

问题讨论与思考

氯离子、硫酸根离子和硝酸根离子对三价铁离子水解平衡影响的文献综述

张前勇* 李桂新

(新疆师范大学化学化工学院 新疆乌鲁木齐 830054)

摘要 2024 年高中化学教材将“氯化铁水解探究实验”修订为“硫酸铁水解探究实验”，通过综述国内外文献，探讨了氯离子和硫酸根离子对三价铁离子水解平衡的影响机制。研究发现：氯离子通过配位作用抑制三价铁离子的水解，并因形成黄色配合物导致溶液显色异常，干扰实验现象的直观观察；而硫酸根离子虽然配位能力更强，但其配合物颜色较浅（几乎无色），且能促进三价铁离子的沉淀。因此，选用硫酸铁替代氯化铁可规避显色干扰，更符合教学观察与实验设计的需求。本研究为教材修订提供了理论依据，并深化了对阴离子影响三价铁离子水解行为的认识。

关键词 三价铁离子 水解平衡 配位作用 阴离子影响

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2025080155

1 问题的提出

人教版高中化学经历多次教材修订，其中《化学反应原理》第三章第三节“盐类的水解”中的探究实验一直沿用旧教材中的“反应条件对 FeCl_3 水解平衡的影响”。但为什么在 2024 年的新教材中将“反应条件对 FeCl_3 水解平衡的影响”替换为“反应条件对 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解平衡的影响”？笔者在“反应条件对 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解平衡的影响”探究实验中发现，新制的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液为浅黄色，随着时间的推移，溶液逐渐变浑浊，并最终出现黄褐色的沉淀产物。取上层清液进行温度对水解平衡的影响探究中发现加热后仍然能出现非红褐色的沉淀，而以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 溶液进行该探究时则会得到红褐色的氢氧化铁胶体，不会出现沉淀。为什么 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液会形成非红褐色的沉淀产物？ Cl^- 和 SO_4^{2-} 如何影响 Fe^{3+} 的水解？影响能力强弱怎样？针对以上问题，本研究旨在通过文献研究揭示 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 Fe^{3+} 水解平衡的影响机制。

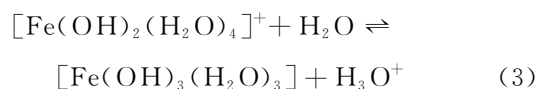
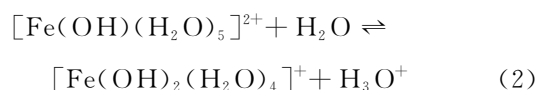
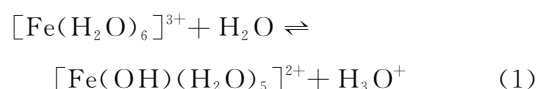
2 国内对 Fe^{3+} 水解的研究现状

国内对 Fe^{3+} 水解的研究已从基础水解步骤的界定，逐步发展为对水解和配位平衡竞争关系的探讨。然而，现有研究在解释阴离子特异性影响的微观机制方面仍显薄弱，未能从根本上揭示 Cl^- 和 SO_4^{2-} 导致水解行为差异的内在原因，构成了当前

认知体系中的一个关键瓶颈。

2.1 水解步骤与常数的初步确立

国内对 Fe^{3+} 水解的研究起步较晚。1990 年，王远亮^[1]通过综述国内外对三价铁盐水解的研究，确定了以下结论：（1） Fe^{3+} 在溶液中以八面体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形式存在；（2）指出 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 Fe^{3+} 的最终沉淀行为具有一定影响，但并未阐明 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 Fe^{3+} 第 1 步、第 2 步水解的影响；（3） Fe^{3+} 水解的过程可以分为 4 个步骤，并确定了 Fe^{3+} 水解产物的种类及水解常数：

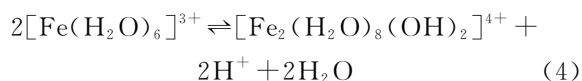


式（1）（2）（3）的平衡常数分别为 $K_1 = 10^{-3.05}$ ， $K_2 = 10^{-3.26}$ ， $K_3 = 10^{-2.91}$ 。

通过文献调研发现，在无机化学^[2-3]相关书籍中，关于 Fe^{3+} 存在的水解平衡 K_1 ， K_2 的值与早期王远亮的 K 值一致，但该 K_3 的大小并不是指第 3 步水解，而是指羟化缔合反应（4）的水解平衡 $K_4 = 10^{-2.91}$ ：

投稿：2025-08-17；录用：2025-11-06

* 通信联系人，E-mail: 1501098872@qq.com



2.2 阴离子影响的机制探索

1995年,田宝珍、汤鸿霄^[4]发现 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子对 Fe^{3+} 的水解产生显著影响,其中 PO_4^{3-} 的影响最大,含 PO_4^{3-} 的 FeCl_3 溶液中, PO_4^{3-} 作为一种与 Fe^{3+} 亲和力较强的阴离子,能有效抑制 Fe^{3+} 的水解。1996年,史长林^[5]等人比较了 FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的水解行为差异,发现:(1)在相同离子强度下, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的水解程度显著高于 FeCl_3 溶液;(2)加入过量的 H_2SO_4 虽然能抑制水解,但会形成更多的配离子;(3)在 Fe^{3+} 浓度相同的条件下,形成配离子的稳定性: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_3 > \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。

Cl^- 不仅会形成配离子影响水解,还会对溶液颜色的成因分析造成干扰。2008年,魏锐^[6]等人通过实验研究了 Fe^{3+} 在水溶液中存在的水解平衡和配位平衡,证明了:(1) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的颜色为浅紫色;(2) FeCl_3 溶液显黄色是由于 Fe^{3+} 与 Cl^- 配位造成的,而非 Fe^{3+} 的水解造成的。2011年,李大塘、刘永红^[7]对 FeCl_3 溶液呈黄色的原因进行了修正与补充,指出 Fe^{3+} 与 OH^- 之间存在极化效应,溶液中 Fe^{3+} 主要以羟基水合铁(Ⅲ)离子存在,并认为 FeCl_3 溶液呈黄色是水解和配位共同作用的结果,反驳了魏锐^[6]认为的“仅与配位有关”的观点。

