

海洋化学中的线性自由能关系*

III. 盐度效应和离子交换剂/配位体效应

王修林 张正斌

(山东海洋学院, 青岛)

提要 本文应用 LFERs 讨论了海洋化学中盐度对海水中弱酸解离常数的影响, 金属离子在海洋悬浮颗粒上的表面离子交换反应以及各种金属离子与海水中主要无机配位体的络合反应。根据 E-C 方程和文献数据证明了海水介质中主要无机配位体与各种金属离子形成的络合物表观稳定常数之间存在着 LFERs。发现海洋中悬浮颗粒与 Cu, Zn, Cd 形成的表面配位络合物表观稳定常数之间也存在着 LFERs。根据化学热力学简单讨论了海水中 H₂O, H₂CO₃, H₃BO₃ 等弱酸的表观解离常数, 并且发现其相互间亦存在着 LFERs。这表明在各种盐度下的弱酸表观解离常数可根据 LFERs 确定。

近几十年来, 通过对化学反应性的研究表明, 一个反应系列与另一个相关反应系列的平衡常数或速率常数的对数之间广泛存在着一种经验线性关系, 通常人们把这种经验关系称作线性自由能关系 (LFER)。LFER 最简单而较普遍的形式是:

$$\log k_i^I = m \log k_i^{II} + c \quad (1)$$

其中, k_i 代表反应系列 I 和 II 与 i 组份相应的平衡常数或速率常数, m 和 c 为经验常数, 它决定于反应条件及所比较反应系列的性质。可能有平衡-平衡、速率-速率或平衡-速率关系。事先人们并不知道为什么存在这种关系, 但这种不同反应系列之间的“相关性”却是一种有用的经验度量, 使人们通过一个系列反应性的趋势, 由此得到相关系列反应性的信息。

一个反应系列的化学反应性决定于作用物的性质 (如带有不同取代基的反应物其化学反应性亦不同), 反应条件 (如溶剂变化、离子强度变化等) 以及“进攻试剂”的性质等等。第一种情况可得到结构反应性关系; 第二种情况可得到溶剂或介质等反应性关系; 最后一种情况可得到试剂反应性关系。关于这方面的研究已有相当数量的论文发表, 但关于海洋化学的 LFER 却很少。张正斌和刘莲生^[3,4] 总结了海洋中金属离子与主要无机配位体, 如 Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, OH⁻ 等; 有机配位体, 如腐植酸、氨基酸等之间化学反应的 LFER 和金属元素-固体作用的表观表面络合稳定常数之间的 LFER。并把 LFER 关系应用到海水中常量元素和微量元素的存在形式、海水中微量元素-固体粒子的液-固分配和元素的停留时间, 进而推断影响液-固分配的主要因素是有机物和无机物两者。

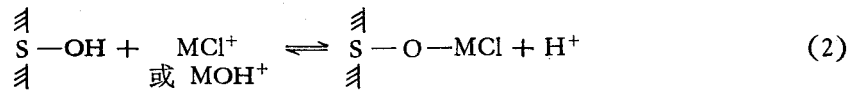
本文主要研究了反映介质反应性关系和试剂反应性关系的第二、第三种情况的 LFER。此外, 还介绍了盐度对海水中弱酸表观解离常数的影响和相应的 LFER。

收稿日期: 1983年8月5日。

* 中国科学院科学基金资助课题。

一、海水中金属-固体表面作用

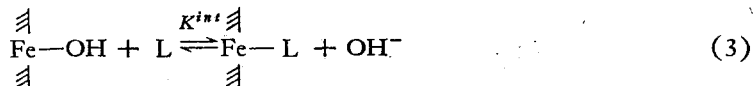
海洋化学的研究内容主要有三个：1. 元素在海水中的浓度和分布。2. 元素在海水中的溶存形式。不少作者先后提出过不同的海水化学模型，其中主要有海水离子缔合模型。最近，张正斌等^[1]从物质微观结构参数出发研究海水，提出了海洋中化学过程的 $\Phi\left(\frac{z}{l}, \chi\right)$ 规律，并将这一规律应用于 HSAB 研究，提出了海洋化学过程的 Σ 最小原理，由此来探讨在海水化学模型上的应用，得到了良好结果；3. 海洋中元素的迁移和变化规律等“元素海洋地球化学”。近年来，这个问题逐渐受到海洋化学工作者的重视，并且有越来越多的作者认为金属元素与海水中悬浮颗粒间的表面作用是决定其迁移变化规律的主要因素，因此不断有人进行海水中金属元素-固体作用的研究。张正斌等^[5-11]研究了一系列海水表面作用体系，根据“表面分级离子交换理论”成功地解释了一系列体系的新型等温线，并求出了表观离子交换常数或表观表面络合常数。应用 LFER 从整体上考察这些表面作用体系之间的关系，有助于对表面作用的研究。张正斌等^[5,11]认为在固体固定的情况下，不同金属元素与一定固体作用的表观表面离子交换常数之间有良好的 LFER。本文与此不同，即是将金属固定，表明不同氧化物与一定金属元素间作用的表观表面离子交换常数间有良好的 LFER (图 1)。氧化物与金属元素间的表面作用为阳离子交换^[5-11]：



