

氟离子配位在氧化法制备高铁(VI)酸盐中的作用

贾汉东* 于伟伟 马恩亮

(郑州大学化学系 郑州 450052)

摘要 氧化法通常是将 Fe(III)化合物直接投入高碱度次氯酸钠溶液反应制备高铁(VI)酸盐。本文则把三氯化铁制成六氟合铁酸钾投料制备高铁(VI)酸盐,使得产品产率明显提高、稳定性增强。经优化确定的工艺条件是:三氯化铁和氟化钾按摩尔比 1:9 投料制得固态六氟合铁(III)酸钾,将该配合物加于次氯酸钠高碱度溶液中,恒温 45 ℃、反应 90 min,生成高铁(VI)酸盐溶液浓度可达 0.2 mol/L 左右。

关键词 高铁(VI)酸盐,六氟合铁(III)酸钾,次氯酸钠,稳定性

中图分类号:O611.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2005)05-0507-04

高铁酸盐具有极强的氧化性,因此在环境保护^[1]、水质净化^[2,3]和“绿色”高能电池^[4]开发等领域具有广阔应用前景。迄今,一个普遍认可的高铁(VI)酸盐制备方法是次氯酸钠氧化法^[5]。它是在高碱度次氯酸钠溶液中直接加入硝酸铁或三氯化铁等 Fe(III)化合物,通过反应制得高铁(VI)酸盐溶液的。但因在溶液中高铁(VI)酸盐极不稳定,所以产率很低,难于工业化。为克服这一困难,本文在经典制备方法的基础上,先将 Fe(III)化合物与 KF 在溶液中反应制得固态 $K_3[FeF_6]$,然后投入次氯酸钠高碱度溶液中反应,因“控制”和“抑制”了 $Fe(OH)_3$ 的生成,使得 $Fe(OH)_3$ 对溶液中 FeO_4^{2-} 的催化分解作用减弱,可得到稳定性好、产率较高的高铁(VI)酸盐溶液。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

NaClO 溶液(浓度 $\geq 10\%$),氟化钠、氟化钾、氟化铵、NaOH、三氯化铁,均为 AR 级。

HP-8453 紫外可见分光光度计(美国惠普公司),高速离心机(上海离心机械研究所)。

1.2 用六氟合铁(III)酸钾制备高铁(VI)酸盐溶液

取 100 mL NaClO 溶液,加入 30 g NaOH 制得 NaClO 的高碱度溶液。按摩尔比 1:10 称取三氯化铁和 KF 于烧杯中,加入适量水,搅拌,待反应完全后,分离得到白色固体物质 $K_3[FeF_6]$ 。将次氯酸钠高碱度溶液与所得到的 $K_3[FeF_6]$ 一并转移至 250 mL 的三口瓶中,控温在 45 ℃、水浴加热,搅拌下,使之反应,在反应过程中每隔 15 min 测一次溶液的吸光度 A 。反应进行约 2 h 后停止加热,使反应体系冷却至室温,离心除去 $Fe(OH)_3$ 等残渣,即得高铁(VI)酸盐母液。作为对照,以同量的三氯化铁直接加入次氯酸钠的高碱度溶液中在相同条件下反应,制备高铁(VI)酸盐溶液。

按文献[6]方法,在 505 nm 处,以水为空白,采用直接分光光度法测定高铁(VI)酸盐溶液的吸光度值,并计算出相应的浓度。

2 结果与讨论

2.1 三氯化铁为原料与六氟合铁(III)酸钾为原料制备高铁(VI)酸盐的比较

把定量的三氯化铁直接加入次氯酸钠的高碱度溶液和将同量三氯化铁先制成固体六氟合铁(III)酸钾投入次氯酸钠的高碱度溶液,在相同条件下反应,制备高铁(VI)酸盐溶液(参见 1.2),在反应过程中,将测得溶液吸光度值 A 并换算成浓度 $c(FeO_4^{2-})$ 随时间(min)的变化,则得图 1。由图 1 可知,以 $K_3[FeF_6]$ 为原料时, FeO_4^{2-} 的生成曲线总是在上方,且比直接使用 $FeCl_3$ 时,高出许多,表明前者有利于

