

# 90℃下老化时结晶磷铁矿的生成条件

蔡祖聪

徐拔和

(中国科学院  
南京土壤研究所)(美国新泽西州立大学  
环境科学系)

## 摘 要

溶液中 Fe 与 P 反应并不直接生成结晶磷铁矿,中间经过无定形阶段。溶液的 pH 对 Fe—P 无定形物质的组成及由无定形 Fe—P 向结晶磷铁矿转化都有很重要的作用。在 90℃下老化 80 天,用加入的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  浓度及混合后的溶液 pH 计算得到的  $[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  值可以较好地判断溶液中是否会有结晶磷铁矿生成。本文的实验条件下,结晶磷铁矿生成的条件是  $-\log\{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]\} \leq 6.09$  (加入的 P/Fe 比  $\geq 1$ )。

磷肥施入到土壤后,对作物的有效性随着时间的延长而下降。最初这种因土壤对磷的吸持而减小其有效性的现象被称之为磷的固定。对于土壤吸持磷的机理,主要流行的有沉淀学说和吸附学说。过去的文献时而以沉淀学说为主,时而以吸附学说为主,至今未有可靠的答案。在 50 年代和 60 年代,沉淀学说特别盛行<sup>[1]</sup>。被广泛应用的 Chang—Jackson 磷分级方法就是基于这一学说而提出的<sup>[2]</sup>。

沉淀学说的基础是溶度积原理。运用溶度积原理计算元素在土壤溶液中的浓度或已知土壤溶液中某元素的浓度,推测控制该元素浓度的可能矿物曾经是土壤化学研究的一个重要手段<sup>[3]</sup>。众所周知,溶度积原理揭示的是一种终极趋势,它揭示的最终结果的实现需要克服一定的能障和有充分的作用时间。土壤是一个多变的体系,溶度积原理揭示的结果并非都能在土壤实现。根据沉淀学说,在酸性土壤中磷肥施入土壤后的最终产物是结晶磷铁矿和磷铝石。可是即使在磷含量很高的土壤中,至今尚未观察到这二种矿物的存在<sup>[4,5]</sup>。根据 Hsu 在实验室获得的结果,磷铝石和结晶磷铁矿在室温下的生成是非常缓慢的,并需要远高于溶度积所计算的铁、铝和磷的浓度<sup>[6,7]</sup>。

一般人都假设温度只影响结晶磷铁矿的生成速度,并不影响化学作用的性质<sup>[1]</sup>。故此,本文选择较高的温度(90℃)老化 Fe—P 溶液,以期合成多组有结晶磷铁矿和无结晶磷铁矿生成的样品,从中找出有结晶磷铁矿生成样品的共同特征和无结晶磷铁矿生成样品的共同特征。由此提出确定结晶磷铁矿生成临界条件的方法。

## 一、样品的制备和测定方法

在本实验中,铁贮备液由分析纯  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  配制,磷贮备液由分析纯  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  配制。样品的铁浓度分别为  $1.1 \times 10^{-3}$ ,  $2.2 \times 10^{-3}$  和  $10^{-2} \text{mol/L}$  三级;磷浓度从  $5 \times 10^{-4}$  至  $3 \times 10^{-2} \text{mol/L}$  不等(表 1)。加入 NaOH 或  $\text{HNO}_3$  以调节溶液 pH。样品在室温下配制(20—23℃),根据最后能生成的沉淀量足够分析用确定样品的体积,分别为 200ml ( $0.01 \text{mol/L Fe}$ ), 500ml ( $2.2 \times 10^{-3} \text{mol/L Fe}$ ) 和 1000ml ( $1.1 \times 10^{-3} \text{mol/L Fe}$ )。试剂严格按如下顺序加入:一定量的

NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 加入到一定容积的容量瓶中,加入一定的 HNO<sub>3</sub> 或 NaOH。用去离子水稀释至仅供加入 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 所需的体积,摇匀后,在摇动中加入 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液。定容、摇匀后立即取其一小部分测定溶液 pH,将其余部分转移至磨口三角瓶中,称重后放置在 90℃ 烘箱中老化 80 天。少数不足 80 天已全部结晶的样品提前取出以供分析。在老化期间,定期取出称重,补充因蒸发而损失的水分。

