

温度对微晶氧化铁形成与性质的影响*

顾新运 李淑秋 徐拔和

(中国科学院南京土壤研究所) (美国 Rutgers 大学)

摘 要

稀释 0.5 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 母液, 制成二组 0.001 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 每组分成 5 等份, 于每份溶液中分别加入不同量的 NaOH, 使溶液的 NaOH/Fe 分子比为 0、1.0、1.8、2.7、3.1, 然后在 70°C 烘箱中水解。制备二组试样的主要区别是母液稀释水的最初温度不同, 但其最终形成的氧化铁在颗粒大小, 结晶度以及显微形貌等方面有明显差别。I 组试样是用 70°C 水稀释制备而成, 1 天后其反应产物呈无定形的非晶物质, 在 70°C 老化很短时间后, 便转变成结晶好的针铁矿和赤铁矿。II 组试样是用室温水(25°C)制备。在整个实验期间, 其水解产物具有轮廓明显的小圆球状微晶氧化铁, 即使在老化 248 天后仍属结晶差的针铁矿和赤铁矿, 只能用高功率转靶的 X 射线衍射仪才能反映其特征衍射峰, 鉴定其组成。试验结果表明: 制备试样时, 水的温度对最初水解产物的性质起关键作用, 而最初产物的特性对溶液中再溶解再结晶的速率起着重要作用。

土壤中存在各种氧化铁, 除针铁矿、赤铁矿等结晶矿物外, 还有无定形及微晶氧化铁, 这些结晶度低的氧化铁, 由于颗粒细小, 比表面大, 着色力强, 不仅对土壤物理化学性质影响很大, 而且与土壤形成和剖面发育有关。因此对微晶氧化铁性质的研究, 在土壤学及矿物学上都具有重要意义。不少人曾进行过这方面的研究。长期以来人们认为: 从铁盐溶液中水解形成氧化铁, 其最初产物大多是无定形或微晶质, 而且很不稳定, 它们在老化过程中能逐步转变成针铁矿、赤铁矿、纤铁矿以及其它晶质氧化铁。但至今对最初产物的性质, 以及控制结晶过程的条件, 结晶机理等仍旧了解很少, 一些文献的解释有时会出现矛盾的论点^[3,5-9]。

按理, 在十分相同条件下进行的二个实验, 其结果应该是相同的。有关论著中出现矛盾和含糊的解释, 可能由于不清楚控制反应的某些因子, 无法控制其反应过程, 所以二个似乎相同的实验, 实际上并不真正相同。本文作者通过严格控制实验条件, 延长老化时间, 对影响反应过程的因素进行研究, 已获得重现率很好的结果。研究表明, 用不同水温制备样品, 所生成的氧化铁在颗粒大小, 形状及结晶度等方面差异很大。本文企图通过此项研究初步探讨温度对微晶氧化铁性质的影响, 以及微晶氧化铁和针铁矿、赤铁矿之间转变机理, 为阐明土壤中氧化铁形成和转化提供部份理论依据。

* 本工作是与美国 Rutgers 大学土壤化学徐拔和教授合作研究项目的一部分; 吴雪华同志参加部分工作; 工作中还曾得到许冀泉教授的犬力支持, 谨此致谢。

一、方 法

(一) 试样的制备 I 组试样的制备,是用 70°C 去离子水稀释 0.5mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 制成 0.001 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液,总体积 5000 毫升,分成 5 等份,每份 1000 毫升,尔后放在 70°C 烘箱中加热 3 天,3 天后取出,分别加入不同量的 NaOH,使每份溶液的 R(NaOH/Fe 分子比)依次为 0,1.0,1.8,2.7 和 3.1。试样分别称重后,在 70°C 烘箱中继续老化 248 天。II 组溶液制备系用室温(25°C)的去离子水稀释 0.5mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 制成 0.001mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,在 70°C 烘箱中加热 3 天,取出后,加不同量的 NaOH,使溶液的分子比亦分别为 0,1.0,1.8,2.7,3.1,之后用与 I 组样品同样方法进行老化。试样在老化过程中会蒸发水分,因此每隔 7 天校正试样的重量,补充所损失的水,为验证试验的重现率,我们对每组试验前后重复 3 次,3 次重复的重现率很好。本文仅将最后一次的研究结果报告于后。

