

# 在盐的水溶液中非电解质活度系数的研究 (XI)

## ——正丙酸和正丁酸在苯和盐水溶液间的分配

谢文蕙 刘 文 刘振义  
马殿坤 范启家 黄子卿

(北京大学物理化学研究所)

### 摘 要

在 25°C 下分别测定正丙酸和正丁酸在苯相和纯水相中的分配比,以及在苯相和盐水溶液中的分配比,从而求出酸的活度系数。所用的盐有氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铯、氯化钡、溴化锂、溴化钠、溴化钾等八种。对弱酸算出了未解离部分的活度系数。在所用盐浓度 (0—1 mol/l) 范围内,作  $\lg f_u - C_s$  图,都呈直线。比较直线的斜率,对正丙酸为:  $\text{SrCl}_2 > \text{BaCl}_2 > \text{LiCl} \approx \text{NaCl} > \text{LiBr} \approx \text{NaBr} > \text{KCl} > \text{KBr}$ 。对正丁酸为:  $\text{SrCl}_2 > \text{BaCl}_2 > \text{NaCl} \approx \text{LiCl} > \text{NaBr} \approx \text{KCl} \approx \text{LiBr} > \text{KBr}$ 。指出小离子盐对小脂肪酸盐效应主要是静电力作用。

### 一、前 言

盐对非电解质溶度的影响统称盐效应。盐效应的研究已有近百年历史。早在1889年 Setschenow 首先提出盐效应的经验公式  $\lg f_u = \lg S_0 - k C_s$ ,  $f_u$  为非电解质的活度系数,  $S_0$  为非电解质在纯水中的溶度,  $S$  为非电解质在盐水中的溶度,  $k$  为盐析常数,  $C_s$  为盐的浓度。Debye 和 MacAulay 首先提出只考虑静电作用的盐效应理论。后来 Debye 又作了严格的数学处理,提出新的静电作用理论。但这些公式只能适用在很稀的溶液,以后又有 McDevit-Long 的内压力理论, Bockris 的色散力理论和 Frank-Evans 的熵效应理论。上述理论在黄子卿教授的书<sup>[1]</sup>中已有详细介绍。后来 Conway、Desnoyers 和 Smith<sup>[2]</sup>在 Debye 的理论基础上又作了重要的改进,他们考虑了离子周围的介电饱和;离子的第一水化层起作用 and 离子与非电解质周围水结构的变化,导出新的盐效应公式。

黄子卿提出如下观点<sup>[1]</sup>: 盐效应主要决定于离子与水分子间和离子与非电解质分子间的静电力与色散力二者之差, 因此随离子半径增加, 静电力逐渐下降, 盐析效应相应地降低, 色散力逐渐上升, 盐溶效应相应地增加<sup>[3-7]</sup>.

我们研究了 25°C 下小离子盐对正丙酸和正丁酸活度系数的影响. 所用的盐有氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铯、氯化钡、溴化锂、溴化钠、溴化钾等八种盐并观察了离子的大小、价数以及脂肪酸本身的大小对盐效应的影响; 也计算了正丙酸和正丁酸盐析常数的理论值, 并进行初步比较. 在实验方法上我们用分配比法<sup>[8]</sup>, 分别测定酸在纯水和苯相中的分配以及酸在盐水溶液和苯相中的分配, 从而求出酸的活度系数. 在数据处理上, 根据 Randall 和 Failey<sup>[9]</sup>对弱酸的处理方法, 把弱酸的解离部分校正之后, 算出酸未解离部分的活度系数.

