥, 称量, 计算产率。

二、双配合物组成分析

1. 用离子交换分离方法, 分离出配阴离子和配阳离子, 并用可见光谱测定其性能。

用浓 HNO_3 再生 717 型阴离子交换树脂(氯型), 然后洗涤至流出液为中性, 并无 Cl^- , 称量双配合物约 0.95 g (准确至 0.0001 g) 配成溶液, 经过 20 cm 长的阴离子交换柱(控制液滴速度 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 流出液用 250 mL 容量瓶接收, 得

到反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (深草绿色)。用蒸馏水淋洗至流出液无色,在接收容量瓶中稀释到刻度,摇匀溶液,待用。

用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 再生 732 型阳离子交换树脂(钠型),用蒸馏水洗涤至流出液为中性。称量双配合物约 0.95 g (准确至 0.0001 g) 配成溶液,经过 20 cm 长的阳离子交换柱(控制液滴速率 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。流出液用 250 mL 容量瓶接收,得到 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ (淡黄绿色溶液),用蒸馏水淋洗至流出液无色,在容量瓶中加入几滴稀 H_2SO_4 ,用蒸馏水稀释至刻度。摇匀溶液,待分析用。

取少量反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ 和 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$ 溶液,稀释后用 UV-240 型紫外可见分光光度计测其可见光谱。

比较滴加浓 HNO_3 前后的可见光谱的变化,从而得出配阳离子和配阴离子的稳定性。

2. 配阳离子的化学分析

查阅有关资料及参见文献^{[1],[2]}拟定测定配阳离子的钴、氯和乙二胺含量的方法,自行测定。

3. 配阴离子的化学分析

查阅有关资料及参见文献^[1],拟定测定配阴离子的铁和草酸根含量的方法,自行测定。

4. 结晶水含量的测定

在瓷坩埚中,准确称取一定量磨细的双配合物样品,按照热分析仪器的操作步骤进行热分解测定,升温到 773 K ,记录其 TG 和 DTA 图。从图上确定样品中结晶水含量和失重率最大的温度范围。

三、双配合物的电离类型测定

查阅有关资料及参见文献^[1],拟定测定液合适的浓度,用电导率仪测定一系列不同浓度水溶液的电导率。用 Δ_m 对浓度的 $1/2$ 作图,可推算出无限稀释时的摩尔电导率 Δ_m 以及推论出每个式量的单位电荷数。

四、双配合物的磁性测定

用古埃磁天平测定双配合物的磁化率,计算出 Fe^{3+} 的有效磁矩 μ_{eff} 和配合物中,中心形成体的未成对电子数。

实验结果和讨论

一、实验结果

1. 根据组成测定的实验结果,计算试样中的 Co^{3+} , en , Cl^- , Fe^{3+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 H_2O 的百分含量,并确定样品的化学式。

2. 根据双配合物的电离类型测定结果,获得 Δ_m 为 $0.0410\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$,表

示每个式量在水溶液中离解出四个离子,有六个单位电荷。

3. 根据双配合物的电离类型测定结果,计算出摩尔磁矩,并确定了每个分子中有 5 个未成对电子。这是与 Fe^{3+} 高自旋和 Co^{3+} 低自旋相一致的。

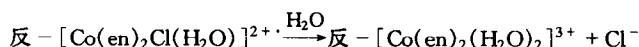
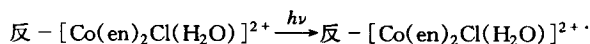
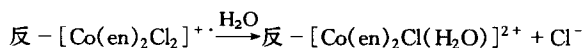
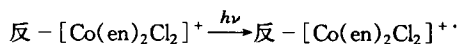
4. 由可见光谱的研究,表明配合阳离子在 620 nm 处有一个可见光谱带,基本上不随加进的浓 HNO_3 而变化,这与文献^[1]报导相符合,而文献^[1]报导配合阴离子的色团所致电荷转移吸收,延长到 455 nm 处的肩峰,在本实验中未观察到,只观察到 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 的吸收。