(二) pH 测定 用 S-3 型 pH 计(甘汞电极为参比电极,玻璃电极为指示电极)进行测定。同时配制 pH 4.01, pH6.87, pH9.18 三种标准缓冲液以备测试样品时校正之用。

(三) 用化学方法区分铁的形态 吸取 50 毫升试样于离心管中,加 5 毫升 0.05 mol/L Na_2SO_4 溶液混合均匀,静置 30 分钟,然后离心,分离溶液和沉淀,用吸管吸取溶液部分,分析其中 Fe^{3+} 离子的浓度,作为单体铁的含量。在沉淀部分加入 10 毫升 1mol/L HCl 后,搅拌 20 分钟,再离心后定铁。这种被 1mol/L HCl 提取出的铁称为无定形氧化铁。剩下的沉淀用 3 毫升 6mol/L HCl 在 70°C 时溶解,测得的铁称为结晶氧化铁^[4]。

(四) X 射线衍射分析 对于有沉淀的样品,必须用手摇动使沉淀充分分散,立即吸取 50 毫升悬液于离心管中,离心后倒去清液,沉淀用 70% 酒精洗 2 次,再加 3 毫升蒸馏水,用玻璃棒搅拌分散,然后将试样倒在玻璃片上,待气干后可供 X 射线衍射分析;对于用肉眼看来清澄的胶体样品,则用吸管吸取 50 毫升溶液,加 NaOH 校正至 pH8.5,当溶液中出现沉淀,立即离心。再按上述同样方法制备成适合 X-衍射分析的样品。大部分样品用 Phillips X-衍射仪在 $\text{CoK}\alpha$ 、30kV, 10mA 条件下进行,部分样品用转靶 Rigaku X 射线衍射仪,在 $\text{CuK}\alpha$ 、40kV, 150mA 条件下进行。

(五) 电子显微镜鉴定 试样摇均匀后,吸出 2—3 毫升悬浮液于试管中,用蒸馏水稀释至适当浓度后,超声波分散,立即用微型吸管吸一滴悬液于铜网上(铜网直径 3 毫米,300 孔,由碳膜覆盖),气干后,用 Phillips EM400 型电子显微镜,在电压 80kV 的条件下进行电镜鉴定。

二、结 果

每一组试样溶液的 pH 值为 2.5—8.0 左右(表 1)。在老化时间内各组 pH 值变化很小,二组同样 R(NaOH/Fe 分子比)的试样,其 pH 值很相似。这些结果说明加 NaOH 后仅三天老化期,其水解反应已经完成。I、II 试样中 R = 0, 1.0, 1.8, 6 个样品在整个实验期内,肉眼看来仍然是清澄的胶体溶液。而 R = 2.7, 3.1, 4 个试样在制备后不久,就有红棕色的沉淀。I、II 二组同样 R 值比率的试样,尽管其 pH 值及外观现象相似,但它们水解产物的颗粒大小,结晶度差异很大。

用 70°C 水制备的 I 组试样,老化一天后的产物呈现无结构的聚合物(图版 I, 照片 1)。随着老化时间增长,这种无结构的聚合物逐渐消失,在 R = 0, 1.0 的试样中,其最终产物(老化 248 天)主要为短棒状的针铁矿,约 0.07 微米(长)× 0.025 微米(宽)及少量六角片状的赤铁矿(图版 I, 照片 2a、2b);而在 R = 2.7, 3.1 的试样中,最终主要产物

表 1 试样的最初和最终 pH 值

Table 1 Initial and final pH values of samples

R* (NaOH/Fe)	I 组 Series I		II 组 Series II	
	最初** Initial**	最终 Final	最初** Initial**	最终 Final
0.0	2.55	2.53	2.54	2.57
1.0	2.72	2.71	2.74	2.84
1.8	2.97	3.05	2.95	3.07
2.7	3.55	3.73	3.57	4.32
3.1	8.23	7.62	7.97	7.64