## 二、实 验

### 1. 药品的提纯及溶液的配制

用二级或三级纯试剂, 按标准方法提纯. 正丙酸、正丁酸及苯的物理常数如下:

|     | 折射率 $n_D^{25}$ |         | 密度 $d_4^{25}$ |                     |
|-----|----------------|---------|---------------|---------------------|
|     | 本文值            | 文献值     | 本文值           | 文献值 <sup>[10]</sup> |
| 正丙酸 | 1.3843         | 1.38430 | 0.9877        | 0.9879              |
| 正丁酸 | 1.3960         | 1.3960  | 0.9528        | 0.9526              |
| 苯   | 1.4979         | 1.4979  | 0.8738        | 0.8757              |

氢氧化钠用一级纯试剂, 氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铯、氯化钡、溴化锂、溴化钠、溴化钾及苯二甲酸氢钾来自各试剂厂, 经过多次重结晶提纯, 用二次重蒸水按标准方法制成溶液.

### 2. 实验步骤

将 20 毫升苯, 20 毫升盐水溶液 (或重蒸水) 以及 0.5—1 克的正丙酸 (或正丁酸) 装入分液瓶中, 密封, 置于  $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$  的恒温槽中, 摇荡 4—5 小时, 静置 2 小时后, 分别从苯层和水层中取样. 以 0.1N 或 0.2N 标准氢氧化钠溶液滴定, 分别测定正丙酸 (或正丁酸) 在苯和盐水溶液中的浓度, 求出分配比. 滴定时用酚酞作指示剂.

## 三、实验结果和讨论

### 1. 实验原理

如作两个分配实验, 一是酸分配在纯水和苯相中, 另一是酸分配在盐水溶液和苯相中, 根据热力学, 未离解的酸在盐水溶液中的活度系数  $f_u$  是:

$$f_u = \frac{C_u^\circ/C_B^\circ}{C_u/C_B} \quad (1)$$

式中  $C_u^\circ$ 、 $C_B^\circ$  分别表示无盐存在时未离解的酸在水相和苯相的平衡浓度;  $C_u$ 、 $C_B$  分别表

示加入盐以后未离解的酸在水相和苯相的平衡浓度。假如实验时选择条件，令酸在苯相中的浓度相等， $C_B^0 = C_B$ ，则

$$f_a = \frac{C_u^0}{C_u} = \frac{C_W^0 - C_{H^+}^0}{C_W - C_{H^+}} \quad (2)$$

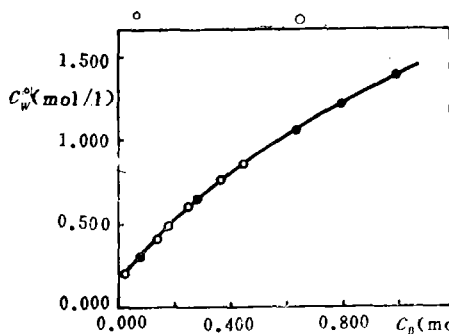
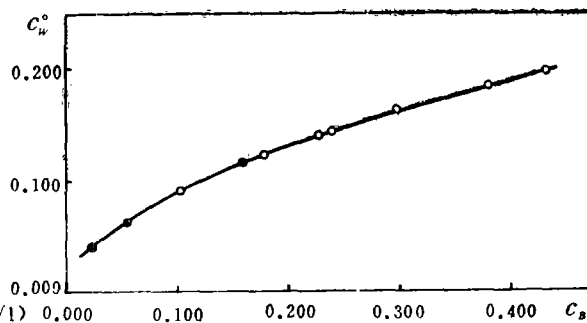
$C_{H^+}^0$  和  $C_{H^+}$  是酸解离部分在纯水和盐水溶液中的浓度； $C_W^0$  和  $C_W$  是酸在纯水和盐水溶液中总浓度。先测定不同量的酸在纯水和苯溶液中的平衡浓度  $C_W^0$  和  $C_B^0$ ，列于表 1 和表 2。绘制成图 1 和图 2。再测定某固定量的酸在盐水和苯溶液中的平衡浓度  $C_W$  和  $C_B$ 。从图 1 或图 2 中可以查得同一  $C_B$  下相应的  $C_W^0$  值。

