

含磷酸盐的三氯化铁水解溶液的化学特征

田宝珍 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

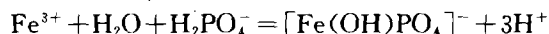
摘 要

通过对含磷酸盐三氯化铁水解溶液的 pH 弛豫, 电导率, 可见光光谱和不同化学反应活性组分的分布等一系列化学物理性质的表征, 说明在 $\text{FeCl}_3\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-NaHCO}_3$ 溶液体系中, PO_4^{3-} 参与了 $\text{Fe}(\text{III})$ 的水解-聚合反应, 形成了 Fe-OH-Fe 和 $\text{Fe-PO}_4\text{-Fe}$ 结构共同控制溶液性质, 使溶液性质发生了从量变到质变的过程. 证明 PO_4^{3-} 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液的水解形态有重要影响.

关键词: pH 弛豫, 水解, 逐时络合比色法, 双电层.

在研究 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液的水解-聚合-沉淀反应过程中形态的变化时, 发现无机阴离子 PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- 等对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的水解形态及其变化规律有很大影响, 其中, 以 PO_4^{3-} 影响最大, 效果最显著. 以往人们在研究 PO_4^{3-} 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 的络合形态时, 为避免沉淀, 多在强酸性条件完成, 而对 $\text{Fe}(\text{III})$ 水解反应时与 PO_4^{3-} 的络合形态较少涉及. 本文则对 PO_4^{3-} 存在时, $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液水解体系进行一系列表征, 以说明 PO_4^{3-} 在铁络合物中起的作用和所处的位置.

已知在强酸性溶液中生成酸式磷酸铁络合物, 例如 $[\text{FeH}_2\text{PO}_4]^{2-}$, $[\text{FeHPO}_4]^-$ 和 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_n]^{(3-2n)-}$. 这些络合物较之铁的其它无机络合物稳定得多, 稳定常数的对数介于 3.61—8.95 之间, 可掩蔽铁, 避免杂质铁的干扰. 在 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液开始水解时, 可发生如下反应:



生成的碱式磷酸铁其稳定常数 $\lg\beta = 4.33$, 此羟基磷酸铁络合物与酸式磷酸铁和羟基铁的性质不同^[1,2]. 为确定其形态特征及结构组成, 特对 $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{FeCl}_3\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液在不同 OH^-/Fe 时的化学性质进行表征. 土壤学家 Hsu Pa Ho^[2] 曾从土壤学角度研究 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液的物理化学性质及其与磷酸根反应的产物及机理, 认为在 $\text{pH} > 4$ 时, 含磷酸盐铁溶液会生成无定形羟基磷酸铁沉淀, 并认为其结构可能为 Fe-OH-Fe 和 $\text{Fe-PO}_4\text{-Fe}$ 的综合. 据 Roger 等^[3,4] 用 IR 光谱研究认为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶及各种铁氧化物都能吸附大量 PO_4^{3-} , 其 IR 光谱图表明有双核络合物存在, 推断是 PO_4^{3-} 置换了两个相邻的 OH^- 官能团, 而在两个 Fe^{3+} 之间形成了桥. 已知 Fe^{3+} 和 OH^- 之间亲和力极强, 因此能同时吸引两个 OH^- 配位生成双核桥链. PO_4^{3-} 能否成为两个 Fe^{3+} 之间的桥, 决定于它和 Fe^{3+} 的亲和力的强弱. Sigg 和 Stumm 建立了一个模式以定量计算各种阴离子在针铁矿表面的

吸附量. 他们指出, 表面络合物形成常数具有与相应溶质络合形成相同的稳定趋势, 因而它们之间可用一关系式来表达^[5]. 鉴于 Fe^{3+} 和 PO_4^{3-} 之间强的亲和力, 它们之间的络合配位 (内络) 和专属吸附可能是基于同样的作用力和属于同样的作用机理.

对 $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 水溶液的多种化学性质的表征, 将有助于进一步说明上述文献中提出的论点. 因此, 我们对它进行了 pH 弛豫、电导率、可见光谱、逐时络合比色等一系列测定, 以揭示其结构特点.

实 验 部 分

1. 仪器和试剂

DDS-11A 型电导率测定仪, 岛津 UV-120 分光光度计, 751G 红外分光光度计.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 为分析纯.

