

21世纪高等院校化学实验教学改革示范教材

# 综合化学实验

总主编 孙尔康 张剑荣

主 编 路建美 黄志斌



南京大学出版社

21世纪高等院校化学实验教学改革示范教材

# 综合化学实验

总主编 孙尔康 张剑荣

主 编 路建美 黄志斌

副主编 彭秉成 薛蒙伟 卞国庆

编 委 (按姓氏笔画排序)

马桂林 朱 健 朱子丰 华南平

杨 平 狄俊伟 李振兴 吴晓霞

何凤云 陈昌云 柳闽生 胡应杰

徐 凡 徐小平 徐冬梅 程振平

**图书在版编目(CIP)数据**

综合化学实验 / 路建美, 黄志斌主编. —南京: 南京大学出版社, 2009. 7

21 世纪高等院校化学实验教学改革示范教材

ISBN 978 - 7 - 305 - 05840 - 0

I. 综… II. ①路… ②黄… 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(2009)第 051054 号

出版者 南京大学出版社  
社 址 南京市汉口路 22 号 邮编 210093  
网 址 <http://www.NjupCo.com>  
出版人 左 健  
丛 书 名 21 世纪高等院校化学实验教学改革示范教材  
书 名 综合化学实验  
总 主 编 孙尔康 张剑荣  
主 编 路建美 黄志斌  
责任编辑 郭佩兰 编辑热线 025 - 83686531  
照 排 南京玄武湖印刷照排中心  
印 刷 盐城市华光印刷厂  
开 本 787×1092 1/16 印张 8.75 字数 218 千  
版 次 2009 年 7 月第 1 版 2009 年 7 月第 1 次印刷  
印 数 1—3 000  
ISBN 978 - 7 - 305 - 05840 - 0  
定 价 17.00 元  
发行热线 025 - 83594756  
电子邮箱 [Press@NjupCo.com](mailto:Press@NjupCo.com)  
[Sales@NjupCo.com](mailto:Sales@NjupCo.com)(市场部)

\* 版权所有, 侵权必究

\* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购  
图书销售部门联系调换

## 21 世纪高等院校化学实验教学改革示范教材

### 编委会

**总主编** 孙尔康(南京大学)

张剑荣(南京大学)

**副总主编** (按姓氏笔画排序)

朱秀林(苏州大学)

朱红军(南京工业大学)

孙岳明(东南大学)

刘勇健(苏州科技学院)

何建平(南京航空航天大学)

金叶玲(淮阴工学院)

周亚红(江苏警官学院)

柳闽生(南京晓庄学院)

倪良(江苏大学)

徐继明(淮阴师范学院)

徐建强(南京信息工程大学)

袁荣鑫(常熟理工学院)

曹健(盐城师范学院)

**编委** (按姓氏笔画排序)

马全红

卞国庆

王玲

王松君

白同春

史达清

汤莉莉

李巧云

汪学英

陈国松

陈昌云

沈彬

邱凤仙

张强华

张文莉

吴莹

郎建平

周建峰

周少红

赵登山

陶建清

郭玲香

徐肖邢

黄志斌

彭秉成

程晓春

路建美

薛蒙伟

## 序

化学是一门实验性很强的科学,在高等学校化学专业和应用化学专业的教学中,实验教学占有十分重要的地位。就学时而言,教育部化学专业指导委员会提出的参考学时数为每门实验课的学时与相对应的理论课学时之比,即为(1.1~1.2):1,并要求化学实验课独立设课。已故著名化学教育家戴安邦教授生前曾指出:“全面的化学教育要求化学教学不仅传授化学知识和技术,更训练科学方法和思维,还培养科学品德和精神。”化学实验室是实施全面化学教育最有效的场所,因为化学实验教学不仅可以培养学生的动手能力,而且也是培养学生严谨的科学态度、严密科学的逻辑思维方法和实事求是的优良品德的最有效形式;同时也是培养学生创新意识、创新精神和创新能力的重要环节。

为推动高等学校加强学生实践能力和创新能力的培养,加快实验教学改革和实验室建设,促进优质资源整合和共享,提升办学水平和教育质量,教育部已于2005年在高等学校实验教学中心建设的基础上启动建设一批国家实验教学示范中心。通过建设实验教学示范中心,达到的建设目标是:树立以学生为本,知识、能力、素质全面协调发展的教育理念和以能力培养为核心的实验教学观念,建立有利于培养学生实践能力和创新能力的实验教学体系,建设满足现代实验教学需要的高素质实验教学队伍,建设仪器设备先进、资源共享、开放服务的实验教学环境,建立现代化的高效运行的管理机制,全面提高实验教学水平。为全国高等学校实验教学改革提供示范经验,带动高等学校实验室的建设和发展。

