



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



综合化学实验

(第二版)

王尊本 主编



科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

综合化学实验

(第二版)

王尊本 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书分为基础性实验、综合性实验和附录三大部分,综合了无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、生物化学和材料化学等化学各分支学科中的重要实验方法和技术。其中,基础性实验是必须掌握的基本实验技术和方法;综合性实验是研究无机物或有机物的制备、分离、分析测试、性能和应用,通过实验培养学生解决化学各分支学科的结合等综合性问题的能力。

本书可作为综合性大学和高等师范院校等化学及相关专业的高年级本科生和研究生的实验课教材。

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/王尊本主编.——2版.——北京:科学出版社,2007

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03 020128 7

I. 综… II. 王… III. 化学实验-高等学校-教材 N O6 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 148322 号

责任编辑 杨向萍 赵晓霞 廖忠博 / 责任校对 钟 平

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码 100717

<http://www.sciencep.com>

涿州印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2003 年 8 月第 1 版 开本 B₅(720×1000)

2007 年 9 月第 2 版 印张:28 1/4

2007 年 9 月第四次印刷 字数:549 000

印数:5 501—9 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<明辉>)

序

化学是一门实践性很强的学科。化学实验是培养学生动手能力、实验技能乃至创新意识的重要课程。随着科学技术突飞猛进的发展,化学实验的课程设置和教学内容也在不断更新。对高年级学生而言,培养他们的创新意识和创新能力则更为重要,因此高年级的化学实验更应注重综合性和探索性。

大学的教师们都在从事科学研究工作,有许多科研成果。在这些成果中,凝聚了教师们的心血和经验。如果能将这些成果适当地转化为学生实验的内容,就可以把科研优势转化为教学优势,使学生从实验中领悟科学探索和研究的方法、创新意识和创新能力得到更好的启迪和培养。

基于这种认识,厦门大学化学化工学院化学系在深化教育改革过程中新开设了《综合化学实验》这门专业必修实验课程。该课程是本科学生在完成各门基础化学实验之后向毕业论文阶段过渡的一个重要教学环节。编写过程中,许多参加编写工作的教师将多年科研成果的适合部分编写成相应的实验内容。初稿完成后,从1999年秋开始供化学系96级本科生使用,受到学生的欢迎,普遍反映良好。接着经过补充、修改,又在2000年和2001年供97级和98级学生使用,教材更趋完善。最近,教师们对教材又做了进一步的补充、修改,编成《综合化学实验》教材。

该教材的内容综合了无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等化学分支学科中的重要实验方法和技术,在化学一级学科的层面上安排教学过程。在综合性实验部分,每一个实验基本上都包含了两个或更多个二级学科的内容,使学生能从各分支学科的结合上培养解决综合性问题的能力,从而使他们的科学思维能力和创新意识得到进一步的提高。

该教材是厦门大学化学化工学院一批长期为化学实验教学默默奉献的教师共同完成的一项成果。尽管还存在不足之处,但却是一个良好的开端,愿化学实验课与化学理论课一样不断发展、不断完善。

万惠霖

厦门大学化学化工学院

2003. 3

第二版前言

本书第一版自 2003 年 8 月在科学出版社出版以来已经三次印刷。其间,厦门大学化学系 2000 级至 2003 级共四届本科生使用本书作为“综合化学实验”课程的教材。在使用过程中,教师对书中的部分内容做了修改和补充。2006 年,厦门大学“综合化学实验”课程被评为国家级精品课程,同年,本书也通过评审而列入“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”。

本书是在第一版的基础上修改而成的。第二版删去了第一版内容比较陈旧的 21 个实验,保留了 33 个实验,新增了 15 个实验,现共计有 48 个实验。对保留的实验,大部分做了不同程度地修改。新增的实验含有生物化学和材料化学方面的内容。本书仍分三大部分,其中包括 27 个基础性实验、21 个综合性实验和 6 个附录。基础性实验是学生在低年级实验课程中未做过而又是化学系本科生必须掌握的基本实验技术和方法。综合性实验则综合了无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、生物化学和材料化学等化学各分支学科中重要的实验技术和方法,在化学一级学科的层面上研究无机物或有机物的制备、分离、分析测试、性能和应用等。在综合性实验中,每一个实验包含有两个或更多个二级学科的内容,从化学分支学科的结合上培养学生解决综合性问题的能力,从而使他们的科学思维能力和创新意识得到进一步的提高。每个实验后面都有思考题和参考文献,供读者参考。

