

实验室制备高产率硫酸亚铁铵条件的研究

常超凡, 张慧捷, 马卫华

(山西工程职业学院, 山西 太原 030009)

摘 要 硫酸亚铁铵作为一种重要的化工原料而受到广泛应用,但目前发现实验室制备的硫酸亚铁铵存在产率较低或纯度较低的问题。以还原铁粉、硫酸、硫酸铵为原料制备硫酸亚铁铵,研究了铁与硫酸按不同的投料比反应后对硫酸亚铁铵的产率及纯度的影响。实验结果表明,当硫酸过量 30%时,产品的纯度和产率最高。

关键词 硫酸亚铁铵;制备;高产率;分光光度法

中图分类号:TQ113.7+3

文献标识码:A

文章编号:1004-7050(2023)09-0009-04

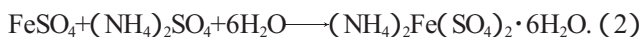
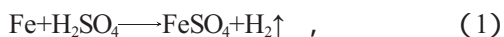
0 引言

硫酸亚铁铵[分子式 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]俗称摩尔盐(或莫尔盐),是一种复盐,其外观为浅绿色的晶体。 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的组成成分相对复杂,其分子中包含了 Fe、S、N 等多种元素,其在水溶液中易电离出 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} ,因而兼有铵盐、亚铁盐和硫酸盐的性质。亚铁盐不稳定,在空气中易被氧化,但形成复盐后 $\text{Fe}(\quad)$ 则不易被氧化,因此 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的化学性质相对稳定,其用途十分广泛,是一种重要的化工原料。例如,在定量分析中 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 常用于配制 Fe^{2+} 标准溶液,用作标定重铬酸钾、高锰酸钾等溶液^[1],其在工业分析^[2-4]及环境监测^[5-7]行业广泛应用。除此之外,在钢铁行业电镀工业中,将硫酸亚铁铵添加到电镀液中,可以增加电镀液稳定性^[8];在农业中施用于缺铁性土壤;在畜牧业中用作饲料添加剂^[9];硫酸亚铁铵还可以与鞣酸、没食子酸等混合后配制蓝黑墨水等。

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的实验室制备过程涉及多个化学基本操作过程,作为一个综合性实验,成为了大学化学实验内容之一^[10-12]。但文献研究发现^[13-17],在实验室制备的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 产品往往存在产率较低或纯度较低的问题,导致试剂的利用率降低,制得的产品由于杂质含量较高而无法直接利用。本文通过研究原材料铁和硫酸的加入比例,在水浴条件下反应最终得到 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。通过表征产品的纯度及产率,以期找到高纯度、高产率的制备条件,为 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制备提供一定参考。

1 实验原理

单质铁与硫酸反应生成硫酸亚铁,在酸亚铁溶液中加入等物质的量的硫酸铵,待硫酸铵完全溶解后,将溶液蒸发结晶,得到六水合硫酸亚铁铵,反应方程式如式(1)、式(2):



收稿日期 2023-04-07

作者简介:常超凡,男,1988 年出生,毕业于四川大学,硕士学位,实验师,研究方向为纳米材料及工业分析。

用目测比色法估计产品中所含杂质 Fe^{3+} 的量,由于 Fe^{3+} 与 SCN^- 生成红色配合物 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ 。当溶液的红色越深,表明产品中的 Fe^{3+} 越多;取一定质量的产品配制成一定浓度的溶液,加入 KSCN 后,利用产品中 Fe^{3+} 与 SCN^- 生成配合物颜色的深浅,与含一定量 Fe^{3+} 的标准物 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ 系列进行目视比色,根据颜色的深浅程度,即可知制得的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体中 Fe^{3+} 的含量,从而确定产品等级。

采用 1,10-菲罗啉分光光度法,在 $\text{pH}=2\sim 9$ 的范围内, Fe^{2+} 可以与 1,10-菲罗啉生成稳定的橙色配合物。根据 Lambert-Beer 定律,可以通过测定该配合物最大吸收波长处的吸光度,计算二价铁离子含量,进而判定产品纯度。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:盐酸(1:1)、稀硫酸(3 mol/L)、硫酸铵(分析纯)、无水碳酸钠(分析纯)、还原铁粉(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、六水合硫酸亚铁铵(分析纯)、硫酸高铁铵(分析纯)、硫氰化钾(分析纯)、缓冲试剂混合溶液(0.025 mol/L 盐酸邻菲罗啉溶液、0.5 mol/L 氨基乙酸溶液、0.1 mol/L 氨三乙酸溶液,按体积比 5:5:1 配制)。

