

溶液中 Fe(VI)向 Fe(IV)转化反应的分光光度法跟踪

贾汉东* 鲍改玲 于伟伟
(郑州大学化学系, 郑州 450052)

关键词: 高铁(VI)酸盐; 高铁(IV)酸盐; 转化反应; 分光光度法

中图分类号: O611.65 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)01-0124-05

Conversion Reaction of Fe(VI) to Fe(IV) in Solution Traced by Visible Spectrometry

JIA Han-Dong* BAO Gai-Ling YU Wei-Wei
(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract: Different concentrations of ferrate(VI) with ClO^- and without ClO^- in alkaline solution were traced by visible spectrometry, and the conversion reaction of Fe(VI) to Fe(IV) was found to exist, in condition that c_{OH^-} was $\geq 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. ClO^- would slow down the decomposition reaction rate of Ferrate(VI) and increase the product concentration of Fe(IV) in the system.

Key words: ferrate(VI), ferrate(IV), conversion reaction, spectrophotometry

Fe(VI)化合物因其强氧化性所展现的光明应用前景,正成为研究热点^[1]。相比之下,对 Fe(IV)化合物人们却知之不多。据文献^[2]报道,Fe(VI)化合物在高碱度溶液中呈绿色,且能稳定存在。通常被称作高铁酸盐的 Fe(VI)化合物在碱性溶液中以 FeO_4^{2-} 形式存在而呈紫色,高浓度时不稳定,在酸、碱介质中均会分解放出氧气并生成 Fe^{3+} 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。本文采用分光光度法跟踪监测碱性溶液中 Fe(VI)化合物的分解过程,发现除生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 外,还有 Fe(IV)化合物的绿色溶液生成。在此基础上,对完成这一转化的条件进行了研究,取得了有益的结果,从而深化了对 Fe(VI)和 Fe(IV)化合物重要性质的认识。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

高铁(VI)酸盐溶液(自制), HP8453 紫外可见分光

光度仪。

1.2 实验步骤

1.2.1 高铁(VI)酸盐溶液制备

采用次氯酸盐氧化法^[3]制备高铁(VI)酸盐,即在强碱条件下,用次氯酸钠溶液将 Fe(III)氧化制成高铁(VI)酸盐原溶液;往该原溶液中加入 KOH 则析出 K_2FeO_4 晶体粗品,经重结晶得到 K_2FeO_4 纯品。取定量 K_2FeO_4 纯品溶于一定体积 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,即制得 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeO_4^{2-} 储备液。

1.2.2 Fe(VI)和 Fe(IV)化合物溶液可见光标准吸收曲线的测绘

采用次氯酸钠氧化法可制得高铁(VI)酸钠的高碱度紫色溶液。依据文献报道^[4]在高温下用 BaO_2 作氧化剂与 FeSO_4 反应,得到 Fe(IV)化合物的暗绿色固体。将该固体浸没于 30% NaOH 溶液,可得一淡绿色 Fe(IV)化合物浸出液。分别取 Fe(VI)紫色和 Fe(IV)绿色溶液