本书可作为综合性大学和高等师范院校等化学及相关学科的高年级本科生和研究生的实验课教材。

本书由王尊本主编、统稿。参加本书编写的共有 30 多位教师,各实验的具体负责编写人员均注于该实验内容之后。

受编者水平和时间所限,本书不妥和错误之处在所难免,望读者不吝指正。

编 者

厦门大学化学化工学院

2007. 7

第一版前言

在深化教育改革的过程中,如何培养学生的创新精神、创新意识和创新能力,已成为人们越来越关注的问题。为此,我们从1998年冬开始筹备开设综合化学实验这门专业必修实验课程。该课程是本科学生在完成各门基础化学实验之后向毕业论文阶段过渡的一个重要教学环节。厦门大学化学系许多教师积极参加本实验教材的编写工作,将多年教学经验和科研成果的适合部分编写成实验内容。初稿完成后,从1999年秋开始供我系96级本科生使用;后经修改,又在2000年和2001年供我系97级和98级学生使用。最近,教师们又对书稿做了较多的补充和修改,编成了这本《综合化学实验》。

本书分三大部分,其中包括40个基础性实验,14个综合性实验和6个附录。基础性实验是在低年级实验中未做过而又是化学类本科生必须掌握的基本实验技术和方法;综合性实验则综合了无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等化学分支学科中重要的实验方法和技术,在化学一级学科的层面上研究无机物或有机物的制备、分离、分析、性能和应用等。在综合性实验中,每一个实验基本上都包含了两个或更多个二级学科的内容,使学生能从化学的分支学科的结合上培养解决综合问题的能力,从而使他们的科学思维能力和创新意识得到进一步的培养。每个实验后面都有思考题和参考文献,供读者思考和参考。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学类的高年级本科生和研究生的实验教材。

本书由王尊本主编,并负责全书的统稿。参加本书编写的共有30多位教师,各实验的具体负责编写者均注于该实验内容之后。

受编者水平和时间所限,本书不妥和错误之处在所难免,望读者不吝指正。

编 者

厦门大学化学化工学院

2003.3

目 录

序

第二版前言

第一版前言

第一部分 基础性实验

实验一	四甲基乙二胺碱式氯化铜配合物的制备及其在酚催化偶联反应中的应用	3
实验二	香草醛的合成	6
实验三	相继电化学反应过程的阶跃电流时间电位法研究——汞膜电极上溶解氧的阴极还原过程	8
实验四	阶跃电流时间电位法研究自催化电极过程——酸性溶液中碘酸根的化学反应动力学	12
实验五	自催化电极过程的阶跃电位时间电流法研究——酸性溶液中 KI 和 KIO_3 的化学反应级数	16
实验六	反应物吸附的阶跃电位时间库仑法研究——酸性溶液中 I_3^-/I^- 在 Pt 电极上的氧化还原过程	21
实验七	循环伏安和电位阶跃技术研究表面电化学过程	24
实验八	沸石分子筛的水热合成及其比表面和孔径分布测定	32
实验九	外消旋苯基琥珀酸的化学拆分及对映体纯度测定	40
实验十	甘草酸和甘草次酸的毛细管电泳分析	45
实验十一	聚合物的热动力学研究	49
实验十二	燃烧氧化偶联离子色谱法检测甲醇中的有机氯	55
实验十三	细菌修饰的碳糊电极上超细微粒金膜的制备及 $\text{Cu}(\text{II})$ 的检测	60
实验十四	GC-ECD 法测定蔬菜与水果中拟除虫菊酯类农药残留量	65
实验十五	二茂铁及其衍生物的合成与分离——强碱脱质子法	69
实验十六	富勒醇的制备及其热分解过程研究	76
实验十七	差热分析法测定 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水反应活化能及其分解反应热效应	84
实验十八	二(亚氨基二乙酸根)合钴(III)酸钾几何异构体的合成、表征与异构化研究	89

