

氢氧化钾法与硫酸法制备硫酸铝钾的区别探讨

彭 敏* 石建新 王 周 赖 瑛 李莲云 郑赛利 陈六平
(中山大学化学学院, 广州 510275)

摘要: 研究了氢氧化钾和硫酸溶解铝箔制备十二水合硫酸铝钾的区别, 通过返滴定法测定制备过程中各阶段的铝含量, 深入分析了实验过程中的相关物料守恒, 发现氢氧化钾法在铝箔溶解阶段由于副反应形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 导致最终产率很低, 进行搅拌及降低体系浓度可很大程度上提高产率, 不过仍低于硫酸法。此外, 硫酸法在实验操作上也相对更简捷。因此推荐学生使用硫酸法来制备十二水合硫酸铝钾。

关键词: 氢氧化钾; 硫酸; 十二水合硫酸铝钾

中图分类号: G64; O6-39

The Differences between the Synthesis of Aluminum Potassium Sulfate by Aluminum Foil Dissolved in KOH and in H_2SO_4

PENG Min* SHI Jian-Xin WANG Zhou LAI Rong
LI Lian-Yun ZHENG Sai-Li CHEN Liu-Ping
(School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, P. R. China)

Abstract: The differences between the synthesis of aluminum potassium sulfate by aluminum foil dissolved in KOH and in H_2SO_4 were studied. Analysis of the material balance during the entire synthesis process by back titration of aluminum ion told us that the yield of aluminum potassium sulfate was very low due to $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitation produced by side reactions during the dissolution of aluminum foil in KOH. Stirring and lowering the KOH concentration could help to promote the yield with the H_2SO_4 method still showing a higher yield. Besides, the H_2SO_4 method was easier and more convenient. In summary, the H_2SO_4 method was recommended for students to carry out the synthesis of aluminum potassium sulfate.

Key Words: Potassium hydroxide; Sulphuric acid; Aluminum potassium sulfate dodecahydrate

硫酸铝钾大晶体的制备是中山大学基础无机化学实验中的一个实验, 通过该实验, 学生可获得一颗颗晶莹剔透的正八面体明矾晶体, 因而它颇受欢迎。实验以铝片或铝箔为原料, 反应的开始阶段, 通常可采用酸溶或碱溶, 常见方法有以下3种:

(1) 用NaOH溶解: 先得到 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, 再用 H_2SO_4 调pH至8–9, 将其转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 过滤后将氢氧化铝完全溶于 H_2SO_4 得 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 再向其中加入 K_2SO_4 , 蒸发浓缩即可得到 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 用KOH溶解: 先得到 $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, 再用 H_2SO_4 调pH至8–9, 将其转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 进一步完全溶于 H_2SO_4 得 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 K_2SO_4 , 最后蒸发浓缩, 即可得到 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) 用 H_2SO_4 溶解: 先得到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 再向其中加入 K_2SO_4 , 蒸发浓缩即可得到 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

方法(1)引入不属于产品所需的钠离子, 从原子经济角度考虑比较浪费, 方法(2)、(3)则原子利用率高, 步骤相对简单一些。由于担心方法(3)在溶解阶段可能会引入一些可溶于酸的杂质, 因此, 学

*通讯作者, Email: pzheng_04@163.com

生在设计该实验时,绝大多数(通常整个实验室的学生)都是采用方法(2),但在实验的过程中出现不少问题,最主要的是十二水合硫酸铝钾产率低,甚至没有产品。本文的研究目的就是探讨方法(2)产率低的原因,同时与方法(3)进行比对,从而确定这两种方法的优劣,并为该实验的教学提供有益的参考。本文只研究十二水合硫酸铝钾制备阶段的内容,不涉及晶体生长部分。

1 实验部分

1.1 实验试剂、仪器

铝箔(0.01 mm × 100 mm, 含量 ≥ 99.0%), KOH (1.5 mol·L⁻¹), H₂SO₄ (3.0 mol·L⁻¹), 十二水合硫酸铝钾(AR), HCl (2.0 mol·L⁻¹, 3.0 mol·L⁻¹), EDTA(AR), 锌片(含量 ≥ 99.0%), 质量分数为0.2%的二甲酚橙指示剂, 体积比为1:4的氨水, pH 5.8的六次甲基四胺缓冲液, 硫酸钾(AR)。