收稿日期:2005-06-20。收修改稿日期:2005-09-18。

省教育厅科技攻关项目(No.200060001)资助。

*通讯联系人。E-mail: jiahandong@zzu.edu.cn

第一作者:贾汉东,男,57岁,教授;研究方向:无机材料制备与应用。

1.0 mL,稀释适当倍数后,以水为空白,用 HP8453 紫外可见光谱仪测绘出二者在 400~800 nm 范围内的标准吸收曲线,如图 1。

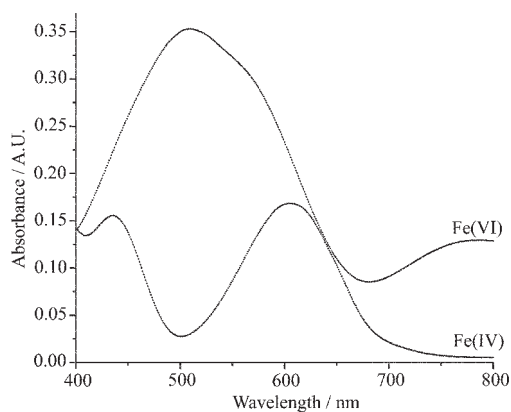


图 1 Fe(VI)和 Fe(IV)化合物溶液标准吸收曲线

Fig.1 Standard absorption curves of compounds of Fe(VI) and Fe(IV) in solution

1.2.3 高铁酸盐待测系列样品溶液的配制

首先取一定体积的 NaClO 原溶液在冰冷条件

下,加入定量 NaOH(s),滤去 NaCl(s),则得含 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的 NaClO 碱性溶液;然后,取不同体积的 FeO_4^{2-} 储备液分别与不同体积的 NaClO 碱性溶液、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液混合均匀,配制成 2 个系列各 3 个不同条件下、总体积相同的高铁酸盐待测溶液,分装于容量瓶中,室温静置。

1.2.4 高铁酸盐系列样品溶液吸收曲线的跟踪测试

举第 1 系列 150 号样品溶液为例:第 1 次测绘因溶液浓度较高,取其 1.0 mL,用蒸馏水稀释 100 倍后,以水为空白,在 400~800 nm 范围内测试其吸收曲线。其后每隔 5~7 d 测一次,到第 58 d 测第 12 次后停止,共得 12 条吸收曲线。因不断分解, FeO_4^{2-} 浓度下降,所以其后各次测定相应稀释倍数亦减小,但具体稀释倍数是经验的,不确定的。每次移取溶液时,均不得扰动,以防底层沉淀物干扰测定。其余 5 个样品溶液均照此处理。

表 1 不同条件的高铁酸盐待测系列样品溶液的组成

Table 1 Composition of various ferrate samples

| Series | Number | $V_{\text{FeO}_4^{2-}} / \text{mL}$ | $V_{\text{NaClO}(\text{NaOH } 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})} / \text{mL}$ | $V_{\text{NaOH}(6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})} / \text{mL}$ | $c_{0(\text{FeO}_4^{2-})} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|--------|--------|-------------------------------------|--|--|---|
| 1 | 175 | 75 | 75 | | 6×10^{-3} |
| | 150 | 50 | 100 | | 4×10^{-3} |
| | 125 | 25 | 125 | | 2×10^{-3} |
| 3 | 375 | 75 | | 75 | 6×10^{-3} |
| | 350 | 50 | | 100 | 4×10^{-3} |
| | 325 | 25 | | 125 | 2×10^{-3} |

1.2.5 高铁酸盐系列样品溶液 Fe(VI)和 Fe(IV)浓度的同时跟踪测定

在对高铁酸盐系列样品溶液吸收曲线跟踪测试的同时,把仪器的任务栏(task)选择在 Fix wavelength 下,点击 set up 设置仪器的有关实验参数,读出设定波长的吸光度,采用文献^[5]报导的计算公式计算出试液中共存的 Fe(VI)和 Fe(IV)浓度值,将其乘以相应稀释倍数后,可得出系列样品溶液中 Fe(VI)和 Fe(IV)的原始浓度值。

2 结果与讨论

2.1 Fe(VI)和 Fe(IV)化合物溶液标准吸收曲线

纯态 Fe(VI)化合物溶液即 FeO_4^{2-} 溶液呈深紫色,纯态 Fe(IV)化合物溶液呈绿色。因图 1 是 Fe(VI)和 Fe(IV)化合物在碱性溶液的可见光范围的标准吸收曲

线,在 400~800 nm 范围内 Fe(VI)有一个特征吸收峰 507.0 nm,Fe(IV)则有 2 个,主峰位于 605.0 nm,次峰在 436.0 nm。经测试 Fe(VI)化合物在 507 nm 处的摩尔吸光系数 $\varepsilon=9.37 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,其线性范围是 $1.35 \times 10^{-4} \sim 6.77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;Fe(IV)化合物在 605 nm 处的摩尔吸光系数 $\varepsilon=2.16 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,其线性范围是 $5.84 \times 10^{-5} \sim 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将高铁酸盐系列样品溶液测绘的各条吸收曲线如图 2 或图 5 与图 1 对照,便可判断溶液中的 Fe(VI)、Fe(IV)及其 Fe(VI)向 Fe(IV)的转化过程与结果。