2.3 教学实践与前沿探索

国内关于 Fe^{3+} 水解的研究聚焦于“反应条件对 FeCl_3 水解平衡的影响”探究实验,研究焦点逐渐转向化学教学实践,利用对照实验、传感器等技术,对水解平衡的移动进行实证探究,深化了对浓度、温度等因素影响的理解,并将基础知识转化为有效的教学资源。

2017年,杨延光^[8]对 FeCl_3 水解平衡的异常移动进行了浅析,认为加入 NaCl 固体对平衡移动的影响是由于盐效应,而 Na_2SO_4 影响水解的原因是因为硫酸的电离。2018年,沈彩娣^[9]对 Fe^{3+} 水解的异常现象进行了更深入的探讨,结合国内外的研究总结了 Fe^{3+} 的分步水解及其平衡常数。2023年,郑玉海^[10]在关于 FeCl_3 水解平衡的教学设计中,引导学生探究了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的真实颜色为浅紫色^[2],而 FeCl_3 溶液显黄色是因为 Fe^{3+} 与 Cl^- 的配位。2024年,吕召东^[11]等人在 FeCl_3 水解平

衡的探究中深入分析了 FeCl_3 溶液颜色的产生原因,解释了不同浓度的 FeCl_3 溶液呈黄色的原因。刘宁^[12]借助传感器探究了 Fe^{3+} 的浓度对 FeCl_3 水解平衡的影响,得出结论:增大 Fe^{3+} 浓度促进水解但水解程度减小,并指出水解聚合与浓度和静置时间有关。

2025年,景一丹^[13]等人确定了在高 Cl^- 浓度的溶液中会形成配合物 $[\text{FeCl}_4]^-$ 或 $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$;并认为“ SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 形成的是普通离子化合物而不是配合物”,以此提出用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 取代 FeCl_3 进行实验,避免出现颜色异常的现象。然而,此观点与软硬酸碱(HSAB)理论相悖, Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 符合“硬亲硬”的规则,能形成稳定配合物。徐佳敏^[14]以 FeCl_3 水解实验的异常现象进行教学时,根据新教材将 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 FeCl_3 进行对照实验,探究了 Fe^{3+} 水解平衡的影响因素。周平^[15]较为全面地分析了影响 FeCl_3 溶液颜色的因素,并指出 FeCl_3 溶液呈黄色是由水解平衡和配位平衡共同决定的。但是,并未阐明水解平衡和配位平衡中谁是决定 FeCl_3 溶液颜色呈黄色的主要因素。

纵观国内对 Fe^{3+} 水解的探究历程,学界虽已确认其水解过程伴随配位竞争,并初步归纳了分步水解常数,然而从1990年至今,针对 Fe^{3+} 水解的平衡常数及阴离子效应的研究较少,并且对于“水解与配位何者主导溶液颜色”以及“ SO_4^{2-} 、 Cl^- 等阴离子影响水解的本质是盐效应、配位作用还是2者协同”等核心问题,仍存在广泛争议与认知空白,亟待从更深层次的理论层面予以厘清。因此,有必要了解国外关于阴离子对 Fe^{3+} 水解的影响研究进展。

3 国外对 Fe^{3+} 水解的研究进展

铁(Ⅲ)盐在自然环境中的存在形式及其水解行为研究,对于基础科学探索与众多应用领域而言,具有关键意义。铁(Ⅲ)盐的水解通常分为4个阶段:(1)单核水解物种($[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$)形成;(2)双核及多核聚合物形成;(3)多聚体的陈化,实际上是转化为氧化式的多聚体;(4)形成无定形沉淀或晶体化合物。对于 Fe^{3+} 的水解及其平衡常数,存在以下通式:



$$K_{m,n} = \frac{[\text{Fe}_m(\text{OH})_n^{3m-n}][\text{H}^+]^n}{[\text{Fe}^{3+}]^m} \quad (9)$$

早在 1907 年, Bjerrum^[16] 就通过研究 FeCl_3 溶液的电导率计算出 $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ 在 25 °C 时的平衡常数 $K_{1,1}=2.5 \times 10^{-4}$ 。尽管他的结果在当时并未被广泛接受, 但却是 Fe^{3+} 水解研究的奠基工作。2016 年, Collins^[17] 探究了 NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 等阴离子对 Fe^{3+} 水解及其沉淀路径的影响, 通过计算 Fe^{3+} 水溶液中水解和配位路径的吉布斯自由

能 (表 1), 确定了热力学上最稳定的反应产物。虽然 Collins 的研究表明 SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 配位的能力强于 Cl^- 与 Fe^{3+} 配位的能力, 但不能仅通过配位能力的强弱认为 SO_4^{2-} 对 Fe^{3+} 水解的影响比 Cl^- 对 Fe^{3+} 水解的影响更大。为进一步厘清 SO_4^{2-} 与 Cl^- 对 Fe^{3+} 水解影响的差异, 下文将从配位作用与水解常数的角度展开分析。

表 1 25 °C 时 Fe^{3+} 配位路径的吉布斯自由能Table 1 Gibbs free energies of complexation pathways for Fe^{3+} at 25 °C

反应	$\Delta G^0 / (\text{kJ/mol})$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-64.0
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-116.6
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{cis-}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-231.1
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{trans-}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-220.4
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-227.0
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^{-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-404.3

3.1 硝酸盐介质对 Fe^{3+} 水解的影响

在探究阴离子对 Fe^{3+} 水解行为的影响时, NO_3^- 扮演着一个特殊的“基准”角色。由于 NO_3^- 与 Fe^{3+} 的相互作用极其微弱, 硝酸盐体系常被用作参照系, 用以剥离出 Fe^{3+} 自身的水解行为, 并以此为基准, 对比和凸显其他阴离子 (如 Cl^- , SO_4^{2-}) 所可能产生的配位促进或抑制效应。对这一“惰性”体系的深入确认, 是厘清复杂阴离子效应的重要前提。

学界对硝酸盐介质中 Fe^{3+} 水解行为的研究已持续数十年, 并形成了广泛共识。1946 年, Thoms^[18] 首次鉴定出 Fe^{3+} 与 NO_3^- 之间存在的弱配位作用。

