

某些金属离子在环境水体中存在形式的估算

周 天 泽

(中国科学院环境化学研究所)

某些无机成分在环境水体中的存在形式,已有定性简介^[1]。鉴于环境污染、三废治理和分析监测甚至地球化学以及预防医学中的一些问题均与此有关,从定量方面探讨,估算出在一定外界条件下体系中离子存在的具体形式有一定意义。

Pauling^[2,2a]、徐光宪^[3]等对无机含氧酸的结构和解离度的关系进行过系统的定性和定量研究,为估算水溶液中的阴离子存在形式提供了依据。例如 Pauling^[2b] 指出在活有机体细胞中存在很多有机磷酸盐,对生物化学反应有很大意义;从有关解离常数估算其存在形式主要为 ROPO_2OH^- 和 ROPO_2^- (磷酸一酯)或 $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ (磷酸二酯),而有机焦磷酸盐在细胞中,其阴离子主要呈负三价形式。阳离子方面的研究已积累很多数据^[4],对一级水解反应提出了某些经验规律^[5-7],但公式均较复杂;对多级水解反应,尚未见讨论,更未用于估算离子的具体存在形式。

离子在水体中的反应很复杂,存在形式纷繁。但在稀溶液中可以认为水解起主要作用^[8]。本文尝试从离子的电荷和半径等特性参数出发,探讨了简单水体系中某些金属离子的存在形式。以 $-\text{OH}$ 基作为配位体处理水解反应,一级水解常数的负对数(pK_1)与金属离子氢氧化物的静电位能呈线性,且得到较简单的一级水解常数和逐级累积水解常数(pK_n)之间的经验关系式,并试用于某些环境水体中离子存在形式的估算。

当然在水溶液中离子的水合、聚合^[9]以及胶体的形成^[10,11],特别是环境中和许多化

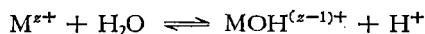
学工艺过程中络合现象的普遍存在是不容忽视的,有关的定量研究尚待展开,除络合作用研究得较多外,环境中离子聚合及成胶团现象的定量报导甚少。然而这些作用与水解关系密切,故从水解入手讨论有助于进一步的系统研究。

金属离子水解的某些定量研究

金属离子的水解对它在环境水体中存在形式的分布影响很大。近年来讨论得较多的是一级水解常数与金属离子的某些特性参数(电荷、半径)的关系。对金属离子 M^{z+} 的一级水解反应,报导的结果如表 1。设水解反应为:

表 1 关于 pK_1 的经验计算式

编号	方 程 式	文献
(1)	$pK_1 = -0.68 \frac{z^2}{r} + a \cdot \frac{z^{2*}}{r} + b,$ $pK_1 = -0.68 \frac{z^2}{r} + 15$	[5]
(2)	$pK_1 = -0.68 \frac{z^2}{r} - b(n, M, z, r) + 15$	[6]
(3)	$pK_1 = -0.550 \left(\frac{z^{2*}}{r} + z \right) + 16.5$	[7]



$$K_1 = (\text{MOH}^{(z-1)+})(\text{H}^+)/(\text{M}^{z+})$$

K_1 为一级水解常数, z 为金属离子 M 的价数,括号内所代表的是相应成分的活度, pK_1 为 K_1 的负对数(以 10 为底)。表 1 中各式, r 均为阳离子半径, z^* 为金属离子的原子核

表2 式(2)中函数 b 的定义

离子的电子结构	b
s^2, s^2p^6	0
$d^x s^0 p^0 (x = 1-9)$	$0.029nM^2$
$d^{10} s^0 p^0$ 一价离子	$0.029nM^2 - 1.19M \cdot \frac{z^2}{r}$
二价离子	$0.029nM^2 - 0.14M \cdot \frac{z^2}{r}$
三价离子	$0.029nM^2 - 0.06M \cdot \frac{z^2}{r}$
$d^{10} s^2$	$1.9 \frac{z^2}{r}$