2.2 高铁酸盐系列样品溶液的跟踪吸收曲线

按 1.2.4 操作程序,对某序号样品溶液定时进行 12 次测试,可得到 12 条相应的吸收曲线,将之转化为数据形式,即分别将横坐标上每 1 nm 所对应的吸光度值分别拷贝到 Origin6.0 操作界面上,经画图操

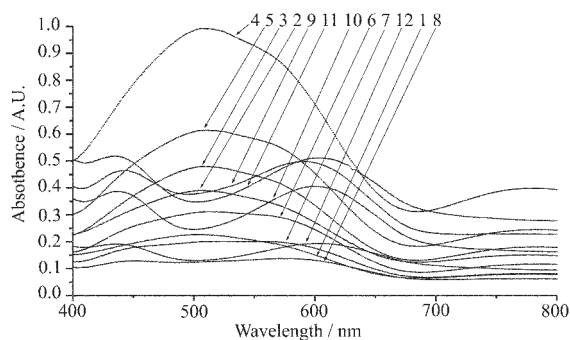


图2 150号高铁酸盐样品溶液的跟踪吸收曲线

Fig.2 Tracing absorption curves of sample solutions of ferate for No.150

作便可得到由12条吸收曲线组成的某序号样品溶液的跟踪吸收曲线。这样的曲线图共有6个,例如图2即为第1系列150号样品溶液的这种吸收曲线。图2显示,开始2次测绘的曲线1、2与图1中的Fe(VI)吸收曲线相同,因在此期间Fe(IV)浓度极低,不足以造成曲线形状的改变。随着时间的推移,Fe(IV)浓度已渐增大到居于主导地位时,于第10次测绘的曲线10除605 nm的主吸收峰外,436 nm左右的次峰开始出现,其后的几条吸收曲线与图1的Fe(VI)吸收曲线有相同形状。曲线1向曲线12形状的渐变反映了溶液中Fe(VI)向Fe(IV)的质变过程,第1、3系列的6个样品溶液均有这一变化出现,对应着紫色Fe(VI)溶液最终变为Fe(IV)的绿色溶液。图2的不足之处在于他没能反映这一变化的量变程度。曲线上某一点所对应的吸光度值A实际是共存于同一样品溶液中的Fe(VI)和Fe(IV)在测定时吸光度值的线性加合,并不能定量给出溶液中Fe(VI)、Fe(IV)浓度;另外,第一次测绘时溶液中Fe(VI)浓度最高,为便于测绘,其稀释倍数也较高,结果造成其对应的吸收曲线1反而处于低位,其后所测绘的低浓度Fe(VI)溶液,因稀释倍数低,相应的吸收曲线却处于高位。即使如此,图2揭示出溶液中Fe(VI)向Fe(IV)转化的质变过程的真实性决不会被抹杀。

2.3 高铁酸盐系列样品溶液 Fe(VI)和 Fe(IV)浓度随时间变化曲线

为了从量变和质变2个方面跟踪同一样品溶液中Fe(VI)向Fe(IV)转化过程,按1.2.5操作程序实行,其后分别将每次测定所得吸光度数据代入文献^[9]所给公式,计算出被测定溶液Fe(VI)和Fe(IV)浓度,乘以稀释倍数即为某样品测定时原溶液的浓度。对某一给定序号的样品原溶液,依次将12次测得的Fe(VI)、Fe(IV)浓度分别对时间作图,可得Fe(VI)浓度递降、Fe(IV)浓度

