

● 国家理科基地课程建设教材

ZONGHE

综合

HUAXUE SHIYAN

化学实验

主编 宋毛平 樊耀亭

...the second stage of ionization.

...be the equilibrium concentration of $C_2O_4^{2-}$ in mol/L. The concentration of $C_2HO_4^-$ must be $(0.054 - y)$ M. We have

	$C_2HO_4^-(aq)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(aq)$	$+$	$C_2O_4^{2-}(aq)$
Initial (M):	0.054		0.054		0
Change (M):	$-y$		$+y$		
Equilibrium (M):	$(0.054 - y)$		$(0.054 + y)$		

...ionization constant in Table 16.3, we write

$$K_{a2} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[C_2HO_4^-]}$$

郑州大学出版社

国家理科基地课程建设教材

综合化学实验

主 编 宋毛平 樊耀亭

郑州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/宋毛平,樊耀亭主编. —郑州:郑州
大学出版社,2002.4

ISBN 7-81048-525-3

I. 综… II. ①宋…②樊… 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 072620 号

郑州大学出版社出版发行

(郑州市大学路 40 号)

邮政编码:450052)

出版人:谷振清

全国新华书店经销

郑州文华印刷厂印制

开本:787 mm × 1 092 mm

1/16

印张:13.875

字数:320 千字

印数:1 ~ 3 000 册

版次:2002 年 4 月第 1 版

印次:2002 年 4 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-81048-525-3/O·2 定价:20.00 元

作者名单

主 编	宋毛平	樊耀亭	
副主编	林 琳	王向宇	杨贯羽
	廖新成	李中军	

前 言

随着教育改革的深化,高等教育正逐步转向基础知识扎实、专业面宽、具有创新能力的人才培养目标。为培养高素质的化学专业人才,我们在多年教学实践的基础上编写了这本《综合化学实验》教材。

本教材包含无机化学、分析化学、物理化学、有机化学的基本内容,综合了化学学科的基本操作和基本技能。同时,考虑到与化学学科相关或相近专业的发展,扩大了实验内容的覆盖面,使学生在有限的时间内尽可能多地了解化学的全貌,拓宽知识面,为进一步学习和研究提供较为广阔的视野。

本教材的综合性实验涉及2~3个学科的实验内容,要运用多个学科的知识和操作技能,综合完成一个实验,培养学生对知识的综合运用能力,提高学生思考问题、解决问题的能力,为以后进行科学研究打下坚实的基础。

本教材可作为综合性大学高年级学生或研究生的实验教材。参编人员有:郑州大学的杜宝石、杜晨霞、刘红霞、刘虹、刘蒲、苏运来、刘寿长、冶保献、张书胜、张建民、张鸿云、张淑媛、郭益群、曹慧心、韩润平、程鹏里及河南中医学院的胡润淮。

本书由屈凌波主审,宋毛平负责全书的统稿。由于编写时间仓促和水平有限,不妥和错误之处在所难免,望读者批评指正。

编者
于郑州大学化学系
2001年9月

目 录

实验 1	电化有机合成——顺 - 丁烯二酸电解制备丁二酸	(1)
实验 2	相转移催化下卡宾作中间体的合成——7,7 - 二氯双环[4,1,0] 庚烷的制备	(4)
实验 3	催化剂载体——活性氧化铝的制备	(8)
实验 4	X 射线衍射物相分析	(13)
实验 5	四氯化碳吸附法测定多孔物质的比孔容积	(18)
实验 6	差示扫描量热法测定碳酸锌分解反应的焓变	(21)
实验 7	分子荧光光度法测定海水中的镁	(27)
实验 8	双波长分光光度法同时测定铝合金中微量镍和铁	(30)
实验 9	示波极谱法——锌中微量铅的测定	(34)
实验 10	正相液相色谱法分析苯及苯甲酸甲酯	(38)
实验 11	反相液相色谱法分析 1 - 萘酚和 2 - 萘酚	(41)
实验 12	液相色谱法分析单糖	(43)
实验 13	衍生化氨基酸的反相梯度液相色谱法分析	(46)
实验 14	聚苯胺膜修饰电极的制备及对维生素 C 的电催化性能	(48)
实验 15	极谱法测定配合物的配位数和稳定常数	(52)
实验 16	毛细管柱程序升温色谱法分析轻质燃料油	(55)
实验 17	动态变温核磁共振(NMR)方法研究三氟醋酸的酯化反应	(57)
实验 18	非对映异构体衍生 - ¹ H NMR 法分析镇痛剂布洛芬中的 <i>R/S</i> 光学活性成分	(62)
实验 19	内标法测定药品中乙醇和正丁醇的含量	(65)
实验 20	液氨介质中制备硝酸六氨合铬	(68)
实验 21	四氯化碳氯化法制备无水三氯化铬	(71)
实验 22	二茂铁的合成	(74)
实验 23	高压反应—— α - 氯萘水解制备 α - 萘酚	(78)
实验 24	外消旋体的合成及拆分——($\pm$) - α - 苯乙胺的制备和 拆分	(80)
实验 25	羰基还原的立体化学——樟脑的还原	(83)
实验 26	羰基化合物的缩合反应和催化氢化反应——2 - 乙基己醛的 制备	(86)