这一开创性的发现为后续研究定下了基调。随后的多项研究, 包括 Daniele^[19], Baev^[20], Collins^[17], Irto^[21], Namayandeh^[22] 等学者的研究工作, 均进一步证实了 NO_3^- 对 Fe^{3+} 的水解过程没有显著影响, 其微弱的配位效应在研究中通常可以忽略不计。这一共识在近年的研究中依然得到巩固, 例如在 2023 年, Irto^[21] 用电位法精准计算了 NaNO_3 溶液中 Fe^{3+} 的水解常数, 结果显示其与在无限稀释条件下的热力学常数高度吻合 (见表 2)。该结果与 Daniele^[19], De Abreu^[23], Millero^[24], Khoe^[25] 等众多学者在不同时期所报道的数据均表现出良好的一致性, 有力地交叉验证了结论的可靠性。

表 2 25 °C 下 NaNO_3 溶液中 Fe^{3+} 的水解平衡常数Table 2 Hydrolysis equilibrium constants of Fe^{3+} in NaNO_3 solution at 25 °C

$I / (\text{mol/L})$	$\lg K_{1,1}$	$\lg K_{1,2}$	$\lg K_{2,2}$	$\lg K_{3,4}$	$\lg K_{12,34}$
0.10	-2.60	-5.36	-3.43	-4.28	-54.88
0.101	-2.51 ± 0.05	-5.15 ± 0.01	-2.81 ± 0.02	-3.81 ± 0.07	-52.94 ± 0.01
0.50	-2.74	-5.20	-3.19	-5.24	-57.28
0.502	-2.70 ± 0.07	-5.11 ± 0.03	-2.91 ± 0.01	-5.02 ± 0.05	-56.38 ± 0.06
0.748	-2.72 ± 0.08	-4.94 ± 0.04	-2.96 ± 0.04	-5.82 ± 0.07	-56.86 ± 0.05
1.00	-2.70	-4.69	-2.90	-6.54	-56.58
1.010	-2.72 ± 0.07	-4.73 ± 0.02	-3.02 ± 0.02	-6.63 ± 0.08	-56.97 ± 0.05

综上所述, 通过对文献的系统梳理, 可以总结出硝酸盐介质在研究 Fe^{3+} 水解中展现出以下关键特性与价值: (1) 配位作用极弱: NO_3^- 与 Fe^{3+} 仅形成不稳定的外层配位, 难以竞争取代水合层中的 H_2O 或 OH^- ; (2) 对水解常数影响甚微: 在硝酸

盐介质中, 特别是在低离子强度下, 测得的 Fe^{3+} 逐级水解常数最接近其“真实”的热力学常数; (3) 作为理想的参照基准: 正是由于 NO_3^- 的“惰性”, 使得硝酸铁或硝酸介质被广泛选为对照实验的基准, 用以清晰地揭示和量化其他阴离子 (如

Cl^- 的配位效应、 SO_4^{2-} 的成桥聚合效应) 对 Fe^{3+} 水解的独特影响。

3.2 氯化物介质对 Fe^{3+} 水解的影响

Cl^- 对 Fe^{3+} 的水解行为表现出复杂而深刻的影响, 这种影响并非单一的抑制或促进, 而是通过配位竞争、动力学促进、结构导向等多种机制交织在一起, 共同决定了 Fe^{3+} 在氯化物介质中的水解路径、速率乃至最终产物的形态。

3.2.1 配位机制与产物结构

Cl^- 对 Fe^{3+} 水解最直接的影响源于其配位能力。1934 年, Bray^[26] 首次通过实验证实了 FeCl_2^{2+} 的存在, 奠定了铁(III) 氯配位平衡的研究工作。随后, Lamb^[27] 和 Connick^[28] 等学者的研究明确了 Cl^- 能与 Fe^{3+} 形成内层配合物 (如 FeCl^{2+} , FeCl_2^+), 直接降低了溶液中自由 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浓度, 从而在热力学上抑制了水解反应。这一结论在后续大量的研究中反复证实, 如 Rowley^[29], Tagirov^[30], Byrne^[31], Böhm^[32], Persson^[33] 等学者的研究。1970 年, Rowley^[29] 的研究进一步揭示了高离子强度下配位增强的微观机制: 通过降低 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的水合数, 促进 Cl^- 取代 H_2O 进入内层配位, 为高盐体系中金属离子配位化学提供了基准模型。1973 年, Feitknecht^[34] 的研究指出了 Cl^- 可促进 $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ 的成核。随后, Murphy^[35], Music^[36], Flynn^[37] 等证实 Cl^- 嵌入聚合物链并取代 OH^- , 是生成 $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ 的关键步骤。2005 年, Byrne^[31] 通过电位滴定法直接证明了 Cl^- 配位抑制了 Fe^{3+} 的水解, 且抑制程度随 Cl^- 的浓度和离子强度的增加而加剧。

1979 年, Magini^[38] 首次通过 XRD 证实: Cl^- 浓度或酸度升高, 会驱动 Fe^{3+} 从八面体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 经 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ 逐步转化为四面体 FeCl_4^- 。其 XRD 结果为高浓度 FeCl_3 配位化学提供了结构证据, 修正了早期光谱和热力学模型的争议。2006 年, Liu^[39] 在 25~90 °C 量化这一系列的热力学, 确定了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , $\text{FeCl}_3(\text{aq})$, FeCl_4^- 在不同 Cl^- 浓度下的形态分布, 指出 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 为八面体和四面体的混合结构, 而 FeCl_4^- 的结构为四面体, 与 Magini^[38] 的研究结果一致, 且发现高价配合物随温度升高而显著稳定化。2019 年, Stefánsson^[40] 则把温度上限推至 200 °C, 发现水热条件下 FeCl_4^- 并非纯粹的四面体, 而是以 $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 形式保持轴向两水配位的八面体构型, 修正了前人对“高温四面体占绝对

