

南京大学教材出版资助金项目

综合化学实验

主 编 王伯康

副主编 王志林

编 写 (以姓氏笔画为序)

王志林 王伯康 王治流

王 英 孙尔康 邹公伟

张难先 湛东中

南京大学出版社

前 言

综合化学实验是我院为深化教育改革,全面培养学生科学思维和创新意识而新开设的实验课程。本课程是学生完成各基础化学实验以后向毕业论文过渡的一个重要教学环节,是面向全系高年级学生开设的一门必修实验课。为适应本课程的教学需要,我们在多年教学实践的基础上编写了这本实验教材。

本教材内容综合了无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学等化学各学科中的重要实验方法和技术,按化学学科的整体性安排教学过程。这样有利于拓宽学生的知识面,使学生能了解和学习到整个化学领域中的各种实验方法和技能,真正感受到化学家或化学工作者从事化学工作的氛围。同时,所编实验尽可能反应各学科的前沿领域和近代科学技术的发展,以进一步巩固和加深各基础理论的理解和基本技能的掌握,并能了解和学习学科的新知识和先进的研究方法 with 近代实验技术。实验形式以综合性实验和研究式实验为主。这样,有利于培养和提高应用各种实验技术的能力,培养和训练学生的创新意识和能力,培养和提高学生思考问题、解决问题和独立工作的能力。

本教材编有三种不同类型的实验,其中 20 个基础性实验,30 个综合性实验,10 个研究式实验。基础性实验是先行实验课中未涉及的而又是化学各学科中必须掌握的基本实验技术和方法;综合性实验是综合应用多种实验技术和方法来研究化合物的制备与反应、分离和分析、性能和结构测试等;研究式实验是学生独立完成查阅资料,拟定实验方案,独立开展样品制备和性质测定,使学生了解进行化学研究的一般程序,培养和提高学生的思维能力和独立开展化学研究工作的能力。每个实验后都有参考资料,书后有附录。

本教材可作为综合性大学和高等师范院校的高年级学生、研究生的实验教材。书中编了较多的实验,以便供各校根据具体情况选用其中的有关实验内容。

本教材由王伯康主编,并负责全书的统稿。在本教材的编写过程中,曾参阅了国内外有关书刊,并从中吸取了某些内容,对此特致谢意。

由于编写时间紧迫和编者的水平有限,再加本教材涉及多方面的知识和实验技术,这是我们力所难及的,不妥和错误之处在所难免,望读者批评指正。

编 者

于南京大学化学化工学院

1999.5.

目 录

一、基础性实验

实 验 一	二茂铁的合成	(1)
实 验 二	醋酸铬(Ⅱ)配合物的 Schlenk 装置合成	(4)
实 验 三	常压催化氢化	(7)
实 验 四	2-甲基 1,3-环己二酮的高压合成	(10)
实 验 五	氧化还原体系引发苯乙烯乳液聚合	(14)
实 验 六	低密度聚乙烯泡沫材料的制备	(17)
实 验 七	环氧树脂的制备	(20)
实 验 八	pH 法测定甘氨酸合镍配合物的逐级稳定常数	(24)
实 验 九	循环伏安法测定配合物的稳定性	(30)
实 验 十	配离子的电荷测定	(33)
实 验 十一	配合物电子光谱的测定	(37)
实 验 十二	催化剂活性和选择性的测定	(40)
实 验 十三	孔性物质吸附等温线的测定	(43)
实 验 十四	连续流动色谱法测定固体比表面积	(49)
实 验 十五	三乙酰丙酮合钴的 ¹ H NMR 谱测定	(52)
实 验 十六	VO(acac) ₂ 配合物的 ESR 谱测定	(57)
实 验 十七	气相渗透压法测定数均分子量	(61)
实 验 十八	傅里叶变换拉曼光谱用于高分子结构的测定	(65)
实 验 十九	体积排除色谱法测定聚合物的分子量及分子量分布	(70)
实 验 二十	穆斯堡尔谱参数的测定	(77)

二、综合性实验

实验二十一	三氯三(四氢呋喃)合铬(Ⅲ)的合成	(83)
实验二十二	[Φ ₃ PH] ₂ [CoCl ₄]配合物的电化学合成和性质测定	(86)
实验二十三	配合物的离子交换树脂分离和鉴定	(88)
实验二十四	外消旋体的拆开和鉴定	(91)
实验二十五	羰基还原的立体化学	(95)
实验二十六	配合物几何异构体的制备、异构化速率常数和活化能的测定	(98)
实验二十七	配合物键合异构体的制备、鉴别和异构化速率常数测定	(102)

