

基础综合化学实验

佟庆笑

汕头大学理学院化学系

2011 年

目 录

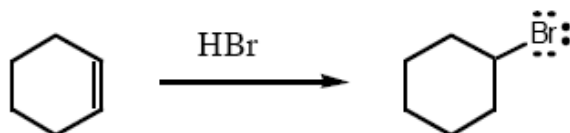
实验一、溴代环己烷的制备.....	3
实验二、乙酰苯胺的制备.....	6
实验三、从茶叶中提取咖啡因.....	8
实验四、配合物键合异构体的制备及红外光谱测定.....	14
实验五、离子型化合物的离子交换分离.....	19
实验六、常见有机化合物的化学鉴别.....	21
实验七、乙酰二茂铁的制备与分离.....	22

实验一、溴代环己烷的制备

Synthesis of bromocyclohexane from cyclohexene

Preview

In this reaction, we will be adding a concentrated HBr solution to an alkene to produce an alkyl halide. This reaction proceeds by an acid-base reaction between the alkene and HBr to produce a carbocation, followed by an association reaction between the carbocation and bromide ion. Before coming to lab, please read all of the procedures given below. Write an introduction in your lab notebook. Fill out the following table and include it in your introduction.



Then review the following techniques: "Refluxing a Reaction." "Extraction and washing."

reagent	volume	density	mass	MW	mmoles	eq
cyclohexene	1.5 mL					1.0
HBr 48%	5 mL	1.490 g/ml	soln: HBr:			
bromocyclohexane	x	x				

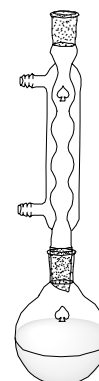
Chemicals

Cyclohexene, 48% HBr

Procedure

Set-up and run the reaction:

- Add the cyclohexene to a round-bottom flask using a graduated pipette.
- Add the HBr solution to the reaction using a graduated cylinder.
- Add a spin vane.



- Add a reflux condenser, clamping the condenser in place, and set up the tubing.
- Turn on the water, then turn the stirring up until the two phases mix as much as possible without causing the spin vane to just vibrate (it will help if you are careful to center the conical vial on the stirrer-hot plate).
- Slowly heat the reaction until you can see it begin to reflux.
- Heat at reflux for 1 hour (starting from the time you see it begin to reflux). (You are ok as long as the bubbles don't get out of the top of the condenser.)

Isolation of the product:

- Allow the reaction to cool. When it nears room temperature, remove it from the reflux condenser, and remove the spin vane with forceps.
- Cool the vial for a minute in an ice bath (don't put a hot vial in the ice bath or it will crack!). You should be able to see a small layer of clear liquid on the top (density of pure bromohexane: 1.349 g/cm^3) – this is the product, together with any unreacted cyclohexene.
- Add some diethyl ether to dissolve the organic compounds - mix it up by drawing it in and out of a plastic pipette a few times – two layers should form.
- With a pipette, carefully suck the aqueous layer (the bottom phase) out of the vial and into a separatory funnel (stopcock closed with beaker underneath!). Set the vial containing the top layer aside where it won't get spilled.
- Extract out any product that might remain in the water layer by adding several ml of fresh ether to the separatory funnel and shaking carefully. Allow the layers to separate. Then drain off the water layer (bottom) into a beaker and set it aside for later disposal.
- Now add the ether layer from the reaction to the separatory funnel, combining it with the ether layer already there. This should contain the entire product.
- Wash the ether layers to removing any remaining acid by adding a layer of saturated NaHCO_3 to the ether solution. Add it slowly, as there will be a lot of bubbling as the bicarbonate reacts with the acid. When the bubbling dies down, put in the stopper and shake it carefully, venting frequently. Drain off the aqueous (bottom) layer.
- Add fresh bicarbonate solution and repeat.

- Drain the ether layer into a 50 ml beaker and dry the solution over sodium sulfate. If the ether has evaporated so that you only have a small amount of solution, add more ether – if there is too little ether, it can be very hard to tell if it is free-flowing.
- Pour the dried ether solution into a clean, tared conical vial. Prepare a hot water bath in a small beaker at around 60°C. Evaporate the ether by setting the conical vial in the bath, with one end of your forceps inside to keep it from bumping. Don't fill it too full or it may boil over. If you have too much to fit in the conical vial, add some, boil it off, then add some more. When no more bubbles form and the level of liquid doesn't seem to be going down, all of the solvent should be gone.

Characterize the product:

- Note the appearance of your product; pure, authentic bromocyclohexane is a clear, colorless liquid.
- Once it is cool, obtain its mass and calculate the % yield.
- Measure its refractive index and compare it with literature value (n_D^{20} 1.495).

Notes

Concentrated hydrogen bromide is corrosive and toxic; please do not remove from the fume hood, and use care not to come in contact with the chemical.

Questions

(1) Draw the mechanism for this reaction. Is the addition regioselective in this case? Why or why not?

(2) Why was it necessary to reflux this reaction?

(3) Why did the reaction have two layers?

(4) What is the purpose of extracting the water layer with ether?

(5) What is the purpose of washing the ether layer with sodium bicarbonate?

(6) Write the reaction that takes place when sodium bicarbonate reacts with HBr.

What causes the bubbling?

(7) What bands on the IR tell you if the product was formed? How would you know if there was any starting material contaminating the product?

