

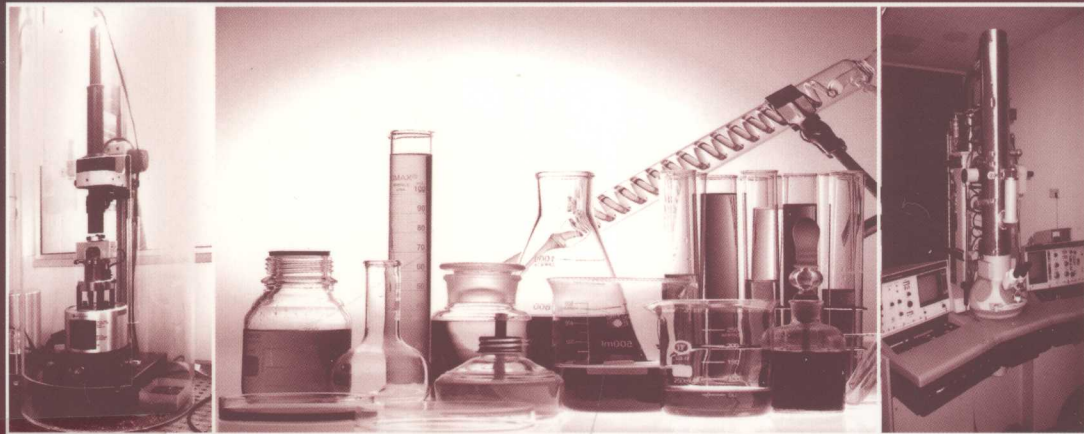


普通高等教育“十一五”国家级规划教材

综合化学实验

山东大学、山东师范大学等高校合编

主编 张树永 贝逸翎 王洪鉴



3

0569289



化学工业出版社

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材

综合化学实验

山东大学、山东师范大学、曲阜师范大学、济南大学、
聊城大学、莱阳农学院、山东科技大学、山东理工大学、
中国海洋大学、烟台大学、临沂师范学院、青岛大学、
中国石油大学(华东)、潍坊学院、
山东教育学院等高校合编

主编 张树永 贝逸翎 王洪鉴



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

本书是“山东省高校化学实验新体系立体化系列教材”的第五部。

本书收录了多所高校编写的33个实验项目,内容涉及无机材料的合成与性质、有机材料的合成与性质、缔合体系与纳米材料、高分子合成与高分子材料、材料的电化学制备与表征、分子结构与性质的理论研究以及涉及化学工程的实验等。所有实验均包含多种新概念、新知识、新方法、新技术,涉及科学前沿和交叉学科,具有较强的综合性和创新性。

本教材可作为高等院校高年级化学专业、应用化学专业的综合化学实验指导书,也可用于大学生开放实验、创新实验的训练和研究生综合实验技能的培训。

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/张树永,贝逸翎,王洪鉴主编. —北京:化学工业出版社,2006.5

(山东省高校化学实验新体系立体化系列教材)

ISBN 7-5025-8014-X

I. 综… II. ①张…②贝…③王… III. 化学实验-高等学校-教材 IV. O6-3

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第051809号

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材

综合化学实验

山东大学、山东师范大学等高校合编

主编 张树永 贝逸翎 王洪鉴

责任编辑:宋林青 何曙霓

文字编辑:咎景岩

责任校对:战河红

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 8 $\frac{3}{4}$ 字数 197千字

2006年8月第1版 2006年8月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8014-X

定 价:15.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

编写指导委员会

- 主任** 马庆水
- 副主任** 樊丽明 姜红祥 宋承祥 郁章玉 张海泉
柳中海 孟令君 王仁卿 马传峰 崔学桂
王洪鉴
- 委员** 龙世立 张树永 杨国华 毕彩丰 窦建民
尤进茂 曲宝涵 鲍 猛 陈 悦 邬旭然
于先进 孙效正 周仕学 李 勇

《综合化学实验》

编写委员会

- 主编** 张树永 贝逸翎 王洪鉴
- 副主编** 尤进茂 赵 斌 窦建民 鲍 猛 曲宝涵 马小隆
- 编委** 宋桂兰 孙效正 于先进 田来进 王亦军 王进平
李月云 李丽敏 王中卫 徐桂英 陈 晓 焦秀玲
鲁在君 姜建壮 李希友 石敬民 李晓燕 孙宏建
郝爱友 王怀友 王建武 主沉浮 杨景和 刘尚营
冯圣玉 谭业邦 刘宗林 丁元菊 牛 林 刘奉岭
冯大诚 武 剑 侯 华 杨延钊

