

# 金属氢氧化物在环境研究中的意义及其溶度积的估算

张朝平

吴乾文 齐大勇 周天泽

(贵州大学化学系)

(中国科学院环境化学研究所)

环境中金属的氢氧化物分布很广泛,在环境治理、污染研究及环境分析化学中均有重要应用。在106种已知元素中有80种是金属,它们在环境中大量存在而又十分活泼,在氧和水的作用下,外层电子移去形成离子,继而水解成氢氧化物,成为土壤和许多矿体的主要成分。在各种环境水体中,金属氢氧化物是水解产物(如 $\text{AlOH}^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ )、聚合物( $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ 、 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{33}^{7+}$ )、络合物( $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ )以及胶体等诸存在形式的基础<sup>[1]</sup>。在大气飘尘、废渣及某些工厂(如玻璃厂、水泥厂)的烟尘中,氧化物或氢氧化物也是金属存在的主要形式。它们对环境及人体健康产生巨大影响。许多元素的氢氧化物和氧化物如氢氧化铍、氧化锑、氧化汞是剧毒物<sup>[2]</sup>。远洋中U(VI)的水解产物据估算约有57.1%的 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 形式存在<sup>[3]</sup>。许多化合物(如 $\text{Al}_2\text{S}_3$ 和 $\text{NaCN}$ )在固体和干燥时虽能存在,但在遇水或溶解时就强烈水解成金属氢氧化物并释出相应的气体(如 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{HCN}$ ),影响到它们的运输和贮存。因此探讨金属氢氧化物的形成对污染的影响,对环境科学是很有意义的。从六十年代在高价金属元素(如Zr、Hf、Th、Nb、Ta、U)研究中提出的离子状态问题,目前在环境研究中倍受注意;关于离子存在的一般形式及其反应性能已作过介绍<sup>[4]</sup>,但结合环境研究实践,对金属氢氧化物这一重要存在形式进行系统讨论,在国内外文献中似尚未见。

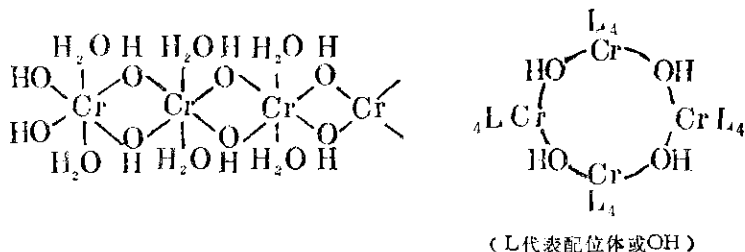
本文尝试就金属氢氧化物在环境研究中的应用作一简介,并利用化学键参数(金属离子电荷及半径)提出了一个计算其特征常数——在水中溶度积的经验方程式,对一些尚未测出的金属氢氧化物溶度积进行预测。

## 一、金属氢氧化物形成的一般规律

元素的氢氧化物或氧化物是各该元素的化合物中最重要的,在这里仅从有关离子状态理论、软硬酸碱原则及应用角度述及几点。

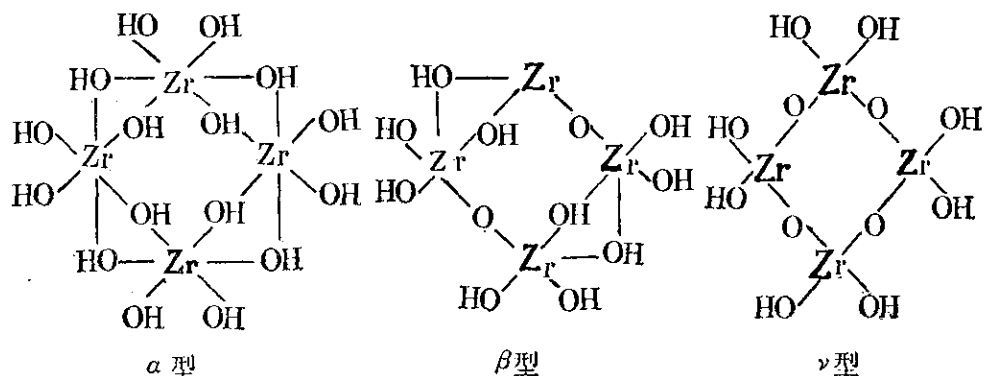
1. 离子状态 从溶液中离子状态的有关研究看,元素氢氧化物的形成方式及性质与各该元素在周期表中的位置有关。碱金属及碱土金属的氢氧化物,在水溶液中通常是在水解的基础上形成晶形物;高价金属(如Al、Sn、Bi)的氢氧化物则系以桥式或环式聚合,形成胶体沉淀;过渡金属情况较复杂,除上述两种方式以外,还可能有缩合作用(如Mo、W、V)形成阴离子。

