

化学工艺流程之铁及其化合物



一、知识清单

铁的主要矿石：赤铁矿（ Fe_2O_3 ）、磁铁矿（ Fe_3O_4 ）、褐铁矿（ $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、菱铁矿（ FeCO_3 ）、黄铁矿（ FeS_2 ）。

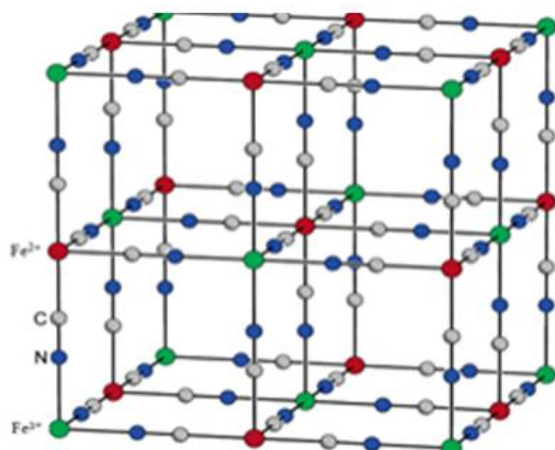
一般条件下，铁的常见价态为+2 和+3，与很强的氧化剂作用，铁可以生成不稳定的+6 价的化合物（高铁酸盐）。

氧化亚铁：在隔绝空气的条件下，将草酸亚铁加热，可以制得黑色的氧化亚铁，反应方程式为 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{FeO} + \text{CO} + \text{CO}_2$ 。

硫酸亚铁：在工业上硫酸亚铁可用氧化黄铁矿的方法来制取，反应的方程式为 $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 。从溶液中析出的是浅绿色的七水合硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ），俗称绿矾。它在农业上用作农药，主治小麦黑穗病，在工业上用于染色，制造蓝黑墨水和木材防腐剂、除草剂和饲料添加剂等。绿矾在空气中逐渐风化而失去一部分结晶水，加热失水可得到白色一水合硫酸亚铁，在 573K 时可得到白色无水硫酸亚铁，强热则分解，反应的方程式为 $2\text{FeSO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$ 。硫酸亚铁在空气中能被氧化，生成黄色或铁锈色的简式铁盐，反应方程式为 $4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ ，所以在绿矾晶体表面常有铁锈色斑点，其溶液久置后常有棕色沉淀。在保存硫酸亚铁溶液时，应加入足够浓度的硫酸，必要时加入几颗铁钉来防止氧化。

硫酸亚铁与碱金属硫酸盐形成复盐 $\text{M}^I_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，对于空气的氧化，亚铁的复盐要稳定得多。硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，俗称摩尔盐，在定量分析中用来标定重铬酸钾或高锰酸钾溶液的浓度，反应的方程式分别为 $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $6\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ 。这两个反应也可以用来分析测定铁。

黄血盐：六氰合铁（II）酸钾，又名亚铁氰化钾，化学式为 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，它的三水合物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是黄色晶体，用于检验 Fe^{3+} ，产生名为普鲁士蓝的深蓝色沉淀，其化学式为 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，反应的方程式为 $\text{K}^+ + \text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ ，结构如下，铁原子位于立方体的每个顶点，氰根位于立方体的每一个边上。一半铁原子是 Fe^{2+} ，另一半铁原子是 Fe^{3+} ，每隔一个立方体在立方体中中心含有一个 K^+ 。



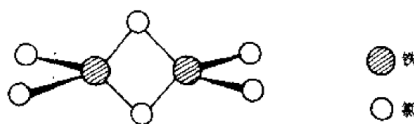
π 键配位体环戊二烯离子 $C_5H_5^-$ 与 Fe^{2+} 形成的二茂铁 $[(C_5H_5)_2Fe]$ 是一种夹心式结构的配位化合物，它是一种橙黄色晶体。

三氧化二铁具有 α 型和 γ 型两种不同的构型。 α 型是顺磁性的，而 γ 型是铁磁性的。在自然界存在的赤铁矿是 α 型。将硝酸铁或草酸铁加热，可制得 α 型 Fe_2O_3 。将 Fe_3O_4 氧化所得产物是 γ 型 Fe_2O_3 。 γ 型 Fe_2O_3 在 673 K 以上转变为 α 型。