关于化学实验教学改革，教育部在《关于深化教育改革，全面推进素质教育的决定》中明确提出，要“改革实验教学，加强实验教学和实习基地建设”。

《决定》指出，要“改革实验教学，加强实验教学和实习基地建设”。

《决定》指出，要“改革实验教学，加强实验教学和实习基地建设”。

《决定》指出，要“改革实验教学，加强实验教学和实习基地建设”。

《决定》指出，要“改革实验教学，加强实验教学和实习基地建设”。

《决定》指出，要“改革实验教学，加强实验教学和实习基地建设”。

《决定》指出，要“改革实验教学，加强实验教学和实习基地建设”。

《决定》指出，要“改革实验教学，加强实验教学和实习基地建设”。

化学是一门以实验为基础的学科，在化学教学中，实验教学占有相当重要的地位。但多年来在我国的大学化学教学中，实验教学大都是依附于课堂教学而开设的。由于传统的大学化学课堂教学是按无机化学、分析化学、有机化学和物理化学的条块分割进行的，所以实验教学的系统性和连贯性在一定程度上受到了破坏。这对学生综合素质和能力的培养以及实验教学课程的实施带来许多不利影响。随着教育改革的深入，“高等教育需要从以单纯的知识传授为中心，转向以创新能力培养为中心”，因此，在进行化学教育培养观念转变的同时，对实验课程体系、教学内容和教学模式的改革也势在必行。山东省高校化学实验新体系立体化系列教材（以下简称“系列教材”）就是这一改革的产物。

“系列教材”由系列文本教材以及与之配套的教学课件、网络教程三大部分构成，由山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会组织山东大学、山东师范大学、中国海洋大学、石油大学（华东）、曲阜师范大学、烟台大学、聊城大学、济南大学、莱阳农学院、山东理工大学、青岛大学、临沂师范学院、潍坊学院等高校多年从事化学实验教学的教师，结合各高校多年积累的化学实验教学的经验，参考国内外化学实验教材及相关论著共同编写的。

系列文本教材是根据教育部“高等学校基础课实验教学示范中心建设标准”和“厚基础、宽专业、大综合”教育理念的要求编写而成的。系列文本教材着眼于化学一级学科层面，以建立独立的化学实验教学新体系为宗旨，形成了基础化学实验、仪器分析实验和综合化学实验三个彼此联系、逐层递进的实验教学新平台。各平台既采用了原有大学化学实验教材中的经典和优秀实验项目，又吸收了当代教学、科研中成熟的代表性成果，从总体上反映了当代化学教育所必须的基础实验和先进的时代性教育内容。系列文本教材由《基础化学实验（I）——无机及分析化学实验》、《基础化学实验（II）——有机化学实验》、《基础化学实验（III）——物理化学实验》、《仪器分析实验》和《综合化学实验》五部教材构成。其中，基础化学实验的教学目的是向学生传授化学实验基本知识，训练学生进行独立规范操作的基本技能，使学生初步掌握从事化学研究的方法和规律；仪器分析实验的教学目的是使学生熟悉现代分析仪器的操作和使用，掌握化学物质的现代分析手段，深刻理解物质组成、结构和性能的内在关系；综合化学实验属于开放型设计实验，其目的在于培养学生的创新意识及分析问题、解决问题的综合素质和能力。该套系列文本教材的实验内容安排由浅入深，由简单到综合，由理论到应用，由综合到设计，由设计到创新。使用该套教材进行实验教学，符合学生的认识规律和实际水平，兼顾到课堂教学与实验教学的协调一致，而且具有较强的可操作性。此外，在教材中引入了微型化学实验和绿色化学实验，旨在培养学生的环保意识，建立从事绿色化学研究的理念。

新教材是实验教学内容与时俱进的产物，它具有以下特点：

1. 独立性, 实验教学是化学教学中一门独立的课程, 课程设置与教学进度不依赖于理论课而独立进行, 同时各部实验教材也有其相对独立性;

2. 系统性和连贯性, 将化学实验分成基础化学实验 (I)、基础化学实验 (II)、基础化学实验 (III), 仪器分析实验和综合化学实验, 构成一个彼此相连、逐层提高的完整的实验课教学新体系;

3. 经典性和现代性, 教材精选了历年来化学教学中若干典型的实验内容, 并构成了教学内容的基础, 选取了一些成熟的、有代表性的现代教学科研成果, 使教材的知识既经典又新颖;

4. 适应性, 本教材既可作为化学及相关专业的教学用书, 又可以作为从事化学及其他相关专业工作者的参考书。

五部系列文本教材将从 2003 年 8 月至 2004 年底陆续出版, 与之配套的教学课件和网络教程也将接踵相继制作完成。

清华大学宋心琦教授欣然为本系列教材作序, 我们对宋先生的支持和帮助表示诚挚的谢意!

