

# 大学化学新实验

大学化学实验改革课题组编

浙江大學出版社

# 大学化学新实验

主 编 俞庆森 周效贤  
副主编 程铁明 顾仁敖 沈富良  
编 委 宗汉兴 马经德 许金钩  
陆婉芳 孙尔康

7111212/06



## 内 容 提 要

本书是集新颖性、实用性、多科性为一体的化学实验教科书。内容包括无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和综合实验五大部分共65个实验。这些新实验由全国26所高等院校提供，是广大教师经过多年努力、辛勤劳动的结晶，由兰州大学、浙江大学、苏州大学、北京医科大学、杭州大学、厦门大学、西北大学、南京大学、北京大学、清华大学等十所大学共同编审完成。本书精选的实验不仅内容新颖，具有启发性、实用性，而且方法简便，所用仪器基本上是一般化学实验室常用仪器。因此不但可以作为综合性大学、工科大学、师范院校及其他各类学校化学、化工、材料、生物、制药、地质、冶金、食品、农药等专业学生的实验教学用书，而且可作为有关教师进行实验教学的有价值的参考书，特别对于欲更新化学实验内容的院校，更是一本不可多得的合适教材。

高等学校教学用书  
大学化学新实验  
大学化学实验改革课题组编  
责任编辑 陈晓嘉

\* \* \*

浙江大学出版社出版  
浙江大学印刷厂印刷  
浙江省新华书店发行

850×1168 32开本 10.875印张 269千字  
1990年9月第1版 1990年9月第1次印刷  
印数：0001—4000册

ISBN 7-308-00550-X  
0.079 定价：2.80元

## 序

“化学实验教学研究”是我们长期而又艰巨的研究任务。随着科学技术日新月异，化学实验课的教学内容也必须不断改革和更新。实验内容的更新要靠日积月累，要靠群策群力。近年来各高等学校许多教师在实践中逐步积累了一批新设计的化学实验。经过多次评审筛选，现将65个新实验汇编成册，正式出版，以飨读者。

这些实验内容较“新”，因为它们是不在当前通用教材之内的新实验；这些实验比较“实用”，因为它们已经过若干学校试用，效果较好。有些实验还具有综合性和探讨性，这将有利于科学思维和实验技能的培养。

《大学化学实验改革》课题组曾于1988年汇编出版了“大学化学实验改革文集”，这是研究成果之一。本书的出版可作为课题组研究成果汇编之二，其中凝聚着各校实验课老师的辛勤劳动和心血。无疑，这将促进化学实验教学质量的提高。

感谢浙江大学校系领导及浙大出版社对本书的关心和支持。

高等学校化学教育研究中心 华彤文

1990年3月

## 编者的话

1985年，在国家教委和高等学校化学教育研究中心的组织领导下，由兰州大学、浙江大学、苏州大学、北京医科大学、杭州大学、厦门大学、西北大学、南京大学、北京大学和清华大学等十所大学组成的“大学基础化学实验课系统改革研究”课题组与全国数十所大学的同行一起，围绕基础化学实验改革的主题，开展了积极的研究工作，先后召开了七次研讨会。研讨了实验教学的指导思想；广泛交流了在化学实验改革方面的经验；提出了大学基础化学实验课改革的三种模式；编写了“基础化学实验课的教学目标和基本要求”、“基础化学实验课教学质量评估方案”等研究报告。为了将实验改革引向深入，并进一步提高化学实验教学质量，在广泛征集、各校推荐并交流的基础上，经过严格筛选、认真复核、多次修改之后，汇编成“大学化学新实验”一书，目的在于交流经验，推动实验内容的更新和实验教学改革的发展。

书中收集的65个新实验，分无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和综合实验五部分编排。在选编这些实验时，力求内容新颖、方法简便、易于采用和具有启发性、实用性，以利于加强学生基本操作训练和实验技能的培养，其内容一定程度上反映了目前我国基础化学实验的新貌。本书可作为综合性大学、高等师范院校和其他院校化学及其他有关专业的学生和教师的实验教学用书和参考书。