对假设的加合电子作用的有效核电荷,系按徐光宪等^[12]改进的方法计算的。式(1)中 a , b 为经验常数,对一价、二价和三价金属离子分别为 $-0.074, 15.9; -0.09, 17.1; -0.061, 15.6$ 。这样实际上共有四个方程式,而且每次计算都包括三项之和,比较复杂。式(2)中之 b 为一包括 d 电子数 (n), 电子层数 (M), 电价数及离子半径的函数,对不同构型和不同价态的离子形式不同如表2。由表可见,式(2)实际上包含了六个方程式,每个方程式又包括三项,计算比式(1)更复杂。式(1), (2)均未给出对四价离子的计算方法,而且只计算了29种离子,其中式(1)偏差在1单位以上的占21%,如对 $\text{Be}^{++}, \text{Sn}^{++}, \text{Pb}^{++}, \text{Ga}^{3+}$ 的 pK 实验值分别为3.7, 3.2, 7.2, 2.8; 计算值则为7.0, 13.3, 11.7, 0.4。式(3)结果较好,统一为一个方程式,但对 $\text{MO}^{n+}, \text{MO}_2^{n+}$ 型的离子未给出计算方法,偏差在1.1单位以上的占21%,对某些离子误差亦较大,如 $\text{Hg}^{++}, \text{Sn}^{++}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ pK 的实验值为3.7, 3.2, 5.0, 3.0, 1.2, 1.6; 而计算值分别为10.1, 8.1, 1.9, $-1.5, 5.2, 4.8$ 。上列诸式均只讨论了一级水解。对逐级水解则未涉及。

我们考察了前人的有益成果,用包括离子电荷 (z)、有效电荷 (z^*)、离子半径 (r)、共价半径 (r_{cov})、电负性差 (Δx) 在内的不

同形式的特征参数的组合十多种进行试算,发现 pK_1 与金属离子 M^{z+} 和 OH^- 之间的静电位能 $\frac{z}{R}$ 呈线性关系:

$$pK_1 = -11 \frac{z}{R} + B \quad (1)$$

式中 $R = r_M + r_{\text{OH}^-}$, 即为金属离子半径和 OH^- 半径之和。计算时 r_M 优先采用 Pauling 的数据,也用其他来源的资料^[13]; $r_{\text{OH}^-} = 1.40$ 。对含氧的阳离子如 $\text{UO}_2^{++}, \text{PuO}_2^{++}, \text{VO}_2^+$ 等,用中心离子的共价半径,此时 r_{OH^-} 亦用氧的共价半径代替。我们注意到,对各种 M-OH 结合,金属离子和 OH^- 的半径之和近似地等于金属 M 的共价半径与氧的共价半径之和。式中 B 为经验常数。对63种离子的计算结果如表3。计算时按表中次序从 $\text{Li}^+ - \text{Au}^{3+}$ 为第1组共26个离子,主要包括碱金属及第四周期的全部过渡金属离子,外层电子结构分别为 $s^2, s^2p^6d^x$, 用 $B = 19.2$; $\text{Mg}^{2+} - \text{Np}^{4+}$ 为第2组共23个离子,主要包括碱土金属及稀土金属离子,外层电子结构为 s^2p^6 , $s^2p^6d^x$, 用 $B = 21.8$; 第3组 $\text{Ag}^+ - \text{VO}^{2+}$ 共14个离子,主要包括含氧的金属离子,外层电子结构为 $d^{10}, d^{10}s^2$ 等,取 $B = 16.2$ 。 pK_1 (实测)数据主要引自文献[4, 14, 15]

从表3可见,对63个离子与不同来源的实验数据的误差在1.1单位以内的为57个,占90%,较文献^[5,7]的结果为优(对29^[5]和56^[7]个离子计算,误差在1.1单位以内的均为79%);对 $\text{Hg}^{++}, \text{Sn}^{++}, \text{Pd}^{++}$ 的计算,误差分别为3.7、2.9、4.0,而结果较好的文献^[7]误差更大,分别达6.4、4.7、6.2。且本法表达式简洁,物理意义明确。