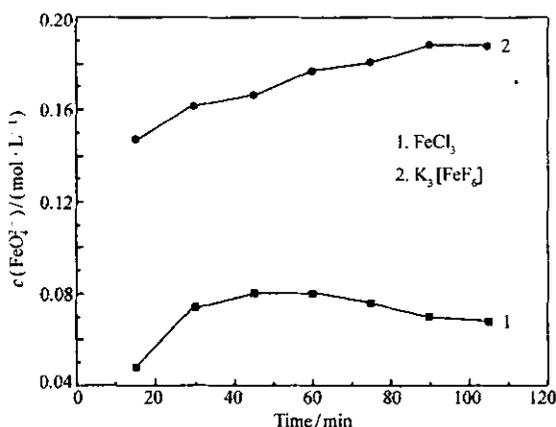
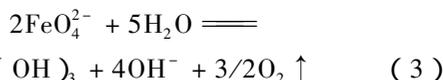
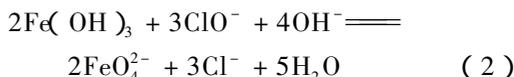


图1 FeCl₃或K₃[FeF₆]为原料时FeO₄²⁻的生成浓度随时间变化曲线

Fig. 1 The c-Time curves of ferrate solutions produced from FeCl₃ or K₃[FeF₆] in the reaction system

高铁(VI)酸盐产率的提高。曲线2呈递升态势的事实表明,由K₃[FeF₆]投料时,反应体系中FeO₄²⁻的生成浓度平稳递增,且在高浓度时亦处于稳定状态。曲线1在50 min左右即达其最大值,之后便呈递降态势表明,以FeCl₃为原料时,FeO₄²⁻的生成浓度低,反应体系亦不能保持稳定,因此不利于高铁(VI)酸盐的制备。通过以上比较可以看到,将FeCl₃转化为K₃[FeF₆]后投料制备高铁(VI)酸盐具有明显的优越性。对出现这一结果的可能原因,作如下分析:

在FeCl₃直接投料反应体系中,发生的反应是:



反应开始阶段,以反应(2)为主,生成FeO₄²⁻浓度呈递升态势,但当溶液中FeO₄²⁻的浓度达最大后,反应(3)处于主导地位,因此,FeO₄²⁻浓度便转呈递减。研究发现,体系中残留的Fe(OH)₃会对反应(3)表现出强烈催化作用^[7],而随着FeCl₃向次氯酸钠高碱度溶液的直接投入,反应(1)必然相伴发生,体系中Fe(OH)₃的大量聚集难于避免,从而催化反应(3)剧烈进行,使得FeO₄²⁻在溶液中难于稳定,产率降低。

将FeCl₃与KF反应制成固态K₃[FeF₆]后,再将其作为Fe(III)源物质的反应体系所发生的反应为:



接着按(1)、(2)和(3)反应进行。在高铁(VI)酸盐的生成过程中,反应(4)、(5)是慢反应,其后继反应(1)、(2)则为快反应。因此,不至于像FeCl₃直接投料时那样,造成作为中间产物的Fe(OH)₃在反应体系中大量聚集,从而Fe(OH)₃对反应(3)的催化作用受到控制。因此,反应(2)得以充分进行,相反反应(3)则被大大弱化,FeO₄²⁻在反应体系中被稳定,提高其产率的目的得以实现。当FeO₄²⁻的浓度达到最大,而终止反应时,体系中聚集的F⁻离子也会相应达到较高浓度,因此使得反应(5)逆向进行倾向增强,造成体系中Fe³⁺离子向FeF₆³⁻转化,于是反应(1)又一次受到抑制。另外,体系中存在的F⁻离子因其半径小,FeF₆³⁻离子则因其负电荷高而均有较FeO₄²⁻更大的负电荷密度;Fe(III)在碱性溶液中的其它存在形态是表面具有正电场的固态Fe(OH)₃、Zeta电位为正值的Fe(OH)₃胶粒和极微量的Fe³⁺离子,它们对反应(3)的催化作用可能是通过它们吸附或结合溶液中的FeO₄²⁻离子对它施以强极化作用实现的。因此,可以认为在反应体系中,它们将优先吸附或结合负电荷密度更高的F⁻和FeF₆³⁻离子,从而使FeO₄²⁻离子受到保护而“逃脱”这种吸附或结合,这是FeO₄²⁻在溶液中较为稳定的又一原因。

