

碱式碳酸铜制备条件探究

彭艳芬, 许宇倩

(池州学院 材料与环境工程学院 微纳粉体与先进能源材料安徽普通高校重点实验室 安徽 池州 247000)

摘要: 从反应温度、物质浓度、反应物配比三个方面探讨碱式碳酸铜的制备的最佳条件,同时也探究了不同铜盐对最终合成碱式碳酸铜的影响。对不同条件下制得的碱式碳酸铜从粉末衍射和红外光谱两个方面进行表征,并与市售的碱式碳酸铜的粉末衍射谱图和红外谱图进行对比,确定碱式碳酸铜的最佳制备条件为:使用 CuSO_4 且与 Na_2CO_3 的物质的量比 1 : 1.2,反应温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 。

关键词: 碱式碳酸铜; 粉末衍射; 红外光谱

中图分类号: TQ131.2; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1008-021X(2022) 03-0050-02

DOI:10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2022.03.017

Study on Preparation Conditions of Basic Copper Carbonate

Peng Yanfen, Xu Yuqian

(College of Materials and Environmental Engineering, Key Laboratory of Micro-Nano Powder and Advanced Energy Materials of Anhui Higher Education Institutes, Chizhou University, Chizhou 247000, China)

Abstract: The optimum conditions for the preparation of basic copper carbonate were discussed from the reaction temperature, material concentration and reactant ratio. And the effects of different copper salts on the final synthesis of basic copper carbonate were also discussed. The basic copper carbonate prepared under different conditions was characterized by powder diffraction and infrared spectrum and compared with the powder diffraction and infrared spectrum of the commercial basic copper carbonate. The optimal preparation conditions are determined as follows: CuSO_4 is used; the molar ratio of CuSO_4 to Na_2CO_3 is 1 : 1.2; and the reaction temperature is 70 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: basic copper carbonate; powder diffraction; infrared spectrum

碱式碳酸铜即 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 是孔雀石的主要成分。铜器久置于潮湿的空气中表面生成有暗绿色的铜锈也叫铜绿,其主要成分也是碱式碳酸铜^[1]。市售的碱式碳酸铜是绿色或暗绿色粉末状,不溶于醇和水,溶于酸、氨水、氰化钾等溶液。在热水中易分解,加热至 200 $^{\circ}\text{C}$ 时会分解成黑色的氧化铜^[2]。

碱式碳酸铜的制备条件探究已有文献报道,如张万强等^[3]用硝酸铜和碳酸钠反应制备碱式碳酸铜。管春平和石少明等^[4-5]用氢氧化钠和碳酸钠的混合液与硝酸铜反应制备碱式碳酸铜。大学无机化学实验中也开设了该实验项目,学生只凭借反应过程中颜色变化时间判断碱式碳酸铜的生成及最佳条件,导致实验结果多种多样。同时学生也提出疑问,能否用氯化铜或硝酸铜代替本实验中的硫酸铜,能否从微观角度判断最终产物。带着这些疑问,本实验改变多个条件来探讨碱式碳酸铜的合成,并用粉末衍射和红外光谱辅助判断最终产物的生成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 、 Na_2CO_3 均为分析纯,使用前没有进一步纯化。

D/MAX-3C 型粉末衍射仪、170SX 型红外光谱仪、恒温水浴槽。

1.2 实验部分

1.2.1 反应物浓度对制备碱式碳酸铜的影响

将表 1 中的各物质各取 10.00 mL,即 $n(\text{CuSO}_4) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1$ 。置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴槽中,5 min 后将硫酸铜溶液倒进相同浓度的碳酸钠溶液中,并不断搅拌。观察生成物的颜色变化和反应时间。

表 1 反应物浓度的改变

CuSO_4 和 Na_2CO_3 浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	变色时间	沉淀量
0.5	4'38"	多
0.25	6'25"	少
0.05	20'	无

1.2.2 反应温度对制备碱式碳酸铜的影响

硫酸铜和碳酸钠溶液浓度均选择 0.5 mol/L ,各取 10.00 mL,即 $n(\text{CuSO}_4) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1$ 。置于表 2 所示的 5 种不同温度下的恒温水浴槽,5 min 后将硫酸铜溶液倒进碳酸钠溶液中,并不断搅拌。即在其他条件都相同的条件下,考察温度对碱式碳酸铜的反应时间的影响。

表 2 反应温度的改变

温度 / $^{\circ}\text{C}$	变色时间
30	20'未变绿
50	20'未变绿
70	4'50"完全变绿
90	4'03"完全变绿,但有少量黑色物质
100	4'05"完全变绿,黑色沉淀较多