为研究老化过程中样品所发生的变化,编号为 F11 的样品系列(表 1)一次配制 4 瓶,定期取出一瓶以供分析,最长老化时间为 80 天。

样品经老化后,从烘箱中取出,待冷却至室温后测定溶液 pH,然后离心分离。少数上清液仍混浊的样品,加入 1ml0.5mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 0.5mol/L CaCl<sub>2</sub> 促使胶体凝聚,以获得纯清的上清液供分析 Fe、P 浓度。沉淀部分用 70% 甲醇洗涤三次,后在室温下干燥。称取 20mg 沉淀物用 Mehlich I 试剂(0.05mol/L HCl+0.0125mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)连续提取 4 次,每次振荡 5 分钟,残余部分用 6mol/L HCl 溶解。测定提取液和残余部分的 P 浓度,计算 4 次提出的 P 占总量的百分数。另取 20mg 二份,一份用于 X-衍射鉴定矿物;一份用 6mol/L HCl 溶解后测定沉淀中的 Fe、P 和 Na 浓度,计算 P/Fe、Na/Fe 比。

表 1 样 品 的 组 成 及 其 产 物

| 样品号   | Fe  | P  | HCl/<br>NaOH <sup>1)</sup><br>—— mmol/L —— | pH <sup>2)</sup> | $-\log\{[\text{Fe}^{3+}]$<br>$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]\}$ | 外观 <sup>3)</sup> | 可溶性 P<br>% | 矿物组成 <sup>4)</sup> |
|-------|-----|----|--------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------|------------------|------------|--------------------|
| F13.5 | 10  | 30 | 22                                         | 4.80             | 6.09                                                       | Mix.             | —          | St+Am              |
| F13.6 |     |    | 25                                         | 5.96             | 8.32                                                       | Col.             | 43.2       | Am                 |
| F13.7 |     |    | 30                                         | 6.42             | 9.43                                                       | Col.             | 49.2       | Am                 |
| F11.1 | 10  | 10 | -40                                        | 1.37             | 4.85                                                       | Cry.             | 0.23       | St+Mst             |
| F11.2 |     |    | -20                                        | 1.53             | 4.73                                                       | Cry.             | 0.38       | St+Mst             |
| F11.3 |     |    | 0                                          | 1.79             | 4.56                                                       | Cry.             | 0.12       | St+Mst             |
| F11.4 |     |    | 10                                         | 2.06             | 4.44                                                       | Cry.             | 1.07       | St                 |
| F11.5 |     |    | 20                                         | 3.03             | 4.63                                                       | Mix.             | 10.6       | St+Am              |
| F11.6 |     |    | 22                                         | 4.24             | 5.78                                                       | Mix.             | 26.1       | St+Am              |
| F11.7 |     |    | 25                                         | 6.28             | 9.56                                                       | Col.             | 50.9       | Am                 |
| F11.8 |     |    | 30                                         | 7.80             | 14.40                                                      | Col.             | 57.6       | Am                 |
| F01.1 | 1.1 | 6  | 0                                          | 2.86             | 5.71                                                       | Cry.             | 1.23       | St                 |
| F01.2 |     |    | 1                                          | 3.13             | 5.81                                                       | Mix.             | 23.7       | St+Am              |
| F01.3 |     |    | 2.5                                        | 5.29             | 8.59                                                       | Col.             | 76.9       | Am                 |
| F01.4 | 1.1 | 2  | 1                                          | 2.97             | 6.24                                                       | Col.             | 47.6       | Am                 |
| F01.5 |     |    | 0                                          | 2.71             | 6.12                                                       | Col.             | 50.9       | Am                 |
| F01.6 |     |    | -1                                         | 2.56             | 6.07                                                       | Mix.             | 25.1       | St+Am              |
| F01.7 | 1.1 | 1  | -1                                         | 2.52             | 6.41                                                       | Col.             | 58.0       | Am                 |
| F01.8 |     |    | 0                                          | 2.67             | 6.37                                                       | Col.             | 59.4       | Am                 |
| F01.9 | 1.1 | 5  | 0                                          | 2.76             | 6.74                                                       | Col.             | 53.1       | Am                 |
| F02.1 | 2.2 | 6  | 0                                          | 2.51             | 5.29                                                       | Cry.             | 0.44       | St                 |
| F02.2 |     |    | 3                                          | 3.02             | 5.50                                                       | Mix.             | 22.9       | St+Am              |
| F02.3 |     |    | 4.4                                        | 3.91             | 6.28                                                       | Col.             | 76.6       | Am                 |
| F02.4 | 2.2 | 4  | 0                                          | 2.44             | 5.45                                                       | Cry.             | 0.07       | St                 |
| F02.5 |     |    | 2.4                                        | 2.79             | 5.55                                                       | Mix.             | 33.2       | St+Am              |
| F02.6 |     |    | 4.4                                        | 3.77             | 6.30                                                       | Col.             | 63.2       | Am                 |

