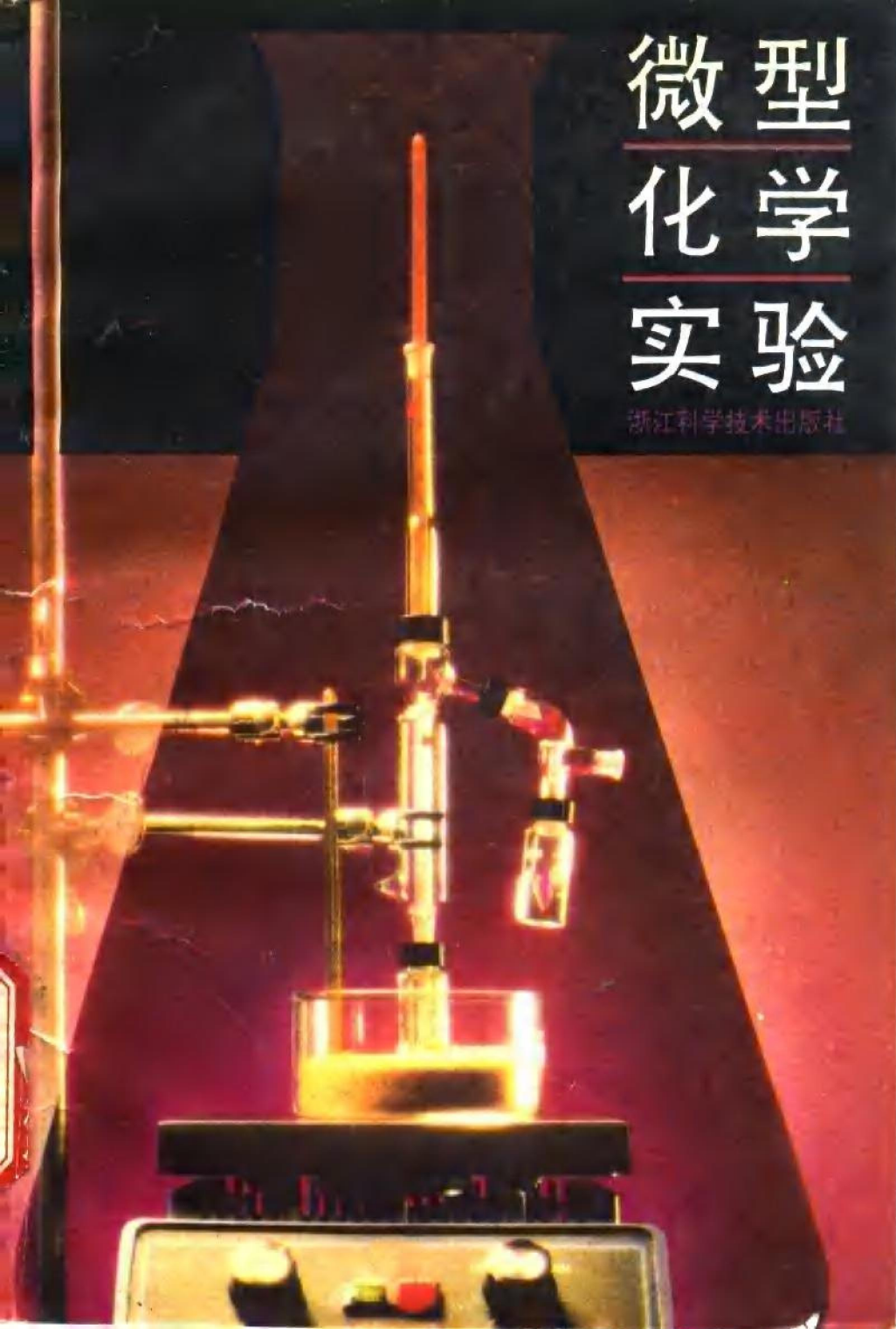


微型 化学 实验

浙江科学技术出版社



微 型 化 学 实 验

周宁怀 宋学梓 主编

浙 江 科 学 技 术 出 版 社

(浙)新登字第3号

责任编辑:吕粹芳
封面设计:詹良善

微型化学实验

周宁怀 宋学梓 主编

*

浙江科学技术出版社出版
浙江教育印刷厂印刷
浙江省新华书店发行

开本: 850×1168 1/32 印张: 9 字数: 218,000

1992年4月第一版

1992年4月第一次印刷

印数: 1-3,500

ISBN 7-5341-0432-7/O·14

定 价: 3.80 元

微型实验的设计是当前

我国化学实验改革的大方向

王祖豪敬题

一九九〇年十一月

廿七日

前 言

微型化学实验是近年来国内外迅速发展的一种实验方法与技术。它具有现象明显,效果良好,节省经费与时间,减少污染,安全,便携等优点,受到广大教师、学生的欢迎。微型化学实验在医药生化检验等方面的实际应用也越来越广。1988年底在国家教委高等教育司、高校化学教育研究中心的领导与支持下,由华东师范大学和杭州师范学院牵头成立了有十余所高等院校参加的微型化学实验研究课题协作组,立足国内教学实际,开展微型实验的试验研究和推广工作,并把研制微型化学实验仪器列为国家教委科研项目。课题组经过近3年的工作,摸索得到一批效果显著的微型实验方案,并相继开发研制了两个系列的微型实验仪器,即高分子材料制作的微型仪器和成套微型玻璃仪器(微型化学制备仪)。这些成果分别在1990年4月举行的首届微型化学实验研讨会和同年10月由中国化学会主办的大学化学教学研讨会上作了介绍,受到与会代表的重视,普遍认为微型化学实验适合我国国情,它开辟了化学实验教学改革的新途径,是90年代化学实验发展的一个重要趋势。