化学工业出版社为系列文本教材的出版做了大量细致的工作, 在此表示衷心的感谢!

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

2003 年 8 月

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

山东省高校化学实验新体系立体化系列教材编写指导委员会

序 言

在人类历史上, 20 世纪是科学技术和社会发展最迅速的时期。近 50 年来, 新的科学发现和技术发明的出现, 更是令人眼花缭乱、目不暇接。与此同时, 科学技术和社会的发展, 对人才的基本素质提出了新的更高的要求, 因而高等教育和中等教育的改革, 也日益得到社会各界的重视。处于中心科学地位的化学, 其教育改革的迫切性在所有学科中最为明显。我们只要把 20 世纪 70~80 年代的化学教材(包括化学实验)的主要内容和思维方式与近 20 年来高等学校化学研究室或分析中心所承担的课题以及所用的手段做一番对比, 不难发现其中的差距竟然是如此之大, 化学教育的基本内容和人才培养模式的改革都已迫在眉睫!

我国的化学教育改革已经有了较长时间的实践, 在培养目标、培养计划和课程体系等方面都有过许多很有见地的设想, 先后进行过多种不同的试验。在此基础上, 最近出版了多种颇有新意的化学教材, 和经过挑选的国外教材一起进入了我国大学的课堂。这些措施为化学教育内容的现代化起了很好的作用。

但是应当看到, 对于像化学这样一门典型的实验科学的改革来说, 仅仅依靠教材的更新是远远不够的。必须着力于化学实验教学的改革。可是由于资源、传统观念、投入研究力量不足等原因, 化学实验改革的严重滞后是一个带有普遍性的问题。由于改革的成败直接影响到新世纪化学人才的基本素质, 而且改革过程中将要经受的阻力又是如此的繁复, 所以这是高等化学教育改革中最富有挑战性的任务之一。

山东省集中山东大学等高校长期从事化学实验教学和改革的教师组成高校化学实验新体系立体化学系列教材编写指导委员会, 以便集中力量完成化学实验改革目标的做法, 应当认为是迎接这一挑战的有效方式之一。这些以百倍的热情投身于实验改革的所有教授和其他教辅人员, 都应当得到社会和学校领导的尊重和支持, 更应当得到整个化学界的支持和帮助。这也是我敢于以化学界普通一员的身份同意为该教材作序的重要原因。

这套教材是根据教育部“高等学校基础课实验教学示范中心建设标准”和“厚基础、宽专业、大综合”的教育理念进行组织编写的, 因而使得新的化学实验课既有相对的独立性, 又能够做到与化学课堂教学过程适当配合。在实验内容的组合上, 删除了一部分“过分经典”同时教育价值不大的传统实验, 增加了有利于培养学生综合能力的实验课题。应当认为, 这套教材的编写指导思想是符合时代要求的。

化学教育改革, 尤其是化学实验改革是一项十分艰巨的任务, 不可能要求一蹴而就, 为此对于新教材和新的教学方法, 应当允许有一个逐步成长、逐步完善的过程。

根据编写计划, 这套教材和与之配套的教学课件和网络教程, 将在 2003 年至 2004 年间陆续出版。它的问世将为兄弟院校的化学实验教学改革提供新的教学资源 and 经验, 进一步推动高等化学教育的发展。

由于人类已经进入信息社会, 互联网技术得到普及与应用, 相对于原来的查找化学信息的方式而言, 已有化学信息的获得与利用方式已经发生了革命性的变化, 这是我们在研究化学教育改革方案时必须认真考虑的一个方面。其次, 由于物理方法与技术已经成为现代化学

前 言

什么叫综合化学实验?我们认为,所谓综合化学实验(Comprehensive Chemical Experiments),就是指学生在掌握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,带有一定科研成分,能够体现科研与教学相互促进关系,同时使实验内容综合联系化学、材料、生命、环境、能源等一级学科,反映化学学科重大进展、前沿和交叉领域,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,形成集成、分离与提纯、物理性质测定、化学性质研究、结构表征、性质解释和应用为一体,具有综合性、系统性、创新性,旨在提高学生综合运用基础知识和基本技能,培养学生科研素质和创新能力的实验课程。

从内容上看,综合化学实验应该跨化学两个以上二级学科,甚至跨两个以上一级学科,实验中应包含新概念、新知识、新方法、新技术,涉及科学前沿和学科交叉,带有一定的科研性质但又与专业性很强的科研有明显的不同。

从地位上看,综合化学实验下与基础实验、仪器实验相衔接,上与创新实验和科研相渗透,承上启下,是从知识学习到综合素质和创新能力培养的重要过渡。

从作用上看,综合化学实验旨在提高学生综合运用基础知识和基本技能的能力,提高其自主学习、自主创新的能力,提高其对知识进行高层次处理(综合、分析、评价)的能力,进而逐步形成科研素养。