X射线衍射仪(理学RIGAKU D-MAX 2200VPC), 电子分析天平(梅特勒-托利多 EL204), 电子称(梅特勒-托利多 PL602-E), 烘箱(上海一恒 DZF-6050), 电热磁力搅拌器(IKA C-MAG HS7), 电炉(上海凌志, 1800 W), 烧杯, 布氏漏斗, 抽滤瓶, 蒸发皿, 表面皿, 玻璃棒, 试管, 容量瓶, 移液管, 吸量管, 温度计等。

1.2 实验方案

1.2.1 KAl(SO₄)₂·12H₂O的制备

(1) KOH溶解法(下称碱法): 取50.0 mL 1.5 mol·L⁻¹ KOH溶液, 分多次加入2 g铝箔。反应一个小时候后抽滤, 并用少量蒸馏水洗涤滤渣, 将清液定容于100 mL容量瓶, 得到原液。取一定量原液稀释用于滴定铝离子含量(表1)。滤渣转入表面皿, 烘箱110℃烘干, 称重, 用X射线衍射仪进行分析。原液转入烧杯中, 在不断搅拌下, 滴加9 mol·L⁻¹ H₂SO₄至生成大量沉淀, 继续滴加H₂SO₄至沉淀完全溶解, 转入蒸发皿, 进行水浴加热蒸发浓缩, 然后用冰水冷却结晶, 抽滤, 所得晶体即为KAl(SO₄)₂·12H₂O, 称重。滤液定容至100 mL容量瓶, 取一定量滤液稀释用于滴定铝离子含量(表1)。

(2) H₂SO₄溶解法(下称酸法): 2 g铝箔置于烧杯中, 加入45.0 mL 3.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄。电炉微热促进铝箔溶解。反应一个小时候后抽滤, 并用少量蒸馏水洗涤滤渣, 滤渣转入表面皿, 烘箱110℃烘干, 称重。将滤液定容于100 mL容量瓶, 得到原液。取一定量原液稀释用于滴定铝离子含量(具体见表1)。其余原液转入烧杯中, 加入6.5 g硫酸钾固体, 加热并不断搅拌至完全溶解, 转入蒸发皿, 进行水浴加热蒸发浓缩, 然后用冰水冷却结晶, 抽滤, 所得晶体即为KAl(SO₄)₂·12H₂O, 称重。滤液定容到100 mL容量瓶, 取一定量滤液稀释用于滴定铝离子含量(表1)。

表1 待测试样的处理步骤

溶解方式	原液中的铝含量	结晶过滤后所得滤液的铝含量	产品的铝含量
KOH	从100 mL容量瓶中取1.00 mL原液于100 mL烧杯, 加入20.0 mL水稀释, 再滴加3.0 mol·L ⁻¹ 硫酸至出现浑浊, 继续滴加至透明澄清, 再过量5滴, 然后将烧杯中的溶液定容至100.00 mL, 得到稀释液, 取样滴定, 从而计算原液中的铝含量	从100 mL容量瓶中取滤液10.00 mL定容至100 mL, 取样滴定, 从而计算滤液的铝含量	准确称取一定量的产品, 溶解, 定容到100 mL容量瓶, 取样滴定, 从而计算产品的铝含量
H ₂ SO ₄	从100 mL容量瓶中取1.00 mL原液定容到100 mL, 取样滴定, 从而计算原液中的铝含量	与KOH溶解法同	与KOH溶解法同

