

硫酸四氨合铜 (II) 制备实验的改进与探究

杜意愿*, 杜敏, 李晋娜, 徐梓翔, 崔效源*

晋中学院化学化工系, 山西晋中

摘要: 为解决传统硫酸四氨合铜 (II) 制备实验中存在的氨污染问题, 并充分利用学生实验制备的碱式碳酸铜原料, 本研究对实验装置进行了系统性改进: 采用封闭式三颈烧瓶反应体系, 配合冷凝回流装置与酸吸收尾气处理系统, 有效控制氨气逸散。通过优化结晶工艺参数 (结晶时间、温度及乙醇体积分数), 实现了实验的绿色化与安全化提升。研究确定最佳条件为: 乙醇体积分数25%、10°C静置结晶60 min, 所得产物为纯相 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 蓝色针状晶体, 产率达96. 95%。改进后的实验方案不仅显著提升了教学实验的环保性与安全性, 还为配位化合物的制备工艺优化及性质研究提供了实践参考。

关键词: 硫酸四氨合铜 (II); 碱式碳酸铜; 氨水; 制备工艺优化; 结晶条件

Improvement and Investigation of the Preparation Experiment for Tetraamminecopper(II) Sulfate

Yien Du*, Min Du, Jinna Li, Zixiang Xu, Xiaoyuan Cui*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong, Shanxi

Abstract: Using an enclosed three-necked flask reaction system, combined with a condenser reflux device and an acidic absorption system for tail gas treatment, effectively controlled ammonia gas escape. By optimizing crystallization process parameters (crystallization time, temperature, and ethanol volume fraction), the experiment achieved enhanced green chemistry and safety. The study determined the optimal conditions to be: ethanol volume fraction of 25%, static crystallization at 10 °C for 60 minutes. The resulting product was pure-phase $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ blue needle-like crystals, with a yield reaching 96.95%. The improved experimental protocol not only significantly enhanced the environmental friendliness and safety of the teaching experiment but also provided practical reference for the optimization of preparation processes and property studies of coordination compounds.

Keywords: Tetraamminecopper(II) Sulfate; Basic Copper Carbonate; Aqueous Ammonia; Preparation Process Optimization; Crystallization Conditions

* 作者简介: 杜意愿 (1978-), 男, 河北成安人, 教授, 博士, 研究方向: 教育教学管理。崔效源 (1993-), 男, 山西寿阳人, 讲师, 博士, 研究方向: 教育教学管理。

“硫酸四氨合铜(II)的制备”是大学及中学无机化学实验中的经典项目之一,既能帮助学生理解配位化合物的性质,又能综合训练无机物制备与滴定分析的实验技能[1,2]。因其重要教学价值,该实验被《化学合成技术实验(新形态版)》教材收录[3]。然而,教材中该实验设计存在以下不足:原料采用商业化五水硫酸铜,没有考虑到使用上一个实验制备的碱式碳酸铜为原料;反应在开放体系(试管或烧杯等)开中进行,浓氨水挥发导致环境污染及健康风险[3];乙醇使用后未明确回收方案,经济性不足;产物为粉末状,不利于学生理解晶体结构。

针对上述问题,本研究提出以下改进方案:以碱式碳酸铜为原料制备硫酸铜,进而制备硫酸四氨合铜(II);系统探究结晶时间、温度及乙醇体积分数对晶体外观和产率的影响;采用三颈烧瓶为反应装置的封闭体系,结合冷凝回流与酸吸收尾气处理装置,减少氨气逸散;设计乙醇蒸馏回收流程再利用方案,提升实验经济性与环保性。改进后的实验方案在保留原实验核心内容的基础上,实现了绿色、安全性与理论实践结合的多重提升,更符合无机化学实验的教学目的。

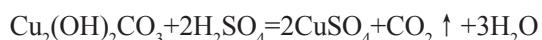
1 实验部分

1.1 实验原理

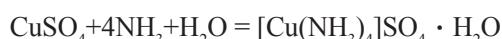
硫酸四氨合铜(II) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),是一种深蓝色正交晶体,具有金属光泽,易溶于水形成深蓝色导电溶液,但难溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。该化合物常温下热稳定性良好,受热时分解产生氨气并失去结晶水。其化学性质表现为:与强碱溶液反应生成蓝色 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀;在碱性电镀工艺中作为核心电镀液组分;其铜氨溶液体系可用于人造丝制备等领域。工业上,该物质可用作杀虫剂、媒染剂及含铜化合物合成前驱体;分析化学领域利用其标准溶液进行铜含量检测及特定阴离子的配位检验。