实验十九 手性拆分试剂亚硝酸顺式-二硝基双(乙二胺)合钴(Ⅲ)的合成与拆分	97
实验二十 配合物惰性气氛合成	109
实验二十一 氧载体模拟物的合成及载氧作用	113
实验二十二 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 的合成	122
实验二十三 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 单一光学对映体的催化拆解制备	126
实验二十四 酪氨酸酶的提取及其酶促反应动力学研究	130
实验二十五 以席夫碱为配体的一些镍(Ⅱ)配合物	137
实验二十六 五配位化合物: $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 和 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$ 的制备与表征	141
实验二十七 纳米量级层状材料 $\text{M}_2\text{S}_2\text{P}_6$ 的低温固相合成及其表征	145

第二部分 综合性实验

实验二十八 海水综合分析	151
实验二十九 双亲分子自组装性质的综合实验	170
实验三十 不锈钢腐蚀行为及影响因素的综合评价	188
实验三十一 镍电沉积工艺与机理研究	200
实验三十二 2-乙氧羰基-5-氧代-3-苯基己酸乙酯的合成	216
实验三十三 1-氯-3-溴-5-碘苯的合成及有关化合物的分析鉴定	219
实验三十四 植物叶绿体色素的提取、分离、表征及含量测定	226
实验三十五 KDP(磷酸二氢钾)晶体的合成和表征	245
实验三十六 轴向配位对四方金属配合物电子结构的影响	273
实验三十七 甲烷部分氧化制合成气负载型金属催化剂的制备、表征和性能评价	295
实验三十八 多酚氧化酶的制备、特性测定及其抑制剂的应用	306
实验三十九 悬浮聚合法制备聚苯乙烯及离子交换树脂的制备、表征和应用	318
实验四十 金属酞菁的合成及表征	323
实验四十一 手性对称性破缺研究——对二甲氨基苯甲醛缩氨基苯硫脲的绝对不对称合成及其固体圆二色光谱表征	335
实验四十二 苯乙炔选择加氢	353
实验四十三 $\text{cis-}(N)-[\text{Co}^\text{III} \text{N}_2\text{O}_4]^-$ 型配合物的合成、拆分、表征及手性构型变化研究	358
实验四十四 水稻 DNA 的提取、浓度测定、酶切和凝胶电泳分离	378
实验四十五 金属酞菁的性能及酞菁衍生物的合成	383

实验四十六	载体电催化剂的制备、表征与反应性能	388
实验四十七	乙酸乙烯酯的溶液聚合及后续高分子材料的制备、表征和应用	405
实验四十八	3,6-桥亚甲基六氢邻苯二甲酸酐的合成及表征	411

第三部分 附 录

附录一	SORPTOMATIC-1900 吸附仪使用指南	417
附录二	惰性气氛技术	421
附录三	HITACHI F-4500 荧光分光光度计简介	425
附录四	Nicolet Avatar IR-360 傅里叶变换红外吸收光谱仪简介	430
附录五	Tanabe-Sugano 能级相关图(实验三十六)	433
附录六	Agilent 4890D 气相色谱仪的操作步骤	435

第一部分

基础性实验

实验一 四甲基乙二胺碱式氯化铜配合物的制备及其在酚催化偶联反应中的应用

(一) 实验目的

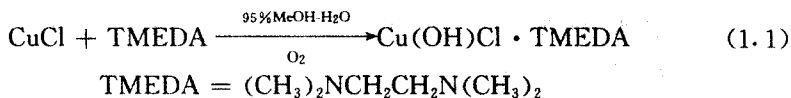
1) 通过 N,N,N',N' -四甲基乙二胺碱式氯化铜 $[\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{TMEDA}]$ 的合成及其对 β -萘酚的催化偶联反应, 认识联二萘化合物的结构特点及其在有机合成中的应用。