递升两条曲线。再分别将第1、第3系列共6个样品溶液的6条Fe(VI)浓度递降曲线、6条Fe(IV)浓度递升曲线,用Origin6.0软件处理,可分别得到浓度随时间变化关系图2个,即图3、图4。

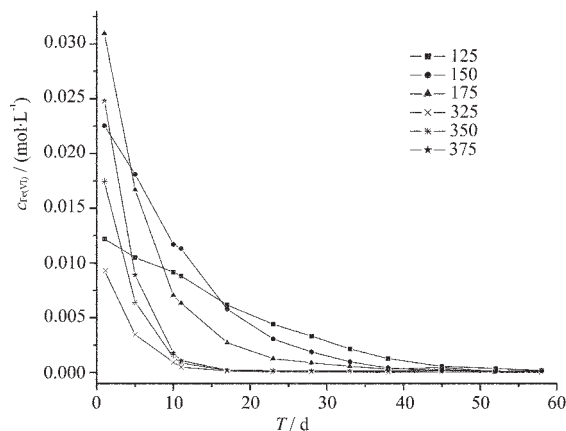


图3 第1、3系列样品溶液 Fe(VI)浓度随时间递降关系图

Fig.3 Curves of solutions for series 1 and 3 of Fe(VI)

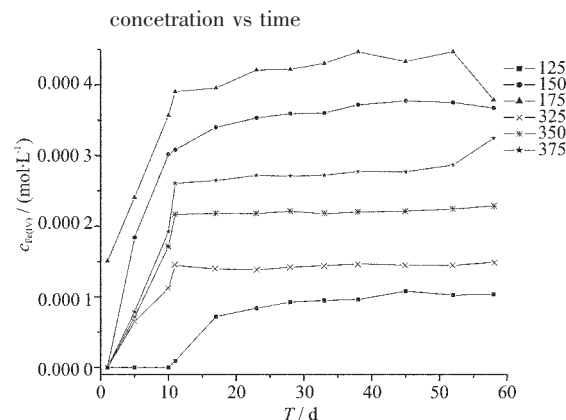


图4 第1、3系列样品溶液 Fe(IV)浓度随时间递降关系图

Fig.4 Curves of solutions for series 1 and 3 of Fe(IV)

concentration vs time

图3、图4表明:第1、3系列的6个样品溶液中,Fe(VI)浓度随时间延续呈递减、同时生成的Fe(IV)浓度则呈同步递增态势。具体特征是:(1)前期Fe(VI)初始浓度越高分解越快,表现于图3,Fe(VI)浓度越大、曲线越陡;后期Fe(VI)则分解较慢,曲线平缓下降,最终趋于一点,即Fe(VI)浓度均接近为零。(2)从与图3对应的图4看到,同一样品溶液在前期20 d左右,Fe(IV)浓度剧升,其后则呈极缓慢升势。其中第1系列的175、150号与同浓度、同碱度、不含ClO⁻的第3系列375、350号样品溶液相比,Fe(IV)浓度总是前者高于后者。这是ClO⁻的作用所致。实验发现碱性溶液中FeO₄²⁻分解生成Fe(OH)₃并放出O₂反应为快反应,与之相比,同一体系中的FeO₄²⁻分解生成Fe(IV)的反应

则慢的多。据文献^[6]报道与 FeO_4^{2-} 共存的 ClO^- 对 FeO_4^{2-} 分解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的反应则有阻抑效应,因此 ClO^- 对 FeO_4^{2-} 具有稳定作用。这种稳定作用使得含 ClO^- 的 FeO_4^{2-} 溶液第 175、150 号样液比不含 ClO^- 的 FeO_4^{2-} 溶液 375、350 号样液在相同条件下会有更高的浓度的 FeO_4^{2-} 残留,高浓度的 FeO_4^{2-} 会使慢反应的 Fe(VI) 向 Fe(IV) 转化进行的更充分,产率更高。(3) 同第 1 系列 175、150、125 号 Fe(VI) 样品溶液相比,不含 ClO^- 的第 3 系列 375、350、325 号 Fe(VI) 样品溶液最终却有 Fe(IV) 化合物生成的事实表明,Fe(IV) 化合物的生成不是 FeO_4^{2-} 先分解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,再由 ClO^- 将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 氧化所得,而是 FeO_4^{2-} 分解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的同时,直接分解生成的另一产物。即 Fe(VI) 分解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 Fe(IV) 的 2 个反应共存于同一碱溶液。据报道^[7] FeO_4^{2-}

