

二草酸合铜酸钾的绿色制备和形貌控制

吴朝军, 尹明彩*, 张嘉恒

郑州大学化学学院(平原实验室), 郑州 450001

摘要: “二草酸合铜酸钾的制备”是一个经典的无机化学实验, 通过该实验可以进一步提高学生的称量、水浴加热、蒸发浓缩、结晶、减压过滤等基本操作技能。但原实验方案中是以重新制得的氢氧化铜经热解得到的氧化铜为原料, 存在资源浪费、环境污染和产物形貌难以控制等问题。本文从绿色化学的理念出发, 对该实验进行了改进。一方面创新性地使用前期回收的氢氧化铜为原料, 实现了资源的有效利用; 另一方面通过对反应液体积和冷却条件的简单控制, 方便地实现了对产物形貌的调控。同时将显微镜引入用于观察产物的形貌, 不仅提高了实验的趣味性, 还可进一步引导学生对影响产物形貌的原因进行探究。改进后的实验方案和实验内容不仅提高了资源利用率, 降低了污染, 提升了学生的绿色合成理念, 且更有助于培养学生的科研素养。

关键词: 氢氧化铜; 二草酸合铜酸钾; 绿色合成; 形貌控制

中图分类号: G64; O6

Green Production of Potassium Bis(oxalato)cuprate(II) and Control on Morphology

Chaojun Wu, Mingcai Yin*, Jiaheng Zhang

College of Chemistry (Pingyuan Laboratory), Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China.

Abstract: Preparation of potassium bis(oxalato)cuprate(II) is a classical inorganic chemistry experiment that helps students refine essential skills such as weighing, water-bath heating, evaporation-crystallization, and vacuum filtration. However, in the traditional experimental scheme, copper oxide obtained from the pyrolysis of copper hydroxide is used as raw material, which leads to waste of resources, environmental pollution and challenges in controlling the product morphology. This study introduces improvements based on green chemistry. Firstly, previously recovered copper hydroxide was innovatively used as the raw material, enhancing resource utilization. Secondly, simple adjustments to the reaction liquid volume and cooling conditions were employed to conveniently control morphology. Simultaneously, microscope was also introduced to observe the product morphology, enhancing the experiment's engagement and guiding students in exploring factors affecting morphology. The improved experimental procedure not only boosts resource efficiency and reduces pollution, but also promotes the concept of green synthesis and cultivates students' scientific research literacy.

Key Words: Copper hydroxide; Potassium bis(oxalato)cuprate(II); Green synthesis; Morphology control

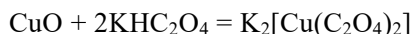
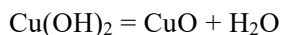
“二草酸合铜酸钾的制备”是一个经典的4学时无机化学实验, 它的开设不仅能够巩固和提高学生对称量、水浴加热、蒸发浓缩、减压过滤等基本操作的掌握, 还可提升学生对无机化学课程中配合物相关基础理论知识的理解。在原有的实验设计中, 二草酸合铜酸钾的制备方案是先将硫酸铜和

收稿: 2024-04-15; 录用: 2024-07-04; 网络发表: 2024-10-11

*通讯作者, Email: mcyin@zhu.edu.cn

基金资助: 郑州大学教育教学改革研究与实践项目(2023ZZUJGXM042)

氢氧化钠反应制得氢氧化铜，然后将其煮沸处理得到氧化铜，再将生成的氧化铜与草酸氢钾反应得到产物^[1-3]。有关反应方程式为：



在实验开设过程中我们发现，此实验方案存在以下不足：

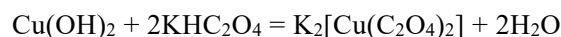
(1) 其中氢氧化铜的制备是与实验“氢氧化铜的制备”中的内容相重复的，而且“氢氧化铜的制备”实验中制得的产物仅有少量被后续用于“氢氧化铜中氢氧根的含量测定”实验，大量剩余产品仅是被回收搁置。这不仅造成了实验内容的重复，还带来了资源浪费和环境污染。

(2) 利用氢氧化铜煮沸生成的氧化铜较难完全与草酸氢钾反应，实验过程中需要通过趁热抽滤来除去未反应掉的少许氧化铜。但抽滤此过程中极易造成产品的提前结晶析出，不利于对产物二草酸合铜酸钾形貌的控制。

(3) 使二草酸合铜酸钾结晶析出的方式是将40 mL溶液蒸发浓缩至原体积的一半，再于室温下自然冷却。但由于蒸发浓缩时间较长会造成溶剂挥发量不易控制，再加上蒸发皿一半的量也很难把控，造成大多数同学得到的产物为针状和片状晶体的混合物，难以实现对产物形貌的控制，更难以对影响产物形貌的因素进行探究。