1.2.3 反应物比例对制备碱式碳酸铜的影响

硫酸铜和碳酸钠溶液浓度均为 0.5 mol/L ,按表 3 中的反应物物质的量比,硫酸铜溶液均取 10.00 mL,碳酸钠溶液各取 10.00,12.00 和 14.00 mL,置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 下的恒温水浴槽中,5 min 后将硫酸铜溶液倒进碳酸钠溶液中,并不断搅拌。观察生成物的颜色变化和反应时间。反应完成后,将产物抽滤并洗涤,置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h,冷却后称重,计算产率。

收稿日期: 2021-09-07

基金项目: 微纳粉体与先进能源材料安徽省教育厅重点实验室开放基金(CZU2102、CZU2103)

作者简介: 彭艳芬,女,博士,从事功能配位聚合物的合成及性质研究。

表 3 反应物物质的量比的变化

$n(\text{CuSO}_4) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	变色时间
1 : 1	4'29"变绿
1 : 1.2	5'27"变绿
1 : 1.4	8'50"变绿

1.2.4 不同的铜盐对制备碱式碳酸铜的影响

将表 4 中三种铜盐溶液各取 10.00 mL,碳酸钠溶液取 12.00 mL,即 $n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{CuCl}_2/\text{CuSO}_4) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1.2$ 。置于 70 ℃ 的恒温水浴槽中,5 min 后将三种不同的铜盐倒进碳酸钠溶液中,并不断搅拌。观察生成物的颜色变化。反应完成后,将产物抽滤并洗涤,置于 100 ℃ 烘箱中干燥 2 h,冷却后称重,计算产率。

表 4 改变不同铜盐

浓度: 0.5 mol/L		变色时间
A1	CuCl_2	6'47"
	Na_2CO_3	
A2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	24'14"变灰绿色
	Na_2CO_3	
A3	CuSO_4	5'30"
	Na_2CO_3	

2 结果与讨论

2.1 反应物浓度对碱式碳酸铜生成的影响

从表 5 可以看出,在温度和反应物比例不变的情况下,反应物浓度越大反应速率越快,这是因为增大反应物的浓度,活化分子数增加,化学反应的速率也随之增快。当两种物质的反应浓度都为 0.05 mol/L 时,20 min 未见有绿色沉淀生成。因此,选择浓度为 0.5 mol/L 的 CuSO_4 和 Na_2CO_3 继续后续实验。

表 5 浓度对碱式碳酸铜生成的影响

$c(\text{CuSO}_4) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	颜色(绿色)	t/min	沉淀物
0.5	0.5	深	4.63	多
0.25	0.25	较深	6.41	较多
0.05	0.05	无	>20	无

2.2 反应温度对制备碱式碳酸铜的影响

从表 6 可以看出温度越高反应速度越快,但是在 90 和 100 ℃ 下产物中混杂有黑色物质,这是因为温度越高铜离子越容易发生水解,产物中有部分氢氧化铜,氢氧化铜受热分解为黑色的氧化铜。在 30 和 50 ℃ 下,反应速率太慢,20 min 后均未见有绿色碱式碳酸铜沉淀生成。由此,最佳的反应温度定为 70 ℃,产率:86%。90 和 100 ℃ 条件下,因有杂质生成,故未计算产率。

表 6 温度对碱式碳酸铜生成的影响

温度/℃	时间/min	反应状态	产率/%	颜色
30	>20	浊液	—	蓝色
50	>20	浊液	—	蓝色
70	4.83	沉淀	86	绿色
90	4.05	沉淀	—	绿色+黑色
100	4.08	沉淀	—	绿色+黑色

2.3 反应物配比对制备碱式碳酸铜的影响

从表 7 可以看出 CuSO_4 和 Na_2CO_3 的三种不同的物质的量比下做的实验,均生成有绿色碱式碳酸铜,其中物质的量比 1 : 1,反应时间最短,物质的量比为 1 : 1.2 时产率最高,物质的量比为 1 : 1.4 时,产量反而下降了,可能是因为加入了过多的 Na_2CO_3 引起了盐效应。

表 7 不同物质的量比对碱式碳酸铜生成的影响

物质的量比	时间/min	产物状态	产率/%	颜色
1 : 1	4.48	绿色沉淀	83	绿色
1 : 1.2	5.45	绿色沉淀	93	绿色
1 : 1.4	8.83	绿色沉淀	79	绿色

从三种不同物质的量比得到的产物的红外光谱图(图 1)与市售的碱式碳酸铜的红外图(图 2)比较,结果显示产物均为碱式碳酸铜。但粉末衍射图结果显示,当物质的量比为 1 : 1 时,在 12.76° 和 25.68° 处有两个峰,而这两处的峰在市售的碱式碳酸铜的粉末衍射图中均未出现,这表明物质的量比为 1 : 1 的条件下,得到的产物纯度不佳。而另外两种比例下得到的产物较纯(图 3)。所以,最佳的反应比为 $n(\text{CuSO}_4) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1.2$ 。

