

文章编号 :1007 - 649X(2000)03 - 0095 - 03

# Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 配位反应的实验改进

张从良

( 郑州工业大学化工学院 ,河南 郑州 450002 )

摘 要 :首先指出了 Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 配位反应的异常现象 ,然后进行了相应的定性实验和定量实验 ,并对 Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 反应生成 FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup> 的最佳酸度和沉淀的可能结构进行了理论分析 ,提出了该实验的改进方案 ,即取 5 滴 0.1 mol·L<sup>-1</sup>FeCl<sub>3</sub>、1 滴 0.1 mol·L<sup>-1</sup>KSCN 和 1 滴 2 mol·L<sup>-1</sup>HCl ,再逐步滴加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup>NaF 或 4 mol·L<sup>-1</sup>NH<sub>4</sub>F ,观察溶液颜色变化并解释之 .结果表明 ,改进是成功的 .

关键词 :实验 ;Fe<sup>3+</sup> ;F<sup>-</sup> ;配位反应

中图分类号 :O 54.4181 ;O 54.46 文献标识码 :A

文献 [1]认为 :溶液中 Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 易反应生成稳定的无色离子 FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup> ,但在研究文献 [2]的配合物实验时发现 :往 5 滴 0.1 mol·L<sup>-1</sup>FeCl<sub>3</sub> 与 1 滴 0.1 mol·L<sup>-1</sup>KSCN 混合液中逐滴加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup>NaF ,Fe(NCS)<sup>+</sup> 的血红色会逐渐褪去 ,同时产生颗粒极细的淡棕色无定形沉淀 .于是 ,为了说明“产生沉淀”这个异常现象 ,需要对 Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 的反应机理进行初步探讨 .

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验所用的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 为基准级 ,FeCl<sub>3</sub> ,NaF ,NH<sub>4</sub>F ,KSCN ,HCl ,AgNO<sub>3</sub> ,二苯胺磺酸钠等其他试剂均为分析纯 .

### 1.2 定性实验

定性实验结果如表 1 所示 ,由实验 1 ,2 ,5 ,6 可以看出 ,在中性或弱碱性溶液中 ,Fe<sup>3+</sup> 易与 F<sup>-</sup> 反应产生淡棕色浑浊 ,且该现象与 KSCN 溶液的加入与否及溶液中 F<sup>-</sup> 浓度大小无关 .由实验 3 ,4 ,7 ,8 可以看出 ,在酸度适当的溶液中 ,Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 不易反应产生淡棕色浑浊 .由实验 9 ,10 可以看出 ,Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 生成的 FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup> 在强酸性溶液中不稳定 ,极易分解 .总之 ,Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 所发生的反应取决于溶液的酸度 .Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 仅在适当酸性条件下才能发生配位反应而生成 FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup> ,即 Fe<sup>3+</sup> + 6F<sup>-</sup> = FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup> ,在强酸性条件下 ,FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup> 极不稳定 ,很

表 1 定性实验结果

序号	操作步骤	实验现象
1	取 5 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> 和 1 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> KSCN ,再滴加 16 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NaF .	血红色消失并产生淡棕色浑浊 .
2	取 5 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> ,再滴加 16 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NaF .	棕黄色消失并产生淡棕色浑浊 .
3	取 5 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> , 1 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> KSCN 和 1 滴 2 mol·L <sup>-1</sup> HCl ,再滴加 31 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NaF .	血红色消失呈无色透明溶液 .
4	取 5 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> , 1 滴 2 mol·L <sup>-1</sup> HCl ,再滴加 31 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NaF .	棕黄色消失呈无色透明溶液 .
5	取 20 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> 和 1 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> KSCN ,再滴加 3 滴 4 mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> F .	血红色消失呈无色透明溶液 ,静置 2 小时产生少量棕绿色沉淀 .
6	取 20 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> ,再滴加 3 滴 4 mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> F .	棕黄色消失呈无色透明溶液 ,静置 2 小时仍无变化 ,棕绿色沉淀 .
7	取 20 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> , 1 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> KSCN ,1 滴 2 mol·L <sup>-1</sup> HCl ,再滴加 4 滴 4 mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> F .	血红色消失呈无色透明溶液 ,静置 2 小时仍无变化 .
8	取 20 滴 0.1 mol·L <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> 和 1 滴 2 mol·L <sup>-1</sup> HCl ,再滴加 4 滴 4 mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> F .	棕黄色消失呈无色透明溶液 ,静置 3 小时仍无变化 .
9	在实验 7 的混合溶液中再加入 4 滴 9 mol·L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	溶液呈棕红色 .
10	在实验 8 的混合溶液中再加入 4 滴 9 mol·L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	溶液呈淡棕色 .