下面尝试对式(1)加以简要讨论。从化学热力学看,任一反应的平衡常数 K 和温度及反应热焓的关系,由范特霍夫 (Van't Hoff) 公式的积分式表达如下:

$$\log K = - \frac{\Delta H}{2.303 RT} + C \quad (1)$$

当金属离子水解时,与 OH^- 结合的能力可近

表3 几种离子 pK_1 的计算结果

离 子	$\frac{z}{R}$	pK_1 (实测)	pK_1 (计算)	误 差	pK_1 (文献 ^[8])	pK_1 (文献 ^[10])
Li^+	0.5	13.6—14.2	13.7	0	14.1	14.6
Na^+	0.43	14.2—14.8	14.5	0	14.3	14.5
K^+	0.37	14.5—16.0	15.13	0	—	14.9
Be^{++}	1.16	3.7—6.5	6.44	0	7.0	6.8
Cu^{++}	0.94	8.0	8.86	+0.86	7.0	7.5
Zn^{++}	0.90	9.0	9.3	+0.3	8.2	8.2
Cd^{++}	0.85	9.7—10.1	9.85	0	9.5	9.3
Mn^{++}	0.86	10.6	9.74	-0.86	—	10.1
Fe^{++}	0.89	8.3—9.5	9.41	0	10.2	9.3
Co^{++}	0.90	9.6—9.8	9.3	-0.3	9.3	9.0
Ni^{++}	0.90	8.9—9.9	9.3	0	7.8	8.4
Sc^{3+}	1.36	4.3—5.1	4.24	-0.06	7.7	6.2
Ti^{3+}	1.50	2.2—2.6	2.7	+0.1	—	4.2
Cr^{3+}	1.50	3.7—4.0	2.7	-1.0	3.7	2.6
Fe^{3+}	1.47	2.2—3.1	3.03	0	3.4	2.0
Ga^{3+}	1.50	2.6—3.0	2.7	0	0.4	-1.5
In^{3+}	1.50	3.7—4.4	2.7	-1.0	3.7	3.8
V^{3+}	1.46	2.2—2.9	3.14	+0.24	4.4	4.6
Rh^{3+}	1.45	3.4	3.25	-0.15	—	3.0
Ce^{4+}	1.73	-1.1—1.8	0.17	0	—	2.7
Pu^{4+}	1.80	-0.84—0.1	-0.6	0	—	—
U^{4+}	1.80	0.65—1.7	-0.6	-1.25	—	—
Pu^{4+}	1.80	0.5—1.7	-0.6	-1.10	—	1.8
Zr^{4+}	1.82	-0.3—0.3	-0.82	-0.52	—	-0.3
Hf^{4+}	1.82	-0.1—0.3	-0.82	-0.72	—	0.7
Au^{3+}	1.80	-1.51	-0.60	+0.91	—	—
Mg^{++}	0.95	11.4—11.6	11.4	0	11.5	10.5
Ca^{++}	0.81	12.5—12.85	12.89	0.04	12.4	11.9
Sr^{++}	0.79	13.0—13.29	13.11	0	12.8	12.2
Ba^{++}	0.72	13.1—13.5	13.88	0.38	13.1	12.7
Al^{3+}	1.58	4.1—5.0	4.42	0	4.3	1.9
Y^{3+}	1.29	7.7—9.1	7.61	-0.09	9.2	7.3
La^{3+}	1.17	8.5—9.0	8.93	0	9.0	8.6
Pr^{3+}	1.19	8.1—8.6	8.71	0.11	—	8.7
Nd^{3+}	1.20	8.0—8.4	8.6	+0.2	—	8.6
Sm^{3+}	1.21	7.9—8.3	8.49	+0.19	—	8.5
Eu^{3+}	1.22	7.8—8.3	8.38	0.08	—	8.5
Gd^{3+}	1.23	8.0—8.4	8.27	0	—	8.4
Tb^{3+}	1.24	7.9—8.2	8.16	0	—	8.3
Dy^{3+}	1.25	8.0—8.1	8.05	0	—	8.2
Ho^{3+}	1.25	8.0	8.05	+0.05	—	8.0
Er^{3+}	1.26	7.9	7.94	+0.04	—	—
Tm^{3+}	1.27	7.7	7.83	0.13	—	—
Yb^{3+}	1.28	7.7	7.72	0.02	—	7.7
Lu^{3+}	1.31	7.6—7.9	7.39	-0.21	—	7.6
Ac^{3+}	1.18	10.4	8.82	-1.58	—	—
Ce^{3+}	1.18	8.3—9.0	8.82	0	—	9.0