这样，可根据 LFER 来推断或修正金属-固体表面作用机理。即如果真正搞清了一个体系的表面作用机理，根据另一个体系是否与该体系之间有良好的 LFER，就可推断这个体系的表面作用机理，或修正有争议的机理。在缺乏其它足够证据和实验手段的情况下，这不失为一种辅助手段。

金属-固体表面作用同溶液中金属络合一样，不仅有一级络合，也有二级甚至更高级的络合。图 2 表明两个不同金属元素与各种氧化物作用的一级表观表面离子交换稳定常数 ($\log^* \beta_i^{\text{II}}$) 与二级表观表面离子交换累积稳定常数 ($\log^* \beta_i^{\text{I}}$) 间有良好的 LFER。由图 1, 2 可预言两个不同金属与各种氧化物作用的二级表观表面离子交换稳定常数间也会存在良好的 LFER。这有待以后的工作加以验证。

金属-固体表面作用除阳离子交换以外，还有阴离子交换。如针铁矿与阴离子(L)的表面作用^[12]：



且知相应阴离子(L)的水解反应为：



则阴离子与针铁矿上羟基交换平衡常数 $\log K^{\text{int}}$ 和相应阴离子与水上羟基的交换平衡常数(即水解常数)间存在较好的 LFER (图 3)。(3)式也可以写成：



很显然,

$$K = K_w / K_a \quad (7)$$

或

$$\log K = \log K_w - \log K_a \quad (8)$$

在一定温度下, $\log K_w$ 为一常数。所以 $\log K$ 与 $\log K^{int}$ 间有良好的 LFER, 相当于酸 HL 解离常数 $\log K_a$ 与 $\log K^{int}$ 间存在良好的 LFER。这是一类很重要的 LFER。

最后顺便提一下, 表示金属-固体表面作用能力大小, 除用表观表面离子交换稳定常数或表观表面络合稳定常数外, 有时也使用分配常数 (K_{AD})^[28]。图 4 表明两个金属元素与不同固体作用的分配常数 $\log K_{AD}$ 之间存在良好的 LFER。