注:1) “-”值表示加 NaOH,其余加 HCl。  
2) pH,样品制备后立即测定的 pH。  
3) Mix. 混合沉淀;Col. 胶体沉淀;Cry. 结晶沉淀。  
4) St. 粉红磷铁矿;Mst. 偏粉红磷铁矿;Am. 无定形磷酸铁。

溶液 pH 用 Fizher Accumet 825 pH 计测定;P 用钼蓝比色法<sup>[8]</sup>;Fe 用喹菲罗林比色测定<sup>[8]</sup>;Na 用原子吸收测定。

二、结果与讨论

(一)外观与 X—衍射分析

样品在室温下配制后,外观呈真溶液状或悬浊液状,取决于加入的 Fe、P 浓度和溶液的 pH。低 Fe、P 浓度和低 pH 的溶液如 F01.9,F11.1 和 F11.2 等均为真溶液,反之,外观呈悬浊状。90℃ 老化一天后,所有样品均变混浊,颜色分别呈红色,浅黄色和白色。随着老化时间的延长,胶体颗粒逐渐沉淀至底部,形成界线分明的沉淀层和上部清液层。随着老化时间的进一步延长,在浅黄色和白色沉淀的底部以斑点状先后在不同的样品中出现肉眼明显可辨的白色结晶颗粒。其中一部分样品的结晶斑点迅速扩大,不足 80 天时已完全转变成结晶状,如 F11 系列中的 F11.1—F11.4。而另一部分样品的白色结晶斑点或出现较晚,或扩展较慢,至 80 天时,胶体状和结晶共存。红色胶体状沉淀,80 天后仍以胶体状存在,期间未见有明显的外观变化。这样在实验结束时,获得了三种外观不同的沉淀物——结晶沉淀。胶体沉淀和混合沉淀。各样品的最后外观列于表 1。

三种沉淀物的 X—衍射鉴定结果与外观相一致。胶体沉淀样品均无衍射峰出现,是一种无定形的磷酸铁。混合沉淀和结晶沉淀均出现衍射峰,证明沉淀物为粉红磷铁矿或偏粉红磷铁矿(Metastrengite)。所有样品的 X—衍射鉴定结果也列于表 1。

从外观变化和 X—衍射分析可以看出,结晶磷酸铁矿并不直接由 Fe 与 P 在溶液中反应而生成,而是由无定形磷酸铁转变而成。早先合成粉红磷铁矿也总是先制备成无定形磷酸铁,然后加热使其转变成粉红磷铁矿<sup>[9]</sup>。在室温下 Fe 与 P 反应首先生成的也是无定形磷酸铁,尔由无定形磷酸铁转变成粉红磷铁矿或偏粉红磷铁矿<sup>[7]</sup>。

溶液的 pH 对结晶出现的时间,从无定形转化到结晶所持续的时间均有很重要的作用。在 F11 系列中(表 2),样品配制 5 天后,所有样品均为胶体沉淀,X—衍射鉴定表明为无定形物质。20 天后,F11.4 首先观察到结晶颗粒的生成,经鉴定为粉红磷铁矿。40 天后该样品已全部转变成结晶颗粒,经鉴定仍为粉红磷铁矿。这时,F11.1,F11.2,F11.3 和 F11.5 开始有结晶出现,前三个含有偏粉红磷铁矿,F11.5 为纯粉红磷铁矿。60 天后,前三个样品完全成为结晶沉