为了加快推广应用微型化学实验的步伐,我们编写了本书,系统介绍微型化学实验的概念、方法、仪器和国内外的的发展概况,并从实践效果好的微型化学实验中,精选了60个包括普通化学、无机化学和有机化学的微型实验,奉献给广大读者。其中部分实验在浙江省高师师资培训中心和杭州师范学院联合举办的两期微型化学实验研讨班上,经80余所院校近百名教师试作,得到一致好评。在教学中采用微型化学实验,其经济效益和环保效益是十分明显的,还有助于学生动手能力的培养。因此,本书可作为各类

高校开展微型化学实验的教学用书。

对于科研单位和工农业生产第一线的化学工作者和广大中学化学教师来说,阅读本书可增进对微型实验的了解,拓宽视野和思路,建议读者阅读引论后,适当浏览各篇内容,结合自身专业,较为深入地了解微型实验的用量、仪器和方法要点,最好能找来微型实验仪器,试作一些实验。当读者从实践中感受到微型化学实验的吸引力时,本书的目的也就达到了。

值此机会,我们对国家教委和以华彤文教授为首的高校化学教育研究中心长期以来对微型实验研究课题组的工作所给予的热情关怀与支持表示衷心的感谢。我们还要感谢南开大学教授王积涛先生。他在百忙之中亲自察看我们研制的成套微型玻璃仪器,提出许多宝贵意见并欣然提笔写下“微型实验的设计是当前我国化学实验改革的大方向”的题词,给课题组的工作以很大鼓励。

参加本书编写工作的有杭州师范学院、华东师范大学、西南师范大学、华南师范大学、北京科技大学、河南师范大学、聊城师范学院、四川师范学院、广西医学院、杭州电视广播大学、广西卫生管理干部学院等校的教师。由周宁怀主持引论、普通化学和无机化学的微型实验的编写工作并通读全稿。宋学梓主持有机化学微型实验的编写工作。朱绮琴、朱兵、王俊礼、楼文星、盛国定、王德琳、张义建等同志在组织稿件或修改来稿上作了许多工作。赵英辉绘制了全书的插图。国家教委工科化学课程指导委员会副主任委员、浙江大学李明馨教授审阅了书稿。西南师大王兰芬教授也就引论的内容提出了宝贵的意见。