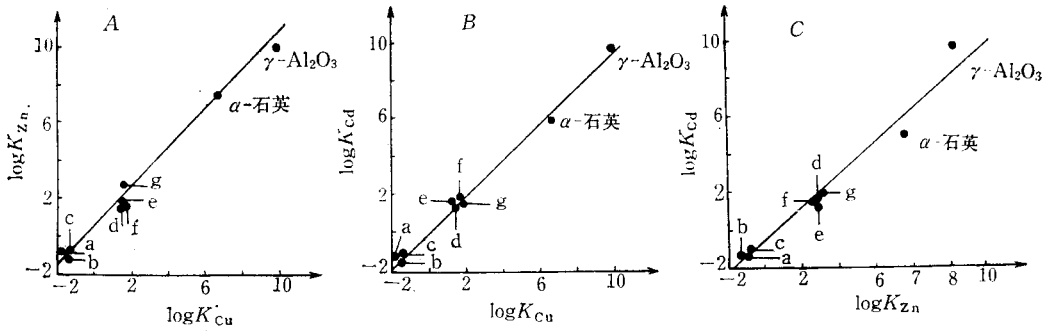


图 1 金属-氧化物表面络合常数间的线性自由能关系

- a. 水锰矿; b. δ -MnO₂; c. γ -MnOOH; d. 无定形水合氧化铁; e. 赤铁矿;
f. 针铁矿; g. 水合氧化铁

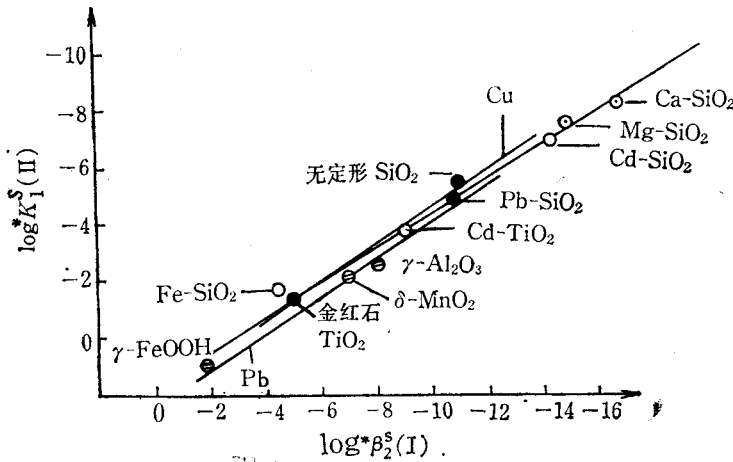


图 2 表面表观络合稳定常数 $*K_1(II)$ 与 $*\beta_2(I)$ 间的线性自由能关系

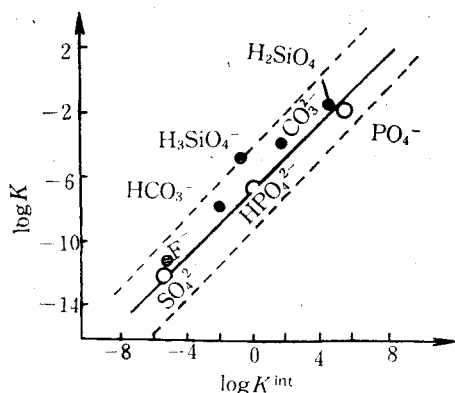


图3 阴离子L与针铁矿和水上羟基交换平衡常数的对比——线性自由能关系

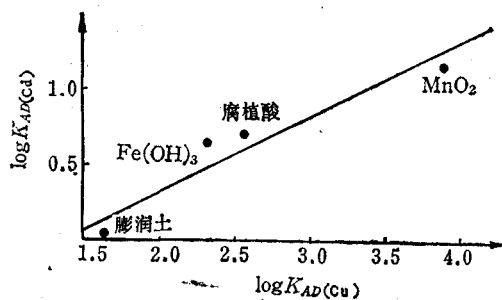


图4 金属-固体表面的分配系数间的线性自由能关系

二、盐度对表观解离常数和反映介质影响的 LFER

海水 pH 在 7.4—8.5 时,具有一定的缓冲能力。一般认为现代海洋的海水缓冲容量由二氧化碳-碳酸盐体系控制。精确计算海水缓冲容量需知海水条件下的碳酸、硼酸等弱酸的表观解离常数值。此外,研究海水碳酸盐等体系和海水酸碱性质等问题,不同盐度下的弱酸表观解离常数都是不可缺少的数据。

Harned 和 Davis^[22], Harned 和 Scholes^[23] 测定了 1 大气压下碳酸在 NaCl 溶液中的热力学解离常数。Buch 等^[13-15], Lyman^[24] 和 Hansson^[18-20] 先后测定过大气压下、海水中不同盐度下的碳酸和硼酸的表观解离常数。Mehrbach 等^[25] 测定过大气压下海水中的碳酸表观解离常数。Hansson^[17], Culberson 和 Pytkowicz^[16] 测定过海水中不同盐度下的水的离子积。Millero^[27] 研究了不同作者的测定值,详细描述了盐度对弱酸表观解离常数的影响。结果表明,不同作者由于所采用的 pH 标度和表观解离常数定义不同(表 1),测定结果亦有差别,有的差别很大,如 Hansson 的 $\ln K'_1$ 和 $\ln K'_2$ 值比 Lyman 分别大 0.32 ± 0.03 和 0.37 ± 0.04 ^[26]。因此,现在的关键是如何选择可靠的弱酸表观解离常数值。由文献 [26] 值绘制图 5 可知,盐度对 $\log K'_1$ 和 $\log K'_2$ 影响相同,因此,在 $x-y$ 坐标中, $\log K'_1$ 与 $\log K'_2$ 成线性关系。其他表观解离常数间也有相似的关系。Millero^[27] 证明,可由以下公式计算弱酸表观解离常数:

$$K'_{HA} = K_{HA} \gamma_{HA} / \gamma_H \gamma_A \quad (9)$$

其中 K_{HA} 为热力学解离常数; γ 为下标所注组份的总活度系数。

令

$$\gamma_H \times \gamma_A / \gamma_{HA} = K_{\gamma_{HA}} \quad (10)$$

则

$$\log K'_{HA_1} = \log K_{HA_1} - \log K_{\gamma_{HA_1}} \quad (11)$$

$$\log K'_{HA_2} = \log K_{HA_2} - \log K_{\gamma_{HA_2}} \quad (12)$$

(12) - (11) $\times a$ 得:

$$\log K'_{HA_2} - a \log K'_{HA_1} = (\log K_{HA_2} - a \log K_{HA_1}) - (\log K_{r_{HA_2}} - a \log K_{r_{HA_1}}) \quad (13)$$

