

分析与解答

4-1 黄铜矿 CuFeS_2 中硫元素的氧化数为-2, 因而无氧化剂存在时用酸处理, 硫元素只能转化为: A 为 H_2S 。而当三价铁盐 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 存在时, 考虑到 Fe(III) 氧化性适中, 结合题目信息“浅黄色固体”容易推出 B 为 S 单质。硫单质差的水溶性和动力学惰性, 是许多硫的常温氧化还原反应不直接生成最高/最低价含硫化合物而生成单质硫的重要原因, 请总结至少 5 个生成硫单质的反应方程式(注意它们的反应条件)。通入空气时, 硫元素被进一步氧化, 产物 C 可能为硫酸根或亚硫酸根(题目提示“硫酸杆菌”使我们倾向于认为答案是硫酸根, 但不宜过早下定论)。最后, 铁钾矾与明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 同构, 因而 E 为 $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 即使在考场上忘记了明矾的准确化学式也不要紧, 可以通过相对分子质量快速逆推之。

4-2 碱式盐黄钾铁矾 D 从反应 3、4 的产物中析出。首先分析反应 4 的产物: 在过量强氧化剂氯酸钾存在且在酸性条件下, 黄铜矿中的所有成分都应被氧化至其最高价态, 此时溶液中的离子为: H^+ 、 K^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} (此时应该能回头确定反应 3 中的 C 就是硫酸根 SO_4^{2-})。由于反应 3 中没有涉及 Cl^- 离子, 可以大胆猜想黄钾铁矾 D 中只有 K^+ 、 Fe^{3+} 、 OH^- 和 SO_4^{2-} (根据名称与题目信息, 阳离子有且仅有可能是 K^+ 和 Fe^{3+})。

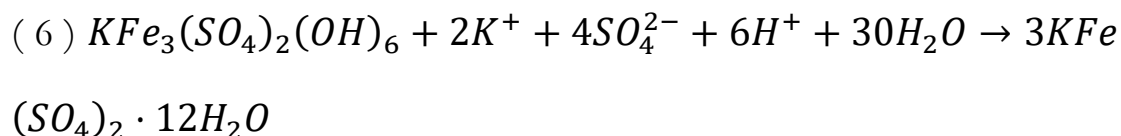
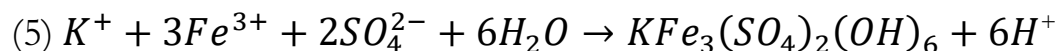
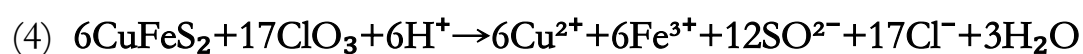
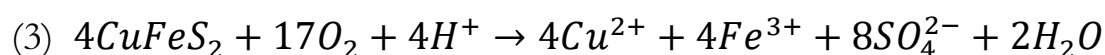
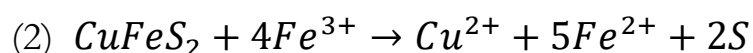
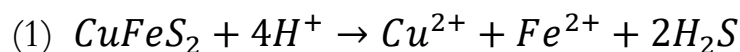
此时再考虑定量信息: 5.008g D 和足量硫酸钾在硫酸溶液中

反应, 得到铁钾矾共 $15.10\text{g}/503.2\text{g mol}^{-1} = 0.03000\text{mol}$ 。由于 E 是 D 和足量硫酸钾反应生成的, 而 E 中的钾铁比为 1: 1, 因而可以合理推断 D 中 1:3 的比例对应 K:Fe 而非 Fe:K。故 D 中 $n(\text{Fe})=0.03000\text{ mol}$, $n(\text{K})= 0.01000\text{ mol}$ 。设 $D = \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_{10-2x}$ 则有

$$\frac{5.008(\text{g})}{0.01000(\text{mol})} = 500.8 = 39.10 + 3 \times 55.85 + 96.06x + 17.01(10 - 2x)$$

解得 $x=1.9995=2$, 故 $D = \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

4-3 一旦确定了所有的未知物种, 书写方程式就是水到渠成的了。方程式书写时的注意事项(依旧老生常谈): 物料守恒、电荷守恒、氧化数守恒、酸碱环境、配位环境、弱电解质, 等等, 同学们可自行补充。



令人疑惑的是方程式 (1)。笔者认为, 一般很难通过简单控制温度和浓度使 H_2S 气体完全逸出而不生成 CuS [$K_{sp}(\text{CuS}) = 1 \times 10^{-36}$] 甚至从动力学角度考虑, $\text{Cu}(\text{II})$ 与 $\text{S}(\text{-II})$ 由于本身已在晶

格中紧密连接，溶解时 CuS 直接沉淀，根本不可能有 H_2S 成功逸出，这或许是本题在技术细节上存在瑕疵的地方。

另外，有些同学看到题目条件中的“足量”，就将反应(4) ClO_3^- 的还原产物写为 Cl_2 ，这是不符合工业生产实际的：一方面，产生 Cl_2 的反应是不利于环境的；另一方面，生成 Cl_2 的反应会消耗更多 ClO_3^- ，本身就是不够经济的。这里“足量”的意思，是加入的氧化剂可以使黄铜矿中的 Fe 和 S 都被充分氧化到最高价态，仅此而已。过分地咬文嚼字，反而会适得其反。