实验二十八	[CoSalen]配合物的制备和载氧作用	(106)
实验二十九	影响酪氨酸酶酶促反应速率的因素	(110)
实验三十	Ni(Py) ₄ (SCN) ₂ 配合物的热分解机理测定	(116)
实验三十一	十二钨钴酸钾的制备及动力学测定	(120)
实验三十二	分子筛的制备及其物性测定	(123)
实验三十三	固体超强碱的制备及其性质测定	(125)
实验三十四	粘弹谱仪测定聚合物的动态力学性能	(130)
实验三十五	非化学计量化合物 Na _x WO ₃ 的制备和鉴定	(136)
实验三十六	超导体 YBa ₂ Cu ₃ O _{8-x} 的制备及检测	(139)
实验三十七	气相色谱法测定草酸铁的热稳定性	(143)
实验三十八	草酸根合铁(Ⅲ)酸钾的制备及其组成的测定	(152)
实验三十九	反-[Co(en) ₂ Cl ₂] ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]·4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O配合物的制备及其组成测定 ..	(157)
实验四十	大环配合物[Ni(14)4,11-二烯-N ₄]I ₂ 的合成和特性	(159)
实验四十一	二茂铁衍生物的合成、分离和鉴定	(162)
实验四十二	强酸型离子交换树脂的制备及其性能测定	(164)
实验四十三	2-甲基-2-亚硝基丙烷的制备及其物性的测定	(167)
实验四十四	黄杨叶中天然色素的提取、分离和测定	(171)
实验四十五	高效液相色谱法操作技术和定性定量方法	(174)
实验四十六	六氟钒酸钾的X射线结构分析	(179)
实验四十七	Cp ₂ TiCl ₂ 配合物的合成、鉴定与性质	(191)
实验四十八	窄分布聚苯乙烯的制备及其分子表征	(193)
实验四十九	填充聚氯乙炔制备及其动态电学性能测定	(198)
实验五十	聚合物的定性鉴别	(204)

三、研究式实验

实验五十一	未知配合物的合成和表征	(213)
实验五十二	三元体系有机混合物的分离和鉴定	(214)
实验五十三	聚合物胶粘剂的制备及性质测定	(219)
实验五十四	2-甲基-1,3-苯二酚的合成	(220)
实验五十五	亮菌甲素的合成	(221)
实验五十六	3,5-二甲基-N-乙酰-P-苯醌胺的合成及其水解动力学研究	(223)
实验五十七	纤维素三苯甲酯的制备和应用	(226)
实验五十八	稳定大环镍(Ⅲ)配合物的合成和特性	(227)
实验五十九	金属羰基化合物的取代反应动力学和机理	(229)
实验六十	配合物的合成、组成和性质测定	(233)

四、附 录

1. 常用数据表	(235)
----------------	-------

附录 1-1	元素的原子量表	(235)
附录 1-2	气相色谱常用的聚合物固定相、担体、固定液的性质和用途	(237)
附录 1-3	常用离子交换树脂	(239)
附录 1-4	常用溶剂的物理常数	(240)
附录 1-5	常见基团和化学键的红外吸收特征频率	(242)
附录 1-6	磁化率、反磁磁化率和结构改正数	(246)
附录 1-7	核磁共振中质子化学位移的参考数据	(248)
附录 1-8	重要聚合物的英文缩写	(248)
附录 1-9	水的饱和蒸气压	(250)
2. 常用仪器和设备		(251)
附录 2-1	pXD-2 型通用离子计	(251)
附录 2-2	MF-1A 型多功能伏安仪	(254)
附录 2-3	UV-240 紫外-可见分光光度计	(256)
附录 2-4	IR-440 红外分光光度计	(260)
附录 2-5	102G 型气相层析仪	(264)
附录 2-6	LCT-1 型微量差热天平	(268)
附录 2-7	CTP-F82 型法拉第磁天平	(270)
附录 2-8	XD-3A X 射线衍射仪	(272)
附录 2-9	PMX-60SI 核磁共振谱仪	(276)
附录 2-10	FE1XG 电子自旋共振谱仪	(281)

一、基础性实验

实验一 二茂铁的合成

一、实验目的

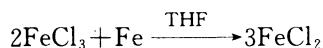
通过二茂铁的合成,掌握无机合成中无水无氧实验操作的基本技术。

二、原理

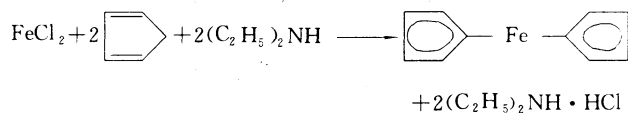
二茂铁是一种新型的配合物——有机过渡金属配合物,它具有独特的结构和键合方式,成键电子常显示高度的离域,所以也称为有机金属 π 配合物。这类化合物是在50年代以后才陆续发展起来的,由于它们的出现,不仅扩大了配合物的领域,促进了化学键理论的发展,而且在实用上也有很重要的用途。因此,这类化合物是当前化学中一个很活跃的领域。

二茂铁又名二环戊二烯合铁,具有夹心型结构,所以又叫做夹心型配合物。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。二茂铁还有芳香性,在环上能形成多种取代基的衍生物。

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的合成方法。这种方法是无机合成中最常用的方法。在无水无氧的惰性气氛下,以四氢呋喃为溶剂,用铁粉将三氯化铁还原为氯化亚铁:



在二乙胺的存在下,氯化亚铁与环戊二烯反应而生成二环戊二烯合铁:



环戊二烯久存后会聚合为二聚体,使用前应重新蒸馏解聚为单体。

二茂铁在常温下为橙色晶体,有樟脑气味,熔点为 $173^\circ\text{C} \sim 174^\circ\text{C}$,沸点为 249°C ,高于 100°C 就容易升华。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。它在乙醇和乙烷中的紫外光谱于 325nm ($\epsilon=50$)和 440nm 处有极大的吸收值。

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、硅树脂和橡胶的热化剂、紫外光的吸收剂等。

三、仪器和试剂

1. 仪器

三颈烧瓶(250mL) 1只

烧瓶(100mL) 2只

烧瓶(250mL) 1只

真空干燥器 1只

吸滤瓶和布氏漏斗 各1只

回流冷凝管(30cm) 2只

干燥塔 2只

分馏柱(30cm) 1只

氮气钢瓶 1只

真空泵 1台

电动搅拌器 1只

2. 试剂

环戊二烯(C_5H_6) C. P.

