

氢氧化亚铁制备实验的再探究

杨晓东

(张家港市教育局教研室张家港市塘桥高级中学, 江苏张家港 215610)

摘要: 氢氧化亚铁制备过程中产生的绿色物质是水合氢氧化亚铁或是绿锈, 争议颇多。在参阅相关文献基础上, 将氢氧化亚铁的制备设计在密封性能好的注射器中进行, 探究绿色物质的成分以及能较长时间保存氢氧化亚铁的制备方法。

关键词: 氢氧化亚铁; 绿锈; 水合物; 实验探究

文章编号: 1005-6629(2015)2-0056-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

氢氧化亚铁制备实验是高中化学中的重要演示实验之一。为制得白色的氢氧化亚铁, 专家作了大量研究, 取得很大进展。由于实验条件难以控制, 制备氢氧化亚铁时产生的沉淀有时呈现白色, 有时灰绿色, 有时墨绿色。专家对绿色物质的争议颇多, 如上海虹口区鲁迅中学张旭旻老师和重庆巴蜀中学的朱华英老师认为绿色物质是水合氢氧化亚铁^[1]; 河北秦皇岛市第一中学的李俊生老师^[2]、张英锋老师^[3], 邢台学院化学系孟哲^[4]等老师则认为绿锈。绿色物质究竟为何种物质? 它是如何形成的? 有没有更好的方法制得氢氧化亚铁, 并使之长久保存? 笔者利用注射器的密封性能好的优点改进氢氧化亚铁的制备, 并探究“绿色物质”的成分, 寻求能较长时间保存氢氧化亚铁的制备方法。

1 氢氧化亚铁的制备

为防止空气中的氧气的干扰, 同时能较长时间地保存沉淀并观察沉淀的变化, 笔者利用两支注射器制作了如图 1 所示的密封反应装置来制备氢氧化亚铁。

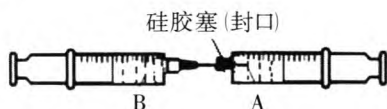


图 1 用注射器制作的密封反应装置

注射器 A 吸入反应液后用硅胶塞封口, 再用注射器 B 将另一反应液缓慢推入到注射器 A 中, 使两溶液混合反应。

为保证实验的顺利进行, 笔者对反应液进行了如下处理:

(1) 溶液除氧处理。配制氢氧化钠溶液和硫

酸亚铁溶液所用蒸馏水先煮沸再冷却以除去水中的溶解氧。氢氧化钠溶液在反应前再进行一次除氧处理。

(2) 防 Fe^{2+} 被氧化的处理。配制硫酸亚铁溶液加入 Vc (100mL 溶液中加入半片 Vc) 防止 Fe^{2+} 被氧化, 加入稀硫酸抑制 Fe^{2+} 水解。实验前用 KSCN 溶液检测无 Fe^{3+} 方可实验。

实验一 用两种不同的滴加方法制取氢氧化亚铁。

方法 1: 在注射器 A 中吸入 4mL 0.5 mol/L 硫酸亚铁溶液, 通过注射器 B 缓慢推入 1 mol/L 氢氧化钠溶液 1mL, 得沉淀 a。

方法 2: 在注射器 A 中吸入 4mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液, 通过注射器 B 缓慢推入 0.5 mol/L 硫酸亚铁溶液 1mL, 得沉淀 b。

2 两种沉淀成分的探究

两种方法得到的沉淀放置后的颜色变化如下表:

表 1 两种方法所得沉淀颜色变化

	方法 1 得到的沉淀 a	方法 2 得到的沉淀 b
初始颜色	灰白色(存在时间比方法 2 的长)	灰白色(存在时间很短)
放置 20 秒后的颜色变化	表面有少许灰绿色固体	颜色加深至灰绿色
放置一天后的颜色变化	表面呈灰绿色, 内部仍为灰白色	内外基本为灰绿色



图 2 沉淀 a 放置一天后内部为灰白色



图3 沉淀b放置一天后里外均为灰绿色

问题1 为什么溶液滴加顺序不同,产生的沉淀颜色变化不相同?两种方法得到的沉淀都是氢氧化亚铁吗?