(4) 学生仅是通过肉眼观察来判断各自产物的形貌，对形貌描述的准确性不足。

为了解决上述问题，在本文中我们改用前期实验中回收的氢氧化铜为原料，通过它与草酸氢钾的反应来制备二草酸合铜酸钾，反应方程式为：



这样不仅避免了资源浪费，降低了环境污染，还可培养学生的绿色化学理念。同时，我们对冷却结晶析出产物的方法进行了改进，通过对反应液体积的简单控制，方便地实现了对产物形貌的调控。此外，我们还将显微镜引入到了实验中，让学生可以更清晰观察并准确描述出自己所获得产物的形貌和颜色，不仅提高了实验的趣味性，还培养了学生分析问题、探究问题的科研素养。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为以往实验回收，无水碳酸钾(K_2CO_3)和二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为分析纯，均购自国药集团化学试剂有限公司。所有实验用水均为去离子水。

1.1.2 仪器

电子天平(JY2002, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司); 隔膜真空泵(GM-0.33A, 天津市津腾实验设备有限公司); 恒温磁力搅拌器(81-2型, 上海司乐仪器有限公司); 显微镜(XTS20G, 北京福凯仪器有限公司, 所有显微镜下拍摄图片的放大倍数均为20倍)。

1.2 二草酸合铜酸钾的制备

称取3.0 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，加入到盛有一定量去离子水的100 mL锥形瓶中，微热搅拌使其溶解。称取2.2 g K_2CO_3 ，在冷水浴中搅拌下将其分批加入上述锥形瓶中(注意控制反应液温度低于85 °C)，得无色澄清溶液(若 K_2CO_3 加完后未完全溶解，可微热使其溶解)。向该溶液中加入0.78 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，并将锥形瓶置于已升温至85 (±2) °C的水浴中，搅拌下反应3 min，得深蓝色澄清溶液。迅速将该溶液分成3份，分别采用不同的方式进行冷却：(1) 自来水中(~15 °C)冷却；(2) 室温下(~20 °C)自然冷却；(3) 原热水浴中缓慢冷却，即可得到不同形貌的晶体。将不同条件下结晶析出的晶体经减压过滤分离，即得到具有不同形貌的二草酸合铜酸钾。

1.3 产物形貌观察

取上述各条件下结晶析出的晶体，用显微镜观察形貌。

2 结果与讨论

由以往研究结果可知，制备所得的二草酸合铜酸钾晶体会存在针状和片状两种形貌，二者的组成分别为 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。就晶体结构而言，在针状的四水合物中，每个 Cu^{2+} 为四配位，与来自两个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的4个O原子配位，每个 K^+ 为八配位，与来自三个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和四个水分子的8个O原子配位， Cu^{2+} 和 K^+ 通过 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 连接起来形成二维结构。与针状的四水合物不同，片状的二水合物为三维结构，且其中存在两种配位环境的 Cu^{2+} 和 K^+ 。 $\text{Cu}1$ 与来自两个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和两个水分子的6个O原子配位， $\text{Cu}2$ 仅与来自四个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的6个O原子配位。 $\text{K}1$ 与来自五个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和三个水分子的8个O原子配位， $\text{K}2$ 却是与来自七个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和一个水分子的8个O原子配位^[4,5]。此外，研究中人们还发现片状 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有较针状 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 更好的稳定性^[6-8]，且结晶析出条件会影响所得产物的形貌^[7]。为此，我们在实验过程中首先对结晶析出条件、反应液体积等实验条件对产物形貌的影响进行了探究。

2.1 结晶析出条件对产物形貌的影响

我们首先将草酸氢钾溶液的体积固定为35 mL，探究了产物结晶析出条件对其形貌的影响，采用的结晶析出条件有自来水中冷却，室温下自然冷却和于原反应所用热水浴中缓慢自然降温三种，所得结果如图1所示。可见自来水中冷却所析出产物均为针状(图1a)，室温下自然冷却得到的是长的针状和片状晶体的混合物(图1b)，但将溶液于原热水浴中缓慢冷却得到的几乎均为片状晶体(图1c)。我们认为产生以上结果的原因恰是由于针状晶体的组成为 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，片状晶体的组成为 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，因而当快速冷却结晶析出时，更易于生成动力学控制的四水合物，而缓慢冷却结晶析出时，更易于生成热力学控制的二水合物^[6]。