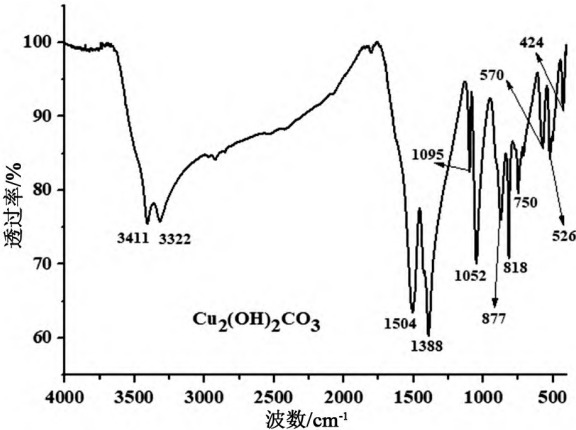


图 1 市售 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的红外图

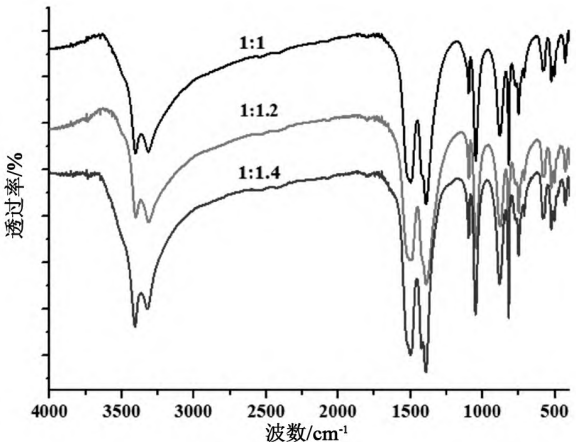


图 2 三种物质的量比下的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的红外图

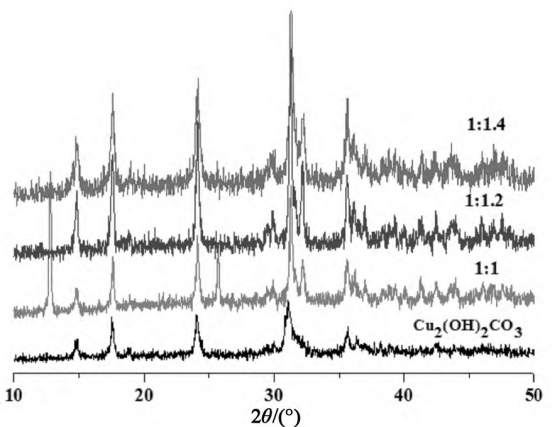


图 3 三种物质的量比下的产物与市售的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的粉末衍射图

(下转第 55 页)

xinhuanet.com/ln/2020-09/16/c_1126501016.htm.

- [17] TAKAHASHI K, YAMASHITA M, ICHIHARA T, et al. High-yielding tandem hydroformylation/hydrogenation of a terminal olefin to produce a linear alcohol using a Rh/Ru dual catalyst system [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49(26): 4488-4490.
- [18] TAKAHASHI K, YAMASHITA M, NOZAKI K. Tandem hydroformylation/hydrogenation of alkenes to normal alcohols using Rh/Ru dual catalyst or Ru single component catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(45): 18746-18757.
- [19] RODRIGUES F M S, KUCMIERCZYK P K, PINEIRO M, et al. Dual Rh-Ru catalysts for reductive hydroformylation of olefins to alcohols [J]. *Chem Sus Chem* 2018, 11(14): 2310-2314.
- [20] ZAKZESKI J, LEE H R, LEUNG Y L. One-pot synthesis of alcohols from olefins catalyzed by rhodium and ruthenium complexes [J]. *Applied Catalysis A General* 2010, 374(1/2): 201-212.
- [21] RÖSLER T, EHMAN K R, KÖHNKE K, et al. Reductive hydroformylation with a selective and highly active rhodium amine system [J]. *Journal of Catalysis* 2021, 400(2): 234-243.
- [22] GORBUNOV D, NENASHEVA M, NARANOV E, et al. Tandem hydroformylation/hydrogenation over novel immobilized Rh-containing catalysts based on tertiary amine-functionalized hybrid inorganic-organic materials [J]. *Applied Catalysis A General* 2021, 623: 118266.
- [23] CHEN C Y, JIN S C, ZHANG Z F, et al. Rhodium/Yanphos-catalyzed asymmetric interrupted intramolecular hydroaminomethylation of trans-1,2-disubstituted alkenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 138(29): 9017-9020.
- [24] NENASHEVA M, GORBUNOV D, KARASAEVA M, et al. Non-phosphorus recyclable Rh/triethanolamine catalytic system for tandem hydroformylation/hydrogenation and hydroaminomethylation of olefins under biphasic conditions [J]. *Molecular Catalysis* 2021, 516: 112010.
- [25] STROHMANN M, VOSSEN J T, VORHOLT A J, et al. Recycling of two molecular catalysts in the hydroformylation/aldol condensation tandem reaction using one multiphase system [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(23): 8444-8451.
- [26] GORBUNOV D, NENASHEVA M, GORBUNOV A, et al. One-pot synthesis of short-chain cyclic acetals via tandem hydroformylation-acetalization under biphasic conditions [J]. *Reaction Chemistry & Engineering* 2021, 6: 839-844.
- [27] LI X, QIN T T, LI L S, et al. One-pot synthesis of acetals by tandem hydroformylation-acetalization of olefins using heterogeneous supported catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2021, 151: 2638-2646.