在国家级实验教学示范中心建设的带动下,江苏省于2006年成立了“江苏省高等院校化学实验教学示范中心主任联席会”,成员单位达三十多个高校,并在2006~2008年三年时间内,召开了三次示范中心建设研讨会。通过这三次会议的交流,大家一致认为要提高江苏省高校的实验教学质量,关键之一是要有一个符合江苏省高校特点的实验教学体系以及与之相适应的一套先进的教材。在南京大学出版社的大力支持下,在第三次江苏省高等院校化学实验教学示范中心主任联席会上,经过充分酝酿和协商,决定由南京大学牵头,成立江苏省高

等院校化学实验教学系列教材编委会,组织东南大学、南京航空航天大学、苏州大学、南京工业大学、江苏大学、南京信息工程大学、盐城师范学院、淮阴师范学院、淮阴工学院、苏州科技学院、常熟理工学院、江苏警官学院、南京晓庄学院等十四所高校实验教学的一线教师,编写《无机化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》、《分析化学实验》、《仪器分析实验》、《无机及分析化学实验》、《普通化学实验》和至少跨两门二级学科(或一级学科)实验内容或实验方法的《综合化学实验》系列教材。

该套教材在教学体系和各门课程内容结构上按照“基础—综合—研究”三层次进行建设。体现出夯实基础、加强综合、引入研究和经典实验与学科前沿实验内容相结合、常规实验技术与现代实验技术相结合等编写特点。在实验内容选择上,尽量反映贴近生活、贴近社会,与健康、环境密切相关,能够激发学生兴趣,并且具有恰当的难易梯度供选取;在实验内容的安排上符合本科生的认知规律,由浅入深、由简单到综合,每门实验教材均有本门实验内容或实验方法的小综合,并且在实验的最后增加了该实验的背景知识讨论和相关延展实验,让学有余力的学生可以充分发挥其潜力和兴趣,在课后进行学习或研究;在教学方法上,希望以启发式、互动式为主,实现以学生为主体,教师为主导的转变,加强学生的个性化培养;在实验设计上,力争做到使用无毒或少毒的药品或试剂,体现绿色化学的教学理念。这套化学实验系列教材充分体现了各参编学校近年来化学实验改革的成果,同时也是江苏省省级化学示范中心建设的成果。

本套化学实验系列教材的编写和出版是我们工作的一项尝试,在教材中难免会出现一些疏漏或者错误,敬请读者和专家提出批评意见,以便我们今后修改和订正。

编委会

2008年8月

## 前 言

化学是一门实践性很强的学科,实验教学是培养学生创新能力和优良素质的有力手段,是整个化学教学中的十分重要的环节。在化学专业基础课中,实验课时占有很大比重,起着非常重要的作用。高等教育的根本目的就是让学生在有限的高校学习期间能最大限度地获得更多、最新的知识,使学生具有较强的分析问题、解决问题能力,以及操作技能、创新思维和创新实践能力,从而适应社会发展与经济建设对高素质人才的需要。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,以满足当前社会人才培养的需要。随着实验教学改革的研究不断深化,科学研究成果逐步推广,在实践中广大师生一致认为在高年级开设“综合化学实验课”是培养创新精神、创新意识、创新能力的有效途径之一。因而综合化学实验教学改革是体现实验教学改革方向的最佳代表。

综合化学实验是在学生完成基础化学实验,掌握化学实验基本原理和基本操作的基础上,在化学一级学科层面上安排的,与学科前沿紧密结合,带有一定的科研性质,能够体现科研与教学相互联系。综合化学实验将比较多的实验基本理论和基本技能融会贯通在一个实验中,以提高学生综合运用所学知识和技能解决复杂问题的能力。

综合化学实验是对基础化学实验完成后即将进入毕业论文的高年级学生所开设的一门衔接性实验课程。学生通过基础实验的训练已具备了一定的实验室知识、实验技能、实验方法和手段。然而,这些很难与实际工作、实际科学研究相衔接,这必将导致学生较难适应毕业后的实际工作,达不到培养具有综合素质、符合社会需求的人才这一教育目的,因为实际工作或科学研究是一项综合性的、全面性的、连贯性的工作。为了填补基本训练与实际工作之间的空缺,需要开设综合化学实验,通过综合实验的训练将各化学学科的理论知识和实验技能融会贯通、综合运用,使学生学会根据实际问题而选择和运用现代实验方法和仪器,从而提高对主要分析方法和仪器的应用、培养学生分析、解决实际问题的能力、绿色环保意识以及科研能力、创新能力。