实验二、乙酰苯胺的制备

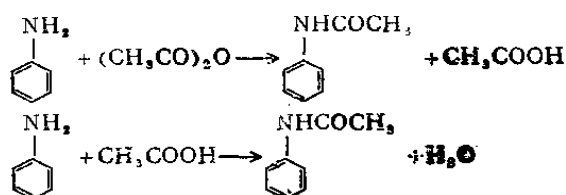
1、实验目的

- (1) 掌握易氧化基团的保护方法。
- (2) 复习重结晶法提纯样品。
- (3) 掌握分馏柱除水的原理及方法。

2、实验原理

酰苯胺为无色晶体，具有退热镇痛作用，是较早使用的解热镇痛药，有“退热冰”之称。

乙酰苯胺可由苯胺与乙酰化试剂如：乙酰氯、乙酐或乙酸等直接作用来制备。反应活性是乙酰氯>乙酐>乙酸。由于乙酰氯和乙酐的价格较贵，本实验选用乙酸和乙酸酐作为乙酰化试剂。反应如下：



乙酸与苯胺的反应速率较慢，且反应是可逆的，为了提高乙酰苯胺的产率，一般采用冰乙酸过量的方法，同时利用分馏柱将反应中生成的水从平衡中移去。

由于苯胺易氧化，加入少量锌粉，防止苯胺在反应过程中氧化。

3、实验用品

苯胺 (50 ml)，冰醋酸 (7.5 ml)，乙酸酐(4 ml)，锌粉。

锥形瓶(100 ml)，维氏分馏柱，接引管，圆底烧瓶(50 ml)，温度计，烧杯，布氏漏斗，吸滤瓶。

4、实验操作

(1) 乙酸酐酰化法

在 50 ml 锥形瓶中加入 3.5 ml 新蒸苯胺，用吸管慢慢加入 4 ml 乙酸酐^[1]，边加边摇动，反应放热，控制反应不要过于激烈。全部加完后用木塞塞住瓶口，振摇，

不久即有结晶析出，立即加入 15 ml 水^[2]，并快速搅拌，及时捣碎结晶，不使其结成块状。冷却后抽滤，用水洗涤结晶多次，至结晶无醋酸气味为止。烘干、称重、并测定其熔点。

(2) 冰醋酸酰化法

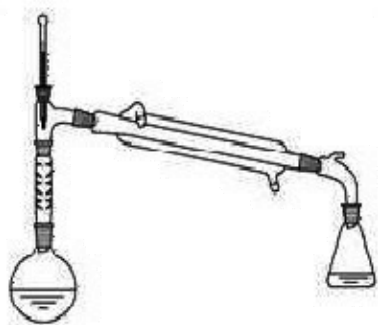


图 12 - 01

在 50 ml 圆底烧瓶中加入 5 ml 新蒸苯胺及 7.5 ml 冰乙酸。装上一支韦氏分馏柱，并装成简单分馏装置(图 12 - 01)，接收瓶用冰水浴冷却。加热圆底瓶使反应保持微沸 15 min，然后逐渐升高温度。至分馏柱顶达 100℃ 左右时，即有液体蒸出。维持顶温在 100-110℃ 约 1.5 h，反应生成的水及大部分乙酸已被蒸出^[3]，蒸出温度下降，表示反应已经完成。在搅拌下趁热将反应物倒入 100 ml 冷水中^[4]。冷却后抽滤，用冷水洗涤至结晶无醋酸气味。粗产物用水重结晶，烘干，称重(约 4-5 g)，测熔点。

注释

^[1]如果一次加入太多乙酸酐，反应非常猛烈，甚至反应物全冲出瓶外。

^[2]乙酰苯胺在乙酸中的溶解度比在水中大得多，加水稀释是为了减少产品在溶液中大量溶解所造成的损失。

^[3]收集乙酸和水的总体积约为 8 ml 左右。

^[4]反应物冷却后，固体产物立即析出，沾在瓶壁上不易处理，故须趁热在搅拌下倒入冷水中，以除去过量的乙酸及未作用的苯胺。

思考题

(1) 在本实验中，采用了哪些措施来提高乙酰苯胺的产率？

(2) 在方法 2 中，反应为什么要控制分馏柱的馏出温度在 100~110℃ 之间，若

反应温度过高有什么不好?

(3)根据理论计算,反应完成时产生多少水?为什么实际收集的液体比理论量多得多?

(4)常用的乙酰化试剂有哪些?哪一种较经济?哪一种反应较快?

实验三、从茶叶中提取咖啡因

一、教学要求:

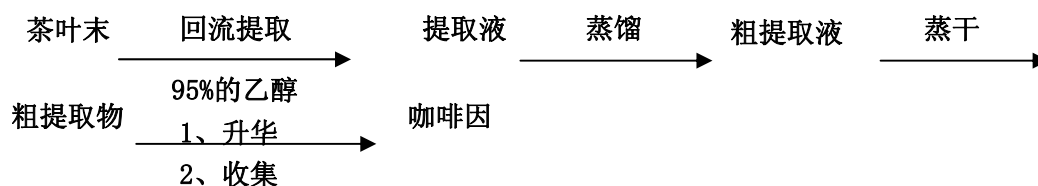
- 1、学习从茶叶中提取咖啡因的基本原理和方法,了解咖啡因的一般性质。
- 2、掌握用索氏提取器提取有机物的原理和方法。
- 3、进一步熟悉萃取、蒸馏、升华等基本操作。

二、预习内容:

- 1、萃取
- 2、蒸馏操作
- 3、升华操作
- 4、天然产物的分离提纯和鉴定的相关理论知识

三、基本操作:

1、实验流程



2、索氏 (Soxhlet) 提取器

索氏 (Soxhlet) 提取器由烧瓶、提取筒、回流冷凝管 3 部分组成,装置如图所示。索氏提取器是利用溶剂的回流及虹吸原理 (思考题 1),使固体物质每次都被纯的热溶剂所萃取,减少了溶剂用量,缩短了提取时间,因而效率较高。萃取前,应先将固体物质研细,以增加溶剂浸溶面积 (思考题 2)。然后将研细的

固体物质装入滤纸筒内（思考题 3，4），再置于抽提筒，烧瓶内盛液，并与抽提筒相连，抽提筒索式提取器上端接冷凝管。溶剂受热沸腾，其蒸气沿抽提筒侧管上升至冷凝管，冷凝为液体，滴入滤纸筒中，并浸泡筒中样品。当液面超过虹吸管最高处时，即虹吸流回烧瓶，从而萃取出溶于溶剂的部分物质。如此多次重复，把要提取的物质富集于烧瓶内。提取液经浓缩除去溶剂后，即得产物，必要时可用其他方法进一步纯化。



