

序

21 世纪对人才的需求呈多元化,人才就是财富,企业的竞争,归根结底就是人才的竞争。可以毫不夸张地说,谁拥有了人才,谁就掌握了通向财富之门的钥匙。而在人才战略中,创新人才是必不可少的,其质量的优劣直接关系到企业的生存。因此作为担负人才培养重担的高等院校,有必要从人才培养的实际出发,在教育理念、教育形式和方法以及教学内容等方面进行深入细致的研究,进行广泛的改革,适应蓬勃发展的社会对人才的需求。为此,扬州大学化学化工学院自 2000 年起开展了面向 21 世纪化学与化工类各专业教学改革工作,从理论教学到实验课的设立等进行了全方位的改革。

在实验教学方面,认真落实教育部高教司[2000]16 号文件精神,参照各兄弟院校实验教学改革的成功经验,提出在大学化学基础实验教学方面,既要注重学生基础知识、基本技能的培训,又要加强学生创新能力的培养;既要注重各专业学生的共性,统一基本要求,又要结合各专业自身的个性,强化专业技能的训练,使学生带有鲜明的专业特色。

为达到上述目的,在教学内容的安排上,设立基础实验、综合实验和探究性与设计性实验三个层次。其中基础实验又分为基础化学实验一和基础化学实验二两个模块,前者主要包括各类基础操作实验;后者主要包括各类仪器操作实验以及各种物理参量的测量等,为化学与化工类各专业所必修,体现各专业的共性特征。综合实验则以有机合成、无机合成为主线,辅以常规分析及仪器测量等手段,培养学生综合解决实际问题的能力。该部分内容大多为各专业共有,也安排少量带有专业特性的实验,供不同专业选做,以适应不同专业的培养要求。探究性与设计性实验引入最新的科学研究成果,实行导师制。由导师提出要求,学生根据掌握的知识、技能,通过查阅文献,提出解决问题的方案,经指导老师审阅后,独立开展实验工作。该部分内容可以是动态的,教师随时可以增加新的实验课题,供学生选择。该层次教学充分体现各专业的教学要求,没有通用的必修内容。不同专业的学生可以根据自己专业的教学要求,结合自己的兴趣,自主选做与本专业相关的实验内容。

实践证明,采用以上教学方式,可系统地培养学生的基本操作技能和基本实验方法,并在综合解决问题能力上得到全方位的培训。由于学生在进行综合性实验时,往往需要用到在基础实验时学到的基本实验理论和基础实验方法,一方面可起到对前面所学知识的复习、巩固与提高作用,避免了简单的机械性重复;另一方面也使学生充分认识到所学知识的重要性和实用性,极大地调动了他们的学习积极性,提高了教学效果。

改革过程中,得到了徐州师范大学的积极响应和参与。为进一步指导实验教学,推广实

验教学改革的成果,2005年10月两校在扬州大学召开了《大学化学实验》系列教材编写会议。与会代表经过认真讨论,通过了扬州大学提出的《大学化学实验教材编写大纲》,建议该教材以丛书形式编写,全套共四个分册。其中,第一分册包括两部分,第一部分为大学化学实验的基础知识与基本操作;第二部分介绍大学化学实验中常用的仪器,刘巍任主编。第二、第三分册分别为基础化学实验一与基础化学实验二,分别由朱霞石、薛怀国任主编。第四分册也分两部分,第一部分为综合性实验;第二部分为探究性与设计性实验,颜朝国任主编。会议成立了编写委员会,刁国旺教授任总主编,并负责全套书的统稿工作;沐来龙教授任副总主编。希望本套书的出版,能够为我国高等院校理工科基础化学教学改革提供有力的帮助。

本教材第一分册基础知识与基本操作部分内容可以结合实验要求,在开设基础化学实验一和基础化学实验二时以讲座形式教学,建议教学时数为16学时,分别在一年级上学期和二年级上学期授课,其余可供学生自学。第二分册基础化学实验一在一年级开设,共32个实验计128学时。第三分册基础化学实验二在二年级开设,共36个实验计192学时。第四分册综合化学实验部分在三年级开设,共开设30个实验,计144学时;探究性与设计性实验在四年级上学期开设,共开设1~2个实验,计48学时。以上教学时数为建议学时数,各校可根据专业特点和教学计划安排,作适当增减。为方便不同学校教学要求,每册教材编写的实验内容多于实际开出数,各校可根据自身的要求和条件,自行选择有关实验。

本教材体系的特色是按照学生的认知规律,从简单到复杂,由浅入深,循序渐进,使学生在轻松愉快的学习过程中掌握相关的知识要领。为加强对学生操作技能的培训,重要的基础操作在不同实验中反复出现,但每一次出现都是前一次的提高,不再是简单的机械重复,达到了螺旋式上升的目的。各分册内容自成体系,又相互联系。本套教材的分类方法为首创,简单明了,科学合理。