参加本书编审工作的有马经德、陈佩珩、袁书玉、林美

丽、许善锦（无机化学实验部分）；许金钩、钱文汉、王国顺（分析化学实验部分）；陆婉芳、邱玫、王兴国、刘同保、邢玉芳（有机化学实验部分）；宗汉兴、孙尔康、刘万琪、黄泰山等（物理化学和综合实验部分）同志。俞庆森、程铁明、顾仁教、周效贤、沈富良等五位同志参加了编审并对全书作了最后审定。

“大学化学新实验”的面世和大学基础化学实验系统改革的研究，得到了国家教委高教司、高等学校化学教育研究中心及各院校领导的积极支持，受到化学界众多同仁的热情关注，在此表示衷心感谢。

由于篇幅所限，还有许多新实验未能收入，特表欠意。由于我们水平有限，书中的疏漏与谬误在所难免，恳请读者批评指正。

1990年3月

# 目 录

## 无机化学部分

实验一	晶体结构模型实习	1
实验二	过氧化钙的制备及含量分析	6
实验三	臭氧性能及其应用	11
实验四	氯化铵的制备(设计实验)	17
实验五	由二氧化锰制备碳酸锰(设计实验)	20
实验六	铜盐热分解性质测定	23
实验七	荧光纯硫酸锌的制备	28
实验八	植物中某些元素的鉴定	34
实验九	氧化镍的制备	39
实验十	溶液中各价态锰的生成及吸收光谱	44
实验十一	由含银废液制取硝酸银	50
实验十二	三氧化铁的提纯	53
实验十三	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的合成和结构测定	56
实验十四	锰的杂多钒酸盐合成及组成测定	63
实验十五	用循环伏安法进行定量分析及电势测定	70

## 分析化学部分

实验十六	混合物中铅和锡的测定	77
实验十七	低熔点合金的组成测定	81
实验十八	钴和镍的离子交换分离及分光光度法测定	86

实验十九	ZnSO <sub>4</sub> 盐中的微量铜分离富集及测定	90
实验二十	5-Br-PADAP 分光光度法测定微量钴	93
实验二十一	多波长数据线性回归光度法同时 测定微量锌和锰	97
实验二十二	线性滴定微机处理作图法测定硼酸的含量	103
实验二十三	酱油中氯化钠含量的测定	110
实验二十四	阳极溶出伏安法测定海水中的 Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	117
实验二十五	催化极谱法测定茶叶中的硒	123
实验二十六	荧光光度法测定蔬菜水果中 维生素B <sub>2</sub> 的含量	128
实验二十七	高效液相色谱法分析甲苯、茶和联苯	134
实验二十八	氨基酸的薄层层析分离和鉴定	139

## 有机化学部分

实验二十九	环己烷共沸除水法制备苯甲酸乙酯	142
实验三十	分子筛催化气相脱水法制备1-己烯	146
实验三十一	正辛醛的制备	150
实验三十二	环己基甲酸的合成	153
实验三十三	苯频那醇的光化学制备及重排反应	156
实验三十四	植物生长调节剂2,4-D的合成	161
实验三十五	3-甲硫基-5-羟基-6-乙氧羰基-1,2,4- 三嗪(Ⅲ)的合成	165
实验三十六	2-甲基丁酸的合成	168
实验三十七	正丁基缩水甘油醚的合成	172
实验三十八	以甲苯为原料的多步骤合成	175
实验三十九	咪喃和咪喃衍生物	181



实验四十	用苯甲醛作原料的多步合成	185
实验四十一	降冰片烯—顺—5,6—二酸酐的合成 及构型测定	192
实验四十二	质谱法测定同位素组成及有机物结构	198
实验四十三	黄杨叶中 $\beta$ -胡萝卜素的提取、分离和测定	204