实验 27	顺酐均相催化加氢制琥珀酸酐	(90)
实验 28	连续流动色谱法测定固体的比表面积	(92)
实验 29	固体催化剂表面酸度测定——气相色谱法	(98)
实验 30	同步荧光法同时测定地面水中苯酚和苯胺	(100)
实验 31	电解氧化制备二氧化锰	(104)
实验 32	电解质平均活度系数的测定	(106)
实验 33	程序升温还原法(TPR)研究金属氧化物的性质	(109)
实验 34	碳纤维微电极的制作及在神经递质——去甲肾上腺素分析 中的应用	(113)
实验 35	流动法研究氧化锌的催化活性	(116)
实验 36	微分电容曲线的测量	(120)
实验 37	镍在碱性溶液中的伏安特性	(124)
实验 38	电化学方法测定电极过程动力学参数	(128)
实验 39	草酸根合铁(Ⅲ)酸钾的制备及其组成的确定	(132)
实验 40	ZSM-5 分子筛的制备和活性测定	(135)
实验 41	磷钨杂多酸催化合成乙酸异戊酯	(139)
实验 42	低压荧光粉 $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ 的制备及发光性能测试	(141)
实验 43	双水杨叉乙二胺合钴(Ⅱ)的制备和载氧作用	(144)
实验 44	萃取分离法处理工业含酚废水	(148)
实验 45	活性炭吸附法处理工业含酚废水	(152)
实验 46	离子交换分离处理工业含铜废水	(155)
实验 47	化学还原法处理电镀含铬废水	(159)
实验 48	蔬菜中天然色素的提取、分离和测定	(162)
实验 49	磺胺类药物磺胺吡啶和磺胺噻唑的合成	(166)
实验 50	橘皮中果胶和橙皮苷的提取	(171)
实验 51	α,β -五乙酸葡萄糖酯的制备	(173)
实验 52	红外光谱法定性鉴定未知物	(176)
实验 53	室温下铁氰化钾的固相氧化还原反应	(181)
实验 54	用锌焙砂制备活性氧化锌	(183)
附录 I	元素的相对原子质量(1983 年)	(186)
附录 II	物质相对分子质量	(189)
附录 III	常用溶剂的物理常数	(198)
附录 IV	常见基团和化学键的红外吸收特征频率	(200)
附录 V	常用元素的原子主要吸收线	(205)

附录Ⅵ	常用元素原子吸收分析所用火焰及灵敏度	(208)
附录Ⅶ	各种火焰所能达到的温度	(209)
附录Ⅷ	核磁共振中质子化学位移的参考数据	(210)
参考文献		(211)

实验 1 电化有机合成——顺 - 丁烯二酸电解制备丁二酸

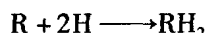
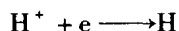
一、目的与要求

1. 了解由顺 - 丁烯二酸电化还原制备丁二酸。
2. 掌握电化合成的基本原理和仪器装置。

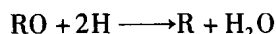
二、基本原理

利用电流流经一对浸入有机物溶液中的电极而实现有机物本身或同电极之间的反应过程称为电化有机合成。电化有机合成是一种非常有特点的有机合成技术。电化有机合成的基本原理是:参与反应的物质在电极的作用下,或从电极获得电子,或被电极夺去电子,结果生成活性中间体,继后这些活性中间体进行反应得到产物。