微型化学实验是一项新事物,还有待进一步发展与完善。作为国内自编的第一本全面介绍微型化学实验的书籍,限于编者的水平,会有不少问题与缺点,我们诚恳地期待读者的批评、指正。

编 者

1991年7月1日

目 录

第一篇 微型化学实验引论

§ 1 什么是微型化学实验	1
§ 2 微型化学实验的发展	4
一、微型化学实验崛起的历史背景	4
二、国外微型化学实验的发展概况	10
三、我国微型化学实验的进展概况	13
§ 3 微型化学实验仪器	15
一、成套玻璃仪器及一些单元操作装置	15
二、高分子材料制作的仪器	23
三、其他的微型仪器装置	27
§ 4 对微型化学实验的评价与展望	29

第二篇 普通化学的微型实验

实验 1 多用滴管和井穴板的基本操作	34
实验 2 微型滴定	40
实验 3 摩尔气体常数的测定	43
实验 4 电离平衡	46
实验 5 醋酸的电离度和电离常数的测定	50
实验 6 沉淀反应	54
实验 7 称量法测定氯化物含量	59
实验 8 离子交换法测定二氯化铅溶度积	61
实验 9 比色法测定碘酸铜的溶度积	67

实验 10	反应级数和活化能的测定	71
实验 11	氧化还原反应	80
实验 12	电化学	85
实验 13	配合物的生成和性质	91
实验 14	银氨配离子配位数的测定	96
实验 15	生活用水总硬度的测定	100
实验 16	去离子水的制备	103
实验 17	铵盐中氮含量的测定	107
实验 18	APC 药片中阿司匹林含量测定	109
实验 19	生理盐水中氯化钠含量的测定(自拟实验)	112
实验 20	常见阳离子与常用试剂的反应	112

第三篇 无机化学的微型实验

实验 21	碱金属和碱土金属	118
实验 22	氨和铵盐	126
实验 23	硝酸和亚硝酸及其盐	132
实验 24	硫的化合物	137
实验 25	卤素	143
实验 26	锰的各种氧化态和标准吉布斯函数变量——氧 化态图	148
实验 27	稀土元素化合物	154
实验 28	四碘化锡的制备	162
实验 29	硫酸二氨合锌的制备	167
实验 30	六氯合铅(IV)酸铵的合成	170
实验 31	离子交换法分离锌和镉	173
实验 32	醋酸亚铬的制备	176
实验 33	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的合成和组成测定	178

实验 34	二氯化银的合成分和测定	183
实验 35	氯化一氯五氨合钴(Ⅱ)配合物的制备及其配离子电荷的测定	187

第四篇 有机化学的微型实验

实验 36	烯烃的制备	191
实验 37	乙炔的制备和炔烃的性质	195
实验 38	1-溴丁烷的制备	198
实验 39	乙酸乙酯的制备	200
实验 40	乙酰水杨酸的制备	204
实验 41	三苯甲醇的制备	207
实验 42	环己酮的制备	212
实验 43	苯甲酸的制备	214
实验 44	威廉森(Williamson)法制备混合醚	216
实验 45	康尼查罗(Cannizzaro)反应	220
实验 46	肉桂酸的制备	224
实验 47	二苯叉丙酮	226
实验 48	辅酶催化合成安息香	228
实验 49	乙酰苯胺的制备	233
实验 50	4-溴乙酰苯胺的制备	236
实验 51	5-硝基水杨酸的制备	238
实验 52	乙酰二茂铁的制备	240
实验 53	重氮盐的偶联反应——制备甲基红和甲基橙	246
实验 54	顺丁烯二酸及反丁烯二酸的制备	251
实验 55	环己酮肟的贝克曼(Beckman)重排反应	253
实验 56	蒽与马来酸酐的狄尔斯-阿尔德尔(Diels-Alder)	

反应	257
实验 57 7,7-二氯二环[4.1.0]庚烷的制备	260
实验 58 三蝶烯 (Triptycene) 的制备	264
实验 59 咖啡因的提取	267
实验 60 酸-碱催化葡萄糖的变旋作用	270
参考文献	275