其中 a 为常数。

令 $\log K_{HA_2} - a \log K_{HA_1} = b = \text{常数} \quad (14)$

且令 $\log K'_{HA_2} - a \log K'_{HA_1} = C(r) \quad (15)$

则 $-\log K_{r_{HA_2}} + a \log K_{r_{HA_1}} + b = C(r) \quad (16)$

或 $\log K'_{HA_2} = a \log K'_{HA_1} + C(r) \quad (17)$

和 $\log K_{r_{HA_2}} = a \log K_{r_{HA_1}} - [C(r) - b] \quad (18)$

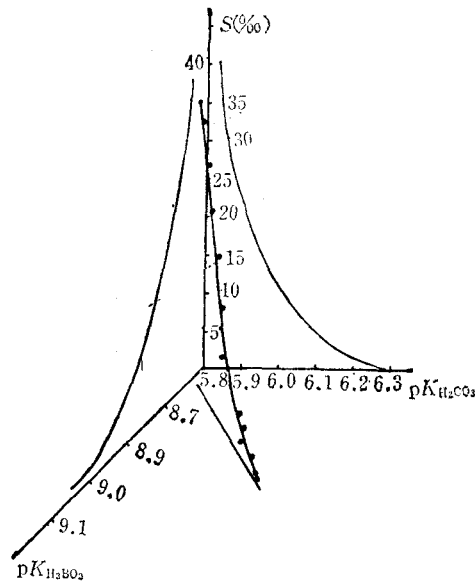


图 5 盐度对海水中弱酸表观解离常数的影响及相应的线性自由能关系

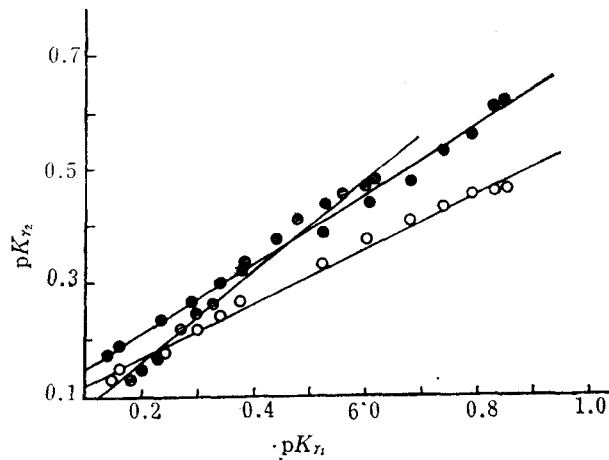


图 6 海水中弱酸 pK_r 间的线性关系

○ $pK_1(H_2CO_3) - pK_2(H_2O)$; ● $pK_1(H_3BO_3) - pK_2(H_2O)$; ⊙ $pK_1(H_2CO_3) - pK_2(H_3BO_3)$

表 1 不同作者所采用的 pH 标度和弱酸表观解离常数定义

| 作者 | pH 标度 | 定义 |
|---|-------------------|--|
| Buch ^[13-15] (1932, 1933, 1938) | Sørensen pH 标度 | $K'_1 = a_H[\text{HCO}_3^-]/a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$ $K'_2 = a_H[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ $K'_B = a_H[\text{H}_2\text{BO}_3^-]/[\text{H}_3\text{BO}_3]$ |
| Lyman ^[24] (1957) | NBS pH 标度 | $K'_1 = a_H[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3^*]^\Delta$ $K'_2 = a_H[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ $K'_B = a_H[\text{H}_2\text{BO}_3^-]/[\text{H}_3\text{BO}_3]$ |
| Mehrbach ^[25] (1973) | NBS pH 标度 | 同 Lyman |
| Hansson ^[19] (1973) | Tris pH 标度 | $K'_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3^*]^\Delta$ $K'_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ $K'_B = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-]/[\text{H}_3\text{BO}_3]$ |

$\Delta: [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$

表 2 碳酸二级表观解离常数计算值与测定值比较

| S(%) \ pK' ₂ | 29 | 31 | 32 | 33 | 34 | 36 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 测定值* | 9.003 | 8.981 | 8.970 | 8.960 | 8.951 |
| 计算值** | 8.983 | 8.976 | 8.972 | 8.963 | 8.951 | 8.924 |

* 据 $\log K'_2 = -10.33 + 0.3648S^{1/2} - 0.0225S^{2/3}$ 计算作为测定值

** 由 LFER (图 1) 求得

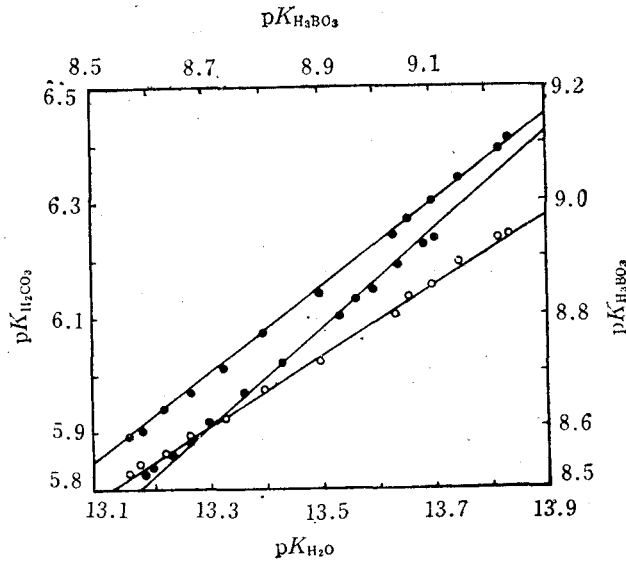


图 7 海水中弱酸表观解离常数间的线性自由能关系

○ H₂CO₃-H₂O; ● H₃BO₃-H₂O; ⊙ H₂CO₃-H₃BO₃

若 $C(r)$ 为常数,则由式(17), (18)知, $\log K'_{HA}$ 和 $\log K_{r,HA}$ 各自之间同时存在线性关系。图6表明, $\log K_{r,HA}$ 之间有线性关系,则相应的 $\log K'_{HA}$ 之间也一定有良好的线性关系,即反映盐度影响的 LFER (图7)。这样,就可根据 LFER 来判断 K'_{HA} 值的可靠性。

由反映盐度影响的 LFER (图7),不仅可以判别 K'_{HA} 的可靠性,而且可根据已知可靠的测定数据,由 LFER 经外推或内插求得尚未由实验测定的 K'_{HA} 值。不少作者测定过磷酸和砷酸表观解离常数,这里选用 Kester 和 Pytkowicz^[23] 的磷酸值对碳酸的表观解离常数作图8。由内插法求得碳酸在其它盐度下的表观解离常数值。由表2可知,据 LFER 求得的 pK'_2 值与测定值一致。