无水三氯化铁($FeCl_3$) C. P.

环己烷 C. P.

石油醚 C. P.

金属钠

四氢呋喃(C_4H_8O) C. P.

二乙胺 C. P.

氢氧化钾 C. P.

铁粉 C. P.

四、实验步骤

1. 无水氯化亚铁的制备

取一只 250mL 三颈圆底烧瓶,在一个口颈上装一只回流冷凝管,另一个口颈作为通入氮气口,在中间口颈上装电动搅拌器,整个装置如图 1-1 所示。

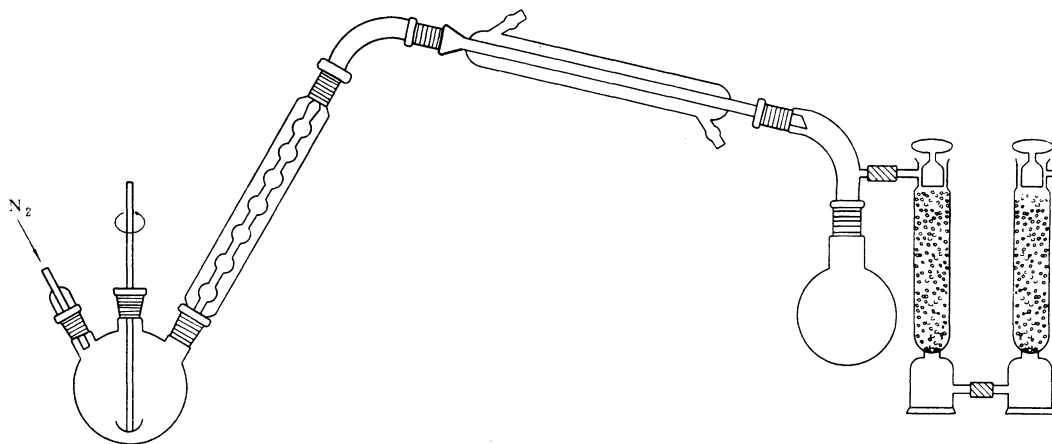


图 1-1 氯化亚铁和二茂铁的制备装置

通入干燥氮气,将三颈烧瓶内的空气逐尽,并用电吹风机在装置外部吹热气,使整个系统进一步干燥。冷却后,将 100mL 纯净而干燥的四氢呋喃加入到三颈烧瓶中,搅拌并分批加入无水三氯化铁 27g 和细的纯铁粉 4.5g。在不断通入氮气以维持平衡气流的条件下,将混合物搅动回流 4.5h。

2. 环戊二烯的解聚

利用上述搅动回流期间,将环戊二烯蒸馏而制得单体。在 100mL 烧瓶内盛有约 70mL 环

戊二烯,烧瓶口上装一只分馏柱,柱外包石棉绳,在柱顶装上蒸馏头(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℃ 的馏分约 45mL,馏出液密封后放在液氮中以备用。

3. 二茂铁的合成

在制备无水氯化亚铁的回流结束以后,用减压蒸馏蒸出四氢呋喃,待残留物近干时停止加热。取下尾部的接收瓶(所收集的四氢呋喃要回收经处理(附一)后再用),接上空接收瓶并继续通入氮气。用冰水冷却反应瓶,在残留物中加入 45mL 新蒸馏的环戊二烯和 100mL 二乙胺,在继续通入氮气的情况下,强烈搅动 4h。然后用减压蒸馏蒸出过量的胺。再用若干份(每份 20mL)新蒸馏过的石油醚来回流提取残留物中的二茂铁。用布氏漏斗趁热过滤,并将滤液蒸发近干,所得产物即为二茂铁。最后用戊烷或环己烷,将产物重结晶,产物经真空干燥后,称重并计算其产率。

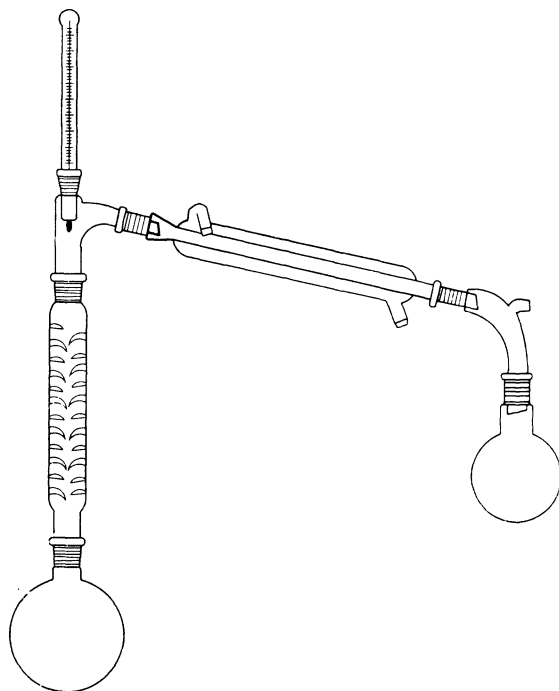


图 1-2 环戊二烯的解聚装置

产物可以通过所测得的红外光谱图与标准谱图(见附二)对照来鉴定。

思考题

1. 在本实验中合成二茂铁时为什么要求严格的无水无氧条件?
2. 试分析影响二茂铁产率的因素。如何提高它的合成产率?