但是上述各种作用不能截然分开。例如 $\text{Be}^{2+}$ 在浓度低时水解成 $\text{BeOH}^+$ ,浓度高时则聚合成 $\text{Be}_2\text{OH}^{3+}$ 、 $\text{Be}_2\text{O}^{2+}$ 、 $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ 、 $\text{Be}_5(\text{OH})_7^{3+}$ 、 $\text{Be}_6(\text{OH})_4^{3+}$ 等。例如Cr在三价时可呈链状聚合物或环状聚合物;



在六价时则易于缩合成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子。

聚合情况也很复杂，许多金属氢氧化物（铁、铝、锆的氢氧化物）在刚生成易溶于酸，但加热或长时间放置后却不易溶解，且不好过滤，易透过滤纸。这可能是发生了聚合的变体，例如由羟桥聚合态向氧桥聚合态转化。锆的氢氧化物有 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型和 $\gamma$ 型三种四聚合态：



金属离子的羟桥聚合体通过酸化一般较易解聚，但转变成氧桥聚合态则难以解聚。

2. 软硬酸碱原则<sup>[5]</sup>  $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 均为硬碱，主要和硬酸结合。Fe、Al等易与空气中氧结合再生成水合物，因而铁易生锈，铝器表面亦有一层致密之氧化物膜，铝盐溶液对鱼类剧毒，亦可能与其水解成含羟基的离子有关，海底各种矿床多为高价金属的氧化物或水合氧化物，因为高价离子如 $\text{Mn(IV)}$ 、 $\text{Ti(IV)}$ 等为硬酸。这些都是硬亲硬的名例。与此相反，一些软酸如贵金属Au、Pt、Pd在环境中不易成氢氧化物等存在。

3. 生成条件 从实用的角度看，金属氢氧化物的生成与介质的pH值及其它络合剂存在关系甚大。就简单水溶液体系而言，金属氢氧化物生成的适宜pH值是一有用数据（表1）。通常用 $10^{-2}M$ 溶液进行试验较方便，以溶液中残留0.1%作为定量转化的标度。当然不一定所有的金属氢氧化物都是沉淀，例如 $\text{ZnO}_2^{2-}$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 都是相应氢氧化物 $\text{Zn(OH)}_2$ 、 $\text{Al(OH)}_3$ 等的缩合物。另外还有一些氢氧化物的沉淀中含有其它阴离子，形成所谓碱式盐如 $\text{BiOCl}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ，因而不是纯粹的氢氧化物。这些在环境污染研究中都必须经常留意。表1中第一行数字表示开始沉淀的pH值，一般在3个pH范围内沉淀完全。第二行数字表示该氢氧化物可在碱性介质中再溶解。例如 $\text{Al(III)}$ 在 $\text{pH}=4.1$ 开始沉淀， $\text{pH}=6.2$ 沉