传统教材实验存在以下不足:制得的硫酸四氨合铜(II)为粉末状,学生难以直观认知其晶

体结构特征。针对此问题,本文提出改进方案:以实验室自制碱式碳酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$,天然孔雀石主要成分)废弃物为原料[4],经硫酸酸解制备五水硫酸铜晶体($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),反应方程式为:



将所得硫酸铜晶体溶解后,向溶液中缓慢滴加浓氨水,通过控制反应条件生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子。待溶液冷却至室温后,采用无水乙醇进行结晶诱导,最终制得规则的一水合硫酸四氨合铜(II)晶体,反应方程式为:



1.2 仪器和试剂

烧杯、量筒、玻璃杯、三颈烧瓶、分液漏斗、蛇形冷凝管、洗气瓶、布氏漏斗、抽滤瓶、电子天平(FB224型)、磁力搅拌器(84-1A型)、循环水式多用真空泵(SHZ-D(III)型)、X射线粉末衍射仪(XRD-6100型)、恒温水浴锅(HH-8型)、同步热分析仪(STA6000型)、单晶X-射线衍射仪(XtaLAB Synergy-i)。

碱式碳酸铜(自制)、浓氨水(分析纯25%)、无水乙醇(分析纯)、硫酸(3 mol/L)。

1.3 实验装置

制备硫酸四氨合铜(II)的实验装置如图1所示。

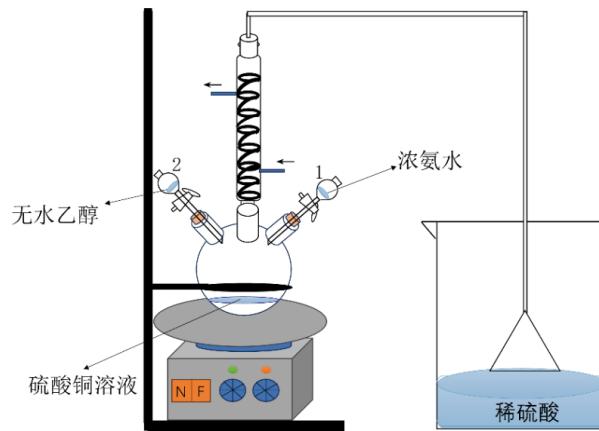


图1. 制备水合硫酸四氨合铜(II)的实验装置

1.4 实验步骤

(1) 硫酸铜晶体的制备

称取5.00 g的碱式碳酸铜晶体，向其中逐滴加入3 mol/L硫酸，边加边搅拌，观察到固体逐渐溶解，溶液由无色变为蓝色，同时有气泡产生。继续滴加硫酸，直至不再有气泡产生为止。过滤反应后的溶液，除去未反应杂质，得到澄清的CuSO₄溶液。将溶液转移至蒸发皿中，加热蒸发浓缩，冷却结晶，得到硫酸铜晶体[5]。

(2) 硫酸四氨合铜(II)的制备

分离硫酸铜晶体与母液，用滤纸吸干表面水分，得到硫酸铜晶体。称取2.00 g硫酸铜晶体，转移至100 mL洁净三颈烧瓶中，在分液漏斗1中加入10 mL浓氨水，分液漏斗2中加入5 mL无水乙醇（见图1）。向三颈烧瓶中加入10 mL蒸馏水，安装好实验装置。磁力搅拌至硫酸铜晶体完全溶解，打开分液漏斗1缓慢滴加浓氨水，滴加完毕后关闭磁力搅拌器。再打开分液漏斗2，逐滴加入无水乙醇，尽量减少液面晃动，盖上表面皿，放入冰箱静置冷却一段时间。减压过滤，用无水乙醇淋洗，用砂芯过滤装置抽滤至干，称量晶体质量、记录外观，并根据硫酸铜物质的量计算产率。