* R = NaOH/Fe 分子比; ** 水解 1 天后测定。

呈不规则薄片状赤铁矿, 约 0.03 微米 × 0.03 微米 (图版 1, 照片 3)。X-衍射分析亦表明, 随着老化时间增加, 产物结晶度增高 (图 1)。R = 0, 1.0 的最终产物是针铁矿和赤铁矿; R = 3.1 为纯赤铁矿; R = 1.8, 2.7 则主要为赤铁矿, 少量针铁矿 (图 2)。

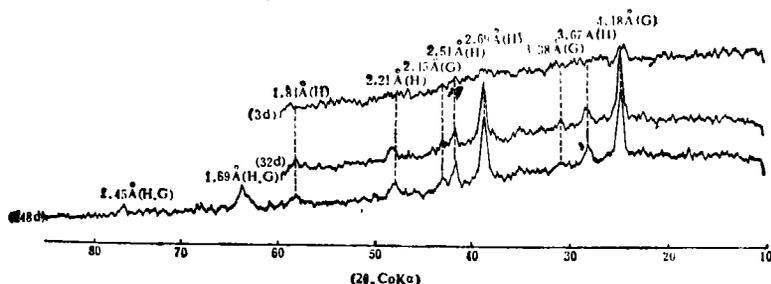


图 1 NaOH/Fe = 1 的 I 组 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 70°C 老化不同时间 (3 天, 32 天, 248 天) 后, 其水解产物的 X-射线衍射图谱。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the hydrolyzed products of Series I $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution having a NaOH/Fe molar ratio = 1 after being aged at 70°C for various durations; 3 d, 32 d, and 248 d.

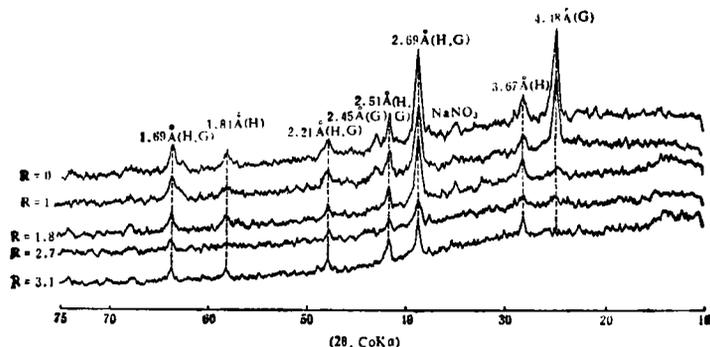


图 2 不同 NaOH/Fe 的 I 组 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 经 70°C 老化 248 天后, 其水解产物的 X-射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the hydrolyzed products of series I $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solutions having various NaOH/Fe molar ratios after being aged at 70°C for 248d.

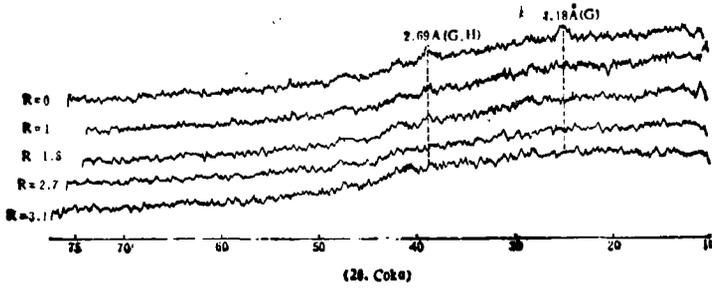


图 3 不同 NaOH/Fe 的 II 组 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 经 70°C 老化 248 天后, 其水解产物的 X-射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of series II $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solutions having various NaOH/Fe molar ratios, after being aged at 70°C for 248 d.

