

- 5, 395 (1974).
- [14] Терлянская, А. Т., Сорокина, Н. П., *Хим. Пром.*, 11, 850 (1975),
- [15] Hardison, L. C., Dowd, E. J., *СЕР*, 73(8), 31 (1977).
- [16] Калинин, Л. И., Торопкина, Г. Н., *Хим. Пром.* 10, 748 (1975).
- [17] Знаменский, Ю. Д., Балабанов, В. П., *Хим. Пром.*, 7, 503 (1976).
- [18] Engen Fritz, E. M., *Chemical Processing*, 27 (13), 47 (1964).
- [19] Betz, E. C. et al., *Anstrichmittel*, 66(4), 307 (1964).
- [20] Glukhomyanyuk, A. M. et al., *International Chem. Eng.* 14(2), 303 (1974).
- [21] Brand, H. D., *Chemiker Zeitung*, 95(10), 458 (1971).
- [22] Martin, J., *Galvanotechnick*, 6(12), 1003 (1970), *СА*, 74, 90951.
- [23] Herrmann, E., *Chem-Ing-Tech.*, 37(9), 905 (1965).
- [24] Kenneth, E., *Proceedings of the Fifth Annual Industrial Air Pollution Control Conference*, 1975, p. 335.
- [25] Brandt, H. D., *Industrial Finishing and Surface Coating*, 22(269), 14(1970).
- [26] Miller, M. R. et al., *J. Air Pollution Control Ass.* 17(12), 791(1967).
- [27] Kral, H., *Novel Honeycomb Type Catalysts for Gas Purification*, Collected in *Waste-Solids, Liquids and Gases*, p. 229. 1974.
- [28] Hegedus, L. L., Preprints, Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc., 18(3), 487(1973).
- [29] 邮电 514 厂等, *环境科学*, 3, 17, (1977).
- [30] Pratt, A. S. et al., *Platinum Metals Rev.*, 21 (3), 74(1977).
- [31] 田川太一, *化学工场(日)*, 18(9), 417(1974).

软硬酸碱原则在环境科学中的应用

周 天 泽

(中国科学院环境化学所)

软硬酸碱 (Soft and Hard Acids and Bases, SHAB) 原则是六十年代初在化学领域中提出的关于络合作用及成盐反应性能的经验概括^[1a]十余年来已在有机化学^[2]、催化及化学键理论的研究中得到广泛应用。它的早期工作在文献集^[3]中已详细汇总。近年在我国已引起人们注意^[3-5], 戴安邦^[6]提出酸碱软硬度的势标度及相亲强度等概念, 进而探讨其与络合物稳定性之间的关系。这是将这一原则向量化推进的初步尝试。晚近软硬酸碱概念对金属螯合物形成的研究, 亦颇著成效^[7]。鉴于酸碱反应和络合以及成盐作用在环境中的普遍存在, 也由于 SHAB 原则在地质、生物化学及其他学科中的成功, 因此可以期望将它用于处理环境污染、三废治理、污染物的分析与监测以至环境致病因素的探讨等环境科学的基本问题时, 会提供某些有益的启示, 而迄今国内外关于该主题的系统研究似尚未

见, 本文尝试对此作一简介。为了讨论的方便, 先对软硬酸碱原则在学术思想上的发展加以扼要回顾。

一、软硬酸碱原则要点

在研究金属离子络合物的稳定性时, Schwarzenbach^[1b] 等认为对于一定的配位体, 金属阳离子可以按络合能力分为 A、B 两组; 而对一定的金属阳离子, 配位体亦可分为两类。例如几种金属离子的卤络合物的稳定常数的比较 (表 1) 就可明显地看出 Fe^{3+} 和 Hg^{2+} 对 F^- 和 I^- 的络合能力有很大区别因而按其反应性能应分属不同的两组。而按照酸碱的电子论 (Lewis, 1923), 凡能接受电子对的物质都是酸, 给出电子对的都是碱, 因此所有的络合物形成体 (金属阳离子) 是酸, 配位体是碱。Pearson 综合上述思想并且还注意到某些金属离子, 例如表 1 中的 Zn^{2+} 和