续 表

离 子	$\frac{z}{R}$	pK_1 (实测)	pK_1 (计算)	误 差	pK_1 (文献 ^[8])	pK_1 (文献 ^[10])
Th ⁴⁺	1.65	3.2—3.9	3.65	0	—	2.9
Np ⁴⁺	1.81	1.49	1.89	+0.40	—	2.0
Ag ⁺	0.40	11.0—12.0	11.8	0	12.4	13.4
Tl ⁺	0.35	13.2	12.45	-0.75	13.5	13.3
Pb ²⁺	0.80	7.7—8.8	7.4	-0.30	11.7	9.8
Sn ²⁺	0.90	3.2—3.4	6.3	2.9	13.3	8.1
Hg ²⁺	0.80	3.4—3.7	7.4	3.7	5.4	10.1
Tl ³⁺	1.28	0.62—1.2	2.12	0.92	1.4	5.2
Pd ²⁺	0.90	1.6—2.3	6.3	4.0	—	8.5
Sb ³⁺	1.30	1.41	1.9	+0.49	—	—
Bi ³⁺	1.29	1.1—1.6	2.01	+0.41	—	-3.2
Co ³⁺	1.49	0.7—1.8	-0.19	-0.89	1.4	1.2
UO ₂ ²⁺	0.90	5.8	6.3	0.50	—	—
NpO ₂ ²⁺	0.91	5.2	6.19	0.99	—	—
PuO ₂ ²⁺	0.92	5.6	6.08	0.48	—	—
VO ²⁺	1.02	5.7	5.0	-0.7	—	—

似地认为和其静电位能成正相关, 因而可认为热焓 ΔH 与 $\frac{z}{R}$ 成某种线性关系。

此外, 前人着眼于离子极化^[5], 在强调离子作用的同时, 对给予体 OH⁻ 离子的作用似乎有某种忽视(将 OH⁻ 的作用视为恒定), 这样势必引入其他参数, 从而公式复杂。我们在 R 项中考虑到了阴离子的贡献。将尝试推广到与其他阴离子所形成的络合物(如 S⁼, CO₃⁼, EDTA 等)体系以作进一步的考察。

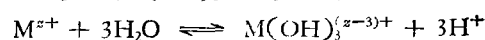
式(I)中的常数 B 与上述范特霍夫公式中的积分常数 C 相对应, 情况较复杂。如果认为式(I)右边第一项表征在水解时离子键的贡献, 那么第二项即常数 B 主要体现了键形成时共价结合的影响, 还要考虑到空间位阻的作用, 因此原则上对每一种离子 B 可有不同的数值。根据软硬酸碱原则^[46], 作为电子的给予-接受体的金属离子和配位体-OH 间的相互作用, 可用二元四参数的离子-共价 E-C 式 $H = E_A \cdot E_B + C_A C_B (H - A \text{ 与 } B \text{ 的相互作用能, 右边第一项表征离子性贡献, 第二项是共价性贡献})$ 表达, 后项与式(I)常

数 B 相当。引进的参数越多, 计算越精确, 但公式也越复杂。我们将 pK_1 与 $\frac{z}{R}$ 作图, 得到斜率相同但在纵轴与横轴上有不同截距的三条直线, 从而把金属离子分成三组, B 取三个不同数值, 其特征如前述。

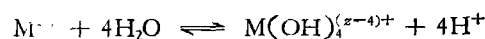
对于多级水解反应, 我们发现它们



$$K_2 = (M(OH)_2^{(z-2)+})(H^+)^2 / (M^{z+})$$



$$K_3 = (M(OH)_3^{(z-3)+})(H^+)^3 / (M^{z+})$$



$$K_4 = (M(OH)_4^{(z-4)+})(H^+)^4 / (M^{z+})$$

.....