淀完全，pH=9.2开始溶解，pH=11.9溶解完全。

几种金属氢氧化物沉淀的适宜pH值 表 1

| 金属离子  | pH值          | 金属离子  | pH值        | 金属离子    | pH值        |
|-------|--------------|-------|------------|---------|------------|
| 碱金属   | >14          | Th(Ⅳ) | 3.5        | Hg(Ⅰ)   | 不稳定        |
| Ca(Ⅱ) | 12.7         | U(Ⅳ)  | 8.5        | Hg(Ⅱ)   | 2.4        |
| Sr(Ⅱ) | 13.5         | U(Ⅳ)  | 3.4        | As(Ⅲ、Ⅴ) | 可溶、中性      |
| Ba(Ⅱ) | 13.9         | U(Ⅵ)  | 4.2        | Sb(Ⅲ)   | 0-11       |
| Mg(Ⅱ) | 9.7          | Ga(Ⅲ) | 3.2-9.7~13 | Sb(Ⅴ)   | 0-10       |
| Al(Ⅲ) | 4.1-9.2~11.9 | In(Ⅲ) | 3.9-14     | Sn(Ⅱ)   | 1.7-13     |
| Be(Ⅱ) | 2.3-5.2~13.7 | Mn(Ⅱ) | 8.5-12     | Sn(Ⅳ)   | 0.5-9~14   |
| Fe(Ⅱ) | 7.7-强碱       | Mn(Ⅲ) | 2.9        | Ge(Ⅳ)   | 中性、其它时溶    |
| Fe(Ⅲ) | 2.5          | Mn(Ⅳ) | 0.7        | V(Ⅳ)    | 4.1-8.5~14 |
| Cr(Ⅱ) | 6.7          | Ni(Ⅱ) | 6.2-强碱     | V(Ⅴ)    | 2.1-8      |
| Cr(Ⅲ) | 4.8-15       | Co(Ⅱ) | 7.4-强碱     | Mo(Ⅵ)   | 0-1~2      |
| Re(Ⅲ) | 6~7          | Co(Ⅲ) | 0.7        | W(Ⅵ)    | 0-7        |
| Sc(Ⅲ) | 4.8          | Zn(Ⅱ) | 6.8-13.8   | Ag(Ⅰ)   | 3.5-14     |
| Ce(Ⅲ) | 7.3          | Cd(Ⅱ) | 8.1        | Ag(Ⅱ)   | ~1         |
| Ce(Ⅳ) | 1.0          | Cu(Ⅰ) | 1.3        | Tl(Ⅰ)   | 12.4       |
| Ti(Ⅲ) | 1~3          | Cu(Ⅱ) | 6.3-强碱     | Tl(Ⅲ)   | 0.3        |
| Ti(Ⅳ) | 0.5          | Pb(Ⅱ) | 7.5-13.0   | Te(Ⅳ)   | 4.1-8      |
| Zr(Ⅳ) | 2.4-16       | Bi(Ⅲ) | 4.9-15.0   | Si(Ⅳ)   | 0-7.5~强碱   |

二、金属氢氧化物及氧化物在环境科学研究中的应用

本节讨论的是溶解度较小的金属氢氧化物及氧化物在环境污染、三废治理和环境污染分析监测上的某些特殊和有趣的应用。

1. 环境污染 对河流底泥上吸附的各种痕量成分的研究表明，氢氧化物的形成有重要意义。例如黄河泥沙中含有相当高的砷，但经澄清后的水中砷含量却很低，氧化砷吸附在泥沙等悬浮体上。曾以逐级提取法肯定了湘江底泥的表层沉积物中，许多重金属如Pb、Fe、Cd、Mn的水合氧化物结合态占大部分。蓟运河污染研究中，曾确定化工厂排污水中汞多以HgOHCl形式存在，这种形式的汞可试用覆盖法治理之<sup>[8]</sup>，方式之一是用1毫米的FeS+1厘米砂层覆盖被汞污染的底泥，因为FeS水解生成H<sub>2</sub>S及Fe(OH)<sub>3</sub>，前者与Hg(Ⅱ)络合并转成较稳定的HgS，后者对汞强烈吸附。另外北海、中南海及故宫等古建筑环境土壤中，汞含量达11ppm以上，许多取样点超过100ppm，为日本水俣湾底泥汞平均量(52.78ppm)的两倍，承德外八庙土壤中汞的平均含量达921.8ppm，估计许多佛教或古宗教圣地附近的土壤中，可能也存在由于彩绘颜料而引起的汞污染。虽然这些汞大部分以较稳定的HgS形式存在，但水体在氧充足时，结合的硫被氧化成SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，而汞则可转化成溶度较大的氢氧化物引起进一步的污染。

在基流反应器上研究了ppm级SO<sub>2</sub>与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MnO<sub>2</sub>在烟道尘和降尘中的相互作用。结果表明，不同氧化物与SO<sub>2</sub>的作用不同。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SO<sub>2</sub>的作用基本上属于可逆物理吸附；MnO<sub>2</sub>与SO<sub>2</sub>的物理吸附成分少，化学吸附和化学反应为主。因此不同金属的氧化物对污染成分的作用不同，在环境中起不同的作用。

2. 环境治理 利用金属氢氧化物作为载体进行分离和富集,在三废治理中是常用的。例如氢氧化铁用于共沉淀废水中的铬和砷,此时铬成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,砷则成砷酸盐。铀不仅是 $\alpha$ 射线的放射体(半衰期长达 $4.5 \times 10^9$ 年),且其子体也剧毒,用氢氧化物沉淀吸附载体法处理含铀废水<sup>[7]</sup>效果很好。有许多氢氧化物可完全吸附铀,其适宜pH范围为: $\text{Fe}(\text{OH})_3$  6.0~8.0;  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  6.0~10.0;  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  9.0以上;  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  9.0左右。对含有 $\text{CO}_3^{2-}$ 的铀废水,在pH10.5以上加入过量 $\text{Ca}^{2+}$ 离子,使其生成 $\text{CaCO}_3$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀,可将铀载带完全。三价铈的氢氧化物溶度积很小,可先将铈用氯气氧化,再用氢氧化铝从大体积水相中载带之;此法可用于废水中微量铈的治理。