鉴于以上认识,我们制订了《综合化学实验》的编写指导原则。

1. 综合性。必须脱出专门化实验的窠臼,避免实验内容单一,或仅仅是基本实验内容的简单罗列或重复,缺乏学科交叉和联系。

2. 设计性和创新性。鼓励发挥实验参考书的作用,鼓励学生自己通过查阅资料获得实验步骤和实验参数,实验中应允许学生采用不同的实验方案或方法完成实验,避免按部就班、照方抓药,碰不到问题,遇不到困难,得不到综合素质和创新思维的训练。

3. 高层次。综合实验在基础实验、仪器实验基础之上,基础实验操作和仪器使用原理、操作内容不宜过细,可列出参考书或数据出处,由学生自主独立完成。

4. 时间安排。每个实验可安排在4~5个半天完成。教师在安排实验进度时,应尽可能地以4.5~6小时为一相对独立的实验段,以便学生操作。

基于上述认识,山东大学化学与化工学院从2000年开始对原有中级专门化实验室进行合并调整,建立了综合化学实验室,并依据“结合科学前沿、体现学院科研特色、体现科研服务教学”的要求,先后多次组织学院优势科研方向的教师参与《综合化学实验》的编写。参加《综合化学实验》编写的教师达25人,其中16位博士生导师,先后共编写实验项目40余个,经过编委会审定并吸收其他高校提交的实验项目,最后共保留了33个。经过3年多的试用,取得了良好的实验教学效果。

由于综合化学实验与科研相衔接,又不能简单地等同于学生提前进实验室从事专业科研,必须具有“宽口径、厚基础、大综合”的性质,既要体现学校自身的科研特色,又要满

足面宽、量大的特点，这就使得各高校独立编写出版《综合化学实验》教材存在相当的难度。“山东省高校化学实验新体系立体化系列教材”建设项目为调动省内优势力量共同编写和使用《综合化学实验》提供了一种有效的机制。在该框架下，山东大学、山东师范大学、曲阜师范大学、济南大学、聊城大学、莱阳农学院、山东科技大学、山东理工大学、中国海洋大学、中国石油大学（华东）、青岛大学、烟台大学、临沂师范学院、潍坊学院、山东教育学院等多所高校参与了该教材的编写，对丰富该教材的实验内容、提高教材的水平和影响都做出了重大贡献。在本教材的试用过程中，山东省高等学校化学实验教学示范中心（山东大学）主任崔学桂教授，综合化学实验室主任丁元菊以及贾炯、高建军高级工程师，中心仪器分析实验室王乃兴研究员等给予了大力支持；化学工业出版社的编辑为该教材的出版做了大量耐心、细致的工作。编者谨在此表示衷心的感谢。

本书是“山东省高校化学实验新体系立体化系列教材”的重要组成部分，是山东省教学成果一等奖“大学化学实验教学体系、教学内容和教学模式的改革与实践”的重要成果。作为实验教学改革的产物，《综合化学实验》的历史不长，道路还远，还需要在实验教学体系、教学内容、教学模式改革的过程中不断探索、不断完善和不断提高。由于编者缺乏经验，书中难免会有疏漏之处，希望广大教师、学生在使用过程中能够多提宝贵意见。

《综合化学实验》编写组

2006年1月于济南

目 录

第一部分 无机材料的合成与性质	1
实验一 二茂铁的合成、提纯和红外光谱、热分析表征.....	1
实验二 硫氰酸根桥联双核铜(II)配合物的合成、表征及磁性质研究.....	4
实验三 <i>meso</i> -四苯基卟啉(H ₂ TPP)及其配合物NiTPP的合成、提纯及紫外- 可见光谱分析.....	7
实验四 钛酸锶粉体的制备及其结构、颗粒性质表征.....	9
实验五 ZSM-5分子筛的合成、表征与催化性能研究.....	12
实验六 四(三甲基膦)甲基合钴(I)的制备及表征.....	17
第二部分 有机材料的合成与性质	20
实验七 羟丙基-β-环糊精的制备及应用.....	20
实验八 β-环糊精和橙黄IV超分子作用的研究.....	23
实验九 不对称环氧化反应.....	26
实验十 天然药物活性成分的提取及其指纹图谱研究.....	28
第三部分 缔合体系与纳米材料	35
实验十一 生物大分子体系中的稀土共发光效应.....	35
实验十二 荧光探针法研究两亲分子缔合体系的微观性质.....	39
实验十三 表面张力法研究表面活性剂与大分子的相互作用.....	42
实验十四 MMH正电胶的制备及电动电势的微电泳法测定.....	45
实验十五 利用Langmuir-Blodgett技术沉积有序分子薄膜.....	48
实验十六 水溶性和油溶性银纳米粒子的制备与表征.....	53
第四部分 高分子合成与高分子材料	58
实验十七 高强度硅橡胶的制备、加工与性能测试.....	58
实验十八 微乳液聚合制备聚苯乙烯纳米聚合物粒子.....	62
实验十九 活性阴离子聚合制备苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物.....	65
实验二十 聚甲基丙烯酸甲酯的合成、浇铸成型及解聚.....	68
实验二十一 不饱和聚酯的合成以及玻璃钢的制造.....	70
实验二十二 阳离子交换树脂的制备及性能测定.....	72
第五部分 材料的电化学制备与表征	76
实验二十三 锂离子电池材料的制备和电化学性能表征.....	76
实验二十四 石墨的电化学嵌入、膨化石墨的制备和结构、形貌表征.....	79
实验二十五 多孔阳极氧化铝模板的制备及其在纳米材料合成中的应用.....	82
实验二十六 导电聚合物担载型金属微粒催化剂的制备及电催化活性研究.....	85
实验二十七 金属的钝化及表面转化与钝化膜、转化膜的表征.....	88
实验二十八 电极比表面积的测定与自组装单层质量的评价.....	91

