

对氢氧化亚铁制备实验的评析及再设计*

杨茵¹, 龚文莲²

(1. 江苏省木渎高级中学; 2. 苏州市吴中区教师发展中心, 江苏苏州 215101)

摘要: 氢氧化亚铁制备的实验现象在不同版本教材中的描述有所不同。在梳理与剖析了相关文献资料后,发现其中对该实验原理的探究有一条循序渐进的主线,也有不少矫枉过正的改进方案,故对该实验进行了再探究。选用低浓度的 NaOH 试剂以确保安全与节约;改变教材上两种试剂的滴加顺序和滴加方法,利用烧碱溶液煮沸除去氧气后的余热来提升该实验的成功率;对出现红褐色的现象进行对照实验,发现将绿色沉淀转移到滤纸上,呈现红褐色更快,更便于观察。

关键词: 氢氧化亚铁制备; 实验原理; 实验改进

文章编号: 1005-6629(2024)08-0081-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

1 教材实验的剖析

1.1 各教材描述上的相同点

《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》^[1]对“氢氧化亚铁的制备”提出了活动建议。人教版^[2]、苏教版^[3]、鲁科版^[4]及沪科版^[5]等教材都编排有该实验的设计,这些实验设计都是在—支盛有 FeSO₄ 溶液的试管中加入 NaOH 溶液,再观察实验现象。对该实验现象的描述也基本一致:当试管中加入 NaOH 溶液后产生的白色沉淀逐渐转化为灰绿色,一段时间后会生成红褐色固体。从选用的仪器、设计的两试剂添加顺序、对实验现象的描述等都大致相同。但真正实验

时常常观察不到白色沉淀,往往只出现绿色或灰绿色沉淀,即实验现象与教材的描述明显不符。

1.2 各教材描述上的不同点

(1) 实验操作上存在差异。如沪科版(2008版拓展型课程)教材^[6]p126有这样的描述:“在硫酸亚铁溶液中加入氢氧化钠时,要把滴管头伸入到硫酸亚铁溶液内部再注入氢氧化钠。”教材上没图,但操作方法如图1所示。当年曾引起一些质疑或困惑,因这与规范的滴管加液方法明显不符^[7]。

(2) 试剂浓度的表述存在差异。大多数教材没有写出试剂浓度,只有苏教版^[8]教材明确标出实验试剂的

*江苏省教育科学“十四五”重点课题“基于论证的高中数理化跨学科概念学习研究”(编号:B/2023/03/146);苏州市姑苏教育人才资助项目“深度学习视域下的模型认知的范式建构及实践探索”(编号:RCZZ202213)的阶段性研究成果之一。

参考文献:

[1] 杨玉琴编著. 化学教学论[M]. 上海: 化学工业出版社, 2023: 159.

[2][7] 中华人民共和国教育部制定. 义务教育化学课程标准(2022年版)[S]. 北京: 北京师范大学出版社, 2022: 43.

[3][4] 中学化学国家课程标准研制组编著. 义务教育教科书·化学(九年级上册)[M]. 上海: 上海教育出版社, 2017: 93, 99.

[5] 中学化学国家课程标准研制组编著. 义务教育教科书·化学(九年级下册)[M]. 上海: 上海教育出版社, 2017: 41.

[6] 徐丹丹, 李德前, 周珊珊等. 用封底V形管进行较高温度的对比实验[J]. 化学教学, 2023, (12): 76.

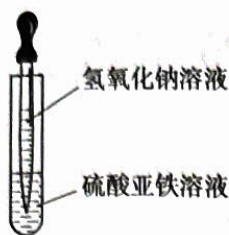


图1 沪科版上的制备氢氧化亚铁的方法

浓度: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新制 FeSO_4 溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液。

(3) 教学设计存在差异。大多数教材都采用演示或学生实验。而沪科版^[9]教材删除了原先的实验方案,改成了“例题引导”式的“问题与分析”。不安排实验,只给出一个制备氢氧化亚铁的实验装置图(见图2),并提出两问题:(1)有学生会用煮沸过的蒸馏水来配制氢氧化钠溶液,为什么?(2)待装置I中的反应结束后,如何操作将会得到白色的氢氧化亚铁沉淀?然后又提供两条分析线索供学生思考。