实验二 将两种方法获得的沉淀,不再久置而是迅速推出到滤纸上,现象如下表:

表2 两种方法所得沉淀迅速推出后的颜色变化

	方法1得到的沉淀a	方法2得到的沉淀b
迅速推出到滤纸上	快速转变为红褐色(并无灰绿色物质出现)	灰绿色保存了较长时间,半小时后边缘部分逐渐变为红褐色,一小时后有一半灰绿色和一半红褐色,15小时后观察已全部转化为红褐色
反应后溶液的pH	约为6	约为10



图4 沉淀a较快转变为红褐色



图5 沉淀b灰绿色保存较长时间

分析: 沉淀a放于空气中迅速变为红褐色,这是因为氢氧化亚铁迅速被氧化成氢氧化铁,故可推断此灰白色物质应该为较纯的氢氧化亚铁。而沉淀b中的灰绿色物质应该是氢氧化亚铁转化为氢氧化铁过程中的中间产物,它应该比灰白色物质要稳定,那么它的成分又是什么呢?

实验三 为了进一步确定沉淀b的成分,设计了如下实验。

(1) 沉淀的洗涤: 将注射器A垂直放置(如图6)。待上层溶液澄清时,推出上层清液,吸入经除氧处理的蒸馏水,静置后再将上层清液推出,洗涤沉淀数次,直至上层溶液用氯化钡溶液检测不到 SO_4^{2-} 为止,此时沉淀已洗净。



图6 注射器垂直放置使溶液澄清

(2) 沉淀成分的确定: 在注射器A中吸入2mL稀盐酸,观察到灰绿色的沉淀迅速溶解,转化为黄色溶液。将此黄色溶液滴入到KSCN溶液,溶液呈血红色,证明有 Fe^{3+} ;黄色溶液滴入到酸性高锰酸钾溶液,溶液紫红色褪去,证明有 Fe^{2+} ;黄色溶液滴入到氯化钡溶液中,产生白色沉淀,证明有 SO_4^{2-} 。

由此可推断此绿色沉淀并不是氢氧化亚铁,而是由 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 组成的复杂物质。这与李俊生老师的推断一致,故可认为绿色物质为“绿锈”,化学式可表示为 $[\text{Fe}(\text{II})_4\text{Fe}(\text{III})\text{O}_n(\text{OH})_{9-2n}] \cdot \text{SO}_4^{[5]}$ 。笔者推测沉淀刚形成时呈现灰绿色的原因是氢氧化亚铁形成水合物(上海虹口区鲁迅中学张旭旻老师的观点),但不可否认时间略久后出现的绿色与形成氢氧化物水合物并无关系,而是与发生氧化、形成绿锈有关。

问题2 从上面的实验可以发现,在过量硫酸亚铁溶液中得到氢氧化亚铁并能保存略长的时间,而在过量氢氧化钠溶液中却快速得到较稳定的“绿锈”,这是为什么呢?

分析: 查阅资料可知,自然放置的蒸馏水,含氧量为5mg/L,持续煮沸后含氧量降为2mg/L^[6],并不是0。故通过煮沸的方法无法除尽水中的氧气,水中依然含有一定的氧气,换算为物质的量浓度为 $6.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

再从电极电势, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$, $E^\theta = +0.77\text{V}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$, $E^\theta = -0.56\text{V}$ 可以看出: 氢氧化亚铁的还原性强于 Fe^{2+} ,氢氧化亚铁易被氧化。

硫酸亚铁溶液进行了抗氧化处理,添加了强还原性的Vc。Vc能减少溶液中的溶解氧,所以氢氧化钠溶液中的溶解氧浓度要比硫酸亚铁溶液的高,氢氧化亚铁更易被氧化。同时,形成绿锈的主要反应为: $\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + 4\text{FeOH}^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{II})_4\text{Fe}(\text{III})\text{O}_n(\text{OH})_{9-2n}] \cdot \text{SO}_4 + (n-3)\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$ ^[7], 从此反应可以看出,绿锈的形成不仅与氢氧化亚铁

的氧化有关,还与溶液的 pH 有关,碱性较强时有利于绿锈的形成。所以氢氧化钠溶液中注入少量硫酸亚铁溶液得到的氢氧化亚铁会部分被氧化,并可快速形成绿锈,而硫酸亚铁溶液中注入少量氢氧化钠溶液产生的沉淀为氢氧化亚铁,并能保存略长的时间。

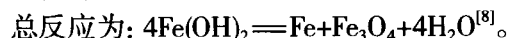
问题 3 硫酸亚铁溶液中注入氢氧化钠溶液产生的沉淀的表面部分为什么也会转变为灰绿色,但为什么没有全部转化为灰绿色呢?