## 物理化学部分

实验四十四	Wilson 方程对气液平衡数据的关联	209
实验四十五	控压法测定液体在不同压力下的沸点	214
实验四十六	BZ 振荡反应	220
实验四十七	DTA 法绘制二组分相图	225
实验四十八	气相色谱法测定液体蒸发热	231
实验四十九	凝固点测定装置与微机联用研究二元溶液	236
实验五十	茶在硫酸铵水溶液中的活度系数测定	242
实验五十一	固体电池	246
实验五十二	金属在海水中阴极极化曲线的测定	249
实验五十三	$I_2$ 的电子吸收光谱	254
实验五十四	微型计算机接口实验	263
实验五十五	邻—羟基苯甲酸甲酯水解反应的 动力学研究	270
实验五十六	用脉冲气相色谱法对Diels-Alder加成反应 进行动力学研究	277
实验五十七	$A_2^+$ 催化 $S_2O_8^{2-}$ 与 $Cr^{3+}$ 反应的动力学研究	281
实验五十八	荧光猝灭反应速度常数的测定	287
实验五十九	溶液自由基的ESR参数测定	292
实验六十	银电极在氢氧化钾溶液中循环伏安图的测定	299

## 综合实验部分

- 实验六十一  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的制备、表征及活性的测定 .....303
- 实验六十二 2, 4-戊二酮的合成及互变异构平衡研究 .....309
- 实验六十三 硫酸四氨合铜(II)的制备、组成分析及物性测定 .....316
- 实验六十四 金属羰基化合物的反应动力学和机理 .....323
- 实验六十五 水合硝酸钇与DMF配合物的制备和结构测定 .....329
- 附 录 新仪器介绍——热过滤·萃取器 .....333

## 实验一 晶体结构模型实习

### 实验目的

1. 掌握金属单质晶体结构的三种主要堆积方式：体心立方堆积、面心立方密堆积、六方密堆积。观察它们的几何特征及每种堆积方式中晶胞的空间利用率、原子个数及每个原子的配位数。

2. 练习NaCl和CsCl离子晶体模型的制作，并观察其几何特征及正负离子的配位数。

### 实验原理

晶体是由原子、分子或离子有规则地排列构成的。如果每一个结构单元用“点”表示，晶体结构就可用晶格来表示。由于金属键力、Van der Waals力和静电力形成的金属晶体、分子晶体和离子晶体结构都趋向于使原子、分子或离子具有较大的配位数、堆积比较紧密、势能比较低和较稳定，所以可用球体的堆积来讨论原子或离子紧密堆积的结构。

大多数金属单质的晶体结构可归纳为以下三种：

(1) 体心立方堆积：如碱金属Li, Na, K, Rb, Cs和过渡金属V, Nb, Ta,  $\alpha$ -Cr, Mo,  $\beta$ -W,  $\alpha$ -Fe等。

(2) 面心立方密堆积：如贵金属Cu, Ag, Au和一些ⅧB族的过渡金属以及 $\alpha$ -Ca, Sr, Al等。

(3) 六方密堆积：如ⅡA族的Be, Mg,  $\gamma$ -Ca和ⅣB族的Ti, Hf等。

离子晶体是由带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子所组成。阳离子可以是 $\text{Na}^+$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Ag}^+$ 等简单离子，也可以是配离子如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ；阴离子可以是简单离子如 $\text{Cl}^-$ ，也可以是配离子如 $\text{NO}_3^-$ ， $\text{PtCl}_6^{2-}$ 。大多数无机盐如 $\text{NaCl}$ ， $\text{MgBr}_2$ ， $\text{KNO}_3$ ， $\text{BaSO}_4$ 等都属于离子晶体。典型的离子晶体可根据离子半径数据推测它的结构，例如：阳离子半径比( $r_+/r_-$ )大于0.732时，从几何学观点，结构应采取立方体配位； $r_+/r_-$ 在0.732~0.414之间的，结构应采取八面体配位； $r_+/r_-$ 在0.414~0.225之间的，结构应采取四面体配位。

本实习中用塑料小球代表结构的基本单元。

### 实验步骤

#### 一、金属晶体结构

##### 1. 体心立方堆积

图1-1是一个排列层，用三个这样的排列层，上下交错堆积排列，使第三层的每个球分别在第一层每个球的正上方，构成体心立方堆积。然后按图1-2排列构成体心立方晶胞。(a)，(b)，(c)分别代表第一、二、三层的小球。