图2 制备氢氧化亚铁的实验装置图

上述这些描述或编排上的微小差异对照相关文献的某些变化来看,影响却颇大,如把滴管头伸入到溶液内部注入液体或气体都为平常事了,还有些影响将在下节讨论。

2 相关文献的评析

2.1 文献中有一条循序渐进的实验原理探究主线

在2006~2011年间,对实验观察到的浅绿色或灰绿色沉淀,有不少文献都认为“该绿色沉淀为含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 的复杂物质,而不是氢氧化亚铁”。其中孟哲^[10]提出:“在 $\text{pH}=6.8\sim 10$,该绿色沉淀的化学组成式表示为: $(\text{Fe}^{3+})_1(\text{Fe}^{2+})_2(\text{SO}_4^{2-})(\text{OH}^-)_{5-2n}(\text{O}^{2-})_n + n\text{H}_2\text{O}$ ”(其化学式中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的物质的量比为1:2)。之后张英峰^[11]、李俊生^[12]也先后提出:“氧气与氢氧化亚铁反应生成初期的绿色物质是一种称为‘绿锈’的物质”,

或为: $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 或为: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。所以当时认为“绿锈”是该反应中名副其实的“过渡态”,“绿锈”中必有三价铁,也是一种配合物。

2012年7月张旭旻在全国展评会上演示了该实验^[13]。张老师取2支小试管,各放入已除去氧气的 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 $1/3$ 试管,再在该2支试管中滴加一层煤油,将其中1支放入冰水浴中冷却,另一支在室温下滴加约 0.5 mL 的 FeSO_4 (试剂瓶中含有铁粉,仅取上层清液),立即产生稍带浅绿色的白色絮状沉淀。片刻后取出冰水浴中的试管,滴加同样量的 FeSO_4 溶液,滴完后发现该试管内沉淀偏绿色,然后将试管置于沸水中加热,片刻后取出,温度变高的试管内沉淀由偏绿色变为明显的白色。即溶液温度越高试管内沉淀越白。此时PPT大屏幕上写道:“试管中的绿色是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附水分子形成的绿色水合物。”其创新点是:(1)间接验证了这绿色沉淀不是“绿锈”(三价铁不会如此返白色);(2)改变了两试剂的滴加顺序;(3)提出绿色沉淀是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的水合物,温度升高该水合物会脱水而变白。

2015年7月徐建飞等对该实验发表了一篇有创新观点的文章^[14]。该文的主要观点及操作有:(1)还无法证实或证伪“灰绿色是氢氧化亚铁的水合物”;(2)根据调色原理可知,白色和红褐色的调和色不可能是浅绿色、灰绿色,即灰绿色沉淀不可能是氢氧化亚铁和氢氧化铁的混合物;(3)经多次实验后认为氢氧化亚铁是白色胶状沉淀,因吸附了水中浅绿色的亚铁离子,而使白色沉淀变成浅绿色;(4)制备氢氧化亚铁的最佳方案是: $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸亚铁溶液。滴加顺序为:在试管中加入 5 mL $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液,加热煮沸,后滴加少量石蜡油液封。用毛细滴管吸取 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸亚铁溶液,滴管尖端趁热插入 NaOH 液面下,慢慢挤入……(5)结论:能观察到有大量白色的氢氧化亚铁沉淀生成。

2016年9月吴文中发文^[15]探讨 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附 Fe^{2+} 的可能性,其间用大量实验来验证 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀的吸附作用。并提出了氢氧化亚铁胶体的形成过程与特点,当以 FeCl_2 溶液制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 胶体时,胶团的化学组成式表示为: $\{m[\text{Fe}(\text{OH})_2] \cdot n\text{Fe}^{2+} \cdot (2n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$,该胶团中不含有 Fe^{3+} 。

上述文献按时间顺序排列,从中可看出十多年来对该实验原理的探究有一条循序渐进的主线,即①该绿色沉淀其化学成分从不是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\longrightarrow$ 是一种称为“绿锈”的物质且化学式众多 $\longrightarrow$ 是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 吸附了水分子 $\longrightarrow$ 是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 胶体吸附了 Fe^{2+} $\longrightarrow$ 是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 胶体吸附了 Fe^{2+} 等阴、阳离子并形成胶团等论说过程。②在加液顺序上都与教材上的顺序相反,不少作者先用滴管吸取较稀的硫酸亚铁溶液,再把滴管尖端插入较浓的烧碱液面下慢慢挤出溶液。