教材在每个实验中设立了“注意事项”栏目。该栏目的大部分内容来自广大教学工作者多年来教学经验的总结,可帮助学生少走弯路,提高实验的成功率,增强学生学好本门课程的信心。

“e网链接”是本套教材的另一特色。该栏目的设立,可帮助学生从互联网上查找相关的参考文献。学生通过相关网站,可查阅该实验的发展过程,与该实验有关的最新研究动态等;也可以通过网站搜索本实验中所用试剂的生产厂家、代理公司以及购买渠道、试剂价格等;通过网站搜索实验中用到的诸多仪器的生产厂家、仪器性能、使用注意事项以及相关仪器的最新发展动向等。这一方面可以增加学生的知识视野,同时也可以增加学习的乐趣,更重要的是让学生练习查阅资料的方法,培养学生解决实际问题的能力。

该套教材的编写原则是:①打破传统的实验课依附于理论课的做法,实验单独设课,自成体系;②对实验内容进行有机的融合,使之尽可能符合实验教学的认知规律;③重视引

入最新的科学研究成果;④ 注意收列近期的高水平参考文献;⑤ 注重学生创新能力与实践能力的培养;⑥ 充分考虑化学及近化学类不同学科间的共性与个性差异,为实施宽口径,厚基础,理工交融的办学模式提供了方便。

该套教材是扬州大学化学化工学院和徐州师范大学化学化工学院全体同仁多年来,尤其是近几年教学改革工作的经验总结,编写过程中得到扬州大学郭荣教授、胡效亚教授、阚锦晴教授、刘天晴教授、沈明副教授等的关心和支持,南京大学姚天扬教授、孙尔康教授也对我们的实验教学改革给予了很大的关心与支持,孙尔康教授欣然担任全套教材的审稿工作,在此一并表示衷心感谢!扬州大学化学教学实验中心、徐州师范大学化学教学实验中心的全体教职员工积极参加实验教学改革,使我们的实验教学改革和本教材的编写工作得以顺利进行,特致谢意!

本套教材是 2005 年江苏省高等学校立项建设精品教材。

由于编者的水平有限,加之实验教学改革还在不断进行,时间也比较仓促,不足甚至谬误之处一定不少,恳请使用本教材的广大师生向我们提出宝贵意见和建议,以便再版时修改。

编委会

2006 年 2 月

前 言

本书为《大学化学实验》丛书的第四分册,是在原扬州大学化学化工学院《大学化学实验(综合和探索性实验)》讲义的基础上编写而成的。

自 2000 年起我们开展了面向 21 世纪化学与化工类各专业教学改革工作,从理论教学到实验课的设立进行了全方位的改革。在教学内容的安排上,设立基础实验、综合实验和探究性与设计性实验三个层次。综合实验则以有机合成、无机合成为主线,辅以常规分析或仪器分析手段,以期检验合成产物的纯度,并进行相关的表征。综合实验内容包括实验目的、基本原理、仪器与试剂、实验步骤、结果与讨论、注意事项、思考题、参考文献等栏目。为帮助学生自学,拓宽学生的知识面,部分实验还设有 e 网连接栏目,学生可通过互联网查阅与本实验相关的内容。综合性实验的目的是培养学生综合解决实际问题的能力,既有新知识的传授,也有对已学习实验技术的应用,达到巩固和提高的目的。该章内容大部分为各专业所共有,但也安排少量带有专业特色的实验,供不同专业学生选做,以适应各专业的培养要求。

为了培养学生的创新性,本书还编写了部分探究性与设计性实验内容供不同专业的学生选做。这部分内容主要来自科研成果及社会生产实际,内容涵盖化学、化学工程与工艺、材料物理与化学、制药工程等各个学科的相关专业方向,供各校在开设设计性与探究性实验时参考。该部分内容是动态的,各校可根据自身的条件,结合教师的科研、开发和生产实际及专业特色,随时增加新的实验内容。教学目的主要培养学生的自主创新能力,同时也是对学生实验技能的全方位检验。学生根据要求,通过查阅文献并结合已经掌握的知识,自主设计实验方案,并经指导老师审阅认可后按实验方案独立自主完成实验。

本书可用作综合性大学和高等师范院校化学专业、化工专业、生化专业、医学专业等学生的基础化学实验教材,亦可供其他大专院校从事化学实验工作的有关人员参考。

本分册由颜朝国教授主编,参加编写的还有刘巍副教授(实验 1.1~1.3)、石尧成教授(实验 1.5~1.11、实验 1.18)、孙晶副教授(实验 1.12、实验 1.14、实验 1.16~1.17、实验 1.19、实验 1.21~1.22)、景峭壁副教授(实验 1.13、实验 1.27~1.28、实验 1.30~1.31)、刘永红副教授(实验 1.20、实验 1.26)、刘晓岚(实验 1.23~1.24)、薛怀国教授(实验 1.29)、韩莹副教授(实验 1.39~1.42)、朱霞石教授(实验 1.43)、单丹副教授(实验 1.44~1.45),其余综合性实验由颜朝国教授编写。另还有部分教师参加编写了设计性实验,已在相关实验中予以注明,这里不再赘述。刁国旺教授负责全套教材的统稿工作。