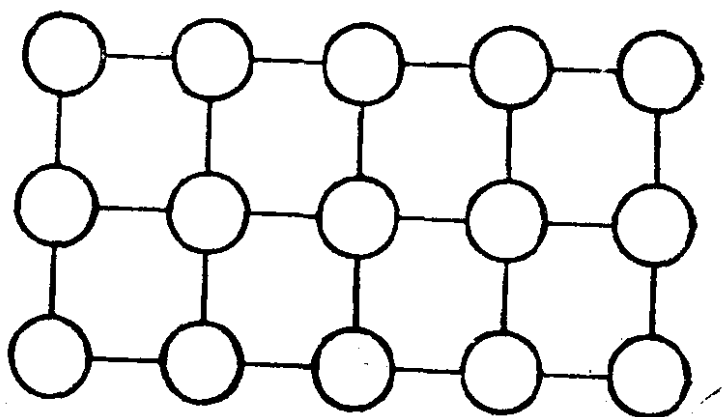


图1-1

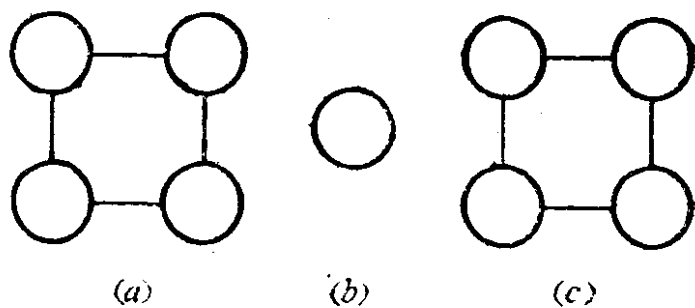


图1-2

观察该体心立方晶胞模型(I)的对称性与其名称是否相符，观察每个原子的配位数、晶胞中的原子个数并计算晶胞的空间利用率，将结果分别填入表1中。

## 2. 面心立方密堆积

将图 1-3 的密置层按三层相互错开，第四层重复第一层的方式堆积（称为  $ABC, ABC, \dots$  堆积方式，其中  $A, B, C$  分别代表相互错开的三个密置层），构成面心立方堆积。用 12 个小球按图 1-4 样式相联接，然后将  $(b)$  层按图面方向重叠在  $(a)$  层之上，另取一球放在  $(a)$  层下方正中，再取另一球放在  $(b)$  层上方正中。此 14 个球构成了一个面心立方晶胞模型（II）。将此模型与面心立方堆积相联系，观察每个原子的配位数、晶胞中的原子个数，计算晶胞的空间利用率，将结果分别填入表 1 中。

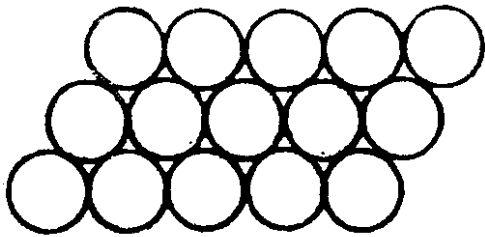
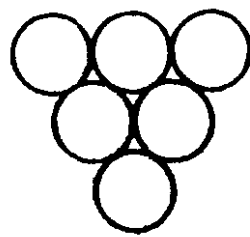
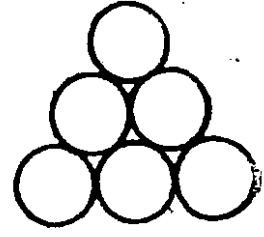


图1-3



(a)

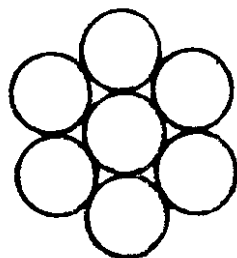


(b)

