

六水合铁离子呈现浅紫色的理论分析和实验验证

包子民* 王 俊

(重庆市巴蜀中学 400013)

摘要 通过配位场理论分析了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 呈浅紫色的原因,进而结合其水解原理和 K_{sp} 数
据详细分析了验证其浅紫色的实验条件并实践验证了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浅紫色,最后还通过分光光
度法给出了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 在可见光区域的最大吸收波长,较好地吻合了理论计算的结果。

关键词 六水合铁离子 浅紫色 配位场 d-d 跃迁 荷移跃迁

Fe^{3+} 的水溶液呈黄色(或棕黄色)——这几乎是每一个中学生甚至部分化学教师都深信不疑的结论。然而,事实上 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 却是浅紫色的^[1]。为什么会有这么大的偏差呢?如何能够比较方便地观察到 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 的浅紫色呢?

1 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 应该呈浅紫色

我们所说的离子在水溶液中的颜色通常是指其水合离子的颜色,例如: Fe^{3+} 对应的就是 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。研究这些离子的颜色最成功的理论是配位场(源自晶体场)理论。该理论认为:配位体与中心离子的电子之间互相排斥,由此形成一个静电场。在这个静电场中,由于坐标取向的原因,中心离子的s、p轨道虽然能级上升但依然简并,d轨道则发生能级分裂。分裂后的d轨道之间存在能级差(即分裂能),如果此时所有的d轨道不是全满或全空,在这些d轨道之间就会存在d-d电子跃迁,此跃迁会吸收可见光中的某些单色光,从而放出图1颜色环^[2]中该单色光所相应的互补色。当然,除了d-d跃迁外,还有f-f跃迁、电荷迁移跃迁等导致的颜色现象。

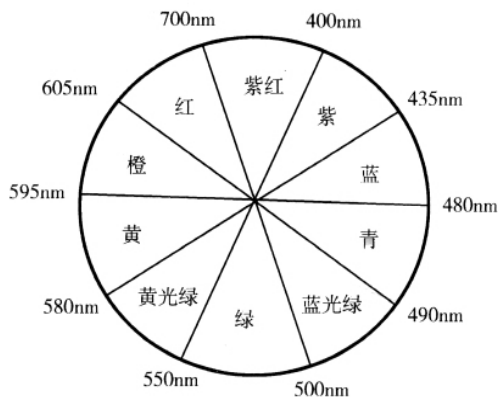


图1 颜色环——颜色互补原理

Fe^{3+} 本身是没有可见光吸收的,例如 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 固体呈现的就是白色^[3](SO_4^{2-} 基本上不与 Fe^{3+} 形成

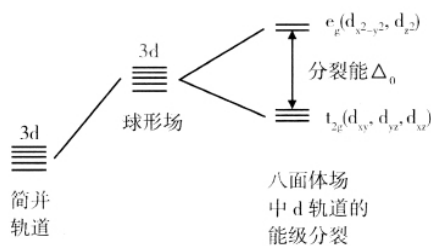


图2 正八面体场中d轨道的能级分裂

配位离子,所以其d轨道没有能级分裂,不会因d-d跃迁而吸收可见光)。因此,对于 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$,其配体 H_2O 分子对 Fe^{3+} 所造成的d轨道能级分裂并进而发生d-d跃迁是其具有浅紫色的关键原因。由于其六配位给出的是个八面体场,其价层d轨道将分裂为图2中的两组轨道。

由于 H_2O 为弱配体,d轨道的分裂能较小, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中 $\Delta_0 = 13700 \text{ cm}^{-1}$ (约 $2.72 \times 10^{-19} \text{ J}$)^[4],其电子成对能(约 $5.93 \times 10^{-19} \text{ J}$)明显高于分裂能,所以 Fe^{3+} 的5个d电子选择了高自旋状态,实验测得其磁矩 $\mu = 5.8 \text{ B.M.}$,这证实确有5个单电子。

