

## 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<sup>[3,5-9]</sup>。

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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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<sup>[4]</sup>。

(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 毫升悬浮液于离心管中,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浮液于铜网上(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)。

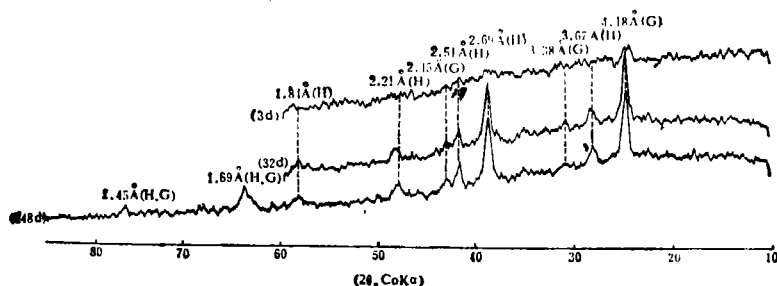


图 1 NaOH/Fe = 1 的 I 组  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 70°C 老化不同时间 (3 天, 32 天, 248 天) 后, 其水解产物的 X-射线衍射图谱。

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.

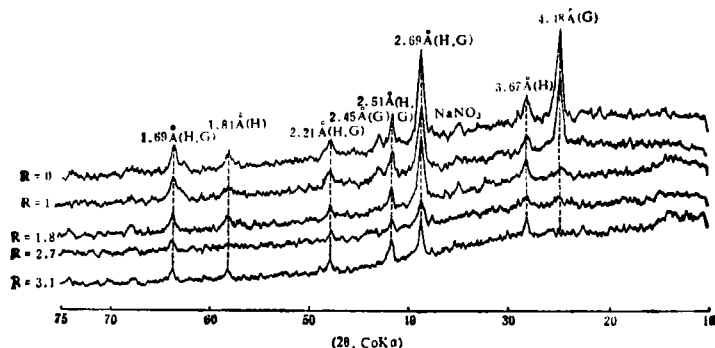


图 2 不同 NaOH/Fe 的 I 组  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 经 70°C 老化 248 天后, 其水解产物的 X-射线衍射图谱

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.

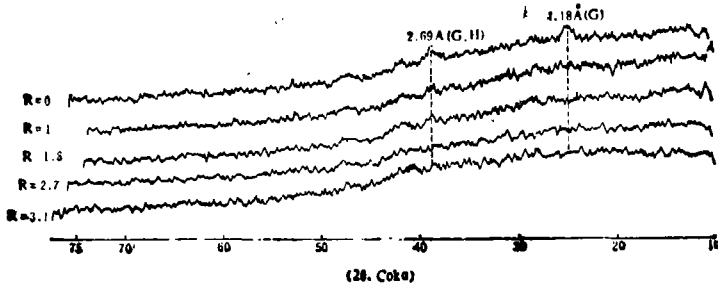


图 3 不同 NaOH/Fe 的 II 组  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 经  $70^\circ\text{C}$  老化 248 天后, 其水解产物的 X-射线衍射图谱

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  $70^\circ\text{C}$  for 248 d.

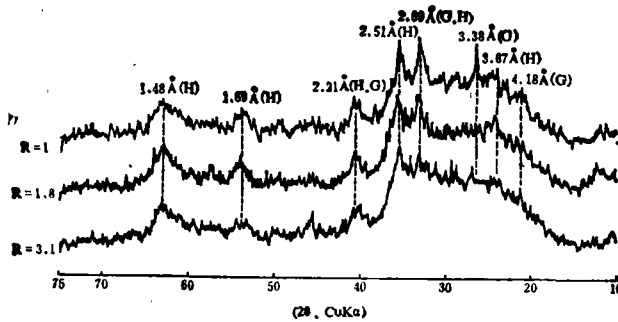


图 4 NaOH/Fe = 1, 1.8, 3.1 的 II 组  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 经  $70^\circ\text{C}$  老化 248 天后其水解产物的 X-射线衍射图谱(转靶衍射仪, 40kV, 150mA)。

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.