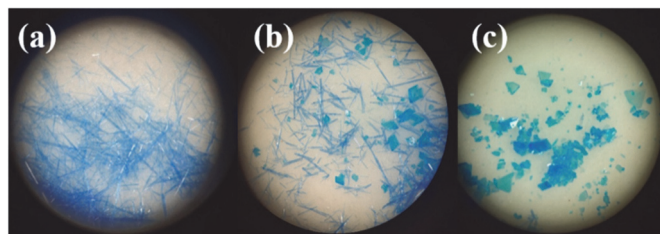


图1 反应液体积为35 mL时不同结晶条件析出晶体照片

(a) 自来水中冷却；(b) 室温下自然冷却；(c) 原热水浴中缓慢冷却

2.2 反应液体积对产物形貌的影响

除了结晶析出的条件，我们在实验过程中还发现草酸氢钾溶液的体积，即晶体析出时溶液的浓度对产物的形貌也存在着显著影响^[6-9]。当我们将反应液体积由35 mL减少至30 mL，即增大溶液浓度时，自来水中冷却时就有少许片状晶体析出(图2a)；当反应液体积由35 mL增加为40 mL，即溶液浓度变小时，自来水中冷却和室温下自然冷却得到的产物基本都是针状的(图2d、e)，仅有在热水中缓慢冷却时得到了针状和片状混合物。而当反应液体积从30 mL进一步减少至仅为25 mL，即溶液浓度更大时，三种冷却方式得到的晶体均为片状(图2g-i)，差别仅体现在晶体的尺寸上，降温的速率越慢，析出晶体的尺寸越大。

此外，当反应液体积为25 mL时，氢氧化铜和草酸氢钾反应过程中存在着少量蓝色不溶物，显微镜下观察发现其为细小的颗粒状二草酸合铜酸钾晶体(图3)。为此，在实验教学中建议采用35 mL反应液进行二草酸合铜酸钾的制备，以便能够更好地探究冷却结晶析出条件对产物形貌的影响规律。

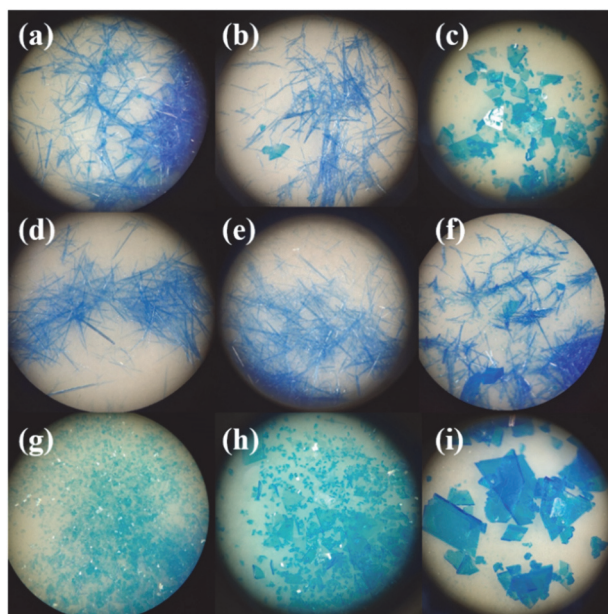


图2 反应液体积为30 (a-c)、40 (d-f)和25 (g-i) mL时不同结晶条件下析出晶体显微镜下照片

从左到右依次为：自来水冷却、室温下自然冷却、原热水浴中缓慢冷却

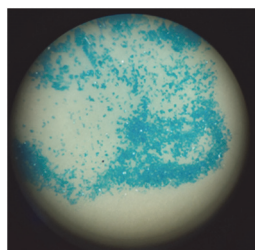


图3 反应液为25 mL时溶液中不溶物在显微镜下的照片

2.3 反应容器和反应时间对产物形貌的影响

在实验过程中我们还注意到，当固定反应液体积为35 mL，将反应容器由锥形瓶改为烧杯(250 mL)时，即使反应时间仍为3 min，三种条件下析出晶体的形貌与在100 mL锥形瓶中反应时存在明显差别。不仅自来水冷却得到的产物中已存在两种形貌(图4a)，室温下自然冷却和热水中缓慢冷却得到产物的形貌也发生了很大程度的改变，不仅针状晶体变得更粗，块状晶体也变得更厚(图4b、c)。至于产生该结果的原因，应是由于反应容器的形状、大小均会影响到加热过程中溶剂的挥发量，即