2. 溶液的配制

标准铁溶液: 将 $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 配制成 $2.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 左右的浓溶液, 再用 Ferron 比色法标定其准确浓度, 储存备用.

0.2% Ferron 水溶液: 7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸溶于煮沸过的去离子水中, 稀释至预定体积, 置冰箱内保存.

0.01mol $\cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3$ 系列溶液: 先将标准铁溶液稀释成 $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 左右, 然后取少量分别移至 50ml 容量瓶中, 甲组 (9 个) 分别加入定量的 NaHCO_3 固体粉末, 剧烈搅拌, 使其溶解并防止气泡逸出. 溶液的 OH/Fe (B) 摩尔比分别为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 稀释至刻度, 使总铁浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. 乙组先加入 0.01g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体, 搅拌使其完全溶解后, 再加入定量 NaHCO_3 , 得到与甲组一一对应的溶液. 乙组溶液的 P/Fe 摩尔比为 0.128.

3. 测定方法

以上溶液配制好后, 立即测定 pH 值和电导率^[6], 以后随熟化逐时测定, 并观察外观变化. 待溶液稳定后, 测波长 460nm 时的可见光吸收值, 并用 Ferron 逐时络合比色法测定形态分布 (熟化期半年), 分别计算 Fe (a), Fe (b) 和 Fe (c) 含量百分比^[7].

结 果 与 讨 论

1. 水溶液的 pH 弛豫特征

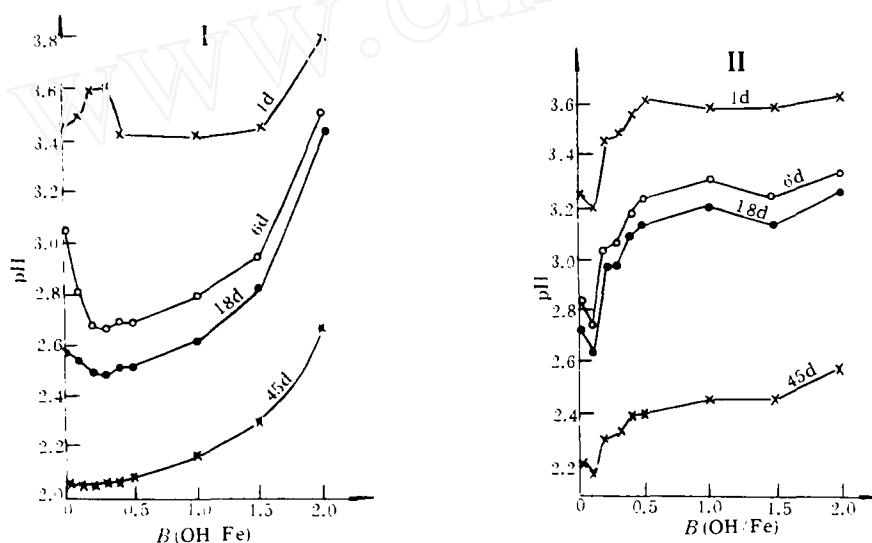
将甲、乙两组溶液加以比较, 同时测定其 pH 值. 由于 pH 弛豫对熟化时间极敏感, 所测每一个数据均注明熟化时间, 两组溶液平行测定, 可忽略其它条件的干扰.

甲、乙两组溶液的 pH 值及计算的相应 B^* ($B^* = B_H + B$) 值列于表 1. 不同熟化时间测得的甲、乙两组溶液 pH 值相对于 B (OH/Fe) 值做图, 如图 1 所示.

从图 1 可见, $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液的 pH 值随 B 值起伏变化, 随熟化时间也有大的规律性变化. 这种规律性与作者所做 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液的碱滴定曲线 (熟化时间 1min 以内) 基本一致. 说明各种浓度的 FeCl_3 溶液 pH 弛豫具有相同的规律, 并与熟化时间相关^[8].