2.2 实验改进切忌矫枉过正而违反实验设计的目的

上述几篇文献大多选用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 烧碱溶液,也有选用饱和烧碱溶液的^[16]。选用太高浓度的烧碱溶液既浪费药品又不安全、不环保。由于烧碱溶液浓度的提升有利于白色沉淀的稳定,有些文献就不计代价地提升其浓度,以维持白色氢氧化亚铁的时间。作为实验反应原理等的探究是可以理解的,但作为实验改进方案,过度设计并演示这种炫耀式的实验现象明显违背了该实验设计的目的。制备氢氧化亚铁实验的教学目的是让学生理解“+2 价的铁很容易被空气中的氧气氧化为 +3 价的铁,如 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ ”^[17]。如白色沉淀要维持 10 分钟或更久,反而实证了氢氧化亚铁白色絮状沉淀不易被氧化了!这显然违背了实验设计的初衷。

总体上文献对出现红褐色固体的现象的研究较少。其实出现红褐色固体时也有不少异常现象发生,且通常与制备白色氢氧化亚铁所选用的各试剂浓度、用量等有关。虽然教材上写的是红褐色固体,实际实验中却有的是偏红棕色,有的偏棕褐色,有的为黑色(还能被磁石吸引)^[18]。所以作为教材实验的研究不能对实验的某些环节在处理时矫枉过正,甚至走极端。实验的研究不能顾此失彼。

3 实验的再设计

3.1 遵守教学实验设计的目的性、简易性、安全性等原则

化学实验设计的原则是:目的明确、安全环保、装置简单、操作方便、现象明显、启发思维、确保成功等。本实验的目的就是要让学生知道:+2 价铁盐能和氢氧

化钠溶液反应生成白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 易与氧气反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 红褐色固体。故设计这个实验只要能观察到这些主要现象即可。从简易性原则来讲,一支试管能做实验是最恰当的,既简单又明了,操作也方便。从安全性原则来讲,不应过度提升烧碱溶液的浓度和耗量,教师应有节约药剂的环保意识和安全观念。

3.2 一个能回归教材的实验再设计

3.2.1 尽量回归教材设计该实验的相关条件和方法

回归教材的本意是指返回教材设置该实验的目的及教材实验设计的一些原则和方法。笔者经多次试验,发现在一定条件下教材上低浓度试剂也能完整做好该实验,可能仍有教师会做不出白色沉淀,其中原因很多:如有的教师不知新制 FeSO_4 溶液的具体配法,也不了解温度、振荡等对该实验有明显的影响。考虑 FeSO_4 与 NaOH 完全反应的物质的量之比为 1:2,又考虑 pH 略高些,成功率会提升。经多次试验后确定选用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新制 FeSO_4 溶液和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液为该试剂最佳浓度。关于获取红褐色氢氧化铁的操作,有建议采用振荡试管法^[19],也有是将 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 倾倒在滤纸上^[20],本研究将两法综合起来作探究。

3.2.2 新设计实验的操作步骤及相关现象

(1) 取一支约 $22 \times 180 \text{ mm}$ 的试管,在试管中加入约 $10 \text{ mL } 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液(若是学生实验可用小试管,加液量也相应减少),在酒精灯上加热至沸 3~4 秒(目的:赶走溶液中少量氧气)。

(2) 将热的试管放在试管架上自然降温,不低于 60°C 前,取一支长滴管,吸足 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新制 FeSO_4 溶液,插入热的 NaOH 溶液中慢慢挤出(要避免 FeSO_4 溶液在碱液中局部集中)。很快呈现白色絮状沉淀,该白色沉淀可维持 3~8 秒(与温度等有关),之后渐显浅绿色。如白色沉淀仅呈现 1~2 秒,也是成功的。

当出现较明显绿色后可换一支新滴管再添加 1 滴管的 FeSO_4 溶液,这样可使最后制得的红褐色氢氧化铁固体现象更明显。

(3) 随着试管的降温,沉淀会很快出现绿色、绿褐色。轻轻振荡试管,摇匀。此时移近预先盖有滤纸的表面皿,用长滴管吸取试管中的混合物,一滴一滴分开滴在滤纸上,滴加 20 滴左右,同时再用力振荡几次

试管。

(4) 滴在滤纸上的绿褐色物质,约3~4分钟后就出现红褐色,而试管中的混合物在振荡下也会出现红褐色,但耗时近7~9分钟。试管中的混合物如不振荡,变色耗时更长,出现的红褐色是先偏红,后偏褐色。由于篇幅限制,红褐色方面的丰富信息可参阅李周平的文章^[21]。