二、讨论

1. 从配阳离子和配阴离子的可见光谱,可知道配阳离子可见光谱带是 617 nm 左右,并且基本上不随浓 HNO_3 的加入而改变,这说明配阳离子是一个低自旋且是一个惰性的配位离子;配阴离子的淡草黄色团迅速变黄,吸收峰基本上是与 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 的吸收峰相同,这表明了配阴离子在水溶液中是极不稳定,这个特征提示了配阴离子是 d^5 高自旋体系。

2. 双配合物的磁性测定,获得摩尔磁矩 μ_{eff} 在 5.80~6.00 B.M. 之间。由实验确定了该双配合物每摩尔有 5 个未成对电子数,而这 5 个未成对电子究竟是 Fe^{3+} 还是 Co^{3+} 提供? 为此,我们还测定了 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 等配合物的磁化率。结果表明 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 μ_{eff} 是 5.85 B.M., 而反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的摩尔磁矩 μ_m 符号为“-”,磁化率类型是反磁性(参见文献[4])。实验结果证明了双配合物的磁性是由配阴离子 $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ 中的 Fe^{3+} 所提供的,而配阳离子反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 中的 Co^{3+} 是低自旋。

3. 反式- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3[\text{Fe}(\text{ox})_3] \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 在弱光下较稳定,而在强光下有光敏作用,可见光谱的研究已指出配阳离子比配阴离子较稳定。在光敏性质方面也是如此,配阳离子在光照下只能部分分解,并由氯含量测定的实验结果证明配阳离子的光敏分解反应:



而配阴离子的可见光谱证明配阴离子是按式 $2\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-} \xrightarrow{2h\nu} 2\text{Fe}(\text{ox})_3^{3 \cdot -} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 5\text{ox} + 2\text{CO}_2$ 进行的光氧化还原反应。 Fe^{2+} 再迅速氧化,反应式: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$, 由此说明双配合物的溶液不稳定,要

用黑布包紧存放在暗处。

实验说明

(1) Co^{3+} 的含量还可以用比色方法测定。

(2) 氯的含量还可利用阴离子交换柱交换下的配阳离子溶液,取 15 mL 作试液,测定氯含量。

思考题

1. 在合成反- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 时主要杂质是什么? 如何避免?
2. 分析乙二胺含量时,利用的原理是什么? 有哪些主要的化学反应?

参考文献

- [1] Euil G S and Searle G H. J Chem Educ, 1986, 63(10): 902
- [2] Searle G H. J Chem Educ, 1985, 62(10): 892
- [3] Shanock P. J Chem Educ, 1980, 57(11): 778
- [4] 陈慧兰等编著. 理论无机化学. 北京: 高等教育出版社, 1989. 132

(南京大学 张雪琴 邱家彬 吴琴媛)
 蒋玉萍 王雅敏 方 晶)

实验二

二茂铁及其衍生物的合成、分离和鉴定

实验目的

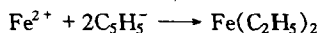
1. 合成二茂铁,掌握无机合成中惰性气氛的操作技术。
2. 由二茂铁合成乙酰二茂铁和钨硅酸二茂铁。
3. 用柱色谱法提纯乙酰二茂铁,用薄层色谱法确定柱色谱的淋洗剂。
4. 用熔点法、红外光谱法和核磁共振法鉴定产物。

实验原理

二茂铁是一种很稳定而且具有芳香性的金属有机化合物。它不仅在理论和结构研究上有重要意义,而且有很多的实际应用。自从 1951 年 Kealy T J 和 Pausen P L 合成二茂铁以来,该类化合物的化学有了很大的发展。

二茂铁为橙色晶体,有樟脑气味,熔点为 173~174 °C,沸点为 249 °C。在高于 100 °C 时就容易升华。它能溶于大多数有机溶剂,但不溶于水。

制取二茂铁的方法很多。本实验是以二甲亚砜为溶剂,用 NaOH 作环戊二烯的脱质子剂(环戊二烯是一种弱酸, $pK_a \approx 20$),使它变成环戊二烯负离子($C_5H_5^-$),然后与 $FeCl_2$ 反应生成二茂铁



二茂铁的茂基具有芳香性,能发生多种取代反应。本实验在 H_3PO_4 催化下,由乙酸酐与它发生亲电取代反应制取乙酰二茂铁