表 1 几种阳离子的卤络合物的稳定常数 ($\log K_1$)

阳离子	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Fe ³⁺	6.04	1.41	0.49	—
H ⁺	3.6	-7	-9	-9.5
Zn ²⁺	0.77	-0.19	-0.6	-1.3
Pb ²⁺	<0.8	1.75	1.77	1.92
Ag ⁺	-0.2	3.4	4.2	7.0
Hg ²⁺	1.03	6.72	8.94	12.87

Pb²⁺ 在形成卤络合物时, 稳定常数的变化不如 Fe³⁺、Ag⁺ 大, 也就是说不能在 A、B 两组之间划一条鸿沟^[1c], 需要一种比较式的术语表达反应性能的过渡和伸缩性, 于是引入酸碱的软硬概念. 其要点是酸和碱在实验的基础上, 按“软”“硬”分类(表 2A、B), 硬酸的特点是具有高的正电荷, 体积小, 极化性低, 即不易失去电子和变形, 软酸则与硬酸相反, 具有易于激发的 d 电子; 配位体的软硬取决于配位原子的电负性, 一般说来, 碱的硬度随配位

表 2A 软硬酸分类^[1d] (着重与环境有关的)

硬酸	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ ; Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ ; Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , Tl ³⁺ , La ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ ; Si ^{IV} , Ti ^{IV} , Th ⁴⁺ , Pu ⁴⁺ , VO ²⁺ , UO ₂ ²⁺ , U ⁴⁺ , WO ⁴⁺ , MoO ³⁺ , Sn ⁴⁺ , Cr ^{VI} ; (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ , CH ₃ Be ⁺ , B(OR) ₃ , (CH ₃) ₃ Al, (CH ₃) ₃ Ga, (CH ₃) ₃ In, RPO ₂ ⁺ , ROPO ₂ ⁺ , RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺ , SO ₃ ; I ^{VII} , I ^V , Cl ^{VII} ; R ₃ C ⁺ , RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺ , HX (氢键分子).
交界酸	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ ; B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , NO ⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₇ ⁺ , GaH ₃ , Cr ²⁺ .
软酸	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ ; Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ ; CH ₃ Hg ⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺ , (CH ₃) ₃ Tl, BH ₃ ; RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺ ; R ₄ Pb; I ⁺ , Br ⁺ , RO ⁺ ; I ₂ , Br ₂ , ICN; 三硝基苯; 四氟乙烯, 醌, O, Cl, Br, I, N, RO, RO ₂ , CH ₂ , 金属原子.

表 2B 软硬碱分类^[1e] (与环境无关的从略)

硬碱	H ₂ O, OH ⁻ , O ⁼ , F ⁻ , RCOO ⁻ , PO ₄ ⁼ , SO ₄ ⁼ , CO ₃ ⁼ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ ; R-OH, RO ⁻ , R ₂ O; NH ₃ , R-NH ₂ , N ₂ H ₄ .
交界碱	C ₆ H ₅ -NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ⁼ , N ₂ .
软碱	R ₂ S, R-SH, RS ⁻ ; I ⁻ , SCN ⁻ , S ⁼ ; R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P, CN ⁻ , RNC, CO; C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , R ⁻ , S, C.

原子的电负性增大而增大. 例如 As (2.0)、P (2.1)、C (2.5)、S (2.5)、I (2.5)、Br (2.8)、Cl (3.0)、N (3.0)、O (3.5)、F (4.0) 的硬度依次增加; 在进行反应时, “软亲软, 硬亲硬, 软硬结合不稳定”. 这就是软硬酸碱原则. 它是人们根据大量实践经验概括出的有关广义酸碱反应的经验规律, 无疑也应适用于环境科学的各个领域.