3.2.3 本实验的新意

(1) 稀烧碱溶液在酒精灯上加热至沸赶走少量氧气后,巧妙利用其余热大幅提升了出现白色絮状沉淀的概率及白色絮状沉淀呈现的时间,还省略了油封。

(2) 通过对照实验发现,将绿色沉淀转移到滤纸上,呈现红褐色更快,现象更清晰,操作也较容易,更适合课堂演示和学生实验。

(3) 稍微添加些 FeSO_4 溶液,会使红褐色氢氧化铁的沉淀现象更快、更明显。

3.2.4 实验注意事项

(1) 本实验 FeSO_4 溶液不能用硫酸亚铁晶体(俗称绿矾,易被空气中氧气氧化)配制。新制 FeSO_4 溶液要用纯的还原铁粉与稀硫酸配制,且反应结束后应在瓶底留有一层铁粉,瓶中空气容积应小些,塞上塞子(也不必油封,铁粉的存在使溶液中不易产生 Fe^{3+}),且每次取液后都要及时塞紧塞子。该 FeSO_4 溶液可持续使用一周以上。

(2) 烧碱溶液降温至 60°C 左右,仅为下限。其实 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 之间都可加入 FeSO_4 溶液,且烧碱溶液温度越高,解吸作用越强,白色沉淀越易呈现。

(3) 步骤2当滴管插入烧碱溶液后不要一下子挤出 FeSO_4 溶液(尤其在约 60°C 时),这会造成局部区域 Fe^{2+} 过浓,易被附近白色沉淀吸附而产生绿色。须慢慢挤出 FeSO_4 溶液并让滴管尖口不断在 NaOH 溶液中四处移动,以减少浅绿色快速出现的机会。

4 结语

氢氧化亚铁的制备是一个常规但又不容易做好的实验。建议先在试管中取 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液并加热至沸3~4秒。等自然降温至约 60°C 以上时,用长滴管吸取 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 新制 FeSO_4 溶液,插入热的 NaOH 溶液中慢慢挤出,即可观察到有明显的白色沉淀出现。

白色沉淀转变为绿色后转移到滤纸上不一会就变成了红褐色。

由于实验条件的不同,氢氧化亚铁制备可能会产生不同的实验现象,如出现绿色、红棕色、棕褐色、棕黑色甚至黑色沉淀等,这些都是很值得探究的课题。在这类课题研究中应引导学生动手进行实验原理及反应条件等问题的探究,这可以帮助学生从更深层次认识实验的本质,启迪他们的科学思维,激发他们的创新意识,提升他们的学科素养。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国教育部制定. 普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)[S]. 北京:人民教育出版社,2020:16.
- [2] 王晶,郑长龙主编. 普通高中教科书·化学·必修第一册[M]. 北京:人民教育出版社,2019:67.
- [3][8][19] 王祖浩主编. 普通高中教科书·化学·必修第二册[M]. 南京:江苏凤凰教育出版社,2023:103~104.
- [4] 王磊主编. 普通高中教科书·化学·必修第一册[M]. 济南:山东科学技术出版社,2019:88~89.
- [5][6][17][20] 姚子鹏主编. 普通高中教科书·拓展型课程·化学选修[M]. 上海:上海科学技术出版社,2008:126~127.
- [7] 刘正贤. 中学化学实验大全[M]. 上海:上海教育出版社,1994:115.
- [9] 麻生明,陈寅主编. 普通高中教科书·化学·必修第二册[M]. 上海:上海科学技术出版社,2021:15.
- [10] 孟哲. 制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 过程中出现的绿色物质[J]. 化学世界,2006,1(7):445~446.
- [11] 张英锋,马子川,李顺军. 也谈灰绿色物质——绿锈的组成[J]. 化学教育,2009,30(1):71~77.
- [12] 李俊生,胡志刚. 对氢氧化亚铁制备的几个疑难问题的研究[J]. 化学教学,2011,(11):67~70.
- [13] 中国教育学会化学教学专业委员会. 全国第十一届化学实验教学创新研究会资料汇编[C]. 北京:2012,(7):63~64.
- [14] 徐建飞,张平,杜淑贤. 制备氢氧化亚铁实验方案再探究[J]. 化学教学,2015,(7):54~57.
- [15] 吴文中. 氢氧化亚铁变为灰绿色的理论探究[J]. 化学教学,2016,(9):60~63.
- [16][18][21] 李周平. 氢氧化亚铁被氧化生成红褐色固体现象的探究[J]. 化学教学,2023,(9):84~86.