收稿日期 2000 - 04 - 10 ;修订日期 2000 - 05 - 27

作者简介 张从良 (1965 - )男 ,河南省平顶山市人 ,郑州工业大学讲师 ,硕士 ,主要从事无机盐开发和基础化学方面的研究 .

万方数据

容易被破坏,即  $\text{FeF}_6^{3-} + 6\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 6\text{HF}$ ;而在中性或弱碱性条件下,  $\text{Fe}^{3+}$  易与  $\text{F}^-$  作用产生淡棕色浑浊.那么该浑浊为何物呢?

1.3 定量实验

新配制  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$  200 ml 和  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaF}$  溶液 450 ml,将其混合即产生大量颗粒极细的棕绿色沉淀.减压过滤并用蒸馏水洗滌至滤液中无  $\text{Cl}^-$  (用  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$  检验)为止,接着将滤饼转入瓷坩埚,放入烘箱烘干即得棕绿色固体.然后冷却至室温,准确称取 0.2320 g 样品,用  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  50 ml 溶解之,并完全转入 1000 ml 容量瓶,稀释至刻度.最后以二苯胺磺酸钠为指示剂,用标准  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液滴定分析该待测试液,数据如表 2 所示.结果表明,该固体中铁含量为 24.82%(质量分数).

表 2 棕绿色沉淀中铁含量分析结果 %

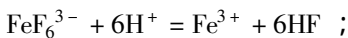
实验序号	1	2	3	4	5
铁含量	24.72	24.88	24.90	24.68	24.92
平均值	24.82				

2 结果与讨论

2.1  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  反应生成  $\text{FeF}_6^{3-}$  的最佳酸度范围

以 5 滴  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 、1 滴  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KSCN}$  和 34 滴  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaF}$  混合溶液为例进行说明.显然,混合液中  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.0125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $C_{\text{F}^-} = 0.085\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .同时查得,  $\beta(\text{FeF}_6^{3-}) = 2.04 \times 10^{14}$ ,  $K_{\text{HF}} = 3.53 \times 10^{-4}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4.0 \times 10^{-38}$  [4,5].

实验表明,仅当溶液中  $[\text{H}^+]$  一定时,  $\text{Fe}^{3+}$  方与  $\text{F}^-$  配位生成  $\text{FeF}_6^{3-}$ .如果往溶液中加入浓酸使  $[\text{H}^+]$  增大,  $\text{FeF}_6^{3-}$  则被破坏  $[\text{FeF}_6^{3-}]$  减小  $[\text{HF}]$  增大,且  $[\text{H}^+]$  越大则  $[\text{FeF}_6^{3-}]$  越小.现设  $[\text{FeF}_6^{3-}] = 1.0 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}^{3+}] \approx 0.0125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{HF}] \approx C_{\text{F}^-} = 0.085\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时  $[\text{H}^+] = x\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 则



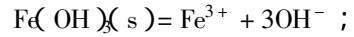
$$K_1 = \frac{1}{\beta(\text{FeF}_6^{3-}) \cdot K_{\text{HF}}^6} = \frac{[\text{HF}]^6 [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeF}_6^{3-}] [\text{H}^+]^6},$$
$$x = 0.0239,$$

$$\text{pH} = -\lg x = 1.62,$$

即仅当  $\text{pH} \geq 1.62$  时,  $\text{FeF}_6^{3-}$  才不致于被破坏完全 (即  $[\text{FeF}_6^{3-}] \geq 1.0 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

同理,如果往液中加入碱性物质而使  $[\text{H}^+]$  减小  $[\text{OH}^-]$  增大,  $\text{Fe}^{3+}$  则与  $\text{OH}^-$  生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . 设

$[\text{Fe}^{3+}] = 0.0125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时  $[\text{OH}^-] = y\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 则



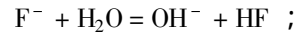
$$K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3,$$

$$y = 1.474 \times 10^{-12},$$

$$\text{pH} = 14.0 + \lg y = 2.17,$$

即仅当  $\text{pH} \leq 2.17$  时,  $\text{Fe}^{3+}$  才不致于生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . 由此可见,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  配位生成  $\text{FeF}_6^{3-}$  的最佳酸度范围应为  $2.17 \geq \text{pH} \geq 1.62$ . 如果  $\text{pH} > 2.17$ , 则  $\text{Fe}^{3+}$  将与  $\text{F}^-$  发生双水解而产生沉淀;如果  $\text{pH} < 1.62$ , 则  $\text{F}^-$  将与  $\text{H}^+$  结合生成  $\text{HF}$  而致使  $\text{FeF}_6^{3-}$  被破坏.