优势”的共识。

3.2.2 动力学促进与反应机制

1959 年, Connick^[28] 的研究填补了铁(III) 氯配位反应速率定量研究的空白, 其实验证明: FeOH^{2+} 与 Cl^- 的反应速率更快, 该过程生成的中间体 FeOHCl^+ 迅速质子化形成最终产物 FeCl^{2+} , 且该反应在 H^+ 浓度较低时反应速率显著提升。1972 年, Koren^[41] 的研究同样证明了 Connick^[28] 的观点: Cl^- 通过形成 FeOHCl^+ 中间体, 显著加速 FeCl^{2+} 的水解反应, 揭示了 Cl^- 在 FeCl_2^{2+} 水解初期动力学中的“活化剂”角色。1979 年, Strahm^[42] 在 25 °C, $I=2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下量化研究了铁(III) 氯配位的全过程热力学及动力学参数, 确定了 FeCl_2^{2+} 内层球形成速率 $k_{\text{in}} = 21.8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 该结果在误差范围内与 Connick^[28] 的基本一致。

2015 年, Scheck^[43] 的研究重新审视了 Cl^- 在 $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ 形成过程中的作用, 其研究表明: Cl^- 在早期与铁(III) 氢氧化物前驱体结合, 但由于动力学限制, 部分 Cl^- 无法完全排出, 最终被包裹在 $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ 结构中。2022 年, Esmailbeig^[44] 对反应动态过程进行了气相模拟, 提出了 Cl^- 作用的一种非配位机制新视角: Cl^- 通过攻击配位水分子中的 H 原子, 引发质子转移生成 HCl , 从而降低水解能垒。该过程不依赖铁(III) 氯配合物的形成。尽管 Esmailbeig 通过 DFT-MD 揭示了水解的动态机制, 弥补了静态计算的不足, 但是该模拟仅在气相中进行, 并未考虑溶剂化效应。2023 年, Irto^[21] 的研究回归液相, 通过计算证明了中间体 FeOHCl^+ 在热力学上是存在的 ($\lg K = 0.48$), 再次证实了 Cl^- 抑制水解并形成弱配合物 FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , 弥合了“动力学加速-热力学抑制”与“配位-非配位”视角间的缺口。

3.2.3 配位常数与水解常数

众多的研究表明, Cl^- 不仅能通过静电作用影响 Fe^{3+} 的水解平衡, 更重要的是它能与 Fe^{3+} 形成相对稳定的内层配位配合物, 如 $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, 铁(III) 氯配位平衡常数不仅受到离子强度的强烈影响, 还受到介质环境的强烈影响。对于铁(III) 氯配位及其平衡常数, 存在以下简化通式:

$$\text{Fe}^{3+} + p\text{Cl}^- = \text{FeCl}_p^{3-p} \quad (10)$$

$$\beta_p = \frac{[\text{FeCl}_p^{3-p}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]^p} \quad (11)$$

其中 p 表示与 Fe^{3+} 配位的 Cl^- 的个数。

在 1934 年, Bray^[26] 首次计算出 FeCl_2^{2+} 的配位常数 $\beta_1 = 3.0$, 后来有众多的学者对铁 (III) 氯的配位常数进行了计算, 但早期关于铁 (III) 氯的配位常数的研究在计算结果上有较大的分歧。2000 年, Tagirov^[30] 确定了 25~90 °C 下 FeCl_2^{2+} 配合物的稳定常数及其热力学数据, 但其模型的计算结果在 $I = 1.0$ 时有效, 并未扩展至标准状态。2006 年, Liu^[39] 在离子强度为 $11.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 计算出 25 °C 时, $\lg\beta_1 = 1.52$, $\lg\beta_2 = 1.87$; 2019 年, Stefánsson^[40] 通过实验计算出在 25 °C 时, $\lg\beta_1 = 1.42 \pm 0.02$, $\lg\beta_2 = 1.98 \pm 0.08$, 与 Liu 的计算结果有较好的一致性。

文献中已有大量关于氯化物介质中 Fe^{3+} 的水解行为及水解物种分布的研究报道。1981 年, Byrne^[45] 在 25 °C, $I = 0.68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中计算得到 FeOH^{2+} 的形成常数 $K_{1,1} = (1.96 \pm 0.54) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其对数值约为 -2.71 。1986 年, Khoe^[25] 在 $I = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液中计算出 $\lg K_{1,1} = -3.21 \pm 0.023$, $\lg K_{1,2} = -6.73 \pm 0.029$, $\lg K_{2,2} = -4.09 \pm 0.037$, $\lg K_{3,4} = -7.58 \pm 0.042$ 。1999 年, Liu^[46] 在 $I = 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中研究了 Fe^{3+} 的水解平衡常数, 计算出 $\lg K_{1,3} = -15.0$, $\lg K_{1,4} = -22.8$ 。2005 年, Byrne^[31] 在 NaCl 溶液中计算了不同离子强度下 FeOH^{2+} 的形成常数, 同时 Byrne 通过计算发现在 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中, Fe^{3+} 的水解常数比在 NaClO_4 溶液中减小了约 $2/3$, 而在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的离子强度下减小至约 $1/80$ 。2023 年, Irto^[21] 在 NaCl 溶液中计算了 Fe^{3+} 的水解平衡常数 (表 3), 其结果与 Byrne 的结果高度吻合。

表 3 25 °C、NaCl 介质中 Fe^{3+} 的水解平衡常数

Table 3 Hydrolysis equilibrium constant of iron (III) in NaCl medium at 25 °C

$I/(\text{mol/L})$	$\lg K_{1,1}$	$\lg K_{1,2}$	$\lg K_{2,2}$	$\lg K_{3,4}$	$\lg K_{12,34}$
0.1	-2.66	-5.45	-3.47	-4.43	-55.59
0.5	-3.05	-5.68	-3.42	-5.98	-60.81
1.0	-3.33	-5.65	-3.34	-8.02	-63.63
2.0	-3.76	-5.40	-3.20	—	-67.10
3.0	-4.14	-5.07	-3.05	—	-69.69

综上所述, Cl^- 通过以下几种核心机制的协同作用, 影响 Fe^{3+} 的水解行为: (1) 热力学抑制: Cl^- 通过与 Fe^{3+} 形成稳定的内层配合物, 消耗自由 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 从而抑制水解反应的整体程度。