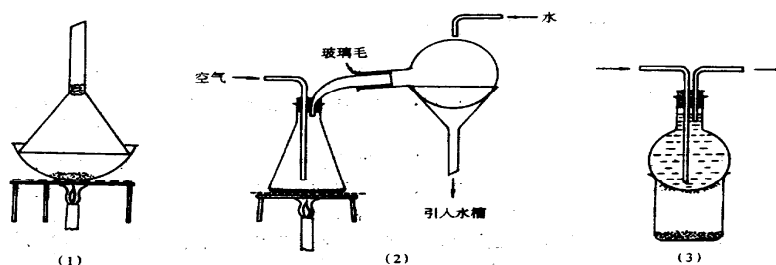
思考题 1: 索式提取器的工作原理？

思考题 2: 索式提取器的优点是什么？

思考题 3: 对与索式提取器滤纸筒的基本要求是什么？

思考题 4: 为什么要将固体物质（茶叶）研细成粉末？

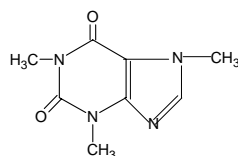
4、升华装置



四、实验原理：

咖啡因又叫咖啡碱，是一种生物碱，存在于茶叶、咖啡、可可等植物中。例如茶叶中含有 1%~5%的咖啡因，同时还含有单宁酸、色素、纤维素等物质。

咖啡因是弱碱性化合物，可溶于氯仿、丙醇、乙醇和热水中，难溶于乙醚和苯（冷）。纯品熔点 235~236℃，含结晶水的咖啡因为无色针状晶体，在 100℃时失去结晶水，并开始升华，120℃时显著升华，178℃时迅速升华。利用这一性质可纯化咖啡因。咖啡因的结构式为：



咖啡因（1，3，7-三甲基-2，6-二氧嘌呤）

咖啡因（1，3，7-三甲基-2，6-二氧嘌呤）咖啡因是一种温和的兴奋剂，具

有刺激心脏、兴奋中枢神经和利尿等作用。

提取咖啡因的方法有碱液提取法和索氏提取器提取法。本实验以乙醇为溶，用索氏提取器提取，再经浓缩、中和、升华，得到含结晶水的咖啡因。

工业上咖啡因主要是通过人工合成制得。它具有刺激心脏、兴奋大脑神经和利尿等作用。故可以作为中枢神经兴奋药，它也是复方阿司匹林（A.P.C）等药物的组分之一。

五、实验步骤：

1、咖啡因的提取

称取 5g 干茶叶，装入滤纸筒内，轻轻压实，滤纸筒上口塞一团脱脂棉（思考题 5），置于抽提筒中，圆底烧瓶内加入 60~80ml 95%乙醇，加热乙醇至沸，连续抽提 1h，待冷凝液刚刚虹吸下去时，立即停止加热。

将仪器改装成蒸馏装置，加热回收大部分乙醇。然后将残留液（大约 10~15ml）倾入蒸发皿中，烧瓶用少量乙醇洗涤，洗涤液也倒入蒸发皿中，蒸发至近干。加入 4g 生石灰粉（思考题 6），搅拌均匀，用电热套加热（100~120V），蒸发至干，除去全部水分（思考题 7）。冷却后，擦去沾在边上的粉末，以免升华时污染产物。

将一张刺有许多小孔的圆形滤纸盖在蒸发皿上，取一只大小合适的玻璃漏斗罩于其上，漏斗颈部疏松地塞一团棉花（思考题 8）。

用电热套小心加热蒸发皿，慢慢升高温度，使咖啡因升华。咖啡因通过滤纸孔遇到漏斗内壁凝为固体，附着于漏斗内壁和滤纸上。当纸上出现白色针状晶体时，暂停加热，冷至 100℃左右，揭开漏斗和滤纸，仔细用小刀把附着于滤纸及漏斗壁上的咖啡因刮入表面皿中。将蒸发皿内的残渣加以搅拌，重新放好滤纸和漏斗，用较高的温度再加热升华一次。此时，温度也不宜太高，否则蒸发皿内大量冒烟，产品既受污染又遭损失（思考题 9）。合并两次升华所收集的咖啡因，测定熔点。

2、咖啡因的鉴定

(1) 与生物碱试剂：取咖啡因结晶的一半于小试管中，加 4Cml 水，微热，使固体溶解。分装于 2 支试管中，一支加入 1~2 滴 5%鞣酸溶液，记录现象(思考题 10)。另一支加 1~2 滴 10% 盐酸（或 10%硫酸），再加入 1~2 滴碘一碘化钾试剂，记录现象（思考题 11）。

(2) 氧化：在表面皿剩余的咖啡因中，加入 30% H_2O_2 8~10 滴，置于水浴上蒸干，记录残渣颜色。再加一滴浓氨水于残渣上，观察并记录颜色有何变化（思考题 12）？

思考题 5：为什么要放置一团脱脂棉？

思考题 6：生石灰的作用是什么？

思考题 7：为什么必须除净水分？

思考题 8：升华装置中，为什么要在蒸发皿上覆盖刺有小孔的滤纸？漏斗颈为什么塞棉花？

思考题 9：升华过程中，为什么必须严格控制温度？

思考题 10：咖啡因与鞣酸溶液作用生成什么沉淀？

思考题 11：咖啡因与碘-碘化钾试剂作用生成什么颜色的沉淀？

思考题 12：咖啡因与过氧化氢等氧化剂作用的实验现象是什么？

六、存在的问题与注意事项：

1、滤纸筒的直径要略小于抽提筒的内径，其高度一般要超过虹吸管，但是样品不得高于虹吸管。如无现成的滤纸筒，可自行制作。其方法为：取脱脂滤纸一张，卷成圆筒状（其直径略小于抽提筒内径），底部折起而封闭（必要时可用线扎紧），装入样品，上口盖脱脂棉，以保证回流液均匀地浸透被萃取物。