由于编者水平有限,编写时间仓促,书中问题和错误在所难免,敬请广大师生和读者批评指正,以便再版时参考。

编 者

2006 年 5 月于扬州大学

目 录

第一章 综合化学实验

实验 1.1	硫酸亚铁铵的制备及其磁化率的测定	1
实验 1.2	废干电池的综合利用	4
实验 1.3	二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾几何异构体的合成及异构化速率常数的测定 ...	7
实验 1.4	4A 分子筛的合成及吸水性能测定	10
实验 1.5	草酸合铁(Ⅲ)酸钾的合成和组成确定	14
实验 1.6	镍与乙二胺配合物的组成和稳定常数的测定	17
实验 1.7	金属酞菁配合物的合成和性能测定	20
实验 1.8	几何异体配合物的合成及异构化速度常数的测定	28
实验 1.9	轴向配位对四方形金属配合物电子结构的影响	31
实验 1.10	Cu(Ⅱ)和二甲亚砷配合物的制备与红外光谱分析	36
实验 1.11	双乙二胺水杨醛西佛碱合钴配合物的合成及载氧功能	37
实验 1.12	甲基橙的合成和棉布染色实验	41
实验 1.13	乙酰水杨酸的合成和红外光谱的测定	44
实验 1.14	2-甲基-2-丁烯的制备和气相色谱含量的测定	49
实验 1.15	相转移催化法合成 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷	53
实验 1.16	脲醛树脂的制备和木板胶合试验	57
实验 1.17	聚醋酸乙烯酯乳液的制备	60
实验 1.18	乙酰二茂铁的合成	62
实验 1.19	三苯甲醇的制备和芳基自由基及正离子性质	65
实验 1.20	己二酸的制备和元素分析	69
实验 1.21	饱和碳原子上的亲核取代反应	72
实验 1.22	乙酰乙酸乙酯的制备及互变异构体的紫外光谱的研究	76
实验 1.23	(E)-3- α -呋喃基丙烯酸的合成及其含量测定	80

实验 1.24	2,4-二氯苯氧乙酸的合成和含量分析	84
实验 1.25	热稳定剂二月桂酸二正丁基锡的合成	88
实验 1.26	拟除虫菊酯中间体——菊酸的合成	92
实验 1.27	外消旋 α -苯乙胺的合成和拆分	97
实验 1.28	水杨酸甲酯(冬青油)的合成和红外光谱测定	101
实验 1.29	呋喃甲醇和呋喃甲酸的合成及燃烧热的测定	104
实验 1.30	从茶叶中提取咖啡因	108
实验 1.31	β -丙氨酸的合成及其纯度分析	112
实验 1.32	三(8-羟基喹啉)合铁的制备和性质	115
实验 1.33	1,1'-联-2-萘酚(BINOL)的合成及拆分	118
实验 1.34	卟啉化合物的合成及物理化学性质	121
实验 1.35	手性席夫碱 Ni(II)络合物的合成与表征	125
实验 1.36	聚苯胺的电化学合成	129
实验 1.37	BaTiO ₃ 纳米粉的溶胶-凝胶法制备及其表征	132
实验 1.38	农药苯磺隆的制备	135
实验 1.39	对甲苯乙酮的制备和高效液相色谱纯度分析	138
实验 1.40	多步骤有机合成——磺胺药物的合成	141
实验 1.41	多步骤有机合成——聚己内酰胺的制备	149
实验 1.42	橙皮中柠檬烯的提取及气相色谱分析	153
实验 1.43	从牛奶中分离鉴定酪蛋白和乳糖	156
实验 1.44	Fabrication and Characteristics of Enzyme Electrode	159
实验 1.45	乙酸乙酯的合成及其皂化反应速度常数的测定	166

第二章 设计性与探究性实验

实验 2.1	超分子包合物的合成及表征	171
实验 2.2	ZnO 纳米粉的水热合成与表征	172
实验 2.3	MgO/CaO-CH ₃ COOH-H ₂ O 三元体系相平衡测定	173
实验 2.4	组合化学合成法研制抗生素药物	174
实验 2.5	微生物燃料电池的组装及性能测试	176
实验 2.6	石墨炉原子吸收光谱分析中基体改进剂研究与应用	177
实验 2.7	铁氰化钴-多壁碳纳米管修饰电极测定鸟嘌呤及 DNA	178
实验 2.8	毛细管电泳测定啤酒中的氨基酸	179
实验 2.9	碳糊电极吸附伏安法测定药物贝诺酯	180