表 1 25°C 下正丙酸在纯水和苯中的分配  $C_W^0-C_B$  值

|             |         |         |         |         |         |         |        |        |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| 实<br>验<br>值 | $C_W^0$ | 0.1798  | 0.2197  | 0.3118  | 0.3439  | 0.3456  | 0.4202 | 0.4413 |
|             | $C_B$   | 0.02849 | 0.04100 | 0.07558 | 0.09130 | 0.09147 | 0.1324 | 0.1415 |
| 文<br>献<br>值 | $C_W^0$ | 0.4422  | 0.4870  | 0.4953  | 0.6075  | 0.6087  | 0.7465 | 0.8495 |
|             | $C_B$   | 0.1414  | 0.1703  | 0.1755  | 0.2512  | 0.2545  | 0.3624 | 0.4565 |
| 文<br>献<br>值 | $C_W^0$ | 0.154   | 0.191   | 0.310   | 0.416   | 0.646   | 1.060  | 1.401  |
|             | $C_B$   | 0.0223  | 0.0343  | 0.0778  | 0.128   | 0.276   | 0.644  | 1.002  |
| 文<br>献<br>值 | $C_W^0$ | 2.799   | 3.562   |         |         |         |        |        |
|             | $C_B$   | 2.710   | 3.556   |         |         |         |        |        |

表 2 25°C 下正丁酸在纯水和苯中的分配  $C_W^0-C_B$  值

|             |         |         |         |         |         |         |         |        |        |        |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| 实<br>验<br>值 | $C_W^0$ | 0.0909  | 0.0920  | 0.1223  | 0.1393  | 0.1433  | 0.1622  | 0.1848 | 0.1987 | 0.2014 |
|             | $C_B$   | 0.1029  | 0.1042  | 0.1780  | 0.2277  | 0.2395  | 0.2989  | 0.3833 | 0.4331 | 0.4463 |
| 文<br>献<br>值 | $C_W^0$ | 0.2041  | 0.2154  |         |         |         |         |        |        |        |
|             | $C_B$   | 0.4589  | 0.4999  |         |         |         |         |        |        |        |
| 文<br>献<br>值 | $C_W^0$ | 0.00440 | 0.00735 | 0.01565 | 0.02403 | 0.03921 | 0.06380 | 0.1171 | 0.1661 | 0.2163 |
|             | $C_B$   | 0.00110 | 0.00208 | 0.00560 | 0.01078 | 0.02340 | 0.05410 | 0.1597 | 0.3039 | 0.4897 |
| 文<br>献<br>值 | $C_W^0$ | 0.0245  | 0.0557  | 0.0656  | 0.1104  | 0.1561  | 0.2044  | 0.2602 | 0.3233 | 0.3345 |
|             | $C_B$   | 0.0156  | 0.0390  | 0.0545  | 0.1412  | 0.2899  | 0.4683  | 0.6913 | 1.0592 | 1.0481 |
| 文<br>献<br>值 | $C_W^0$ | 0.3902  | 0.4571  | 0.5129  | 0.6132  | 0.7136  | 0.8362  | 1.0592 | 1.1261 |        |
|             | $C_B$   | 1.3937  | 1.8620  | 2.1631  | 3.0210  | 3.7081  | 4.6049  | 6.2440 | 6.6454 |        |

图 1 正丙酸  $C_W^0-C_B$  图图 2 正丁酸  $C_W^0-C_B$  图

$C_{H^+}^{\circ}$  和  $C_{H^+}$  可用下述方法计算求得。

首先计算  $C_{H^+}^{\circ}$ 。对于纯水中的正丙酸(或正丁酸), 令  $y_{\pm}^{\circ}$  为酸的正负离子体积克分子标度的活度系数,  $k$  为离解常数, 并假设未离解分子的活度系数等于 1, 应用质量作用定律得:

$$(C_{H^+} + y_{\pm}^{\circ})^2 = k(C_w^{\circ} - C_{H^+}^{\circ}) \quad (3)$$

根据 Donald Belcher<sup>[14]</sup>和 Harned-Sutherland<sup>[15]</sup>数据, 正丙酸  $k = 1.34 \times 10^{-5}$ , 正丁酸  $k = 1.50 \times 10^{-5}$ , 由于在稀溶液中  $C_{H^+}^{\circ}$  很小, 我们仿照 Randall等<sup>[9]</sup>, 假设  $y_{\pm}^{\circ}$  等于盐酸在同离子强度下的活度系数。根据 Harned-Owen<sup>[16]</sup>书中 25°C 下盐酸溶液的活度系数数据, 对盐酸浓度作图。然后应用此图和式(3), 再用逐级近似法算出  $C_{H^+}^{\circ}$  和  $y_{\pm}^{\circ}$  值。