2、提取过程中，生石灰起中和及吸水作用。

3、索式提取器的虹吸管极易折断，装置装置和取拿时必须特别小心。

3、提取时，如留烧瓶里有少量水分，升华开始时，将产生一些烟雾，污染

器皿和产品。

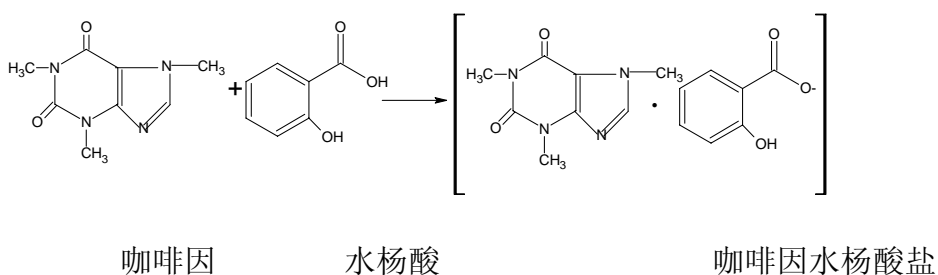
4、蒸发皿上覆盖刺有小孔的滤纸是为了避免已升华的咖啡因回落入蒸发皿中，纸上的小孔应保证蒸气通过。漏斗颈塞棉花，为防止咖啡因蒸气逸出。

5、在升华过程中必须始终严格控制加热温度，温度太高，将导致被烘物和滤纸炭化，一些有色物质也会被带出来，影响产品的质和量。进行再升华时，加热温度亦应严格控制。

七、深入讨论：

咖啡因的其它鉴别方法

咖啡因可以通过测定熔点及光谱法加以鉴别。此外，还可以通过制备咖啡因水杨酸盐衍生物进一步确证。咖啡因作为碱，可与水杨酸作用生成水杨酸盐，此盐的熔点为 137°C。



咖啡因水杨酸盐衍生物的制备方法：在试管中加入 50mg 咖啡因、37 水杨酸和 4 甲苯，在水浴上加热摇振使其溶解，然后加入约 1 石油醚（60-90），在冰浴中冷却结晶。如无晶体析出，可以用玻璃棒或刮刀摩擦管壁。用玻璃钉漏斗过滤收集产物，测定熔点。纯盐的熔点 137°C。

八、测试题

1、试述索氏提取器的萃取原理，它与一般的浸泡萃取相比，有哪些优点？

答：索氏提取器是利用溶剂的回流及虹吸原理，使固体物质每次都被纯的热溶剂所萃取，减少了溶剂用量，缩短了提取时间，因而效率较高。

2、索式提取器有哪几部分组成？

答：索氏（Soxhlet）提取器由烧瓶、提取筒、回流冷凝管 3 部分组成。

3、本实验进行升华操作时，应注意什么？

答：在萃取回流充分的情况下，升华操作是实验成败的关键。升华过程中，始终都需用小火间接加热。如温度太高，会使产物发黄。注意温度计应放在合适的位置，使正确反映出升华的温度。如无砂浴，也可以用简易空气浴加热升华，即将蒸发皿底部稍离开石棉网进行加热，并在附近悬挂温度计指示升华温度。

九：思考题答案

思考题 1 答：索氏提取器是利用溶剂的回流及虹吸原理。

思考题 2 答：使固体物质每次都被纯的热溶剂所萃取，减少了溶剂用量，缩短了提取时间，因而效率较高。萃取前，应先将固体物质研细，以增加溶剂浸溶面积。

思考题 3 答：滤纸筒的直径要略小于抽提筒的内径，其高度一般要超过虹吸管，但是样品不得高于虹吸管。如元现成的滤纸筒，可自行制作。其方法为：取脱脂滤纸一张，卷成圆筒状（其直径略小于抽提筒内径），底部折起而封闭（必要时可用线扎紧），装入样品，上口盖脱脂棉，以保证回流液均匀地浸透被萃取物。

思考题 4 答：主要是为了增加溶剂的浸溶面积，提高萃取效率。

思考题 5 答：主要是为了使溶剂均匀的浸润茶叶。

思考题 6 答：放置生石灰可以中和茶叶中的单宁酸，此外还可以吸收水分。

思考题 7 答：如留有少量水分，升华开始时，将产生一些烟雾，污染器皿和产品。

思考题 8 答：在蒸发皿上覆盖刺有小孔的滤纸是为了避免已升华的咖啡因回落入蒸发皿中，纸上的小孔应保证蒸气通过。漏斗颈塞棉花。为防止咖啡因蒸气逸出。

思考题 9 答：温度太高，将导致被烘物和滤纸炭化，一些有色物质也会被带出来，影响产品的质量。进行再升华时，加热亦应严格控制。

思考题 10 答：咖啡因属于嘌呤衍生物，可被生物碱试剂鞣酸生成白色沉淀。

思考题 11 答：红褐色的沉淀。

思考题 12 答：咖啡因可被过氧化氢、氯酸钾等氧化剂氧化，生成四甲基偶嘌呤（将其用水浴蒸干，呈玫瑰色），后者与氨作用即生成紫色的紫脲铵。该反应是嘌呤类生物碱的特性反应。

实验四、配合物键合异构体的制备及红外光谱测定

一、实验目的

(1) 通过 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ 的制备，了解配合物的键合异构现象。

(2) 利用配合物的红外光谱图鉴别这两种不同的键合异构体。

二、实验原理

键合异构体是配合物异构现象中的一个重要类型。配合物的键合异构体是指相同的配体以不同的配位方式形成的多种配合物。在这类配合物中，配合物的化学式相同，中心原子与配体及配位数也相同，只是与中心原子键合的配体的配位原子不同。当配体中有两个不同的原子都可以作为配位原子时，配体可以不同的配位原子与中心原子键合而生成键合异构配合物。如本实验中合成的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ 就是一例。当亚硝酸根离子通过氧原子跟中心原子配位 ($\text{M} \leftarrow \text{ONO}$) 时称为亚硝酸根配合物，而以氮原子与中心原子配位 ($\text{M} \leftarrow \text{NO}_2$) 时形成的配合物叫硝基配合物。

