

正交实验法制备碱式碳酸铜及其组成测定*

张 晔** 孙 羽

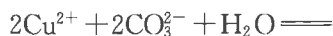
(赤峰学院化学化工学院 内蒙古赤峰 024000)

摘要 结合单因素实验,运用正交实验的方法,研究了实验室制备碱式碳酸铜中物料比、温度、时间3个因素对产率与组成的影响,并对产品进行红外表征。实验证明,影响产率的因素是物料比,影响反应速率的因素是温度,影响产品组成的主要因素是反应的时间。综合考虑产品组成、产率和实验课时间的因素,同浓度下硫酸铜和碳酸钠的体积比为1:1.2,反应温度75℃,初产品室温放置24 h,是最佳的制备条件。

关键词 正交实验 温度 时间 物料比 组成 碱式碳酸铜

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2016080118

在自然界中铜与空气中的氧气、二氧化碳和水等物质反应得到碱式碳酸铜 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 俗称铜锈或铜绿,是自然界中孔雀石的主要成分,呈暗绿色^[1]。实验室中制备碱式碳酸铜是由铜盐溶液与碳酸钠溶液混合制得:



由于该反应所用试剂无毒,使用仪器设备简单,能够较好地锻炼学生的实验设计及动手操作能力,因此碱式碳酸铜的制备实验在较多的无机实验教材中都有安排。实验要求不仅要保证产品质量,还要让学生掌握独立进行实验设计的方法^[2]。

近些年来很多学者对碱式碳酸铜的制备条件做了研究。对物料比、pH、混合顺序、混合温度、预热时间等方面作了探索^[3-9]。刘冰等^[10]通过该实验研究了培养学生设计能力的教学方法。

鉴于反应过程中有多因素的综合影响,王卫兵等^[11]利用正交实验的方法,综合考查了浓度、温度、物料比对产品的影响。由于副反应多^[12]、沉淀物悬浮等因素的影响,导致反应现象差异性不明显,所以学生在优化条件选择时出现较多的判断失误,仅通过产物颜色、反应速度的快慢及产品多少很难准确得出结论,不利于科研意识的培养。对此,吴健松等^[13]对不同反应时间下制备的产品,做了SEM形貌表征。

在实验中发现,产物的成分不仅随着反应时间在变化,与产品放置的时间也有密切的关系,随着

放置时间的延长,产物的颜色会有明显的变化。为此,在探索单因素实验的基础上,综合考虑多因素的影响,做了正交实验,探索了影响产品成分的主要因素和条件。考虑基础实验和实验课时的特点,通过简单的热重分析法对产品的组成做了分析。

1 实验

1.1 试剂和仪器

主要试剂有:无水碳酸钠、硫酸铜、氢氧化钠,试剂均为分析纯。主要仪器有:HG101-2A型电热鼓风干燥箱、SX4-10箱式电阻炉、天津市拓普仪器有限公司生产的傅里叶红外光谱仪、HH-ZK6型恒温水浴箱等。

1.2 实验原理

利用硫酸铜溶液和碳酸钠溶液的复分解反应制备碱式碳酸铜。由于 CO_3^{2-} 的水解反应,碳酸钠的溶液显碱性;因为碱式碳酸铜的溶解度较小,与氢氧化物的溶解度相近,所以当碳酸钠与硫酸铜溶液反应时,所得的产物是碱式碳酸铜。

1.3 正交实验设计

正交实验设计是选择部分有代表性的组合进行实验。通过对部分实验结果的分析,了解整体实验的情况,找出最佳的反应条件。选择混合比例(1:1、1:1.2、1:1.4)、混合温度(室温、50℃、75℃)、反应时间(0 h、12 h、24 h)3个

* 内蒙古自治区高等学校科学研究重点项目(NJZZ235);内蒙古自治区创新训练项目:具有高迁移率的有机硼有机发光二极管材料的分子设计与性能研究;直接甲醇燃料电池PtRu/C催化剂的制备及电催化氧化性能研究(201610138006)