并且, 随 Cl^- 浓度和离子强度的增加而急剧增强, 这正是 FeCl_3 溶液呈黄色及颜色随浓度加深的本质原因; (2) 动力学促进: 在反应初期, Cl^- 作为“活化剂”, 通过与水解中间体 FeOH^{2+} 快速反应生成 FeOHCl^+ , 显著降低能垒、加速转化, 表现出与热力学抑制看似矛盾的动力学促进角色; (3) 结构与形态导向: Cl^- 能嵌入产物晶格, 特异性引导水解沉淀向 $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ 转化; 同时在溶液中, 驱动 Fe^{3+} 配位结构从八面体向四面体演变。

3.3 硫酸盐介质对 Fe^{3+} 水解的影响

与配位机制相对单一的 Cl^- 相比, SO_4^{2-} 对 Fe^{3+} 水解的影响显得更为复杂。 SO_4^{2-} 不仅具有很强的配位能力, 其双齿配位的特性使其能在金属离子间形成“桥联”, 从而独特地影响水解路径的动力学与热力学, 并最终导向截然不同的沉淀产物。

3.3.1 强配位作用与热力学抑制

SO_4^{2-} 对 Fe^{3+} 水解的影响源于其强大的配位能力, 这直接改变了水解反应的热力学平衡。这一特性通过形成稳定配合物, 从根本上改变了水解反应的热力学平衡, 并主导了其宏观抑制效应。学界对此的认知经历了从现象观察到定量证实, 再到机理深化的过程。

(1) 配位作用的早期确认与“双重角色”的提出

早期研究确立了 SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 配位的基本路径及其影响的复杂性。1938 年, Lamb^[27] 率先揭示了 SO_4^{2-} 的双重作用: 一方面, 它在水解初期通过吸附于新生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体促进成核, 加速初始水解速率; 另一方面, 其配位效应在后期持续抑制水解进程。随后, 1953 年, Whiteker^[47] 通过实验直接证实了 FeSO_4^+ 和 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 配合物的存在, 从物种形态上明确了 SO_4^{2-} 通过降低游离 Fe^{3+} 浓度来延迟水解聚合起始 pH 的热力学抑制机制。

(2) 配位能力与反应机理的量化研究

随着研究的深入, 学者们开始对配位过程进行精确定量并探索其微观机理。1962 年, Davis^[48] 率先测定了 FeSO_4^+ 形成的热力学参数 (ΔH , ΔS), 并证明了 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 形成 FeSO_4^+ 的反应遵循 SN_2 机制, 且其稳定性较高。1963 年, Willix^[49] 测得 25 °C 时 FeSO_4^+ 形成的热力学参数, 揭示了脱水过程在配位反应中的关键作用, 并引发了关于其反应机理 (外层球与内层球) 的讨论。这一阶段的研究将配位作用从定性描述推进到定量热力学分析。后续研究, 如 Dousma^[50], Stipp^[51], 进一步

证实了 Lamb^[27] 关于 SO_4^{2-} 催化和抑制的双重作用, 并指出在高浓度下, 形成稳定配合物是抑制氢氧化物生成并主导水解路径的主要原因。这一机理完美解释了其强大的配位能力和对水解路径的深刻影响。2016 年, Collins^[17] 通过计算配位反应的吉布斯自由能, 从化学热力学上确证了 SO_4^{2-} 的配位能力强于 Cl^- 。2024 年, Mikkelsen^[52] 的实验为此提供了最直接的证据: 在 SO_4^{2-} 存在下, FeCl_2^+ 的形成被显著抑制, 这与热力学预测完全一致, 为长达数十年的研究画上了有力的句号。

(3) 现代研究的整合与机理的确证

近年的研究利用先进技术, 从结构和能量角度最终统一并深化了早期认知。2013 年, Acelas^[53] 首次利用 DFT 计算了单齿、双齿及氢键 3 种构型的相对吉布斯自由能, 证实了: (1) 在酸性条件下, SO_4^{2-} 更易形成稳定的双齿双核 (BB) 内层配合物; (2) 氢键以静电作用为主, 存在正协同效应, 增强配合物稳定性; (3) 吸附机制主要为配体交换反应, 且 pH 显著影响表面官能团与阴离子的反应活性。随后, Wang^[54], Zhu^[55-56] 等人的工作均证实了 SO_4^{2-} 通过双齿双核的内层配位模式与 Fe^{3+} 紧密结合。Chemical thermodynamics of iron: Part I^[57] 汇总了以往众多学者对不同介质环境中 Fe^{3+} - SO_4^{2-} 配位机制的研究, 从而为深入理解其相互作用提供了更可靠的依据。2016 年, Gu^[58] 等人的研究首次定量地揭示了内球与外球配位的共存现象, 并发现其比例受 pH、离子强度及样品干湿状态的显著调控。2021 年, Sadeghalvad^[59] 等人的研究进一步证实了内层配位和外层配位的机制及 2 者比例的因素调控。2022 年, Namayandeh^[22] 的研究证实较低的 pH 有利于内层配合物的形成。

综上, 从 1938 年 Lamb^[27] 提出 SO_4^{2-} 双重作用的现象观察, 到 2024 年 Mikkelsen^[52] 以实验为热力学预测落锤, 历时九十余年的研究轨迹清晰表明: SO_4^{2-} 通过其强大的、以形成稳定内层配合物为主导的配位能力, 从根本上改变了 Fe^{3+} 水解体系的平衡, 这是其产生抑制效应的本质原因。

3.3.2 产物形态的特异性导向

SO_4^{2-} 对 Fe^{3+} 水解过程最显著的宏观影响之一, 在于其能特异性导向最终沉淀产物的形态与晶型。研究表明, SO_4^{2-} 不仅是水解反应的参与者, 更扮演着“结构模板”的角色, 其浓度与溶液 pH 共同决定了产物的选择性形成。