人们对有机电解反应的历程研究得还不够深入,对阴极还原反应方面的研究较多一些,但也在进一步探索中。最早提出阴极反应历程的是 Haber,他认为质子在阴极放电,释放出新生成的氢原子,氢原子再与有机化合物反应:



或者

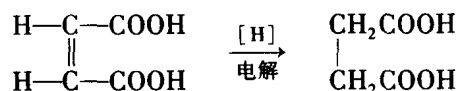


需要指出,不能把所有的电解还原反应归结为同一机制,只有分别对每个反应加以研究后才能确定。

电极和溶液接触时会产生电势差,这个电势差叫电极电位。阴极电位不同,释放出氢原子的位能也就不同。在阴极电位较高时,从阴极释放出的氢原子有较高的位能,不同的有机化合物(或基团)从电极上获得(或失去)一个电子都对应于一定的电极电位,这一电极电位称为该物质(或基团)的还原(或氧化)电位。同一有机化合物(或基团)在不同的电极电位下能获得不同的产物。因此,准确地控制好电极电位,就能控制工作电极的“氧化”或“还原”能力,从而发生有高度选择性的氧化还原反应,以减少副产物的生成。

一般来讲,影响电化有机合成的主要因素有电极材料、电流密度、隔膜、助电解质和温度等。

本实验反应式



三、仪器和试剂

1. 实验装置

(1) 直流电源。

(2) 电解槽:由素烧筒、烧杯和电极三部分组成(图 1-1)。素烧筒用作隔膜,它的内部是阳极室,外部是阴极室,阴、阳极均用铅做成。

(3) 恒温电磁搅拌仪。

(4) 熔点仪。

2. 试剂

顺-丁烯二酸、硫酸。

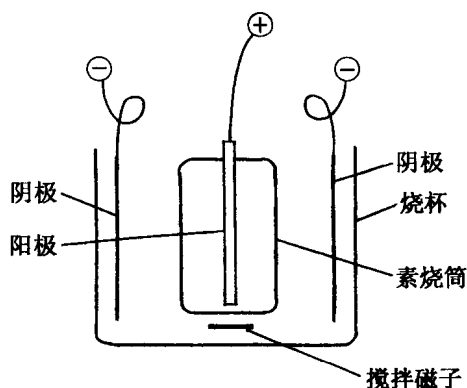


图 1-1 电解槽示意图

四、实验步骤

按图 1-1 接好电路(勿接通电源)。在电解槽阴极室加体积分数为 15% 的硫酸 100 mL、顺-丁烯二酸 5 g,搅拌加热至完全溶解。在阳极室里加入体积分数为 5% 的硫酸 40 mL,加热使液体温度至 75 ℃ 左右并保持温度稳定。接通电源,调整电流密度并控制在 3 A,开始反应并计时(以秒为单位)。电解至有明显氢气气泡自阴极放出(约 1 h),电解完毕,切断电源(计时结束,所计时间为电解时间)。将阴极液趁热过滤,在电炉上加热浓缩至 30~40 mL,静置,使其自然冷却结晶,过滤结晶,用少量冰水洗涤 2~3 次,干燥称量,测熔点。若产品纯度不够,可用蒸馏水重结晶,计算电流效率。

五、问题与思考

$$(1) \text{电流效率}(\%) = \frac{\text{电解时实际得到的产品数量}}{\text{理论上应得到的产品数量}}$$

“理论上应得到的产品数量”是根据电化物质的量计算得来,而不能仅根据反应方程式得来,如何计算?