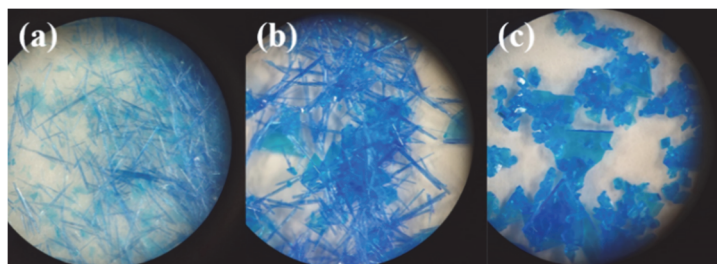


图4 反应液为35 mL、反应容器为100 mL烧杯时不同结晶析出条件下所得产物在显微镜下的照片

(a) 自来水中冷却；(b) 室温下自然冷却；(c) 原热水浴中缓慢冷却

影响了反应液的浓度。此外，反应的时间也存在着同样的影响，当反应时间延长时也会产生此种后果。为此，我们将制备所用反应容器固定为100 mL锥形瓶，反应时间固定为3 min (85 °C下此时间内0.78 g氢氧化铜可完全溶解)。此外，为了控制反应液的挥发量，除了需要做好水浴温度的控制(± 2 °C)，还需要注意应首先将水浴温度稳定在约85 °C，再将装有反应混合物的锥形瓶放入热水浴中。

2.4 针状晶体到片状晶体的转化

研究者以往对于针状四水合物在氮气中的热重测定结果表明由于它为动力学控制产物，稳定性较差，在约50 °C的较低温度下即会失去2个结晶水转变为二水合物^[7]，二水合物在约107 °C会继续失去两分子水生成无水二草酸合铜酸钾^[10,11]。此外，在一定的条件下针状晶体也易于转化为更稳定的片状晶体^[6,8,12]。我们在实验过程中也发现，将反应液为40 mL于自来水中冷却条件下析出的针状晶体(图2d)于原溶液中静置1月，晶体会缓慢地逐渐由针状完全转变为大的块状(图5)。再者，加热有利于晶体从针状向片状的转化，将含有针状晶体的溶液在微热下晃动仅约1 min，针状晶体即可完全转化为片状(图6)，但该快速转化过程所得片状晶体的尺寸比静置条件下转化得到的要小得多。

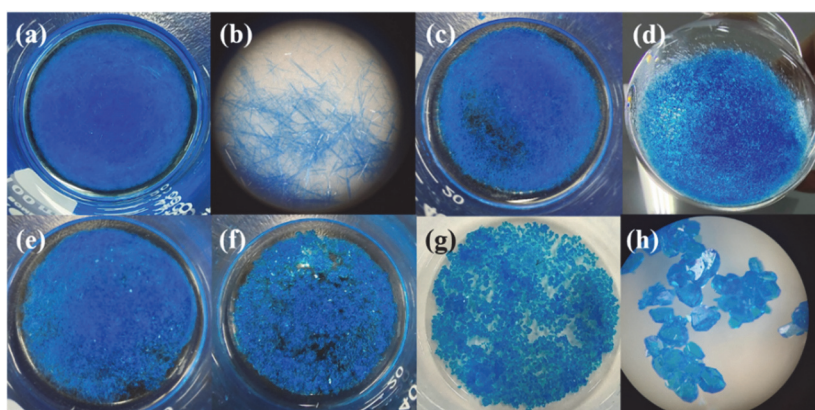


图5 反应液为40 mL时室温下自然冷却析出晶体在溶液中静置不同时间(天)的图片和显微镜下的照片

(a, b) 0, (c) 7, (d) 10, (e) 17, (f) 22, (g, h) 30 (其中图b和h为显微镜下的照片)

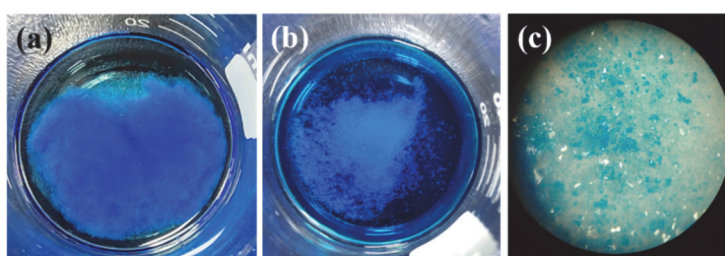


图6 反应液为40 mL时自来水中冷却条件下析出的针状晶体的图片(a)和微热后转化得片状晶体图片(b)及显微镜下的照片(c)