1.2.2 返滴定法测定试样中的铝含量

(1) 返滴定法滴定试样铝含量的具体步骤^[1]: 用移液管移取一定体积待测溶液于锥形瓶中, 加入0.01 mol·L⁻¹ EDTA溶液10.00 mL, 加二甲酚橙指示剂2滴, 用体积比为1:4的NH₃·H₂O调至溶液由黄色变为红色, 然后滴加3 mol·L⁻¹ HCl溶液3滴, 将溶液用电炉煮沸3分钟左右。冷却至室温, 加入pH 5.8的六次甲基四胺溶液10 mL, 再补加二甲酚橙2滴, 用0.02 mol·L⁻¹ 锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为红紫色为终点。

(2) 校正测试方法的准确性：为了得到准确的铝含量滴定结果，需要尽量降低方法中的系统误差(例如定量仪器和试剂带来的偏差)，为此实验采用样品加标的方法进行滴定，即先取样 V_0 mL 进行滴定得到结果 V_{Zn1} ，然后再取样 $2V_0$ 进行滴定得到结果 V_{Zn2} ，则 $(V_{EDTA} - V_{Zn2}) - (V_{EDTA} - V_{Zn1})$ 即是 V_0 mL 加标样品所对应的校正后的滴定结果。本实验通过滴定已知道准确质量的十二水合硫酸铝钾(AR)样品来对该方法进行验证，具体步骤如下：

准确称取一定量十二水合硫酸铝钾试样于烧杯中，加少量水溶解，定量转移至 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。后续步骤与 1.2.2(1)相同。实验数据见表 2。

表2 修正测试方法准确性的实验结果

测定次数	$m_{\text{称量}}/\text{g}$	$c_{Zn}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$V_{\text{明矾}}/\text{mL}$	$V_{\text{EDTA}}/\text{mL}$	V_{Zn}/mL	$m_{\text{测定}}/\text{g}$
I	0.1535	0.01002	10.00	10.00	7.40	0.1236
II	0.1535	0.01002	20.00	10.00	4.10	0.1402

$$m_{\text{测定}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} - V_{Zn}) \times c_{Zn} \times V_{\text{总}} \times M_{\text{明矾}}}{1000 V_{\text{明矾}}}$$

c_{Zn} 为锌标准溶液浓度(以下同)， $V_{\text{明矾}}$ 为十二水合硫酸铝钾试样的取样体积， V_{EDTA} 为加入的 EDTA 溶液体积， V_{Zn} 为滴定所消耗的锌标准溶液体积， $m_{\text{测定}}$ 为通过滴定的数据计算得到的十二水合硫酸铝钾的质量， $V_{\text{总}}$ 为十二水合硫酸铝钾试样总体积 100.00 mL， $M_{\text{明矾}}$ 为十二水合硫酸铝钾的相对分子质量 474.4 (以下同)。

(3) 测定样品的铝含量：实验主要测定硫酸铝钾制备过程中三个关键阶段的铝含量，对应的试样分别是铝箔溶解后的原液、产品结晶析出过滤后的滤液和产品本身，试样的滴定步骤与 1.2.2(1)相同。具体的试样处理步骤见表 1。

2 实验数据与分析

2.1 修正测试方法

实验准确称取的十二水合硫酸铝钾质量为 0.1535 g，由表 2 可见直接根据上述公式计算得到的结果与称量值有较大误差。而根据表 2 可得加标体积 10.00 mL 十二水合硫酸铝钾溶液所对应的 EDTA 标准溶液的体积是： $[(10.00 - 4.10) - (10.00 - 7.40)] \text{ mL} = 3.30 \text{ mL}$ ，代入上述公式计算得 $m_{\text{测定}} = 0.1567 \text{ g}$ ，显然与称量值 0.1535 g 更接近，误差更小，说明通过这种计算加标样品的方式得到的结果准确度更高，也更符合实验的精度要求，因此本文所有的试样铝含量滴定操作均采用这种方式。下述表 3、表 4、表 5、表 7 同一反应条件的两组数据中试样体积较大的一组为加标样品组。

2.2 返滴定测定试样铝含量

表 3、表 4、表 5 分别给出了铝箔溶解后的原液、产品结晶析出过滤后的滤液、产品本身这三个阶段试样的铝含量(表中已换算成铝单质质量)滴定的实验数据。从表 3 可知初始 2 g 的铝箔在用碱法反应后，只有 1 g 左右的铝进入到原液中，而酸法的铝则基本都进入原液中，由表 4 可见两种方法在产品结晶析出过滤后的滤液里面铝含量基本一样，都是稍大于 0.2 g，因此酸法得到产品的铝含量是碱