(2)干燥时温度不得超过 100 ℃且不得用滤纸盛放！为什么？

(3)顺 - 丁烯二酸熔点为 134 ~ 136 ℃,丁二酸熔点为 187 ~ 189 ℃,实测值应在此范围。

(杨贯羽 廖新成)

实验 2 相转移催化下卡宾作中间体的合成 ——7,7-二氯双环[4,1,0]庚烷的制备

一、目的与要求

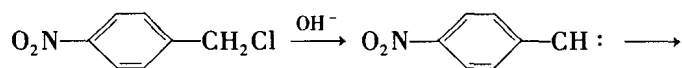
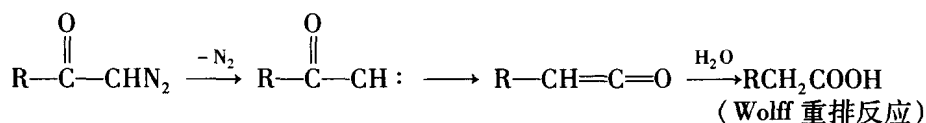
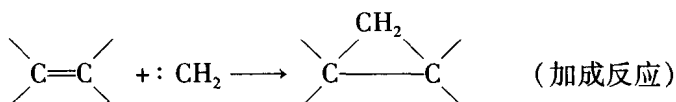
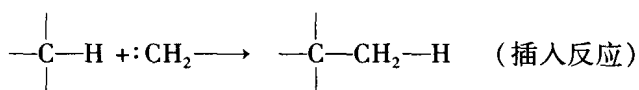
1. 了解并掌握相转移催化作用的基本原理、实际使用情况及效果。
2. 了解并掌握卡宾作为反应活性中间体的原理和应用。
3. 通过本次实验,了解相转移催化产生二氯卡宾的方法,并和烯烃加成制备 7,7-二氯双环[4,1,0]庚烷的方法进行比较。

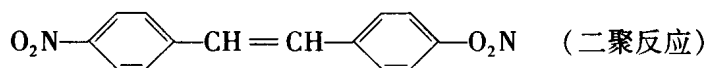
二、基本原理

卡宾又称碳烯(carbene),是 $\text{H}_2\text{C}:$ 及其衍生物的总称。作为有机反应活性中间体,早已被实验证明了它的存在。

碳烯有 2 个非成键电子,相对应就有 2 种电子状态,即单线态和三线态。单线态中心碳原子以 sp^2 杂化轨道容纳孤对电子(像碳负离子),其未杂化的 p 轨道仍然空着(像碳正离子)。三线态是 sp 杂化,2 个 sp 杂化轨道与 2 个氢原子成键,与分子轴垂直的 2 个未杂化的 p 轨道各有一个非成键电子,因此在许多方面表现为双游离基行为。人们对单线态和三线态精确结构的测定曾做了大量的理论工作和实验工作,数据显示三线态比单线态要稳定,认为是基态。

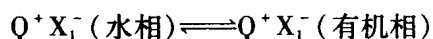
卡宾作为反应活性中间体,它的寿命是极短暂的,是不能分离和保存的,表现为很强的反应活性,可以发生插入、加成、重排、二聚等多种反应,例如:





相转移催化作用(phase transfer catalysis)是20世纪60年代开始发展起来的一种有机合成技术,最初仅应用于烷基化等几类典型的有机合成反应,现已迅速发展并渗透到许多化学反应领域,如聚合反应、工业化连续生产等。能够起相转移催化作用的化合物称为相转移催化剂(phase transfer catalyst,简称PTC),主要有季铵盐、季磷盐、胺、冠醚、聚醚、大环状氨基醚以及在分子链上连有类似基团的聚合物等,最常用的是季铵盐和冠醚。

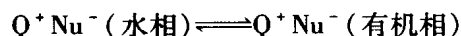
PTC的催化原理可简述如下:假设有一互不溶解的二相体系,其中一相(一般为水相)为碱或含有亲核试剂的盐(用 M^+Nu^- 表示),另一相为有机相,其中含有可与上述碱或盐起反应的有机物(用 RX 表示)。因二相互不溶解,两作用物分子缺少碰撞机会,而很难发生反应。当向体系中加入PTC(常用季铵盐,用 Q^+X_1^- 表示)后,因为阳离子 Q^+ 既亲水,又亲油,可以同时溶于体系的2个相,所以就有如下的平衡:



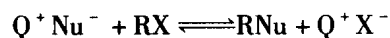
在水相中的PTC与水中的盐类进行负离子交换:



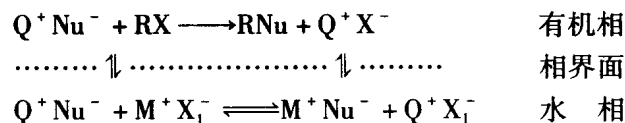
同时,与有机相之间存在如下平衡:



这样PTC即将亲核试剂 Nu^- 带入有机相而与 RX 作用:



整个过程可以表示如下:



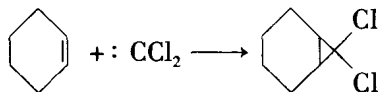
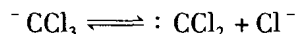
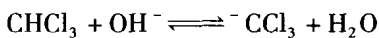
这个式子是经典的PTC循环图。由于PTC的这种作用,使得适用PTC的反应,在缩短反应时间、提高产率等方面具有很大的应用价值。

影响相转移催化作用的因素有溶剂、搅拌、催化剂的种类(既包括鎓阳离子,也包括阴离子)和量,以及水相中碱或盐的浓度等。

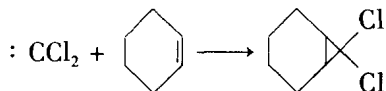
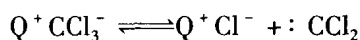
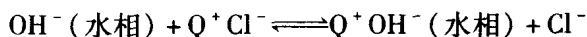
季铵盐催化剂常以英文名的缩写表示,如TEBA(三乙基苄基氯化铵),TBAB(四丁基溴化铵)等。

以上简单介绍了相转移催化作用和卡宾的一些基本知识,对于本实验来讲,二氯卡宾是一个典型卡宾。有意思的是,早在1862年有人在研究氯仿的碱性水解时,就假定反应是经过“二氯化碳”中间体过程的,这个假定距1950年卡宾概念的形成早了88年。以前产生二氯卡宾的方法有如下几种:①叔丁醇钾与氯仿反应;② LiCCl_3 在 -73°C 以上分解;③三氯乙酸钠在乙二醇二甲醚里热分解;④ PhHgCBrCl_2 的热分解。直到1969年Makosza报道了在PTC(TEBA)存在下,用强碱水溶液和氯仿反应制取二氯卡宾的应用,才找到了一个简单有效而且产率很高的制取二氯卡宾的方法。现在这一方法被广泛采用,成为常用的制取二氯卡宾的方法。

现在来看本实验二氯卡宾与环己烯的反应,其过程为:



整个反应的速度取决于 CHCl_3 脱质子的一步;但 CHCl_3 与 OH^- 处于互不混溶的两相中,反应很难进行。1954 年 Haffmann 等一次报道用氯仿和 KOH 水溶液与环己烯反应时,仅得 0.5% 收率的 7,7-二氯双环[4,1,0]庚烷。当在此体系加入 PTC 后, OH^- 就可以由水相转入有机相,使反应顺利进行。



Makosza 用此法得到 90% 以上的收率。由此可以看出,PTC 在一些反应中的显著作用。

三、仪器和试剂

1. 仪器

电动搅拌器、液封、分液漏斗、常压蒸馏装置、减压蒸馏装置、球形冷凝管、滴液漏斗、三角瓶、折光仪。

2. 试剂

环己醇、磷酸、氯化钠、碳酸钠、无水氯化钙、氯化苄、三乙胺、1,2-二氯乙烷、氯仿、氢氧化钠、石油醚。

四、实验步骤

1. 环己烯的制备

向 50 mL 蒸馏瓶中加入 19.5 g 环己醇、5 mL 体积分数为 85% 的磷酸和 1~2 粒沸石,连接成蒸馏装置,接收瓶浸在水浴中。蒸馏收集 80~92 °C 馏分,当蒸馏瓶中只残留少量黏稠液体时,停止反应,在振荡下分数次向收集的馏出液中加入适量的固体氯化钠至饱和。用质量浓度为 500 g/L 的 Na_2CO_3 中和至弱碱性,分去水层,油层用无水氯化钙干燥,常压蒸馏,收集 80~85 °C 馏分,称重,计算产率,测定折光率,保存待用。