(1) 浓度效应

早期的研究便揭示了 SO_4^{2-} 浓度的决定性影响, 并发现了与传统水解产物的竞争关系。1979 年, Dousma^[50] 的研究确立了基本范式, 在低 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ 时, 形成 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ (针铁矿) 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿) 的混合物; 在高 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ 时, SO_4^{2-} 通过强配位竞争形成稳定配合物 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, 抑制 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 的形成而促进 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的生成。1982 年, Music^[36] 则认为 FeSO_4^+ 配合物的形成抑制了聚合过程和氢氧化物与氧化物的形成过程, 导致最终产物为复杂组成的碱式硫酸铁 $[\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4]$ 。1996 年, Parida^[60] 与 Flynn^[37] 的研究均证明了在低 SO_4^{2-} 浓度时, SO_4^{2-} 的存在加速了沉淀的形成; 高 SO_4^{2-} 浓度时抑制 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 的形成, 这与 Dousma^[50] 的结论更为吻合。2015 年, Wang^[54] 的研究再次证实了 SO_4^{2-} 通过双齿配位与 Fe^{3+} 结合, 这种结构极大地延缓了其向热力学更稳定的针铁矿转化的速率。2022 年, Namayandeh^[22,61] 进一步指出了 SO_4^{2-} 内层配位能促进水合铁表面脱水与颗粒聚集, 从而促进赤铁矿的形成。

(2) pH 窗口与特异性矿物

1996 年, Bigham^[62] 的突破性研究发现了在 pH 为 2.5~4.0 的特定区间内, SO_4^{2-} 会引导生成一种特征性黄褐色沉淀——施韦特曼石 (Schwertmannite, $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$)。2004 年, Regenspurg^[63] 的研究表明 SO_4^{2-} 通过双齿配位 ($\text{Fe}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{Fe}$) 整合到施韦特曼石的晶体结构中, 导致其结晶度较低, 结构类似于 $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$, 并更为精确地描述了其形成的 pH 边界: (1) $\text{pH} < 2$ 时, Fe^{3+} 主要以 FeSO_4^+ 配合物存在, 抑制水解; (2) 在 $2.5 < \text{pH} < 4.5$ 时, 利于施韦特曼石的形成; (3) $\text{pH} > 4.5$ 时, OH^- 占主导, 倾向于形成针铁矿。2021 年, Schoepfer^[64] 的综述研究中强调了施韦特曼石结构的复杂性, 虽然研究多年但仍未完全解析, 在分子层面, 可以确定 SO_4^{2-} 通过配位竞争改变了水解聚合的常规路径, 阻断了特定中间体 μ -氧桥二聚体的形成, 从而将水解反应导向生成含硫酸根的特定矿物相。

3.3.3 配位常数与水解常数

对配位常数与水解常数进行精确定量, 是揭示 SO_4^{2-} 影响 Fe^{3+} 水解平衡本质、建立可靠预测模型的关键环节。然而, 由于实验条件、介质和方法的差异, 不同学者早期报道的常数存在显著分歧, 这

为统一认知带来了挑战。

对于 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 的配位及其平衡常数, 存在以下简化通式:

$$\text{Fe}^{3+} + r\text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}(\text{SO}_4)_r^{3-2r} \quad (12)$$

$$k_r = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_r^{3-2r}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^r} \quad (13)$$

其中 r 表示与 Fe^{3+} 配位的 SO_4^{2-} 的个数。Whiteker^[47] 计算出 $\lg k_1 = 1.978$, 与 Jayson^[65] (1975) 的结果 $\lg k_1 = 2.255$ 有 0.277 的差值, 与 Sapieszko^[66] (1977) 的计算结果 $\lg k_1 = 1.924$ 有较好的一致性。Khoe^[67] (1988) 与 Millero^[24] (1995) 分别计算出 $\lg k_1$ 的值为 1.53, 2.58, 与以往学者有较大的差异; 但在 $\lg k_2$ 的计算值上 Jayson^[65] ($\lg k_2 = 3.23$) 与 Millero^[24] ($\lg k_2 = 3.45$) 相对一致。尽管很早就有学者尝试用不同的方法计算硫酸盐介质中 Fe^{3+} 的水解常数与配位常数, 但早期的研究者很少在相同实验条件下比较这 2 类常数的大小。直到 19 世纪 80 年代后, 陆续有学者^[66-69] 开始在统一的实验体系中同时计算并比较硫酸盐介质中 Fe^{3+} 水解常数与 Fe^{3+} - SO_4^{2-} 配位常数的大小 (表 4)。

表 4 25 °C 硫酸盐介质中 Fe^{3+} 的水解及配位平衡常数

Table 4 Hydrolysis and complexation equilibrium constants of iron (III) in sulfate media at 25 °C

$I/(\text{mol/L})$	$\lg K_{1,1}$	$\lg K_{1,2}$	$\lg K_{2,2}$	$\lg k_1$	$\lg k_2$	Reference
0	-2.19	-5.67	-2.95	3.92	5.42	[69]
0.1	-2.63	-6.33	-2.95	2.59	3.65	[69]
0.2	-2.72	-6.47	-2.95	2.32	3.28	[69]
0.5	-2.79	-6.57	-2.95	2.11	3.01	[69]
0.6	-2.79	-6.57	-2.95	2.12	3.03	[69]
1.0	-2.72	-6.47	-2.95	2.32	3.29	[69]
1.0	-2.84	—	-2.88	2.32	3.83	[68]

通过对近一个世纪研究的系统梳理, SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 水解行为的影响机制与结论已趋于明晰, 可归纳为以下 3 个核心方面: (1) 强配位与抑制效应: SO_4^{2-} 能与 Fe^{3+} 形成稳定的单核及多核内层配合物 (如 FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$), 有效降低溶液中游离 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的浓度, 从而在热力学上延迟并抑制水解反应; (2) SO_4^{2-} 能作为“结构导向剂”: 在 pH 为 2.5~4.5 特定窗口内, SO_4^{2-} 通过双齿配位促进施韦特曼石的形成; (3) 独特的双重动力学角色: SO_4^{2-} 在反应过程中表现出复杂性, 在水解初期可通过吸附促进成核, 加速初始速率,

而在后期则通过强配位作用转变为持续的抑制效应。

3.4 对 3 种介质条件下 Fe^{3+} 水解常数的分析

本研究以 NO_3^- 为参照基准, 通过比较 25 °C、不同离子强度和介质环境中 Fe^{3+} 的水解平衡常数 (见表 5), 可以发现: (1) 随着离子强度的增大, Fe^{3+} 水解程度均逐渐减弱, 尤其是在氯化物介质环境中更为明显; (2) 在硝酸盐、氯化物和硫酸盐 3 种介质中, 阴离子对 Fe^{3+} 一级水解抑制能力强弱顺序为: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$, 二级水解抑制能力强弱顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。 Cl^- 对 Fe^{3+} 一级水解的抑制更为显著, 可能与其形成单核配合物的动力学路径有关, 从水解常数的比较中, 并不能完全得出 SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 的配位能力强于 Cl^- 与 Fe^{3+} 的配位能力, 一方面是因为在一级水解过程中, Cl^- 的抑制能力更强, 这解释了为什么离子强度越大, 氯化物介质中 Fe^{3+} 水解程度减小得越明显; 另一方面, 这些差异是不同学者在研究方法上存在区别共同作用的结果。