第一篇 微型化学实验引论

80年代,化学实验方法令人瞩目的变革是微型化学实验(microscale chemical experiment 或 microscale laboratory)的崛起。1982年美国 Dana W. Mayo 博士和他的同事们在 Bowdoin 学院和 Bron 大学等几所院校的基础有机化学实验中试用微型实验取得成功^[1]。他们的经验得到迅速的推广,到1989年统计已有400余所院校和科研单位采用了微型化学实验,其应用范围也由有机化学实验扩展到无机化学、普通化学和中学化学的实验^[2]。有的学者在评述这些进展时,称之为“微型实验的革命”^[3]。可以预期,在90年代微型化学实验将会有更迅猛的发展。化学实验改革的这个重要趋势已经引起国际化学界的重视,我国在1988年制定高等学校化学教育研究中心的科研规划时,列入了微型化学实验的研究课题并组建了课题研究协作组^[4]。通过近三年的研究试验,我们感到微型化学实验适合我国国情的需要,值得大力推广。那末,什么是微型化学实验呢?它有哪些特点?为什么它能显示出旺盛的生命力?这是本篇所要阐明的几个问题。

§ 1 什么是微型化学实验

先看几个微型化学实验的例子。

[例 1] 普化实验——化学反应计量系数的确定

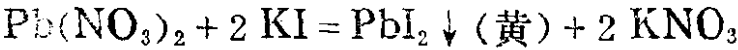
三支液滴体积相同的多用滴管[Beral pipet, 图 1(a)]各盛

有浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2CO_3 和 KI 溶液,按下面顺序分别向两块 9 孔井穴板 [well plate 图 1(b)] 的孔穴滴加指定滴数的溶液:

井穴板 A									
井穴顺序	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 滴数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na_2CO_3 滴数	9	8	7	6	5	4	3	2	1

井穴板 B									
井穴顺序	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 滴数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
KI 滴数	9	8	7	6	5	4	3	2	1

溶液滴加完毕,搅拌各井穴的溶液,使其混合均匀。静置片刻,分别观察板 A 与板 B 中各井穴的沉淀量。可清楚看到: A 板 5* 井穴中白色沉淀(PbCO_3)量最多; B 板 3* 井穴中亮黄色沉淀(PbI_2)最多。计算这两个井穴的反应物的物质的量,可知化学反应为:



[例 2] 有机制备——硝基乙酰苯胺的合成^[5]

400 mg 乙酰苯胺(2.5 mmol)溶于 0.4 mL 冰醋酸中,置小烧杯里,以冰水浴冷却。缓慢滴加浓硫酸 0.9 mL,烧杯自冰水浴中取出,再逐滴加入浓硝酸 0.8 mL,此时,温度升高但不要超过 30°C 。30 分钟后注入 5 mL 冷水,待硝化产物沉淀出来后,过滤并以冷蒸馏水 5 mL 分 5 次洗涤沉淀,得粗产品,测熔点。

取 100 mg 粗产品,在 2:1 乙醇水溶液中重结晶,收率为 66%,测定重结晶产物的熔点。作硝基乙酰苯胺粗产品、精制品和标准样品的高压液相色谱分析。

[例 3] 无机制备——反式一氯一羰基二(三苯膦)合铑(I)的合成^[5]