2 结果与讨论

2.1 实验特点

(1) 采用三颈烧瓶作反应器并配蛇形冷凝管冷凝回流氨气

传统教材中，硫酸铜溶液与过量浓氨水反应生成硫酸四氨合铜(II)时，常用烧杯作为反应器。但敞口烧杯在磁力搅拌不当时易引起液体飞溅，存在安全隐患，且浓氨水逸散到空气中，危害环境与师生健康。使用三颈烧瓶并外接蛇形冷凝管，可有效防止浓氨水逸散，更环保、安全。

(2) 增设尾气吸收装置

制备硫酸四氨合铜(II)时，反应会持续放出有刺激性气味的氨气。若未经处理直接排放，会污染实验室周围环境。即使在通风橱中进行，刺激性气味仍可能刺激师生呼吸系统，影响健康与实验正常进行。本实验装置用3 mol/L稀硫酸溶液吸收逸散氨气，即使无通风橱，实验也能安全、顺利开展。

2.2 结晶时间对产物外观及产率的影响

为探究结晶时间对硫酸四氨合铜(II)外观及产率的影响，进行了5组对照实验。称取2.00 g硫酸铜晶体置于三颈烧瓶中，加入10 mL蒸馏水，启动

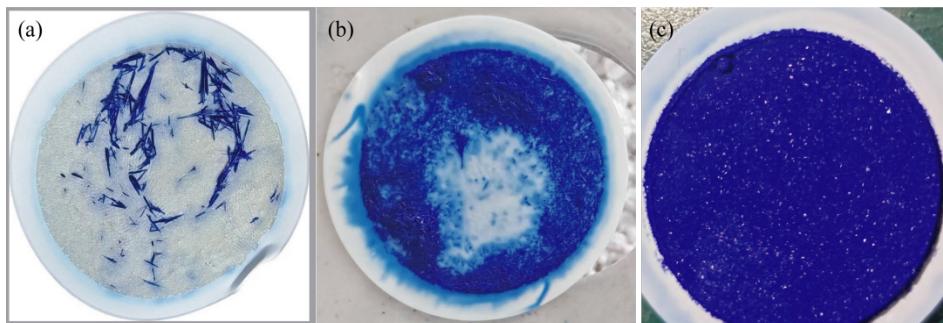


图2. 不同结晶时间制备的硫酸四氨合铜(II)：(a) 40 min、(b) 50 min和(c) 60 min

表1. 结晶时间对产物的影响

编号	1	2	3	4	5
结晶时间/min	20	30	40	50	60
产物状态	无晶体	无晶体	针状晶体	针状晶体	针状晶体
产品质量/g	0	0	0.04	0.13	1.77
产率/%	0	0	2.03	6.60	89.85

磁力搅拌器, 待固体完全溶解后, 缓慢加入10 mL浓氨水并充分反应。反应结束后, 关闭磁力搅拌器, 随后滴加5 mL无水乙醇, 用橡胶塞密封三颈烧瓶, 置于10℃冰箱中静置结晶, 5组实验的结晶时间分别设定为20 min、30 min、40 min、50 min、60 min。制备的硫酸四氨合铜(II)晶体如图2所示, 不同结晶时间对产物外观及产率的影响情况列于表1。

2.3 结晶温度对产物的影响

为探究结晶温度对硫酸四氨合铜(II)产物的影响, 进行了4组对照实验, 将2.00 g硫酸铜晶体分别加入4个三颈烧瓶中, 各加入10 mL蒸馏水, 启动磁力搅拌器, 待固体完全溶解后, 随后缓慢滴加10 mL浓氨水并持续反应。反应完成后停止搅拌, 向各烧瓶滴加5 mL无水乙醇。密封后分别置于0℃(冰水浴)、10℃(冰箱冷藏)、25℃(室温)及40℃(水浴)环境中静置60 min。不同结晶温度下制备硫酸四氨合铜(II)如图3所示, 产物颜色、质量及产率数据列于表2。由图3和表2可知, 不同结晶温度下制备的硫酸四氨合铜(II)均为蓝色; 其中结晶温度为10℃时, 所得到产物为针状晶体, 且产率最高(89.85%)。