表 2 F11 系列溶液 pH 和产物的动态变化(老化温度 90℃)

| 样品号   | 室 温  | pH   |      |      |          | 矿 物 |       |           |          |
|-------|------|------|------|------|----------|-----|-------|-----------|----------|
|       |      | 5 天  | 20 天 | 40 天 | 60/80 天* | 5 天 | 20 天  | 40 天      | 60/80 天* |
| F11.1 | 1.37 | 1.00 | 1.13 | 1.27 | 1.29     | Am  | Am    | Mst St    | Mst St   |
| F11.2 | 1.53 | 1.26 | 1.34 | 1.43 | 1.43     | Am  | Am    | Am Mst St | Mst St   |
| F11.3 | 1.79 | 1.65 | 1.70 | 1.72 | 1.72     | Am  | Am    | Mst St    | Mst St   |
| F11.4 | 2.06 | 1.93 | 2.01 | 2.00 | 2.02     | Am  | Am St | St        | St       |
| F11.5 | 3.03 | 2.77 | 2.74 | 2.84 | 3.04     | Am  | Am    | Am St     | Am St    |
| F11.6 | 4.24 | 3.40 | 3.31 | 3.25 | 4.26     | Am  | Am    | Am        | Am St    |
| F11.7 | 6.28 | 5.25 | 5.08 | 5.30 | 5.42     | Am  | Am    | Am        | Am St    |
| F11.8 | 7.80 | 6.97 | 6.90 | —    | 6.98     | Am  | Am    | —         | Am       |

\* F11.1—F11.4,老化 60 天;F11.5—F11.8 老化 80 天

淀,而F11.5即使在80天后其沉淀仍为胶体和结晶的混合物。F11.6则是在老化80天后观察到结晶颗粒的;F11.7和F11.8始终为胶体沉淀,经X-衍射鉴定为无定形磷酸铁。

值得注意的是溶液的酸度还影响结晶磷铁矿的类型。4.64衍射峰是偏粉红磷铁矿的特征峰。该峰在酸性最强的F11.1中最强,随着溶液pH的提高,该峰逐渐减弱,在F11.4中完全消失(图略)。这意味着偏粉红磷铁矿较易在酸性条件下生成。

## (二)溶液 Fe、P 浓度和 pH 的变化

在F11系列中,样品老化5天后,溶液中Fe的浓度随着溶液pH的升高而下降,而磷的浓度则成开口向上的抛物线型变化(图1),在pH2左右时,P的浓度最低,随着溶液pH的升高或降低,P的浓度均明显提高。在酸性较弱的一侧,显然是OH与P竞争Fe的结果,随着pH提高,OH对P的竞争加强。导致P的浓度随着pH的上升而增加。在酸性较强的一侧,不但Fe的水解受到抑制,Fe与P的结合也受到了强酸性的抑制。这可能是结晶磷铁矿首先出现在酸性中等的F11.4,而不是酸度更强的样品中的原因。换言之,Fe与P的结合有一个最适宜的pH范围。过强的酸度和过弱的酸度都不利于Fe和P的反应。

在本实验体系中,有三种可能的反应其结果都能在不同程度上改变溶液的pH。即1)铁的

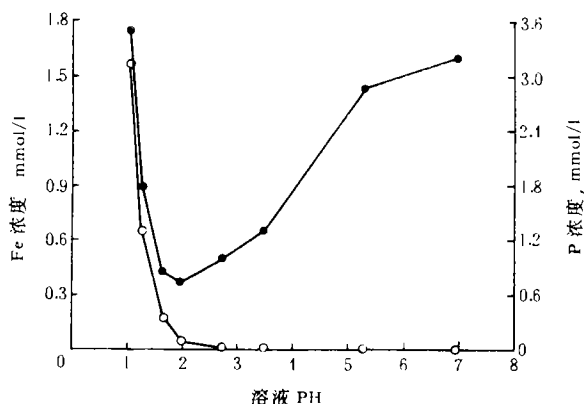


图1 90℃老化5天后溶液中Fe、P浓度(F11系列)