表3 原液中的铝含量滴定结果

溶解方式	$V_{\text{试样}}/\text{mL}$	$V_{\text{EDTA}}/\text{mL}$	V_{Zn}/mL	$m_{\text{铝原}}/\text{g}$
KOH	10.00	10.00	6.85	1.0300
	20.00	10.00	3.04	1.0300
H ₂ SO ₄	5.00	10.00	7.02	1.9573
	10.00	10.00	3.40	1.9573

$$m_{\text{铝原}} = \frac{[(V'_{\text{EDTA}} - V'_{Zn}) - (V_{\text{EDTA}} - V_{Zn})] \times c_{Zn} \times V_{\text{总}} \times M_{\text{铝}}}{1000 \times V'_{\text{试样}}} \times N$$

上标 “'” 为加标组(以下同)， $m_{\text{铝原}}$ 为采用加标法计算得到的原液中的铝含量， $M_{\text{铝}}$ 为铝的相对原子质量 26.98(以下同)， $V'_{\text{试样}}$ 为试样加标体积(KOH 法为 10.00 mL，H₂SO₄ 法为 5.00 mL)， $V_{\text{总}}$ 为试样总体积 100.00 mL (以下同)， N 为原液体积与用于稀释的取样体积之比 100。

表4 结晶过滤后所得滤液的铝含量滴定结果

溶解方式	$V_{\text{试样}}/\text{mL}$	$V_{\text{EDTA}}/\text{mL}$	V_{Zn}/mL	$m_{\text{铝滤}}/\text{g}$
KOH	5.00	10.00	6.40	0.2249
	10.00	10.00	2.24	0.2249
H_2SO_4	5.00	10.00	6.18	0.2411
	10.00	10.00	1.72	0.2411

$$m_{\text{铝滤}} = \frac{[(V'_{\text{EDTA}} - V'_{\text{Zn}}) - (V_{\text{EDTA}} - V_{\text{Zn}})] \times c_{\text{Zn}} \times V_{\text{总}} \times M_{\text{铝}}}{1000 \times V'_{\text{试样}}} \times N$$

$m_{\text{铝滤}}$ 为采用加标法计算得到的滤液铝含量, $V'_{\text{试样}}$ 为试样加标体积(两种方法均为5.00 mL), N 为滤液体积与用于稀释的取样体积之比10。

表5 产品的铝含量滴定结果

溶解方式	$m_{\text{产品}}/\text{g}$	$m_{\text{试样}}/\text{g}$	$V_{\text{试样}}/\text{mL}$	$V_{\text{EDTA}}/\text{mL}$	V_{Zn}/mL	$m_{\text{铝产}}/\text{g}$
KOH	15.7710	0.2027	10.00	10.00	7.04	0.7572
	15.7710	0.2027	20.00	10.00	3.44	0.7572
H_2SO_4	34.7297	0.2026	10.00	10.00	6.96	1.6729
	34.7297	0.2026	20.00	10.00	3.35	1.6729

$$m_{\text{铝产}} = \frac{[(V'_{\text{EDTA}} - V'_{\text{Zn}}) - (V_{\text{EDTA}} - V_{\text{Zn}})] \times c_{\text{Zn}} \times V_{\text{总}} \times M_{\text{铝}} \times m_{\text{产品}}}{1000 \times V'_{\text{试样}} \times m_{\text{试样}}}$$

$m_{\text{产品}}$ 为产品十二水合硫酸铝钾的质量, $m_{\text{试样}}$ 为准确称取用于返滴定的试样质量, $m_{\text{铝产}}$ 为采用加标法计算得到的产品铝含量, $V'_{\text{试样}}$ 为试样加标体积(两种方法均为10.00 mL)。