综合化学实验的开发、设计有一定难度,对人力、物力有较高的要求。集思广益,各显神通,汇编教材就成为当前教学改革的迫切需要,成为许多高校共同的要求。考虑到要适应不同层次、不同类别的高校以及不同高校实验条件的参差不齐,经反复斟酌讨论修改,精选 30 个实验汇编成这本教材。这是多所高校

几十位老师多年辛勤劳动的成果,是宝贵经验的汇总。

本书编入的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,还有些是根据教师的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,以培养学生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、差热、热重、色谱、色质联用、电镜等等都在入选之列。

本书内容覆盖面较广,不可能也没有必要每一个实验都做。各高校可根据自己学校的具体情况和实验条件,有针对性地选做一些综合性实验。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。有些实验的内容很多,学时数很多,可以选择该实验的部分内容作为本校的实验教学内容。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。

本着依托科研,加大化学前沿学科领域的研究热点项目,特别是教师所承担的国家自然科学基金项目、重大项目等移植及转化为综合实验教学内容的宗旨进行本书的编写。在实验内容、实验项目设计上注重加强一级学科之间的交叉,在综合化学实验中增加与环境、材料、生物、医学、生命等学科交叉的内容。如,来自国家自然科学基金重大项目的“二碘化钐催化腈的环三聚”实验、来自国家自然科学基金且与生物材料相关的“酪氨酸酶的提取、催化活性及生物电化学传感器的构建与应用”实验等。

综合化学实验还注重挫折性教学,以强化学生科学态度、科学精神、创新意识的训练与培养。即在综合化学实验内容中设置一些小障碍,增加实验失败的几率;同时教学中允许学生失败,但要求通过重复实验探索失败原因,让学生知道“失败”同样是科研成果。

本教材中的大多数综合化学实验已经在学生中多次做过,是比较成熟的;有些是由广大教师承担的国家自然科学基金项目已经结题的科研成果移植转化而来的,有些是从博士生毕业论文中精选提炼出来的。其中相当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精神、创新意识、创新能力的培养将起着极其重要的作用。

在教材的编写时我们力求实验手段、方法的多样性,教学中学生、教师均可以根据实际来选择,对学生而言锻炼学生通过综合评估来选择适当的方法。在实际教学中,我们一般将综合实验分成三类:60学时以上的大型综合实验、30学时以上的中型综合实验、15学时左右的一般综合实验。这些综合实验能贴近实际工作或科学研究,既有科研方面的培训,又有实际工作方面的培训,可以让即将走上工作岗位的毕业生尽快地从学校的学习向解决实际工作所遇问题的



衔接与转换。部分实验内容选自于近几年国家自然科学基金研究成果,体现出内容的前沿性。实验教学的开放性包括两个方面:学生选实验项目的开放、实验时间的开放。为了更好地、全面地训练学生,达到综合化学实验的教学目标。教师指导模式发生根本改变,不再是基础实验教学那种一步一动全程跟踪的指导模式,而是采取指导研究生科研的模式。

本书由苏州大学材料与化学化工学部、南京晓庄学院化学系、盐城师范学院化学化工学院联合编写。实验4~5、实验10~11、实验14、实验16~20、实验22、实验24~25、实验28、实验30由苏州大学负责编写。实验3、实验7、实验12~13、实验15由南京晓庄学院负责编写。实验1~2、实验6、实验9由盐城师范学院负责编写。实验8、实验23、实验29由苏州大学和盐城师范学院联合编写。实验26由苏州大学和南京晓庄学院联合编写。实验21、实验27由苏州大学、南京晓庄学院和盐城师范学院联合编写。黄志斌、卞国庆对编者提供的实验进行了增删和修改,最后由苏州大学路建美、黄志斌、卞国庆负责统稿。本书由南京大学韩志坚老师审稿,并提出了宝贵意见,在此表示感谢。同时由于本书涉及的知识面较多、较广,受编者水平和时间所限,难免有错漏与不妥之处,敬请各位读者批评指正。

本书的内容适合于本科化学专业、化学师范专业、药物化学专业、应用化学专业、精细化工专业和材料化学专业高年级学生的综合训练实验教学。同时也可以作为生命科学、农学、医学等专业学有余力的高年级学生的能力提高训练使用。