再计算  $C_{H^+}$ 。当纯水与盐水溶液中的酸分别和同一酸浓度的苯相达平衡时, 酸的解离部分的活度相等, 由此得

$$C_{H^+} = \frac{C_{H^+}^{\circ} y_{\pm}^{\circ}}{y_{\pm}} \quad (4)$$

这里  $y_{\pm}^{\circ}$ 、 $y_{\pm}$  分别表示酸解离部分在纯水和盐水溶液中的活度系数(浓度用体积克分子浓度标度), 仍然仿照 Randall 等方法, 作如下假设:

(1) 酸在氯化物(氯化锂、钠、钾、铯、钡)溶液中的活度系数, 分别等于 0.01N 盐酸在同离子强度下的氯化物(氯化锂、钠、钾、铯、钡)溶液中的活度系数。

(2) 酸在溴化物(溴化锂、钠、钾)溶液中的活度系数分别等于 0.01N 氢溴酸在同离子强度下的溴化物(溴化锂、钠、钾)溶液中的活度系数。

盐酸和氢溴酸在卤化碱金属中的活度系数值见 Harned 和 Owen 一书表(14-2-1A)<sup>[16]</sup>, 经换算浓度标度, 作图, 从图中得酸在不同盐不同浓度下的  $y_{\pm}$  值。再按照式(4)求得  $C_{H^+}$ 。

最后计算  $f_u$  值。由于  $C_u = C_w - C_{H^+}$ ;  $C_u^{\circ}$  可以从  $C_w^{\circ} - C_B$  曲线内查出, 根据式(2)可算出  $f_u$  值。对于各种盐作  $\log f_u - C_s$  图(见图 3 或图 4), 可求得各种盐的  $k_s$  值。

## 2. 结果

按上述方法计算出  $\lg f_u - C_s$  的关系, 将所得结果列于表 3 和表 4 并绘制成图 3 和图 4。从图 3 和图 4 中看到每条  $\lg f_u - C_s$  线都满足直线关系并通过零点, 符合 Setschenow 经验公式。从直线斜率求得各种盐对正丙酸和正丁酸的盐析常数  $k_s$  值, 见表 5。

## 3. 讨论

从表 5 中列出的数据看到盐析次序为: 正丙酸:  $SrCl_2 > BaCl_2 > LiCl \approx NaCl > LiBr \approx NaBr > KCl > KBr$ 。正丁酸:  $SrCl_2 > BaCl_2 > NaCl \approx LiCl > NaBr \approx KCl \approx LiBr > KBr$ 。

可见电价越高的电解质, 盐析作用越大; 同时对于 1-1 价电解质讲无论对于阳离子或阴离子, 盐析效应均随离子的晶体半径的增加而下降, 只有 Li 盐除外, 这事实符合 Van der Waals 力的盐效应理论。