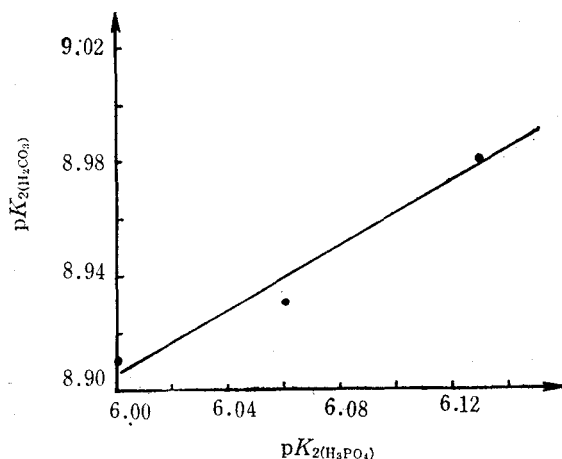


图8 海水中弱酸表观解离常数间线性自由能关系的应用

三、海水化学模型

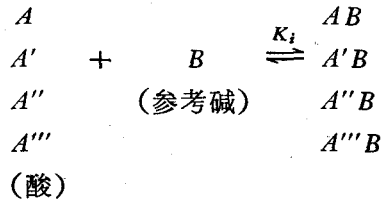
海洋被称作巨大的化学反应器,目前在海洋中已找到了八十多种元素,除 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , F^- 等为主要组份外,其余绝大多数为微量元素。这些元素不仅以简单离子形式存在,而且很大一部分以络合物的形式存在。金属离子除与无机配位体 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , F^- , OH^- 等络合之外,还与有机配位体,如氨基酸、腐植酸等络合。搞清元素在海水中的存在形式是海洋化学研究的重要问题。它不仅对海洋化学等海洋学科的研究起一定的推动作用,而且是研究海洋中元素分布、迁移和变化规律等等“元素海洋地球化学”以及海洋污染防治、海水化学资源利用等的基础。迄今据文献报道已有不少作者提出了各种海水化学模型来研究元素溶存形式,其方法主要为化学平衡法或热力学法。另一方面,最近张正斌等^[1,2] 根据物质结构参数来探讨在海水化学模型上的应用,得到了良好的结果。

海水离子缔合模型的关键是如何确定各类物质在海水中的活度系数和选择热力学稳定常数 $K_{ML(i)n}^0$ 。但目前各家热力学稳定常数值相差很大,有时相差几倍,这样必然影响海水离子缔合模型的计算结果。因此,海水离子缔合模型最好采用海水条件下精确测定的稳定常数。但遗憾的是,迄今这方面可靠的数据甚少。Turner 等^[3] 为了更好地选择适用

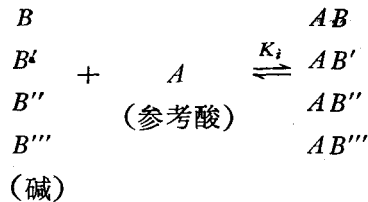
海水条件下的稳定常数,用以下公式进行校正:

$$\log K_n = \log K_n^0 + S\Delta Z^2 I^{1/2} / (1 + BI^{1/2}) + CI + DI^2$$

其中热力学稳定常数 $\log K_n^0$ 选自文献[30], S 为 Debye-Hückel 斜率, $\Delta Z^2 = Z_j^2 - \sum \nu_{ij} Z_i^2$, I 为海水体系离子强度值,一般取 $0.7M$,可调参数 B, C, D 值可总结实验数据通过电子计算机求出。本文采用 Whitfield 稳定常数计算值^[31],探讨海水条件下不同络合体系反应性之间的关系,有助于搞清海水中元素各种溶存形式的关系,同时也提供了一种选择海水条件下稳定常数的辅助方法。张正斌等^[3]将配位体固定,表明不同金属离子与一定配位体络合稳定常数之间有良好的 LFER。根据 Lewis 酸碱理论,存在 LFER 表明选择两个不同参考碱所得到的酸强度次序相同:

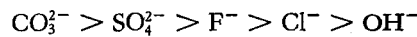


本文将金属离子固定,表明不同配位体与一定金属离子络合稳定常数之间存在一定的 LFER。对于存在 LFER 的相关体系同样表明,选择两个不同参考酸所得到的碱强度次序相同,



由图 9a 可知, $\log K_U(\text{IV}) - \log K_{\text{Th}}(\text{IV})$ 以及 $\log K_{\text{Zr}}(\text{IV}) - \log K_{\text{Th}}(\text{IV})$ 间成线性关系,其相关系数分别为 0.957 和 0.967。图 9b 表示 $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Sc}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{III}) - \text{Y}(\text{III})$ 体系的 LFER,相关系数分别为 0.993 和 0.977。图 9c 表示 $\text{Zn}(\text{II}) - \text{Ba}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II}) - \text{Mn}(\text{II})$ 体系的 LFER,相关系数分别为 0.987 和 0.996。图 9d 表示镧系元素 $\text{Eu}(\text{III}) - \text{Gd}(\text{III})$ 体系的 LFER,相关系数 $R = 0.999$ 。其它体系的 LFER 如表 3 所示。由表 3 可知:

1. 除 $\text{Cd}(\text{II})$ 以外,其它 $\text{M}(\text{II})$ 金属元素都有相同的亲和势序:



这些元素间的 $R = 0.949 - 0.999$ (见表 3b),故一般认为 $\text{M}(\text{II})$ 金属络合常数 $\log K_{\text{M}}(\text{II})$ 间有良好的 LFER。

2. $\text{M}(\text{IV})$ 金属元素间有相同的亲和势序:



其 $R = 0.957 - 0.999$ (见表 3d),故一般认为它们之间有良好的 LFER。

3. 镧系元素间有相同的亲和势序:

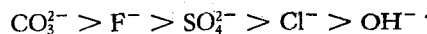


表 3 海水中微量金属元素与主要无机配位体络合的络合常数间的相关系数 (R)

(b)

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| La | | | | | Ba | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Pb | Cd | |
| Ce | 0.998 | | | | | 0.996 | 0.988 | 0.988 | 0.984 | 0.949 | 0.987 | 0.959 | 0.995 | Ba |
| Pr | 0.999 | 0.999 | | | | | 0.996 | 0.996 | 0.994 | 0.969 | 0.995 | 0.978 | 0.998 | Mn |
| Nd | 0.998 | 0.999 | 0.999 | | | | | 0.998 | 0.998 | 0.985 | 0.999 | 0.990 | 0.994 | Fe |
| Sm | 0.998 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | | | | | 0.999 | 0.986 | 0.999 | 0.991 | 0.996 | Co |
| Eu | 0.998 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | | | | | 0.988 | 0.999 | 0.993 | 0.995 | Ni |
| Gd | 0.996 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | | | | | 0.987 | 0.998 | 0.970 | Cu |
| Tb | 0.997 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | | | | | 0.991 | 0.995 | Zn |
| Dy | 0.997 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | | | | | 0.978 | Pb |
| Ho | 0.996 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | | | | | Cd |
| Er | 0.995 | 0.999 | 0.998 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | | | | |
| Tm | 0.996 | 0.999 | 0.998 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | | | |
| Yb | 0.993 | 0.998 | 0.997 | 0.997 | 0.998 | 0.998 | 0.999 | 0.998 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | 0.999 | | |
| Lu | 0.991 | 0.997 | 0.996 | 0.996 | 0.997 | 0.997 | 0.998 | 0.998 | 0.998 | 0.998 | 0.998 | 0.998 | 0.999 | |
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |

(a)

表 3 (续)

(d)

| | | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Sc(III) | | | | | | |
| Cr(III) | 0.986 | | | | | U |
| Fe(III) | 0.993 | 0.985 | | | | Th |
| Y(III) | 0.968 | 0.977 | 0.943 | | | Hf |
| Ga(III) | 0.994 | 0.997 | 0.999 | 0.953 | | Zr |
| In(III) | 0.979 | 0.975 | 0.968 | 0.992 | 0.973 | |
| | Sc | Cr | Fe | Y | Ga | In |

(c)

其 $R = 0.991-0.999$ (见表 3a), 故它们之间有很好的 LFER。其它 M(III) 金属元素也有同样的亲和势序, 其 $R = 0.943-0.999$ 间(见表 3c), 因此认为 M(III) 间有良好的 LFER。

最后, 应用 C-E 方程的变形形式^[2]说明海水中微量金属元素与主要无机配位体络合的 LFER。C-E 方程的变形形式为:

$$\log K_{AB} = E_A E_B + C_A C_B \quad (19)$$

其中 E 为离子结构参数; C 为共价结构参数; A, B 分别表示 Lewis 酸和碱。则

$$\log K_{A_1B} = E_{A_1}E_B + C_{A_1}C_B \quad (20)$$

$$\log K_{A_2B} = E_{A_2}E_B + C_{A_2}C_B \quad (21)$$

或

$$\frac{\log K_{A_1B}}{C_{A_1}} = \frac{E_{A_1}E_B}{C_{A_1}} + C_B \quad (22)$$

$$\frac{\log K_{A_2B}}{C_{A_2}} = \frac{E_{A_2}E_B}{C_{A_2}} + C_B \quad (23)$$

相减整理得：

$$\log K_{A_1B} = \frac{C_{A_1}}{C_{A_2}} \log K_{A_2B} + \left(E_{A_1} - \frac{C_{A_1}}{C_{A_2}} E_{A_2} \right) E_B \quad (24)$$