表 1 FeCl_3 溶液的 pH 弛豫及其 B^* 值Table 1 The pH relaxation and B^* change in FeCl_3 solution

甲溶液 ($0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3$)							乙溶液 ($0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$)						
OH/Fe	熟化 1d		熟化 24d		熟化 80d		P/Fe	熟化 1d		熟化 24d		熟化 80d	
	pH	B^*	pH	B^*	pH	B^*		pH	B^*	pH	B^*	pH	B^*
0	3.46	0.035	2.47	0.34	1.95	1.12	0.128	3.25	0.056	2.70	0.20	2.13	0.74
0.1	3.49	0.13	2.44	0.46	1.99	1.12		3.20	0.16	2.61	0.35	2.09	0.91
0.2	3.59	0.23	2.40	0.60	2.00	1.20		3.47	0.23	2.87	0.33	2.25	0.76
0.3	3.61	0.32	2.41	0.69	2.01	1.28		3.49	0.33	2.93	0.42	2.32	0.78
0.4	3.42	0.44	2.40	0.80	2.05	1.29		3.57	0.43	3.00	0.50	2.38	0.82
0.5	3.42	0.44	2.46	0.85	2.03	1.43		3.62	0.52	3.05	0.59	2.41	0.89
1.0	3.41	1.04	2.57	1.27	2.15	1.71		3.59	1.03	3.11	1.08	2.42	1.38
1.5	3.44	1.54	2.73	1.69	2.27	2.04		3.60	1.53	3.02	1.60	2.40	1.89
2.0	3.80	2.02	3.32	2.05	2.66	2.22		3.64	2.02	3.13	2.07	2.57	2.27

图 1 溶液 pH 值随 B 值和熟化时间的变化(I) $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液; (II) $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液Fig. 1 The curves of pH in solutions as a function of B and aging time

实验及表 1 计算结果表明, $\text{Fe}(\text{III})$ 在水溶液中有很强形成羟基络合物的平衡趋势, 倾向于形成 $B^* \gg B(\text{OH}/\text{Fe})$ 的羟基络合物形态, 其中包含自发水解部分, 这部分随着 B 值增大而削弱.

在乙组溶液中 ($0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液, pH 约 4.37), pH 相对 B 变化曲线不同于纯铁盐溶液, 乙组曲线形状随熟化作用变化不大, 与甲组曲线相比, 表现为被钝化. 乙组曲线的特点是有 pH 最低值 ($B=0.1$), 其 pH 变化幅度和形状变化较甲组小, 呈较平稳状态, 认为是 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 PO_4^{3-} 混合溶液的综合效应, 使溶液体系的缓冲能力增强, 高

电荷胶态阳离子电荷降低, 以及由酸式盐引入部分 H^+ , 使其水解和平衡过程更复杂, 造成表观 pH 变化曲线的差别。

在甲组溶液中, $Fe(III)$ 的 pH 缓冲作用主要表现在 $B < 1.0$ 时, PO_4^{3-} 增强了 $Fe(III)$ 溶液的缓冲强度; $B > 1.5$ 时, 仍保持较强缓冲能力。从图形看乙组曲线各点 pH 值均高于甲组曲线对应点, 但差别的绝对值并不大, 这说明 PO_4^{3-} 对 $Fe(III)$ 溶液 pH 弛豫的影响力是有限的, 引起 pH 的变化不大。这也证明 PO_4^{3-} 在络合物中占据的配位基数目是有限的, 其竞争配位能力较 OH^- 弱得多。熟化后甲组曲线形状发生变化, $B \leq 0.3$ 时, pH 随加碱而降低, $B \geq 0.5$ 时, pH 随 B 值增大而上升, 其上升趋势逐渐增大。从表 1 可见, 熟化后溶液自发水解平衡趋势更明显, 数值增大, 乙组曲线熟化后形状略有变化, pH 下降趋势与甲组一致, 虽然也表现为 $B^* > B$, 但均小于甲组溶液。

以上结果说明水解是金属离子的特有属性, pH 弛豫是羟基络合物的特征, 金属和其它离子间没有这种反应。 PO_4^{3-} 的存在, 取代部分羟基, 形成了碱式磷酸盐复合络合物, 扰乱了水解路径, 削弱了 $Fe(III)$ 水解能力, 使 pH 弛豫发生变化, 每个铁原子平均配位的羟基数目减少。在高 B 值时, 络合物中的 PO_4^{3-} 被溶液中越来越多的 OH^- 取代, PO_4^{3-} 的影响越来越小, 两溶液体系的 pH 值逐渐接近。但 PO_4^{3-} 的存在不能根本改变 $Fe(III)$ 水解和 pH 弛豫性质, 除非 PO_4^{3-} 浓度足够大, 使 OH^- 难以与之竞争配位。