参考资料

- [1] G. Wilkinson. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954;76(1970)
- [2] G. Pass, H. Sutcliffe. *Practical Inorganic Chemistry*, 1974
- [3] 乔治·勃劳尔著,任泽人译. 无机制备化学手册(上册),北京:化学工业出版社,1959

附一 四氢呋喃除水处理

本实验要求严格的无水无氧条件,因此对所用的溶剂四氢呋喃必须进行除水处理。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。

附二 二茂铁的红外标准谱图

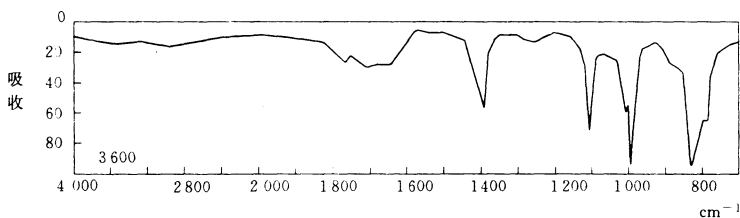


图 1-3 二茂铁的红外标准谱图

实验二 醋酸铬(Ⅱ)配合物的 Schlenk 装置合成

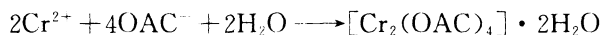
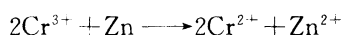
一、实验目的

1. 通过醋酸铬(Ⅱ)配合物的 Schlenk 装置合成,掌握空气敏感物质合成的操作技术。
2. 通过醋酸铬(Ⅱ)配合物的磁化率测定,了解其磁化学特性。

二、原理

对空气敏感物质的合成及其操作方法是现代无机化学的重要实验技术,其中最简便而广泛应用的是 Schlenk 装置,它是通过双通路活塞交叉地抽真空和导入惰性气体,以排除装置内的空气,这样来进行化合物的合成、产物的过滤和洗涤等操作。

醋酸铬(Ⅱ)配合物($[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中的 $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 极易被氧化为 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$,其颜色由砖红色逐渐变为灰绿色,所以配合物的合成必须在隔绝空气的无氧条件下进行。由 Cr^{3+} 还原得到 Cr^{2+} 再使 Cr^{2+} 和 NaOAC 反应制得 $[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物,其反应为



醋酸铬(Ⅱ)配合物的结构如图 2-1 所示, Cr 原子的配位数为 6。

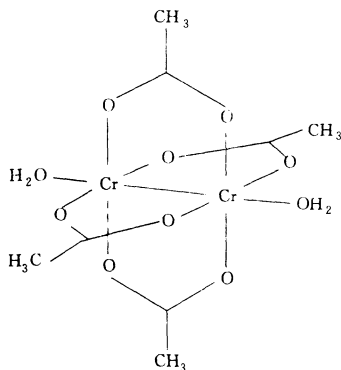


图 2-1 $[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构

纯的醋酸铬(Ⅱ)配合物是砖红色粉末晶体。 $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 是 d^4 电子构型,在弱场 OAC^- 作用下单个 $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 具有 4 个未成对电子,则它的 μ_{eff} 应为 4.90 B. M.,但由于 $[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是双核配合物, $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ - $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 之间有电子-电子的相互偶合作用,所以该配合物的磁性远小于单个 $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 的磁性,故可通过磁化率的测定来衡量所合成配合物的纯度。

多核配合物的磁性不同于单核配合物,不等于各个中心离子磁性的加和。在多核配合物中的中心离子为顺磁性离子时,中心离子之间存在电子-电子的相互磁交换作用,这种磁交换作用的性质和大小与配合物的诸性质(如成键性质、构型、磁性等)有关。双核配合物中两中心离子之间的磁交换作

用的自旋 $\hat{H}$ (Hamiltonian) 算符为

$$\tilde{H} = -2Js_1 \cdot s_2 \quad (2-1)$$

式中 s_1, s_2 分别为中心离子的自旋量子数; J 为磁交换作用积分常数, J 的符号和大小表示两中心离子之间磁交换作用的方向和强度, $J > 0$ 表示两中心离子之间为铁磁性相互作用, $J < 0$ 表示两中心离子之间为反铁磁性相互作用, J 值越大, 表示磁交换相互作用越强。

磁交换作用积分常数 J 值不能由实验直接求得, 理论计算又有很大困难, 目前主要通过理论模型与变温磁化率数值的拟合过程来评估 J 值。通过所研究体系的自旋 $\tilde{H}$ 算符推导出含有 J 的理论磁化率表示式 $\chi_{\text{理}}$, 再与实验测定该体系在不同温度下的磁化率 $\chi_{\text{实}}$, 用最小二乘法使 $\chi_{\text{理}}$ 与 $\chi_{\text{实}}$ 拟合, 求得 J, g 等磁参数。

本实验是测定醋酸铬(Ⅱ)配合物的室温磁化率, 由室温磁化率的值来说明配合物中 $\text{Cr}(\text{II})$ 离子之间的电子偶合情况与所合成配合物的纯度。

三、仪器和试剂

1. 仪器

法拉第磁天平 1 台
简单的 Schlenk 装置(图 2-2)
磁力搅拌器 1 台
 N_2 气钢瓶 1 只
恒压漏斗(250mL) 1 只
量筒(100mL) 1 只
烧杯(250mL) 1 只
锥形瓶(250mL) 1 只
培养皿(6cm) 1 只
磨口小试管(10mL) 1 只

2. 试剂

三氯化铬($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	C. P.	浓盐酸	C. P.
醋酸钠(NaOAC)	C. P.	Zn 片	C. P.
乙醇(95%)	C. P.		