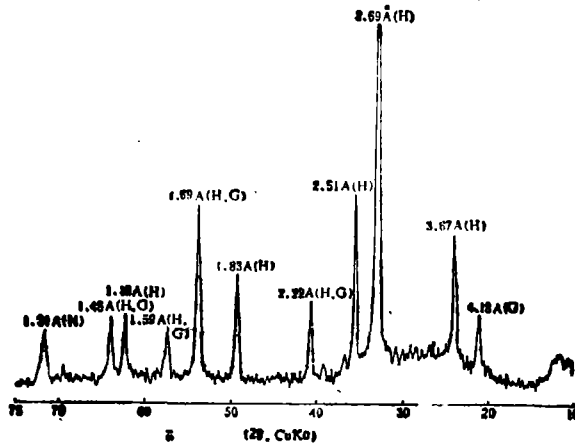


图 5 NaOH/Fe = 1.8 的 I 组  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 经老化 248 天后, 其水解产物的 X-射线衍射图谱(转靶衍射仪 40kV, 150mA)

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  $4.18 \text{ \AA}$ 、 $2.69 \text{ \AA}$  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  $4.18 \text{ \AA}$ 、 $2.69 \text{ \AA}$  与  $2.45 \text{ \AA}$  针铁矿的衍射峰和  $2.69 \text{ \AA}$ 、 $1.69 \text{ \AA}$ 、 $2.51 \text{ \AA}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  离子的水解和聚合作用<sup>[10]</sup>。因此,用 70℃ 水制备试样时,加快了  $\text{Fe}^{3+}$  离子的水解和聚合作用,在试样制备成后不久,  $\text{Fe}^{3+}$  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,  $\text{Fe}^{3+}$  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  $0.001 \text{ mol/L}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  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,  $\text{Fe}^{3+}$  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<sup>[11, 12]</sup>。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

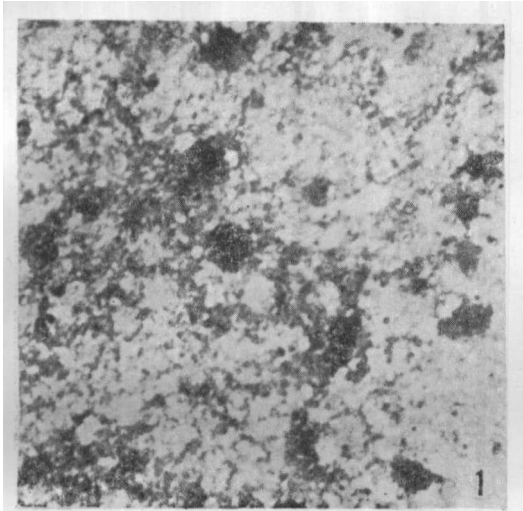
*(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)*

Pa Ho Hsu

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

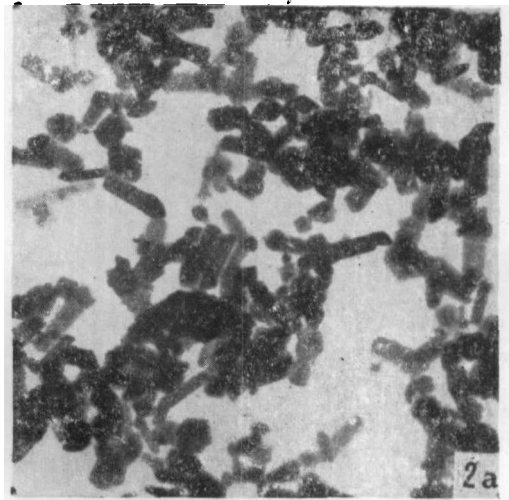
### Summary

Two series of 0.001 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solutions, having  $\text{NaOH}/\text{Fe}$  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.



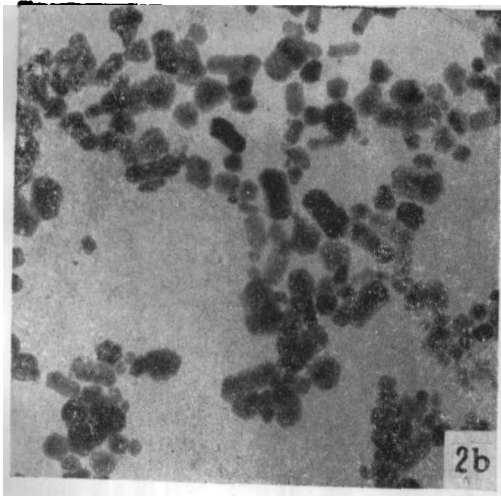
照片 1, I 组:  $R = 2.7$  老化 1 天后呈无定形聚合物的电镜照相。×90,000