分解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对反应具有强烈催化分解作用,是造成 FeO_4^{2-} 不能稳定存在的重要原因,也是 FeO_4^{2-} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 Fe(IV) 的 2 个平行反应中,前者较快、生成产率高,后者为慢反应生成产率低的原因所在。事实表明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 Fe(IV) 化合物在溶液中则无类似催化作用,因而 Fe(IV) 在溶液中能长期稳定存在。

2.4 高铁酸盐系列样品溶液的跟踪吸收曲线示意图

如 1.2.4 所述,在对高铁酸盐系列样品溶液吸收曲线跟踪测绘时,同一样品溶液因 FeO_4^{2-} 浓度的递减和先后进行的多次测定选用稀释倍数的或大或小的经验性和不确定性,导致测出的吸光度值或低或高,表现于各吸收曲线例如图 2 那样,虽能反应出 Fe(VI) 向 Fe(IV) 转化的定性本质,但却未能给出它们相应浓

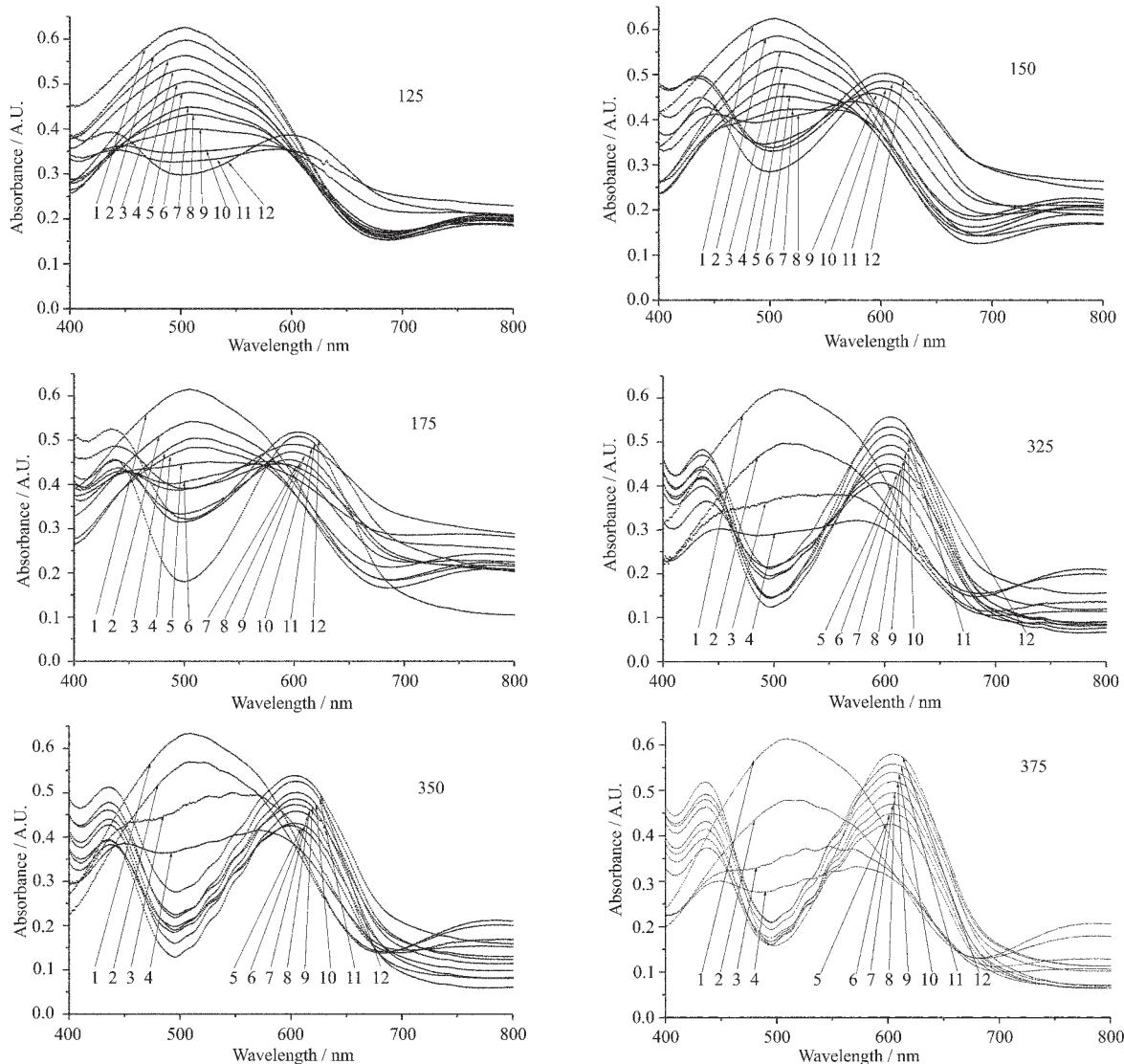


图 5 高铁酸盐系列样品溶液(125, 150, 175, 325, 350, 375)的跟踪吸收曲线示意图

Fig.5 Tracing absorption curves of serial sample solution of ferrate(VI) for 125, 150, 175, 325, 350, 375, respectively