红外光谱法是测定配合物键合异构体的有效方法。分子或基团的振动导致相结合原子间的偶极矩发生改变时，它就可以吸收相应频率的红外辐射而产生对应的红外吸收光谱。分子或基团内键合原子间的特征吸收频率 ν 受其原子质量和键的力常数等因素影响，可用下式表示：式中 ν 为频率， k 为基团的化学键力常数， μ 为基团中成键原子的折合质量， $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ ， m_1 和 m_2 分别为相键合的两原子的各自的相对原子质量。由上式可知，基团的化学键力常数 k 越大，折合质量 μ 越小，则基团的特征频率就越高，反之，基团的力常数 k 越小，折合质量 μ 越

大，则基团的特征频率就越低，当基团与金属离子形成配合物时，由于配位键的形成不仅引起了金属离子与配位原子之间的振动（称配合物的骨架振动），而且还将影响配体内原来基团的特征频率。配合物的骨架振动直接反映了配位键的特性和强度，这样就可以通过骨架振动的测定直接研究配合物的配位键性质。但是，由于配合物中心原子的质量都比较大，即 μ 值一般都大，而且配位键的键力常数比较小，则 k 值比较小，因此，这种配位键的振动频率都很低，一般出现在 $200\sim 500\text{cm}^{-1}$ 的低频范围，这对研究配位键带来很多的困难。然而由于配合物的形成，配体中的配位原子与中心原子的配位作用会改变整个配体的对称性和配体中的某些原子的电子云分布，同时还可能使配体的构型发生变化，这些因素都能引起配体特征频率的变化。利用这些变化所引起的配位体特征频率的变化所得到的红外光谱图，便可研究配位键的性质。

本实验是通过测定 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ 配合物的红外光谱，利用它们的谱图可以识别哪一个配合物是通过氮原子配位的硝基配合物，哪一个是通过氧原子配位的亚硝酸根配合物。亚硝酸根离子（ NO_2^- ）中的N或O原子与 Co^{3+} 配位时，对N-O键特征频率的影响是不同的，当 NO_2^- 以N原子配位形成 $\text{Co}^{3+}\leftarrow\text{NO}_2$ 时，由于N给出电荷，使N—O键力常数减弱，因为 NO_2^- 根本身结构是对称的，两个N—O键是等价的，则两个N—O键键力常数的减弱是平均分配的，由于键力常数的减弱，使得N—O键的伸缩振动频率降低，在 1428cm^{-1} 左右出现特征吸收峰；当 NO_2^- 以O原子配位形成时，两个N—O键不等价，配位的O—N键力常数减弱，其特征吸收峰出现在 1065cm^{-1} 附近，而另一个没有配位的O—N键力常数用N配位时的N—O键键力常数大，故在 1468cm^{-1} 出现特征吸收峰。所以一旦确定了两个配合物红外谱图上的N—O特征峰，就可以很容易地断定出N—O键伸缩振动频率最大的一个配合物是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ ，另一个则是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ ，其N—O键的伸缩振动频率小。用比较法可断定IR图上哪些峰与哪些基团有关。例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的IR图上有4个峰，既然配位键的特征吸收峰一般在远红外区 $200\sim 500\text{cm}^{-1}$ 之间，就可以认为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 的IR图上 $600\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 之间的峰为N—H引起的。比较 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ 的IR图可知，它们共有的峰为N—H引起的，多的峰即为N—O引起的，其中有一个N—O吸收峰值大的（在 1468cm^{-1}

处) IR 图谱一定是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ 的图谱。

三、仪器与药品

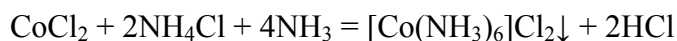
仪器: 红外分光光度计1台、烧杯(250mL)1只、烧杯(100mL)2只、布氏漏斗1只、吸滤瓶(250mL)1只、温度计(-20~150)1只、循环水流抽气泵1台、量筒(50mL)2只、长颈漏斗1只。

药品: 氨水(CP)、乙醇(CP)、盐酸、丙酮(CP)、亚硝酸钠(CP)、氯化铵(CP)、30% H_2O_2 (CP)、pH 试纸(pH=1~14), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

四、实验步骤

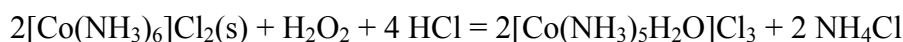
1、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 制备

称取4.2g NH_4Cl 固体放于250mL 烧杯内, 加入25mL 浓氨水使之溶解, 在不断搅拌下, 将8.5g 研细的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分若干次加到上述溶液中(应在前一份钴盐溶解后再加入下一份), 发生如下反应:



黄红色的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 晶体从溶液中析出, 同时放出热量。

以下操作应在通风橱中进行.在不断搅拌下, 慢慢滴入7mL30%的 H_2O_2 , 反应结束时生成粉红色的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 溶液, 反应方程式如下:



再向此溶液中慢慢注入25mL浓盐酸。在注入HCl 过程中, 反应的温度上升, 并有紫红色沉淀 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 产生:



将反应后的混合物放在蒸气浴上加热10min, 冷却到室温, 吸滤, 用总量为20mL 冰冷的水洗涤沉淀数次, 然后用等体积冰冷的6mol/L HCl 洗涤, 再用少量无水乙醇洗涤一次, 最后用丙酮洗涤一次, 在97~120℃烘干1~2h 或用红外灯干燥。

2、键合异构体 (I) 制备

在15mL 2mol/L的氨水中溶解1.0g的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, 在水浴上加热使其充分溶解, 过滤除去不溶物, 滤液冷却后用4mol/LHCl酸化到pH为3~4, 加入1.5g

NaNO₂，加热使所生成的沉淀全部溶解，冷却溶液，在通风橱里向冷却的溶液中小心注入15mL 浓盐酸，再用冰水冷却使结晶完全，滤出棕黄色晶体，用无水乙醇淋洗2~3次，晾干，记录产量。

3、键合异构体（II）的制备

在25mL 4mol/L的氨水中溶解1.0g[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂，水浴上加热溶解，待全部溶解并冷却后以4mol/L的HCl中和至pH=5~6，冷却后加入1.0g 亚硝酸钠，搅拌使其溶解，再在冰水中冷却，以4mol/L HCl 调整pH=4，即有橙红色的晶体析出。过滤晶体，并用冰冷却过的无水乙醇洗涤，在室温下干燥，记录产量。