在酸性溶液中易水解的金属离子可被 $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 收集。此系利用 $\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{MnO}_4^-$ 反应生成水合氧化锰胶体,其特点是选择性好。例如在0.5M硝酸中,对Sb、Bi和Sn特别有效;在0.01~0.1M硝酸中,Pb可完全被载带; $\text{Fe}(\text{III})$ 可从6M $\text{HClO}_4$ 中共沉淀;其它元素共沉淀的条件为:As, 0.03~0.5M $\text{HNO}_3$ ; Ce, 1M $\text{HNO}_3$ ; Mo, 0.016M $\text{HNO}_3$ 或pH2.0~5.3; Tl, 1M $\text{HNO}_3$ ; W, 0.1~0.2M $\text{HNO}_3$ ; Co, 海水; Ga, pH1.5。

氢氧化物除用于金属污染物的共沉淀外,还可用于处理有机污染物。新近提出了一种复合的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 颗粒吸附剂<sup>[8]</sup>可处理纸浆有色废水、含油废水、表面活性剂废水和染料工厂的废水。研究表明,它们对废水的脱色具有较高效能,同时对COD也有一定降解能力,还可吸附废水中的阴离子染料。无论在吸附容量、吸附速率动力学数据,还是实验装置试验效果均比活性炭优越。

3. 环境分析 在此领域里氢氧化物的应用也是很有意思的。例如用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀,可以确定As的价态;pH<8.5,可使As(V)共沉淀完全、As(III)则不沉淀。 $\text{Te}(\text{IV})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 的共沉淀也是定量的。ppb级的 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 共存于人尿中, $\text{Cr}(\text{III})$ 用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在pH5.5~10.5时载带, $\text{Cr}(\text{VI})$ 留于滤液中。海水中的痕量金属可用新生成的氢氧化铁共沉淀,例如Mo可在pH3.0~4.0被吸附,但W在pH8.2时吸附,此时Mo不吸附,故可分离之。

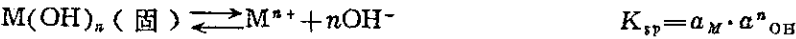
一种氢氧化铝的悬浮液在废水样品前处理中常用作脱色剂,为环境分析实验室所必备,其制备方法为:将12.5克硫酸铝钾 $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 或硫酸铝铵溶于1升蒸馏水中,温热至60℃,在搅拌下缓缓加入55毫升浓氨水;放置约1小时,用连续倾泻法洗至滗出液中无 $\text{Cl}^-$ ,悬浮液的最后体积约为1升。

利用某些氢氧化物的两性,在分析中用以消除干扰,例如在强碱性介质中测Cd,锌的允许量较通常弱碱性时提高近100倍。

除上述各种应用外,胶状氢氧化铝是一种良好的药剂,用以治疗消化不良;氢氧化钙与蔗糖形成 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaO}$ 的分子加合物,自糖浆中析出,故用来净化糖;氢氧化铜络合物溶液可溶解纤维,在所得的纤维溶液中若加酸或用水稀释,纤维复沉淀出,在提纯和制备上均有重要应用。

### 三、金属氢氧化物溶度积的定量估算

由于金属氢氧化物在生产、科研和日常生活中的重要性,也由于大多数金属氢氧化物在水中的溶解度均不大,所以作为溶解度定量表征的基本参数——溶度积的研究,早就引起人们的重视,例如曾提出 $\text{p}K_{sp}$ 与电负性 $\Delta X$ 有关(Cliford, 1957);



式中  $a_M$  或  $a_{OH}$  为相应  $M$  及  $OH^-$  的活度,  $K_{sp}$  为热力学溶度积, 为简便计略去电荷, 且用浓度代替活度。