2.5 针状晶体的风化

针状晶体除了在形貌上易于转化为片状，其不稳定性还体现在很容易失去结晶水而发生风化^[7]。另外我们在实验中还发现针状晶体越细小，风化越容易发生(1 h内即风化完全，图7a、b)，而较粗大的近棒状晶体经历5 h还未风化完全(图7c、d)。同时，为了进一步验证片状晶体的稳定性，观察针状晶体久置后的变化，我们还将得到的两种形貌的晶体进行了长时间放置。发现放置3个月后片状晶体仍保持原来的结晶状态(图8a)，而针状晶体虽仍基本维持原形貌，但已经完全风化，在颜色上已完全由最初生成时的深蓝色变为浅蓝色(图8b)。

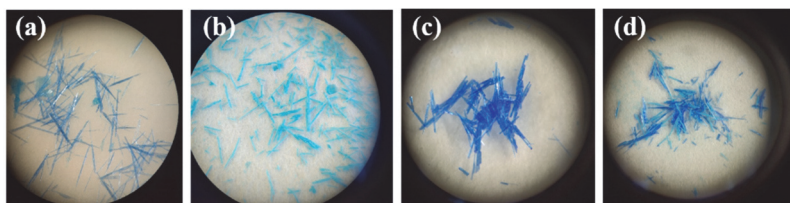


图7 细(a、b)和粗(c、d)针状晶体风化前后在显微镜下的照片

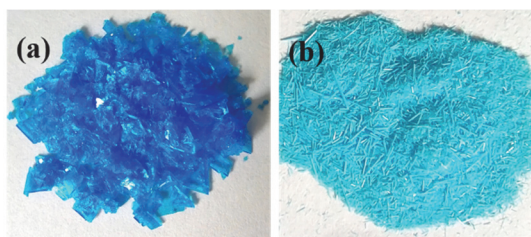


图8 片状(a)和针状晶体(b)放置3个月后的图片

3 实验改进效果评价和创新性

为了验证该改进方案的有效性和稳定性，在进行多次重复制备的基础上，我们在教学过程中实施了该改进方案。结果表明：

(1) 氢氧化铜较氧化铜反应速率更快，在当前设计的实验条件下可溶解完全，因而仅通过控制反应液的体积就可实现对产物形貌的有效控制；

(2) 该改进方案使得前期回收的氢氧化铜物尽其用，不仅节约了资源，减少了污染，还培养了学生的绿色合成理念；

(3) 通过引入显微镜来观察晶体的形貌，提高了实验的趣味性，提升了教学效果，还可引导学生对影响晶体形貌的原因进行探究，初步培养了学生的科研素养。

4 实验安排建议

在实际教学过程中，建议将班级的学生分组，每组4人，并安排组内的各学生分别采用不同的实验条件进行制备。具体地，其中3名学生可分别按反应液的体积为30、35、40 mL进行实验，并将反应后所得溶液分成3份，采用不同的冷却方式使产物结晶析出，剩余1人仍按原CuO方案进行实验。这样一来不仅可以使学生更好的体会实验条件、制备方法对产物组成、形貌等的影响，并可使他们更深入的理解绿色化学的理念。

5 结语

本文对二草酸合铜酸钾的制备实验进行了大幅度改进。一方面创新性的使用前期回收的氢氧化铜为原料，不仅减少了浪费，降低了污染，还为学生树立了绿色合成理念；另一方面详细探究了反应液体积和冷却方式对产物形貌的影响，不仅实现了对晶体形貌的调控，还丰富了教学内容。此外，还通过引入显微镜，提高了实验的趣味性，培养了学生发现问题、探究问题的能力和科研素养。

参 考 文 献

- [1] 黄涛, 张明通. 无机化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2018: 8.
- [2] 冯丽娟. 无机化学实验. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2013: 7.
- [3] 崔爱莉. 基础无机化学实验. 北京: 清华大学出版社, 2018: 2.

- [4] Fan, J.; Sun, W.; Okamura, T.; Yu, K.; Ueyama, N. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 240.
- [5] 刘絮, 李子峰, 孟祥茹. 大学化学, **2022**, *37* (11), 2209033.
- [6] Cui, A. L., Wei, J. Z.; Yang, J.; Kou, H. Z. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86* (5), 598.
- [7] 袁秋萍, 张丽霞. 大学教育, **2017**, No. 3, 82.
- [8] 欧阳宇, 米冉. 湖北师范学院学报, **2012**, *32* (1), 80.
- [9] 李俊玲, 房川琳, 邹清, 白蓝, 刘媛. 实验科学与技术, **2019**, *17* (2), 6.
- [10] 秦剑. 辽宁师专学报, **2008**, *10* (4), 103.
- [11] 钟国清, 王心安. 湖南师范大学自然科学学报, **2017**, *40* (6), 49.
- [12] Zhang, B.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Yan, X.; Zhu, D. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 5062.