2. 溶液的电学特征

溶液电导率的测定有助于说明带电胶体的结构变化和电性质, 我们通过电导率测定研究 PO_4^{3-} 对 $Fe(III)$ 水解产物电性质的影响。 $0.01 mol \cdot l^{-1} FeCl_3$ 溶液的电导率随 B 值的变化已报导过^[6] (图 2), 含有 PO_4^{3-} 时, 不同 B 值的 $Fe(III)$ 溶液电导率均下降, 且峰值从 $B = 0.4$ 移至 $B = 0.1$ 。电导率随 B 值升高变化很小, 仅 $B \leq 0.5$ 时略有升降, 各点电导率随熟化时间变化幅度很小。乙组溶液含多种离子, 其电导率值为这些离子各自贡献之和, 电导率变化规律与这些离子各自电导率变化有关。此文不考虑这些复杂的因素, 只研究 PO_4^{3-} 的影响作用 (图 2)。其影响可总结为如下几点:

(1) 由于 PO_4^{3-} 是高价阴离子, 与 Fe^{3+} 有较强亲和力, PO_4^{3-} 参与反应显然是与 Fe^{3+} 络合, 置换了部分羟基, 同时中和部分胶体带电粒子的正电荷, 其结果必然降低了带电粒子的电荷密度。 PO_4^{3-} 并入大分子的胶体聚合物中, 增大胶体颗粒的体积和重量, 使单位体积所带电荷大大降低, 导致电导率急剧下降。

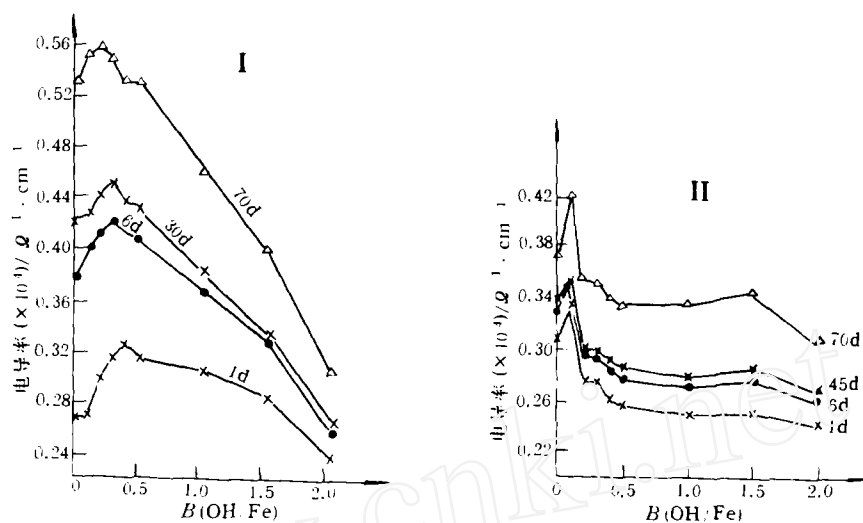
(2) 含 PO_4^{3-} 的 $FeCl_3$ 溶液中, 水解反应削弱, 释放 H^+ 的能力减弱, $[H^+]$ 的变化对电导率的贡献减小, 因而电导率降低。

(3) 乙组溶液水解形态电性质稳定, 电导率随 B 值变化幅度较小, 且峰值从 $B = 0.2 - 0.4$ 移至 0.1 。当 $B \geq 0.2$ 时, 电导率变化对 B 值不敏感。

(4) 熟化对乙组溶液的影响较之甲组溶液小, 这也说明 PO_4^{3-} 使 $FeCl_3$ 溶液体系稳定化。

3. 溶液的可见光光谱特征

每种物质有其特征的吸收光谱, 吸收值随浓度变化符合比耳定律, $Fe-OH$ 在 460nm 有其特征吸收峰。将熟化一个半月的甲、乙两组溶液进行测定, 可得直线 (图 3)。其中 A 是甲组水解溶液的吸收值相对 B 值做图, 与汤鸿霄和 Stumm 的结果相一致^[9], 可区分