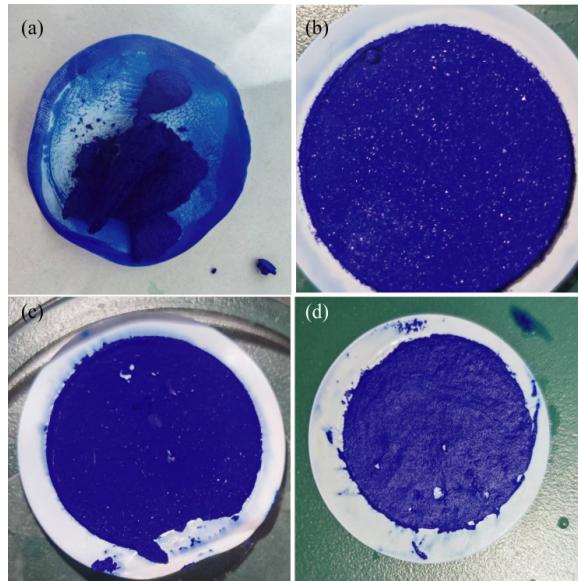


图3. 不同结晶温度下制备的硫酸四氨合铜(II)外观:

(a) 0℃、(b) 10℃、(c) 25℃、(d) 40℃

表2. 结晶温度对产物的影响

编号	1	2	3	4
结晶温度/℃	0	10	25	40
产物状态	粉末状	针状晶体	粉末状	粉末状
产物质量/g	1.59	1.77	1.56	1.40
产率/%	80.71	89.85	79.19	71.07

2.4 乙醇体积分数对产物的影响

为探究乙醇体积分数对硫酸四氨合铜(II)产物的影响, 进行了10组对照实验。将2.00 g硫酸铜晶体分别置于三颈烧瓶中, 加入10 mL蒸馏水, 磁力搅拌至固体完全溶解后, 缓慢加入10 mL浓氨水, 并持续搅拌至反应完全。反应结束后停止搅拌, 向各组中分别滴加一定体积的无水乙醇, 使其至体积分数为5%~50%, 密封后置于10℃下静置结晶60 min。不同体积分数下制备的硫酸四氨合铜(II)如图4所示产物颜色、质量和产率列于表3。

由图4可知出, 当乙醇体积分数为10%~25%时, 制备的硫酸四氨合铜(II)均为蓝色针状晶体, 体积分数为30%~40%时, 产物为蓝色针状晶体与粉末的混合物; 体积分数为45%和50%时, 产物为蓝色粉末。由表3可知, 当乙醇体积分数为25%时, 所得产物为蓝色针状晶体, 且产率最高(96.95%)。

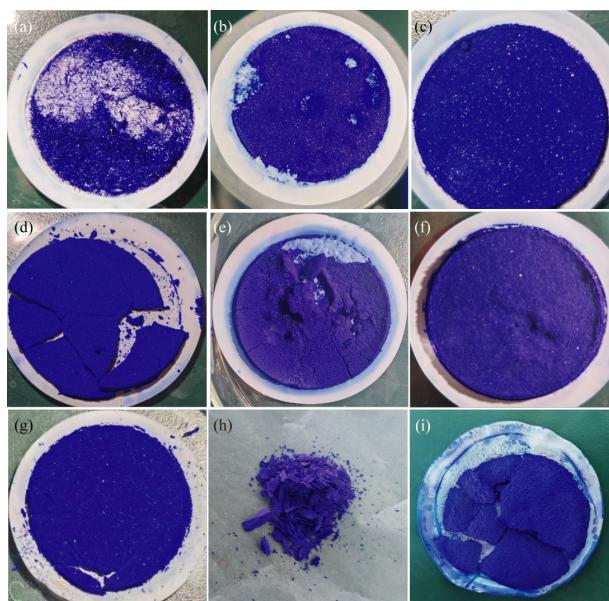


图4. 不同乙醇体积分数下制备的硫酸四氨合铜外观: (a) 10%、(b) 15%、(c) 20%、(d) 25%、(e) 30%、(f) 35%、(g) 40%、(h) 45%和 (i) 50%时