实际上在二十年代 Fajans 和 Bjerrum 等^[1f]就注意到金属离子的反应能力与配位的碱种类有关. 历史上这种分类思想还可追溯到 Berzelius (1828), 他曾指出许多金属如银、汞等多以硫化物形式成矿; 而铁、钙、镁则常呈氧化物、碳酸盐等存在. 这样长远的学术思想渊源, 也给软硬酸碱原则以支持和推动. 尽管目前它的定量基础尚欠完善, 但在环境科学研究中仍有一定意义.

二、环境污染与软硬酸碱原则

“硬亲硬、软亲软”的原则在环境污染方面的表现是多种多样的. 除了机械原因 (如噪声、辐射) 造成的影响外, 大多数环境污染都有其化学背景, 因而受软硬酸碱原则的制约.

元素在环境中的分布

无论在人体中或在地球表面的各部分, 水均广泛存在, 影响元素的分布, 并且提供化学反应的基本条件. 作为一种硬碱, 它使所

有的离子溶剂化,其他配位体与金属离子的反应,实质上是和硬碱水分子的竞争。所有的硬酸如 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 均与 H_2O 结合。即使其他配位体浓度较高,例如海洋中虽有大量 Cl^- ,但硬酸如 Al^{3+} 等,仍以水合物或水解产物存在,而软酸如 Ag^+ 则呈 $AgCl_2^-$ 等形式^[8]。铝盐溶液的毒性可能与其水解作用有关^[9],因为除更硬的 F^- 外,通常 Al^{3+} 均与 $-OH^-$ 结合,而一些软酸如 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} ,或交界酸如 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等则多与含-S或-N的配位体结合,无论在生物体或矿物中均很普遍。例如在一些温泉中经常发现 Hg 、 As 、 Cu 、 Pb 、 Ag 等的硫化物沉淀。在地壳中, Cu 、 Pb 、 Zn 、 Hg 、 Ag 等常呈硫化物矿,在这些矿附近的水体中,常含这些离子以及 S^{2-} 。而 Al 、 Si 、 Ti 、 Nb 、 Ta 等这些硬酸的金属离子成硫化物矿则未发现。这是软亲软,硬亲硬的典型例。铀的天然矿泉中常含有多量碳酸,因为 UO_2^{2+} (硬酸)易与 CO_3^{2-} (硬碱)络合成 $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$ 和 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$;与此同时许多沥青铀矿也共生碳酸盐矿物。海底铁矿中常含有与铁成比例的 Ti 、 Co 、 Cr 等,因为它们原来作为硬酸与硬配位体 $-OH$ 结合,一起沉积。砷在土壤中平均含量为 6 ppm,变动范围为 0.1—40 ppm,酸性岩质含量较少,碱性岩质较高,因为它易和硬碱(含氧的配位体)结合。

在各种地表水中,含盐的主体是硬酸与硬碱的结合物,如河水中盐的成分主要为 Ca^{++} (18.15%)、 Mg^{++} (3.05)、 Na^+ (5.15)、 K^+ (1.90); CO_3^{2-} (31.29), SO_4^{2-} (10.81); Cl^- (5.7), NO_3^- (0.81); 还有有机质(11.00), SiO_2 (10—33), $(FeAl)_2O_3$ (2.44) (括号中列出的是百分含量);海水中盐的成分与河水相差很大^[8],通常 $Cl^- > SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$, $Na^+ > Mg^{++} > Ca^{++}$,但仍然是硬-硬结合。

地面包括土壤,其主体元素为 O 、 Si 、 Al 、 Fe 、 Ca 、 Mg 、 Na 、 K 、 Ti 、 P 共 10 种,也是硬酸与硬碱的结合物。其余的微量元素多是软

