

“高锰酸钾的制备”实验研究^①

褚佩^{1,2}, 彭焕军¹, 杨欢³, 刘建萍⁴, 李原芳¹, 胡小莉¹

1. 西南大学 化学化工学院, 重庆 400715; 2. 山东省青岛第 58 中学, 山东 青岛 266100;

3. 重庆市育才中学校, 重庆 400050; 4. 重庆第 48 中学, 重庆 400700

摘要: 大学本科无机制备课程中,“高锰酸钾的制备”实验采用固体碱熔法先制备锰酸钾,再用 6.0 mol/L 的 HAc 溶液歧化,经过滤、蒸发浓缩、结晶,得到产品。由于反应条件难掌握,学生实验成功率较低,产品纯度差,产率也低。基于此,对影响产品质量和产率的因素如碱熔条件、歧化反应 pH 值、蒸发浓缩方式、浓缩体积等进行了深入研究,在优化条件下制得的产品晶型好,产率高。

关键词: 高锰酸钾; 制备; 实验条件; 优化

中图分类号: G642.423; O614

文献标志码: A

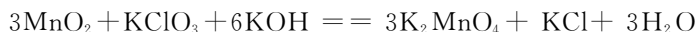
文章编号: 1000-5471(2019)11-0147-04

高锰酸钾(KMnO₄),又名灰锰氧、过锰酸钾或 PP 粉,常温下为紫黑色有金属光泽的片状、颗粒状或针状晶体,熔点为 240 ℃,密度为 1.01 g/cm³(25 ℃),易溶于水,水溶液呈紫红色。KMnO₄ 具有很强的氧化性,在实验室、化工生产、医疗卫生和环境保护等领域,都得到十分广泛的应用。“高锰酸钾的制备”是大学本科无机制备课程开设的基础实验项目。其实验方法是:以 MnO₂ 为原料与氯酸钾和强碱共熔,先制得锰酸钾^[1],而后再用氧化法、电解法或歧化法^[2]制备高锰酸钾。其中,氧化法与电解法对于锰酸钾的转化率均可达 100%,不足之处是前者使用有毒气体氯气,环境污染严重,有害师生健康;后者操作相对复杂,耗能、耗时^[2],增加了实验成本^[3]。歧化法又分为二氧化碳法和醋酸法,但二氧化碳的通入量较难控制,容易过量,浓缩时常有 KHCO₃ 析出,导致产品纯度较低^[3,4]。因此,选用稀 HAc 作为 K₂MnO₄ 的歧化介质较好。在多年的教学实践中,本课题组发现该实验不仅产率低,而且产品不纯,常混有大量棕褐色 MnO₂,或者得到粉红色片状物。针对这些问题,本课题组对实验室制备高锰酸钾的方法进行深入研究,对碱熔操作、歧化反应 pH 值、蒸发浓缩方式、浓缩体积等影响实验的各种条件进行优化,从而总结出实验效果好、成功率高的实验方案,为无机制备课程中开设该实验提供借鉴。

1 实验部分

1.1 实验原理

MnO₂ 在较强氧化剂存在下与碱(KOH)共熔,被氧化成为锰酸钾,反应式为



① 收稿日期: 2018-06-28

基金项目: 西南大学教育教学改革研究项目(2016JY018)。

作者简介: 褚佩(1990-),男,硕士,主要从事化学教育研究。

通信作者: 胡小莉,教授。

酸性介质中, K_2MnO_4 发生歧化, 生成 KMnO_4 和 MnO_2 , 反应式为

$$3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{HAc} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KAc} + 2\text{H}_2\text{O}$$

抽滤除去 MnO_2 , 将溶液蒸发浓缩冷却结晶得高锰酸钾晶体.

1.2 仪器与试剂

仪器: 电子天平, 酒精灯, 铁坩埚, 坩埚钳, 铁棒, 烧杯(150 mL, 250 mL), 蒸发皿, 布氏漏斗, 抽滤瓶, 表面皿, 烘箱, PSH-3D 型精密 pH 计或精密 pH 试纸, HH-4 数显恒温水浴等.

试剂: MnO_2 (分析纯), KOH (化学纯), KClO_3 (分析纯), 6.0 mol/L HAc 溶液.