Eisen 和 Joffe<sup>[17]</sup>曾测定过 LiCl、NaCl、KCl 对乙酸、丙酸和丁酸分配在苯和

水中的影响,但是他们所用的盐和非电解质浓度很高,无法与本文对比,但这三种盐对非电解质的盐析大小次序和本文结果完全一致。

表 3 25°C 下正丙酸在盐水溶液中的活度系数

| 盐                 | $C_s$  | $\log f_u$ | 盐                 | $C_s$  | $\log f_u$ |
|-------------------|--------|------------|-------------------|--------|------------|
| LiCl              | 0.090  | 0.0113     | BaCl <sub>2</sub> | 0.110  | 0.0266     |
|                   | 0.180  | 0.0257     |                   | 0.226  | 0.0561     |
|                   | 0.359  | 0.0478     |                   | 0.452  | 0.1052     |
|                   | 0.541  | 0.0710     |                   | 0.606  | 0.1406     |
|                   | 0.717  | 0.0927     |                   | 0.841  | 0.1957     |
|                   | 0.950  | 0.1253     | 1.107             | 0.2572 |            |
| NaCl              | 0.100  | 0.0129     | LiBr              | 0.0986 | 0.0157     |
|                   | 0.200  | 0.0274     |                   | 0.194  | 0.0257     |
|                   | 0.403  | 0.0524     |                   | 0.394  | 0.0456     |
|                   | 0.600  | 0.0776     |                   | 0.592  | 0.0693     |
|                   | 0.785  | 0.1044     |                   | 0.775  | 0.0876     |
|                   | 1.000  | 0.1295     | 0.968             | 0.1079 |            |
| KCl               | 0.101  | 0.0108     | NaBr              | 0.100  | 0.0145     |
|                   | 0.200  | 0.0220     |                   | 0.200  | 0.0253     |
|                   | 0.400  | 0.0391     |                   | 0.400  | 0.0457     |
|                   | 0.600  | 0.0553     |                   | 0.600  | 0.0652     |
|                   | 0.800  | 0.0745     |                   | 0.800  | 0.0875     |
|                   | 1.000  | 0.0948     | 1.000             | 0.1080 |            |
| SrCl <sub>2</sub> | 0.0956 | 0.0254     | KBr               | 0.100  | 0.0091     |
|                   | 0.188  | 0.0508     |                   | 0.200  | 0.0195     |
|                   | 0.383  | 0.1006     |                   | 0.400  | 0.0337     |
|                   | 0.589  | 0.1493     |                   | 0.600  | 0.0481     |
|                   | 0.785  | 0.1983     |                   | 0.800  | 0.0634     |
|                   | 0.977  | 0.2551     | 1.000             | 0.0784 |            |

下面我们借用 Sugden J. N.<sup>[18]</sup> 的盐效应数据, 计算出乙酸的各种盐析常数, 比较这些碱和碱土金属的卤化盐对乙酸、丙酸、丁酸的盐析效应, 详见表 6。(由于 Sugden 数据未经校正酸的解离部分, 他用滴定的总酸量来计算盐析常数, 我们用  $k_s^*$  表示这一盐析常数, 它和用未解离部分的酸计算所得的  $k_s$  值略有不同。) 表 6 所列的数据都是  $k_s^*$  值。

现从表 6 可以看到, 对每种盐讲,  $k_s^*(\text{丁酸}) > k_s^*(\text{丙酸}) > k_s^*(\text{乙酸})$ 。

表 7 列出三种酸的克分子体积和介电常数值。  $V_3(\text{丁酸}) > V_3(\text{丙酸}) > V_3(\text{乙酸})$ , 即从色散力考虑, 应该认为乙酸更容易盐析, 但是表 7 又指出介电常数  $D(\text{乙酸}) > D(\text{丙酸}) > D(\text{丁酸})$ , 即从静电引力看, 应该认为丁酸更容易盐析, 实验结果也是在三种酸中, 丁酸的盐析常数  $k_s$  值最大。我们的解释是: 乙酸、丙酸和丁酸都属于小体积脂肪酸, 碱和碱土金属卤化盐都是小离子盐, 小离子盐对小体积非电解质的盐效应主要是静电力起作用, 色散力次之。

下面我们分别计算了三种酸盐析常数的理论值。

根据 McDevit-Long 内压理论公式<sup>[1]</sup>:

$$k_s = \frac{\bar{V}_3^\circ (V_2 - \bar{V}_2^\circ)}{2.303 RT \beta_0}$$

凡下角标 1、2、3 的，分别表示水、盐和非电解质，式中  $\beta_0$  为纯水的压缩系数， $\bar{V}^\circ$  为在无限稀释溶液中的偏克分子体积， $V_2$  是在液体状态下纯盐的克分子体积。我们计算了所用体系的盐析常数，结果见表 8。