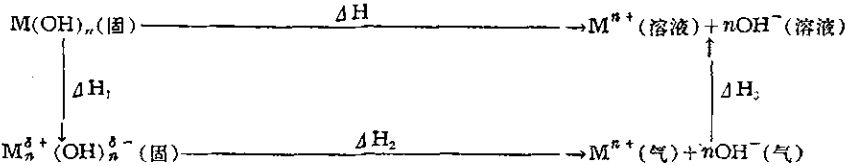
$$pK_{sp} = a - b \cdot \Delta x$$

式中  $pK_{sp}$  为金属氢氧化物溶度积  $K_{sp}$  的负对数,  $\Delta x$  为该金属的电负性,  $a, b$  为常数。此式虽简单, 但只适用于少数元素。还有许多公式, 但计算过于复杂且应用范围有限。

我们利用化学键参数<sup>[9]</sup>如金属离子电荷( $n$ )、半径( $r_M$ )、电负性( $x$ )及氢氧离子的半径( $r_{OH^-}$ ), 探讨了它们与金属氢氧化物溶度积的关系。我们认为各种金属氢氧化物溶解度之所以不同, 是由于金属离子在固相中与反离子及水分子的作用不同, 是物理作用与化学作用的综合结果。可以大致归纳为下述几项:

1. 物理项 包括从金属离子自身考虑的静电项及从金属氢氧化物总体考虑的溶剂化项。  
 (1) 静电项 用  $n^2x/r_M$  表征。其中  $n^2/r_M$  与金属离子的静电势能成正相关, 它表示离子中电荷的影响; 我们考虑了原子的电负性, 从而注意了该金属离子对邻近离子电子云的影响。因此静电项实际上是极化作用的标度。  
 (2) 溶剂化项 用  $\sum Z_z / (r_M + r_{OH^-})$  表征。式中  $\sum Z_z$  为该金属氢氧化物中阳、阴离子电荷数之和, 例如  $Al(OH)_3$ ,  $\sum Z_z = 3 + 3 = 6$ 。此项表示金属离子和水分子的作用。

我们试从热力学角度来理解上述物理项的意义。金属氢氧化物的溶解过程可表示为:



整个过程的热焓变化为:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$\Delta H_1$  与极化作用特别是与元素电负性有关,  $\Delta H_2$  与金属离子  $M^{n+}$  及  $OH^-$  离子之间的静电势能成正比。这两项相当于上述之静电项。  $\Delta H_3$  是溶剂化过程的热焓变化。因此可得出:

$$\Delta H = \Delta H_{(\text{静电})} + \Delta H_{(\text{溶剂化})}$$

各 类 金 属 离 子 的  $k$  和  $b$  值 表 2

| $M^{n+}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | $k$  | $b$  | 外层电子构型                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup>                                                                                                                                                                                                                 | 1.0  | 1.6  | s <sup>2</sup> 或s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>                               |
| Tl <sup>3+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , (Ag <sup>2+</sup> , Ag <sup>3+</sup> ), Au <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup>                                                                                                                                                                               | 1.5  | 19.0 | d <sup>8</sup> (x>5)                                                        |
| Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> (Ni <sup>3+</sup> ), Co <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup>                                                                                                                                       | 0.94 | 7.5  | d <sup>8</sup> (x=3-9)                                                      |
| Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , (Re <sup>3+</sup> ), Ac <sup>3+</sup> , Pa <sup>3+</sup> , U <sup>3+</sup> , Np <sup>3+</sup> , Pu <sup>3+</sup> , Am <sup>3+</sup> , Cm <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Ge <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , Pb <sup>4+</sup> | 0.94 | 11.0 | d <sup>8</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> (x=0和>9)和f <sup>8</sup> (x≤13) |
| Ru <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Hf <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , U <sup>4+</sup> , Pu <sup>4+</sup> , Np <sup>4+</sup>                                                                                                                                                                            | 1.50 | 11.0 | d <sup>8</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> (x<5)或f <sup>8</sup> (x<5)     |
| Ru <sup>4+</sup> , Nb <sup>5+</sup> , Ir <sup>4+</sup> , Os <sup>4+</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1.0  | -3.5 | d <sup>8</sup> (x<5)                                                        |