二氯化亚硝酸五氨合钴(III) ([Co(NH₃)₅ONO]Cl₂) 不稳定，容易转变为二氯化硝基五氨合钴(III) ([Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂) 配合物。因此，制备得到的两种异构体应尽快进行红外光谱测定。

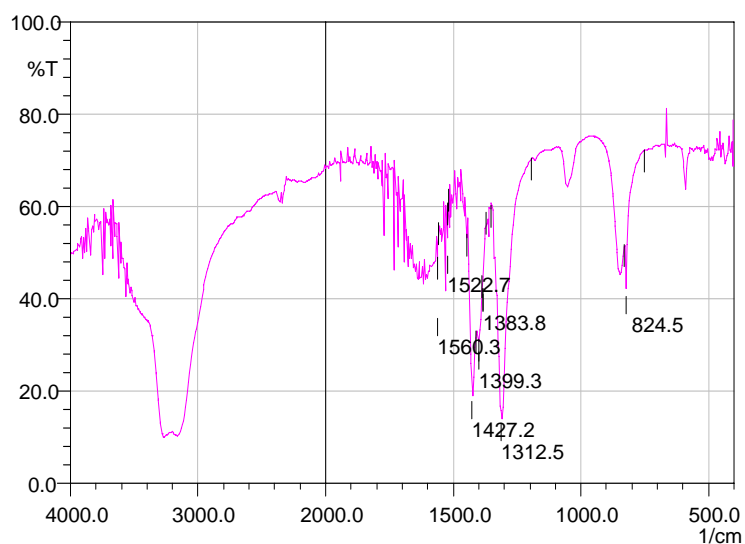
4、键合异构体的红外光谱测定

当某一样品受到一束频率连续变化的红外线辐射时，分子将吸收某些频率作为能量消耗于各种化学键的伸缩振动或弯曲振动，此时透过的光线在吸收区自然将有所减弱，如果以透射的红外线强度对波数（或波长）作图，则将记录一条表示各个吸收带位置的吸收曲线，即为红外光谱图。

本实验是在4000~700 cm⁻¹范围内，用KBr 压片测定这两种异构体的红外光谱。

5、实验结果与处理

(1) 由测定的两种异构体的红外光谱图，标识并解释谱图中的主要特征吸收峰。键和异构体1红外光谱图可以得到异构体1是氮配位的硝基配合物，因为其在1427 cm⁻¹有一吸收峰。则异构体2是以氧配位的亚硝酸根配合物。但实验不是很准确，因为其在1427.2 cm⁻¹也出现了较强吸收峰。这主要是我们合成条件未控制好。



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ 中配体 NO_2^- 以O做配位原子与Co成键存在亚硝酸根，会与酸反应生成亚硝酸， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ 中配体 NO_2^- 以N做配位原子与Co成键（但 NO_2 也不是硝基，应该是亚硝基），不存在亚硝酸根，不会与酸反应生成亚硝酸，所以 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ 在酸中不稳定。

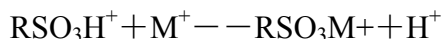
实验五 离子型化合物的离子交换分离

一、基本原理:

利用离子层析法进行离子交换分离, 几乎在每个化学领域都有所应用。

在无机化学中, +2 价过渡金属离子的分离已成为制取高纯盐的常用方法。尤其值得注意的是不同的+3 价离子的镧系化合物。如用离子交换层析法进行分离较为成功。另一个较显著成功的例子是蛋白质降解后, 用离子交换法使不同的氨基酸从混合物中定量的分离出来, 某离子对于一种离子交换树脂的亲合性受到很多因素的限制, 其中离子电荷是最重要的因素之一。基于这一点, 一般认为下列阳离子对树脂上阴离子基团的亲合性按此顺序增大: $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+ < \text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_5^{2+} < \text{Cr}(\text{OH})_6^{3+}$ 正是由于对树脂亲合性的不同, 使这些配阳离子能得到分离。

大部分商业上使用的离子交换树脂是由苯乙酸和二乙烯基苯的不同异构体经过聚合后而产生的难溶的聚合物, 在这个聚合物中所用的乙二烯苯相对的量大大影响最终树脂的溶解度, 物理性质以及离子交换性能。这是由于二乙烯基苯产生广泛地交联结果。虽然不是经常地, 但增加交联, 离子必然会扩散到树脂中的离子化的位置上去, 而使孔道变小, 由于这个原因, 含二乙烯基苯比例高的树脂更倾向于选择性小的离子。高度交联的树脂与水接触时, 相对膨胀较小, 这个实验中使用的树脂(国产 732 型阳离子交换树脂), 含有二乙烯基苯的量是中等的。最初商品上的树脂是暗棕色的, 而现在使用的很多树脂是黄色或“白的”外形, 这些浅颜色的树脂对于观察离子交换层析柱中有色离子的移动是很方便的。将所期望的离子基团引入到聚苯乙烯聚合物中, 在这个实验中实用的阳离子交换树脂含有 $(\text{SO}_3\text{H}$ 基, 并且可通过聚苯乙烯同 H_2SO_4 反应来简单的制备。含有 $(\text{COOH}$ 基或 PO_3H 基的阳离子交换树脂也可以用。以离子交换树脂一般含有卤化胺基 $(\text{N}(\text{CH}_3)_2^+\text{Cl}^-)$ 。在实验中使用氢型树脂以 RSO_3H^+ 表示。加入到树脂中的其它阳离子对阴离子基团也有亲合性。同时根据阳离子的性质将会更大或更小程度地置换 H^+ 离子, 一般说来, 将会建立下述平衡:



对于任何给定的 M^+ 离子, 这个相互作用的平衡常数的值是特有的, 并且这个平衡状态将取决于溶液中 M^+ 离子和 H^+ 离子的相对浓度。当溶液中 H^+ 离子的浓度很低时, M^+ 离子会与 SO_3^- 基结合达到最大程度, 用增加 H^+ 离子浓度的方法从树脂中置换出这种离子是可能的, 对于两种不同的阳离子, M^{1+} 和 M^{2+} , 对树脂具有亲合性的阳离子 M^{1+} 要在较低 H^+ 离子浓度下发生离子取代, 而预置换出被结合得更牢的 M^{2+} 则要求更高的酸度。