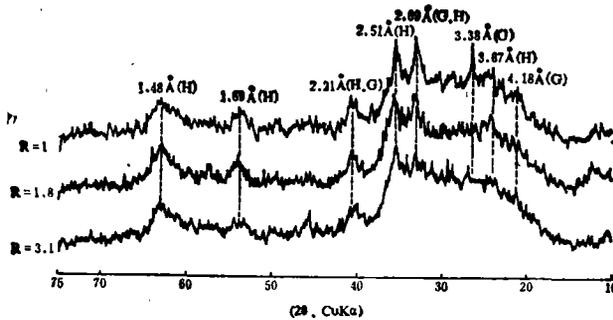


图 4 NaOH/Fe = 1, 1.8, 3.1 的 II 组 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 经 70°C 老化 248 天后其水解产物的 X-射线衍射图谱(转靶衍射仪, 40kV, 150mA)。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns (rotating anode diffractometer, at 40 kV and 150mA) of series II $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution having NaOH/Fe molar ratios = 1, 1.8 or 2.7 after being aged for 248 d.

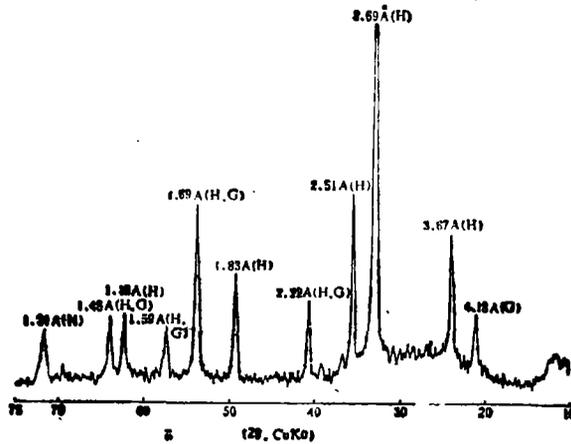


图 5 NaOH/Fe = 1.8 的 I 组 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 经老化 248 天后, 其水解产物的 X-射线衍射图谱(转靶衍射仪 40kV, 150mA)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns (rotating anode diffractometer, at 40 kV and 150 mA) of series I $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solutions having NaOH/Fe molar ratios = 1.8 after being aged for 248 d.

室温水制备的 II 组试样,经 70℃ 老化 1 天后,其水解产物呈小圆球状,它们的直径为 0.005 微米左右,具有大小均匀,边缘明显的显微形貌特征,在 248 天老化过程中变化很少(图版 II, 照片 4a, 4b)。虽然 $R = 2.7, 3.1$ 样品中铁完全沉淀,但其显微形貌及大小与 $R = 0, 1.0, 1.8$ 相似。II 组样品中小球状物质用微区电子衍射鉴定,与 I 组试样同样显示明显的衍射环(图版 II, 照片 5, 6)。这表明它们是微晶质的氧化铁。老化 248 天的各个样品,用 Phillips X 衍射仪在常规条件下鉴定。除 $R = 0$ 在 4.18 \AA 、 2.69 \AA 处有二个宽的小峰为针铁矿外,其余样品的 X-衍射图谱上均无明显的衍射峰(图 3),进一步证明这些产物属微晶质。为深入研究这类微晶氧化铁的组成,我们采用高功率,转靶的 Rigaku X-射线衍射仪分析老化 248 天后,各个试样在 X 射线图谱中均出现 4.18 \AA 、 2.69 \AA 与 2.45 \AA 针铁矿的衍射峰和 2.69 \AA 、 1.69 \AA 、 2.51 \AA 赤铁矿的衍射峰(图 4, 5)。上述结果表明,尽管二组产物在颗粒大小和结晶程度上有明显差异,而其矿物种类是相同的。

三、 讨 论

试验结果表明,制备氧化铁试样时最初水温的微小差异往往被研究者们所忽视,但其对水解产物的颗粒大小、结晶度及晶体形貌起着关键的作用,现提出如下解释:

根据晶体生长的原理,细颗粒较粗颗粒不稳定,因此在老化期间,粗颗粒的继续增长需要依靠细颗粒的不断溶解,当达到热力学平衡时,其水解产物应是相同的,但本实验在 70℃ 老化 248 天后,其水解产物无论在结晶度,晶体形貌及颗粒大小均有明显差别,说明体系内达到平衡的速率比较缓慢。延迟到达平衡的原因,可能由于溶解速率缓慢所致。在老化过程中,随着温度增高,加快了 Fe^{3+} 离子的水解和聚合作用^[10]。因此,用 70℃ 水制备试样时,加快了 Fe^{3+} 离子的水解和聚合作用,在试样制备成后不久, Fe^{3+} 离子很快完全变成氧化铁,这种最初形成的氧化铁颗粒很细,很易再溶解后再结晶成针铁矿和赤铁矿。但是,用室温水制备试样时,在最初阶段, Fe^{3+} 离子的水解速率相对比较缓慢,随着温度增高,溶液中先形成一些晶核,然后单体铁沉淀到晶核上使晶体生长;当温度达到 70℃ 时,其水解产物已是微粒晶体。虽然这些微晶非常细小,它们对于低功率的 X 射线衍射仪仍然是无衍射峰,但它们已具有抵抗再溶解和再结晶的能力。为进一步证明上述观点,又进行了另二组试验。用 70℃ 水稀释 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 母液制备成 0.001 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液即 IB 样品;用室温水稀释 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 母液制备成 IIB 样品。在 70℃ 中老化 14 天定期分析单体铁和无定形铁以及结晶氧化铁。样品 IB 在制备后立即变为红棕色,而样品 IIB 则不同,制备后近似无色,经 70℃ 老化 40 分钟后逐渐变为红棕色。表 2 表明,在 70℃ 老化 1 天后,二种溶液中有 97% 铁被聚合,而值得注意的是:样品 IB 中无定形氧化铁占全铁的 87.5%,而且该样品中无定形铁很快减少,混浊度也随之增加。而在 IIB 试样中,无定形氧化铁的含量和混浊度均无明显变化,这结果有力地证实了用 70℃ 水制备的试样中, Fe^{3+} 离子的水解和聚合速率比用室温水制备的快。

Chukhrov 等(1973)、Fischer 等(1975)和 Schwertmann 等(1983)认为:针铁矿可通过水铁矿再溶解再结晶形成,而且在 pH 愈低情况下愈易形成针铁矿;赤铁矿则由水铁矿聚合或内部重新排列和脱水形成^[11, 12]。我们的结果与他们所提出的针铁矿再溶解再结晶

表 2 化学方法区分铁的类型

Table 2 Various forms of iron distinguished by chemical methods

样 品 Sample	老化时间(天) Duration of aging, d.	pH	占全铁% Percentage in total iron (%)		
			单体铁 Monomeric	无定形铁* Amor.*	结晶态铁 Cryst.
IB 样品 Sample IB	1	2.55	3.38	87.5	9.2
	2	2.55	1.99	65.5	32.3
	7	2.55	1.28	35.0	63.7
	14	2.62	0.25	17.7	81.1
IIB 样品 Sample IIB	1	2.58	2.50	14.7	82.8
	2	2.58	1.70	26.0	72.4
	7	2.56	1.51	10.5	88.0
	14	2.60	1.54	10.5	88.0

* 溶解于 1mol/L HCl, 20 分钟

形成的论点相吻合;但是从本试验结果来看,赤铁矿的形成不一定仅仅通过微晶氧化铁聚合而形成,因为二组试验中 $R = 2.7$ 或 3.1 的样品,在制备很短时间后,铁离子全部沉淀。假如赤铁矿通过水铁矿聚合形成赤铁矿,应该在 $R = 2.7, 3.1$ 样品中观察到结晶很好的氧化铁;而且无论在 I 组或 II 组的 $R = 2.7, 3.1$ 比 $R = 0, 1.0, 1.8$ 中应具有更多,更好的大颗粒的氧化铁结晶,然而没有发现上述情况。所以我们认为:一般在形成赤铁矿,针铁矿晶体之前,均需经过微晶阶段,这种早期形成的微晶类矿物可能在本质上就有差异,而且一旦一种晶体形成,转变成另一种晶体的氧化铁,其速度是很缓慢,似乎不大可能由同一种微晶演变成各种氧化铁晶体。为进一步阐明这方面问题,看来还需进一步研究最初产物的性质及其形成过程。