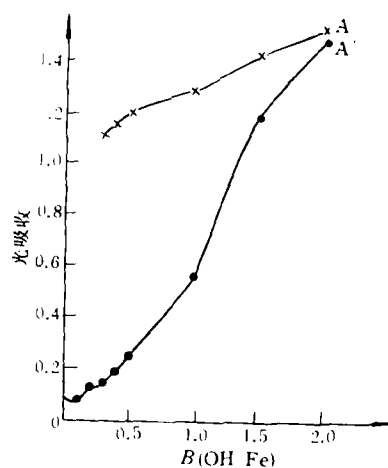
图2 溶液电导率随 B 值和熟化时间的变化(I) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液; (II) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液Fig. 2 The curves of conductivity in solution as a function of B and aging time

为斜率不同的两条直线,以 $B=0.5$ 为界. A' 是乙组水解溶液的吸收值相对 B 值做图,为一斜率逐渐增加的曲线,随 B 值增加而两曲线差别缩小. 光谱测定结果说明: PO_4^{3-} 的存在改变了聚合铁形态的可见光谱,从另一个角度说明是参与了络合作用,它的存在与竞争配位减少了溶液中 Fe-OH (红色),增加了 Fe-PO_4 (无色),降低了颜色的深度. 在高 B 值时,由于越来越多的 OH^- 的竞争,使相对含量减少的 PO_4^{3-} 逐渐被取代,有效作用降低. 因此,从含和不含 PO_4^{3-} 的 FeCl_3 水解溶液的可见光吸收值的比较说明 PO_4^{3-} 参与 Fe (III) 的络合配位,置换了部分 OH^- .

4. 溶液水解产物的形态分布

对 FeCl_3 溶液加碱水解时 Fe (III) 形态的研究已经报导过^[7],随着 B 值增大,溶液中易与 Ferron 络合的 Fe (b) 逐渐减少,难与 Ferron 络合的 Fe (c) 逐渐增多. 现用同样方法研究乙组溶液并与 FeCl_3 溶液比较.

测定结果表明,当溶液中含有 PO_4^{3-} 时, Fe (III) 的形态分布有较大变化: Fe (b) 量大大增加, Fe (c) 量大大下降,相当量的 Fe (b) 能在溶液体系中长期稳定存在. 逐时比色法测定甲乙两组溶液(熟化期半年)回收铁(%)对反应时间曲线列于图 4. 所计算的 Fe (a), Fe (b) 和 Fe (c) 各组分所占百分比率随 B 值

图3 FeCl_3 溶液的可见光吸收光谱Fig. 3 The visible spectra of FeCl_3 solution

变化如表 2. 从图 4 可见, 乙组溶液铁回收曲线具有较大斜率, 且随着时间而减小, 最终趋于与横轴平行. 计算表明其中含有 13—56% 的 Fe(b), 这比甲组溶液中 Fe(b) 量高得多 (0—7%). 甲组溶液的铁回收曲线均为与横轴基本平行的直线, Fe(b) 大部或全部转化为 Fe(c). 总之, PO_4^{3-} 的存在使 Fe(III) 形态变化很大, 大大增加了化学活性组分, 使 Fe(a) + Fe(b) 之和达到 49—100%. PO_4^{3-} 对形态分布的影响在低 B 值高于高 B 值时, 由于 PO_4^{3-} 的存在改变了 Fe(III) 水解形态的化学活性, 也说明它参与了络合反应, 取代了部分羟基配位, 导致聚合铁结构稳定性削弱, 这是由于 Fe— PO_4 键比 Fe—OH 键弱的缘故.

Ferron 逐时络合比色法区分铁络合物形态并不理想, 其形态仅根据化学活性区分并不能说明其结构组成. 常有不同化学物质具有相同化学性质的情况. 例如, 我们在甲组和乙组溶液均可测出一定量 Fe(b), 而乙组 Fe(b) 含有 PO_4^{3-} , 甲组则不含. 甲组 (熟化两周内) 溶液的 Fe(b) 是 Fe(III) 水解-聚合-沉淀反应过程中的过渡产物, 由 Fe^{3+} 和 OH^- 组成, 且能很快转化为化学惰性的高分子量 Fe(c); 而乙组溶液中存在的 Fe(b), 则为相对稳定形态, 由 Fe^{3+} , OH^- 和 PO_4^{3-} 组成, 不易转化为 Fe(c). 因此, 使用络合比色法是有限制的, 应在一定条件和范围内.