仪器:UV1800 紫外-可见分光光度计、AUW320 电子分析天平、真空循环水泵。

2.2 硫酸亚铁铵的制备

2.2.1 原料净化

于烧杯中称取一定量的还原铁粉,加入一定体积的 15%(质量分数)碳酸钠溶液,加热煮沸 10 min,以除去表面少量的油污。倾泻倒去碳酸钠溶液后,所得铁粉用去离子水洗至中性,最后用适量无水乙醇洗涤,晾干备用。

2.2.2 制备硫酸亚铁

称取一定质量的净化后的铁粉于锥形瓶中,并加入相应体积的稀硫酸,水浴加热至不再有气泡放

出。反应结束后,趁热过滤至蒸发皿中。所称铁粉中未反应完的部分晾干后称量,以此计算实际与硫酸反应的铁的质量。

2.2.3 制备硫酸亚铁铵

根据反应生成硫酸亚铁的量,按反应方程式计算并称取所需 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量。在室温下将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 缓慢加入盛有硫酸亚铁溶液的蒸发皿中,搅拌使 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶解完全。将所得混合溶液用沸水浴加热浓缩,待溶液中大部分水分蒸干,取下蒸发皿,静置使其自然冷却至室温,待硫酸亚铁铵晶体完全析出。

将所得产品减压过滤,用少量无水乙醇洗涤晶体,过滤完毕后取出晶体,用滤纸吸除晶体表面残留的水和乙醇,放置在室温中待产品完全晾干(产品质量达到恒重),称量产品质量。

2.3 Fe^{3+} 含量分析

2.3.1 标准色阶溶液的配制

准确称取一定质量的硫酸高铁铵,配制成 Fe^{3+} 质量浓度为 1.000 g/L 的标准储备溶液,再将储备液稀释成一定浓度的使用液,再分别准确移取3个不同体积的使用液于3支 25 mL 比色管中,依次加入 1 mL 盐酸溶液(1:1)和 2 mL 25% KSCN溶液,用去离子水定容至刻度,摇匀。标准色阶中 Fe^{3+} 含量如表1所示。

表1 标准色阶中 Fe^{3+} 含量

规格	一级	二级	三级
Fe^{3+} 含量/(mg/g)	<0.1	0.1~0.2	0.2~0.4

2.3.2 产品溶液的配制

称取 0.50 g 硫酸亚铁铵产品,置于 25 mL 比色管中,加入一定体积的除氧水溶解晶体,然后依次加入 1 mL 盐酸溶液(1:1)和 2 mL 25% KSCN溶液,最后用无氧水定容,摇匀。将配制好的溶液与标准色阶进行目视比色,确定产品等级。

2.4 产品纯度检验

2.4.1 吸收曲线和标准曲线的绘制

于分析天平上准确称取一定质量的硫酸亚铁铵,用一定体积稀硫酸溶解后定量转移至容量瓶中,用无氧水稀释至刻度,摇匀,配制成 Fe^{2+} 质量浓度为 1.500 g/L 的标准储备溶液。准确移取一定体积储备液于另一容量瓶中,用无氧水配制成 Fe^{2+} 质量浓度为 75 mg/L 的标准使用溶液。再从使用液中移取不同体积的溶液于7个容量瓶中,加入 20 mL 缓冲试剂混合溶液,无氧水稀释定容后放置约 20 min 。

以标准系列中 Fe^{2+} 质量浓度为 $0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的溶液作为参比溶液,选择 Fe^{2+} 质量浓度为 $2\text{ }\mu\text{g/mL}$ 左右的标准溶液作为待测溶液,测定 $400\sim 800\text{ nm}$ 范围内溶液的吸光度。以入射光波长为横坐标,吸光度为纵

坐标绘制光吸收曲线。

以标准系列中 Fe^{2+} 质量浓度为 $0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的溶液作为参比溶液,在最大吸收波长处测定标准系列溶液的吸光度,以标准系列溶液浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