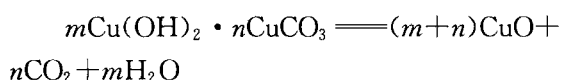
** 通信联系人, E-mail: zhangye699@163.com

因素,采用 $L_9(3^4)^{[14]}$ 正交实验对提取条件的组合进行优化(见表 1)。

1.4 分析方法

碱式碳酸铜中的氢氧化铜和碳酸铜的含量比值是不同的。实际上,用 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ 这个分子式表示碱式碳酸铜是不准确的,比较准确、科学的表达式应该是 $m\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{CuCO}_3$,因为在不同条件下制备的碱式碳酸铜的 m 值、 n 值需要具体测定^[15]。

碱式碳酸铜的分解反应化学方程式如下:



根据分解反应化学方程式,可得出如下方程:

$$123.56n + 97.57m = M \quad (1)$$

$$18m + 44n = M \cdot w \quad (2)$$

M 为碱式碳酸铜的式量, w 为碱式碳酸铜受热后的失重率。

联立方程 (1) (2),代入表 2 中各样品数据,得到 $m:n$ 的值^[15]。具体计算如表 2 所列。

1.5 实验内容

1.5.1 碱式碳酸铜的制备

将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液 120 mL 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液 120 mL (或按 1:1.2、1:1.4 的比例) 分别倒入 2 个 250 mL 的烧杯中,放在 50°C (或 75°C 或在室温下) 的恒温水浴锅中加热,恒温后,在相应温度下,将 CuSO_4 溶液呈柱状倒入到 Na_2CO_3 溶液中,同时充分搅拌。

保温沉降完全后,用适量的等温蒸馏水洗涤沉淀数次,每次洗涤所用蒸馏水的温度依次降低 3°C 。洗涤至用 BaCl_2 检验无 SO_4^{2-} 为止,然后进行抽滤。

抽滤完成后,将初产品置于 100°C 的干燥箱中干燥,烘干 2 h 后取出放在干燥器中冷却;将初产品放置一定时间 (0、12、24 h) 后称量,并观察颜色;计算产品产率。

实验结果见表 1。

从极差数值大小明显看出,影响产率的主要因素是物料比,极差为 4.94。由产率平均值看出,物料比为 1:1.4 的产率最高。符合制备规律。

1.5.2 碱式碳酸铜组成的测定

按表 1 制取的碱式碳酸铜,分别取一定质量的产品,置于马弗炉中 500°C 下灼烧至恒重,冷却后

分别对残留物进行称重,然后计算分析,得到 m 、 n 值,进一步确定产品的组成。结果见表 2。

表 1 正交实验中碱式碳酸铜的产率

Table 1 Basic copper carbonate yield in orthogonal experiment

实验 序号	影响因子			产率/ %
	反应物比例 ($\text{CuSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$)	反应温度/ $^\circ\text{C}$	产品放置 时间/h	
1	1:1.0	室温	0	87.18
2	1:1.0	50	12	93.66
3	1:1.0	75	24	87.68
4	1:1.2	室温	12	89.53
5	1:1.2	50	24	94.56
6	1:1.2	75	0	94.75
7	1:1.4	室温	24	96.36
8	1:1.4	50	0	90.28
9	1:1.4	75	12	96.70
K_1	268.52	273.07	272.21	—
K_2	278.84	278.50	279.89	
K_3	283.34	279.13	278.60	
$\bar{K}_1$	89.51	90.02	90.74	
$\bar{K}_2$	92.95	92.83	93.30	
$\bar{K}_3$	94.45	93.04	92.87	
极差 R	4.94	2.02	2.56	—
主次顺序	4.94 > 2.56 > 2.02			
优水平	1:1.4	75	12	—
优组合	1:1.4, 75, 12			

从表 2 中的极差 R 可见,关于时间的极差最大,为 0.189 0。由此说明影响产品组成的主要因素是放置时间。因为在放置过程中,产品会吸收空气中的水分和二氧化碳,自然形成合理的组成。其次是温度,因为升高温度可以促进水解,提供 OH^- ,在短时间内制得产品。而物料比对产品的组成没有明显的影响。