表 2 Ferron 逐时络合比色法测定含磷 $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液的形态分布

Table 2 Determination of distribution of ferric species in $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{FeCl}_3$ solution by Fe-Ferron-complexation times colourimetric method

B 值	Fe(a)	Fe(b)	Fe(c)	B 值	P/Fe	Fe(a)	Fe(b)	Fe(c)
酸化液	100	0	0	0	0.128	87	13	0
0	45	7	48	0.3	0.128	76	17	7
0.3	25	3	72	0.5	0.128	70	30	—
0.5	31	—	69	1.0	0.128	39	56	5
1.0	16	2	82	1.5	0.128	18	54	28
1.5	8	3	89	2.0	0.128	10	39	51
2.0	7	7	86	10	17	15	83	2

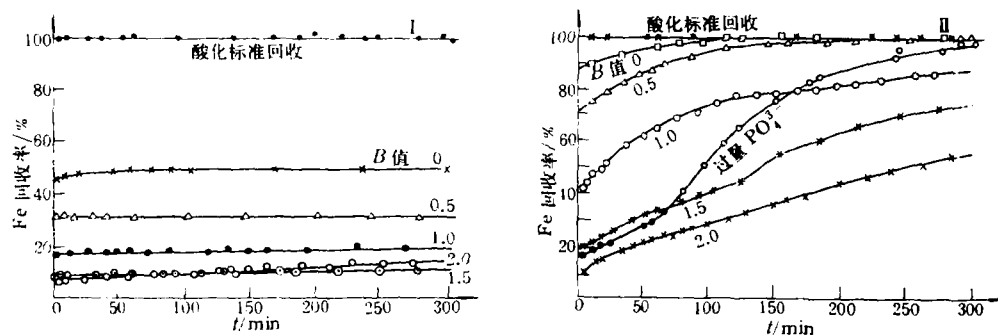


图 4 Ferron 比色法测定不同 B 值时溶液中 Fe(III) 的回收曲线

(I) $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{FeCl}_3$ 溶液; (II) $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{FeCl}_3\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液

Fig. 4 The recovery of Fe(III) in solution with different B

以上结果从化学反应性方面说明 PO_4^{3-} 能有效抑制 $\text{Fe}(\text{III})$ 水解, 两种化学活性类似的 $\text{Fe}(\text{b})$ 其化学组成和结构并不相同, 且稳定性和发展趋势也不同, Ferron 法不能将它们区分开, 这是它的不足之处. 然而表观反应是物质多种因素的综合效应, 反映其化学性质, 结果也是有意义的.

5. PO_4^{3-} 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 胶体溶液的稳定作用

已知 OH^- 与 Fe^{3+} 亲和力极强, 能在两个 Fe 原子之间架桥, 使形成多核链状高分子聚合物. 与其他金属水解反应不同的是 Fe^{3+} 不仅能吸收 H_2O 中的 OH^- , 释放 H^+ , 且能进一步吸引 OH^- 中的 O^{2-} , 释放 H^+ , 形成氧桥, 这两种反应均为脱氢反应, 实质为 Fe 与 O 原子之间的键合. Fe 原子是高自旋的, 很不稳定, 溶于水便发生水解, 在低 B 值时, 自发水解趋势很强, 随着 B 值的增加, 自发水解趋势减弱. 而羟基的脱氢作用仅发生在 $B=0-0.3$ 之间, 以 $0.1-0.2$ 时最强 (图 5). 长期的实验观察发现这些溶液在熟化时会析出姜黄色晶体沉淀, X-射线衍射证明是针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$). 这种物质不同于无定型 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 结构中有一个氧桥, 是羟基直接脱氢形成的. 从电导率测定可知, 此时溶液有较高电导和化学活性, 推测水解形态有特殊结构, 此带电胶体形态对氧原子作用力最强, 不仅能排斥 H_2O 分子中的第一个 H^+ , 且有足够的能量排斥 OH^- 中的第二个 H^+ , 结合以前的研究报导确定这种形态为 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$.