的累积水解常数的 pK_2 、 pK_3 、 $pK_4 \cdots \cdots pK_n$ (其定义及有关符号的含意同 pK_1) 与 pK_1 之间, 近似地有如下关系:

$$pK_n = npK_1 + \frac{n(n-1)}{2} \frac{z}{R} \quad (\text{II})$$

式中 pK_n 为 n 级累积水解常数的负对数。当 $n = 1, 2, 3, 4, 5$ 时, pK_n 分别为 pK_1 , $2pK_1 + \frac{z}{R}$, $3pK_1 + 3\frac{z}{R}$, $4pK_1 + 6\frac{z}{R}$, $5pK_1 +$

表4 n 级水解常数的计算(括号内的为实验值)

离子	pK_1	pK_2			pK_3			pK_4			pK_5		
		计	实测	Δ	计	实测	Δ	计	实测	Δ	计	实测	Δ
Ag ⁺	1.20	24.8	24.0	0.8									
VO ₂ ⁺	3.3	7.62	7.3	0.32									
Be ⁺⁺	6.5	14.16	13.65	0.51	23.0	23.25	-0.25	34.0	37.41	-3.41			
Cu ⁺⁺	8.0	16.94	17.3	-0.36	26.82	27.8	-0.98	37.64	39.6	-1.96			
Zn ⁺⁺	9.0	18.9	16.9	2.0	29.7	28.4	1.3	41.4	41.2	0.2			
Cd ⁺⁺	10.1	21.05	20.35	0.7	32.9	33.3	-0.4	45.5	47.35	-2.85			
Hg ⁺⁺	3.4	7.6	6.17	1.43	—	—	—	18.4	21.1	-2.7			
Sn ⁺⁺	3.2	7.3	7.0	0.3	—	—	—	18.2	16.6	1.6			
Pb ⁺⁺	8.2	17.2	17.12	0.08	27.0	28.06	-1.06						
Mn ⁺⁺	10.6	22.06	22.1	-0.04	34.4	34.8	-0.4	47.6	48.3	0.7			
Fe ⁺⁺	9.5	19.9	20.6	0.7	31.2	31.0	0.2	43.34	46	-2.66			
Co ⁺⁺	9.6	20.1	18.8	1.3	31.5	31.5	0	43.8	46.3	-2.50			
Ni ⁺⁺	9.4	19.7	19	0.7	30.9	30	0.9	43.0	44	-1.0			
Pd ⁺⁺	2.0	4.9	4.8	0.1									
Au ³⁺	-1.51	-1.22	-1.0	-0.22	—	—	—	4.8	11.77	-6.98			
Al ³⁺	4.1	9.78	9.9	0.12	17.0	15.6	1.4	25.4	23	2.4			
Sc ³⁺	4.3	9.96	9.7	0.26	16.98	16.1	0.88	25.36	26.0	-0.64			
Y ³⁺	7.7	16.69	16.4	0.29	27.8	26.0	1.8	38.9	36.5	2.4			
Nd ³⁺	8.0	17.2	16.9	0.3	27.6	26.5	1.1	39.2	37.1	2.1			
Gd ³⁺	8.0	17.63	16.4	1.23	27.69	25.2	2.49						
Dy ³⁺	8.0	17.45	16.2	1.25	27.75	24.7	3.05	39.5	33.5	6.0			
Yb ³⁺	7.7	16.7	15.8	0.9	26.9	24.1	2.8	38.5	32.7	4.8			
Cr ³⁺	4.0	9.5	9.7	-0.2	16.5	18.0	-1.5	25.0	27.4	-2.4			
Fe ³⁺	2.5	6.67	5.67	1.0	12.26	12.0	0.26	18.82	21.6	-2.78			
Ga ³⁺	2.6	6.7	5.9	0.8	12.3	10.3	2.0	19.4	16.6	2.8			
In ³⁺	3.7	8.9	7.82	1.08	16.6	12.4	4.2	23.5	22.1	1.4			
Tl ³⁺	0.6	2.48	1.57	0.91	5.6	3.3	2.3	10.1	15.0	4.9			
Bi ³⁺	1.6	4.49	4.0	0.49	8.64	8.86	-0.22	—	—	—	20.9	21.8	-0.9
Ce ⁴⁺	0.43	2.59	2.6	-0.01									
Th ⁴⁺	3.2	8.05	6.93	1.12	14.55	11.7	2.85	22.1	15.9	0.62			
Pa ⁴⁺	-0.84	0.12	0.02	0.10	2.88	1.5	1.38						
U ⁴⁺	0.65	3.1	2.6	0.5	7.35	5.8	1.55	13.4	10.3	3.1	21.25	16.0	5.25
Pu ⁴⁺	0.5	2.8	2.3	0.5	6.9	5.3	1.6	12.8	9.5	3.3	20.5	15.0	5.5
Zr ⁴⁺	-0.1	1.72	1.7	0.02	5.16	5.1	0.06	10.52	9.7	0.82	17.7	16.0	1.7
Hf ⁴⁺	0.15	2.12	2.4	0.28	5.85	6.0	0.15	11.5	10.7	0.8	18.95	17.2	1.75