本书的出版使我们化学实验内容的改革又迈出了可喜的一步。通过不断实践、不断改革,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智慧的结晶,谨向他们表示崇高的敬意和衷心的感谢。

编者

2009年5月

实验 21	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备、表征及脱水活性评价	65
实验 22	N,N-双羟乙基十二烷基醇酰胺的合成、性能及应用	71
实验 23	壳聚糖的制备、性质及其定向聚合产物的制备及其结构与性能研究	82
实验 24	(S)-二苯基-2-四氢吡咯基甲醇的合成及其应用	87
实验 25	二茂铁衍生物的合成及物性研究	92
实验 26	纳米二氧化钛的制备和应用	98
实验 27	水质综合分析及水体中有机污染物光催化降解	107
实验 28	RAFT方法进行 PMMA- <i>b</i> -PDMAEMA 两亲性嵌段共聚物的合成与表征	115
实验 29	甲基丙烯酸酯类单体的原子转移自由基聚合	119
实验 30	酸性红 G 的合成、分析、染色及废水处理	124

# 目 录

实验 1	香草醛合成方法研究及表征 .....	1
实验 2	无机添加型阻燃剂低水合硼酸锌的制备 .....	3
实验 3	汽油添加剂甲基叔丁基醚的合成、分离和鉴定 .....	5
实验 4	配合物的分光化学序测定 .....	8
实验 5	奶粉的理化指标和三聚氰胺的检测 .....	12
实验 6	非离子表面活性剂——聚醚的合成及表征 .....	17
实验 7	杯[4]芳烃的合成与表征 .....	20
实验 8	超高吸水性材料——低交联度聚丙烯酸钠的合成 .....	24
实验 9	以席夫碱为配体的一些镍配合物的合成与表征 .....	26
实验 10	安息香的氧化及二苯基乙醇酸重排 .....	28
实验 11	界面缩聚法制备尼龙-66 .....	31
实验 12	植物叶绿体色素的提取、分离、表征及含量测定 .....	33
实验 13	Co-Ce-O 催化剂的制备、表征及其选择催化氧化对甲酚的性能测定 .....	38
实验 14	酪氨酸酶的提取、催化活性及生物电化学传感器的构建与应用 .....	41
实验 15	对乙酰氨基酚在多壁碳纳米管修饰电极上的电化学行为及测定 .....	47
实验 16	吡啶衍生物的绿色合成方法研究 .....	50
实验 17	二碘化钐催化腈的环三聚 .....	54
实验 18	固体催化剂的制备、表征和催化活性的测定 .....	58
实验 19	卟啉化合物的合成、理化性质及其应用 .....	62
实验 20	Na[Co(ox) <sub>2</sub> (Me-en)]的合成、表征、差向立体异构化及重氢化动力学性质 .....	65
实验 21	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的制备、表征及脱水活性评价 .....	71
实验 22	N,N-双羟乙基十二烷基醇酰胺的合成、性能及应用 .....	78
实验 23	壳聚糖的制备、性质及其定向聚合产物的制备及其结构与性能研究 .....	82
实验 24	(S)-二苯基-2-四氢吡咯基甲醇的合成及其应用 .....	87
实验 25	二茂铁衍生物的合成及物性研究 .....	92
实验 26	纳米二氧化钛的制备和应用 .....	98
实验 27	水质综合分析及水体中有机污染物光催化降解 .....	107
实验 28	RAFT方法进行 PMMA- <i>b</i> -PDMAEMA 两亲性嵌段共聚物的合成与表征 .....	115
实验 29	甲基丙烯酸酯类单体的原子转移自由基聚合 .....	119
实验 30	酸性红 G 的合成、分析、染色及废水处理 .....	124

## 实验 1 香草醛合成方法研究及表征

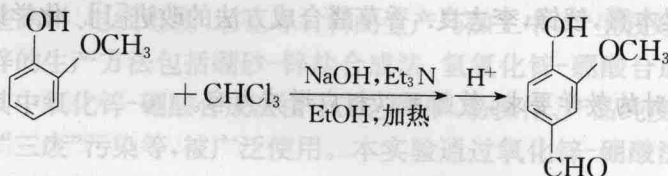
### 一、实验目的

- (1) 了解香草醛合成的原理和方法。
- (2) 通过相转移催化下 Reimer-Tiemann 反应以邻甲氧基苯酚为原料合成香草醛。
- (3) 掌握香草醛结构的表征方法。