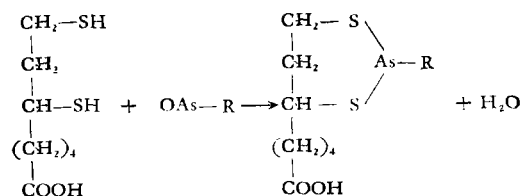
酸与软碱配位体。

人体和其他生物界则与土壤不同。例如人体 99% 以上由 11 种元素组成,其中六种(H 、 C 、 N 、 O 、 S 、 P)是蛋白质、脂肪、酶和核酸的主要成分。此外 Ca 与 K 、 Mg 一起构成所有细胞的必要成分;而 $NaCl$ 则在体液中以盐的形式存在。植物的主体元素有 H 、 C 、 O ,因为纤维素,多醣类占很大比例, N 、 S 等的含量,随植物种类不同相差很大。其中 O 是硬给予体原子,而 S 、 N 是较软的给予体原子,它们引起生物体内复杂的软硬酸碱反应,使许多微量元素呈现不同的生理功能。

痕量元素的污染^[10]

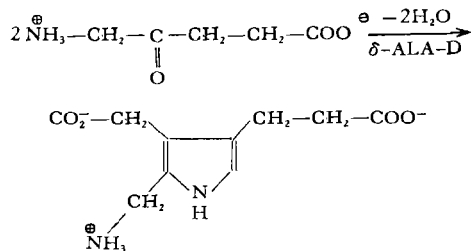
软硬酸碱原则在痕量元素对环境的污染以及对人和生物的危害作用也有体现。例如 Hg^{2+} 或 Hg^{2+} 是软酸,可和蛋白质分子中的巯基结合,因为含 $-SH$ 的配位体通常为软碱。 ^{203}Hg 和 ^{35}S 的同位素示踪试验证明 CH_3Hg^+ 以甲基硫化汞甲基 $CH_3HgS-CH_3$ 的形式进入生物体的新陈代谢^[10a]。汞在人体中的富集也是“软亲软”的^[10b]。汞蒸气吸入后在血液或其他部位氧化成 Hg^{2+} ,大量富集于甲状腺中,最高可达 35.2 微克汞/克重,显著高于肾(8.4 微克/克重)。因为甲状腺含有软碱 I^- ,而且在汞中毒者的器官中,硒与汞常以 1:1 的(摩尔)比共存。

As^{3+} 以及 AsH_3 在体内转化成有机砷酸盐如 $R-AsO$ 等。当它们的分子尺寸加大后成为软酸,和软配位体二巯基辛酸作用^[10c],引起硫辛酸的活性抑制。减少丙酮酸氧化,导致丙酮酸盐在血液中的积累和呼吸作用减弱。



铅、铜、汞、银等交界酸或软酸都易和含

巯基的酶类作用^[10d]。造成结构混乱,影响酶的催化功能。例如红血球酶 δ -ALA-D 催化下述关环反应:



当铅等重金属存在时,卟吩类似物的合成受到抑制,因为含巯基的酶 δ -ALA-D 的活性中心被软酸毒化。

钴、铜、锌、硒、钒、钼、锰、碘、氟等是生物体的必需元素,但假使大量过剩,也对新陈代谢产生复杂的抑制作用。此外汞、铅、镉、砷、镍等,对人类健康不良。这些通常都是软酸。它们在有关生产的工厂或矿区引起污染。例如在冶炼厂附近的地区,镉浓度高。镍矿附近的植物中,镍、钴、铜的含量比正常的高 10—100 倍。钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、钼、铅、铀在各该矿床上部的植物灰中的含量表明,通过植物吸收可富集 100—1000 倍。这是因为植物中含有许多硫、氮为给予体原子的软配位体。

三、三废治理与软硬酸碱原则

三废治理的手段很多,随对象而异,常用吸收、溶剂萃取、离子交换(包括螯形树脂、滤膜)和共沉淀等方法,也有其他转换或改变工艺流程的。

各种酸生产的尾气如 HCl , NO_2 , SO_2 和 SO_3 , 用相应的稀酸溶液吸收^[11]。因为水是一种硬碱溶剂,对成氢键分子的 HX , SO_3 等硬酸可很好吸收,是“硬亲硬”。用稀酸吸收是考虑到热效应。在实验室操作中用碱溶液吸收少量酸性气体很常见。例如用 NaOH 液吸收 CO_2 , PbAc_2 液吸收 H_2S , 都是软硬酸碱原则的具体应用。