表3. 结晶温度对产物及产率的影响

编号	乙醇体积分数/%	乙醇体积分数/%	产物状态	产物质量/g	产率/%
1	1.0	5	无	0	0
2	2.2	10	蓝色针状晶体	0.22	11.17
3	3.5	15	蓝色针状晶体	1.41	71.57
4	5.0	20	蓝色针状晶体	1.77	89.85
5	6.7	25	蓝色针状晶体	1.91	96.95
6	8.6	30	蓝色针状晶体+粉末	1.43	72.59
7	10.8	35	蓝色针状晶体+粉末	1.80	91.37
8	13.3	40	蓝色针状晶体+粉末	1.83	92.89
9	16.4	45	蓝色粉末状	1.87	94.92
10	20.0	50	蓝色粉末状	1.90	96.45

基于上述实验优化结果, 在室温条件下, 以2.00 g五水硫酸铜晶体和10 mL浓氨水反应原料, 控制乙醇体积分数为25%, 将反应体系置于10℃冰箱中静置结晶60 min, 所得硫酸四氨合铜(II)为蓝色针状晶体, 产率为96.95%。乙醇回收采用减压蒸馏法工艺, 利用乙醇(沸点78.3℃)与水及无机杂质沸点差异, 通过控制蒸馏温度(65~70℃), 实现乙醇汽化后冷凝回收, 乙醇回收率可达85%, 显著降低实验成本。

2.5 硫酸四氨合铜(II)的晶体结构

图5为乙醇体积分数为10%~50%时, 在10℃冷却60 min制备的硫酸四氨合铜(II)的X射线衍射(XRD)图谱。如图5(a)~(g)所示, 当产物为针状晶体或针状晶体与粉末的混合物时(表3), 在 $2\theta=14.56^\circ$ 、 14.82° 、 22.21° 、 25.62° 、 29.28° 、 30.54° 、 33.78° 、 34.30° 、 36.94° 和 43.00° 处的衍射峰与 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS卡: 20-0349, 正交晶系, 晶胞参数 $a=7.08\text{ \AA}$ 、 $b=12.03\text{ \AA}$ 、 $c=10.66\text{ \AA}$)完全匹配, 对应晶面指数依次为(110)、(020)、(112)、(130)、(023)、(221)、(222)、(042)、(024)和(242), 证实产物为纯相 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。如图5(h)和(i)所示, 当产物为粉末状时, 除 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰外, 在 $2\theta=7.28^\circ$ 、 8.50° 、 19.48° 和 20.50° 处还检测到其他衍射峰。其中, $2\theta=7.28^\circ$ 、 19.48° 和 20.50° 处的峰对应 $\text{Cu}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS卡: 14-0548, 正交晶系, 晶胞参数 $a=14.84\text{ \AA}$ 、 $b=12.52\text{ \AA}$ 、 $c=10.69\text{ \AA}$)的(010)、

(310)和(221)晶; $2\theta=8.50^\circ$ 处的峰对应 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS卡: 11-0646, 三斜晶系, 晶胞参数 $a=7.155\text{ \AA}$ 、 $b=10.71\text{ \AA}$ 、 $c=5.955\text{ \AA}$, $\alpha=97.63^\circ$ 、 $\beta=125.3^\circ$ 、 $\gamma=94.32^\circ$)的(010)晶面。

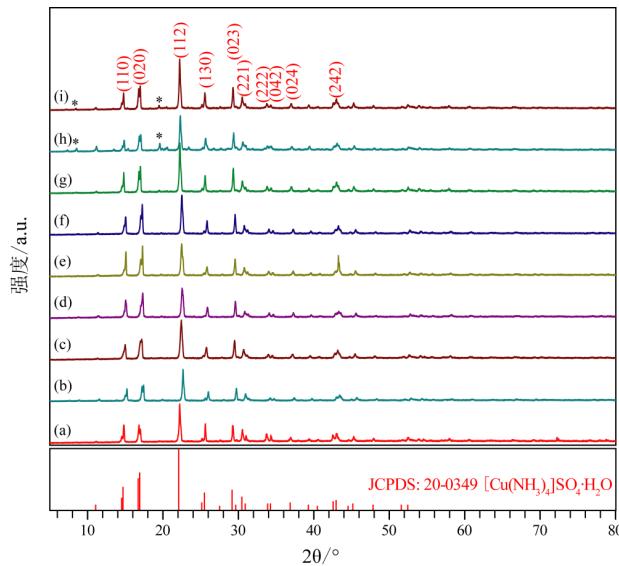


图5. 不同乙醇体积分数下制备的硫酸四氨合铜(II)的XRD图: 分别为(a) 10%、(b) 15%、(c) 20%、(d) 25%、(e) 30%、(f) 35%、(g) 40%、(h) 45%和(i) 50%