2.4.2 产品纯度的测定

准确称取一定质量的硫酸亚铁铵产品,用一定体积稀硫酸溶解后定量转移至容量瓶中,用无氧水稀释至刻度,摇匀。确定产品溶液的稀释倍数,配制待测溶液,按照工作曲线绘制时的溶液显色方法和测定方法,在最大吸收波长处测定其吸光度。再由测得吸光度从工作曲线查出待测溶液中 Fe^{2+} 的质量浓度,计算出产品的纯度。计算公式如式(1):

$$\text{纯度} = \frac{\rho_x n V M_2 10^{-3}}{m M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中 ρ_x 为从工作曲线查得的待测溶液中铁质量浓度 mg/L ; n 为产品溶液的稀释倍数; V 为产品溶液定容后的体积 L ; m 为准确称取的产品质量 g ; M_1 为铁元素的摩尔质量 55.84 g/mol ; M_2 为六水合硫酸亚铁铵的摩尔质量 391.97 g/mol 。

由产品的纯度及称得的产品质量,计算产品的产率。

$$\text{产率} = \frac{\text{产品质量}(\text{g}) \times \text{纯度}}{\text{理论产量}(\text{g})} \times 100\%.$$

式中 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的理论产量由实际与硫酸反应的铁的质量计算得出。

3 结果分析与讨论

3.1 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的粗产率及产品等级

调整加入稀硫酸溶液的量,按照 $n(\text{Fe}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 分别为1:1.1、1:1.2、1:1.3、1:1.4、1:1.5加入相应体积的稀硫酸溶液,最终得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的产品粗产率及产品等级如表2所示。

表2 按不同比例制备得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的产品外观及产品等级

产品编号	$n(\text{Fe}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)$	产品外观	产品等级
1	1:1.1	主体淡绿色,部分发白	二级
2	1:1.2	淡绿色	一级
3	1:1.3	淡绿色	一级
4	1:1.4	主体淡绿色,少量微黄	二级
5	1:1.5	主体淡绿色,部分微黄	三级

从表2可以看出,加入的硫酸的量不同,制得的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的外观和产品等级不同。其中,只有2号和3号产品的等级为一级,并且2号和3号产品的外观为淡绿色,而其他产品的外观上则出现少量微黄色或白色。这说明,当硫酸的量不足时,生成的 FeSO_4 会发生部分水解,而水解后的 Fe^{2+} 容易在后续的制备过程中被氧化为 Fe^{3+} ,并且水解的Fe不会和

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 继续反应,因此产品中有少量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 出现,产品外观发白。因此整个制备过程中,为了提高铁的转化率以及防止溶液中生成的硫酸亚铁水解,应过量加入硫酸,但过多地加入硫酸后,加速了 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 的速率,导致有少量 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 生成,产品外观上有少量微黄色出现。实验结果表明,加入的硫酸的量控制在 1.2~1.3 之间,此时的产品等级可达到一级并且外观呈淡绿色。

3.2 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的纯度分析

含有 Fe^{2+} 溶液的吸光曲线如图 1 所示。

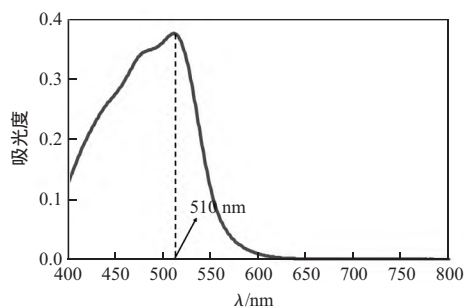


图 1 Fe^{2+} 与 1,10-菲啰啉形成的配合物的吸收曲线

从图 1 吸收曲线图可知, Fe^{2+} 与 1,10-菲啰啉所形成的配合物在 510 nm 处存在最大吸收。设置测定的入射光波长为 510 nm,测得标准系列溶液的吸光度及标准工作曲线如表 3、图 2。

表 3 标准系列浓度及相应吸光度

序号	质量浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	吸光度
1	0.000	0.000 0
2	0.750	0.151 2
3	1.500	0.301 0
4	1.875	0.375 6
5	2.250	0.451 2
6	3.000	0.599 4
7	3.750	0.748 3