四、实验步骤

1. 在烧瓶 I 中装入 24g(0.29mol)醋酸钠和磁搅拌子, 并按图 2-2 连结好 Schlenk 装置。
2. N_2 气在 A 处通入, 由 B 处通过液封逸出。在通 N_2 气情况下, 在 C 处加入 60mL H_2O , 并继续通 N_2 气 20min 以除去 H_2O 中的 O_2 。
3. 关闭活塞 B, 在 A 处用水泵抽真空, 使除 O_2 的 H_2O 流入烧瓶 I 中, 搅拌使 NaOAC 溶解形成醋酸钠溶液。
4. 再通 N_2 气, 打开活塞 B, 在 C 处加入三氯化铬溶液(13g(0.049mol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于

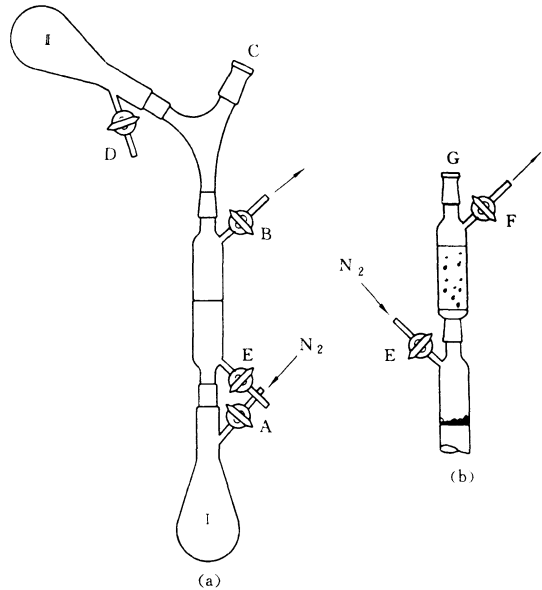


图 2-2 Schlenk 装置

50mLH₂O), 然后加入 8g 锌片(剪成小片加入), 再在 C 处用恒压滴液漏斗慢慢滴加 25mL 盐酸(不能滴加太快, 以免反应太快使溶液从活塞 B 处冲出), 让其反应使整个溶液呈透明的纯兰色, 以示 Cr³⁺ 已全部还原为 Cr²⁺, 与此同时, 加热 NaOAC 溶液到 60 C ~ 70 C, 这时关闭活塞 B, 并从 A 处抽真空, 在搅拌情况下, 使 Cr²⁺ 溶液滴入烧瓶 I 中的 NaOAC 溶液中, 这时有砖红色沉淀产生, 再继续搅拌 10min。

5. 倒转 Schlenk 装置, 在 D 处抽真空, 过滤产物, 移去烧瓶 I, 装上充 N₂ 气的除 O₂ 管(图 2-2 b)。在通 N₂ 气情况下, 在 G 处加入 60mLH₂O, 继续通 N₂ 15min, 以除去 H₂O 中的 O₂, 然后关闭 F, 在 E 处慢慢抽真空, 使除 O₂ 的 H₂O 进入产物。再在 D 处通 N₂ 气, E 处抽真空, 使产物与 H₂O 充分混合。关闭活塞 E, 在 D 处抽真空, 过滤产物。

6. 同样方法用 30mL 乙醇洗涤产物, 并抽干产物, 将干燥后的产物装入试管, 并用塞子塞紧(在干燥产物时, 若有部分产物变为灰绿色, 应立即将它除去, 以免蔓延)。

7. 磁化率测定

以摩尔盐为标样, 按附录 2-7 中的操作步骤测定配合物的室温磁化率。

五、实验结果和计算

1. 配合物重量:

产率:

2. 磁化率测定结果

室温: C

电 流 (A)	吊篮读数 (mV)	ΔV_B	吊篮+标样 (mV)	ΔV_{B+r}	吊篮+试样 (mV)	ΔV_{B+s}
0						
10						

按下式计算 [Cr₂(OAC)₄] · 2H₂O 配合物的克磁化率 χ_s :

$$\chi_s = \frac{9500}{T+1} \times \frac{W_r}{\Delta V_{B+r} - \Delta V_B} \times \frac{\Delta V_{B+s} - \Delta V_B}{W_s} \times 10^{-6} (\text{erg/O}_c^2 \cdot \text{g})$$

式中 W_r 、 W_s 分别为标样和试样的质量读数。

摩尔磁化率的计算: $\chi_M = \chi_s \cdot M$

Cr²⁺ 的磁化率计算:

$$\chi_M'' = \frac{1}{2} \chi_M' = \frac{1}{2} \left[\chi_M - \sum n_A \chi_A + n_B \chi_B \right]$$

Cr²⁺ 的有效磁矩 (μ_{eff}):

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_M'' \cdot T}$$

由 μ_{eff} 值可求得 n , 由 n 值来评估 Cr(II)-Cr(II) 之间的电子偶合情况, 并评述配合物的纯度。

思 考 题

1. 如何从测定的磁化率来说明 [Cr₂(OAC)₄] · 2H₂O 是双核结构。
2. 试说明影响法拉第磁天平测定的因素, 它与常用的古埃天平有何异同?