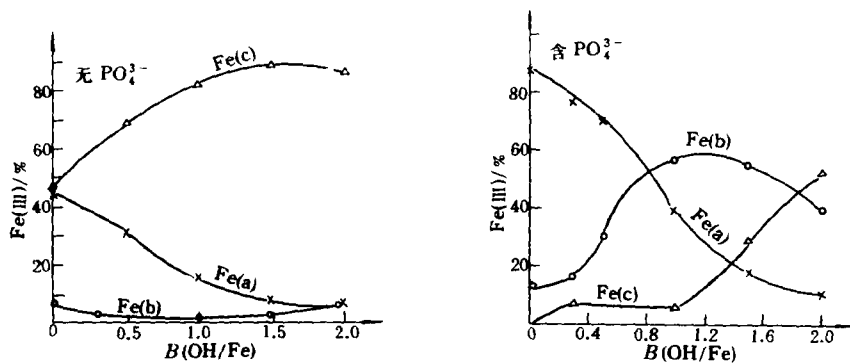


图 5 溶液中 $\text{Fe}(\text{III})$ 形态分布随 B 值变化曲线

Fig. 5 The distributional curves of $\text{Fe}(\text{III})$ species in solution as a function of B

此外, $\text{Fe}(\text{III})$ 水解溶液在静置时常析出沉淀, 配制时重现性很差, 其规律复杂难以掌握. Hsu Pa Ho 曾用溶度积理论解释, 令人难以信服. 我们曾经试图用 B 值判断析出沉淀的规律性, 也没有得到结果. 上文已指出, PO_4^{3-} 在一定程度上可抑制水解, 使溶液体系稳定化. 根据胶体化学理论, $\text{Fe}(\text{III})$ 水解形成的多核羟基络合物形态可看作界面区内具有双电层的电分布结构, 胶核由铁的聚核和部分羟基组成, 双电层主要由 OH^- , Cl^- 和其它反离子组成. 胶核的电荷量多少控制着双电层厚度, 双电层厚度又控制着胶体稳定性. 通常胶体带电量越高, 双电层越稳定. 但铁胶体的情况特殊, 部分胶粒内部结构不稳定, 胶核对氧原子亲和力太强, 容易中和所带正电荷, 使呈电中性. 而反离子 PO_4^{3-}

可在双电层内起特殊屏蔽作用,使产生不同现象. PO_4^{3-} 进入双电层,使羟基含量减少,总体积增大,但 PO_4^{3-} 与 Fe^{3+} 的作用力较弱,在胶体内起屏蔽和缓冲作用,削弱了 Fe^{3+} 和 OH^- 之间极强的亲和力,使胶体所带电荷静电力减弱,不易发生脱氢反应,氧桥难以形成,因而胶体能稳定其所带正电荷,在溶液中保持相对稳定. SO_4^{2-} 也有类似作用,但作用力弱得多.与 $\text{Fe}(\text{III})$ 络合作用更弱的 Cl^- , NO_3^- 和 ClO_4^- 没有或仅有极弱的影响,因为它们不能进入双电层,也就谈不到屏蔽作用了.

结 论

通过对 $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{FeCl}_3\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液的一系列表征,表明 PO_4^{3-} 作为一种与 Fe^{3+} 亲和力较强的阴离子,可影响 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液的物理化学性质:一定程度上抑制 $\text{Fe}(\text{III})$ 的水解,削弱pH弛豫,降低 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液的可见光吸收,降低其电导率,减少 $\text{Fe}(\text{III})$ 络合物内结合的羟基平均数,并改变了溶液内 $\text{Fe}(\text{a})$ 、 $\text{Fe}(\text{b})$ 和 $\text{Fe}(\text{c})$ 各形态的分布比率.以上结果得到一个共同的结论,即 PO_4^{3-} 不同程度地参与 $\text{Fe}(\text{III})$ 络合反应,并能在铁原子之间架桥,形成多核络合物,以 Fe-OH-Fe 和 $\text{Fe-PO}_4\text{-Fe}$ 结构共同控制着溶液性质,使溶液性质发生从量变到质变的过程,此结果使我们认识到 PO_4^{3-} 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液水解形态影响的意义和重要性,并通过实验说明了一些简单规律.这些结果及研究方法对我们研究其他阴离子对 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液水解-聚合-沉淀反应的影响也有有益的借鉴.