水解,2)  $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的反应,3)与 $\text{Fe}^{3+}$ 结合的OH被 $\text{PO}_4^{3-}$ 置代或它的逆过程。反应1和2的结果将改变溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 的浓度,反应2和3改变游离P的浓度。从表2结果可以看出,样品在室温下制备后,移置到90℃的烘箱中老化5天,溶液的pH都有极显著的下降,表明高温促进了上述反应。而溶液pH的改变又以F11.4为最小,证明即使在室温下,F11.4的Fe与P的反应也是最完全的。

在以后的老化过程中,如果沉淀保持胶体状不变,溶液的pH(表2,F11.7和F11.8)和P的浓度(图2)均不发生明显的变化。F11.5—F11.8的Fe浓度因老化5天后已降低到比色法可以精确测定的程度以外(图1),以后变化已可略而不计。当沉淀从无定形向结晶转化时,溶液的pH都有不同程度的上升,而P的浓度同步下降。在pH较高的F11.5和F11.6中,pH的升高和P浓度的下降,显然是反应3进行的结果,即P置代了与铁结合的 $\text{OH}^-$ 。在酸性较强的F11.1,F11.2和F11.3中,同时还有Fe浓度的下降(图3)。但Fe浓度的减少远不如P浓度的减少。显然,这些样品在结晶过程中仍有Fe和P的反应(反应2),但同时也进行着反应3。这

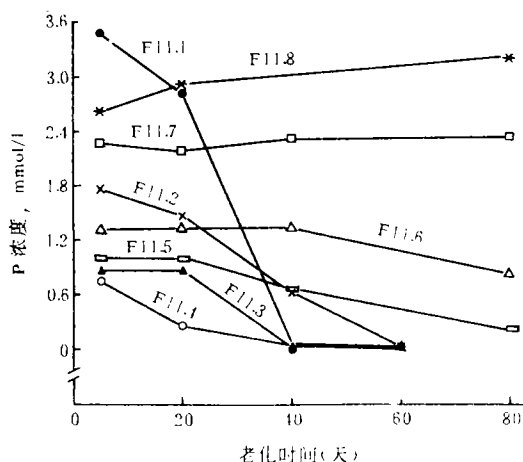


图2 在老化过程中磷浓度的变化(老化温度 90°C)

些结果都表明,无论在酸性较强或较弱的情形下,无定形磷酸铁都含有一定数量的  $\text{OH}^-$ 。

### (三)沉淀物的化学组成和磷的可溶性

沉淀的 P/Fe、Na/Fe 比分别列于表 3 和表 4。样品 F11.7 和 F11.8 在整个老化过程中沉淀的 P/Fe 比未发生有意义的变化,而且始终小于粉红磷铁矿的理论 P/Fe 比。这二个样品还含有相当数量的 Na,如此大量的 Na 不是依靠裹胁所能带下来的,这表明胶体还带有一定数量的负电荷。这些负电荷的来源只能是 Fe 结合了超过中和残余电荷需要的  $\text{OH}^-$ 。F01.8 和 F01.9(表 4)的 P/Fe 比与上述二个样品的 P/Fe 比相仿,但它们不带有大量的 Na,显然是它们溶液的 pH 低,抑制了 Fe 的进一步水解。

在老化过程中,由无定形向晶状转化的样品,沉淀的 P/Fe 比逐渐增加(表 3),这进一步证明确有 P 置换  $\text{OH}^-$  的过程。当完全结晶后, P/Fe 比都达到粉红磷铁矿的理论值的范围,而混合沉淀的 P/Fe 比因结晶磷铁矿所占的比例不同而有所差异。所有无定形沉淀的 P/Fe 比均小于 1。

沉淀物中的 P 在 Mehlich I 试剂中的可溶性因它们的结晶化程度不同而有很大的差异,从结晶完好的不足 1%到无定形的 77%(表 1)。虽然 Mehlich I 的方法完全是经验性的,由于该试剂可溶的 P 与磷铁矿的结晶化程度有较好的一致性,因此,它在酸性土壤上能较好地反映土壤磷的有效性。