2) 掌握联二萘化合物的制备方法。

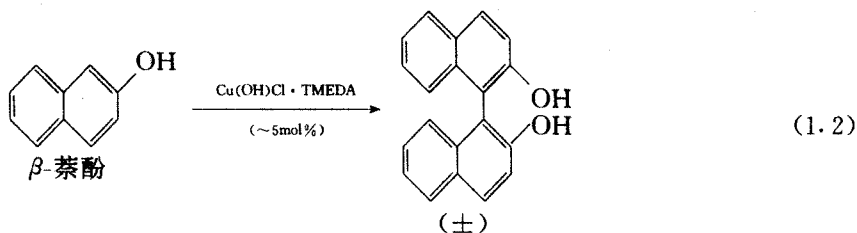
(二) 实验原理

2,2'-二取代的 1,1'-联二萘是一类具有手性轴的光学活性有机化合物, 这类化合物近年来在手性识别和不对称有机合成反应中得到了广泛的应用^[1]。光学活性的 1,1'-联萘-2,2'-二酚是许多这类手性联二萘化合物合成的起始原料, 它一般由外消旋的 1,1'-联萘-2,2'-二酚拆分得到。在众多的外消旋 1,1'-联萘-2,2'-二酚的合成方法中, 最经济、最有效的方法是以 β -萘酚为原料的催化氧化偶联方法^[2]。常用的氧化剂有 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{3+} 等, 反应介质包括有机溶剂、水或无机溶剂三种情况^[3]。

氯化亚铜在含水的甲醇中、在氧气氛下与 N,N,N',N' -四甲基乙二胺 (TMEDA) 反应形成四甲基乙二胺的碱式氯化铜配合物 $[\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{TMEDA}]$ ^[2] [式(1.1)]。该配合物是酚类化合物氧化偶联的新型高效催化剂, 且对空气、水稳定, 可以较长时间保存。



在催化量 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{TMEDA}$ 的存在下, β -萘酚发生自由基氧化偶联反应, 生成外消旋的 1,1'-联萘-2,2'-二酚 [式(1.2)]。



(三) 实验仪器与试剂

1. 仪器

常量玻璃合成制备仪, 磁力搅拌器, 旋转薄膜蒸发器, 电加热套, 真空干燥器。

2. 试剂

氯化亚铜(A. R.), 甲醇(A. R.), N, N, N', N' -四甲基乙二胺(A. R.), 丙酮(C. P.), 二氯甲烷(A. R.), β -萘酚(A. R.), 甲苯(A. R.), 无水硫酸钠(C. P.), 乙酸乙酯(C. P.), 乙二胺四乙酸钠(A. R.), 氯化钠(C. P.), 活性炭。

(四) 实验步骤

1. 四甲基乙二胺碱式氯化铜的制备^[2]

于 50mL 圆底烧瓶中加入 1.98g (0.02mol) 氯化亚铜、4.9mL (3.8g, 0.032mol) 四甲基乙二胺和 30mL 95% 甲醇, 反应瓶上连接一个二通导气管, 其另一端与一个充满氧气的氧气袋相连接。接通氧气后, 反应混合物在室温下用磁力搅拌器搅拌 1h。所形成的紫色固体经抽滤后用丙酮洗涤, 然后在真空干燥器中于室温下干燥得紫色的 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{TMEDA}$ 粉末, 产量约为 3.8g (98%), 分解温度为 137~138℃。所得产物保存于干燥器中备用。

2. $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{TMEDA}$ 催化 β -萘酚的氧化偶联

在 250mL 圆底烧瓶中, 加入 100mL 二氯甲烷和 4.32g (0.03mol) β -萘酚, 慢慢开动磁力搅拌器, 搅拌使之溶解。然后加入 560mg (~8%mol) 粉末状 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{TMEDA}$ 催化剂。反应混合物在室温下敞开搅拌反应约 6~8h, 至硅胶薄层层析(展开剂为石油醚: 乙醚=3:1 的混合溶剂)显示反应已基本完成^①。然后用旋转薄膜蒸发器蒸除溶剂二氯甲烷, 加入 100mL 乙酸乙酯, 搅拌使其溶解, 转入分液漏斗中, 用 5% EDTA 水溶液洗涤以除去铜离子, 至水相呈淡蓝色或无色。有机相用饱和氯化钠溶液(20mL)洗涤, 无水硫酸钠干燥。滤去干燥剂。取滤液, 用旋转薄膜蒸发器蒸除溶剂。所得淡黄色固体粗产物用甲苯重结晶, 活性炭脱色后趁热过滤, 结晶后得细针状 1,1'-联萘-2,2'-二酚晶体, 产量约为 3.6g (85%)。测定产物的熔点(210~212℃)、IR 和 ^1H NMR 谱, 指出各主要吸收峰的归属。