环己烯的沸点为 83 °C, $n_D^{20} = 1.4465$, $d = 0.811$ 。

2. 三乙基苄基氯化铵 (TEBA) 的制备

在 50 mL 反应瓶中,加入 1.5 g 氯化苄、1.3 g 三乙胺、5 mL 1,2-二氯乙烷和 1~2 粒沸石,加热回流 1~1.5 h,冷却,析出白色结晶,抽滤,压实抽干后,放入干燥器中备用。

TEBA 的熔点为 179 °C。

3. 7,7 - 二氯双环[4,1,0]庚烷的制备

在 250 mL 三颈瓶上安装搅拌器、球型冷凝管和滴液漏斗。投入 8.2 g 环己烯、25 mL 氯仿和 1.0 g TEBA。在搅拌下加热水浴使其回流,然后滴加 30 mL 质量浓度为 400 g/L 的 NaOH,滴加时间应不少于 0.5 h,继续搅拌回流 1 h。冷却至室温,搅拌下加 30 mL 水和 30 mL 石油醚(沸程 60 ~ 90 °C),移至分液漏斗中分去水层,油层用粒状 NaOH 干燥(最少 15 min),常压蒸馏除去石油醚和氯仿。然后减压蒸馏收集 94 ~ 96 °C、18 kPa 或 78 ~ 80 °C、2 kPa 的馏分,称重,计算收率,测折光率。

7,7 - 二氯双环[4,1,0]庚烷的沸点为 197 ~ 198 °C,折光率 = 1.501 8。

五、问题与思考

1. 通过本次实验谈谈自己对使用 PTC 的体会。若不用 PTC,本实验能否顺利进行?
2. 能否设计其他的证明卡宾存在的实验?
3. 环己醇的沸点为 160 ~ 161 °C,那么在制备环己烯时,外部温度应控制在多少度为宜?

(杨贯羽 宋毛平)

实验3 催化剂载体——活性氧化铝的制备

一、目的与要求

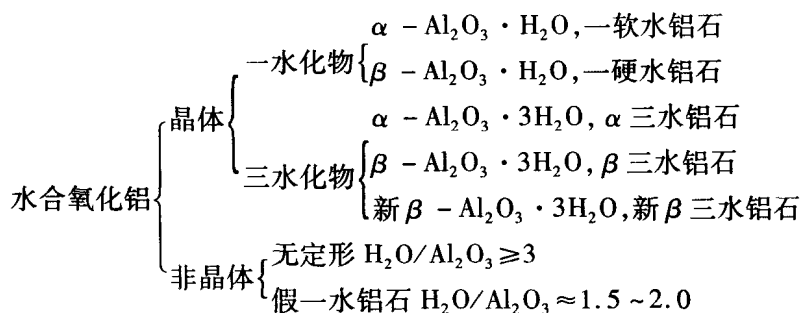
1. 通过铝盐与碱性沉淀剂的沉淀反应,掌握氧化铝催化剂载体的制备过程。
2. 了解制备氧化铝水合物的技术和原理。
3. 掌握活性氧化铝的成型方法。

二、实验原理

活性氧化铝(Al_2O_3)是一种具有优异性能的无机物质,不仅能作脱水吸附剂、色谱吸附剂,更重要的是作催化剂和催化剂载体,并广泛用于石油化工领域。它涉及重整、加氢、脱氢、脱水、脱卤、歧化、异构化等各种反应。它之所以能如此广泛地被采用,主要原因是它在结构上有多种形态及物理性质和化学性质的千差万别。学习有关 Al_2O_3 的制备方法,对掌握催化剂的制备有重要意义。