表 5 25 °C、不同介质中 Fe^{3+} 的水解平衡常数

Table 5 Hydrolysis equilibrium constants of iron (III) in different media at 25 °C

$I/(\text{mol/L})$	介质环境	$\lg K_{1,1}$	$\lg K_{1,2}$	$\lg K_{2,2}$	Reference
0.1	NaNO_3	-2.60	-5.36	-3.43	[21]
	NaCl	-2.66	-5.45	-3.47	[21]
	Na_2SO_4	-2.63	-6.33	-2.95	[69]
0.5	NaNO_3	-2.74	-5.20	-3.19	[21]
	NaCl	-3.05	-5.68	-3.42	[21]
	Na_2SO_4	-2.79	-6.57	-2.95	[69]
1.0	NaNO_3	-2.70	-4.69	-2.90	[21]
	NaCl	-3.33	-5.65	-3.34	[21]
	Na_2SO_4	-2.72	-6.47	-2.95	[69]

4 结论与展望

本研究综述了 NO_3^- , Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 Fe^{3+} 水解平衡的影响机制, 得出以下结论:

(1) NO_3^- 与 Fe^{3+} 的配位作用极弱, 可以忽略对 Fe^{3+} 水解的影响, 是理想的参照基准;

(2) Cl^- 能通过内层配位, 与 Fe^{3+} 形成 FeCl^{2+} , FeCl_2^+ 等黄色配合物, 显著降低游离 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 浓度抑制水解, 并干扰水解引起的颜色变化, 不利于教学观察;

(3) SO_4^{2-} 通过双齿配位与 Fe^{3+} 结合抑制水解, 并改变 Fe^{3+} 水解的路径, 在特定的 pH 范围

内直接形成黄褐色的施韦特曼石,使得水解平衡随温度、pH等变化的现象明显,更符合平衡移动原理的教学要求,因此,教材将 FeCl_3 替换为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 具有科学合理性与教学可行性。

文献分析揭示了一个值得注意的现象: SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 的配位能力虽热力学占优势,但其对一级水解的抑制效果却弱于 Cl^- 。这表明配位能力与水解抑制效果并非简单的正相关关系,未来需要在统一条件下,从反应动力学与配位结构的角度予以厘清。学界对 SO_4^{2-} 在铁氧化物上的吸附机制已形成基本共识,即内球与外球配位共存;然而,关于其最稳定的内层配位构型(单齿或双齿)仍存争议。未来研究需致力于建立统一、标准化的铁氧化物模型体系,并整合原位ATR-FTIR, XAFS等光谱技术与理论计算,以期彻底厘清 SO_4^{2-} 的界面配位化学。此外,尽管施韦特曼石的研究已取得显著进展,但其结构的精确解析仍面临核心挑战,这主要源于其可变的化学计量比与亚稳性,使得其热力学性质的测定异常困难,这为未来的研究提供了明确的突破方向。

参 考 文 献

- [1] 王远亮. 成都科技大学学报: 皮革科学与工程, 1990 (1): 32—39
- [2] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学(下册). 4版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 836—837
- [3] 申泮文, 曾爱冬. 无机化学丛书: 第九卷. 北京: 科学出版社, 2018: 204—205
- [4] 田宝珍, 汤鸿霄. 环境化学, 1995 (4): 329—337
- [5] 史长林, 龙桂梅, 王振秀. 河北煤炭建筑工程学院学报, 1996 (4): 33—36
- [6] 魏锐, 宋万琚, 王磊, 等. 化学教育, 2008, 29 (1): 69—70, 72
- [7] 李大塘, 刘永红. 化学教学, 2011 (12): 70—71
- [8] 杨延光. 化学教与学, 2017 (2): 97
- [9] 沈彩娣. 中学化学教学参考, 2018 (11): 35—37
- [10] 郑玉海. 实验教学与仪器, 2023, 40 (6): 34—38
- [11] 吕召东, 姚远, 石小倩, 等. 中学化学教学参考, 2024 (31): 30—33
- [12] 刘宁. 中学化学教学参考, 2024 (5): 61—62
- [13] 景一丹, 吴佳仪, 王峰. 化学教学, 2025 (3): 62—66
- [14] 徐佳敏. 化学教与学, 2025 (5): 90—93
- [15] 周平, 俞娟娟, 阙荣辉. 化学教育(中英文), 2025, 46 (17): 89—94
- [16] Niels Bjerrum. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1907, 59: 336—383
- [17] Richard N Collins, Kevin M Rosso, Andrew L Rose, et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 177: 150—169
- [18] Donna D Thoms, E St Clair Gantz. Proceedings of the Indiana Academy of Science, 1946, 56: 130—133
- [19] Pier G Daniele, Carmelo Rigano, Silvio Sammartano, et al. Talanta, 1994, 41 (9): 1577
- [20] Baev A K, Evsei E A. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 55 (4): 508—522
- [21] Anna Irto, Rosalia Maria Cigala, Concetta De Stefano, et al. Journal of Molecular Liquids, 2023, 391: 123361
- [22] Alireza Namayandeh, Olaf J Borkiewicz, Nefeli M Bompoti. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (22): 15672—15684
- [23] Heitor Avelino De Abreu, Luciana Guimarães, Hélio Anderson Duarte. The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110 (24): 7713—7718
- [24] Frank J Millero, Wensheng Yao, Jennifer Aicher. Marine Chemistry, 1995, 50 (1): 21—39
- [25] Ging H Khoe, Paul L Brown, Ronald N Sylva, et al. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1986 (9): 1901—1906
- [26] William Bray, Allen Hershey. Journal of the American Chemical Society, 1934, 56 (12): 2799
- [27] Arthur B Lamb, Alfred G Jacques. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60 (4): 967—981
- [28] Robert E Connick, Claude P Coppel. Journal of the American Chemical Society, 1959, 81 (24): 6389—6394
- [29] J Keith Rowley, Norman Sutin. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74 (10): 2043—2054
- [30] Boris R Tagirov, Igor I Diakonov, Olga A Devina, et al. Chemical Geology, 2000, 162 (3): 193—219
- [31] Byrne Robert H, Yao Wensheng, Luo Yu-Ran, et al. Marine Chemistry, 2005, 97: 34—48
- [32] Fabian Böhm, Vinay Sharma, Gerhard Schwaab, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17 (29): 19582—19591
- [33] Ingmar Persson. Journal of Solution Chemistry, 2018, 47: 797—805
- [34] Walter Feitknecht, Rudolf Giovanoli, Werner Michaelis, et al. Helvetica Chimica Acta, 1973, 56 (8): 2847—2855
- [35] Murphy P J, Posner A M, Quirk J P. Journal of Colloid and Interface Science, 1976, 56 (2): 312—319
- [36] S Musić, A Vértes, G W Simmons, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 1982, 85 (1): 256—266
- [37] Charles M Flynn Jr. Chemical Reviews, 1984, 84 (1): 31—41
- [38] Mauro Magini, Radnái, Tamás. The Journal of Chemical Physics, 1979, 71 (11): 4255—4262
- [39] Liu Weihua, Etschmann Barbara, Brugger Joël, et al. Chemical Geology, 2006, 231 (4): 326—349
- [40] Andri Stefánsson, Kono H Lemke, Terry M Seward. Chemical Geology, 2019, 524: 77—87
- [41] Ruth Koren, Berta Perlmutter-Hayman. Inorganic Chemistry, 1972, 11 (12): 3055—3059
- [42] Ulrich Strahm, Ramesh C Patel, Egon Matijevic. Journal of Physical Chemistry, 1979, 83 (13): 1689—1695
- [43] Johanna Scheck, Tobias Lemke, Denis Gebauer. Minerals, 2015, 5 (4): 778—787