若干金属氢氧化物的 $pK_{sp}$ 值

表 3

| 离 子              | $r_M(\text{\AA})$ | $x$  | $k$  | $b$  | $pK_{sp}(\text{计})$ | $pK_{sp}(\text{实})$ | $\Delta\%$ |
|------------------|-------------------|------|------|------|---------------------|---------------------|------------|
| Be <sup>2+</sup> | 0.35              | 1.47 | 1.0  | 1.2  | 21.36               | 21.15               | +0.95      |
| Mg <sup>2+</sup> | 0.72              | 1.23 | 1.0  | 1.6  | 10.75               | 10.74               | +0.09      |
| Ca <sup>2+</sup> | 1.26              | 1.04 | 1.0  | 1.6  | 6.67                | 5.26                | +26        |
| Sr <sup>2+</sup> | 1.39              | 0.99 | 1.0  | 1.6  | 6.23                | 3.50                | +75        |
| Al <sup>3+</sup> | 0.53              | 1.47 | 1.0  | 1.6  | 31.14               | 31.70               | -1.7       |
| Ga <sup>3+</sup> | 0.76              | 1.82 | 1.0  | 1.6  | 26.56               | 26.15               | +1.5       |
| In <sup>3+</sup> | 0.79              | 1.49 | 1.0  | 1.6  | 21.90               | 22.85               | -4.1       |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.67              | 1.60 | 1.0  | 1.6  | 13.55               | 12.7                | +6.7       |
| Pb <sup>2+</sup> | 1.45              | 1.55 | 1.0  | 1.6  | 7.5                 | 6.8                 | +10        |
|                  |                   |      |      |      |                     |                     |            |
| Tl <sup>3+</sup> | 0.88              | 1.44 | 1.5  | 19.0 | 45.9                | 45.2                | +1.7       |
| Sn <sup>2+</sup> | 1.36              | 1.72 | 1.5  | 19.0 | 29.14               | 28.10               | +3.7       |
| Pd <sup>2+</sup> | 1.00              | 1.35 | 1.5  | 19.0 | 30.1                | 30.0                | +0.33      |
| Pt <sup>2+</sup> | 0.72              | 1.44 | 1.5  | 19.0 | 34.45               | 35.0                | -1.6       |
|                  |                   |      |      |      |                     |                     |            |
| Zn <sup>2+</sup> | 0.89              | 1.66 | 0.94 | 7.5  | 16.5                | 16.94               | -2.6       |
| Cd <sup>2+</sup> | 1.09              | 1.46 | 0.94 | 7.5  | 14.32               | 14.23               | +0.6       |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.84              | 1.75 | 0.94 | 7.5  | 17.38               | 17.19               | +1.0       |
| Ni <sup>3+</sup> | 0.60              | 1.75 | 0.94 | 7.5  | 35.67               | 37.0                | -3.7       |
| Co <sup>2+</sup> | 0.88              | 1.70 | 0.94 | 7.5  | 16.74               | 15.1                | +6.6       |
| Co <sup>3+</sup> | 0.52              | 1.70 | 0.94 | 7.5  | 38.8                | 40.5                | -4.0       |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.91              | 1.64 | 0.94 | 7.5  | 16.25               | 15.1                | +7.6       |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.55              | 1.64 | 0.94 | 7.5  | 36.33               | 37.42               | -3.0       |
| Cr <sup>2+</sup> | 0.73              | 1.56 | 0.94 | 7.5  | 17.7                | 17.0                | +4.0       |
| Cr <sup>3+</sup> | 0.62              | 1.56 | 0.94 | 7.5  | 32.3                | 31.2                | +3.5       |
|                  |                   |      |      |      |                     |                     |            |
| Cu <sup>+</sup>  | 0.96              | 1.75 | 0.94 | 11.0 | 13.6                | 14.0                | -3.0       |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.87              | 1.75 | 0.94 | 11.0 | 20.53               | 19.66               | +4.4       |
| Sc <sup>3+</sup> | 0.73              | 1.20 | 0.94 | 11.0 | 28.2                | 29.0                | -2.8       |
| Y <sup>3+</sup>  | 0.89              | 1.11 | 0.94 | 11.0 | 24.5                | 24.2                | +1.4       |
| La <sup>3+</sup> | 1.32              | 1.03 | 0.94 | 11.0 | 20.3                | 19.0                | +6.5       |
| Ce <sup>3+</sup> | 1.03              | 1.03 | 0.94 | 11.0 | 22.9                | 23.0                | -0.3       |
| Pr <sup>3+</sup> | 1.01              | 1.07 | 0.94 | 11.0 | 22.78               | 21.17               | +7.6       |
| Nd <sup>3+</sup> | 0.995             | 1.07 | 0.94 | 11.0 | 22.87               | 23.92               | -4.0       |
| Sm <sup>3+</sup> | 0.964             | 1.07 | 0.94 | 11.0 | 23.07               | 22.08               | +4.4       |
| Eu <sup>3+</sup> | 0.95              | 1.01 | 0.94 | 11.0 | 22.91               | 23.05               | -0.6       |
| Gd <sup>3+</sup> | 0.938             | 1.11 | 0.94 | 11.0 | 23.88               | 27.0                | -11.5      |
| Tb <sup>3+</sup> | 0.923             | 1.10 | 0.94 | 11.0 | 24.0                | 21.7                | +10.6      |
| Dy <sup>3+</sup> | 1.05              | 1.10 | 0.94 | 11.0 | 22.6                | 21.9                | +3.5       |
| Er <sup>3+</sup> | 0.881             | 1.11 | 0.94 | 11.0 | 24.5                | 23.5                | +4.3       |
| Tm <sup>3+</sup> | 0.869             | 1.11 | 0.94 | 11.0 | 24.8                | 23.5                | +5.6       |
| Yb <sup>3+</sup> | 0.858             | 1.06 | 0.94 | 11.0 | 24.5                | 25.06               | -2.2       |
| Lu <sup>3+</sup> | 0.99              | 1.14 | 0.94 | 11.0 | 23.46               | 23.72               | -1.1       |
| Th <sup>3+</sup> | 1.08              | 1.11 | 0.94 | 11.0 | 22.4                | 21.7                | +3.2       |
| Am <sup>3+</sup> | 1.01              | 1.20 | 0.94 | 11.0 | 23.9                | 24.0                | -0.5       |
|                  |                   |      |      |      |                     |                     |            |
| Ru <sup>3+</sup> | 0.82              | 1.42 | 1.50 | 11.0 | 39.3                | 38.0                | +3.4       |
| Ti <sup>3+</sup> | 0.81              | 1.32 | 1.50 | 11.0 | 38.1                | 40.0                | -4.8       |