实验 2.10	高吸水性树脂的制备及吸水性能实验	181
实验 2.11	高分子絮凝剂的制备及水处理实验	182
实验 2.12	电化学氧化处理有机废水实验	183
实验 2.13	超声强化化工过程	185
实验 2.14	铁氧体法处理含铬废水的研究	186
实验 2.15	苯并三氮唑的合成	188
实验 2.16	2,4,6-三芳基吡啶的制备和结构分析	188
实验 2.17	四硫代对叔丁基杯[4]芳烃的合成及结构表征	189
实验 2.18	抗冲聚苯乙烯的制备和性能研究	190
实验 2.19	聚氯乙烯阻燃剂阻燃效果的评定及其对力学性能的影响	192
实验 2.20	聚苯胺的制备、表征和性质	193
实验 2.21	双乙酰二茂铁的合成和结构分析	194
实验 2.22	葡萄糖酸钙片剂的制备及质量检测	195
实验 2.23	微波作用对极性物质分子缔合性的影响	196
实验 2.24	金属有机化合物在有机合成中的应用	197
实验 2.25	生物传感器的制备和应用	198

第一章 综合化学实验

实验 1.1 硫酸亚铁铵的制备及其磁化率的测定

【实验目的】

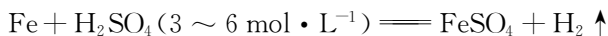
1. 了解分子间化合物(复盐,如硫酸亚铁铵)的制备原理及方法。
2. 练习水浴加热及减压过滤、蒸发、浓缩、结晶、重结晶、干燥等基本操作。
3. 了解检验产品中杂质含量的一种方法——目测比色法和产品的限量分析方法。
4. 运用古埃磁天平测定所合成硫酸亚铁铵的磁化率。

【实验原理】

硫酸亚铁铵,分子式 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,又称摩(莫)尔盐,它是透明、浅蓝绿色单斜粉末状晶体,易溶于水、难溶于乙醇。在空气中比一般的亚铁盐稳定,不易被氧化,在定量分析中常用它来配制 Fe^{2+} 的标准(或基准)溶液。

利用盐类溶解度的不同分离和制备溶解度小的盐类。本实验利用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复盐的溶解度比组成它们的简单盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 小的特点,采用等摩尔的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 FeSO_4 在水溶液中相互作用来制备浅蓝绿色的硫酸亚铁铵复盐晶体。

铁屑与稀硫酸作用,制得硫酸亚铁溶液:



硫酸亚铁溶液与硫酸铵溶液作用,生成溶解度较小的硫酸亚铁铵晶体:



【仪器与试剂】

1. 仪器

锥形瓶(250 mL),烧杯,量筒,台秤,漏斗,漏斗架,布氏漏斗,吸滤瓶,真空水泵,蒸发皿,表面皿,磁天平,研钵,角匙,直尺,带耳样品管。

2. 试剂

HCl, H_2SO_4 , NaOH, Na_2CO_3 , KSCN, 乙醇(95%), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体,铁屑, Fe^{3+} 标准

溶液, pH 试纸, 滤纸, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 标准样(AR)。

【实验步骤】

1. 硫酸亚铁铵的制备

(1) 铁屑的净化(去锈和油污)

称取 4 g 铁屑于 250 mL 锥形瓶中, 加 20 mL 10% 的 Na_2CO_3 溶液, 在水浴中加热煮沸 10 min, 用倾析法倾出碱液, 再用蒸馏水洗净铁屑(如用还原铁粉可省去该步, 且铁的用量减半, 下一步的硫酸用量为 15 mL)至中性。

(2) FeSO_4 的制备

在净化过的铁屑中加 20 mL $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 在水浴上加热(温度约为 $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$, 但不能超过 90°C , 操作应在通风条件下进行)至不再冒气泡为止, 反应过程中应搅拌(防止底部过热, 产生白色沉淀, 避免 FeSO_4 晶体过早析出), 并添加少量具有酸性的蒸馏水, 以补充被蒸发掉的水分。待反应速度明显减慢后(约 10 min), 滴加少量 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(反应过程中保持溶液的 $\text{pH} < 2$)并趁热减压抽滤, 用 5 mL 酸性的热水洗残渣。滤液转至蒸发皿中, 同时将锥形瓶里和滤纸上的残渣用滤纸吸干后称量。计算已反应铁屑的量和生成 FeSO_4 的理论产量。

(3) 硫酸铵饱和溶液的配制

根据已作用铁的质量与反应式中的物量关系, 计算所需 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体的质量和室温下配制硫酸铵饱和溶液所需要的水的体积。根据计算结果, 在烧杯中配制 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 饱和溶液。

(4) 硫酸亚铁铵的制备

将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 饱和溶液倒入盛 FeSO_4 的蒸发皿中, 混合后, 用 pH 试纸检验溶液中的 pH 是否为 1~2, 若酸度不够, 用 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸调节。

用水浴加热混合液, 蒸发浓缩至表面出现晶膜为止(浓缩过程中不要搅拌混合液), 静置冷却至室温, 待大量浅蓝绿色晶体析出后减压抽滤。晶体用 95% 乙醇洗涤一次后用滤纸吸干, 称量产品并计算产率。