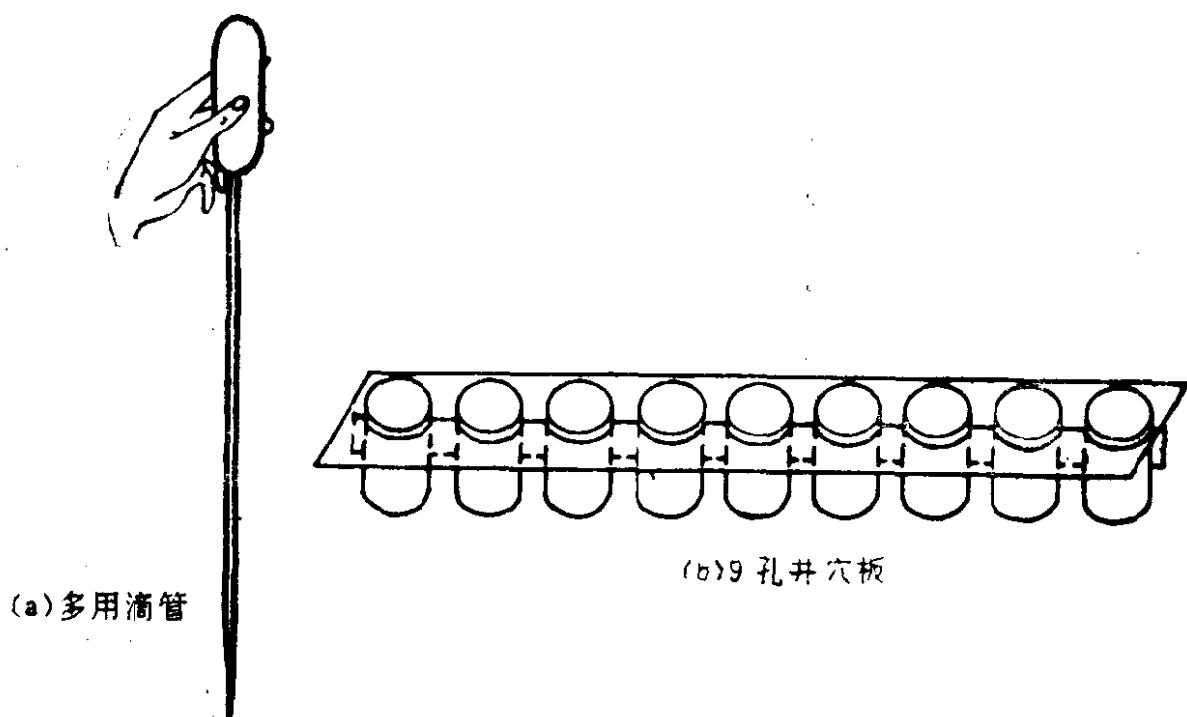


图1 确定化学反应计量系数的微型实验的仪器

25 mg 三氯化铑 ($\sim 0.12 \text{ mmol}$) 溶于 1.5 mL 二甲基甲酰胺中, 于 5 mL 圆底烧瓶里加热回流 20 分钟, 红色溶液变为柠檬黄色, 冷却。吸出溶液置于小烧杯中, 在通风橱内边搅拌边加入少量三苯膦 (PPh_3), 总共加入 100 mg。继续搅拌到无 CO 气泡生成。此时, 有闪亮的黄色晶体 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ 析出。滴加数滴无水乙醇并以冰水浴冷却 20 分钟, 使晶体完全析出。减压滤集晶体, 用少量无水乙醇和乙醚洗涤晶体后, 置空气里晾干。测定熔点与红外光谱。

这三个实验的共同点是试剂用量很少。两个微型制备实验中主要试剂(原料)的用量在 1 mmol 左右。第一个普化微型实验的试液是“以液滴(1 滴 $\approx 0.02 \text{ mL}$)作为单位”^[7], 用量更小。上述事实表明, “微型化学操作技术是以尽可能少的试剂来获取所需的化学信息的实验方法”^[8]。其试剂用量约为对应常规实验的数十分之一至千分之一。

关于微型化学实验的定义和试剂用量的界限, 目前国际上尚无公认的说法。在有机合成中通常按照试剂用量的多寡分为常

量、半微量和微量三种方法。然而,三者之间的数量界限并没有明确的规定。化学家根据自己的经验,提出一些划分的意见。像苏联化学家 Гатгерман Внлад提出常量有机制备试剂用量为 $0.5 \sim 1 \text{ mol}$,而半微量制备的试剂用量为常量的 $1/40$ 左右,即 $12.5 \sim 25 \text{ mmol}^{[9]}$ 。Mayo 等编著的《微型有机化学实验》中大多数制备实验的主要试剂(不含溶剂)的用量在 1 mmol 上下,个别实验的用量大些,但都小于 $10 \text{ mmol}^{[10]}$ 。其他文献报道的微型制备实验的用量也多在这一范围。可见,微型制备的试剂用量已低于现行的半微量制备的用量。多数实验其试剂用量比半微量制备小一个数量级。从试剂用量的角度看,微型制备实验已属微量有机制备的范围,或者说,微型制备是微量合成。