参 考 资 料

- [1] C. G. Young. *J. Chem. Educ.*, 1988; 65(918)
[2] W. L. 乔利著, 李彬等译. 无机化合物的合成与鉴定, 北京: 高等教育出版社, 1986
[3] 上野景平. キレート化学(2), 構造篇[Ⅱ], 南江堂, 1976
[4] 王伯康等编. 中级无机化学实验, 北京: 高等教育出版社, 1994

实验三 常压催化氢化

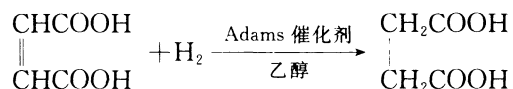
一、实验目的

通过顺-丁烯二酸催化氢化, 掌握常压液相催化氢化操作。

二、原理

有机化合物在催化剂存在下与氢的反应称为催化氢化。催化氢化可以使烯键、炔键直接加氢, 也可以使许多不饱和官能团得到还原。其催化氢化机理被认为是氢和有机分子中的不饱和键首先被吸附在催化剂的表面上, 氢和不饱和键被催化剂的活化中心活化形成中间产物, 再进一步与活化了的氢作用生成饱和有机分子, 从催化剂表面脱附。氢化用的催化剂种类繁多, 常用的有镍、铂和钯等催化剂。按氢化的方法不同, 催化氢化又可分为常压液相催化氢化, 加压液相催化氢化和气相催化氢化。

本实验是顺-丁烯二酸在 Adams 催化剂存在下, 在常温下于乙醇液剂中进行的常压液相催化氢化:



Adams 催化剂($\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)是铂催化剂的一种, 由氯铂酸与硝酸钠熔融分解制得。氧化铂在反应过程中首先吸收氢, 迅速转变成活性铂。

催化剂的活性影响催化反应的速度, 它可以用半氢化时间来量度。所谓半氢化时间是氢化过程进行到被反应物吸收的氢气量达到它全部氢化所需氢气量的一半时所用去的时间, 它可以从吸收氢气的体积-时间图求得。

分子中所含不饱和键的数目可根据氢化时所消耗的氢气量计算得到。计算时应将实验条件下消耗的氢气体积换算成标准状态下的体积, 再减去催化剂本身消耗的氢气体积。设氢化时温度为 t , 大气压力为 p , 吸收氢气的总体积为 V , t 时的氢气分压、水和乙醇的蒸气压分别为 p_{H} , p_{W} , p_{E} 。

$$\begin{aligned} \frac{p_0 V_0}{T_0} &= \frac{p_{\text{H}} V}{T} & p_{\text{H}} &= p - p_{\text{W}} - p_{\text{E}} \\ \frac{101325 \times V_0}{273} &= \frac{(p - p_{\text{W}} - p_{\text{E}}) \times V}{273 + t} \\ \therefore V_0 &= \frac{273(p - p_{\text{W}} - p_{\text{E}}) \times V}{101325(273 + t)} \end{aligned} \quad (3-1)$$

而催化剂消耗的氢气体积 V_c 为

$$V_c = \frac{m_c \times 2}{M_c} \times 22.415 (\text{mL}) \quad (3-2)$$

式中 m_c 和 M_c 分别为催化剂的用量 (mg) 和摩尔质量。所以, 反应物实际消耗的氢气体积 V_c 应为

$$V_c = V_0 - V_c$$

故分子含双键数 n 为

$$n = \frac{\text{反应物消耗的氢气摩尔数}}{\text{反应物的摩尔数}} = \frac{V_c}{22415} \times \frac{M}{W} \quad (3-3)$$

式中 M 和 W 为不饱和反应物的摩尔质量和称取的量。

三、仪器和试剂

1. 仪器

常压催化氢化装置 (见图 3-1)

磁力搅拌器 1 台

吸滤瓶 (250mL) 1 只

真空干燥器 1 只

薄膜旋转蒸发器 1 台

氢气钢瓶 1 只

瓷蒸发皿 1 只

布氏漏斗 (4cm) 1 只

熔点测定仪 1 台

2. 试剂

顺-丁烯二酸 C. P.

氯铂酸 C. P.

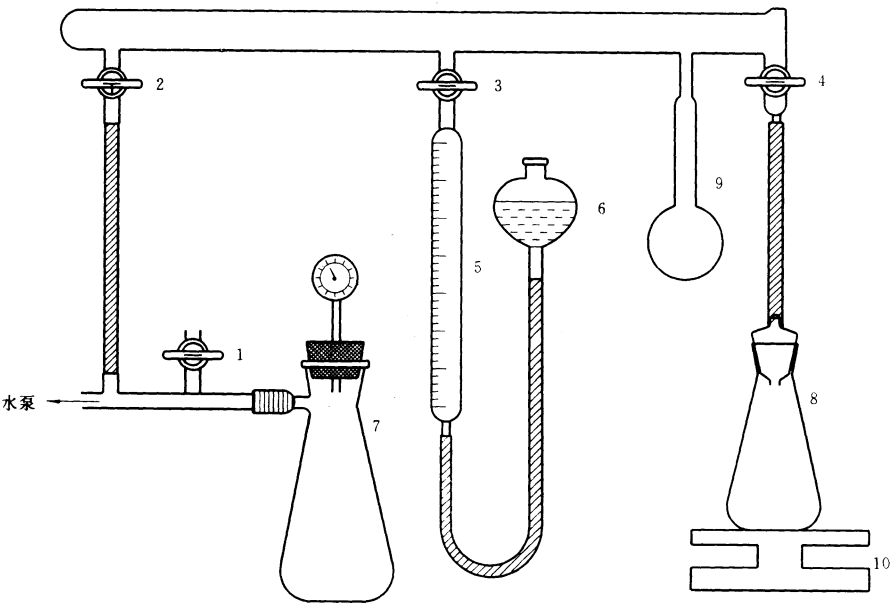


图 3-1 常压催化氢化装置图

1, 3, 4, 活塞; 2. 三通活塞; 5. 量气管; 6. 水准瓶;
7. 安全瓶; 8. 氢化瓶; 9. 阱 10. 磁力搅拌器

硝酸钠 C. P.