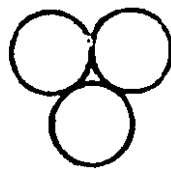
图1-4

## 3. 六方密堆积

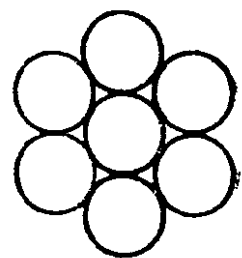
将图 1-3 的密置层按两层相互错开、第三层与第一层重复的方式堆积（称  $AB, AB, \dots$  堆积）即构成六方密堆积。另用 17 个小球按图 1-5  $(a), (b), (c)$  样式分别联接，将第一层  $(a)$  平放在桌上，第二层  $(b)$  放在第一层上面，使第二层的各球座落在第一层的空穴处，并使第二层的每个球与第一层的球相接触，然后再放上第三层，使第三层的中心球座落



(a)



(b)



(c)

图1-5

在第二层的空穴中，并使第三层的每个球分别在第一层每个相应球的正上方。这就构成了六方密堆积模型(Ⅲ)。观察这个模型的对称性与其名称是否相符，并观察每一个原子的配位数，试在此模型中找出六方晶胞，算出晶胞中的原子个数及空间利用率，将结果分别填入表 1 中。

## 二、离子晶体结构

在离子晶体中，一般负离子体积比正离子大，离子晶体的结构可先考虑负离子的堆积，而将正离子放在负离子堆积的空隙中。

### 1. 氯化铯晶体

在氯化铯晶体中，负离子是按简单立方堆积排列的，用小球代表 $\text{Cl}^-$ ，更小的球代表 $\text{Cs}^+$ 构成一个 $\text{CsCl}$ 晶胞模型(Ⅳ)，算出晶胞中正负离子的个数和它们的配位数，将结果填入表 2 中。

### 2. 氯化钠晶体

在 $\text{NaCl}$ 晶体中，负离子是按面心立方密堆积排列的，用小球代表 $\text{Cl}^-$ ，更小的球代表 $\text{Na}^+$ ，并参考步骤“一、2”构成一个 $\text{NaCl}$ 晶胞模型(Ⅴ)，算出晶胞中正负离子的个数和它们的配位数，将结果填入表 2 中。

## 实验结果

1. 比较模型 I、II、III，按步骤一中的要求，将有关数据及计算式填入表 1 中。

表1

原子堆积方式	晶格类型	配位数	晶胞中金属原子数	空间利用率
(1) 体心立方堆积				
(2) 面心立方密堆积				
(3) 六方密堆积				

2. 比较模型Ⅳ, Ⅴ, 按步骤二中的要求, 将有关数据及计算式填入表2中。

表2

负离子的堆积方式	离子晶体类型	正、负离子配位数	正离子所占晶胞中正负空(间)隙离子个数	$r_+/r_-$
简单立方堆积				
面心立方密堆积				

3. 绘出下列晶胞的晶格图(例如, 简单立方晶胞可用图1-6表示, 图中“○”表示离子或原子):

(1) 金属体心立方晶胞、金属面心立方晶胞。

(2) CsCl晶胞、NaCl晶胞。

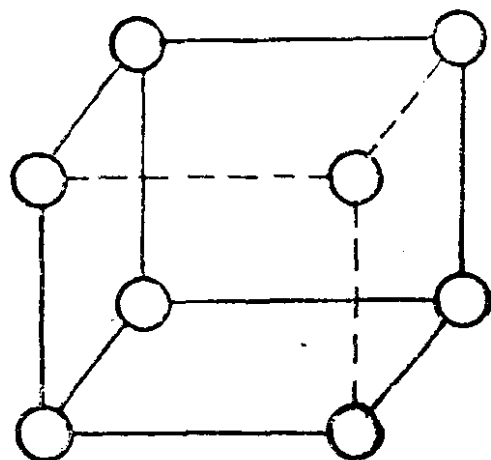


图1-6

### 思考题

1. 金属原子堆积方式与离子晶体堆积方式有无相似之处? 通过晶体模型实习, 比较三种基本金属晶体的特征和两种离子晶体(CsCl型、NaCl型)的特征。

2. 在离子晶体中, 正离子所占间隙(又称负离子配位多面体)一般常见的有几种? 分别绘图表示之, 相应的正离子配位数和正负离子半径比各是多少?