上述结果显示:由于 e_g 轨道上有单电子, t_{2g} 的电子可以发生d-d跃迁。根据其分裂能值,其d-d跃迁时吸收光的波长似乎应该在730 nm附近。然而,D. D. COX等人的研究表明^[5]:由于 Fe^{3+} 具有较强的吸引电子能力,配体 H_2O 中氧原子的孤对电子与 Fe^{3+} 之间存在分子内配体到中心离子的电荷转移跃迁(LMCT),这种荷移跃迁所需吸收的能量大致在 5000 cm^{-1} ,它会导致中心离子的吸收峰显著蓝移。按此标准来估算, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 真正的吸收峰应该在530 nm附近。本文的实测结果在512 nm(图3)。按图1中颜色环的互补色原理, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 吸收的是绿光,所以它放出来的应该是紫红色光。

不过,由于 Fe^{3+} 的d轨道属于半满状态,其

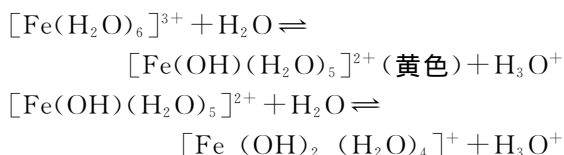
* 通讯联系人, E-mail: hibzm@163.com

d-d跃迁在自旋上是禁阻的, 所以其跃迁的几率较小, 这导致其紫色非常淡(浅紫色)。

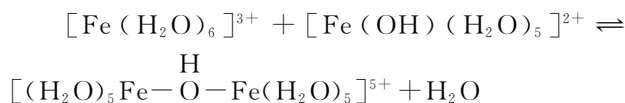
2 为何实际呈黄色

然而事实上我们所见到的 Fe^{3+} 水溶液均为黄色或棕黄色, 这又是为什么呢? 这主要是由 Fe^{3+} 的水解造成的。

Fe^{3+} 由于具有较大的电荷半径比, 所以 Fe^{3+} 有较高的正电场, 这就导致其在水溶液中易发生水解。其水解原理相当复杂, 部分描述如下:



除了水解, 同时还有一些缩合反应伴随发生, 得到一些二聚体产物。例如:



实际的水解产物有很多种, 其中主要为羟基水合铁离子的形式, 这类离子的吸收峰在紫外区, 但其尾部进入了可见光的短波区, 按图1颜色环的互补原理, 它们呈现出黄色。

3 实验验证 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浅紫色

有文献^[1]认为直接用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶于水即可得到所需颜色, 实践表明基本上不可能。如何才能通过实验清晰、稳定地呈现出 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浅紫色? 考虑 Fe^{3+} 的独特性, 我们不得不对实验的条件作出详细的梳理。

3.1 条件选择

3.1.1 pH 的选择

如前所述, Fe^{3+} 在水溶液中呈现黄色的主要原因是发生了水解, 要观察到 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浅紫色, 无疑要设法抑制其水解。

已知 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4 \times 10^{-38}$, 对 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 溶液, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 开始沉淀时的 pH 约为 1.9, 接近沉淀完全时 (即 $c(\text{Fe}^{3+}) < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 其 pH 也只有约 3.2。显然, Fe^{3+} 开始水解时的 pH 应该低于 1.9。因此, 理论上本实验的验证条件是 $\text{pH} \leq 1$ 。有人认为 pH 约为零时溶液中的铁约 99% 为 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ^[6]。然而, 实际验证的结果, 只要明显有溶剂水的时候, 溶液基本上都呈黄色。这或许是由于水解产物的黄色极易遮盖紫色。

3.1.2 介质选择

由于 Cl^- 与 Fe^{3+} 也能形成 $[\text{FeCl}_4]^-$ 等配位离子(黄色), 为避免该离子对颜色的干扰, 本文不考虑 HCl 作介质。 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 比较难于作为配