二. 实验部分

1. 仪器和试剂:

仪器:

离子交换柱三只, 723 型分光光度计一台 玻璃棒 (50ml) 一根

试剂:

$\text{HClO}_4(3\text{M}, 1\text{M}, 0.1\text{M}, 0.002\text{M})$ $\text{HCl}(2\text{M})$ $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{CP})$

2. 实验步骤:

(1) 离子交换柱的安装。按图所示的柱可合适的用在这个实验中。用蒸馏水装满这个柱的四分之三, 用一根玻璃棒推一小团棉花或玻璃棉到柱的底部, 防止树脂漏下。将预先用 2M HCl 处理 (浸泡一天后, 用水洗至溶液显中性), 转成氢型的 723 型阳离子交换树脂和水一起倒入柱中, 使它最后的高度近似 30cm, 让水流过树脂, 直到流出的溶液变无色。然后, 降低水面使它与树脂的顶端一致。假如水面下降到树脂以下, 会产生沟道, 因为产生沟道要减小树脂的分离效率, 所以决不允许树脂干燥。

准备 200ml 0.1M 和 3.0M 的 HClO₄ 溶液, 为提取所需的配合物用。

溶解 CrCl₃·6H₂O 于 100ml 0.002M 的 HClO₄ 溶液中, 以制备 100ml 0.35M CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子溶液, 这部分溶液将要用于整个实验。此溶液应在分离 CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子时临时制备。

(2) 分离反式一二氯四水合铬 (III) 离子 (反式 - CrCl₂(OH₂)₄⁺)。取 5ml 0.35M CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子溶液注入预先准备好的阳离子交换柱中, 排出溶液, 使溶液与树脂的水平面相同, 加 0.1M 的 HClO₄ 溶液于柱中, 洗涤 CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子, 使流速约为每秒一滴。记录它的可见光谱, 大约需要 5ml CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子溶液。如果溶液太稀则测不到光谱值。由于这个原因, 仅收集颜色相对深的一部分溶液洗提液。用可见光度计记录流出的反式 - CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子溶液的光谱的波长范围是 350 到 650nm。使用的是 1cm 径长的玻璃皿。做完此实验后应丢掉此柱树脂, 因为这个树脂中剩下的是高电荷的一些配合物, 要准备一个新柱供后面实验用。

(3) 分离一氯五水合铬 (III) 离子 CrCl(OH₂)₅²⁺。加热含有 CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子的水溶液, 可以使其转变为 CrCl(OH₂)₅²⁺ 离子。在 50°C 到 60°C 的水浴中, 或在热水龙头下摇动一个装有 10ml 0.35M CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子溶液的锥形瓶达一分钟。立即加入 10ml 蒸馏水, 把全部溶液倒入一个新柱中, 把溶液放出, 直到和树脂的水平面相同后, 用 0.1M 的 HClO₄ 溶液洗涤这个柱, 直到没有反应的 CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子已经洗提干净, 流出液基本无色为止。接着用 1M 的 HClO₄ 洗提所要的化合物 CrCl(OH₂)₅²⁺ 离子, 收集约 5ml 配合物中颜色较深的一部分。测量这个溶液的可见光谱。丢掉这个树脂, 准备一个新柱。

(4) 分离六氯五水合铬 (III) 离子 Cr(OH₂)₆³⁺。用 10ml 蒸馏水稀释 10ml 0.35M CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子溶液, 煮沸 5min, 直到转化为 Cr(OH₂)₆³⁺ 离子溶液, 再加入 10ml 水然后冷却到室温, 把全部溶液加入到柱中, 并排出柱内溶液直到溶液和树脂达到同一平面。先用 1.0M 的 HClO₄ 溶液冲洗这个交换柱以除去任何未反应的 CrCl₂(OH₂)₄⁺ 离子或 CrCl(OH₂)₅²⁺ 离子。然后, 用 3M 的 HClO₄ 洗提配合物 Cr(OH₂)₆³⁺ 离子, 收集大约 5ml 洗提出的颜色较深的 Cr(OH₂)₆³⁺ 离子溶液, 并记住它的可见光谱。

(5) 从混合物中分离 CrCl₂(OH₂)₄⁺、CrCl(OH₂)₅²⁺ 和 Cr(OH₂)₆³⁺ 离子。进行上述实验时, 离子在最初的储备液中已经发生水合, 而且前溶液中存在的量取决于溶液放置时间的长短, 这里应该是几小时, (假如让溶液放置一夜, 将仅仅剩下), 下部分实验目的是测定溶液中目前存在的配合物。准备一个新柱, 用蒸馏水稀释溶液以后, 将其倒入柱中, 首先用洗提可能存在的一些离子, 收集颜色最深的一部分用光谱鉴别, 接着用溶液洗提下一个提取物离子, 作光谱鉴别。最后用溶液洗提离子, 记录它的光谱, 在进行混合溶液分离时, 一定要把前一种离子洗提干净, 要看到洗提溶液由浅到深的明显变化。再由浅色至无色为止。而后, 再换较浓的酸洗提下一种离子, 这样才能保

证三种离子分离完全，不致发生干扰，使分离失败。同时，要控制流速，将分离中得到的一些光谱同前面作为已知化合物测出的那些光谱进行比较，记录溶液中目前存在的化合物，并粗略估计配合物的最大最小的丰度。

三. 思考题

1. 有离子的溶液，其中离子要水合为离子，为了测定水合速率，即测定过一段时间后溶液中含有的量。将溶液注入型离子交换柱，然后用碱滴定置换的离子，如中和析出的需。那么此溶液离子离子各是多少？
2. 说明如何从中分离
3. 为什么用溶液洗提，而不用洗提？
4. 为什么本实验用可见光谱鉴定配合物，而不用红外光谱？