第六部分 分子结构与性质的理论研究	96
实验二十九 采用量子化学计算法预测分子的结构和性质	96
实验三十 分子构型和振动光谱的从头计算	100
实验三十一 1,2-二氯乙烷的分子动力学模拟计算	105
实验三十二 单分子反应的 RRKM 理论	107
第七部分 化工相关过程	112
实验三十三 反应精馏法制醋酸乙酯	112
附录	116
附录一 元素的相对原子质量表	116
附录二 常用标准电极电势 (φ^\ominus)	117
附录三 常见参比电极标准电极电势 (φ^\ominus)	119
附录四 若干重要无机物的物理性质	119
附录五 部分无机单质的性质	122
附录六 常见有机化合物的物理性质	123
附录七 常见低温浴	125
附录八 常见缓冲溶液及其配制	125
附录九 部分溶剂的黏度系数	125
附录十 水的表面张力与温度的关系	126
附录十一 常见表面活性剂的临界胶束浓度 (<i>cmc</i>)	126
附录十二 吸附质分子的截面积	126
附录十三 常压下共沸物的沸点和组成	127
附录十四 高聚物溶剂体系的动力学黏度 η 与相对分子质量 <i>M</i> 的关系式	127

第一部分 无机材料的合成与性质

实验一 二茂铁的合成、提纯和红外光谱、热分析表征

实验说明:

本实验包括夹心型配合物的合成、双烯二聚体解聚、无水无氧合成方法、升华提纯等实验操作。通过实验,学生可以对夹心型配合物的结构、成键形式、性质等有更深入的了解,了解环戊二烯容易发生二聚的性质以及解聚的方法。

【实验目的】

1. 掌握无机合成中无水无氧实验操作技术;
2. 掌握升华进行无机化合物提纯的基本方法;
3. 熟悉红外光谱和差示扫描量热法(DSC)表征无机化合物的原理。

【实验原理】

二茂铁是一类重要配合物——有机过渡金属配合物的代表化合物之一,它具有独特的结构和键合方式,成键电子常显示出高度的离域,所以也称为有机金属 π 配合物。

这类化合物是在20世纪50年代以后才陆续发展起来的。它们的出现,不仅扩大了配合物的研究领域,促进了化学键理论的发展,而且有很重要的应用。如二茂铁及其衍生物已广泛用作火箭燃料添加剂,以改善其燃烧性能,还可用作汽油的抗震剂、硅树脂和橡胶的熟化剂、紫外线吸收剂等。因此,这类化合物是化学中一个很活跃的研究领域。

二茂铁又名二环戊二烯合铁,具有夹心型结构,所以又叫夹心型配合物(参见图1.1)。在二茂铁分子中,二价铁离子被夹在两个平面环之间,二价铁离子与环戊二烯环形成牢固的配位键。在固态时,两个环戊二烯环互为交错构型。在溶液中,两个环可以自由旋转。二茂铁还具有芳香性,可在环上形成多种取代基的衍生物,所以二茂铁的化学十分丰富。

二茂铁在常温下为橙色晶体,有樟脑气味,熔点 $173\sim 174^{\circ}\text{C}$,沸点 249°C ,温度高于 100°C 时容易升华。它能溶于苯、乙醚和石油醚等许多有机溶剂,基本上不溶于水,化学性质稳定。

由环戊二烯基负离子和二价铁离子反应可以合成二茂铁。二茂铁的合成方法很多,本实验是采用无水无氧法合成。这种方法是无机合成中最常用的方法之一。在无水无氧的惰性气氛下,以四氢呋喃(THF)为溶剂,用铁粉将三氯化铁还原为氯化