然而,通常所说的微量化学是指微量或痕量组分定量测定方法、理论和技术(参见 Micro chemical Journal),它与微型化学实验有联系,但却是不同的概念。前者实际是微量分析化学,而微型化学实验包括从普通化学到有机化学的各类以微量试剂来进行的实验。其中有定量或半定量的物质组成或理化数据的测试内容,也包括了许多化合物的制备与反应现象定性观察的内容。像半微量定性分析中的点滴反应,也是微型实验的内容之一。总之,微型化学实验的类型很多,对它们的试剂用量没有必要也很难规定一个统一的数量界限。只要明确它是相对于常规实验来说,试剂用量要少得多,而且仪器装置微型化了的实验。我们把微型化学实验定义为“在微型化的仪器装置中进行的化学实验,其试剂用量是常规实验的数十分之一至千分之一”^[4,11]。

§ 2 微型化学实验的发展

一、微型化学实验崛起的历史背景

纵观近代化学发展的历史,化学实验的试剂和样品的用量是

随着科学技术的发展,实验仪器精确程度的提高而逐渐减少的。在16世纪中叶,当时工业的前沿,冶金工业中化学分析的样品用量为数公斤。1700年Homberg在研究化学计量关系时,样品的用量为10~100 g。19世纪三四十年代,由于Dalton, Gay-Lussac等人的卓越工作,化学得到迅速的发展,当时已能造出灵敏度达到0.5 mg的分析天平,以致重量分析样品称取量已在1 g以下。1900年Nernst设计了一种可称到小数后5、6位的扭力天平,试图进行1 mg样品的分析^[12]。1911年奥地利学者F. Emich等开展了主要原料用量在mg级的有机合成的研究探索。1915年出现了能够称准小数后第6位的Kuhlmann天平。次年Frilz Pregl试验成功用3~5 mg有机物作碳、氢等元素的微量分析的方法,是当时常规分析用量的1/100。为表彰他的贡献,1923年度诺贝尔化学奖授予Pregl^[13]。

与此同时,在化学教学实验中也存在着逐渐减少试剂用量的趋势。早在1835年爱尔兰教师D. R. Reid就提倡实验小型化(small-scale)^[14]。Emich与Pregl的工作为有机实验的小型化、微量化奠定了基础。至40年代半微量有机合成、半微量定性分析等在教学中的应用出现了一个高潮。美国化学家Nicholas D. Cherionis在1941年举行的美国化学会年会上系统介绍了半微量实验的仪器与技术在普通化学和有机化学中的应用,受到广泛重视。他与同事合作撰写了几本专著:《半微量与常量有机化学》、《半微量定性分析》、《半微量有机实验》等都有较大影响。同一期间,苏联有B. H. Алексеев著有《半微量定性分析教程》(原版苏联国营化学出版社,1950年出版;中译本黄仕永等译,商务印书馆1953年),Г. Лид-Вщенигер著《半微量有机合成》等。据不完全统计,美国化学教育杂志在1945至1988年间共发表有机实验小型化的文章50余篇,其中J. T. Stock等有较为系统的工作^[15,16]。1975年美籍华裔学者马祖圣(T. S. Ma)等总结他们的经验,编著《化学中的微型