1.3 实验方法

将 2.5 g KClO_3 固体和 5.2 g KOH 固体倒入铁坩埚中, 加热熔融后, 将 3 g MnO_2 分多次小心加入坩埚中, 随着熔融物黏度增大, 用力加快搅拌, 待反应物干涸后, 加热 5 min, 倒入盛有适量蒸馏水的烧杯中, 浸取, 滴加 6.0 mol/L HAc 歧化, 抽滤. 将滤液倒入蒸发皿中, 小火加热, 滤液蒸发浓缩至表面析出晶膜, 趁热抽滤, 除去蒸发过程产生的 MnO_2 , 将滤液置于冰水浴中快速冷却结晶, 抽滤, 得高锰酸钾晶体, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中 40 min, 烘干, 称量, 计算产率.

2 结果与讨论

2.1 锰酸钾的生成

KOH 与 KClO_3 融化后, 在反应体系干涸前分次加入 MnO_2 , 边加边用铁棒用力搅拌, 使其充分反应. 否则, 反应物混合不均匀, 固相反应将难以进行, 导致较多的反应物残留. 蒸发浓缩时, 残留的 KClO_3 与生成物 KAc 和 KCl 混在 KMnO_4 溶液中^[5], 于是冷却结晶后, 得到粉红色片状物质. 由于 KClO_3 , KCl 和 KAc 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 水中的溶解度分别为 7.1, 34 和 256 g/mL, 因此推测该粉红色片状物为 KClO_3 与 KMnO_4 的混合物.

2.2 高锰酸钾的生成

2.2.1 歧化酸度的影响

向含有 K_2MnO_4 的溶液中滴加 6.0 mol/L HAc 溶液, 使 MnO_4^{2-} 发生歧化, 用玻棒蘸取试液与滤纸上定性检查锰酸钾是否完全歧化, 并用酸度计或精密 pH 试纸测定溶液 pH 值. 试验了不同歧化酸度对产品颜色、晶型和产率的影响, 结果见表 1. 由表 1 看出, pH 值过高或过低, 产率都会降低, 适宜的 pH 值范围为 9.5~10.5. 本实验选用 pH=10 为歧化酸度.

表 1 酸度的影响

实验编号	pH 值	产品外观	产量/g	平均产率/%
1	11.04	紫黑色针状晶体	2.06	56.5
2	10.50	紫黑色针状晶体	2.24	61.7
3	10.00	紫黑色针状晶体	2.33	64.2
4	9.50	紫黑色针状晶体	2.13	58.6
5	9.04	紫黑色针状晶体	1.86	51.3

注: 表中数据为 3 次实验结果的平均值; 采用直接加热方式蒸发, 浓缩体积为 40 mL.

2.2.2 蒸发方式的选择

表 2 显示了蒸发过程中加热方式对高锰酸钾外观和产率的影响. 由此可见, 水浴加热的产率高于直接加热, 与文献报道一致^[6]; 两种加热方式得到的产品颜色和晶型基本相同. 但直接加热效率高, 蒸发结晶时间短. 综合考虑实验时效、产率等因素, 可采用蒸发皿直接加热蒸发, 只是要注意控制火力, 采用小火加热为宜, 大火加热容易促使 KMnO_4 分解, 导致产率降低.

表 2 蒸发方式的影响*

实验编号	加热方式	产品外观	产量/g	平均产率/%
1	水浴加热	紫黑色针状晶体	2.42	66.8
2	小火直接加热	紫黑色针状晶体	2.33	64.2
3	大火直接加热	紫黑色针状晶体	1.12	30.8

注:表中数据为 3 次实验结果的平均值;浓缩体积为 40 mL.

2.2.3 浓缩体积的影响

试验了浓缩体积对 KMnO_4 结晶的影响,结果列于表 3. 可见,随着溶液体积的减少,产品晶型逐渐变小. 根据结晶学原理,晶核的生成速度随溶液过饱和度的升高而增大. 当温度一定时,过饱和度越大,晶核的生成速度越快,晶体的成长速度相对减小;反之过饱和度减小,晶核生成速度减小,晶体成长速度增大^[7]. 表 3 显示的晶型变化(片状—针状—细针状—细沙状),符合上述理论. 值得一提的是,当浓缩体积少于 30 mL 时,反应副产物 KAc , KCl 及未反应完的 KClO_3 可能同时析出,产量虽高,但产品呈现紫红色,纯度较低. 综合考虑纯度、产率和晶型,选择浓缩体积为 40 mL.