表 4 25°C 下正丁酸在盐水溶液中的活度系数

| 盐                 | $C_s$   | $\log f_u$ | 盐                 | $C_s$  | $\log f_u$ |
|-------------------|---------|------------|-------------------|--------|------------|
| LiCl              | 0.09489 | 0.0149     | BaCl <sub>2</sub> | 0.1132 | 0.0361     |
|                   | 0.1802  | 0.0298     |                   | 0.2249 | 0.0681     |
|                   | 0.3586  | 0.0579     |                   | 0.4538 | 0.1340     |
|                   | 0.5406  | 0.0877     |                   | 0.6094 | 0.1781     |
|                   | 0.7592  | 0.1212     |                   | 0.8447 | 0.2473     |
|                   | 0.9489  | 0.1510     |                   | 1.109  | 0.3233     |
| NaCl              | 0.0973  | 0.0153     | LiBr              | 0.1021 | 0.0127     |
|                   | 0.1936  | 0.0331     |                   | 0.2042 | 0.0267     |
|                   | 0.4000  | 0.0683     |                   | 0.4084 | 0.0544     |
|                   | 0.6001  | 0.1008     |                   | 0.6126 | 0.0781     |
|                   | 0.8000  | 0.1341     |                   | 0.8168 | 0.1076     |
|                   | 1.0000  | 0.1658     |                   | 1.021  | 0.1332     |
| KCl               | 0.1020  | 0.0158     | NaBr              | 0.1000 | 0.0142     |
|                   | 0.2000  | 0.0278     |                   | 0.2000 | 0.0264     |
|                   | 0.4000  | 0.0546     |                   | 0.4000 | 0.0552     |
|                   | 0.5180  | 0.0706     |                   | 0.6000 | 0.0825     |
|                   | 0.8000  | 0.1069     |                   | 0.8000 | 0.1113     |
|                   | 1.0000  | 0.1336     |                   | 1.0000 | 0.1382     |
| SrCl <sub>2</sub> | 0.0923  | 0.0323     | KBr               | 0.1000 | 0.0107     |
|                   | 0.1935  | 0.0642     |                   | 0.2000 | 0.0208     |
|                   | 0.3859  | 0.1266     |                   | 0.4000 | 0.0417     |
|                   | 0.5886  | 0.1865     |                   | 0.6000 | 0.0623     |
|                   | 0.7803  | 0.2472     |                   | 0.8000 | 0.0844     |
|                   | 0.9781  | 0.3091     |                   | 1.0000 | 0.1058     |

表 5 两种酸在不同盐水溶液中的盐析常数  $k_s$ 

| 非电解质 \ 盐 | LiCl  | NaCl  | KCl   | SrCl <sub>2</sub> | BaCl <sub>2</sub> | LiBr  | NaBr  | KBr   |
|----------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| 正丙酸      | 0.130 | 0.130 | 0.091 | 0.256             | 0.230             | 0.107 | 0.104 | 0.076 |
| 正丁酸      | 0.159 | 0.166 | 0.131 | 0.312             | 0.289             | 0.131 | 0.139 | 0.106 |

表 6 25°C 下八种盐对乙酸、丙酸、丁酸的盐析常数  $k_s$  值

|     | LiCl  | NaCl  | KCl   | SrCl <sub>2</sub> | BaCl <sub>2</sub> | LiBr  | NaBr  | KBr   |
|-----|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| 乙 酸 | 0.090 | 0.074 | 0.040 | 0.179             | 0.151             | 0.078 | 0.065 | 0.032 |
| 丙 酸 | 0.128 | 0.128 | 0.093 | 0.245             | 0.233             | 0.107 | 0.103 | 0.073 |
| 丁 酸 | 0.157 | 0.163 | 0.128 | 0.308             | 0.286             | 0.131 | 0.138 | 0.103 |