2. 检验产品质量(纯度) Fe^{3+} 的限量分析

在酸性介质中, Fe^{3+} 与 SCN^- 生成血红色的 $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ 配合物, 其颜色的深浅与 Fe^{3+} 浓度成正比。

称取 1 g 产品溶于盛有 15 mL 不含氧的蒸馏水、2 mL $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 1 mL 25% KSCN 的大试管中, 完全溶解后继续加不含氧的蒸馏水至 25 mL, 摇匀, 将该试管的颜色与标准试样比较, 确定产品级别。

表 1.1-1 不同等级的标准莫尔盐中 Fe^{3+} 的含量

标准试剂(级别)	I 级(优级纯)	II 级(分析纯)	III 级(化学纯)
标准溶液中含 Fe^{3+} (mg/25 mL)	0.05	0.10	0.20
标准溶液中含 Fe^{3+} ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	2	4	8

3. 硫酸亚铁铵的磁化率测定

参照本丛书第三分册测定硫酸亚铁铵的磁化率。

【结果与讨论】

数据处理：计算所合成硫酸亚铁铵样品的分子磁矩 μ_m ，并讨论本实验合成的硫酸亚铁铵的纯度及其影响因素。

【注意事项】

1. 几种盐在水中的溶解度

不同温度下几种盐在水中的溶解度列于表 1.1-2 中。

表 1.1-2 不同温度下几种盐在水中的溶解度(g/100 g H₂O)

温 度(℃)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
FeSO ₄ · 7H ₂ O	15.6	20.5	26.5	32.9	40.2	48.6	56.0	—	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	70.6	73.0	75.4	78.0	81.0	84.5	88.0	91.9	95.3	103.3
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	17.8	18.1	21.2	24.5	—	31.3	—	38.5	—	—

2. Fe³⁺ 标准溶液的配制方法

首先配制浓度为 0.01 mg/mL 的 Fe³⁺ 标准溶液，然后用吸管取 5 mL Fe³⁺ 的标准溶液于比色管中，加 2 mL 3 mol · L⁻¹ HCl 和 1 mL 25% KSCN，加蒸馏水稀释至 25 mL，摇匀，所得溶液为 I 级试剂标准液(0.05 mg/25 mL 或 2 μg/mL)。再分别取 10 mL 和 20 mL Fe³⁺ 标准溶液于比色管中，用同样的方法可配得 II 级和 III 级的标准液，其中含 Fe³⁺ 分别为 0.10 mg/25 mL(4 μg/mL)和 0.20 mg/25 mL(8 μg/mL)。

3. 限量分析

限量分析是将分析物配成一定浓度的溶液与标准系列溶液进行目视比色或比浊，以确定杂质的含量范围。如果被分析溶液的浊度或颜色不深于某一标准溶液，则杂质含量就低于某一规定的限度，该种分析方法称为限量分析法。

4. 目测比色法

目测比色法是确定杂质含量的一种常用方法，在确定杂质含量后便能定出产品的等级。将产品配成溶液，与各标准溶液进行比色。

在上述目视比色法中标准系列法较为常用。其方法是利用一套由相同玻璃制品制造的一定体积和形状的比色管，将一系列不同量的标准溶液依次加入到各比色管中，并分别加入等量的显色剂和其他试剂，再稀释至相同体积，即配成一套颜色由浅至深的标准色阶。将一定量的被测物质加入另一同规格的比色管中，在同样条件下显色并稀释至相同体积，摇匀后将比色管的塞子打开，并与标准色阶进行比较，比较时应从管口垂直向下观察，这样观察的液层比从比色管侧面观察的液层要厚得多，能够提高观察的灵敏度。若被测溶液与标准系列中某一溶液的颜色相同，则被测溶液就等于该标准溶液的浓度，若介于相邻两种系列标准溶液之间，则可取这两种标准溶液的平均值。该种测定方法的思路，在无机和分析实验中用得较多，应引起重视。

【思考题】

1. 为什么硫酸亚铁和硫酸亚铁铵溶液都要保持较强的酸性?
2. 进行目测比色时,为什么用含氧量较少的蒸馏水来配制硫酸亚铁铵溶液?
3. 开启和关闭磁天平有哪些注意事项?
4. 测量时发现,加大励磁电流,高斯计指针向反方向偏转,是何原因?怎样排除?