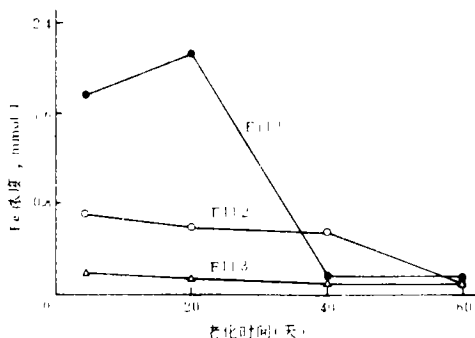


图3 在老化过程中铁浓度的变化  
(老化温度 90°C)

由于该试剂可溶的 P 与磷铁矿的结晶化程度有较好的一致性,因此,它在酸性土壤上能较好地反映土壤磷的有效性。

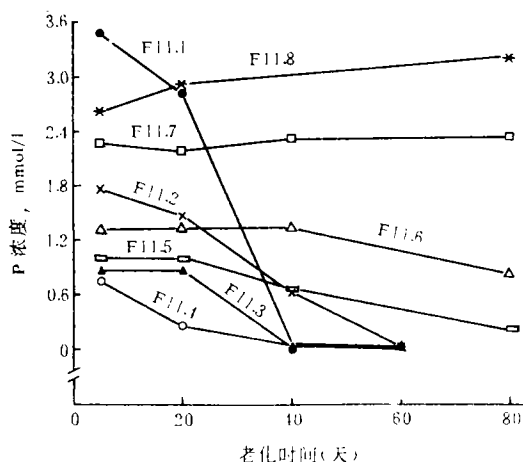


图2 在老化过程中磷浓度的变化(老化温度 90°C)

些结果都表明,无论在酸性较强或较弱的情形下,无定形磷酸铁都含有一定数量的  $\text{OH}^-$ 。

### (三)沉淀物的化学组成和磷的可溶性

沉淀的 P/Fe、Na/Fe 比分别列于表 3 和表 4。样品 F11.7 和 F11.8 在整个老化过程中沉淀的 P/Fe 比未发生有意义的变化,而且始终小于粉红磷铁矿的理论 P/Fe 比。这二个样品还含有相当数量的 Na,如此大量的 Na 不是依靠裹胁所能带下来的,这表明胶体还带有一定数量的负电荷。这些负电荷的来源只能是 Fe 结合了超过中和残余电荷需要的  $\text{OH}^-$ 。F01.8 和 F01.9(表 4)的 P/Fe 比与上述二个样品的 P/Fe 比相仿,但它们不带有大量的 Na,显然是它们溶液的 pH 低,抑制了 Fe 的进一步水解。

在老化过程中,由无定形向晶状转化的样品,沉淀的 P/Fe 比逐渐增加(表 3),这进一步证明确有 P 置换  $\text{OH}^-$  的过程。当完全结晶后, P/Fe 比都达到粉红磷铁矿的理论值的范围,而混合沉淀的 P/Fe 比因结晶磷铁矿所占的比例不同而有所差异。所有无定形沉淀的 P/Fe 比均小于 1。

沉淀物中的 P 在 Mehlich I 试剂中的可溶性因它们的结晶化程度不同而有很大的差异,从结晶完好的不足 1%到无定形的 77%(表 1)。虽然 Mehlich I 的方法完全是经验性的,由于该试剂可溶的 P 与磷铁矿的结晶化程度有较好的一致性,因此,它在酸性土壤上能较好地反映土壤磷的有效性。

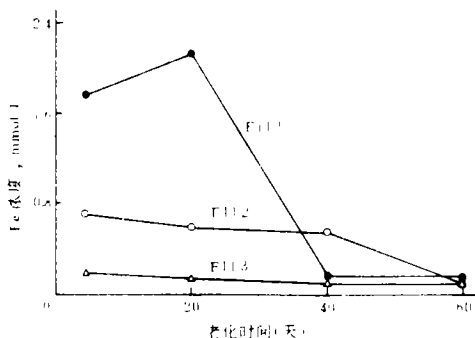


图3 在老化过程中铁浓度的变化  
(老化温度 90°C)