体与 Fe^{3+} 形成配合物, 对应溶液中 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 占主导地位, PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 形成的配位离子为无色, 所以理论上 HNO_3 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 均适合作本实验的介质。

然而, 考虑到前述溶剂水较多时极少的水解产物即可遮盖 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的紫色, 本文选择 98% 以上的浓硫酸作介质来溶解 $\text{Fe}(\text{III})$ 。

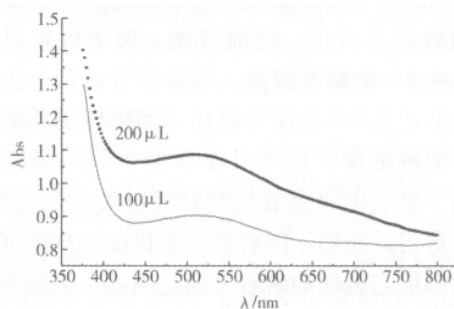
3.1.3 $\text{Fe}(\text{III})$ 的来源

市售 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中 Fe^{3+} 通常都已经水合和水解了, 本文参考文献方法^[3]采用新制的 Fe^{3+} 来观察颜色, 即用 98% 以上的浓硫酸氧化 FeSO_4 来提供 $\text{Fe}(\text{III})$ 。

3.2 溶液配制及分光光度扫描

首先用绿矾晶体溶于蒸馏水配制 FeSO_4 的饱和溶液。取两支 10 mL 的具塞比色管, 分别加入 2 mL 98% 浓硫酸, 然后用移液枪向两只试管中分别加入 100 μL 、200 μL FeSO_4 饱和溶液, 漩涡混匀(此时溶液由无色变为浅紫色)。在 375~800 nm 波长范围内进行紫外可见扫描, 得到最大吸收波长在 512 nm (如图3), 该结果较好地吻合了上文中的理论计算。

一般性的验证可以直接用试管, 先加好浓硫酸 2 mL, 然后向其中滴入 2 滴 FeSO_4 饱和溶液, 振荡后即可见到浅紫色。实验中 FeSO_4 溶液不能多加, 否则生成过多的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 将形成白色沉淀对溶液的颜色造成干扰。



实验药品及仪器: 硫酸亚铁饱和溶液、浓硫酸(98%)、U-3010 紫外-可见分光光度计

图3 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的紫外-可见分光光度吸收

结束语: 本文通过理论分析相对详尽地描述了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为浅紫色的原因, 并结合其通常呈现黄色的原因仔细选择验证条件, 最后实践验证了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浅紫色, 并通过分光光度法给出了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 在可见光区域的最大吸收波长, 较好地吻合了前述的理论计算。当然, 本文的工作也并非完全透彻, 例如有文献认为 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 在可见光区也该有多个吸收峰^[7], 碍于条件限制或者因自旋禁阻导致跃迁几率过低, 本文既未能检测到, 也未在理论上深入到相关部分。姑且算作抛砖引玉吧, 期

待有兴趣的同行能给出这些问题的更全面的探讨。

参 考 文 献

- [1] 严宣申. 化学教育, 2007, 28 (6): 61
- [2] 任引哲, 王玉湘. 物质的颜色与结构. 北京: 北京师范大学出版社, 1991: 10
- [3] 刘怀乐. 中学化学实验与研究. 重庆: 西南师范大学出版社, 1996: 165

- [4] 武汉大学, 吉林大学等. 无机化学. 第 3 版, 北京: 高等教育出版社, 1995: 894
- [5] D. D. Cox, S. J. Benkovic *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110 (7): 2026—2032
- [6] 武汉大学, 吉林大学等. 无机化学. 第 3 版, 北京: 高等教育出版社, 1995: 1024
- [7] 武汉大学, 吉林大学等. 无机化学. 第 3 版, 北京: 高等教育出版社, 1995: 999

(上接第 68 页)