图6为乙醇体积分数为25%时, 于10℃冷却结晶60 min所得产物的单晶结构图。该晶体属于正交晶系, 空间群为 $\text{Pmn}2_1$, 晶胞参数为: $a=7.023\text{ \AA}$, $b=10.656\text{ \AA}$, $c=11.988\text{ \AA}$, $V=904.22(6)\text{ \AA}^3$ 。晶体结构中, Cu1 (或 Cu2)原子分别与来自4个 NH_3 的4个N原子和1个来自 H_2O 分子的O原子配位, 形成四角锥体构型, 键长和键角数据详见表4。

2.6 硫酸四氨合铜(II)的热稳定性

(1) 配合物的热稳定性

硫酸四氨合铜(II) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)是一种配位化合物, 其中心 Cu^{2+} 与四个 NH_3 分子通过配位键形成稳定的配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。 NH_3 分子中的N原子具有孤对电子, 能与 Cu^{2+} 的空轨道形成配位键, 这种配位键的形成使配合物具有一定的稳定性。通过对产品进行热重分析(N_2 气氛中), 可测定 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 所含结晶水的数目以及其稳定性。本研究采用同步热分析仪分析 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的热分解行为, 测试结

果如图7所示。从图7中可以看出,乙醇分体积数25%,冰箱冷藏室结晶60 min的样品在加热过程中呈现明显的质量变化阶段:38°C~100°C温度区间,热重曲线呈现一个平台,失重仅为0.75%,对应吸附在晶体表面的水;100°C~180°C温度范围,质量急剧下降,失重20.58%,对应失去1个结晶水和2个NH₃分子;180°C~330°C温度区间,质量缓慢减少,失重8.14%,对应失去1个NH₃分子;330°C~378°C温度区间,质量再次急剧下降,失重9.50%,对应又失去1个NH₃分子;378°C~652°C温度区间,热重曲线几乎为平台,此时产物为CuSO₄;652°C以后,失重38.4%,对应SO₄²⁻的分解,最终分解产物为Cu。

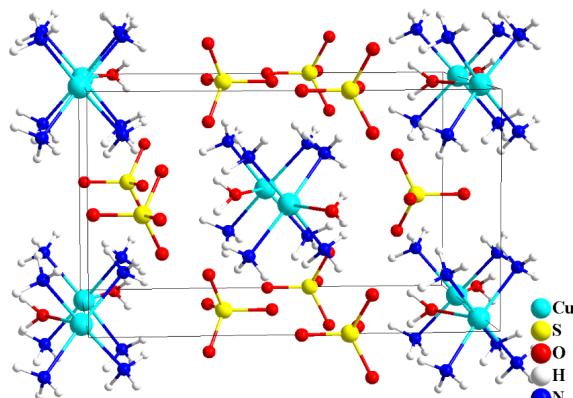


图6. 乙醇体积分数为25%时,在10°C冷却结晶60 min时制备的硫酸四氨合铜(II)的晶体结构配位环境示意图

表4. 硫酸四氨合铜(II)的晶体参数

键	键长/Å	键角	角度/°
Cu1-N3	2.0333	O3-Cu1-N4	95.151
Cu1-N4	2.0085	O3-Cu1-N3	93.036
Cu1-O3	2.3368	O3-Cu1-N3	87.261
Cu2-N1	2.0485	N4-Cu1-N3	91.905/171.013
Cu2-N2	2.0226	N4-Cu1-N4	91.905
Cu2-O0	2.3801	N3-Cu1-N3	92.407
		O0-Cu2-N1	97.479
		O0-Cu2-N2	90.380
		N1-Cu2-N2	172.088/87.241
		N2-Cu2-N2	93.534

(2) 配合物在溶液中的稳定性

分别配制1 mol/L的[Cu(NH₃)₄]SO₄溶液和CuSO₄溶液各5 mL,逐滴加入1 mL 2 mol/L NaOH溶液,观察现象。CuSO₄溶液中,NaOH滴入后由于Cu²⁺与OH⁻迅速结合,立即生成蓝色絮状Cu(OH)₂沉淀。而