法的两倍多, 反映到产品的重量上也是两倍多(见表5)。可见碱法中的铝箔只有一半左右转化成原液中的铝, 这是碱法制备十二水合硫酸铝钾的产率低的根本原因。

根据物料守恒, 理论上表6中的 $m'_{\text{铝原}}$ 应等于 $m_{\text{铝原}}$, 在本实验中两种方法的相应数据误差都在0.05 g以内, 可认为两者是相等, 这说明本文实验过程是足够严谨的。产率方面, 碱法的产率不到50%, 远低于酸法; 产品纯度也是一个关键数据, 从表6可见两种方法的产品纯度基本一致, 产品中的非结晶水及其他杂质含量都在15%到16%之间, 从外观上看, 两种方法得到的产品都是白色细颗粒状晶体, 类似市售加碘食盐, 氢氧化钾法的颗粒用手感觉似乎更细一些。

2.3 碱法滤渣的XRD分析

从表6可知, KOH与铝箔反应后的滤渣有2.5954 g(远高于酸法的0.0055 g), 可见碱法的滤渣应该含有大量的铝。有文献^[2]报道, 可以从铝酸钠溶液中析出多种水合氧化铝。回到本文实验条件下, 在铝箔溶解过程中, 反应体系体积小(50 mL左右), 铝酸钾浓度较高, 利于水合氧化铝的析出; 此外, 空气中的二氧化碳会与铝酸钾反应形成微量氢氧化铝, 周辉放等^[3]的研究表明, 在铝酸钠溶液中10 μm以下粒度的氢氧化铝粒子会发生显著附聚现象, 同理可推测在本文实验中也发生了类似的现象, 从而在溶液中也形成了一定量的氢氧化铝沉淀。因此, 笔者认为碱法反应形成的滤渣的成分应该以水合氧化铝为主。为了鉴定滤渣的成分, 用X射线衍射仪对其进行分析, 图谱见图1。有文献^[4]介绍了氢氧化铝的XRD鉴定, 其中提到如下三种水合氧化铝: ① $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (Gibbsite, 三水铝石或 $\alpha\text{-三水Al}_2\text{O}_3$), X射线衍射图典型的特征峰 2θ 为18.296°、20.287°、20.522°、26.884°; ② $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ (Bayerite,

表6 物料守恒计算

溶解方式	$m_{\text{铝原}}/\text{g}$	$m_{\text{渣}}/\text{g}$	$m_{\text{铝滤}}/\text{g}$	$m_{\text{铝产}}/\text{g}$	$m_{\text{铝原}}'/\text{g}$	$m'_{\text{铝原}}/\text{g}$	$m_{\text{产品}}/\text{g}$	Y	f
KOH	2.0299	2.5954	1.0300	0.2249	0.7572	0.9821	15.7710	44.18%	15.58%
H_2SO_4	2.0325	0.0055	1.9573	0.2411	1.6729	1.9140	34.7297	97.18%	15.30%

$$m'_{\text{铝原}} = m_{\text{铝滤}} + m_{\text{铝产}}, \quad Y = \frac{m_{\text{产品}} \times M_{\text{铝}}}{m_{\text{铝原}} \times M_{\text{明矾}}} \times 100\%, \quad f = \left(1 - \frac{m_{\text{铝产}} \times M_{\text{明矾}}}{m_{\text{产品}} \times M_{\text{铝}}}\right) \times 100\%$$

其中 $m_{\text{铝原}}$ 为反应原料铝箔的质量, $m_{\text{渣}}$ 为铝箔溶解过滤后的滤渣质量, Y 为产率, f 为非结晶水及杂质含量。