$10 \frac{z}{R}$. 对已收集到的 35 种离子的 2—5 级

pK_n 计算结果列于表 4, 其中 pK_1 的取值是在表 3 的 pK_1 的实验数据范围之内选择, 各级 pK_n 的实验值取自文献 [4].

上表中 35 种离子的 95 个数据中, 误差在 1 单位 (或相对误差在 15%) 以下的有 82 个, 占 86%. 考虑到水解数据测定中的困难.

实测结果有的相差很大 (如 Be⁺⁺ 的 pK_1 为 3.7—6.5), 有时在相同实验条件下也有出入^[15], 上述计算与实测值的符合程度可称满意. Hg⁺⁺ 等离子误差大, 可能与聚合有关.

水体中离子存在形式的估算

设在水体中存在金属离子 M^{*+} 的各级水解产物, 如不考虑聚合、成胶团及其他络

合作用, 则各种形式的分布可按下列方法估算。

令金属离子总浓度为 $[M]_0$, 由前述 $K_1, K_2, \dots, K_n$ 的定义, 且各成分的活度认为近似等于其浓度, 经简单运算后即得:

$$\begin{aligned} [M]_0 &= [M^{z+}] + [MOH^{(z-1)+}] \\ &\quad + [M(OH)_2^{(z-2)+}] \\ &\quad + [M(OH)_3^{(z-3)+}] + \dots \\ &= [M^{z+}] + \frac{[M^{z+}] \cdot K_1}{[H^+]} + \frac{[M^{z+}] K_2}{[H^+]^2} \\ &\quad + \frac{[M^{z+}] K_3}{[H^+]^3} + \dots \\ &= [M^{z+}] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{K_3}{[H^+]^3} + \dots \right) \quad (III) \end{aligned}$$

式 (III) 即为以下计算的基本公式。下面讨论几种具体情况。

1. 水合现象 若 $K_1 \ll [H^+]$, 由于 $K_1 > K_2 > K_3 \dots$ 因此式 (III) K_1 项起可略去, 则 $[M]_0 \approx [M^{z+}]$, 即其水解产物很少。此时金属离子主要以简单水合离子形式存在, 是水解的特例。由表 3 可知, 许多一价金属离子如 $Li^+, Na^+, K^+, Ag^+, Tl^+$ 等, K_1 小 (pK_1 大), 在广泛 pH 范围内, 主要均以 $M^+(H_2O)_n$ ($n \leq 4$) 形式存在^[4], 这与实际情况符合。