软硬酸碱原则在萃取时选择溶剂有很大意义,因为溶质与溶剂的作用实质上是酸碱反应。一些溶剂如某些酸、水和羟基溶剂是硬溶剂,而二甲亚砜、二甲基甲酰胺等含硫、氮溶剂以及烃类和苯是软溶剂。相似相溶的法实质就是硬亲硬、软亲软。由于硬酸和硬碱是与离子键相联系的,而软酸与软碱的作用是与共价键相联系的,因此也与极性有关。强极性物质较硬,弱极性物质较软,所以极性相近者相溶,也是软硬酸碱原则的体现。含酚、氰、汞和铬的废水治理,溶剂萃取很有效^[12]。铬用 TBP 萃取,回收率可达 99.5%, Cr(III) 是硬酸,而磷酸酯以氧为给予体原子,为硬碱,“硬亲硬”。烷基汞有毒,易被软溶剂萃取,苯是碘化甲基汞和乙基汞的良好溶剂,“软亲软”。

螯形树脂在分离和富集痕量金属元素上有重要意义^[13]。按给予体原子 O, N, S 可分成硬,交界和软碱的螯合基团。聚合芳胺如聚氮丙啶,对 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 的吸附显著;乙二醛双(2-羟缩苯胺)的功能团引入大分子的树脂上,由海水中回收 Cu^{2+} 和 U(VI) 收率达 100%。氨基苯基硫醇与乙二醛缩合形成的树脂,其中 $-\text{OH}$ 基被 $-\text{SH}$ 取代,对一些软酸如 Au(III) 、 Hg^{2+} 和 Ag^+ 选择,已用于从海水中提取金。反相分配层析技术中,用 TBP 处理过的聚四氟乙烯粉装柱,选择性地吸附 U(VI) 可用于废水中铀的提取与精制。螯形树脂实际上可视为固相络合剂,软硬酸碱原则的作用特别明显。

共沉淀分离和富集在三废治理中普遍应用,氢氧化铁用共沉淀处理含铬和砷的废水,此时铬成 Cr(OH)_3 沉淀,砷则成砷酸盐,都是硬性物。 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等可成硫酸盐沉淀被碳酸钙等富集。但软酸如 Hg^{2+} 、 Ag^+ 等通常成硫化物形式被硫化锌或硫化铅等共沉淀,这就是“软亲软”。

催化作用中软硬酸碱的作用不可忽视^[14,21],例如许多催化剂都是过渡金属,铂镍

催化体系是软酸, 它们易被软碱如硫化物等毒化。而一些铁钒等体系的硬酸, 则亦被一些硬配位体如砷酸盐致毒。

许多毒气如含砷的糜烂性毒气等都是分子体积很大的软酸或软碱, 可被活性炭吸附, 因为以 C 作为给予体原子的物质是软的。

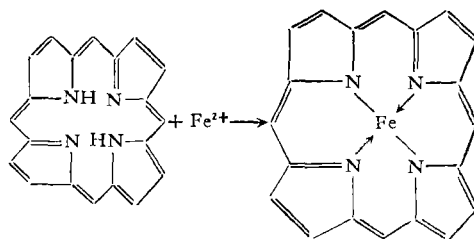
实验室及日常生活中的一些中毒或污染问题也常借助软硬酸碱原则解决, 如撒出的汞珠用硫磺粉处理, CN^- 用 Zn^{2+} 或 Fe^{2+} 稳定等。