【e 网连接】

<http://cec.ustc.edu.cn/base/wj/sy33.htm>

<http://cec.ustc.edu.cn/base/wj/sy14.htm>

http://202.38.193.204:8081/huaxue/jxpt/jxpt_jc_wuji_tic_2.php

<http://202.192.168.54/hxszyx/wulihuaxueshiyan/my%20web/cihualv%20z.htm>

<http://www.lstc.net/huansx/newweb/2130/shiyan25.htm>

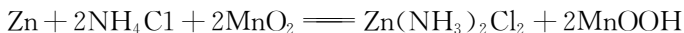
实验 1.2 废干电池的综合利用

【实验目的】

1. 练习无机物的实验室提取、制备、提纯、分析等方法与技能。
2. 了解废弃物中有效成分的回收利用方法。
3. 学习实验方案的设计。

【实验原理】

锌锰干电池的负极为锌电极(电池壳体),正极是被 MnO_2 (为增强导电能力,填充有炭粉)包围着的石墨电极,电解质是氯化锌及氯化铵的糊状物,其结构如图 1.2-1 所示,其电池反应为:



在使用过程中,锌皮消耗最多,二氧化锰起氧化作用,氯化铵作为电解质没有消耗,炭粉是填料。因而回收处理废干电池可以获得多种物质,如铜、锌、二氧化锰、氯化铵和碳棒等,实为变废为宝的一种可利用资源。

把废电池外壳剥开,即可取出里面黑色的物质,它们为二氧化锰、炭粉、氯化铵、氯化锌等的混合物。把这些黑色混合物倒入烧杯中,加入蒸馏水,(按每节大电池加 50 mL 水计算),搅拌,溶解,过滤,滤液用以提取氯化铵,滤渣用以制备 MnO_2 及锰的化合物,电池的锌壳可用以制锌及锌盐。



图 1.2-1 Zn-MnO₂ 干电池剖面图

【仪器与试剂】

1. 仪器
- 台秤, 蒸发器, 布氏漏斗, 吸滤瓶, 称量瓶, 电子天平, 滴定管, 烧杯, 电炉。
2. 试剂
- 废锌锰干电池, NaOH, 40% 甲醛, 酚酞指示剂, 浓 HCl, $0.0002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 。

【实验步骤】

- 本实验从下列三项中选做一项。
1. 从黑色混合物的溶液中提取氯化铵
- (1) 设计实验方案, 提取并提纯氯化铵。
- (2) 产品定性检验: ① 证实其为铵盐; ② 证实其为氯化物; ③ 判断是否有杂质存在。
- (3) 测定产品中 NH_4Cl 的百分含量。
2. 从黑色混合物的滤渣中提取 MnO_2
- (1) 设计实验方案, 精制二氧化锰。
- (2) 设计实验方案, 验证二氧化锰的催化作用。
- (3) 试验 MnO_2 与盐酸、 MnO_2 与 KMnO_4 的作用。
3. 由锌壳制备 $\text{ZnSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$
- (1) 设计实验方案, 以锌单质制备七水硫酸锌。
- (2) 产品定性检验: ① 证实为硫酸盐; ② 证实为锌盐; ③ 不含 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 。

【结果与讨论】

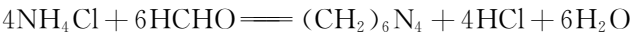
1. 黑色混合物提取液
- 主要成分为 NH_4Cl 和 ZnCl_2 , 两者在不同温度下的溶解度($\text{g}/100\text{ g}$)列于表 1.2-1 中。

表 1.2-1 不同温度下 NH_4Cl 和 ZnCl_2 的溶解度($\text{g}/100\text{ g}$ 水)

温度($^{\circ}\text{C}$)	0	10	20	30	40	60	80	90	100
NH_4Cl	29.4	33.2	37.2	31.4	45.8	55.3	65.6	71.2	77.3
ZnCl_2	342	363	395	437	452	488	541	—	614

氯化铵在 100°C 时开始显著地挥发, 338°C 时离解, 350°C 时升华。

氯化铵与甲醛作用生成六次甲基四胺和盐酸, 后者用氢氧化钠标准溶液滴定, 便可求出产品中氯化铵的含量。有关反应为:



测定步骤如下:

准确称取约 0.2 g 固体 NH_4Cl 样品两份, 分别置锥形瓶中, 加蒸馏水 30 mL、40% 甲醛 2 mL(以酚酞为指示剂, 预先用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 中和, 以除去甲醛中含有的甲酸)、酚酞指示剂 3~4 滴, 摇匀, 放置 5 min, 然后用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 标准溶液滴定至溶液变

红,30 s 不褪色即为终点。氯化铵的百分含量按下式计算:

$$\text{NH}_4\text{Cl}\% = 100 \times 0.0535cV/W.$$

式中: c 、 V 分别为 NaOH 标准溶液的浓度及滴定时耗用的体积(mL); W 为质量(g); 0.0535 为 NH_4Cl 式量除以 1000 的值。

2. 黑色混合物的滤渣

含有二氧化锰、炭粉和其他少量有机物。用水冲洗并滤干固体,灼烧以除去炭粉和其他有机物。

粗二氧化锰中尚含有一些低价锰和少量其他金属氧化物,也应设法除去,以获得精制二氧化锰。纯二氧化锰密度 $5.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 535°C 时分解为 O_2 和 Mn_2O_3 ,不溶于水、硝酸、稀硫酸中。

二氧化锰可作如下试验:

(1) 催化作用 二氧化锰对氯酸钾热分解反应有催化作用。

(2) 与浓 HCl 的作用 二氧化锰与浓 HCl 发生如下反应:



(3) MnO_4^{2-} 的生成及其歧化反应 在大试管中加入 $5 \text{ mL } 0.0002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 及 $5 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液,再加入少量所制备的 MnO_2 固体。验证所生成的 MnO_4^{2-} 的歧化反应。

3. 将洁净的碎锌片以适量的酸溶解

溶液中有 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 杂质时,设法除去。七水硫酸锌极易溶于水(在 15°C 时,无水盐为 33.4%),不溶于乙醇,在 39°C 时溶于结晶水, 100°C 开始失水,在水中水解。

【注意事项】

1. 测定产品中 NH_4Cl 的百分含量必须至少做两次平行测定,计算平均值和相对标准偏差。

2. 做二氧化锰的有关性质实验时,所设计的实验方法(或采用的装置)要尽可能避免产生实验室空气污染。

【思考题】

废锌锰干电池的回收、利用常常采取哪些方法?简述各种方法的特点、适用范围及其利弊。

【参考文献】

1. 中山大学等校编. 无机化学实验. 北京:高等教育出版社,1983
2. 陈寿椿编. 重要无机化学反应(第二版). 上海:上海科学技术出版社,1982
3. 日本化学会合编. 无机化合物合成手册(第二卷). 北京:化学工业出版社,1986
4. 李期略主编. 化工小商品生产法(第一集). 长沙:湖南科学技术出版社,1985
5. 江体乾主编. 化工工艺手册. 上海:上海科学出版社,1992

【e 网连接】

1. <http://www.myeearth.com.cn/mktj/resource/04-12.htm>
2. <http://www.zk-web.com/zldisc/191.htm>
3. <http://www.cnn.cn.net/patent/patent650.htm>
4. http://www2.sjzue.edu.cn/sjyhjw/hjzt/feidian_1.html

实验 1.3 二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾几何异构体的合成及异构化速率常数的测定

【实验目的】

1. 通过实验,学习合成顺、反式二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾的方法。
2. 测定反-顺异构化速率常数,计算活化能。

【实验原理】

异构现象是配合物的重要性质之一,其中几何异构现象主要发生在配位数为 4 的平面正方形结构和配位数为 6 的八面体结构的配合物中。在这类配合物中配体围绕中心体占据不同形式的位置,通常分顺式和反式两种异构体。顺式异构体相同配体处于彼此的邻位,反式异构体是指相同配体处于对位。

二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾是 $[M(AA)_2X_2]$ 型八面体配合物(AA 是双齿配体),它可能以顺式或反式两种异构体形式存在。

对于顺、反式异构体的合成,至今还没有通用的方法。本实验先合成异构体混合物,由于反式异构体在溶液中的溶解度较小,反式异构体先从溶液中结晶出来,这样可以分别得到反式和顺式异构体。

反式二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾不稳定,在水溶液中将发生反-顺异构化作用,且顺、反式异构体有不同的吸收光谱,因此,有可能利用分光光度法对其异构化速率常数进行测定。

用分光光度法测定异构化速率的根据是朗伯-比尔定律,溶液浓度与光吸收的关系可以表示为:

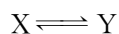
$$A = \epsilon cl.$$

式中: A 为吸光度; ϵ 为摩尔吸光系数 $L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$; c 为溶液浓度 (mol/L) ; l 为比色池厚度 (cm) 。

当溶液中含有顺式异构体 Y(浓度以 $[Y]$ 表示)和反式异构体 X(浓度以 $[X]$ 表示)两种配合物,根据吸收定律,在任一时间,溶液的吸光度是两者之和,可以表示为:

$$A = (\epsilon_X[X] + \epsilon_Y[Y])l. \quad (1.3-1)$$

异构化反应可以表示为:



设此异构化反应为一级反应,则有:

$$-d[X]/dt = k[X],$$

积分得:

$$[X]_t = [X]_0 e^{-kt}. \quad (1.3-2)$$

式中: t 为反应时间; $[X]_t$ 为反式异构体 X 在时间为 t 时的浓度; $[X]_0$ 为反式异构体的起始浓度; k 为反应速率常数。

经过时间 t , 顺式异构体 Y 的浓度可以表示为:

$$[Y]_t = [X]_0 - [X]_0 e^{-kt}. \quad (1.3-3)$$

因此, 时间 t 时, 溶液的吸光度为

$$A_t = (\epsilon_X[X]_t + \epsilon_Y[Y]_t)l,$$

$$\text{即有: } A_t = \epsilon_X[X]_t l + \epsilon_Y([X]_0 - [X]_0 e^{-kt})l. \quad (1.3-4)$$

$$\text{考虑到: } t = 0 \text{ 时, } A_0 = \epsilon_X[X]_0 l; \quad (1.3-5)$$

$$t = \infty \text{ 时, } A_\infty = \epsilon_Y[X]_0 l. \quad (1.3-6)$$

联立(1.3-4)、(1.3-5)可得:

$$[X]_0 = (A_\infty - A_0)/(\epsilon_Y - \epsilon_X)l. \quad (1.3-7)$$

联立(1.3-5)、(1.3-6)可得:

$$[X]_t = (A_\infty - A_t)/(\epsilon_Y - \epsilon_X)l. \quad (1.3-8)$$

将(1.3-7)、(1.3-8)代入(1.3-3)式,可得:

$$\ln(A_\infty - A_t) = -kt + \ln(A_\infty - A_0). \quad (1.3-9)$$

以 $\ln(A_\infty - A_t)$ 对 t 作图, 如得到一条直线, 则证明异构化反应为一级反应。从图同时可以得到该温度下的反应速率常数。改变温度重复以上实验, 可以得到不同温度的 k 值, 进而可以求得反应的表现活化能。

【仪器与试剂】

1. 仪器

紫外可见分光光度计(带恒温夹套), 恒温槽。

2. 试剂

草酸, 重铬酸钾, 无水乙醇, 高氯酸(所用试剂纯度均为 AR)。

【实验步骤】

1. 二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾异构体的制备

(1) 反式异构体的制备

在 50 mL 烧杯中加入 9 g 二水合草酸, 慢慢加入沸水至固体正好溶解。分数次小份地加入 3 g 研细的 $K_2Cr_2O_7$ 。由于反应产生大量 CO_2 气体, 必须控制 $K_2Cr_2O_7$ 加入的速度以

防止溶液溢出,同时烧杯要盖上表面皿。待反应完毕,蒸发溶液至原体积的一半,再自然蒸发至原体积的三分之一。切莫过少,否则溶解度较大的顺式异构体会同时析出。过滤,用冷水和 60%乙醇各洗涤 2 次,得红紫色晶体,干燥后称量,计算产率。

(2) 顺式异构物的制备

将研细的 3 g 二水合草酸和 1 g $K_2Cr_2O_7$ 。均匀混合后转入微潮的 250 mL 烧杯中,盖上表面皿。用小火在烧杯的底部微热,立即发生激烈的反应,并有二氧化碳气体放出,反应产物呈深紫色的粘状液体。反应结束立即加入 15 mL 无水乙醇,在水浴上微微加热烧杯的底部,用玻璃棒不断搅动使它成为晶体。若一次不行,可倾出液体,再加入相同数量的乙醇来重复以上操作,直到全部成为松散的暗紫色粉末。倾出乙醇,将暗紫色粉末在 60℃ 烘干,称量,计算产率。

2. 顺式和反式异构体的鉴别

分别在两表面皿上放上一片滤纸,将两种异构体的固体置于中央,用稀氨水润湿。顺式异构体转为易溶解的深绿色的碱式盐,可见深绿色向滤纸的周围扩散;反式异构体转为棕色的碱式盐,溶解度很小,仍停留在滤纸上。

3. 反-顺异构化速率常数的测定

(1) 二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾异构体的吸收光谱测定

称取 0.1 g 反、顺二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾异构体,分别溶解于 100 mL $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 溶液,以蒸馏水为参比,测定 350~600 nm 范围的吸收。为了防止反式异构体在测定过程中转化为顺式,应保持溶液处于较低的温度。从吸收光谱选定最佳测量波长。

(2) 反-顺异构化速率常数的测定

准确称取反式异构体 0.10 g(精确到 0.000 1 g),溶于盛有 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸溶液的 100 mL 容量瓶中,于 20℃ 的恒温水浴中放置 2 h,使其几乎全部转为顺式异构体。

另精确称取 0.10 g 反式异构体试样,迅速用恒温的 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸溶液溶解,于 100 mL 容量瓶中在恒温条件下定容(容量瓶应事先进行体积校正)。同时开始计时,迅速倒入 1 cm 比色皿中(恒温条件下),在选定的工作波长处以 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸水溶液为参比进行测定。开始阶段 2 min 测一次,当反应减慢时,可延长测定时间间隔。一般 2 h 可转化完全,但应得到完全转化的数据后才能取其值为 A_{∞} 。

作 $\ln(A_{\infty} - A_t)$ 图,验证是否是一级反应。求实验温度下的异构化速率常数 k 。

4. 反-顺异构化反应活化能的测定

在 30℃、40℃、50℃ 下重复上述实验,测得不同温度的 k ,以 $\lg k \sim 1/T$ 作图,求反应的活化能 E_a 。

【结果和讨论】

1. 在合成八面体顺反异构体时,欲得到某一特定构型的异构体,可根据产物的性质,采用不同的方法。通常有三种类型的方法:① 利用已知构型的配合物取代;② 先合成异构体混合物,然后利用溶解度或极性的不同分离得到所需的异构体;③ 特定合成方法。

本实验中反式异构体的合成采用②法,顺式异构体的合成采用③法。

2. 顺、反式二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾与稀氨水的反应生成不同的产物。在适当的反应