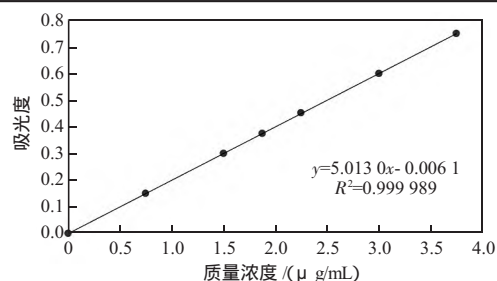


图 2 测定溶液中 Fe^{2+} 的标准工作曲线

由标准工作曲线,结合测得的产品溶液的吸光度,再根据纯度计算公式,得到产品的纯度,如表 4 所示。

从表 4 可知,所有 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 产品的产率均高于 90%,当 $n(\text{Fe}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 : 1.3$ 时,制备得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的纯度最高,可达到 99.04%,其产率也超过 95%。这是由于该比例下合成 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时,硫酸既能很好地抑制 Fe^{2+}

表 4 根据 Fe 与稀 H_2SO_4 不同的比例得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的纯度及产率

产品序号	吸光度	查得质量浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	产品纯度 / %	产率 / %
1	0.3476	1.736	95.23	90.28
2	0.3594	1.796	98.47	94.93
3	0.3615	1.806	99.04	95.87
4	0.3453	1.725	94.59	91.37
5	0.3401	1.699	93.16	90.09

的水解,同时又不会加快 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化的速率。

4 结论

本文研究了在制备 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时,硫酸对于产品的产率及纯度的影响。实验结果表明,当硫酸过量 30%时,得到的产品纯度在 99%以上且产率也在 90%以上。产品纯度接近分析纯且产率较高,进而一定程度上提高了试剂的利用率,为实验室制备硫酸亚铁铵提供了一定的参考。

参考文献

- [1] 徐小平,皇甫琴,金欢,等.硫酸亚铁铵容量法测定高锰酸钾含量[J].电镀与精饰,2016,38(1):44-46.
- [2] 郭兵.硫酸亚铁铵氧化还原滴定法测定钨精矿中钨[J].世界有色金属,2020(10):155-156.
- [3] 陈瑶,李轩,伍换,等.硫酸亚铁铵滴定法快速测定不锈钢原料铬铁合金中铬含量[J].中国金属通报,2021(4):143-144.
- [4] 王小强,程宝成,张磊,等.硫酸亚铁铵滴定法测定锰渣中的锰含量[J].中国无机分析化学,2020,10(5):19-23.
- [5] 范月娥,贾剑峰.重铬酸盐法测定化学需氧量(COD_{Cr})的影响因素分析[J].山西化工,2021,41(6):49-51.
- [6] 周木兰.水质化学需氧量测定方法的比较与应用[J].江西化工,2011(2):121-123.
- [7] 唐琳,孔芳,曾晖,等.硫酸亚铁铵分光光度法测定水源水及生活饮用水中高锰酸盐指数[J].环境卫生学杂志,2021,11(6):542-545.
- [8] 周晓荣,刘小波,胡宇,等.硫酸亚铁铵盐弱酸性体系电镀锌铁合金的研究[J].武汉工业学院学报,2010,29(1):32-37.
- [9] 迟雨.凹凸棒土基纳米控释农药和肥料的制备及应用研究[D].北京:中国科学技术大学,2018.
- [10] 陈秉堃.普通无机化学实验[M].第二版.上海:同济大学出版社,2006.
- [11] 中山大学.无机化学实验[M].第三版.北京:高等教育出版社,2010.
- [12] 孟祥丽.现代化学基础实验[M].第1版.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2008.
- [13] 曾琦斐.硫酸亚铁铵的制备方法研究[J].化学工程与装备,2011(4):23-25.
- [14] 蔡吉清,曾秀琼,徐孝菲,等.硫酸亚铁铵制备及测定实验的问题及对策研究[J].广东化工,2021,48(8):292-293.
- [15] 马金文.硫酸亚铁铵的制备与含量的测定[J].当代化工研究,2016(9):52-54.
- [16] 谢建梅,汤婷茜,高红艳,等.硫酸亚铁铵制备的最佳工艺研究[J].农产品加工,2019(12):44-50.
- [17] 徐敏.硫酸亚铁铵制备实验的改进[J].当代化工,2015,44(1):37-38.

Study of Preparation Conditions for Ferrous Ammonium Sulfate in High Yield in Laboratory

Chang Yuefan, Zhang Huijie, Ma Weihua

(Shanxi Engineering Vocational College, Taiyuan Shanxi 030009, China)

Abstract: As an important chemical raw material, ammonium ferrous sulfate is widely used in various industries. However, currently research found that the yield or purity of ammonium ferrous sulfate prepared in the laboratory is low. In this paper, ammonium ferrous sulfate was prepared by reduced iron powder, sulfuric acid and ammonium sulfate. The effects of iron and sulfuric acid reacting at different ratios on the yield and purity of ammonium ferrous sulfate were studied. The experimental results show that, the purity and yield of the products are the highest when sulfuric acid is excess by 30%.