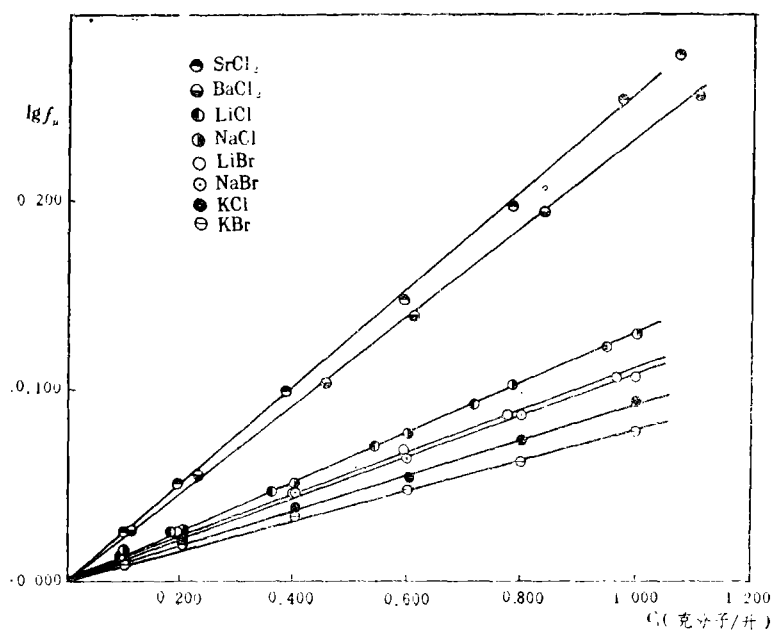


图 3 正丙酸  $\lg f_a \sim C_s$  图

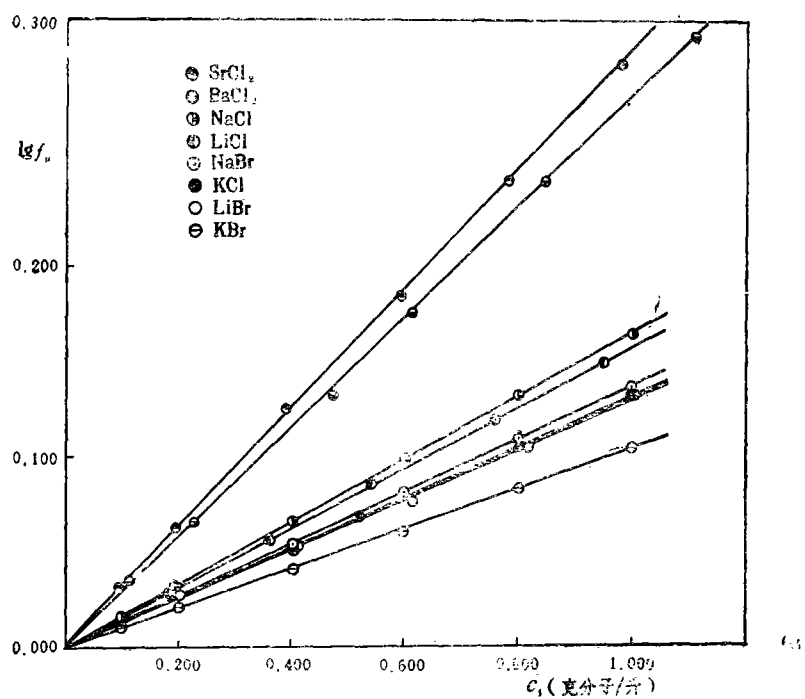


图 4 正丁酸  $\lg f_a \sim C_s$  图

表7 乙酸、丙酸和丁酸的克分子体积  $V_3$  和介电常数  $D$  值<sup>(10)</sup>

|                      | 乙 酸        | 丙 酸        | 丁 酸        |
|----------------------|------------|------------|------------|
| $V_3(\text{ml/mol})$ | 57.53      | 74.94      | 92.51      |
| $D$                  | 6.15(20°C) | 3.44(40°C) | 2.97(20°C) |