1.5.3 放置时间对产品组成的影响

为进一步验证放置时间对产品组成的影响。以 1:1 的物料比,在室温和 75°C 下,按照 1.5.1 的方法制备了碱式碳酸铜。结果如表 3。

从表 3 看出, 75°C 下可以迅速得到产品,而室温下放置一天后也同样可以得到产品。实验进一步说明放置时间会影响产品的成分。而较高温度下合成主要是可以缩短合成时间。

表 2 正交实验中碱式碳酸铜组成分析

Table 2 Analysis of basic copper carbonate composition by orthogonal experiment

实验 序号	影响因子			失重率 $w/\%$	m	n	m/n
	反应物比例 ($\text{CuSO}_4/\text{NaCO}_3$)	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	产品放置 时间/h				
1	1:1.0	室温	0	28.80	0.012 97	0.014 33	0.904 9
2	1:1.0	50	12	29.56	0.010 30	0.012 59	0.814 9
3	1:1.0	75	24	27.65	0.015 38	0.016 21	1.054 1
4	1:1.2	室温	12	29.37	0.010 44	0.012 42	0.840 3
5	1:1.2	50	24	27.16	0.011 91	0.010 58	1.125 9
6	1:1.2	75	0	26.12	0.015 10	0.011 63	1.198 0
7	1:1.4	室温	24	26.70	0.014 64	0.012 22	1.062 8
8	1:1.4	50	0	28.06	0.013 56	0.013 59	0.998 0
9	1:1.4	75	12	27.93	0.011 41	0.011 23	1.015 8
K_1	2.777 9	2.808 0	3.100 9	—	—	—	—
K_2	3.164 2	2.942 8	2.675 0				
K_3	3.076 6	3.267 9	3.242 8				
$\overline{K_1}$	0.926 0	0.936 0	1.033 6				
$\overline{K_2}$	1.054 7	0.980 9	0.891 7				
$\overline{K_3}$	1.025 5	1.089 3	1.080 9				
极差 R	0.128 7	0.153 3	0.189 0	—	—	—	—

表 3 时间对碱式碳酸铜成分的影响

Table 3 The influence of time to basic copper carbonate composition

温度	放置时间/h					
	0	8	12	24	36	48
室温	蓝	蓝	蓝绿	蓝绿	翠绿	翠绿
75 $^{\circ}\text{C}$	翠绿	翠绿	翠绿	翠绿	翠绿	翠绿

1.5.4 碱式碳酸铜结构表征

将表 3 中室温下放置 48 h 和 75 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的样品进行红外表征, 结果如图 1。从碱式碳酸铜样品的红外光谱图中看出, 在 3 401.14 (3 404.28) cm^{-1} 和 3 314.31 (3 312.95) cm^{-1} 处有 2 个共轭的小吸收峰, 是由于碱式碳酸铜分子中含有 O—H, 分子间氢键的伸缩振动产生的红外吸收峰。而在 1 518.17 (1 516.77) cm^{-1} 、1 389.96 cm^{-1} 、883.20 cm^{-1} 和 754.32 cm^{-1} 处的吸收峰则属于 CO_3^{2-} 的红外吸收^[3]。

在 3 000~2 500 cm^{-1} 和 1 650 cm^{-1} 附近没有出现吸收峰, 表明样品中不存在游离的羧基。

位于 576.18 cm^{-1} 和 532.99 cm^{-1} (582.93 cm^{-1} ~513.42 cm^{-1}) 处的吸收峰可归属为 Cu—O 的伸缩振动^[4]。

在碱式碳酸铜的红外谱图中, 1 047.06 cm^{-1}

(1 04.53 cm^{-1}) 分别是 SO_4^{2-} 的振动吸收峰。表明产品中含有 SO_4^{2-} , 说明洗涤不够彻底, 或者有部分碱式硫酸铜混杂^[3]。