若 A_1, A_2 , 即金属元素固定, $C_{A_1}, C_{A_2}, E_{A_1}, E_{A_2}$ 为常数。这样, 由(24)式可知, 当不

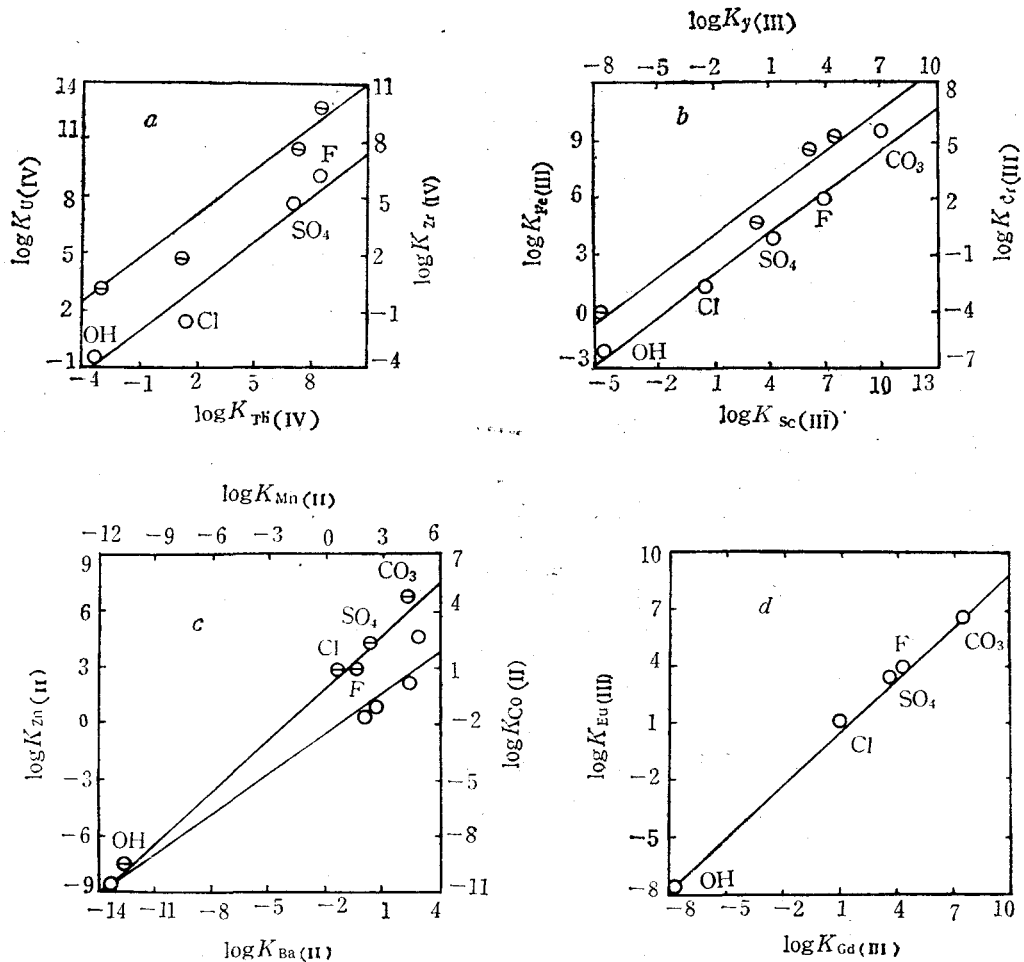


图9 海水中金属离子与主要无机配位体络合的线性自由能关系

a. \circ Zn(II)—Ba(II) $R = 0.987$, \ominus Co(II)—Mn(II) $R = 0.996$; b. \circ Fe(III)—Sc(III) $R = 0.993$, \ominus Cr(III)—Y(III) $R = 0.977$; c. \circ Zn(II)—Ba(II) $R = 0.987$, \ominus Co(II)—Mn(II) $R = 0.996$; d. $R = 0.999$

同配位体(即 B) 的 E_B 相差很小时, $\log K_{A_1B}$ 与 $\log K_{A_2B}$ 近似成线性关系。

令

$$\frac{C_{A_1}}{C_{A_2}} = a, \left(E_{A_1} - \frac{C_{A_1}}{C_{A_2}} E_{A_2} \right) E_B = b \quad (25)$$