[Cu(NH₃)₄]SO₄溶液中,由于NH₃与Cu²⁺形成了稳定的[Cu(NH₃)₄]²⁺配离子,Cu²⁺被配位包围,阻碍OH⁻直接,故滴加少量NaOH溶液时,不会立即产生沉淀。仅当加入过量NaOH溶液并加热时,配位平衡被打破,NH₃逐渐被OH⁻取代,才会生成Cu(OH)₂沉淀。对比可知,在相同条件下,[Cu(NH₃)₄]²⁺配离子更不易与OH⁻反应生成沉淀,表明配合物[Cu(NH₃)₄]SO₄在溶液中抵抗OH⁻反应、保持配位结构的能力优于CuSO₄。

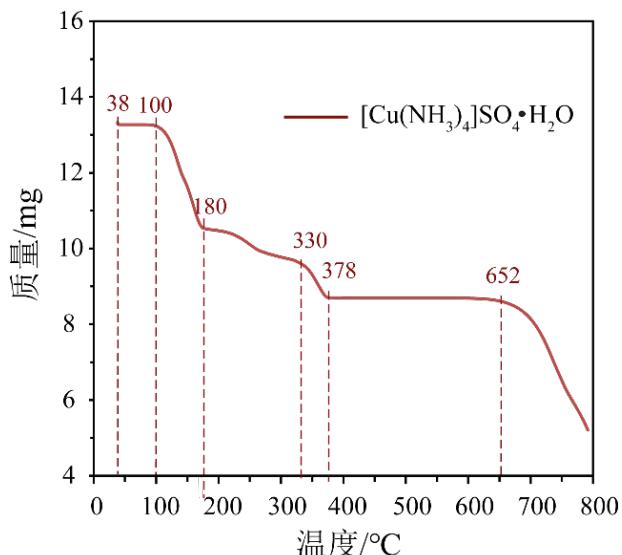


图7. 乙醇体积分数25%时,在10°C下结晶60 min制备的硫酸四氨合铜(II)的热重曲线

3 结论

本研究针对传统硫酸四氨合铜(II)制备实验中存在的氨污染严重、产物形态不佳等问题,进行了系统化、绿色化改进。创造性地采用学生自制的碱式碳酸铜作为原料,结合三颈烧瓶封闭体系、冷凝回流装置及3 mol/L硫酸尾气吸收系统,大幅降低了氨气逸散量。通过正交实验优化结晶工艺,确定最佳条件为10°C静置60 min、乙醇体积分数25%,成功制备出纯相针状[Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O晶体,产率达96.95%,有效解决了传统粉末状产物的问题。改进后的实验方案覆盖“原料制备-合成优化-产物表征-资源回收”全链条,并融入形态观察与稳定性对比环节,有效提升了学生对配位化合物性质的理解及无机合成技能。该方案通过全流程绿色化设计,

不仅强化了学生的科学探究能力与环保意识，也为无机化学实验教学改革提供了具有创新性、安全性与可持续性、可推广的实践范例。

致谢

本文由基金项目：山西省高等学校教学改革创新项目（No. J20241335, J20231246）资助。

参考文献

[1] 刘志红, 吕佳. 硫酸四氨合铜制备实验的改进与探究[J]. 化

- 学教育, 2016, 37(4):29-31.
- [2] 滕瑛巧, 王星乔, 于淑儿, 等. “主题链接, 模型建构”促进浙江选考化学实验有效复习——以“一水硫酸四氨合铜的制备与含量分析”为例[J]. 化学教学, 2018, 40(6):48-54.
- [3] 大学化学实验教材编写组编著. 化学合成技术实验（新形态版）[M]. 北京: 化学工业出版社, 2023:72-74.
- [4] 杜意愿, 安静, 李玉梅. 碱式碳酸铜的制备实验方法的优化. 山东化工, 2022, 51(2):7-13+16.
- [5] 杜意愿, 郭少华, 张爱华. 五水硫酸铜晶体的制备及表征实验方法的优化. 应用化学, 2025, 3:416-428.

Copyright © 2025 by author(s) and Global Science Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access