四氧化三铁（磁性氧化铁），具有磁性，是电的良导体，是磁铁矿的主要成分。将铁或氧化亚铁在空气或氧气中加热，或将水蒸气通过灼热的铁，都得到四氧化三铁，反应方程



无水三氯化铁是用氯气和铁粉在高温下直接合成的。它的熔点（555 K）、沸点（588 K）都比较低，它容易溶解在有机溶剂（如丙酮）中，这些事实说明它具有共价性，能借助升华法提纯。673 K 时，它的蒸气中有双聚分子 Fe_2Cl_6 存在，其结构如图所示，氯原子在铁的周围呈四面体排布，在 1023 K 以上，双聚分子解离为单分子。三氯化铁易潮解，易溶于水，并形成含有 2-6 个分子水的水合物。其水合晶体一般为 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ，加热 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 晶体，则水解失去 HCl 而生成碱式盐。



用 $SnCl_2$ 来还原三价铁盐是分析化学中常用的反应，反应方程式为 $2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$ 。

赤血盐：六氰合铁（III）酸钾，又名铁氰化钾，深红色晶体，化学式为 $K_3Fe(CN)_6$ ，用于检验 Fe^{2+} ，产生名为滕氏蓝的深蓝色沉淀，其化学式为 $KFe[Fe(CN)_6]$ ，反应方程式为 $K^+ + Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6] \downarrow$ ，利用这一反应，可用赤血盐检验 Fe^{2+} 。滕氏蓝的组

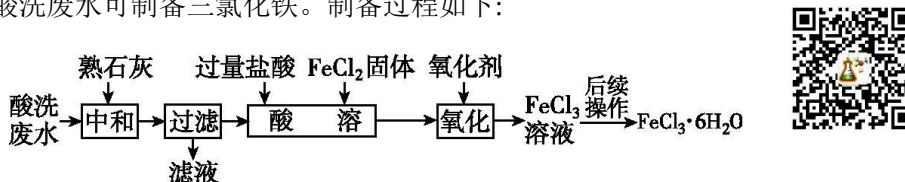
成与结构和普鲁士蓝的一样。

在酸性介质中高铁酸根离子 (FeO_4^{2-}) 是一个强氧化剂，一般的氧化剂很难把 Fe^{3+} 氧化成 FeO_4^{2-} ；相反，在强碱性介质中， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 却能被一些氧化剂如 NaClO 所氧化。在强碱性溶液中，用 NaClO 氧化 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，得紫红色高铁酸盐溶液，反应的方程式为 $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{ClO}^- + 4\text{OH}^- = 2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 5\text{H}_2\text{O}$ 。将 Fe_2O_3 、 KNO_3 和 KOH 混合并加热共融，生成紫红色高铁酸钾，反应的方程式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 4\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。在高铁酸盐溶液中加入氯化钡会析出不溶的 $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，它和硫酸钡是类似的化合物。将溶液酸化时， FeO_4^{2-} 迅速分解而转化成 Fe^{3+} ，反应的方程式为 $4\text{FeO}_4^{2-} + 20\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}_2\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$ 。



二、精讲精练

1. 金属蚀刻加工过程中,常用盐酸对其表面氧化物进行清洗,会产生酸洗废水。pH 在 1.5 左右的某酸洗废水中铁元素的质量分数约为 3%, 其他金属元素如铜、镍、锌、铬浓度较低,工业上综合利用酸洗废水可制备三氯化铁。制备过程如下:



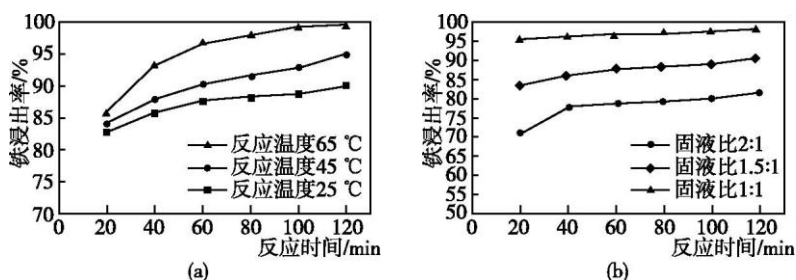
相关金属离子生成氢氧化物沉淀的 pH 如下表所示:

氢氧化物	Fe(OH) ₃	Cu(OH) ₂	Ni(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Cr(OH) ₃	Fe(OH) ₂
开始沉淀 pH	1.5	4.2	7.1	5.4	4.3	6.5
沉淀完全 pH	3.2	6.7	8.8	8.4	5.6	8.3

回答下列问题:

(1)“中和”时发生反应的化学方程式为_____,调节 pH 至_____范围,有利于后续制备得纯度较高的产品。

(2) 酸溶处理中和后的滤渣,使铁元素浸出。滤渣和工业盐酸反应时,不同反应温度下铁浸出率随时间变化如图(a)所示,可知酸溶的最佳温度为_____。按照不同的固液比(滤渣和工业盐酸的投入体积比)进行反应时,铁浸出率随时间变化如图(b)所示,实际生产中固液比选择 1.5 : 1 的原因是_____。

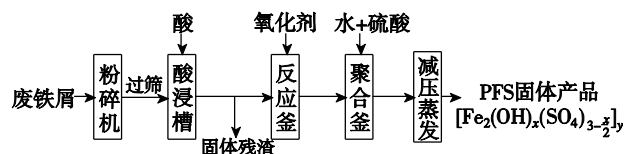


(3) 氧化时,可选氯酸钠或过氧化氢为氧化剂,若 100 L “酸溶”所得溶液中 Fe^{2+} 含量为 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则需投入的氧化剂过氧化氢的质量为_____。

(4) 氧化时,除可外加氧化剂外,也可采用惰性电极电解的方法,此时阴极的电极反应式为_____,电解总反应的离子方程式是_____。

(5) 将得到的 FeCl_3 溶液在 HCl 气氛中_____,过滤、洗涤、干燥得 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

2. (2016 全国卷III•36) 聚合硫酸铁(PFS)是水处理中重要的絮凝剂。下图是以回收的废铁屑为原料制备 PFS 的一种工艺流程。



回答下列问题：

(1) 废铁屑主要为表面附有大量铁锈的铁，铁锈的主要成分为_____。粉碎过筛的目的是_____。

(2) 酸浸时最合适的酸是_____，写出铁锈与酸反应的离子方程式：_____。

(3) 反应釜中加入氧化剂的作用是_____，下列氧化剂中最合适的是_____ (填标号)。

a. KMnO_4 b. Cl_2 c. H_2O_2 d. HNO_3

(4) 聚合釜中溶液的 pH 必须控制在一定的范围。pH 偏小时 Fe^{3+} 水解程度弱，pH 偏大时则_____。

(5) 相对于常压蒸发，减压蒸发的优点是_____。

(6) 盐基度 B 是衡量絮凝剂絮凝效果的重要指标，定义式为 $B = \frac{3n(\text{OH})}{n(\text{Fe})}$ (n 为物质的量)。

为测量样品的 B 值，取样品 m g，准确加入过量盐酸，充分反应，再加入煮沸后冷却的蒸馏水，以酚酞为指示剂，用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准 NaOH 溶液进行中和滴定(部分操作略去，已排除铁离子干扰)。到终点时消耗 NaOH 溶液 V mL。按上述步骤做空白对照试验，消耗 NaOH 溶液 $V_0 \text{ mL}$ ，已知该样品中 Fe 质量分数 w，则 B 的表达式为_____。

参考答案

1. (1) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{FeCl}_3 = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{CaCl}_2$ $3.2 \leq \text{pH} < 4.2$

(2) $65\text{ }^\circ\text{C}$ 固液比大时,铁的浸出率低,固液比小时虽然浸出率高,但增加了盐酸的消耗,并且过稀的 FeCl_3 溶液蒸发浓缩需消耗过多的能量,提高了成本

(3) 2040 g

(4) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$ $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2\uparrow + 2\text{Fe}^{3+}$

(5) 蒸发浓缩、冷却结晶

2. (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 选取细小颗粒,增大反应物接触面积,提高“酸浸”反应速率

(2) H_2SO_4 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + (x+3)\text{H}_2\text{O}$

(3) 使 Fe 从+2 价变成+3 价 c

(4) 形成氢氧化铁沉淀

(5) 降低蒸发温度防止产物分解

(6) $\frac{0.168c(V_0 - V)}{mw}$