乙醇(95%) C. P.

四、实验步骤

1. Adams 催化剂的制备

在瓷蒸发皿中加入 0.4g 氯铂酸用 4mLH₂O 溶解,再加入 4g 硝酸钠。反应混合物在搅拌下用小火缓缓加热蒸发至干,然后开大煤气灯,在不断搅动下约在 10min 内升温至 350℃~370℃,在这过程中,反应物先变稠发粘,而且发泡放出棕色的二氧化氮气体,并逐渐熔融成液体,再经 5min 左右温度升至 400℃左右,气体逸出量大大减少,再升温到 500℃~550℃,维持此温度 30min。冷却瓷蒸发皿到室温,加入少量蒸馏水溶解融块。棕色沉淀用蒸馏水倾泌洗涤 2 次,然后抽气过滤,沉淀物用蒸馏水洗涤 6 次~7 次,抽干后置于真空干燥器中干燥备用。

2. 催化氢化操作

在氢化瓶中加入 100mg Adams 催化剂和 70mL 乙醇,再加入约 2.0000g 顺-丁烯二酸,加搅拌子,盖上通气瓶塞,置于磁力搅拌器上,如图 3-1 所示安装好仪器。

(1) 排除量气管余气

打开活塞 1 和 3,转动三通活塞 2 使量气管 5 经安全瓶通大气,慢慢升高水准瓶 6 使量气管内液面上升,液面接近活塞 3 时立即将 3 关闭。然后放低水准瓶,置于架上。

(2) 抽空氢化系统并用充氢稀释法排除空气

关活塞 1,开活塞 4,然后用水泵抽空氢化瓶(真空度不宜过高,以免减少乙醇的挥发)。小心转动三通活塞 2 使氢气通入。充满氢气后再小心转动 2 使氢化瓶再次抽空。如此反复 2 次~3 次使系统中的空气排尽。最后通入氢气并打开 1,关水泵停止抽气。

(3) 量气管充气

打开三通活塞 2 使氢气进入,放低水准瓶位置,使氢气通入量气管。然后关 2,调整水准瓶的高度,使水准瓶内的液面和量气管中液面相平。记录量气管体积、室温和气压。

(4) 氢化

保持水准瓶的液面高于量气管的液面,开动搅拌,同时计时。每隔 1min 记录体积(读取量气管刻度时要使水准瓶和它的水面相平)。直至不再吸收氢气为止。关活塞 3 和 4,停止搅拌,取下氢化瓶,记录温度和大气压。

反应物经过滤,滤出催化剂(催化剂连同滤纸放入回收瓶中),滤液蒸去乙醇,得产物,产物经干燥后称重,测熔点和红外谱图。

五、实验结果和处理

1. 半氢化时间的确定

(1) 不同时间的吸氢体积

时 间 t(min)	1	2	3	4	5	6	7	8
量气管读数(mL)								
吸氢体积(mL)								

室温：_____℃，量气管起始读数：_____mL。

(2) 半氢化时间的确定

以时间(分)为横坐标，吸氢体积(mL)为纵坐标作图得吸氢体积—时间关系图。由图吸氢一半时所对应的时间即为半氢化时间。

2. 分子中双键数目的确定

由实验测得的吸氢体积 V 按(3-1)式换算成为标准状态下的吸氢体积 V_0 ，再减去(3-2)式计算的催化剂消耗的氢气体积 V_c ，可得反应物消耗的氢气体积 V_e ，则可按(3-3)式计算反应物分子中的双键数 n 为

$$n = \frac{V_e}{22415} \times \frac{M}{W}$$

3. 产物检测

产物量：_____g； 熔点：_____℃。

并解释所测的红外谱图。

思考题

1. 试讨论影响催化氢化反应的因素。

参考资料

[1] 林斯台德等著. 有机化学近代技术, 上海: 上海科学技术出版社, 1960

[2] 霍宁主编. 有机合成, 北京: 科学出版社, 1981

实验四 2-甲基-1,3-环己二酮的高压合成

一、实验目的

通过 2-甲基-1,3-环己二酮的合成, 掌握高压加氢的实验技术和活性亚甲基的氢化反应。

二、原理

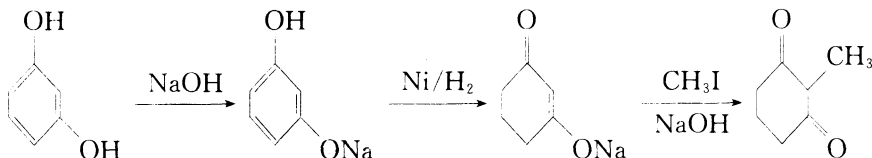
有机化合物在催化剂存在下与氢的反应称为催化氢化。催化氢化可以使烯键、炔键直接加氢, 也可以使许多不饱和官能团得到还原, 还可实现种种官能团的转化, 所有这些反应需要有一定的条件, 如压力、温度、溶剂、催化剂种类及其用量等。

由于某些物质能使催化剂活性降低或失效, 因此准备加氢的化合物应具有一定的纯度; 所使用的溶剂能使原料和产物都能溶解, 而不与它们发生反应; 催化反应中催化剂用量有一定的要求, 有时增加催化剂用量可使反应加快, 但在某些情况下只能有少量催化剂, 否则会使反应无法控制。升高温度或增加压力都能加快氢化速度, 但在较高温度下有时对反应物质不利, 并会降低反应的选择性。所以, 一般用加压来实现氢化反应。加压不仅可加快反应, 有时还会提高反应的选择性和产率。此外, 加压下反应有时可以不用贵金属催化剂, 而用 Raney 镍、铜、铬