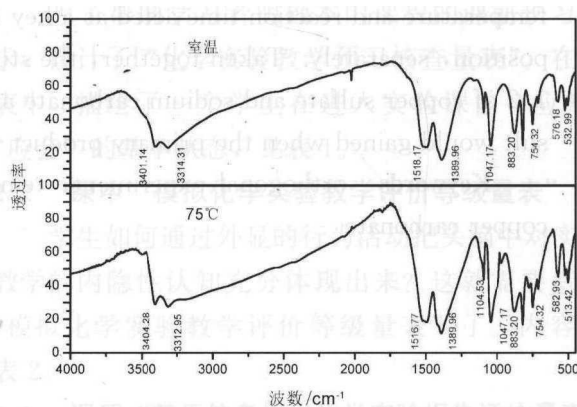


Fig. 1 Basic copper carbonate infrared spectrum

图 1 碱式碳酸铜样品的红外光谱图

2 结论

作为物质制备实验, 产品的组成、产率等是多方面因素综合影响的结果; 通过正交实验及分析看出, 物料比是影响产率的主要因素, 温度是影响反应速率的主要因素, 影响产品组成的主要因素是碱式碳酸铜产物放置的时间。结合组成和产率 2 个因素, 同时考虑实验课的时间, 得出制备碱式碳酸铜的最佳条件是: 同浓度 (0.5 mol · L⁻¹) 下硫酸铜

和碳酸钠的体积比为 1 : 1.2, 温度 75 ℃, 得到初产品后放置 24 h. 倘若是工业制备, 可以在室温下进行。

参 考 文 献

- [1] 张引莉, 范广, 孙家娟, 等. 大学化学, 2015, 30 (5): 55—58
- [2] 赵新华. 无机化学实验. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2014: 251—252
- [3] 孙和云. 氧化铜、碱式碳酸铜纳米矿物的合成及其表面络合研究. 济南: 济南大学硕士学位论文, 2012
- [4] 宋力, 刘小玉, 王晓兰, 等. 天津化工, 2010, 24 (6): 30—32
- [5] 秦建芳, 马会宣. 应用化工, 2011, 40 (12): 2144—2146
- [6] 陈静, 石晓波, 龚丽维, 等. 大学化学, 2012, 27 (5): 78—82
- [7] 苏黎宁, 薛永强, 赵苗芝, 等. 应用化工, 2012, 41 (1): 23—25
- [8] 张世仙, 舒仕凯, 罗宿星, 等. 广东化工, 2012, 39 (10): 14—15
- [9] 石少明, 梁宇宁, 梁敏, 等. 实验技术与管理, 2011, 28 (9): 39—43
- [10] 刘冰, 金娟, 祝丽荔, 等. 化学教育, 2016, 37 (2): 24—28
- [11] 王卫兵, 赵跃强, 孙鸿. 应用化工, 2014, 43 (7): 1273—1275
- [12] 管春平, 韦薇, 杨晓莹, 等. 大学化学, 2007, 22 (6): 42—45
- [13] 吴健松, 梁海群, 周春燕, 等. 茂名学院学报, 2007, 17 (6): 10—12
- [14] 张仁志. 环境综合实验. 北京: 中国环境科学出版社, 2007: 246—253
- [15] 廖玉贤, 王铎, 王菊平, 等. 湖北农业科学, 2012, 51 (14): 3007—3008

Preparation of Basic Copper Carbonate with Orthogonal Experiment and Determination of Its Composition

ZHANG Ye** SUN Yu

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Chifeng University, Chifeng 024000, China)

Abstract In this paper, three key factors to the yield of basic copper carbonate preparation including material ratio, temperature and reaction time were studied. The composition of prepared basic copper carbonate was also researched in detail with infrared detection, orthogonal experiment and single factor experiment. The results indicated that in the reaction, material ratio, temperature and reaction time acted as a key factor for the yield, reaction rate and products composition, separately. Taken together, the study further exhibited that with a volume ratio of 1 : 1.2 of copper sulfate and sodium carbonate at the same concentration, the best experimental result would gained when the primary product was kept for 24 hours under 75 ℃.

Keywords orthogonal experiment; temperature; time; material ratio; composition; basic copper carbonate