续表

| 离 子              | $r_M(\text{\AA})$ | $x$  | $k$  | $b$  | $pK_{sp}(\text{计})$ | $pK_{sp}(\text{实})$ | $\Delta\%$ |
|------------------|-------------------|------|------|------|---------------------|---------------------|------------|
| Ti <sup>4+</sup> | 0.75              | 1.32 | 1.50 | 11.0 | 60.0                | 58.3                | +3.0       |
| Zr <sup>4+</sup> | 0.86              | 1.22 | 1.50 | 11.0 | 51.5                | 52.0                | -1.0       |
| Hf <sup>4+</sup> | 0.85              | 1.23 | 1.50 | 11.0 | 52.18               | 54.43               | -4.0       |
| Ce <sup>4+</sup> | 0.80              | 1.03 | 1.50 | 11.0 | 49.0                | 50.8                | -3.6       |
| Th <sup>4+</sup> | 1.14              | 1.11 | 1.50 | 11.0 | 40.25               | 41.14               | -2.1       |
| Ru <sup>4+</sup> | 0.67              | 1.42 | 1.0  | -3.5 | 35.7                | 34.0                | +5.0       |
| Nb <sup>5+</sup> | 0.46              | 1.23 | 1.0  | -3.5 | 70.2                | 71.0                | -1.1       |

这样, 不难看出此物理项实即金属氢氧化物溶解(或生成)过程中的焓变。

2. 化学项 与金属离子的电子构型有关, 对相似电子构型的各元素, 化学作用对 $K_{sp}$ 的影响可用一常数表征。

综合上述各项的作用, 可得到经验方程:

$$pK_{sp} = k \left( \frac{n^2}{r_M} x + \frac{\sum Z_{\pm}}{r_M + r_{OH^-}} \right) + b$$

式中  $k$  和  $b$  是与金属离子电子构型有关的常数, 将它们分为以下六组(表2)。

现将若干金属氢氧化物的 $pK_{sp}$ 计算值与实验值对照列于表3。

表3中 $pK_{sp}$ (实)取自文献[14、15]。对51种金属氢氧化物计算的结果表明, 误差在 $\pm 5.0\%$ 以下的占80%。考虑到 $K_{sp}$ 实测的困难以及一些键参数的准确度, 该结果应称满意。 $k$ ,  $b$ 系用作图法求出。

根据以上提出的关系式, 我们对一些未知的或尚未测出的金属氢氧化物的 $pK_{sp}$ 作了试算, 结果如表4。考虑到Hg、As、Sb、U等在环境研究中的重要性, 也考虑到 $K_{sp}$ 是一项重要的基本数据, 因而对其进行预测及试算是有意义的。