① 若反应未完成, 可再加入约 200mg 的催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{TMEDA}$, 继续搅拌至反应完全。

(五) 思考题

1) 写出(*R*)-和(*S*)-1,1'-联萘-2,2'-二酚的立体结构式,并说明具有手性轴有机化合物的命名方法。

2) 写出 β -萘酚发生自由基氧化偶联生成1,1'-联萘-2,2'-二酚的反应机理,并说明该反应还可能形成什么副产物。

参 考 文 献

- 1 Pu L. 1,1'-Binaphthyl dimers, oligomers, and polymers: Molecular recognition, asymmetric catalysis, and new materials. Chem Rev, 1998, 98:2405~2494
- 2 Noji M, Nakajima M and Koga K. A new catalytic system for aerobic oxidative coupling of 2-naphthol derivatives by the use of CuCl-amine complex: A practical synthesis of binaphthol derivatives. Tetrahedron Lett., 1994, 35: 7893~7894
- 3 Ding K, Wang Y, Zhang L et al. A novel two-phase oxidative coupling of 2-naphthols suspended in aqueous Fe^{3+} solutions. Tetrahedron, 1996, 52 (3): 1005~1010

(陈安齐 张洪奎)

实验二 香草醛的合成

(一) 实验目的

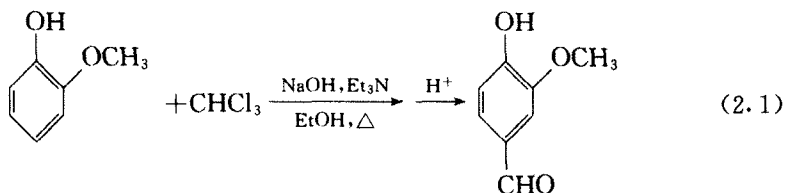
1) 通过相转移条件下的 Reimer-Tiemann 反应以愈创木酚为原料合成香草醛, 了解相转移反应的应用。

2) 掌握香草醛的制备方法。

(二) 实验原理

香草醛, 又名香兰素(vanillin), 学名 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛, 是一种重要的香料, 具有香荚兰豆的香气, 广泛地用于各种调香用途。香草醛的制备有多种方法^[1], 本实验用相转移条件下的 Reimer-Tiemann 反应以愈创木酚为原料合成香草醛^[2,3]。

Reimer-Tiemann 反应是氯仿在碱性条件下对富电子的芳香或芳杂环化合物的甲酰化反应。该反应通过氯仿在碱性条件下发生消除作用, 形成二氯碳烯, 然后对富电子的芳环发生取代(一般发生于酚羟基的邻位、对位)和水解反应, 形成甲酰化产物。本实验利用邻甲氧基苯酚(愈创木酚)在三乙胺存在下的 Reimer-Tiemann 反应合成香草醛[式(2.1)], 反应中形成的异香草醛副产物通过水蒸气蒸馏除去。



(三) 实验仪器与试剂

1. 仪器

常量玻璃合成制备仪, 电动搅拌器, 气相色谱仪, 电热套。

2. 试剂

邻甲氧基苯酚(A. R.), 乙醇(A. R.), 三乙胺(A. R.), 氢氧化钠(A. R.), 氯仿(A. R.), 盐酸(C. P.), 乙醚(C. P.), 无水硫酸钠(C. P.)。