2.2 六氟合铁(III)酸钾制备高铁(VI)酸盐溶液最佳条件选定

将三氯化铁转化成六氟合铁(III)酸钾后再制备的高铁(VI)酸盐溶液,稳定性更好、产率更高,优越性明显。为达最佳结果,需对工艺条件进行优化。

2.2.1 最佳温度的选定 根据1.2实验步骤,在不同温度下进行合成FeO₄²⁻的实验,跟踪测定反应体系的吸光度值A并换算成浓度c(FeO₄²⁻)随时间的变化,则得图2。由图2可知,相同条件下,温度越高,高铁(VI)酸盐的生成速率越高,但当反应温度达55℃时,体系中的FeO₄²⁻很快达到其最高浓度后,便会因高温而迅速分解,造成其浓度下降、产率降低。当体系处于25℃、35℃的较低温度时生成FeO₄²⁻的反应(2)则进行较慢,会造成反应体系中Fe(OH)₃聚集,催化FeO₄²⁻的分解反应(3)快速进行,使得FeO₄²⁻的最高生成浓度较低。实验表明,选定45℃为最佳反应温度时,高铁(VI)酸盐实际产率最高。

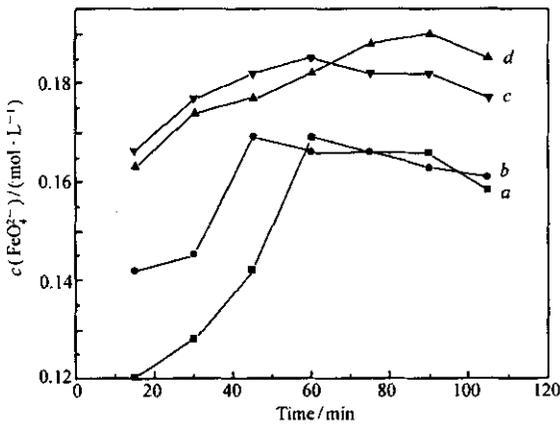


图 2 $K_3[FeF_6]$ 为原料时在不同温度下 FeO_4^{2-} 生成浓度随时间变化曲线

Fig. 2 The $c(FeO_4^{2-})$ -Time curves of ferrate solutions produced by $K_3[FeF_6]$ at different temperatures $t/^\circ C$ a. 25 ; b. 35 ; c. 45 ; d. 55

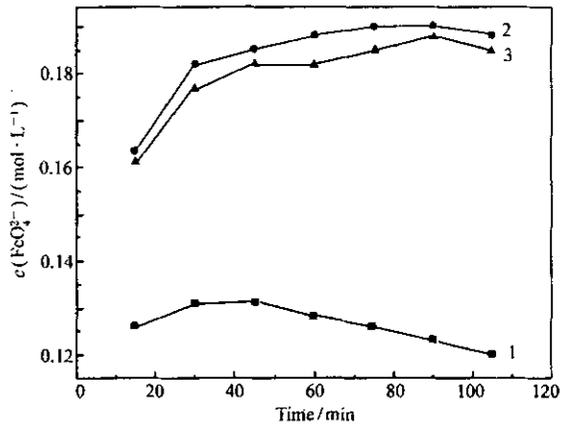


图 3 在不同氟化试剂条件下 FeO_4^{2-} 生成浓度随时间变化曲线

Fig. 3 The $c(FeO_4^{2-})$ -Time curves of ferrate solutions produced with different types of fluorides 1. NaF ; 2. KF ; 3. NH_4F