### 二、实验原理

香草醛, 又称香兰素(vanillin, 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛), 是一种重要的香料, 广泛应用于各种调香工艺中, 并具有镇静和抗癫痫等治疗作用。香草醛的制备方法有多种, 包括愈创木酚法、木质素法、黄樟素法、丁香酚法、对羟基苯甲醛法、对甲酚法、微生物法等多种。其中愈创木酚法合成香兰素历史最为悠久、工艺条件成熟, 目前合成香兰素工业 70% 以上采用此方法。而愈创木酚法合成香兰素又包括乙醛酸法、甲醛法、Reimer-Tiemann 法和三氯乙醛法以及电解氧化法等。

本实验采用 Reimer-Tiemann 反应以邻甲氧基苯酚为原料在三乙胺为相转移催化剂的条件下合成香草醛, 反应中形成的异香草醛(3-甲氧基-2-羟基苯甲醛)可以通过水蒸汽蒸馏除去。产物香草醛的结构可以采用红外光谱和<sup>1</sup>HNMR 等手段进行表征。其反应为:



### 三、实验仪器与药品

#### 1. 仪器

三颈烧瓶(100 mL, 19#)、滴液漏斗(19#)、球形冷凝管(19#)、温度计套管(14#)、直形冷凝管(19#)、分液漏斗、单颈烧瓶(100 mL×2, 19#)、蒸馏头(19#)、三头接应管(19#)、电热套、机械搅拌器、布氏漏斗、吸滤瓶、水浴、烧杯(100 mL×2)、三角烧瓶、空心塞、干燥箱。

#### 2. 药品

邻甲氧基苯酚、乙醇、三乙胺、氢氧化钠、氯仿、盐酸、乙醚、无水硫酸镁。

### 四、实验步骤

在 100 mL 三颈烧瓶中加入 3.1 g (0.025 mol) 邻甲氧基苯酚, 12 mL 乙醇和 4 g 氢氧化钠(0.1 mol), 再加入邻甲氧基苯酚质量 0.5% 的三乙胺(约 0.02 mL) 作相转移催化剂。在机械搅拌下加热至回流, 于 80℃ 左右在 20 min 内滴加 2.5 mL (约 0.031 mol) 氯仿, 并在微

沸下继续搅拌 1 h。

冷却,向反应混合物小心滴加  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸水溶液至中性,抽滤除去析出的氯化钠晶体,用 10 mL 乙醇洗涤滤渣两次。合并滤液,滤液水蒸汽蒸馏蒸出三乙胺、氯仿以及形成的异香草醛(3-甲氧基-2-羟基苯甲醛)。剩余的反应液用 10 mL 乙醚萃取两次,合并萃取液,用无水硫酸镁干燥。干燥后,水浴除去乙醚,得白色香草醛。用气相色谱(GC)测定香草醛含量,粗产物进一步用乙醇重结晶,纯产品测定其熔点( $81 \sim 83^\circ\text{C}$ ),并分别用红外光谱、氢核磁共振谱表征,说出各主要谱峰的归属。

## 五、实验数据与处理

- (1) 制备的香草醛的质量、产率。
- (2) 产物的 GC 结果、红外光谱及  $^1\text{H}$ NMR 表征结果及分析。

## 六、问题与讨论

- (1) 通过 Reimer-Tiemann 反应以邻甲基苯酚为原料制备香草醛的原料是什么? 三乙胺在其中起何作用? 为什么必须在相转移催化下反应?
- (2) 若用对甲氧基苯酚代替邻甲氧基苯酚进行反应将形成什么产物?
- (3) 为什么反应中的副产物异香草醛从体系中可以采用水蒸汽蒸馏除去?

## 七、参考文献

- (1) 王尊本. 综合化学实验[M]. 北京:科学出版社,2004.
- (2) 李中柱,邹瑛. Reimer-Tiemann 反应合成香草醛[J]. 化学世界,1991.
- (3) 胡声闻,梁本熹,钱锋,李志良. 香草醛合成方法的改进[J]. 化学试剂,1993.

本实验按 8 学时的教学要求,教师可以相应增减内容。



## 实验 2 无机添加型阻燃剂低水合硼酸锌的制备

### 一、实验目的

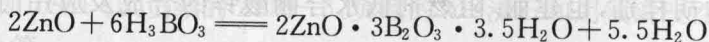
- (1) 了解低水合硼酸锌的性质和用途。
- (2) 掌握用氧化锌制备低水合硼酸锌的原理和方法。