(本文文献格式: 宫丁丁 林清泉. 铈催化剂在氢甲酰化反应的研究进展 [J]. 山东化工 2022, 51(3): 52-55.)

(全文 9700 字)

(上接第 51 页)

2.4 不同铜盐对制备碱式碳酸铜的影响

红外光谱和粉末衍射图谱见图 4、5。

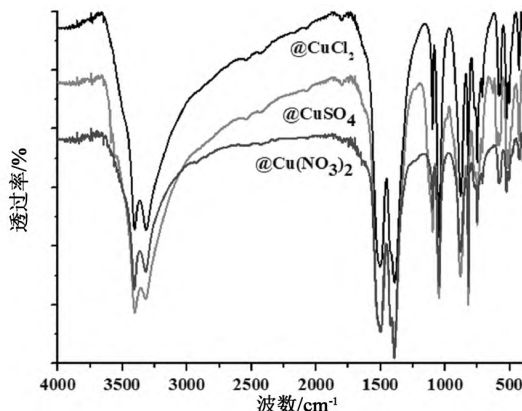


图 4 不同铜盐制备的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的红外图

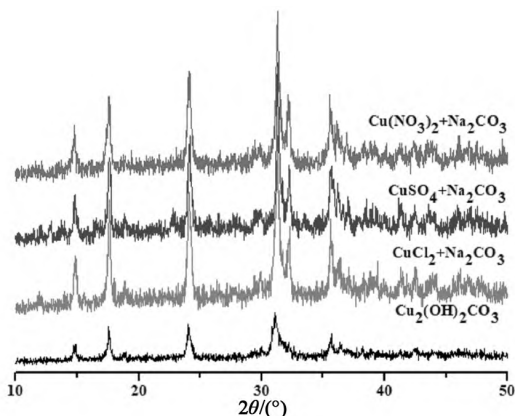


图 5 不同铜盐制备的与市售的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 粉末衍射图

从图 4、5 可以看出, 使用三种不同的铜盐均能得到碱式碳酸铜, 且纯度都较好。但从表 8 可以看出, 在相同的条件下, 即反应物物质的量比为 1 : 1.2, 温度为 70 °C 时, 当以 CuSO_4 与 Na_2CO_3 反应时, 产量最高, 而且反应最快。所以选择用 CuSO_4 制备碱式碳酸铜。

表 8 不同铜盐制备碱式碳酸铜的反应时间与产率

铜盐	是否有绿色沉淀	t/min	产率/%
CuSO_4	是	5.50	95
CuCl_2	是	6.78	60
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	是	24.23	63

3 结论

从产物的产量、颜色和状态, 并以粉末衍射和红外光谱辅助分析, 最终得出制备碱式碳酸铜最佳条件是 CuSO_4 和 Na_2CO_3 的物质的量比 1 : 1.2, 反应温度为 70 °C。

参考文献

- [1] 南京大学《无机及分析化学》编写组. 无机及分析化学 [M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社 2015: 264.
- [2] 天津化工研究院. 无机盐工业手册(上) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 419.
- [3] 张万强, 陈新华, 宋伟玲, 等. 《碱式碳酸铜的制备》学生实验方案的改进研究 [J]. 许昌学院学报 2015, 34(5): 97-101.
- [4] 管春平, 韦薇, 杨晓莹, 等. 大学无机化学实验中碱式碳酸铜制备方法探讨 [J]. 大学化学 2007, 22(6): 42-45.
- [5] 石少明, 梁宇宁, 梁敏. 无机化学实验中碱式碳酸铜的制备方法探讨 [J]. 实验技术与管理 2011, 28(9): 39-40.

(本文文献格式: 彭艳芬, 许宇倩. 碱式碳酸铜制备条件探究 [J]. 山东化工 2022, 51(3): 50-51+55.)

(全文 6700 字)