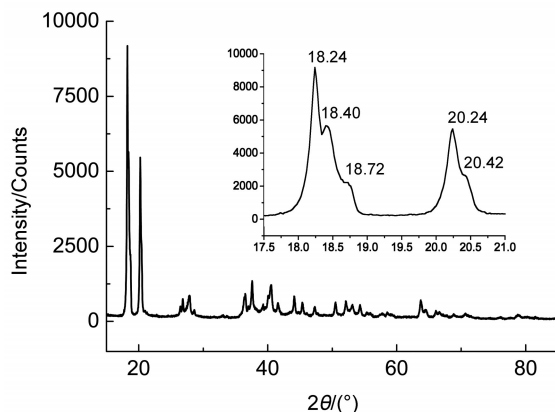


图1 碱法反应滤渣的X射线衍射图谱

拜耳石或 β -三水 Al_2O_3), X射线衍射图典型的特征峰 2θ 为 18.814° 、 20.298° 、 20.468° 、 40.653° ; ③ β' - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Nordstrandite, 诺水铝石或 β' -三水 Al_2O_3), X射线衍射图典型的特征峰 2θ 为 18.502° 、 20.464° 、 21.050° 、 21.343° 。后两者与 α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 主要的衍射峰很接近, 也常与 α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共存。

由图1局部放大图可见, 在 18° 到 21° 之间可找到上述三种 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的对应特征峰。图2是滤渣的XRD图谱和 α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 标准峰位置的比较图, 通过在Jade软件中检索, 比较两者得到的FOM值为7.3, 可见两者是很相符的。其次与 β' - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 比较的FOM值为23.1, 与 β - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 比较的FOM值为38.4。由此可以判断滤渣是以 α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为主的三种不同晶型的水合氧化铝混合物。据滤渣的分子式和质量可计算出其中的铝含量是0.8977 g, 与原液中的铝含量1.0300 g (见表3)相加为1.9277 g, 很接近反应初始加入的铝箔的质量2.0299 g (表6), 这也反过来证明关于滤渣成分的分析是可靠的。

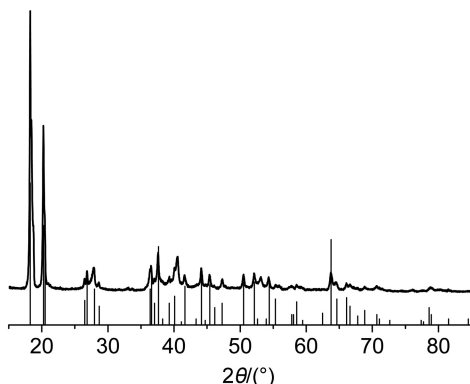


图2 滤渣的XRD图谱和 α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 标准峰(图中竖线)位置的比较图
 α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 标准峰数据来自XRD图谱分析软件Jade自带的标准图谱

2.4 提高碱法产率的实验结果

由前面的分析可知, 碱法产率低的主要原因是在铝箔与氢氧化钾溶液反应阶段发生了较多的副反应, 形成大量含铝滤渣。因此, 想要提高碱法的产率, 就必须降低副反应发生的几率。可以推测, 如果降低反应体系的浓度, 同时加以搅拌, 应该能降低水合氧化铝的形成几率, 从而提高原液中的铝含量。以下的实验也说明了这一点。

将装有50.0 mL $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH和50.0 mL纯水的混合物的烧杯置于电热磁力搅拌器上, 在磁力搅拌的同时分次加入准确称量的铝箔, 反应(反应过程保持电磁搅拌)一个小时后抽滤, 并用少量蒸馏水洗涤滤渣, 将清液定容于250 mL容量瓶, 得到原液。取2.00 mL原液稀释定容到100 mL容量瓶用于滴定铝含量, 滤渣(呈深灰色, 并夹杂着部分未反应完的铝箔)转入表面皿, 烘箱 110°C 烘干, 称

重。相关数据见表7。从表中可知有搅拌体系原液中铝含量为1.5207 g, 与未稀释搅拌的反应体系的1.0300 g相比, 多了近一半, 相应的滤渣的质量也大幅减少到只有0.9530 g。