(四) 实验步骤

在装有电动搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的 100 mL 三颈烧瓶中,加入邻甲氧基苯酚 3.1 g (0.025 mol)、乙醇^① 12 mL 和氢氧化钠 4 g (0.1 mol),并加入 0.2 mL (~邻甲氧基苯酚质量的 0.5%)三乙胺作相转移催化剂。开动搅拌器,缓缓加热至回流。于 80 °C^② 左右滴加 2.5 mL (0.031 mol) 氯仿,在 20 min 内滴完。然后于微沸下继续搅拌 1h。

向反应混合物小心滴加 1 mol/L 盐酸水溶液至中性。抽滤除去 NaCl 固体,用约 10 mL 乙醇分两次洗涤滤渣。收集滤液,经水蒸气蒸馏蒸出三乙胺、氯仿和 2-羟基-3-甲氧基苯甲醛(异香草醛),至无油珠出现为止。剩余的反应液用每次 10 mL 乙醚萃取两次,合并萃取液,用无水硫酸钠干燥。滤去干燥剂后,水浴蒸除乙醚,得香草醛白色固体产物,产量约 2.8 g (76%),用 GC 测定香草醛含量(约 78%)。粗产物进一步用乙醇重结晶,测定熔点(81~83 °C)、IR 和 ¹H NMR 谱,指出各主要谱峰的归属。

(五) 思考题

- 1) 试写出本实验反应的机理。
- 2) 若用对甲氧基苯酚代替邻甲氧基苯酚进行反应,将得到什么产物?
- 3) 为什么异香草醛可用水蒸气蒸馏蒸出而香草醛则不能?

参考文献

- 1 何坚,孙宝国.香料化学与工艺学.北京:化学工业出版社,1995.172~175
- 2 胡声闻,梁本熹,钱锋等.香草醛合成方法的改进.化学试剂,1993,15:184,138
- 3 李中柱,邹瑛.Reimer-Tiemann 反应合成香草醛.化学世界,1991,32:18~19

(陈安齐 张洪奎)

① 用乙醇为反应溶剂主要是为了控制反应温度,同时达到相转移催化的目的。

② 反应温度不宜太高,以免发生分解、缩合等副反应。

实验三 相继电化学反应过程的阶跃电流时间电位法研究——汞膜电极上溶解氧的阴极还原过程^[1~3]

(一) 实验目的

- 1) 了解电化学体系中传质过程的基本规律。
- 2) 了解暂态和稳态实验的技术特点。
- 3) 掌握阶跃电流时间电位法的基本原理和实验技能。
- 4) 通过阶跃电流时间电位技术研究汞膜电极上氧阴极还原过程。

(二) 实验原理

阶跃电流时间电位法是指控制实验过程中极化电流按指定的规律变化,同时测量研究电极和参比电极之间的电位差随时间的变化情况。通常,初值均选取极化电流为零,而后再将极化电流阶跃到某一数值(i),同时记录电极电位随时间的变化曲线。在电极电位未达到电化学反应发生期间,它将按双层电容充电的规律急剧上升。当电极反应发生时,电极电位随时间变化变得比较平缓,并且持续到电极表面反应物浓度降为零,而后电极电位又恢复急剧上升直至另一电极反应发生,电极电位再次转为比较平缓。相应电极电位变化平缓区间的时间称过渡时间(τ),表征电极表面反应物的浓度,在扩散过程补充的情况下,从初值降为零所花费的时间。过渡时间是阶跃电流法实验的重要数据。在过渡时间内电极电位变化的规律与电极反应的可逆性有关,但过渡时间本身却与电极反应的可逆性无关,仅与反应物扩散过程有关,且满足 Sand 方程

$$i\sqrt{\tau} = \frac{nFAC^*\sqrt{\pi D}}{2} \quad (3.1)$$

式中: n ——电子得失数;

F ——法拉第常量;

A ——电极面积;

C^* ——反应物的本体浓度;

D ——扩散系数。

从式(3.1)可知,阶跃电流 i 值与过渡时间 τ 的平方根成反比。时间电位曲线一般分 3 段,即初始电位急剧上升段、中间电位变化平缓段和末期电位再急剧上升段。通过分别作这三段曲线的渐近线,且利用它们的交点在时间轴投影的距离便可