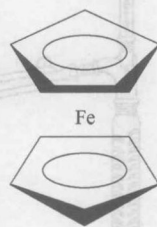
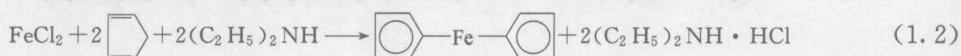


图 1.1 二茂铁的结构

亚铁:



而后, 在二乙胺存在下, 氯化亚铁就可与环戊二烯反应生成二环戊二烯合铁:



【仪器和试剂】

1. 仪器: 红外光谱仪, 差示扫描量热仪, 电子天平, 电动搅拌器, 循环水式多用真空泵, 氮气钢瓶, 回流冷凝管 (30cm) 2 只, 三口烧瓶 (100mL) 1 只, 干燥塔 2 只 (分别盛硅胶、 CaCl_2), 分馏柱 (30cm) 1 只, 烧瓶 (100mL) 2 只, 烧杯 (250mL) 1 只, 吸滤瓶和布氏漏斗各 1 个, 大蒸发皿和长颈漏斗各 1 只。

2. 试剂: 环戊二烯 (C. P.), 四氢呋喃 (C. P.), 二乙胺 (C. P.), 石油醚 (C. P.), 环己烷 (C. P.), 铁粉 (C. P.), 无水三氯化铁 (C. P.), 氢氧化钾 (C. P.), 金属钠。

【实验步骤】

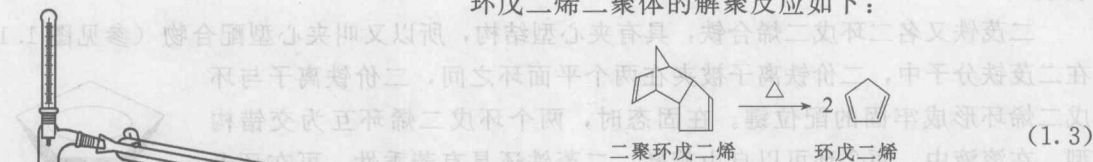
1. 无水氯化亚铁的制备

在 100mL 三口圆底烧瓶中间口上装回流冷凝管, 冷凝管上端接液封, 液封内装约 5mL 甘油。一侧口接氮气, 另一侧口盖空心塞。安装好后放入搅拌磁子, 通入氮气并缓缓加热, 使系统干燥。待冷却到室温后加入 20mL 干燥的四氢呋喃, 一边搅拌一边分别加入 5.4g 无水 FeCl_3 和 0.9g 铁粉, 在 N_2 保护下 (液封中有气泡冒出) 搅拌加热回流 2h。

2. 环戊二烯的解聚

环戊二烯久存后会聚合为二聚体, 使用前应重新蒸馏将之解聚为单体。利用实验步骤 1 搅拌回流期间, 在 100mL 烧瓶内盛约 70mL 环戊二烯, 烧瓶口上装一只分馏柱, 柱外包石棉绳, 在柱顶上装蒸馏头 (并附有温度计) 和冷凝管, 装置如图 1.2 所示。加热蒸馏, 收集 44°C 的馏分, 每组量取 9mL 使用。

环戊二烯二聚体的解聚反应如下:



3. 二茂铁的合成

在制备无水氯化亚铁的回流结束以后, 冷却到室温, 开大 N_2 阀门, 在 N_2 保护下拆下回流冷凝管, 装上蒸馏装置 (蒸馏头、蒸馏冷凝管、真空接引管, 以 100mL 圆底烧瓶接收), 检查系统密闭性, 打开真空泵, 关闭 N_2 , 减压蒸去四氢呋喃。小心地打开 N_2 , 使体系充满, 待冷却到室温后开大 N_2 , 关闭抽真空活塞, 在

图 1.2 环戊二烯的解聚装置

N_2 保护下拆下蒸馏装置，装上回流装置。在搅拌下加入 9mL 新蒸的环戊二烯和 20mL 二乙胺，室温反应 2h，然后换上蒸馏装置，减压蒸去过量的二乙胺。将剩余的固体产物取出，放在大蒸发皿中，盖上长颈漏斗，在通风橱中用电热包缓慢加热（约 50V），进行升华提纯，收集富集在漏斗内壁的产物，称量并计算产率。