几种金属氢氧化物 $pK_{sp}$ 的预测

表 4

| 离 子                           | $r_M(\text{\AA})$ | $x$  | $k$  | $b$  | $pK_{sp}$ | 离 子              | $r_M(\text{\AA})$ | $x$  | $k$  | $b$  | $pK_{sp}$ |
|-------------------------------|-------------------|------|------|------|-----------|------------------|-------------------|------|------|------|-----------|
| Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | 1.11              | 1.44 | 1.5  | 19.0 | 29.65     | Pu <sup>3+</sup> | 1.08              | 1.22 | 0.94 | 11.0 | 23.19     |
| Hg <sup>2+</sup>              | 1.16              | 1.44 | 1.5  | 19.0 | 29.0      | Cm <sup>3+</sup> | 0.98              | 1.20 | 0.94 | 11.0 | 24.18     |
| Ag <sup>2+</sup>              | 0.89              | 1.42 | 1.5  | 19.0 | 31.72     | Bi <sup>3+</sup> | 0.96              | 1.67 | 0.94 | 11.0 | 28.6      |
| Ag <sup>3+</sup>              | 0.79              | 1.42 | 1.5  | 19.0 | 48.32     | Sb <sup>3+</sup> | 0.76              | 1.82 | 0.94 | 11.0 | 42.45     |
| Au <sup>3+</sup>              | 0.85              | 1.42 | 1.5  | 19.0 | 46.34     | As <sup>3+</sup> | 0.58              | 2.20 | 0.94 | 11.0 | 46.7      |
| Ir <sup>3+</sup>              | 0.87              | 1.55 | 1.5  | 19.0 | 47.84     | Sn <sup>3+</sup> | 0.69              | 1.72 | 0.94 | 11.0 | 53.0      |
| Ag <sup>+</sup>               | 1.23              | 1.42 | 0.94 | 7.5  | 9.35      | Ge <sup>4+</sup> | 0.53              | 2.02 | 0.94 | 11.0 | 73.2      |
| Au <sup>+</sup>               | 1.37              | 1.42 | 0.94 | 7.5  | 9.26      | Pb <sup>4+</sup> | 0.84              | 1.55 | 0.94 | 11.0 | 42.7      |
| Pm <sup>3+</sup>              | 0.979             | 1.07 | 0.94 | 11.0 | 23.06     | U <sup>4+</sup>  | 0.97              | 1.22 | 1.50 | 11.0 | 47.8      |
| Ho <sup>3+</sup>              | 0.894             | 1.10 | 0.94 | 11.0 | 24.3      | Pu <sup>4+</sup> | 0.93              | 1.22 | 1.50 | 11.0 | 48.7      |
| Ac <sup>3+</sup>              | 1.18              | 1.10 | 0.94 | 11.0 | 21.43     | Np <sup>4+</sup> | 0.95              | 1.22 | 1.50 | 11.0 | 48.0      |
| Pa <sup>3+</sup>              | 1.13              | 1.14 | 0.94 | 11.0 | 22.17     | Ir <sup>3+</sup> | 0.77              | 1.55 | 1.0  | -3.5 | 33.2      |
| U <sup>3+</sup>               | 1.06              | 1.22 | 0.94 | 11.0 | 23.46     | Os <sup>3+</sup> | 0.88              | 1.52 | 1.0  | -3.5 | 28.4      |
| Np <sup>3+</sup>              | 1.04              | 1.22 | 0.94 | 11.0 | 23.64     |                  |                   |      |      |      |           |

(下转第65页)

(上接第72页)

### 参 考 文 献

- [1] 周天泽, 环境科学, 1979 ( 3 ), 58。
- [2] L.Friberg, G.F.Nordberg and V.B.Vouk, Handbook on the Toxicology of Metals, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, P.25 P.26 ( 1979 )。
- [3] 周天泽, 环境科学, 1 ( 5 ), 31 ( 1980 )。
- [4] 慈云祥、周天泽, 化学试剂, 2 ( 2 ), 1; ( 4 ), 1 ( 1980 )。
- [5] 周天泽, 环境科学, 2 ( 3 ), 68 ( 1981 )。
- [6] 许坤、孙景芳、王子健、彭安, 环境科学, 3 ( 2 ), 24 ( 1982 )。
- [7] 李春鸿、刘跃田, 环境科学, ( 3 ), 39 ( 1979 )。
- [8] 童步清、姚萍萍, 环境化学, 1 ( 1 ), 56 ( 1982 )。
- [9] 陈念貽, 键参数函数及其应用, 第102页, 科学出版社, 北京 ( 1976 )。