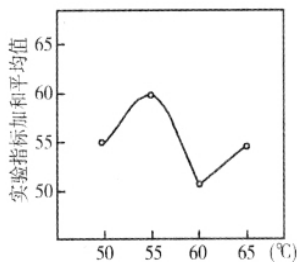


图 2 温度对实验指标的影响

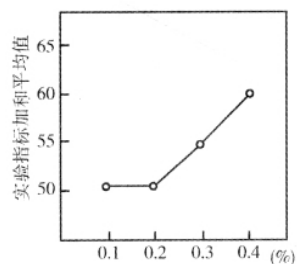


图 3 硝酸银浓度对实验指标的影响

正交实验时, 我们把浓度起点框定在 2%。由曲线下滑趋势明显看出, 增加浓度, 镀银效果迅速降低, 虽在 8% 时略有提高, 但从节省试剂的角度考虑, 我们认为 2% 浓度为最佳。如果想更精确选择葡萄糖溶液浓度, 也可以在 0.5%~2% 做再次选择。图 5 是氯化亚锡敏化剂对镀银效果的趋势图。曲线走势告诉我们, 随着氯化亚锡敏化剂浓度的增大, 镀银层与玻璃的密着力随之提高, 银层质量也大幅度提高, 当浓度为 0.2% 时, 银层质量为最好。继续增加敏化剂浓度, 银层质量开始下降。

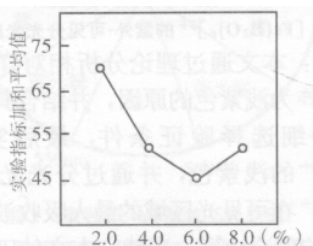


图 4 葡萄糖溶液浓度对实验指标的影响

从统计结果来看, 超微量银镜反应实验的最佳实验条件应是 $A_2B_4C_1D_3$, 但是与表 2 第 16 组的指标相比, $A_4B_4C_1D_3$ 也能给出很好的实验结果, 这

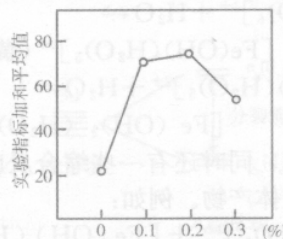


图 5 敏化剂对实验指标的影响

就为有兴趣探讨更精确实验条件的研究提供了方向。

为能使读者对超微量银镜反应的实验效果有一个生动直观的印象, 图 6 给出了在“微型试管”里生成银镜的照片。

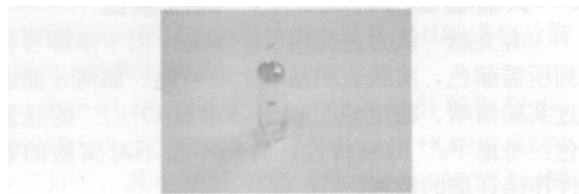


图 6 银镜 (评价 90 分) 照片

6 结 论

综上所述, 超微量银镜反应实验试剂用量约为 $3 \mu\text{L}$, 镀银层非常光亮美丽, 实验用品为废物利用, 且实验条件很易掌握: 温度 $55 \sim 65^\circ\text{C}$, 硝酸银溶液浓度 0.4%, 葡萄糖浓度 2%, 氯化亚锡敏化剂浓度 0.2%, 实验成功的关键是做好“微型试管”内壁的粗化和敏化工作。

参 考 文 献

- [1] 王磊. 化学教育, 2005, 26 (3): 13—17
- [2] 王锦化. 化学教育, 2006, 27 (5): 34—36
- [3] 唐爱东, 李传常, 周涛. 电镀与涂饰, 2007, 26 (10): 20—24
- [4] 普通高中课程标准实验教科书: 化学 5 (选修) · 有机化学基础. 北京: 人民教育出版社, 2005: 79
- [5] 王祖浩, 王云生主编. 普通高中课程标准实验教科书: 化学 2. 南京: 江苏教育出版社, 2005: 71