2. 金属离子的水解 pH 值 在生产实际中知道一定的金属离子开始水解的 pH 值是重要的, 可由式 (III) 推算。先引入水解度 α , 即已水解的部分与总浓度之比。 $\alpha = ([M]_0 - [M^{z+}])/[M]_0$, 令 $\alpha = 1\%$ 时, 溶液的 pH 即为该金属离子开始水解的 pH, 又称为水解 pH 值。将 α 代入式 (III), 且忽略 K_2 以后各项, 则水解 pH 为 $pK_1 - 2$ 。实验与估算的对照列于表 5。其实测值取自文献 [1, 171]。从表 5 可见, 实测值与估算值基本符合。

3. 水解产物的分布 从式 (III) 可知, 在不同酸度下, 各种水解产物分布如下:

表 5 几种金属离子的水解 pH

离 子	Be ²⁺	Al ³⁺	Lu ³⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Cd ²⁺
水解 pH						
实测	1	3	6	6	1	7
估算	1.7	2.1-3.0	6.5	6.3	0	7.7

$$\begin{aligned} [M^{z+}]/[M]_0 &= 1 / \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} \right. \\ &\quad \left. + \frac{K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_3}{[H^+]^3} + \dots \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [MOH^{(z-1)+}]/[M]_0 &= \frac{K_1}{[H^+]} / \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_3}{[H^+]^3} + \dots \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [M(OH)_2^{(z-2)+}]/[M]_0 &= \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} / \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_3}{[H^+]^3} + \dots \right) \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

例如铝盐溶液对鱼剧毒^[18], 很多水生生物的致毒 pH 近于 4, 故估算此时 Al^{3+} 的水解产物形式对污染研究有一定意义。在简单水体系中, 主要考虑水解。已知 Al^{3+} 的 $pK_1 = 4.1$, $K_1 = 7.9 \times 10^{-5}$; $pK_2 = 9.9$, $K_2 = 1.26 \times 10^{-10}$; $\dots\dots\dots$ (略去 pK_3 以下各项) 利用上述计算水解产物分布的关系式得:

$$[Al^{3+}]/[Al]_0 = 1/1.80 = 55.5\%$$

$$[AlOH^{2+}]/[Al]_0 = 0.79/1.80 = 43.8\%$$

$$[Al(OH)_2^+]/[Al]_0 = 0.0126/1.80 = 0.6\%$$

由上可知, pH 4 时铝盐中铝主要以 Al^{3+} 和 $AlOH^{2+}$ 形式存在。

例如试估算 U^{VI} 的水解产物的分布。铀的存在形式对海水中铀的提取以及废水中铀的回收均有一定意义。已知远洋 pH 范围为 7.9—8.3^[19], U^{VI} 的各级水解常数尚未见报导, 试用本文给出的关系式 (II) 计算得 $pK_2 = 12.5$; $pK_3 = 20.1$; $pK_4 = 28.6$; $pK_5 = 38$ 。 (UO_2^{2+} 的 $pK_1 = 5.8$, $\frac{z}{R} = 0.90$), 则

$$1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_3}{[H^+]^3} + \frac{K_4}{[H^+]^4} + \frac{K_5}{[H^+]^5} = 1 + 158 + 3.16 \times 10^3 + 7.94 \times 10^3 + 2.51 \times 10^3 + 100 = 13869(1.39 \times 10^4)$$

同前法计算得.

$$UO_2^{++}\% = 0.008\%, \quad (1/1.39 \times 10^4)$$

$$UO_2OH^+\% = 1.1\%, \quad (158/1.39 \times 10^4)$$

$$UO_2(OH)_2\% = 22.7\% \quad (3.16 \times 10^3 / 1.39 \times 10^4)$$

$$UO_2(OH)_3^-\% = 57.1\% \quad (7.94 \times 10^3 / 1.39 \times 10^4)$$

$$UO_2(OH)_4^{=}\% = 18\% \quad (2.51 \times 10^3 / 1.39 \times 10^4)$$

$$UO_2(OH)_5^{=}\% = 0.8\% \quad (100/1.39 \times 10^4)$$

以上计算忽略了其他因素,很粗略,但仍可看出离子存在形式的复杂性及主要分布类型等.