由于该试剂可溶的 P 与磷铁矿的结晶化程度有较好的一致性,因此,它在酸性土壤上能较好地反映土壤磷的有效性。

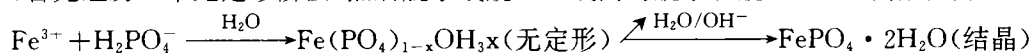
### 三、结晶磷铁矿生成临界条件的探讨

Hsu<sup>[7]</sup>在室温下的实验表明,0.01mol/L 的 Fe 浓度,当 P 的浓度 $\geq 0.03\text{mol/L}$  时,老化 24 个月才有偏粉红磷铁矿生成。当 P 的浓度是 0.01mol/L 和 0.02mol/L 时,老化 24 个月得到的是带正电的盐基性无定形磷酸铁。与本文所报道的实验结果相比较可以看出,在 90°C 下老化,结晶磷铁矿的生成要比在室温下容易得多。本项实验中,生成结晶磷铁矿的最低 Fe 浓度是  $1.1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ ,P 浓度为  $2 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ ,这要比在室温下低一个数量级,也是目前已知的生成粉红磷铁矿的最低 Fe 和 P 浓度。由于结晶磷铁矿的生成明显地受到加入的 P/Fe 比和溶液 pH 的影响,我们仍不能肯定地认为在 90°C 老化 80 天的条件下,这是生成结晶磷铁矿的极限浓度。

表 1 和表 4 结果都表明,生成结晶磷铁矿的 pH 范围相当广,起始 pH 从 1.37 至 4.80,最终 pH 从 1.29—5.46。比较表 1 或表 4 的结果可以发现加入的 Fe 浓度越高或 P/Fe 比越大,生成结晶磷铁矿的 pH 范围越广。所以,起始 pH4.8 或最终 pH5.46 也不能肯定是生成结晶磷铁矿的极限 pH。

另一方面,如果只分别考察各个因素,而不注意它们之间的相互影响,其结果显然无法预测各种各样的给定条件下是否会有结晶磷铁矿的生成。如在 Hsu 所报道的条件下,0.01mol/L Fe 与 0.02mol/L P 混合,室温下老化 24 个月,pH 是 1.92,产物是带正电荷的盐基性磷酸铁<sup>[7]</sup>。显然我们不能得出,如果溶液 pH 调节至 1.5 或 2.2,其它条件相同时的结果。同样,在本文中我们知道  $1.1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$  Fe 和  $1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$  P 混和,起始 pH 为 2.56 时 90°C 老化 80 天有粉红磷铁矿生成。但我们无法预测  $8 \times 10^{-4}\text{mol/L}$  Fe 和  $1.5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$  P 混合,有相同的起始 pH 和老化条件时,样品的可能产物。因此,要预测给定条件下的产物,必须从已有的实验结果出发,找出各因素之间的相互关系。

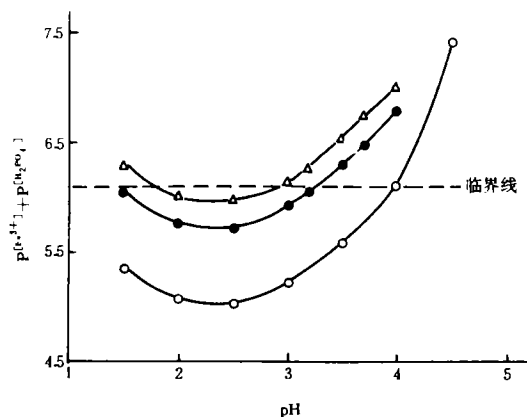
本文的实验结果及先前的一些报道都表明<sup>[7,9]</sup>,溶液中 Fe 与 P 反应并不直接生成结晶磷铁矿,首先经历一个无定形阶段,然后脱水或脱 OH 或同时脱水和脱 OH 而成结晶磷铁矿,即



显然溶液中 Fe、P 浓度及无定形磷酸铁的组成及其量和溶液 pH 共同决定结晶磷铁矿的生成。

经过大量的探索发现,利用 Lamb 和 Jacque<sup>[10]</sup>的铁水解模式和水解常数( $K_1^{\text{Fe}} = 2.5 \times 10^{-3}$ ,  $K_2^{\text{Fe}} = 2 \times 10^{-5}$ ,  $K_3^{\text{Fe}} = 4 \times 10^{-7}$ )及磷的解离常数<sup>[11]</sup>,用表 1 中的起始 pH 和加入溶液的 Fe ( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  浓度,计算  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度(均未考虑离子强度对活度的影响),乘积  $[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ (表 1 中为负对数)可以很好地区分在 90°C 下老化 80 天而获得的有结晶和无结晶磷铁矿生成的二类样品。前者的  $-\log\{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]\} \leq 6.09$ ,而后者  $\geq 6.12$ 。为了验证上述临界值的可靠性,在相同的条件下,制备了 F01 系列(表 1),其结果与预测的完全一致。因此,可以认为,在 90°C 老化 80 天,由加入溶液的 Fe、P 浓度和起始 pH 计算得出的  $[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  可用于判断制备样品的产物。