参 考 文 献

- [1] Chukhrov, F. V., Zvyagin, B. B., Gorshkov, A. I., Ermilova, L. P. and Balashova, V. V., 1973: Ferrihydrite. An SSSR Izvestiya, Ser. Geol., 4: 23—33. (English translation available from Translation Center, John Crear Library, 35 W. 33rd St. Chicago).
- [2] Fischer, W. R. and Schwertmann, U., 1975: The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide. Clays Clay Miner., 23: 33—37.
- [3] Flynn, C. M., 1984: Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. Chem. Rev., 84: 31—41.
- [4] Hsu, P. H. and Ragone, S. E., 1972: Ageing of hydrolyzed iron (III) solution. J. Soil Sci., 23: 17—31.
- [5] Lamb, A. B. and Jacques, A. G., 1938: The slow hydrolysis of ferric chloride in dilute solution. II. The change in hydrogen ion concentration. J. Am. Chem. Soc., 60: 1215—1225.
- [6] Mellor, J. W., 1935: A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Vol. 14: 59—65. Longman, Green and Co., New York.
- [7] Schwertmann, U. and Taylor, R. M., 1977: Iron oxides. 145—180. In J. B. Dixon and S. B. Weed (ed) "Minerals in soil environments". Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wis.
- [8] Schwertmann, U. and Murad, E., 1983: Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. Clays Clay Miner., 31: 277—284.
- [9] Sylva, R. N., 1972: The hydrolysis of iron (III). Rev. Pure Appl. Chem., 22: 115—132.
- [10] Wang, M. K. and Hsu, P. H., 1980: Effects of temperature and iron (III) concentration on the hydrolytic formation of iron (III) oxyhydroxides and oxides. Soil Sci. Soc. Amer. J., 44: 1089—1095.

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE FORMATION AND PROPERTIES OF SUBMICRON IRON OXIDES

Gu Xinyun and Li Shuqiu

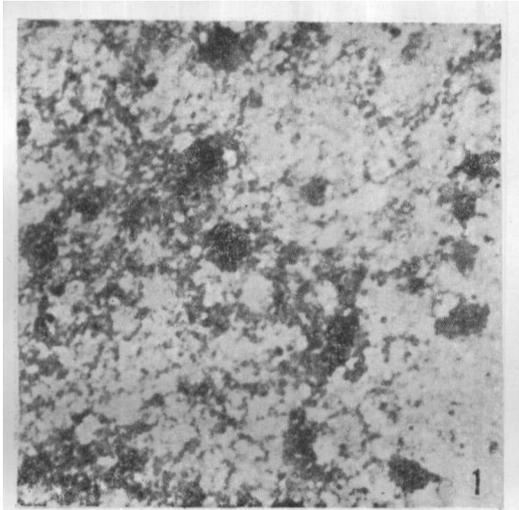
(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Pa Ho Hsu

(The University of Rutgers, U. S. A.)