### 二、实验原理

低水合硼酸锌,商品名称“Firebrake ZB”,是一种无机添加型阻燃剂。这种阻燃剂是一种白色细微粉末,分子式为  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ,相对分子质量为 436.64,平均粒径为  $2\sim 10\ \mu\text{m}$ ,相对密度为 2.8。硼酸锌中的锌有 38% 以氧化锌或氢氧化锌的形式进入气相,对可燃性气体进行稀释,降低其燃烧速率。同时硼酸锌与卤化物作用在高温下形成卤化锌,可以覆盖于可燃物表面隔绝空气、抑制可燃气体的产物并阻止氧化和热辐射作用。当硼酸锌加入卤素高分子材料中后,在燃烧过程中形成的  $\text{BX}_3$  进入气相与水蒸汽作用形成卤化氢,可以阻止自由基间的链反应,也起到阻燃作用。

作为高效性添加型阻燃剂,其在较高的温度如  $350^\circ\text{C}$  下仍然保持结构中的结晶水。因此与目前使用的其他阻燃剂相比,低水合硼酸锌有更宽的应用领域。同时,与常用的阻燃剂氧化锑相比,低水合硼酸锌具有价廉、毒性低、发烟少、着色度低等许多优点,已被广泛应用于 PVC 薄膜、墙壁涂料、电线电缆、地毯等材料的生产与加工中,产生较好的阻燃效果。

低水合硼酸锌的生产方法包括硼砂-锌盐合成法、氢氧化锌-硼酸合成法、氧化锌-硼酸合成法等多种。其中氧化锌-硼酸合成法由于工艺简单、易操作、产品纯度高等优点,同时母液可循环使用、无“三废”污染等,被广泛使用。本实验通过氧化锌-硼酸法制备低水合硼酸锌,其化学反应为:



### 三、实验仪器与药品

#### 1. 仪器

三颈烧瓶(250 mL, 19#)、机械搅拌器、恒温水浴、真空泵、电热鼓风干燥箱、电子天平、马弗炉、热重分析仪。

#### 2. 药品

硼酸、氧化锌、EDTA、氨水、二甲酚橙、醋酸钠、醋酸。

### 四、实验步骤

#### 1. 低水合硼酸锌的制备

量取 40 mL 去离子水加入三颈烧瓶中,搅拌下加入 27.5 g 硼酸。待硼酸全部溶解后,

加入 12.5 g 氧化锌,并不断搅拌。将水浴温度升至 80~90℃,反应 3 h。反应体系冷却至室温后抽滤,滤饼用 50 mL 水分两次洗涤。滤饼取出放入电热鼓风干燥箱中,在 110℃ 烘干 1 h,研碎得白色细微粉末状的低水合硼酸锌晶体。

## 2. 低水合硼酸锌成分分析和结构表征

### (1) 制备的低水合硼酸锌中锌含量的测定

准确称量 0.4~0.5 g 制备的低水合硼酸锌,加入 5 mL 10% 的稀盐酸溶解后,加入 20 mL 去离子水后摇匀。加入几滴浓氨水中和,使其 pH 调节为 4~5。加入 20 mL NaAc-HAc 缓冲溶液,以二甲酚橙为指示剂用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 EDTA 标准溶液滴定至终点。

### (2) 制备的低水合硼酸锌中结晶水的含量的测定

将制备的低水合硼酸锌在 400℃ 的高温炉中灼烧 2 h,冷至室温。通过灼烧前后样品质量的变化确定低水合硼酸锌中结晶水的含量。

### (3) 制备的低水合硼酸锌差热分析

对制备的低水合硼酸锌在 250~500℃ 进行差热分析,确定其失水温度。

## 五、实验数据与处理

### (1) 制备的低水合硼酸锌的状态、质量和产率。

### (2) 制备的低水合硼酸锌中锌含量和结晶水含量的分析结果。

### (3) 制备的低水合硼酸锌的差热分析图谱及其分析。

## 六、问题与讨论

### (1) 常用阻燃剂有哪些? 其阻燃原理是什么? 在材料的加工方面有何应用?

(2) 低水合硼酸锌的制备方法有哪些? 氧化锌与硼酸合成法制备低水合硼酸锌有何优点?

### (3) 低水合硼酸锌的差热分析结果说明了什么?

## 七、参考文献

(1) 申云飞,胡桂茄,也建丽. 阻燃剂低水合硼酸锌的合成及应用[J]. 精细石油化工,1992.

(2) 宋振轩. 低水合硼酸锌的阻燃机理与应用[J]. 华北水利水电学院学报,2008: 83~84.