- [44] Esmaeilbeig M A, Khorram M, Ayatollahi S, et al. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 367: 120323
- [45] Robert H Byrne, Dana R Kester. *Journal of Solution Chemistry*, 1981, 10 (1): 51—67
- [46] Liu Xuewu, Millero Frank J. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (1): 3487—3497
- [47] Roy A Whiteker, Norman Davidson. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, 75 (13): 3081—3085
- [48] Davis G G, Smith W MacF. *Canadian Journal of Chemistry*, 1962, 40 (9): 1836—1845
- [49] Willix R L S. *Transactions of the Faraday Society*, 1963, 59: 1315—1324
- [50] Dousma J, Ottelander D den, de Bruyn P L. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1979, 41 (11): 1565—1568
- [51] Susan L Stipp. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24 (5): 699—706
- [52] Marie K Mikkelsen, Jesper B Liisberg, Maarten M J W van Herpen, et al. *Aerosol Research*, 2024, 2: 31—47
- [53] Nancy Y Acelas, Sol M Mejia, Fanor Mondragón, et al. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2013, 1005: 16—24
- [54] Wang Xiaoming, Gu Chunhao, Feng Xionghan, et al. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (17): 10440—10448
- [55] Zhu Mengqiang, Northrup Paul, Shi Chenyang, et al. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1 (1): 97—101
- [56] Zhu Mengqiang, Frandsen Cathrine, Wallace Adam F, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 172: 247—264
- [57] OECD/NEA. *Chemical thermodynamics of iron: Part I*. OECD Publishing, 2014
- [58] Gu Chunhao, Wang Zimeng, Kubicki James D, et al. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (15): 8067—8076
- [59] Bahareh Sadeghalvad, Niyayesh Khorshidi, Amirreza Azadmehr, et al. *Chemosphere*, 2021, 263: 128064
- [60] Parida K M, Das J. *Journal of Materials Science*, 1996, 31 (8): 2199—2205
- [61] Alireza Namayandeh. *Formation and transformation kinetics of iron oxy-hydroxides and effects of adsorbed oxyanions*. USA: Virginia Polytechnic Institute and State University Ph. D. Dissertation, 2022
- [62] Bigham J M, Schwertmann U, Traina S J, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60 (12): 2111—2121
- [63] Simona Regenspurg, Andreas Brand, Stefan Peiffer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68 (6): 1185—1197
- [64] Valerie A Schoepfer, Edward D Burton. *Earth-Science Reviews*, 2021, 221: 103811
- [65] Jayson G G, Parsons B J, Swallow A J. *International Journal for Radiation Physics and Chemistry*, 1975, 7 (2): 363—370
- [66] Ronald S Sapieszko, Ramesh C Patel, Egon Matijevic. *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81 (11): 1061—1068
- [67] Ging H Khoe, Robert G Robins. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1988 (8): 2015—2021
- [68] Balázs Kormányos, Gábor Peintler, Andrea Nagy, et al. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2008, 40 (3): 114—124
- [69] Joseph De Laat, Giang Le Truong. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39 (6): 1811—1818

Literature Review on Influence of Chloride, Sulfate, and Nitrate Ions on Hydrolysis Equilibrium of Ferric Ions

ZHANG Qian-Yong* LI Gui-Xin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract The 2024 high school chemistry textbook revised the “inquiry experiment on hydrolysis of ferric chloride” to the “inquiry experiment on hydrolysis of ferrous sulfate”. This study reviews domestic and international literature to explore the mechanisms by which chloride ions and sulfate ions influence the hydrolysis equilibrium of ferric ions. Findings reveal that chloride ions inhibit iron (III) hydrolysis through coordination interactions, causing abnormal solution coloration due to yellow complex formation that obscures direct observation of experimental phenomena. Conversely, sulfate ions—despite stronger coordination ability—form pale (nearly colorless) complexes and promote iron (III) precipitation. Therefore, substituting ferric sulfate for ferric chloride avoids color interference, better meeting the requirements of teaching observation and experimental design. This study provides theoretical support for textbook revision and deepens the understanding of anion effects on the hydrolysis behavior of ferric ions.

Keywords ferric ions; hydrolysis equilibrium; coordination effect; anion effect