2.2.2 最佳氟化物的选定 称取等量的三氯化铁分别与 NaF、KF、 NH_4F 按摩尔比 1:10 投料,制备六氟合铁(III)酸盐后,再分别加入等量的次氯酸钠高碱度溶液中,反应制备高铁(VI)酸盐溶液,确定最佳氟化试剂。跟踪测定反应体系的吸光度值 A 换算成浓度 $c(FeO_4^{2-})$ 随时间的变化,则得图 3。由图 3 可知,由 KF、 NH_4F 与三氯化铁反应制得的固态 $K_3[FeF_6]$ 或 $(NH_4)_3[FeF_6]$ 投料时,高铁(VI)酸盐生成速率最高,达到的最大浓度也最高,实际产率最大,且二者效果相近。当以 NaF 投料时,在相同条件下,实际得到的固态 $Na_3[FeF_6]$ 量小于 $K_3[FeF_6]$ 或 $(NH_4)_3[FeF_6]$ 。将不足量的 $Na_3[FeF_6]$ 固体加入等量次氯酸钠高碱度溶液中,反应得到高铁(VI)酸盐浓度最低,实际产率最小是自然的。虽然以同等量三氯化铁与 NaF 反应,但得到的固态 $Na_3[FeF_6]$ 量最少,这是由于所得固态 $Na_3[FeF_6]$ 在水中较大的溶解度所致。众所周知,碱金属盐大多易溶于水, K^+ 与 NH_4^+ 两离子相似,它们与大体积阴离子所成盐却难溶。这里 $K_3[FeF_6]$ 与 $(NH_4)_3[FeF_6]$ 便属此类型, $Na_3[FeF_6]$ 则因 Na^+ 离子半径较小而偏离此类型。这一理论规律与本文实验事实相一致。因此,为实现高铁(VI)酸盐的高产率,应选 KF 为最佳氟化试剂。

2.2.3 KF 最佳投料量的选定 仅改变三氯化铁与 KF 摩尔比,分别控制在 1:10、1:9、1:7 和 1:6,其它条件不变,重复 1.2 实验,跟踪测定反应体系的吸光度值 A 并换算成浓度 $c(FeO_4^{2-})$ 随时间的变化,得图 4。由图 4 可知,当三氯化铁与 KF 摩尔比控制在约 1:9 时效果最佳,其余配比均使高铁(VI)酸盐产率降低。由 FeF_6^{3-} 离子化学式可知,铁与氟比为 1:6。若以此比例制备 FeF_6^{3-} 时,所得到的 FeF_6^{3-} 实际量则比理论量低,因此得到的固态 $K_3[FeF_6]$ 实际产量也较低,以此投料制得的高铁(VI)酸盐浓度或产率则必然较低。当 $n(铁):n(氟)=1:10$ 时,如图 4 显示的 FeO_4^{2-} 的生成曲线却在 $n(铁):n(氟)=1:9$ 的曲线之下,表明并非 KF 投料量越多越好。

2.2.4 最佳反应时间的选定 由于体系中生成 FeO_4^{2-} 的反应(2)和 FeO_4^{2-} 分解反应(3)共存,因此 FeO_4^{2-} 生成曲线上每个点所对应的 FeO_4^{2-} 浓度都是这 2 个方向相反的反应共同作用的结果。反应开始

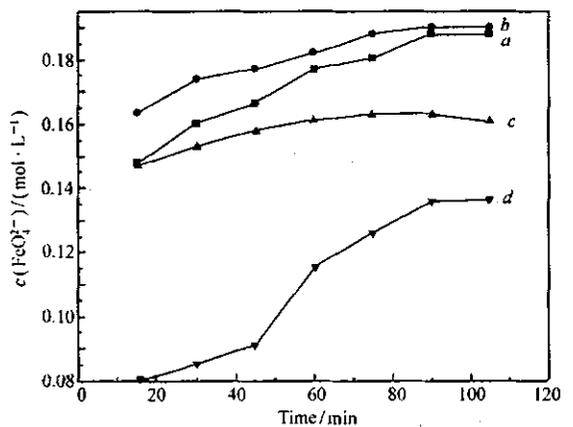


图 4 在不同铁/氟比条件下 FeO_4^{2-} 生成浓度随时间变化曲线

Fig. 4 The $c(FeO_4^{2-})$ -Time curves of ferrate solutions produced at different mole ratios of Fe(III) to potassium fluoride $n(FeCl_3):n(KF)$ a. 1:10 ; b. 1:9 ; c. 1:7 ; d. 1:6

阶段,以反应(2)为主,后期,当 FeO_4^{2-} 浓度较高时,反应(3)居主导地位,因此, FeO_4^{2-} 的生成曲线会出现极大值点。实验表明,以 $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ 固体投料制备高铁(VI)酸盐溶液的最佳反应时间为90 min。