表7 两种反应条件下原液中的铝含量滴定结果

与 KOH 反应方式	$m_{\text{铝屑}}/\text{g}$	$V_{\text{试样}}/\text{mL}$	$V_{\text{EDTA}}/\text{mL}$	V_{Zn}/mL	$m_{\text{铝屑}}/\text{g}$	$m_{\text{渣}}/\text{g}$
无搅拌, 体系体积为 50 mL	2.0299	10.00	10.00	6.85	1.0300	2.5954
	2.0299	20.00	10.00	3.04	1.0300	2.5954
电磁搅拌, 体系体积为 100 mL	2.0382	10.00	10.00	6.00	1.5207	0.9530
	2.0382	20.00	10.00	1.50	1.5207	0.9530

$$m_{\text{铝屑}} = \frac{[(V'_{\text{EDTA}} - V'_{\text{Zn}}) - (V_{\text{EDTA}} - V_{\text{Zn}})] \times c_{\text{Zn}} \times V_{\text{总}} \times M_{\text{铝}}}{1000 \times V'_{\text{试样}}} \times N$$

$m_{\text{铝屑}}$ 为采用加标法计算得到的原液中的铝含量, $V'_{\text{试样}}$ 为试样加标体积 10.00 mL, N 为原液体积与用于稀释的取样体积之比(无搅拌体系为 100, 有搅拌体系为 125)。

3 结 语

通过返滴定法准确地测定十二水合硫酸铝钾制备过程中不同阶段的溶液铝含量, 得出碱法产率低最主要的原因是由于反应初始的铝箔溶解阶段, 发生副反应形成了大量的滤渣(通过 XRD 分析可知滤渣的主要成分是水合氧化铝的混合物), 因而极大减少了溶液中的铝元素含量, 最终大幅降低产品的产率; 增加初始反应溶液体积同时加以搅拌可以降低副反应的发生, 从而可以大幅提高产率, 不过仍比酸法的产率低。酸法滤渣极少, 铝元素未被副反应所消耗, 几乎都进入了铝箔溶解后的溶液中, 因此最终产率较碱法高出很多。

通过多次的实验观察, 笔者发现制备十二水合硫酸铝钾有一些值得注意的事项: 在溶解铝箔时, 碱法反应迅速, 放出大量的热, 同时有大量气泡产生, 液面急剧抬升, 有冲出烧杯的风险, 所以最好不要一次将所有铝箔投入到溶液中, 而应分批逐次加入, 反应后期速度下降, 气泡也变少, 这时可以加热促使反应完全; 在加入硫酸使铝酸钾转化成氢氧化铝的过程中不可速度过快, 须采取滴加的方式, 否则短时间内形成的大量氢氧化铝可能发生聚合形成不溶于硫酸的化合物, 这样在用硫酸重新溶解氢氧化铝时会造成无法完全溶解的现象, 从而造成产率进一步下降; 有学生发现沉淀没有完全溶解后仍然大量地加入硫酸试图使其溶解, 从而导致溶液中的硫酸浓度在蒸发浓缩后很高, 严重影响到产品的结晶析出, 甚至无法结晶, 导致最终没有产品。酸法初始反应很慢, 需要加热加速反应的进行, 待反应进行到气泡大量生成后可停止加热, 反应后期亦需要额外加热使得反应完全。

在铝箔溶解过滤后, 酸法需要加入硫酸钾固体以形成硫酸铝钾, 而碱法需要滴加硫酸; 相比较而言, 后者操作相对更复杂, 不确定性更高。此外, 用氢氧化钾溶解铝箔后, 如不及时清洗进行该反应所用的烧杯, 会在其内壁形成一层白色的膜(应该是水合氧化铝混合物), 不溶于常见酸碱, 难以清除, 只能报废该烧杯。

综上所述, 学生在以铝箔为原料设计硫酸铝钾大晶体制备实验时, 如果采用酸法应该会相对简单一些, 产率也更高, 这样才有足够的产品进行下一步的大晶体培养实验。

参 考 文 献

- [1] 李厚金, 石建新, 邹小勇. 基础化学实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2015.
- [2] Filippou, D.; Paspaliaris, I. *Light Metals* **1994**, 3 (1), 12.
- [3] 周辉放, 杨重愚, 陈光渊, 赵文瑛. 有色金属, **1993**, 45 (4), 60.
- [4] 李 波, 邵玲玲. 无机盐工业, **2008**, 40 (2), 54.