小 结

本文以金属离子与氢氧离子作用的静电位能 $\frac{z}{R}$ 为参数,给出了求算一级和逐级累积水解常数的两个经验公式

$$pK_1 = -11 \frac{z}{R} + B$$

$$pK_n = npK_1 + \frac{n(n-1)}{2} \frac{z}{R}$$

对 63 种离子的 pK_1 和 35 种离子的 2—5 级 pK_n 进行了计算. pK_1 的结果较已报导的结果好,公式简明; pK_n 的计算过去似尚未见.并试用于估算水体中 Al^{3+} 及 U^{VI} 的存在形式.

参 考 文 献

- [1] 周天泽,环境科学,1979年第3期第57页.
- [2] Pauling L. *General Chemistry* (1954), p. 453. Pauling L. *et al.*, *Chemistry*, W. H. Freeman & Company, San Francisco (1975) a. p. 402; b. p. 406; c. p. 293.
- [3] 徐光宪,化学通报,1957年第8期第1页.
- [4] Baes, C. F. *et al.*, *The Hydrolysis of Cations*. Wiley-Laters. Publication, (1976), p. 73; p. 407.
- [5] 温元凯,邵俊,科学通报,22[6], 267(1977).
- [6] 周志华,化学通报,1978年第5期第291页.
- [7] 甘昌汉,科学通报,23(2), 103(1978).
- [8] Назаренко, В. А. И Др., *Гидролиз Ионов Металлов в Разбавленных Растворах*, Москва Атомиздат. (1979), С. 153.
- [9] Trnesdals, V. W. *et al.*, *Analyst*, **100**, 797 (1975)
- [10] Florence, T. M. *et al.*, *Talanta*, **24**, 151 (1977).
- [11] Benes, P. *et al.*, *Water Research*, **9**, 741 (1975).
- [12] 徐光宪,赵学庄,化学学报,22, 441(1956)
- [13] 陈念贻,链参数函数及其应用,科学出版社,(1976),第102页.
- [14] Perrin, D. D., *Pure Appl. Chem.*, **20**, 133(1969).
- [15] Sillén, L. G., *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, (1964, 1971).
- [16] R. G. Pearson ed., *Soft and Hard Acids and Bases*, John Wiley (1972), p. 143.
- [17] Charlot, G., *L'Analyse Qualitative et les Reactions en Solution*, Paris (1957), p. 240; 235; 257; 299.
- [18] Burrows, W. D., *CKC Critical Reviews in Environ. Control*, **1**, 167 (1977).
- [19] Perrin D. D. *et al.*, *Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chapman and Hall Laboratory Manuals, (1974), p. 3.

环境监测用标准气体鉴定会在京召开

中国计量科学研究院于1980年6月下旬在北京召开“环境监测用一氧化碳、甲烷标准气体;二氧化硫、二氧化氮渗透管”鉴定会.

CO、CH₄钢瓶装标准气体和NO₂、SO₂渗透管的研制是中国计量科学研究院重点研究课题,1978年列为国家环境保护重点研究项目.这些项目的研制成功填补了国内环境监测用气态参考物质的空白.

这两种标准气体(CO、CH₄浓度分别为1000 ppm、100 ppm、10 ppm共六种规格),两种渗透管(NO₂、SO₂渗透率为0—1微克/分)相对不确定度±1%、稳定性能(有效期一年)达到并超过原课题任务书要求.上述性能与美国标准局(NBS)1979—1980年度颁布的同类型标准参考物质相当.经多年来各方面试用,反映良好.(王庚辰供稿)