4. 二茂铁的表征

分别对环戊二烯和产物二茂铁进行红外光谱测定，将产物二茂铁进行热分析测定并与实验附录中的标准谱图对照进行鉴定。

思考题

1. 合成二茂铁时为什么要求无水无氧条件？
2. 试分析影响二茂铁产率的因素。如何提高它的合成产率？

参考文献

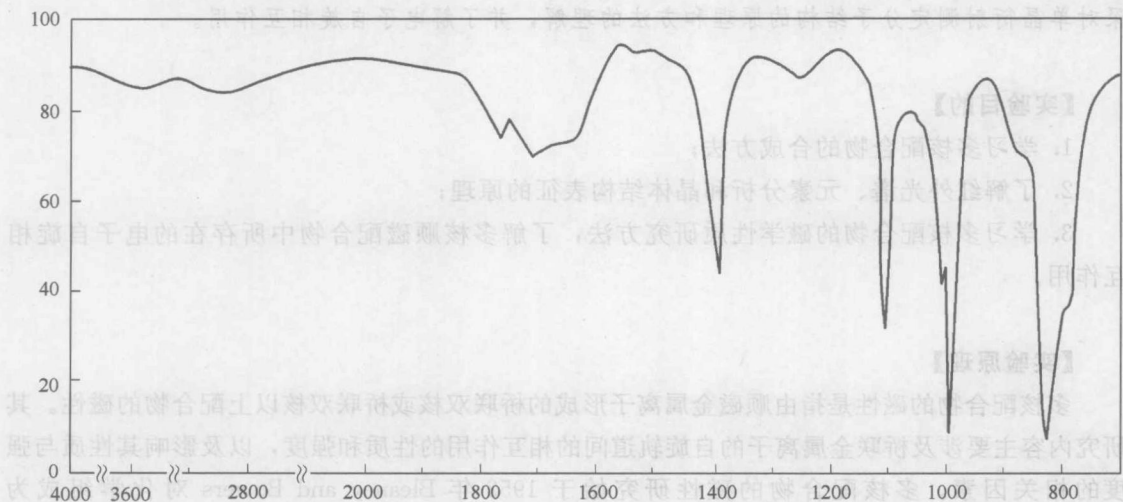
- 1 王伯康主编·综合化学实验·南京：南京大学出版社，2000
- 2 Wilkinson G. J Am Chem Soc. 1954, 76; 1970
- 3 Pass G, Sutcliffe H. Practical Inorganic Chemistry. London: Chapman and Hall, 1974
- 4 乔治·勃劳尔著·无机制备化学手册（上册）·任泽人译·北京：化学工业出版社，1959

【附】

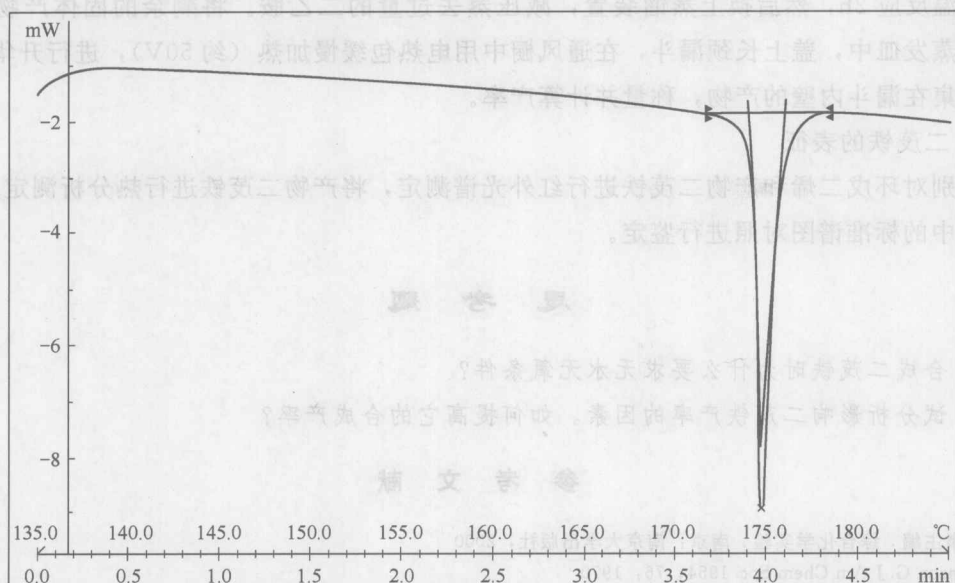
1. 四氢呋喃除水处理

本实验要求严格的无水无氧条件，因此对所用的四氢呋喃溶剂必须进行除水处理。取约 150mL 四氢呋喃于 250mL 圆底烧瓶中，分批加入少量固体氢氧化钾，浸泡一天，总加入量应视溶剂的含水量而定。然后加入金属钠片浸泡 4h，经过滤后，再蒸馏收集沸点为 66℃ 的馏出液约 100mL，停止蒸馏，馏出液密封后待用。