氧化物等催化剂。

芳环上有羟基存在时,加氢反应比苯容易进行,可在液相用 Raney 镍催化加氢,在 1,3-环己二酮中,由于二个羰基的影响,使活性亚甲基的烃化反应易于进行。

本实验是以间苯二酚为原料,用 Raney 镍催化剂高压加氢和活性亚甲基的烃化反应来合成 2-甲基-1,3-环己二酮,其反应为



三、仪器和试剂

1. 仪器

高压釜(0.1L) 1台

电动搅拌器 1只

常用合成玻璃仪器 1套

2. 试剂

铝镍合金 C. P.

间苯二酚 C. P.

碘甲烷 C. P.

四、实验步骤

1. Raney 镍的制备

在装有搅拌器,冷凝器的 250mL 三颈瓶中,盛蒸馏水 100mL,加入 10g 氢氧化钠,搅拌使之溶解。用水浴加热,在 90℃~95℃下将 8g 镍铝合金分批加入瓶内。每次加少量,小心防止冲料,然后继续搅拌 1h。静置使镍沉降,倾去上层液体,残留物用蒸馏水洗,每次 60mL,洗至 pH 为 7~8,再用 95%乙醇洗三次,每次 30mL,洗涤过程中镍催化剂始终要用水或乙醇盖没。所得催化剂约 4g,贮于 30mL 乙醇中,放在冰箱内备用。

2. 加氢及烃化

将间苯二酚 22g(0.2mol)溶解于氢氧化钠 9.6g(0.24mol)和 34mL 水配成的碱液中,装入 0.1L 高压釜加入 Raney 镍 4g。闭釜后,通入氢气至 5kg/cm²。放气,排除空气,如此反复 3 次,然后通入氢气至 70kg/cm²。当 5min 内压力不降时,启动搅拌,加热使温度维持在 50℃以内。待压力降至 60kg/cm²时,再补充氢气至 70kg/cm²,如此反复,至不再吸氢为止。

冷却后,放去余气,开釜,吸出物料,抽气过滤,用少量水洗,滤液移入 250mL 圆底烧瓶,加浓盐酸 3.4mL,进行部分中和,再加二噁烷 15mL 和碘甲烷 34g(0.24mol),回流 8h,物料经冰冷后,抽气滤出结晶,用少量水洗几次,干燥后称重,计算产率,测定熔点。

五、实验结果

1. 产物重量:

产率:

2. 熔点:

思考题

1. 由间苯二酚制备 1,3-环己二酮时,催化加氢所用氢气压力和反应温度的选择有什么要求?为什么?
2. 根据反应物用量和反应釜容积估算出氢气压力可能降低的公斤数。
3. 2-甲基-1,3-环己二酮分子中羰基在红外光谱中的吸收峰在什么位置?说明原因。

参考资料

- [1] H. E. Baumgarten. *Org. Syntheses, Coll Vol. 5*, New York, Wiley, 1973
[2] 李良助等. 有机合成原理和技术, 北京: 高等教育出版社, 1992

附一 高压釜简介

1. 高压釜的构造

高压釜常用耐腐蚀性良好的不锈钢制作,由釜体和釜盖两部分组成(如图 4-1 所示)。釜体为厚壁筒形容器,釜盖上有针形阀、安全阀、压力表、热电偶及搅拌装置,容积大的高压釜还带有内部冷却的盘管。釜体和釜盖的密闭通过拧紧螺母来实现,它们的接触面要求光洁度很高。

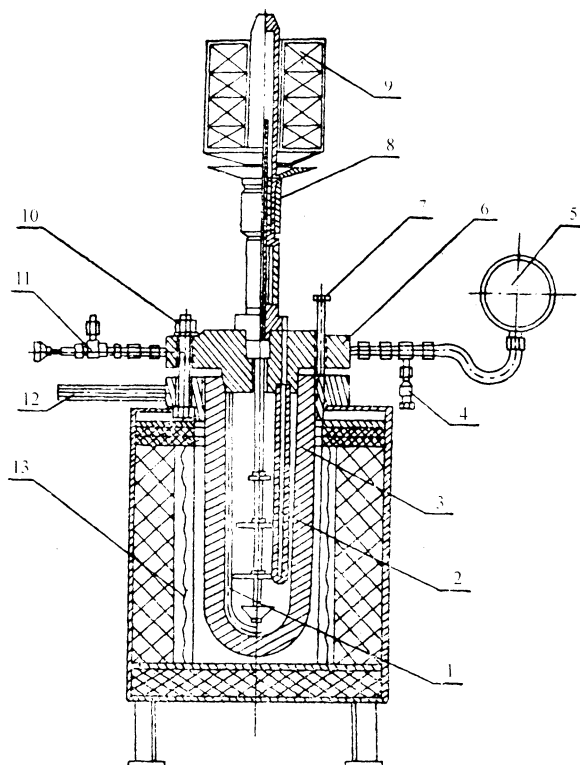


图 4-1 电磁搅拌高压釜

1. 压料管; 2. 热电偶套管; 3. 釜体; 4. 安全阀; 5. 压力表; 6. 釜盖; 7. 起盖螺钉;
8. 搅拌器; 9. 线包; 10. 主螺栓; 11. 针形阀; 12. 手柄; 13. 电加热器