参 考 文 献

- [1] Erik Hogfeldt, 1982. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. part A, Inorganic Ligands
- [2] Hsu Pa Ho, 1982. 土壤化学选论. 中国科学院南京土壤所编. 科学出版社出版
- [3] Roger L P, Roger J A, Roger St C S, 1975. The Mechanism of Phosphate Fixation by Iron Oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **39**: 837-841
- [4] Roger J A, Roger L P, Roger St C S, 1973. Infrared Study of Phosphate Adsorption on Goethite. *J. Chem. Soc. Faraday I*, **70**: 1472-1479
- [5] Sigg L, Stumm W, 1980. The Interaction of Anions and Weak Acids with the Hydrous Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) Surface. *Colloidal and Sur.*, 107-117
- [6] 田宝珍, 汤鸿霄, 1990. 聚合铁的红外光谱和电导特征. *环境化学*, **9**(6): 70-76
- [7] 田宝珍, 汤鸿霄, 1989. Ferron 逐时络合比色法测定 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液聚合物的形态. *环境化学*, **8**(4): 27-34
- [8] 田宝珍, 汤鸿霄, 1993. $\text{Fe}(\text{III})$ 水解过程中无机阴离子的影响作用. *环境化学*, **12**(5): 365-372
- [9] 汤鸿霄, Stumm W, 1987. The Coagulation Behaviour of $\text{Fe}(\text{III})$ Polymeric Species. *Wat. Res.*, **21**: 115-121
- [10] 戴树桂, 1992. 环境化学, 高等教育出版社, 北京

1994年2月18日收到.

THE HYDROLYZED AND OTHER CHEMICAL CHARACTERS OF FERRIC CHLORIDE SOLUTION CONTANING PHOSPHATE

Tian Baozhen Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

This paper focuses on the chemical and physical characters of $\text{FeCl}_3\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-NaHCO}_3$ in water solution, including pH relaxation, conductivity, visible spectra, OH/Fe ratio of polymer and distribution of differential chemical reactive active species. The results show that PO_4^{3-} is involved in hydrolization and polymerization of $\text{Fe}(\text{III})$ solution and both $\text{Fe-PO}_4\text{-Fe}$ and Fe-OH-Fe controlling the solution properties together.

Keywords: pH relaxation, hydrolysis, time-dependent complex colourimetric method, double electrode layer.

“第四届全国污染治理技术研讨会”征文通知

中国环境科学学会拟于1995年第四季度在北京召开“第四届全国污染治理技术研讨会”,会议着重进行脱硫实用技术的交流与推广。现将有关事项通知如下:

一、征文内容

1. 我国脱硫实用技术研究与应用成果的现状与发展趋势;
2. 国内外控制二氧化硫的战略、规划、法规、标准,以及脱硫技术的评估与选用方法;
3. 国内脱硫技术的原理、工艺路线、适用范围、技术经济指标以及推广应用前景;
4. 适用于我国高硫煤地区和沿海经济较发达地区的脱硫技术及装置实际运行情况介绍;
5. 适用于我国大型火电厂、小型工业炉窑脱硫技术及装置的探讨与交流;
6. 推动脱硫实用技术所采取的各项政策和措施等。

二、征文要求

1. 每篇论文字数一般不超过5000字(包括图表),并附400字文章提要、关键词。用A4(210×297mm)标准稿纸打印或誊写工整清晰;
2. 征文截止时间为1995年8月30日,以寄出的邮戳日期为准,过期不再受理;
3. 应征论文经评审,将于1995年9月下旬发录取通知。录取论文将汇编成册,由出版社公开出版;
4. 寄送论文时请在信封左下面注明“脱硫专题研讨会应征论文”字样;
5. 研讨会正式通知将于前一个月发出。

论文请寄北京西直门内南小街115号中国环境科学学会学术部,邮政编码:100035;联系人:朱琳瑛;
联系电话:6021006;传真:6020031。