催化剂或催化剂载体用的氧化铝,在物理性质和结构方面都有一定要求。最基本的是比表面积、孔结构、晶体结构等。例如,重整催化剂是将贵金属铂、铼载在 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 上。氧化铝的结构对反应活性影响极大,载于其他形态的氧化铝上,其活性是很低的,如烃类脱氢催化剂,若将 $\text{Cr} - \text{K}$ 载在 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 上,活性较好,而载在其他形态氧化铝上,活性很差。这说明它不仅起载体作用,而且也起到了活性组分的作用,因此,也称这种氧化铝为活性氧化铝。 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 在反应中是惰性物质,只能作载体使用。制备活性氧化铝的方法不同,得到的产品结构亦不相同,其活性的差异颇大,因此制备中应严格掌握每一步骤的条件,不应混入杂质。尽管制备方法和路线很多,但无论哪种路线都必须制成氧化铝水合物(氢氧化铝),再经高温脱水生成氧化铝。自然界存在的氧化铝或氢氧化铝脱水生成的氧化铝,不能作载体或催化剂使用。这不仅是杂质多,主要是难以得到所要求的结构和催化活性。为此,必须经过重新处理,可见制备氧化铝水合物是制备活性 Al_2O_3 的基础。

氧化铝水合物经 X 射线分析,可知有多种形态。通常分为结晶态和非结晶态。结晶态中含有一水和三水化物 2 类形体;非结晶态则含有无定形和结晶度很低的水化物 2 种形体,它们都是凝胶态。可总括为下述表达形式:

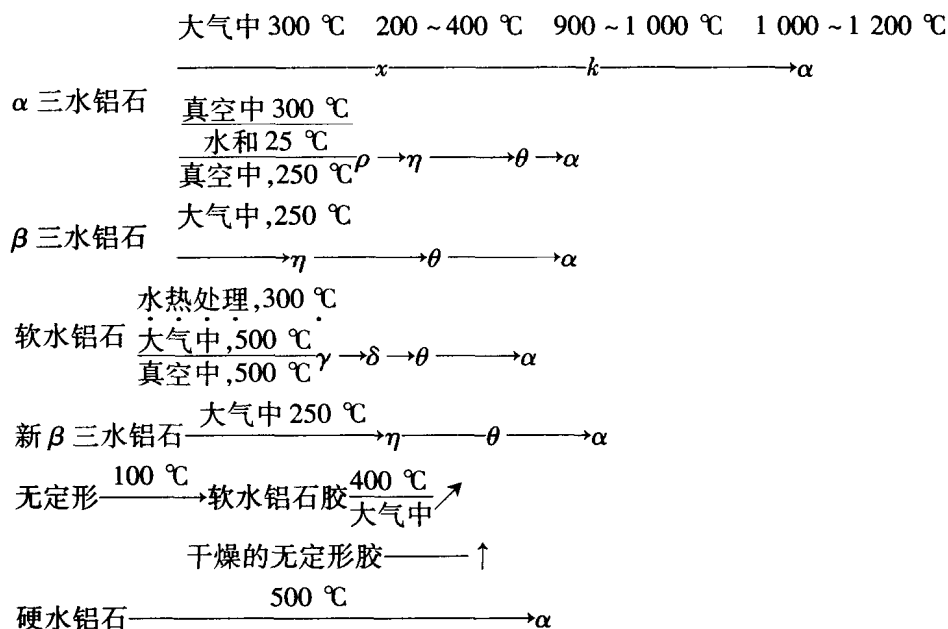


无定形水合氧化铝,尤其假一水铝石,在制备中能通过控制溶液 pH 或温度,向一水合氧化铝转变。经老化后大部分变成 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,而这种形态是生成 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的惟一路线。上述 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 凝胶是针状聚集体,难以洗涤过滤。 $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是球形颗粒,紧密排列,易于洗涤过滤。

氧化铝水合物是非稳定态,加热会脱水,随着脱水气氛和脱水温度的不同可生成各种晶型的氧化铝。当受热到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,各种晶形的氧化铝都将变成 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (亦称刚玉)。 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 具有最小的表面积和孔容积。

由此可见,不论获得何种晶型的氧化铝都要首先制成氢氧化铝。氢氧化铝也是制陶瓷和无机阻燃剂及阻燃添加剂的重要原料。

氧化铝水合物加热变化过程如下所示。



制备水合氧化铝的方法很多,其中有以铝盐、偏铝酸钠、烷基铝、金属铝、拜耳氢氧化铝等为原料的方法,并控制温度、pH、反应时间、反应物浓度等,得到均一的相态和不同的物性。通常有下列几种方法。

(1) 以铝盐为原料: 用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等的水溶液与沉淀剂——氨水、 NaOH 、 Na_2CO_3 等溶液作用生成氧化