2.3 高铁(VI)酸盐溶液稳定性的对照观察

文献曾报道过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、次氯酸根^[8]和光照^[9]对高铁(VI)酸盐溶液稳定性的影响。本文讨论了在高铁(VI)酸盐溶液制备过程中 F^- 离子对 FeO_4^{2-} 的稳定作用,为确认 F^- 离子的这一功能,再进行如下对照观察:取 $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ 制备的高铁(VI)酸盐溶液250 mL;另取由三氯化铁直接制得的高铁(VI)酸盐溶液重结晶处理后配制而成的同浓度、同碱度溶液250 mL,在相同条件下放置,跟踪测定其吸光度值 A 并换算成浓度 $c(\text{FeO}_4^{2-})$ 随时间的改变,则得图5。

图5显示,体系中含 F^- 离子的高铁(VI)酸盐溶液分解较慢,稳定性更高。这一结果为高铁(VI)酸盐溶液的存贮提供了实验依据。

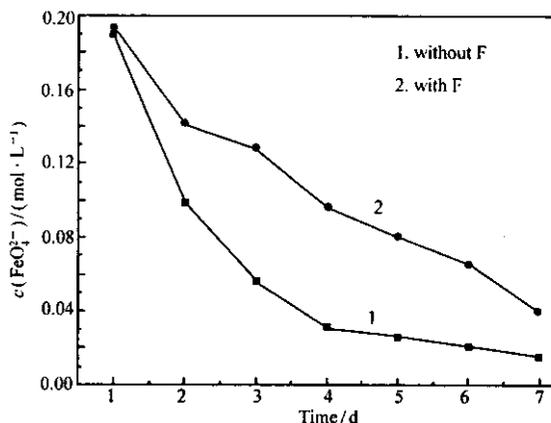


图5 含 F^- 和无 F^- 离子的溶液静置时 FeO_4^{2-} 浓度随时间的变化曲线

Fig. 5 The $c(\text{FeO}_4^{2-})$ -Time curves of ferrate solutions prepared with F^- and without F^-

参 考 文 献

- 1 Waite T. *Envir Eng[J]*, 1979, **105**(12) : 1 023
- 2 Qu J H. *China Water Wastewater[J]*, 1997, **13**(3) 21
- 3 Ma J, Liu W, Li G B. *Water Wastewater Eng[J]*, 1997, **23**(11) 9
- 4 Stuart L, Wang B, Susanta G. *Science[J]*, 1999, **285**(13) : 1 039
- 5 Thompson G W, Ockerman L T, Schreyer J M. *J Am Chem Acta[J]*, 1951, **73** : 1 379
- 6 JIA Han-Dong(贾汉东), MA Ning(马宁), SUN Hong-Bin(孙红宾). *J Zhengzhou Univ(郑州大学学报 [J])*, 1999, **31**(1) 66
- 7 JIA Han-Dong(贾汉东), YANG Xin-Ling(杨新玲), YANG Yong(杨勇), et al. *Chin J Anal Chem(分析化学 [J])*, 1999, **27**(5) 617
- 8 Jia H D, Bao G L, Sun H B. *Inorg Chem Ind[J]* 2002, **35**(5) 4
- 9 Gao Y M, Jia H D. *Chin J Appl Chem(应用化学 [J])* 2002, **21**(4) 425

Effect of Fluorine Anion Coordination in Production of Ferrate(VI) Solution via Oxidation Method

JIA Han-Dong*, YU Wei-Wei, MA En-Liang

(Department of Chemistry Zhengzhou University Zhengzhou 450052)

Abstract In the traditional oxidation process an Fe(III) compound is put into a high-alkali solution of sodium hypochlorite to produce a ferrate(VI) solution. In this work ferric chloride was converted into potassium fluoferrite, which was used to produce a ferrate(VI) solution. The results show that the yield was obviously improved, and the product stability was increased. The process conditions were optimized. Ferric chloride and potassium fluoride were mixed in a mole ratio of 1:9 to produce potassium fluoferrite, which was put into a high-alkali solution of sodium hypochlorite at a constant temperature of 45 °C for 90 min, and the product concentration of the Ferrate(VI) solution reached about 0.2 mol/L.

Keywords ferrate(VI), potassium fluoferrite, sodium hypochlorite, stability