四、环境卫生与软硬酸碱原则

对痕量元素毒性的系统研究表明^[10], 致毒机理是很复杂的, 砷、铍、镉、铬、钴、铅、锌、镍、胶体银、硫酸铜、氯锡酸钠、稀土及某些钛的化合物均可致癌^[10e]。香烟中含 As, Co, Cd 引起睾丸癌, 这些软酸主要和蛋白质中的巯基结合。尼古丁在体内结合成亚硝基碱, 1, 1-二甲基胍等与体内各种酸结合, 可引起大肠癌, 这些都是“软亲软”的例子。肉和其他蛋白质在消化后可形成一种氨基酸——巯基丁氨酸, 易使动脉硬化和变窄, 而维 B 却与之作用, 因为后者是一种软碱。柿子所含的丹宁为含多羟基的硬配位体, 易和硬酸 Fe(III) 反应, 妨碍其吸收。菠菜中含草酸, 这种二元羧酸是硬配位体, 易和钙生成沉淀, 影响钙的生理功能。亚硝胺是由胺和亚硝酸盐结合生成的, 多属于交界碱-酸衍生物, 它们能引起细胞突然变异, 有强致癌作用。洋白菜、菜花、萝卜以及某些豆类能消除亚硝胺的影响, 因为这些蔬菜中含有能分解亚硝胺的酶。

目前工业上使用的毒物增至 12000 种以上, 近年来平均每年增加 500 种^[14]。包括许多急性中毒物如 CN^- , As_2O_3 , 农药, 马钱子碱, CO 的作用与软硬酸碱原则均有关。例如 CN^- 是一种很强的软碱, 易与体内存在的各种软酸如 Cu, Zn, Cd, Fe^{2+} 等络合, 引起微量元素的比例失调, 新陈代谢机能受到影响而致毒。CO 亦为软碱, 易与血红蛋白中的 Fe^{2+}

作用, 使之失去运载 O_2 的功能, 引起窒息。 Fe^{2+} 本为一交界酸, 但形成卟啉类络合物后, 分子体积显著增大 (X -衍射结果表明, 这类化合物分子面积达 $100\text{\AA}^2$)^[15], 变形而软化。



为了消除污染的危害及进行累积中毒的治疗, 研究有效的化学药物是必要的。软硬酸碱原则在这方面的应用前景很广阔。例如常用含给电子配位体的软碱二巯基丙醇 (BAL) 治疗汞、砷中毒, 因为它们在有机体中已形成分子体积很大的软酸 (如 CH_3Hg^+ , $\text{R-As}\cdot\text{O}$ 类化合物)。治疗铍中毒则用精金三羧酸, 因为它为含氧的配位体, 较硬。这些都是利用“软亲软、硬亲硬”。氯化铵用为铅的抗毒剂。维生素 C 即抗坏血酸有时被说成医治感冒到癌症的万灵药, 但它对金属是良好的防锈剂, 可部分取代金属处理中与 Cr(VI) 有关的一些生产工序。铬酸盐剧毒, 近来发现是强烈的致癌毒物, 据称维生素 C 对 Cr(VI) 有某种疗效。由于 Cr(VI) 是一种硬酸, 而抗坏血酸是含多个氧原子的硬配位体 (当然也可能是起了某种氧化还原作用)。对于 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 等的中毒, 特别是剂量大的急性中毒时, 用 SO_4^{2-} 盐可能有效, 因为生成沉淀, 易于排出, 它们都是硬酸和硬碱; 用 EDTA 处理, 往往会络合体内的其他金属离子。尽管都是软配位体, 但对同一污染元素的不同形式, 临床疗效差别是很大的, 例如用很多化合物试验过对汞的解毒功效^[10f]; 对 Hg^{2+} , 只有 BAL, 硫代苹果酸有效。对于苯汞, 还可用硫辛酸, 硫代乙酰胺。甲基汞则除上述软碱外更多用其他巯基乙酸, 谷胱甘肽等。因为“软度”不同。但用 EDTA, 抗坏血