本实验按 10 学时的教学要求,教师可以相应增减内容。

## 实验 3 汽油添加剂甲基叔丁基醚的合成、分离和鉴定

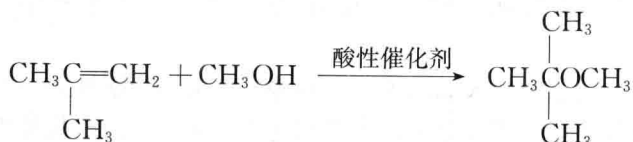
### 一、实验目的

- (1) 通过汽油添加剂甲基叔丁基醚的合成,掌握均相催化反应技术。
- (2) 进一步巩固蒸馏、洗涤、干燥、折光率测定等基本操作技术。
- (3) 掌握利用气相色谱、红外光谱等大型仪器对产品结构鉴定的技术。

### 二、实验原理

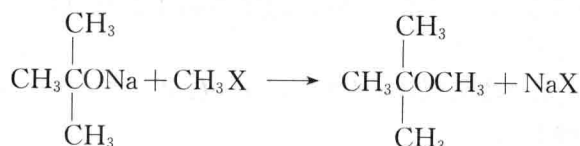
甲基叔丁基醚(MTBE)为低沸点液体(b. p. 55.2°C),作为汽油抗爆剂已经在全世界范围内普遍使用,它不仅能提高汽油辛烷值,而且还能改善汽车性能,降低排气中 CO 和有机物含量,同时降低汽油生产成本。随着无铅汽油的推广使用,MTBE 的用量不断增加。目前,中国每年对 MTBE 的需求量约为  $5 \times 10^6$  t。

目前,生产甲基叔丁基醚的工艺主要是由异丁烯和甲醇在低压下通过离子交换树脂催化反应而得,但也有用改性沸石或固载杂多酸作催化剂,以异丁烯和甲醇为原料气固相催化合成,其反应为:



由于 MTBE 需求量的急剧膨胀,异丁烯原料远远满足不了需求。因此,需要开发制取 MTBE 的非异丁烯原料路线。从甲醇和叔丁醇<sup>[1]</sup>制取 MTBE 是一条极有价值的工艺路线,因为叔丁醇很容易通过丁烷氧化得到。国内外大量报道了甲醇和叔丁醇反应制 MTBE 的醚化催化剂,如 ZSM-5、负载的 ZSM-5、负载的 Y-沸石和用氟磷改性的 Y-沸石分子筛以及杂多酸盐等。

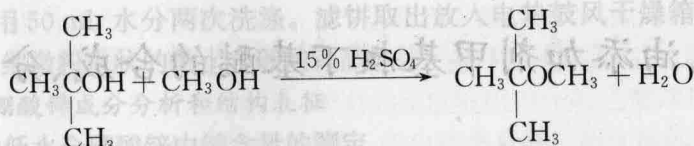
在实验室制备中,甲基叔丁基醚可用威廉森(Williamson)制醚法制取,反应式为:



也可用硫酸脱水法合成。因为叔丁醇在酸催化下容易形成较稳定的碳正离子,继而与

[1] 叔丁醇的熔点为 25.5°C 沸点为 82.5°C,有少量水存在时呈液体。当室温较低,加料困难时,可以加入少量水,使之液化后再加料;18.5 g 叔丁醇中加入 2 mL 水,可配成 90% 的叔丁醇约 25 mL;分馏后期,馏出速度大大减慢,此时略微调高温度,当柱顶温度有较大波动时,说明反应瓶中甲基叔丁基醚已基本馏出。

甲醇作用生成混合醚。反应式为:



本实验以甲醇和叔丁醇为原料,用液体酸(硫酸)为催化剂,进行均相催化合成甲基叔丁基醚。

### 三、实验仪器与药品

#### 1. 仪器

磁力搅拌器、水浴锅、三颈烧瓶(250 mL, 19#)、分馏柱(19#)、冷凝管(19#)、温度计、阿贝折射仪、红外光谱仪、气相色谱仪。

#### 2. 药品

硫酸、甲醇、叔丁醇、金属钠、无水碳酸钠。

### 四、实验步骤

#### 1. 甲基叔丁基醚的合成

在一个 250 mL 三颈烧瓶的中颈装配一支分馏柱,一侧装一支插到接近瓶底的水浴温度计,另一侧用塞子塞住。分馏柱顶上装有温度计,其支管依次连接冷凝管、带支管的接引管和接受器。接引管的支管接一根长橡皮管,通到水槽的下水管中。接受器用冰水浴冷却。