表 3 溶液浓缩体积的影响*

实验编号	浓缩体积/mL	产品外观	产量/g	平均产率/%
1	50	紫黑色片状晶体	1.23	33.8
2	45	紫黑色针状晶体	1.88	51.9
3	40	紫黑色细针状晶体	2.33	64.2
4	35	紫黑色细沙状晶体	2.04	56.2
5	30	紫红色晶体	2.66	—

注:表中数据为 3 次实验结果的平均值.

2.3 实验中的几个关键问题

- 1) KOH 和 KClO_3 熔融后, MnO_2 分次加入铁坩锅中(3 min 内完成),快速搅拌,使之充分反应;
- 2) 浸取 K_2MnO_4 时,小火煮沸,使 K_2MnO_4 完全溶解在热水中;
- 3) 歧化过程中,边搅拌边滴加 6.0 mol/L HAc ,滴加速率不能太快,避免过量;
- 4) 当溶液浓缩到液面出现 1/3 晶膜覆盖时或者加热浓缩到 40~45 mL 时,趁热抽滤,除去浓缩过程产生的 MnO_2 ,以保证产品纯度.

3 结 论

本研究总结出的制备 KMnO_4 的实验方法是:将 2.5 g KClO_3 固体和 5.2 g KOH 固体倒入铁坩锅中,加热熔融后,在 2~3 min 内将 3 g MnO_2 分多次加入坩锅中,充分搅拌,待反应物干涸后,继续加强热 5 min,并捣碎. 将熔融物连同坩锅转入盛有约 90 mL 蒸馏水的烧杯中,小火共煮,趁热向其中滴加 6.0 mol/L HAc ,并用玻棒不断搅拌,调节溶液 $\text{pH}=10$,同时用滤纸检验(只有红色无绿色痕迹),抽滤. 将滤液倒入蒸发皿中,小火加热,蒸发浓缩至表面开始析出晶膜(约 40 mL)为止,然后趁热抽滤,除去浓缩过程产生的 MnO_2 ,滤液用冰水浴快速冷却结晶,即得紫黑色针状高锰酸钾晶体.

采用优化后的实验方案制备高锰酸钾,可大大减少实验过程中各种异常现象的出现,产品纯度高,晶型好,产率超过 60%. 实验成功率高,教学效果好.

参考文献:

[1] 柴雅琴,莫尊理,赵建茹,等. 无机物制备 [M]. 重庆:西南师范大学出版社,2008:135-136.

[2] 陈彦玲,蔡艳,白秀丽,等. 高锰酸钾制备方法的比较研究 [J]. 长春师范学院学报(自然科学版),2008,27(6):44-47.

- [3] 郝仕油, 薛晓东, 张方榜. 由软锰矿制备高锰酸钾实验技术的改进 [J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2012, 35(1): 88-91.
- [4] 吴雪梅, 金 鑫. 碱熔法制备高锰酸钾异常现象分析 [J]. 西安文理学院学报(自然科学版), 2007, 10(3): 117-120.
- [5] 张洪香, 于庆水, 李聪聪. 实验室高锰酸钾制备的绿色化探究 [J]. 沧州师范学院学报, 2017, 33(2): 39-42.
- [6] 苏 容, 任 尧, 陈 君, 等. 高锰酸钾制备实验的改进 [J]. 广州化工, 2017, 45(14): 163-164.
- [7] 彭茂竹. 高锰酸钾重结晶浅识 [J]. 无机盐工业, 1982, 14(8): 13-15.

Experimental Study on Preparation of Potassium Permanganate

CHU Pei^{1,2}, PENG Huan-jun¹, YANG Huan³,
LIU Jian-ping⁴, LI Yuan-fang¹, HU Xiao-li¹

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Qingdao Fifty-Eighth Middle School, Qingdao Shandong 266100, China;

3. Chongqing Yucai High School, Chongqing 400050, China;

4. Chongqing Forty-Eighth Middle School, Chongqing 400700, China

Abstract: Undergraduate Inorganic Preparation course, the “preparation of potassium permanganate” experiment using solid alkali fusion method first to prepare potassium manganate, and then disproportionated with 6.0 mol/L HAc solution, filtered, evaporated, concentrated, crystallized to obtain products. The reaction conditions are difficult to grasp, the success rate of student experiments is low, the purity of the products is poor, and the yield is low. Based on this, influential factors such as alkali fusion conditions, pH value of disproportionation reaction, evaporation concentration method, and concentration volume were deeply studied. Under the optimized conditions, the obtained product has good crystal form and high yield.

Key words: potassium permanganate; preparation; experimental condition; optimization

责任编辑 潘春燕