实验六、常见有机化合物的化学鉴别

1、实验目的：

- (1)通过本实验，学习利用有机物的化学性质来鉴别不同化合物。
- (2)学生通过查阅文献，在归纳、对比、总结的基础上设计实验方案。

2、实验内容：

请利用现有试剂鉴别出以下化合物，并给出系统分析的方案和有关的化学反应方程式。

试剂：氨水、溴水、 AgNO_3 溶液、高锰酸钾溶液、碘溶液、 NaHCO_3 溶液、 NaHSO_3 溶液、 NaOH 溶液。

未知物：环己烯、1-溴丁烷、1-丁醇、丁醛、丁酮、正丁酸、苯酚

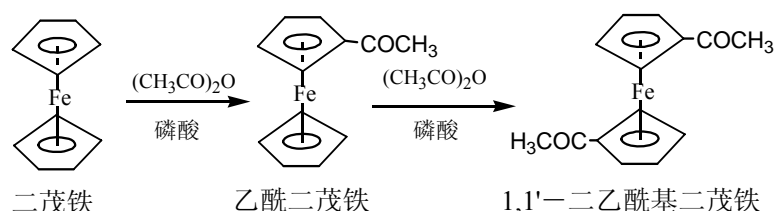
实验七、乙酰二茂铁的制备与分离

1 实验目的

- (1) 通过乙酰二茂铁的合成，学习设计合成方案。
- (2) 学习用薄层色谱检测产品纯度的方法和柱色谱分离技术。
- (3) 巩固减压蒸馏操作。
- (4) 学会用红外光谱等方法对产物进行表征。

2 实验原理

二茂铁具有类似苯的一些芳香性，比苯更容易发生亲电取代反应，例如Fridel-Crafts 反应：



3 实验用品

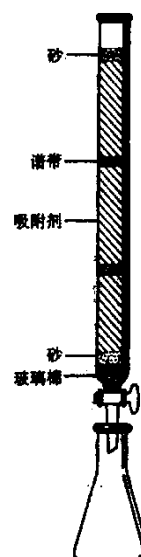
4 g 二茂铁，40 ml 乙酸酐，磷酸，碳酸氢钠，石油醚（60-90℃），methyl tert-butyl ether (MTBE)，硅胶或氧化铝。

圆底烧瓶，烧杯，干燥管，色谱柱，硅胶板。

4 实验步骤

(1) 乙酰二茂铁的合成

在 50 ml 圆底烧瓶中，加入 2 g 二茂铁和 10 ml 乙酸酐，在振荡下用滴管慢慢加入 2.5 ml 85% 的磷酸。投料完毕，用装有无水氯化钙的干燥管塞住瓶口，水浴上加热 5-10 min，并时加振荡。将反应化合物倾入盛有 50 g 碎冰的 300 ml 烧杯中，并用 5 ml 冷水涮洗烧瓶，将涮洗液并入烧杯。在搅拌下，分批加入固体碳酸氢钠，到溶液呈中性为止(要避免溶液溢出和碳酸氢钠过量)。将中和后的反应化合物置于冰浴中冷却 15 min，抽滤收集析出的橙黄色固体，每次用 75 ml 冰水洗两次，压干后在空气中干燥得



粗品。(冷水结晶可以由 $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ 萃取方法代替)

(2) 柱色谱分离纯化乙酰二茂铁

吸附剂: 硅胶

溶剂: $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$

洗脱剂: 石油醚/ $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ 混合溶剂 (40:1)

用 10 ml $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ 将乙酰二茂铁粗品溶解, 加入 1g硅胶混合均匀, 再蒸去 $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, 上柱。

二茂铁黄色、乙酰二茂铁橙色。根据二茂铁、乙酰二茂铁颜色的不同分别收集之。(根据英文描述自己写出具体实验步骤)

(i) With a long wire (a straightened coat hanger works well), tamp a small wad of glass wool into the bottom of the column. Gently pour a layer of sand over the glass wool, remove the wire, and tap the column to settle the sand. The sand retains fine particles and also provides a flat horizontal base for the adsorbent column.

(ii) Add the weighed amount of dry silica gel in a fine stream. Tap the tube gently to dislodge air bubbles and to level the top of the silica gel.

(iii) Dissolve your sample in diethyl ether and add the resulting solution to the top of the silica gel in your column.

(iv) Add a layer of sand (both the top and the bottom sand layers should be about 0.5 cm thick) to prevent disturbance of the surface when solvent is added. Tap again to settle the new layer.

(v) Add solvent, gently at first, so as to not disturb the sand on top of the column. When the solvent starts to drip out of the bottom of the column, begin collecting fractions - test tubes in a test tube rack work well. Keep adding solvent to the top of the column so it does not go dry. If the column runs slowly, gentle air pressure (5 ~ 15 psi) may be applied.

(vi) Check each fraction by thin layer chromatography (TLC). Note that more than one fraction can be spotted on a plate. Combine in a tared flask the fractions that contain only pure product, then evaporate the solvent.

(3) 回收溶剂

将柱色谱收集到的乙酰二茂铁溶液，进行蒸馏浓缩回收 $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ 、石油醚，然后让其自然挥发得产品。

5 产品纯度检测和表征

(1) 以 40: 1 石油醚/ $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ 混合溶剂为展开剂，用薄层色谱板 (TLC) 将粗产品与二茂铁标准样对照展开。

(2) 测定乙酰二茂铁的熔点，与文献值比较。

(3) 用 KBr 压片法测定乙酰二茂铁的红外光谱，与文献的标准图谱进行比较，并指出特征吸收峰的归属。

注释

(1) 滴加磷酸时一定要在振摇下用滴管慢慢加入。

(2) 烧瓶要干燥，反应时应用干燥管，避免空气中的水进入烧瓶内。

(3) 用碳酸氢钠中和粗产物时，应小心操作，防止因加入过快使产物逸出。

(4) 在装柱、洗脱过程中，始终保持有溶剂覆盖吸附剂。一个色带与另一色带的洗脱液的接收不要交叉。

思考题

(1) 回收石油醚为什么要用减压蒸馏？

(2) 乙酰二茂铁的纯化为什么用柱色谱法？可以用重结晶法吗？它们各有什么优缺点？