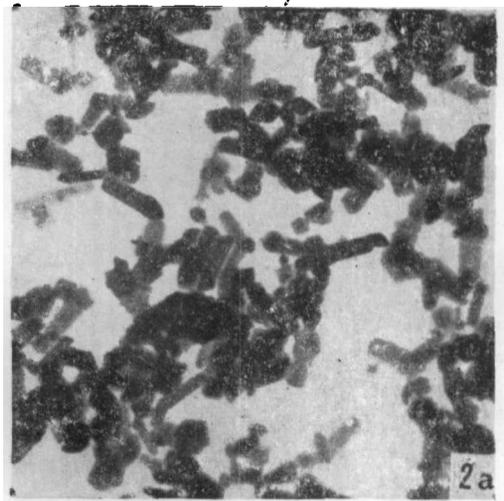
Summary

Two series of 0.001 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solutions, having NaOH/Fe molar ratios ranging from 0 to 3.1, were prepared by diluting a 0.5 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ stock solution with water and then hydrolyzed at 70°C. The preparation differed only in the initial temperature of the water for dilution, but the final products were very different in particle size, morphology and crystallinity. In Series I solutions, prepared with 70°C water the reaction products were amorphous, structureless masses initially, but became well crystallized goethite and/or hematite in the shape of rods or plates shortly after being aged at 70°C. In Series II solutions, prepared with room temperature water, the hydrolyzed products were tiny spheres having a well-defined outline and homogeneous size throughout the experimentation. They were very poorly crystallized goethite and/or hematite even after 248 d of aging at 70°C and could be detected only with a high power Rigaku rotating anode x-ray diffractometer. The results suggested that the temperature of water for solution preparation plays a key role in the size and nature of the initial hydrolytic product which, in turn, plays a key role in the rate of redissolution and recrystallization.



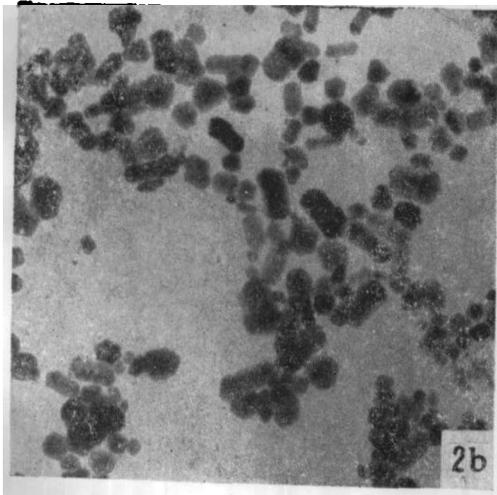
照片 1, I 组: $R = 2.7$ 老化 1 天后呈无定形聚合物的电镜照相。×90,000

photo. 1 Electron micrograph: Polymers of amorphous substance, after 1 day aging, Series 1, $R = 2.7$



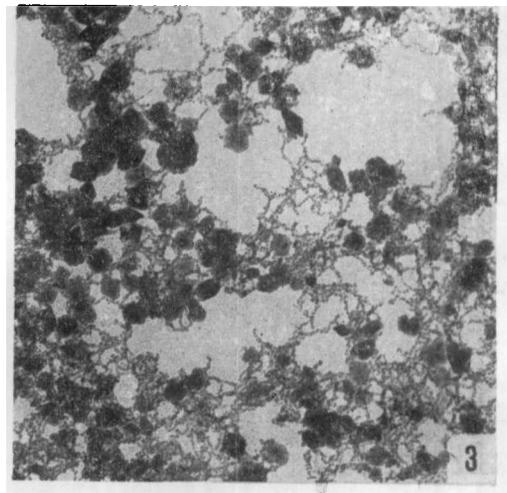
照片 2(a), I 组: $R = 0$ 老化 248 天后棒状针铁矿的电镜照相。×90,000

photo. 2(a) Electron micrograph: Rod-shaped goethite, after 248 days aging, Series 1, $R = 0$



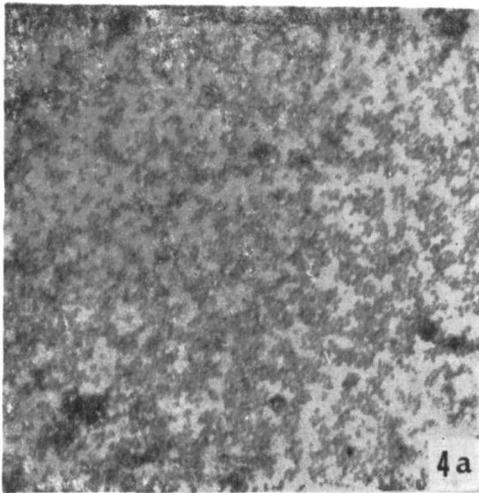
照片 2(b), I 组: $R = 1.0$ 老化 248 天后棒状针铁矿及少量六角片状赤铁矿 ×90,000

photo. 2(b) Electron micrograph: Rod-shaped goethite and some hexagonal plates hematite, after 248 days aging, Series 1, $R = 1$