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



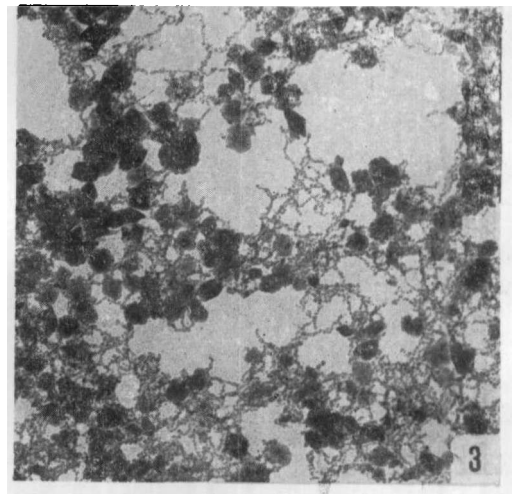
照片 2(a), I 组:  $R = 0$  老化 248 天后棒状针铁矿的电镜照相。×90,000

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

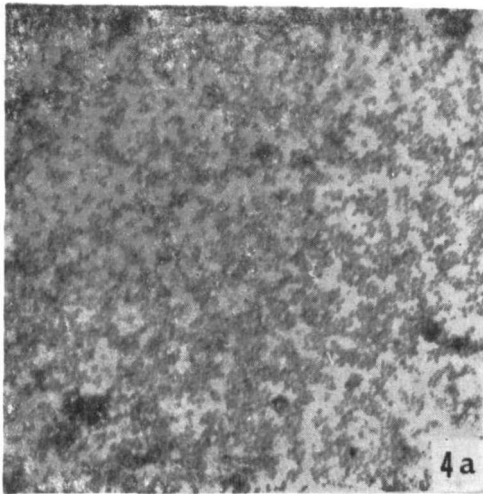
photo. 2(b) Electron micrograph: Rod-shaped goethite and some hexagon plates hematite, after 248 days aging, Series 1,  $R = 1$



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

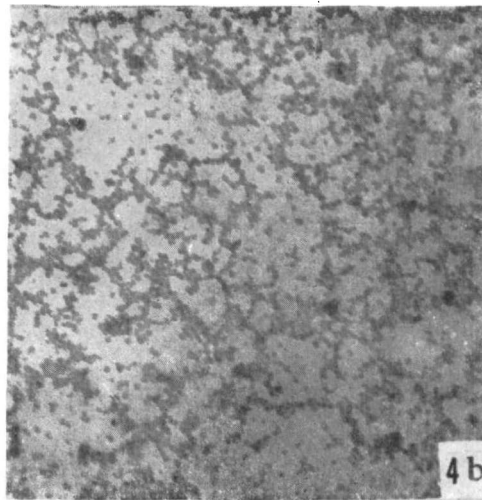
photo. 3 Electron micrograph; hexagon plates hematite, after 248 days aging, Series 1  $R = 2.7$





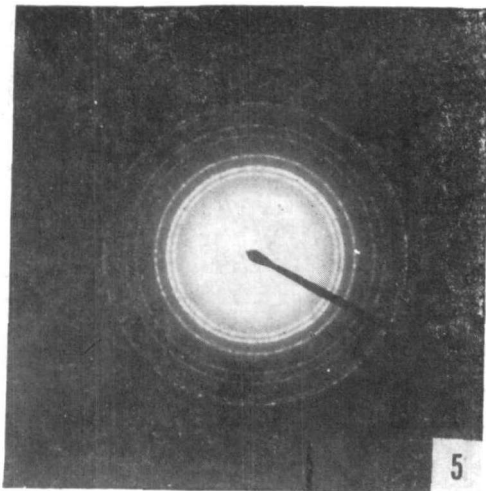
照片 4 (a), II 组:  $R = 1$  老化 1 天后呈小圆球状电镜照相。  $\times 90,000$

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



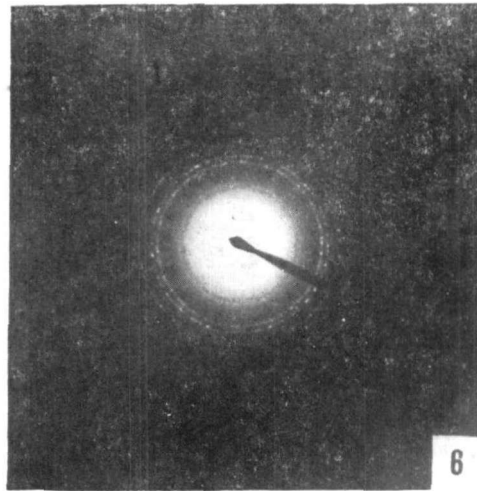
照片 4 (b), II 组:  $R = 1$  老化 248 天后仍呈小圆球状电镜照相。  $\times 90,000$

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,  $R = 3.1$