则

$$\log K_{A_1B} = a \log K_{A_2B} + b \quad (26)$$

参 考 文 献

- [1] 张正斌、刘莲生、陈镇东, 1983. 海洋化学过程的 $\Phi \left(\frac{z}{l}, \chi \right)$ 规律与 HSAB 的关系。中国科学 1: 1—12。
- [2] 张正斌、刘莲生、陈镇东, 1983. Σ 最小原理和海水化学模型。海洋学报 5(1): 41—56。
- [3] 张正斌、刘莲生、陈镇东, 1984. 海洋化学中的直线自由能关系 I. 海水体系。海洋与湖沼 15(1): 68—81。
- [4] 张正斌、刘莲生, 1984. 海洋化学中的直线自由能关系 II. 海水中元素的液-固分配。海洋与湖沼 15(2): 105—116。
- [5] 张正斌、刘莲生, 1982. 海水中微量元素在悬浮微粒上液-固分配的分级离子交换理论——微粒表面分级离子交换等温线和等温式。庆祝中国化学会五十周年学术报告会议论文集。中国化学会编, 46—48 页。
- [6] 张正斌、刘莲生、郑士准等, 1985. 海水中铀在针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁上液-固分配的一种新的化学模型。海洋与湖沼 16(3): 207—221。
- [7] 刘莲生、张正斌、郑士准等, 1985. 海水中镉在 δ - MnO_2 、 γ - $MnOOH$ 和水锰矿上液-固分配的一种新型等温线。海洋与湖沼 16(2): 102—115。
- [8] 刘莲生、张正斌、郑士准等, 1984. 海水中镉在针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁上液-固分配的分级离子交换等温线。海洋学报 6(2): 186—196。
- [9] 刘莲生、张正斌、郑士准等, 1984. 海水中铜在 δ - MnO_2 、 γ - $MnOOH$ 和水锰矿上分配的分级离子交换等温线。海洋学报 6(3): 334—342。
- [10] 刘莲生、张正斌、郑士准等, 1984. 海水中铜与针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁相互作用的研究。山东海洋学院学报 13(4): 21—35。
- [11] 刘莲生、张正斌、郑士准等, 1984. 海水中铀在 δ - MnO_2 、 γ - $MnOOH$ 和水锰矿上相互作用的一种化学模型。山东海洋学院学报 14(3): 31—46。
- [12] Balistreri, L. S. and J. W. Murray, 1982. The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (7): 1253—1266.
- [13] Buck, K., H. W. Harvey, H. Wattenberg and S. Gripenberg, 1932. Uber das Kohlensaure system im Meerwasser, Rapp. P-V. Reun. *J. Cons. Perm. int. Explor. Mer.* 79: 1—70.
- [14] ———, 1933. On boric acid in the sea and its influence on the carbonic acid equilibrium. *J. Cons. Perm. int. Explor. Mer.* 8: 309—325.
- [15] ———, 1938. New determination of the second dissociation constant of carbonic acid in seawater. *Acta Acad. Abo.* 11(5): 18.
- [16] Culberson, C. and R. M. Pytkowicz, 1973. Ionization of water in seawater, *Mar. Chem.* 1: 309—316.
- [17] Hansson, I., 1972. Analytical approach to the carbonate system in seawater. Ph. D. Thesis, University of Göteborg, Sweden.
- [18] ———, 1973. The Determination of dissociation constants of carbonic acid in seawater media in the salinity range of 20—40‰ and the temperature range of 5—30°C. *Acta Chem. Scand.* 27: 924—930.
- [19] ———, 1973. Determination of acidity constants of boric acid in synthetic seawater media. *Acta Chem. Scand.* 27: 931—938.
- [20] ———, 1973. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater, *Deep-sea Research* 20: 479—491.
- [21] Harned, H. S. and S. R. Scholes, 1941. The ionization constant of HCO_3^- from 0 to 50°C. *J. Am. Chem. Soc.* 63: 1706—1709.
- [22] ——— and R. Davis, 1943. The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solution from 0 to 50°C. *J. Am. Chem.*

- Soc.* 65: 2030—2037.
- [23] Kester, D. R. and R. M. Pytkowicz, 1967. Determination of the apparent dissociation constants of phosphoric acid in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 12: 243—252.
- [24] Lyman, J., 1957. Buffer mechanism of seawater. Ph. D. Thesis, University of California, Los Angeles, 196 pp.
- [25] Mehrbach, C., C. H. Culberson, J. E. Hawley and R. M. Pytkowicz, 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmosphere pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18: 397—407.
- [26] Millero, F. J., G. Maechi and M. Ptine, 1981. The speciation of ions in Tiber River Estuary water. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 13: 517—534.
- [27] ———, 1979. The thermodynamics of the carbonate system in seawater, *Geochim. et cosmochim. Acta* 43: 1651—1661.
- [28] Oakley, S. M., P. O. Nelson and K. J. Williamson, 1981. Model of trace-metal partitioning in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 15(4): 474—480.
- [29] Pytkowicz, R. M. and E. L. Atlas, 1975. Buffer intensity of seawater. *Limnol. Oceanogr.* 20(1): 222—229.
- [30] Smith, R. M. and A. E. Martell, 1976. Critical Stability Constants, Vol. 14, Inorganic Complexes. Plenum Press, New York. p. 257.
- [31] Turner, D. R., M. Whitfield and A. G. Dickson, 1981. The equilibrium speciation of dissolved Components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 855—881.

LINEAR FREE-ENERGY RELATIONSHIPS IN MARINE CHEMISTRY

III. SALINITY EFFECT AND ATTACKING REAGENT EFFECT

Wang Xiulin and Zhang Zhengbin
(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

This article applied LFERs (Linear Free Energy Relationships) in marine chemistry to discuss the effect of salinity on apparent ionization constants of weak acid in sea water, interfacial ion exchange reaction of metal ion on suspended particles in ocean and complex reaction of various metal ions with major inorganic ligands in sea water. Based on both the E-C equation and literature data it was proved that LFERs existed between apparent stability constants of complex compounds formed from major inorganic ligand with various metal ions in sea water media. It was found that LFERs also existed between apparent stability constants of interfacial coordination compounds formed from suspended particles with Cu, Zn, Cd in ocean. The apparent ionization constants of weak acid in sea water i.e. H_2O , H_2CO_3 , H_3BO_3 and so on, were briefly discussed in term of chemical thermodynamics, and we found that LFERs existed between apparent ionization constants of these weak acids. It means that the apparent ionization constants of weak acid at various salinity could be determined from the LFERs.