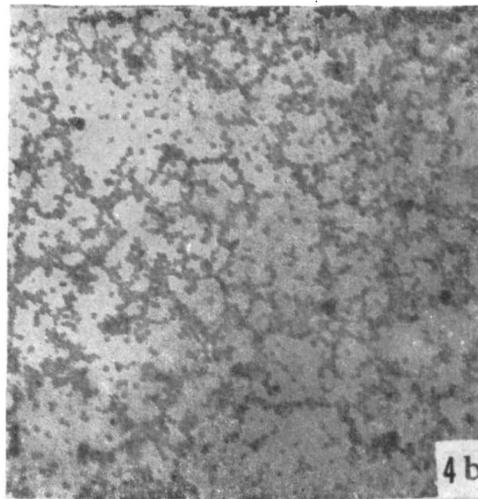
照片 3, I 组: $R = 2.7$ 老化 248 天后片状赤铁矿的电镜照相。×90,000

photo. 3 Electron micrograph; hexagonal plates hematite, after 248 days aging, Series 1 $R = 2.7$



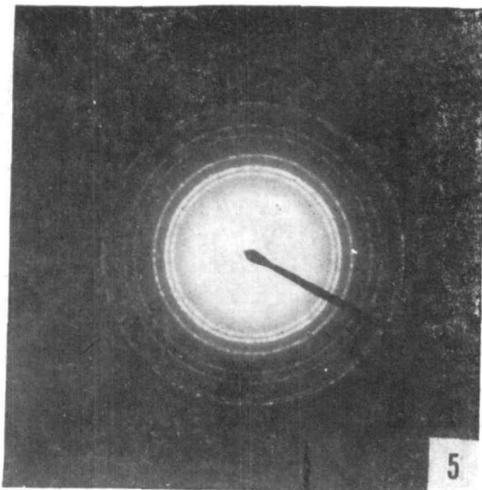
照片 4 (a), II 组: $R = 1$ 老化 1 天后呈小圆球状电镜照相。 $\times 90,000$

photo. 4(a) Electron micrograph: Showing the tiny spheres after 1 day aging Series 2 $R = 1$



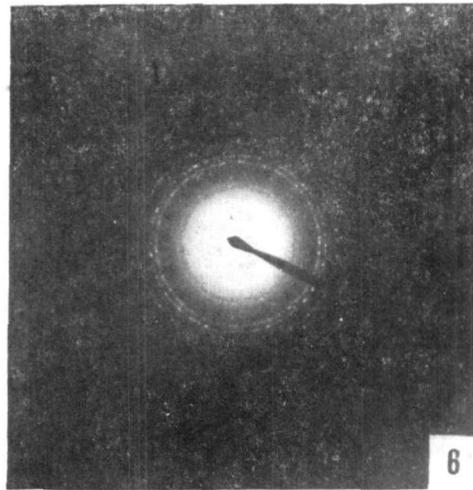
照片 4 (b), II 组: $R = 1$ 老化 248 天后仍呈小圆球状电镜照相。 $\times 90,000$

photo. 4(b) Electron micrograph: Showing the same tiny spheres after 248 days aging, Series 2, $R = 1$



照片 5, I 组: $R = 3.1$ 电子衍射证明为微晶矿物

photo. 5 Electron micrograph: Microcrystalline mineral provided electron diffraction, Series 1, $R = 3.1$



照片 6, II 组: $R = 3.1$ 电子衍射证明为微晶矿物

photo. 6 Electron micrograph: Microcrystalline mineral provided by electron diffraction, Series 2, $R = 3.1$