然而,混合液中  $C_{\text{F}^-} = 0.085\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 若设  $\text{F}^-$  水解后  $[\text{OH}^-] = [\text{HF}] = z\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 则  $[\text{F}^-] = C_{\text{F}^-} - [\text{HF}] = C_{\text{F}^-} - [\text{OH}^-] \approx 0.085\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



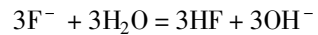
$$K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{HF}}} = \frac{[\text{OH}^-] [\text{HF}]}{[\text{F}^-]},$$

$$z = 1.55 \times 10^{-6},$$

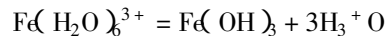
$$\text{pH} = 14.0 + \lg z = 8.19 > 2.17,$$

同样,用精密解法可以算出,“5 滴  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 、1 滴  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KSCN}$  和 1 滴  $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$  混合液”中,  $\text{NH}_4\text{F}$  水解后  $\text{pH} \approx 6.80 > 2.17$ .

因此,  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaF}$  或  $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$  与  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KSCN}$  和  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$  相混合,  $\text{F}^-$  水解产生的  $\text{OH}^-$  足以使  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  绝大部分转化为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



+



↑ ↓



即



2.2 棕绿色沉淀的可能结构

据文献 [6] 报道,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  与  $\text{F}^-$  在水溶液中仅能生成水合盐  $\text{FeF}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , 而定量实验数据为  $\text{Fe}\% = 24.82\%$  (质量分数), 因此可以推断:

$$\frac{\text{Fe}}{\text{FeF}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}} = 24.82\%,$$

$$m = 6.22 \approx 6.$$

即生成的棕绿色沉淀为  $\text{FeF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{HF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 与文献 [3] 相一致. 其可能结构式如图 1 所示, 该结构式仅为初步讨论的结果, 有待于通

过X射线衍射或氟含量测定等手段作进一步的验证和探讨.

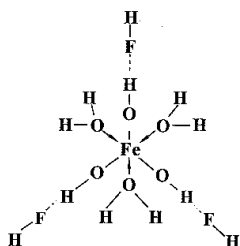


图1 棕绿色沉淀的可能结构式

由文献[5]可知,  $\beta(\text{FeF}_3) = 1.15 \times 10^{12}$ , 若设  $[\text{FeF}_6^{3-}] = C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.0125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时混合溶液中  $\text{F}^-$  的起始浓度为  $u \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则平衡时  $[\text{F}^-] = (u - 6 \times 0.0125) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = (u - 0.075) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 于是

$$\text{FeF}_3 + 3\text{F}^- = \text{FeF}_6^{3-};$$

$$K_2 = \frac{\beta(\text{FeF}_6^{3-})}{\beta(\text{FeF}_3)} = \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{F}^-]^3},$$

$$u = 0.116 > 0.085,$$

因此应产生棕绿色沉淀, 这与前述分析相一致.

### 3 实验改进

由上述分析得知, 溶液中  $\text{FeCl}_3$  与  $\text{NaF}$  或  $\text{NH}_4\text{F}$  配位生成  $\text{FeF}_6^{3-}$  的最佳酸度为  $2.17 \geq \text{pH} \geq$

1.62. 据此可知文献[1~4]对该实验的安排均不太合理, 容易出现反常现象, 给学生造成错觉, 因此该实验可改为: “取5滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 、1滴  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$  和1滴  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ , 再逐滴加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$  或  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{F}$ , 观察溶液颜色变化并解释之.” 实验现象为血红色消失呈无色透明溶液.



实验证明, 改进效果令人满意.

### 参考文献:

- [1] 浙江大学普通化学教研组. 普通化学实验[M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1990. 117-120.
- [2] 华东理工大学无机化学教研室. 无机化学实验[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1990. 64.
- [3] 日本化学会. 无机化合物合成手册(第一册)[M]. 安家驹, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986. 466.
- [4] 北京师范大学无机化学教研室. 无机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984. 226-239.
- [5] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学(上册)[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1990. 160.
- [6] MEILOR J W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry[M]. London: Longmans Green and Co., 1987. 2-6.

## Improvement of the Test of Coordination Reaction for $\text{Fe}^{3+}$ and $\text{F}^-$

ZHANG Cong-liang

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract** First, this paper points out the unusual appearance of the coordination reaction for  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{F}^-$ . Then, it introduces the corresponding qualitative and quantitative test, and analyses theoretically the optimum acidity for forming  $\text{FeF}_6^{3-}$  from  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{F}^-$ , and probable structure of the sediment. It provides the scheme for mending the test. Draw 5 drops  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ , 1 drop  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$  and 1 drop  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ , then put in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$  or  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{F}$  drop by drop, observe and interpret the alteration for colour of the solution. The results show that the improvement is a success.

**Key words** test;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{F}^-$ ; coordination reaction