用  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  与不同解离度的 P 组合,唯有乘积  $[\text{FeOH}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4]$  能将上述二类样品区分开来。这是因为  $[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_1^{\text{P}}/K_1^{\text{Fe}}[\text{FeOH}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_4]$  ( $K_1^{\text{P}}$  为磷酸的一级解离常数),它们具有线性关系,只差一常数  $K_1^{\text{P}}/K_1^{\text{Fe}}$ 。



• 5mmol/L Fe, 5mmol/L P; × 1mmol/L Fe, 5mmol/L P; ▲ 1mmol/L Fe, 3mmol/L P

图 4  $-\log\{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]\}$  随溶液 pH 的变化曲线

这一结果定量地揭示了 Fe、P 浓度和溶液 pH 在生成结晶磷铁矿时的相互作用。 $[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  计算值还符合二个实验事实(图 4), 即, 在 Fe、P 浓度一定的情况下, 有一个最适宜于结晶磷铁矿生成的 pH; 生成结晶磷铁的 pH 范围随着 Fe 浓度和 P/Fe 比的增加而扩大。表明  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  是参与反应的主要存在形式。用加入溶液的 Fe、P 浓度计算, 不但有更好的实用性, 而且部分地反映了无定形磷酸铁在结晶磷铁矿生成过程中的作用。但它的理论阐述尚需作深入的研究。

比较表 1 中  $-\log\{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]\}$  值可以发现, F11.5 的值为 4.63 小于 F11.1 和 F11.2 的值。后二个样品在实验中止时完全转化成结晶磷铁矿, 而前者反而只生成混合沉淀, 其原因可能是计算值对溶液 pH 的作用估计不足。

其次,  $-\log\{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]\} \leq 6.09$  是本实验条件下获得的结果, 不同的实验温度和老化时间应有不同的数值。如用 Hsu<sup>[7]</sup> 报道的结果, 计算得到的临界值应在 4.20—3.97 之间。再则, 应该注意的是, 对于加入溶液的  $\text{P/Fe} < 1$  的样品, 由于过量的 Fe 可能不对结晶磷铁矿的生成有促进作用, 在这样的条件下, 如何确定计算  $[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  的 Fe 浓度尚需作进一步的研究。

### 参 考 文 献

- [1] 徐拔和著, 土壤化学选论, 科学出版社, 1986.
- [2] Chang, S. C. and Jackson, M. L., Soil Sci, 84 : 133—144, 1957.
- [3] Lindsay, W. L. Chemical Equilibria in Soils, New York, John Wiley, 1979.
- [4] Nanzyo, M., Commun. in Soil Sci. Plant Anal. 18 : 735—742, 1987.
- [5] Wang, H. D., Harris, W. G. and Yuan, T. L., Soil and Crop Sci. Soc. Fla. Proc. 48 : 49—55, 1989.
- [6] Hsu, P. H., Soil Sci, 133 : 305—313, 1982.
- [7] Hsu, P. H., Soil Sci. Soc. Am. Proc. 46 : 928—932, 1982.
- [8] Page, A. L., Miller, R. H. and Keeney, D. R. (eds). Methods of Soil Analysis (2nd ed). Soil. Sci. Soc. Am. Madison WI, 1982.
- [9] Juo, A. S. R. and Ellis, B. G. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32 : 216—221.
- [10] Lamb, A. B. and Jacques, A. G., J. Am. Chem. Soc. 60 : 1215—1225.
- [11] Weast, R. C., M. J. Astle and W. H. Beyer (eds), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th ed (1988—1989). CRC Press, Inc. Boca Rayon, Florida, 1989.