实验四 在方法一得到的沉淀中推入空气,灰白色部分转变为红褐色,而灰绿色部分无明显变化。将久置后的沉淀 a 用实验三的方法洗涤并检测离子,也有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 。

分析:过量硫酸亚铁溶液中制得氢氧化亚铁, pH 约为 6 且反应液中溶解氧较低,从“绿锈”形成的机理可知绿锈形成得略晚,量也较少,只在表面形成,灰白色部分为氢氧化亚铁,通入氧气使其氧化为氢氧化铁。

实验五 将沉淀 a 久置于反应器中,可以观察到固体变为深绿色,将沉淀推出到滤纸上,可以观察到沉淀缓慢变为褐色固体,用磁铁检测褐色固体,竟然有少量物质被磁铁吸引。

分析:无氧环境下氢氧化亚铁可以缓慢地转化为氧化亚铁,氧化亚铁又会发生歧化反应向四氧化三铁转化。具体反应如下:



故密封在反应器中的沉淀 a 应该是绿锈、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、Fe、 Fe_3O_4 等物质组成的复杂混合物,随着时间的延长,绿锈、Fe、 Fe_3O_4 会逐渐增多,所以绿色会变深。将沉淀推入空气中后,黑色的 Fe、 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被氧化得到的红褐色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,绿锈进一步氧化得到的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}^{[9]}$ 呈现的黄色混杂使沉淀最终呈现褐色,同时固体中的 Fe、 Fe_3O_4 的存在也使少量固体被磁铁吸引。

实验六 将两种方法获得的沉淀置于 80℃ 温水中,现象如下表。

表 3 两种方法所得沉淀在受热情况下的颜色变化

	方法 1 得到的沉淀 a	方法 2 得到的沉淀 b
置于 80℃ 温水中	快速转变绿色	不变色(仍为灰绿色)

分析:方法 1 中制得的氢氧化亚铁,在受热情况下分解速率加快,生成的 FeO 歧化反应速率也加快,故颜色会较快地转变。而方法 2 得到的“绿锈”相对稳定,受热情况下不发生明显变化。

上述实验进一步证明:在溶解氧含量较大的环境中氢氧化亚铁易迅速转化为相对较稳定的“绿锈”;在溶解氧含量低的环境中氢氧化亚铁会缓慢形成少量绿锈,同时由于氢氧化亚铁的分解、 FeO 的歧化,会转化生成铁和四氧化三铁。

3 氢氧化亚铁制备的合理方法探究

上述实验分析可以看出常规的溶液处理均无法避免氧气对氢氧化亚铁的影响。为进一步消除氧气的影响,需对上述实验方法作进一步的改进。方法如下:

(1) 将方法 1、方法 2 制得的混合液静置。生成的氢氧化亚铁可以除去溶液中的溶解氧,所以可以认为清液中的溶解氧为零。

(2) 用针筒从混合液中抽取两种清液。方法 1 得到的清液中含有大量的硫酸亚铁溶液,方法 2 得到的清液中含有大量的氢氧化钠溶液。

(3) 将两种清液在密封反应器中混合,可制得白色的氢氧化亚铁,可保持半小时不变色。

利用两种不同滴液法制得氢氧化亚铁的同时,获得充分除氧的氢氧化钠溶液和硫酸亚铁溶液,两者混合可得相对较长时间保持白色的氢氧化亚铁,但由于无氧条件下氢氧化亚铁的分解、 FeO 的歧化等原因,氢氧化亚铁白色沉淀在隔绝空气的无氧环境中依然无法长久保存。

综上所述,制备氢氧化亚铁所涉及的问题是很复杂的,同时由于很难将溶液中的溶解氧全部除去,现有手段又无法阻止氢氧化亚铁的歧化,所以在实验室中基本无法制得长久保存的白色氢氧化亚铁。

参考文献:

- [1][5] 朱华英. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 制备过程中出现的绿色物质究竟是什么[J]. 化学教育, 2004, (8): 59.
- [2][6][7][8][9] 李俊生, 胡志刚. 对氢氧化亚铁制备的几个疑难问题的研究[J]. 化学教学, 2011, (11): 68.
- [3] 张英锋, 马子川, 李顺军. 也谈灰绿色物质——绿锈的组成[J]. 化学教育, 2009, (1): 71.
- [4] 孟哲. 制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 过程中出现的绿色物质[J]. 化学世界, 2006, (7): 445.