仪器装好以后,在烧瓶中加入 90 mL 15% 硫酸、20 mL 甲醇和 25 mL 90% 叔丁醇,混合均匀。投入几粒沸石,加热。当烧瓶中的液温到达 75~80℃ 时,产物便慢慢地被分馏出来。控制加热程度,使分馏柱顶的蒸气温度保持在(51±2)℃,以每分钟约 0.5~0.7 mL 的速度收集馏出液。当分馏柱顶的温度明显波动时,停止分馏。全部分馏时间约 1.5 h,共收集粗产物 27 mL 左右。

将馏出液移入分液漏斗中,用水多次洗涤,每次用 5 mL 水。为了除去其中所含的醇,需要重复洗涤 4~5 次。当醇被除掉后,醚层清澈透明。分出醚层,用少量无水碳酸钠干燥。将醚转移到干燥的回流装置中,加入 0.5~1 g 金属钠,加热回流 0.5~1 h。最后将回流装置改装为蒸馏装置,接受器用冰水浴冷却,蒸出甲基叔丁基醚,收集 54~56℃ 的馏分。称量,计算产率。理论产量:约 10 g。

纯甲基叔丁基醚为无色透明液体,沸点 55.2℃,  $d_4^{20}$ : 0.7405,  $n_D^{20}$ : 1.3689。

#### 2. 甲基叔丁基醚的鉴定

所得产品分别用气相色谱仪、阿贝折射仪和红外光谱仪进行鉴定。甲基叔丁基醚的红外光谱图如图 3-1 所示。



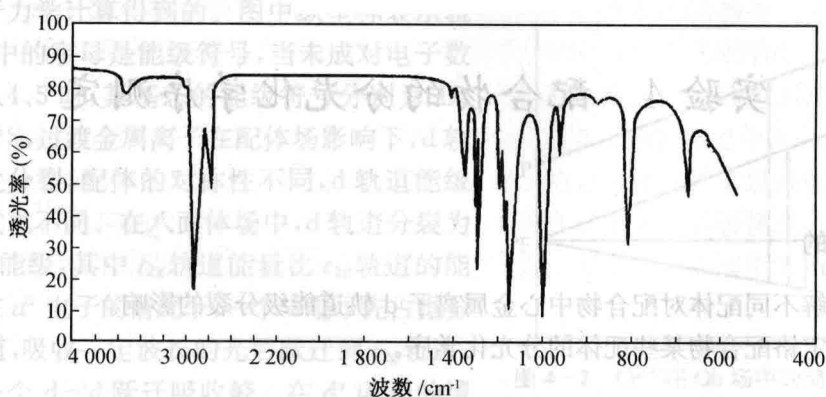


图3-1 甲基叔丁基醚的红外光谱图

### 五、问题与讨论

- (1) 通常,混合醚的制备宜采用 Williamson(威廉逊)合成法,为什么本实验可以用硫酸催化脱水法制备混合醚——甲基叔丁基醚?
- (2) 为什么要以稀硫酸作催化剂? 如果采用浓硫酸作催化剂会使反应产生什么结果?
- (3) 分馏时柱顶的温度应尽量控制在  $51^{\circ}\text{C}$  左右,不超过  $53^{\circ}\text{C}$  为宜,为什么? 温度高了会有什么不利?
- (4) 用金属钠回流的目的是什么? 如果不进行这一步处理而将干燥后的醚层直接蒸馏,对结果会有什么影响?
- (5) 试述汽油添加剂的目的和作用机理。
- (6) 通过查阅文献,总结国内外合成甲基叔丁基醚的方法,并比较其优缺点。

### 六、参考文献

- (1) 杜志强. 综合化学实验[M]. 北京:科学出版社,2005.
- (2) 高占笙,何德芬,史国芬. 甲醇和叔丁醇一步合成甲基叔丁基醚[J]. 齐鲁石油化工,1998,26(2):116~119.
- (3) 袁兴东,李国辉,周敬来. 合成甲基叔丁基醚的沸石分子筛催化剂的研究[J]. 石油化工,2000(29):826~828.
- (4) 李永红,王莅,余少兵等. 合成甲基叔丁基醚的分子筛催化剂研究[J]. 催化学报,2000,21(4):323~326.
- (5) 赵景联,苏科峰等. 固体酸催化甲醇和叔丁醇合成甲基叔丁基醚的研究[J]. 精细石油化工进展,2000,1(6):14~17.
- (6) 周锦兰,张开诚. 实验化学[M]. 武汉:华中科技大学出版社,2005.
- (7) 高占先. 有机化学实验(第四版)[M]. 北京:高等教育出版社,2004.

本实验按 12 学时的教学要求,教师可以相应增减内容。