Key words: ferrous ammonium sulfate; synthesize; high yield rate; spectrophotometry

(上接第 2 页)

入 ZnO 薄膜并扩散得更深,这不仅增强了 ZnO 薄膜的电子亲和能,并且降低了肖特基势垒高度,使得探测器性能得到了提高。

参考文献:

- [1] Oezguer U, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 1-11.
- [2] Ouyang W, Teng F, Jiang M, et al. ZnO film UV photodetector with enhanced performance: heterojunction with CdMoO₄ microplates and the hot electron injection effect of Au nanoparticles [J]. Small, 2017, 13(39): 1-11.
- [3] Postica V, Holken I, Schneider V, et al. Multifunctional device based on ZnO:Fe nanostructured films with enhanced UV and ultra-fast ethanol vapour sensing [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 49: 20-33.
- [4] Wu H, Ding J, Yang D, et al. Graphene quantum dots doped ZnO superstructure (ZnO superstructure/GQDs) for weak UV intensity photodetector application [J]. Ceramics International, 2020, 46 (11): 17800-17808.
- [5] Yan S, Rai S C, Zheng Z, et al. Piezophototronic effect enhanced UV/visible photodetector based on ZnO/ZnSe heterostructure core/shell nanowire array and its self powered performance [J]. Advanced Electronic Materials, 2016, 16: 1-6.
- [6] Li H, Zhang X, Liu N, et al. Enhanced photo-response properties of a single ZnO microwire photodetector by coupling effect between localized schottky barriers and piezoelectric potential [J]. Optics Express, 2015, 23(16): 21204-21212.
- [7] Yu J, J Men H, Zhang J W, et al. Design of a surface plasmon resonance-enhanced ZnO ultraviolet photodetector based on a sub-wavelength metal grating covered with a high-refractive-index medium [J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(8): 1-5.
- [8] Flemban T H, Haque M A, Ajia I A, et al. A Photodetector based on p-Si/n-ZnO nanotube heterojunctions with high ultraviolet responsivity [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 42(9): 37120-37127.

Research on High Performance ZnO Thin Film UV Photodetectors

Liu Silin, Zhang Shiman, Wang Nan

(Changchun Normal University, Changchun Jilin 130032, China)

Abstract: In this study, ZnO thin film ultraviolet photodetectors were prepared on quartz substrate by magnetron sputtering method. By X-ray diffraction (XRD), absorption spectrum, I-V characteristic curve and responsivity curve, the ultraviolet detection performance of photodetectors at different annealing temperatures (500 °C, 600 °C, 700 °C) was thoroughly studied. The results showed that the performance of UV photoelectrodetectors were improved by annealing method. With the increase of annealing temperature, the dark current and responsivity of the detectors were enhanced gradually. The results of this study provide a feasible way to prepare high performance ZnO thin film ultraviolet photodetectors.

Key words: ZnO thin film; annealing; responsivity

(上接第 8 页)

ganic Chemistry, 2015, 54: 2945-2949.

- [7] Xie Huan, Yue Mufei, Ma Biao, et al. Cd₁₂Ge₁₇B₈O₅₈: a bulk borate ma-

terial capable of photocatalytic H₂ evolution from pure water [J]. 2016, 84: 112-115.

Synthesis and Hydrogen Production from Water Decomposition of Gd_{1-x}Ce_xB₅O₉ Solid Solution

Gu Mingshu, Luo Qiong, Cao Yang, Zhang Haohao, Cui Xiongjun, Sun Xiaorui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Changjiang Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: The development of borate photocatalysts with visible light response has important research value. Gd_{1-x}Ce_xB₅O₉ solid solution samples were prepared by sol-gel method. The prepared samples were characterized by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy, and the results showed that the synthesis of the samples was successful. The morphology of the sample is coral like with sub micron size. The entire solid solution sample has the ability to produce hydrogen under both ultraviolet and visible light. Among them, Gd_{0.85}Ce_{0.15}B₅O₉ has the best hydrogen production activity, with respectively 185.7 μmol/h/g and 2.0 μmol/h/g under UV and visible light.

Key words: borate; photocatalysis; solid solution; water decomposition; hydrogen