操作》^[8]等书也有较大影响。在我国，自 50 年代起半微量定性分析在大学化学教学中得到广泛的应用。李善穆编译 Cheronis 的著作出版《半微量有机制备法》^[17]，在许多学校得到采用。不少中学化学教师也因陋就简地开展过实验小型化的试验。汇集国内学者从事半微量有机制备的经验的专著^[18]也已于最近出版。这些事实说明，化学实验小型化、微型化的趋势源远流长，是化学科学发展的必然趋向。而长期积累的半微量有机制备的实践经验，各种高精度的现代实验仪器的广泛使用为微型有机实验在 80 年代脱颖而出提供了坚实的基础。可见，微型化学实验的出现不是偶然的。

Mayo 等人研究微型有机化学实验，首先是着眼于环境保护和实验室安全的需要。科技的发展，使人们对环境保护工作越来越重视。各国政府对三废的排放、空气和工作场所空间有害物质的最高允许浓度等都以法规形式作了严格的规定。表 1 是我国制定的车间空气中有害物质最高允许浓度^[19]。对化学实验室内空气中有害物质的最高允许浓度，可参照表 1 的规定执行。各国对

表 1 车间空气中有害物质的最高允许浓度(摘录)

物质名称	最高允许浓度 mg/m ³	物质名称	最高允许浓度 mg/m ³
甲 苯	100	环 己 烷	100
甲 醛	3	吡 啶	4
乙 醚	500	有机汞化合物	0.005
乙 腈	3	二氧化硫	15
丙 酮	400	三氧化铬、铬酸	0.05
丙 烯 腈	2	盐等(换算为 CrO ₃)	
苯及其同系物 的二及三硝 基化合物	1	三氧化二砷、 五氧化二砷	0.3
环 己 醇	50		

水资源的保护也制定了严格的标准和措施。在发达国家，由于实现了昼夜连续自动的环境监测，对上述环保法规执行情况的监督是很严格的。一旦发现三废排放超过标准，有关单位不仅会受到停水、停煤气的惩罚，而且保险公司还要索赔^[2,7]。

因此，现在发达国家大学化学系都非常重视三废的处理问题，一般都设置了由教授负责的处理本系三废的工作班子。图2是美国一所大学近年来用于三废处理的费用增长情况的示意图。该校1988年处理三废的费用是1984年的8倍，达到16万美元之巨。其他院校亦有类似情况。化学系的三废中化学物质的种类很多，而每种数量却不大，过去采用的三废经稀释后排入下水道的做法已被禁止。要分门别类地把各种化学废物加以收集、处理，再按规定送到指定地方堆放，不是轻而易举的事情。在国外的某些学校用于三废处理的开支已大于化学系用来购买试剂的费用，成为沉重的负担。

针对上述情况，Mayo 和他的同事首先围绕着改善化学实验室的空气品质作了较为系统的测试和研究。他们分别测定了有机化学实验室各种单元操作时，试剂的挥发量(表 2)与在实验室空气中的浓度^[20](表 3)。

实验表明空气中最大允许浓度在 1.8 mg/m^3 以下的化学试剂的使用量应加以限制。从改善实验室空气品质的角度，把实验试剂用量尽量减少是根本措施。而有机化学实验中用到挥发的、易燃的、有毒的试剂较多，如何减少有机化学实验的试剂用量就成为迫切的课题。Mayo 等人在半微量有机制备的基础上，在大学

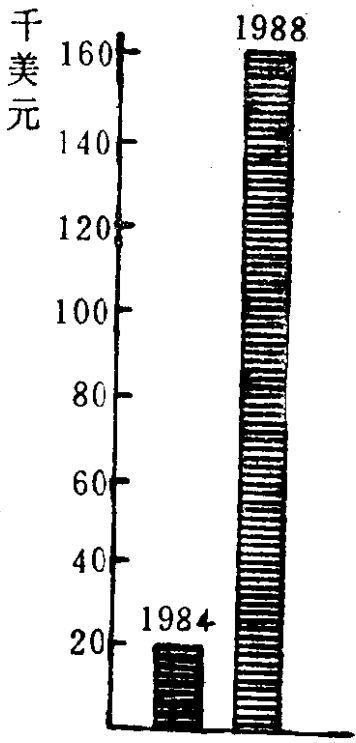


图2 美国 Vermont 大学处理三废经费增长情况