2. 二茂铁的红外标准谱图



3. 二茂铁的差示扫描量热曲线



编写人：孙同山 李希友

实验二 硫氰酸根桥联双核铜(II)配合物的合成、表征及磁性质研究

实验说明：

本实验主要涉及多核配合物的合成。通过实验，学生可以对桥联配体有更深入的了解。能够了解配合前后红外光谱吸收峰发生位移的情况，加深对晶体场化原理和作用的认知，加深对单晶衍射测定分子结构的原理和方法的理解，并了解电子自旋相互作用。

【实验目的】

1. 学习多核配合物的合成方法；
2. 了解红外光谱、元素分析和晶体结构表征的原理；
3. 学习多核配合物的磁学性质研究方法，了解多核顺磁配合物中所存在的电子自旋相互作用。

【实验原理】

多核配合物的磁性是指由顺磁金属离子形成的桥联双核或桥联双核以上配合物的磁性。其研究内容主要涉及桥联金属离子的自旋轨道间的相互作用的性质和强度，以及影响其性质与强度的相关因素。多核配合物的磁性研究始于1952年 Bleaney and Bowers 对化学组成为 $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ 的双核醋酸铜配合物的研究。但是从20世纪80年代开始，多核配合

物的磁性研究已成为无机化学领域最具有吸引力及挑战性的课题之一。究其原因在于以下两个方面：

1. 在生命科学领域，人们发现桥联多核结构广泛存在于生物体系的金属蛋白和金属酶的活性中心部位。在这些体系中，由于电子传递而产生的磁相互作用对生物体的生理和催化作用有着至关重要的影响。对多核配合物中顺磁金属离子间的磁性研究有助于了解这些多核活性中心的催化机理及电子转移机理，从而为模拟制备类似的生物功能器件提供理论与实验指导。

2. 磁性材料领域，由于科学技术的不断发展，需要一些性能特殊的磁性材料。所需的这些磁性材料与传统的铁磁材料相比较具有密度低、不导电、透光性能好、易溶于有机溶剂等特点。这些特性非常适合用作航天材料、微波吸收材料、光磁开关、磁记录材料及生物兼容材料。而某些桥联多核顺磁配合物已显示了上述功能特性。

本实验利用硫氰酸根中氮原子和硫原子可分别配位于两金属离子而具有作为桥联配体的性质合成双核铜配合物。根据配位前后配体中键的电子云密度发生变化而使其红外特征吸收谱峰发生位移的原理，利用红外图谱判断配体是否参与配位。根据单晶 X 射线衍射原理测定配合物的结构。多核配合物中由于存在顺磁金属离子间的自旋相互作用而使多核配合物的磁矩与单核配合物的磁矩有所不同，利用这一原理，测定所合成的双核铜配合物的磁矩，以确定其与单核铜配合物磁矩的区别及证明双核铜间存在电子自旋轨道间的相互作用。

【仪器和试剂】

1. 仪器：元素分析仪，红外光谱仪，原子吸收分光光度计，X 射线单晶衍射仪，磁天平，25mL 烧杯，100mL 容量瓶，5mL、10mL 吸量管。

2. 试剂：4-甲基吡啶氮氧化物，高氯酸，硫氰酸钠，六水合高氯酸铜，溴化钾。

【实验步骤】

1. 配合物的制备

将 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2864g, 7.73×10^{-4} mol)，4-甲基吡啶氮氧化物 (0.1687g, 1.546×10^{-3} mol) 和 NaSCN (0.1253g, 1.546×10^{-3} mol) 分别溶解在 5mL 水中，混合后马上过滤，过滤后的溶液在空气中敞口放置一定时间（约半天至一天时间）后，溶液中就会长出尺度足够大的棕色或黑色单晶，可供 X 射线测定。

2. 配合物的红外光谱测试

分别取极少量的 NaSCN 、4-甲基吡啶氮氧化物和所得深棕色单晶，分别与溴化钾研磨混合后压片进行红外光谱测试。

3. 配合物的元素分析

取约 10mg 所得晶体，分两份进行 C、H 和 N 元素分析。

另取约 10mg 所得晶体于 25mL 烧杯中，在通风橱中滴加两滴管高氯酸，并置于有石棉网的电炉上缓慢加热分解，此时烧杯内冒出白色烟雾，加热至烧杯内样品呈湿盐状，停止加热，将烧杯内的分解物每次加少量去离子水转移至容量瓶中，使 Cu^{2+} 的浓度约 $5 \times 10^{-5} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，然后再稀释至 $1 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，进行原子吸收测定实验，以确定 Cu^{2+} 的含量。

4. 配合物的单晶结构测试分析

选取一粒完好的晶体进行 X 射线单晶衍射结构测定分析。

5. 磁矩测定实验

按物理化学测定化合物磁矩实验的方法测定该配合物的磁矩。