酸这类硬碱,则对三者均无效。

有时人体或生物出现某种疾病是由于缺少某些必要的微量元素^[16],这是环境污染问题的另一侧面。已经证实人体必要的微量元素之一如果缺乏,会引起各种不适。铁是每个细胞的组分,血红蛋白的每个单位都含有一个作为活性中心的铁原子,其配位体是卟吩核,交界碱氮是交界酸 Fe^{2+} 的给予体原子,这是软硬酸碱原则在生物化学上最重要的应用。人体一旦缺铁,血红蛋白制造受阻,氧的输送梗塞,肤色苍白。轻度缺铁的儿童,注意力明显降低。应当在膳食中加足够的铁(每天 10—18 毫克)。多吃富含维生素 C 的食物,因为抗坏血酸与铁易络合,前者是分子体积较大的羧酸配位体,较软,也是一种交界碱。核酸是遗传讯息的携带者,常与较软的金属离子如 V、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 作用,因为它是分子量很大的聚核苷酸。缺少这些金属成分,就会影响核酸的代谢,从而失去味觉(缺少 Cu、Zn),患糖尿病(缺 Cr)等。对其他生物也如此。土壤缺锌,引起植物中叶绿素缺乏,果树会得“萎黄病”;缺锰,引起燕麦的“灰斑病”;生长在已疏干的泥炭沼泽上的植物,因为缺铜,引起退绿、枯萎卷叶的“白瘟症”。羊的饲料缺铜时产生神经性的摇摆,而铜太多时,家畜会得贫血病;土壤缺钴($<5 \times 10^{-4}\%$),草料中钴不足,因而使羊得“地方消瘦病”;如果硒多,动物得蹄溃疡、脱角和掉毛等病症;土壤和饲料中镍量高时,由于镍多富集在角膜上,家畜因而失明。此外火山喷发时,常带出大量 HF,使附近土壤和水中氟含量明显增高。当土壤中氟超过

0.05%,水中超过 5ppm 时,过剩的氟引起动物的“牙齿斑釉病”。因为牙中多 Ca^{2+} ,为一硬酸,而 F^- 又是硬碱,“硬亲硬”生成 CaF_2 ,使 Ca 与 P 比例失调。以上由于环境科学的范围广阔,许多微量元素的作用机理尚未阐明,也由于软硬酸碱原则本身的标度问题有待解决,因此有关讨论还很肤浅。但 SHAB 原则简明直观,随着这一基础理论研究的深入,将有助于环境科学的系统化。

参 考 文 献

- [1] Pearson, R. G. Ed., *Hard and Soft Acids and Bases*, 1973, a. p. 5; b. p. 20; c. p. 1; d. p. 53; e. p. 611; f. p. 177.
- [2] Ho Tse-lok, *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*, Academic Press Inc. 1976, p. 162.
- [3] 南京大学化学系无机化学组,化学通报,5, 311; 6, 366(1976).
- [4] 沈宏康,化学通报,5, 291(1976).
- [5] 刘祁涛,化学通报,6, 346(1976).
- [6] 戴安邦,化学通报,6, 28(1978)
- [7] Умланд, Ф., (F. Umland), Ж. Анал. Хим., 33 (3), 612(1978).
- [8] 张正斌、刘莲生,科学通报,22(4, 5), 164(1977); 22(6), 343(1977).
- [9] Burrows, W. D., *CRC Critical Reviews in Environ. Control*, 7, 167(1977).
- [10] Goyer, R. A., Mehlman, M. A., *Toxicology of Trace Elements*, John Wiley & Sons, 1977, a. p. 6; b. p. 23; c. p. 15; d. p. 65; e. p. 257—282; f. p. 14—18.
- [11] 袁承业,化学通报,2, 99(1976).
- [12] Sugu, A., Ogawa, N., *Talanta*, 26(10), 970 (1979).
- [13] 馆稔(カ)著,薛德榕等译,环境科学,科学出版社,1978年141页.
- [14] 童沈阳,化学试剂,3, 160(1979).
- [15] Mertz, W., *Science Year*, 1973, p. 93.