度随时间或降或升的真实状态。为能全面包容这些实际发生的基本变化,依据图 3、图 4 所表达的试样原溶液中 Fe(VI)浓度随时间递减、Fe(IV)浓度随时间递增的总趋势,分别对第 1、3 系列 6 个样品溶液如图 2 类似的吸收曲线中的每条曲线设定一修正因子,将该因子乘以相应吸收曲线中的每一吸光度值,即将该吸收曲线上下平移,修正因子大于 1 者为向上平移,小于 1 者为向下平移。因修正因子是根据每个样品溶液 Fe(VI)、Fe(IV)浓度随时间改变而给出的经验常数,经平移处理后得到的高铁酸盐系列样品溶液跟踪吸收曲线便是能反应样品溶液中 Fe(VI)向 Fe(IV)转化的量变和质变的事实真相的示意图,即图 5 中的 6 个图。

同一样品溶液,所生成的 Fe(IV)溶液浓度通常仅为其 Fe(VI)溶液初始浓度的 1/100 左右,因浓度相差太大,表现于吸收曲线的吸光度值变化幅度也呈极

大落差,所以跟踪 Fe(VI)向 Fe(IV)转化的真实吸收曲线在同一个图上是难于绘出的,因此采用示意图表示,但决不失其真实性。

从图 5 可看出:(1)高碱度的第 1、第 3 系列共 6 个高铁酸盐样品溶液中,均有 Fe(VI)向 Fe(IV)的转化发生,因此高碱度是实现这一转化反应的必要条件;(2)对于第 1、3 系列 6 个高铁酸盐样品溶液,比较图 3 和图 4 中相应 Fe(VI)和 Fe(IV)化合物溶液的浓度且与图 5 相联系,发现:当前期 Fe(VI)浓度高于 Fe(IV)浓度时,测试得到的吸收曲线呈 Fe(VI)特征,最大吸收在 507 nm 左右;当溶液中 Fe(IV)和 Fe(VI)浓度此消彼长时,便会出现 Fe(VI)向 Fe(IV)过渡的吸收曲线;当溶液中 Fe(IV)浓度高于 Fe(VI)浓度时,测绘得到的吸收曲线呈 Fe(IV)特征,最大吸收在 605 nm 左右,并在 436 nm 左右有次峰出现。以 375 号高铁酸盐样品溶液为例,各次同时测定样品原液中 Fe(VI)、Fe(IV)浓度如表 2。