### 参 考 文 献

- [1] 唐有祺, 结晶化学, 高等教育出版社, 1957年  
 [2] 杨骏英, 大学化学, 4, 18(1986)

(北京大学化学系 普通化学教研室)

## 实验二 过氧化钙的制备及含量分析

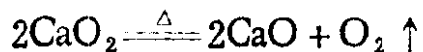
### 实验目的

1. 综合练习无机化合物制备的操作。
2. 了解过氧化钙的制备原理及条件。
3. 了解碱土金属和碱金属过氧化物的性质。
4. 练习量气法的基本操作。

### 实验原理

过氧化钙是一种比较稳定的金属过氧化物，它可在室温下长期保存而不分解。它的氧化性较缓和，属于安全无毒的化学品，可应用于环保、食品及医药工业。

本实验以大理石为原料（大理石的主要成分是碳酸钙，还含有其它金属离子及不溶性杂质），先经溶解除去杂质，制得纯的碳酸钙固体。再将碳酸钙溶于适量的盐酸中，在低温、碱性条件下与过氧化氢反应制得过氧化钙。水溶液中制得的过氧化钙含有结晶水，颜色近乎白色。其结晶水的含量随制备方法及反应温度的不同而有所变化，最高可达八份结晶水。含结晶水的过氧化钙在加热后逐渐脱水，100℃以上完全失水，生成米黄色的无水过氧化钙。加热至350℃左右，过氧化钙迅速分解，生成氧化钙，并放出氧气。反应方程式为：



实验中测定过氧化钙含量的方法是：称取一定量的无水过氧化钙，加热使之完全分解并在一定温度压力下，测量放出的氧气体积。根据反应方程式和理想气体状态方程式，计算产品中过氧



化钙的含量。

### 实验步骤

#### 一、制取纯的 $\text{CaCO}_3$

称取10g大理石,溶于50mL浓度为 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{HNO}_3$ 溶液中。反应完全后,将溶液加热至沸腾。然后,加100mL水稀释并用1:1氨水调节溶液的pH值至呈弱碱性。再将溶液煮沸,趁热常压过滤,弃去沉淀。另取15g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 固体,溶于70mL水。在不断搅拌下,将它缓慢地加到上述热的滤液中,再加10mL浓氨水。搅拌后放置片刻,减压过滤,用热水洗涤沉淀数次。最后,将沉淀抽干。

#### 二、过氧化钙制备

将以上制得的 $\text{CaCO}_3$ 置于烧杯中,逐滴加入浓度为 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{HCl}$ ,直至烧杯中仅剩余极少量的 $\text{CaCO}_3$ 固体为止。将溶液加热煮沸,趁热常压过滤以除去未溶的 $\text{CaCO}_3$ 。另外,量取60mL浓度为6%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液,将它加入30mL 1:2氨水中,将所得的 $\text{CaCl}_2$ 溶液和 $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液都置于冰水浴中冷却。

待溶液充分冷却后,在剧烈搅拌下将 $\text{CaCl}_2$ 溶液逐滴滴入 $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中(滴加时溶液仍置于冰水浴内)。加毕继续在冰水浴内放置半小时。然后减压过滤,用少量冰水(蒸馏水)洗涤晶体2~3次。晶体抽干后,取出置于烘箱内在 $150^\circ\text{C}$ 下烘1.5小时。最后冷却、称重、计算产率。

#### 三、产品中过氧化钙含量的测定

按图2-1将量气管与水准管用橡皮管连接。旋转量气管上方的三通活塞,使量气管与大气相通。向水准管内注入水,并将水准管上下移动,以除去橡皮管内的空气。精确称取 $0.55\sim 0.60\text{g}$ 无水 $\text{CaO}_2$ 加入试管中。转动试管使 $\text{CaO}_2$ 在试管内均匀地铺成薄层。把试管连接到量气管上,塞紧橡皮塞。

检查系统是否漏气:先旋转三通活塞,将量气管通向大气;