表 2 375 号高铁酸盐样品溶液 Fe(VI)和 Fe(IV)浓度的同时测定值

Table 2 The values of Fe(VI) and Fe(IV) concentration in No.375 ferrate solution measured at the same time

| Measurement / No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|------|------|------|------|------|----|------|------|------|------|------|-----|
| Fe(VI) concentration ($\times 10^{-5}$) / (mol·L ⁻¹) | 2480 | 890 | 180 | 110 | 24 | 17 | 16 | 14 | 13.5 | 13.3 | 12.8 | 7.5 |
| Fe(IV) concentration ($\times 10^{-5}$) / (mol·L ⁻¹) | 0 | 5.89 | 17.3 | 24.2 | 24.6 | 25 | 25.2 | 25.3 | 25.8 | 25.8 | 26.8 | 31 |

对照图 5 中 375 号样品溶液的吸收曲线看到:第 1、2 次测绘的吸收曲线呈 Fe(VI)特征,第 3、4 次则为过渡态,第 5 次之后表现出典型的 Fe(IV)特征。(3)第 1 系列 3 个高铁酸盐样品溶液中均含有等浓度的 ClO⁻,而第 3 系列 3 个样品溶液则均无 ClO⁻,这是两者的唯一差别。但将 FeO₄²⁻初始浓度相等的 125 与 325、150 与 350、175 与 375 号吸收曲线对比发现:这一差别使得两个样品溶液中 Fe(IV)吸收曲线的出现总是前者滞后,后者则较早出现。第 3 系列 3 个高铁酸盐样品溶液在第 5 次测绘的吸收曲线 5 均已呈 Fe(IV)特征,而第 1 系列 3 个样品溶液,则分别在第 12 次、第 10 次、第 9 次才出现 Fe(IV)特征吸收曲线。ClO⁻的存在何以使得 Fe(IV)吸收曲线迟滞呢?原因就在于前已述及的溶液中共存的 ClO⁻对 FeO₄²⁻的稳定作用,由于这种稳定作用使得溶液中的 FeO₄²⁻浓度总是高于无 ClO⁻体系,在含 ClO⁻溶液中产物 Fe(IV)浓度较不含 ClO⁻体系中的 Fe(IV)浓度高,也还是迟迟不能超过相应体系中居高的 FeO₄²⁻浓度,所以表现 Fe(IV)特征的吸收曲线滞后。与此相反,不含 ClO⁻的第 3 系列 3 个高铁酸盐样品溶液中,Fe(IV)生成的同时,FeO₄²⁻

生成 Fe(OH)₃ 的分解反应则以更高速率进行,很快便会在溶液中出现 Fe(IV)浓度高于 FeO₄²⁻浓度的状态,因此 Fe(IV)的吸收曲线会较早出现。

参考文献:

- [1] Stuart L, Wang Bao-Hui(王保辉), Susanta G. *Science*, **1999**, **285**(3):1039~1042
- [2] Li Guo-Ting(李国亭), Jia Han-Dong(贾汉东). *Zhengzhou Daxue Xuebao(Journal of Zhengzhou University)*, **2003**, **35**(2):75~78
- [3] Thompson G W, Ockerman L T, Schreyer J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, **73**(2):1379~1387
- [4] Martiney T E, Beltran P A, Beltran P D. *Thermo Chimica Acta*, **1986**, **97**:243~255
- [5] LI Guo-Ting(李国亭), JIA Han-Dong(贾汉东). *Fenxi Ceshi Xuebao(Journal of Instrumental Analysis)*, **2004**, **23**(1):61~63
- [6] JIA Han-Dong(贾汉东), BAO Gai-Ling(鲍改玲), *Wujiyan Gongye(Inorganic Chemicals Industry)*, **2002**, **34**(5):4~5
- [7] JIA Han-Dong(贾汉东), MA Ning(马宁), *Zhengzhou Daxue Xuebao(Journal of Zhengzhou University)*, **1999**, **31**(1):66~69