表8 McDevit-Long 内压力理论计算结果

|     |             | LiCl  | NaCl  | KCl   | BaCl <sub>2</sub> | LiBr  | NaBr  | KBr   |
|-----|-------------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|
| 乙 酸 | 理论值 $k_s$   | 0.202 | 0.273 | 0.222 | 0.615             | 0.172 | 0.227 | 0.192 |
|     | 实验值 $k_s^*$ | 0.090 | 0.074 | 0.040 | 0.151             | 0.078 | 0.065 | 0.032 |
| 丙 酸 | 理论值 $k_s$   | 0.263 | 0.355 | 0.289 | 0.847             | 0.223 | 0.296 | 0.250 |
|     | 实验值 $k_s$   | 0.130 | 0.130 | 0.091 | 0.230             | 0.107 | 0.104 | 0.076 |
| 丁 酸 | 理论值 $k_s$   | 0.324 | 0.438 | 0.375 | 1.050             | 0.276 | 0.365 | 0.308 |
|     | 实验值 $k_s$   | 0.159 | 0.166 | 0.131 | 0.289             | 0.131 | 0.139 | 0.106 |

表8说明内压力理论对同一种非电解质不同盐的理论盐析大小的顺序与实验的相符, Li盐除外. 对同一种盐, 不同非电解质理论的盐析大小顺序与实验完全相符, 但计算值比实验值大1—3倍.

按照Debye-MacAulay公式:

$$k_s = \frac{\alpha e^2}{2.303 \times 2kTD_1} \sum \frac{v_i z_i^2}{b_i}$$

仿照Sayler的方法,  $\alpha = \frac{(D_1 - D_3)}{D_1} V_3$ . 式中  $D$  是介电常数,  $b_j$  是  $j$  离子半径. 下面我们用Pauling的离子晶体半径计算出  $k_s$  理论值, 见表9.

表9 Debye-MacAulay 理论计算结果

|     |             | LiCl  | NaCl  | KCl   | LiBr  | NaBr  | KBr   |
|-----|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 乙 酸 | 理论值 $k_s$   | 0.182 | 0.132 | 0.107 | 0.179 | 0.129 | 0.104 |
|     | 实验值 $k_s^*$ | 0.090 | 0.074 | 0.040 | 0.078 | 0.065 | 0.032 |
| 丙 酸 | 理论值 $k_s$   | 0.246 | 0.177 | 0.145 | 0.241 | 0.174 | 0.141 |
|     | 实验值 $k_s$   | 0.130 | 0.130 | 0.091 | 0.107 | 0.104 | 0.076 |
| 丁 酸 | 理论值 $k_s$   | 0.305 | 0.220 | 0.180 | 0.300 | 0.215 | 0.174 |
|     | 实验值 $k_s$   | 0.159 | 0.166 | 0.131 | 0.131 | 0.139 | 0.106 |

从表9我们看到用Debye-MacAulay公式计算所得  $k_s$  理论值也普遍高, 计算值约为实验值的二倍左右.

按照Conway-Desnoyers-Smith<sup>(2)</sup>新的盐效应公式, 即在无限稀释条件下:

$$\lim_{c_s \rightarrow 0} k_s = \frac{1}{2.303} \left[ \frac{18(h_+ + h_-)}{1000d} + \frac{e^2(\bar{V}_3 D_1 - 4.5P_3)}{2000kTD_1^2} \left( \frac{1}{b_{h^+}} + \frac{1}{b_{h^-}} \right) \right]$$

式中  $h_+$  和  $h_-$  为阳阴离子水化数,  $d$  是溶液的密度,  $e$  是电荷,  $\bar{V}_3$  是非电解质的偏克分子体积,  $D_1$  是水的介电常数,  $P_3$  是非电解质的总极化率  $\left[ P_3 = \frac{D_3 - 1}{D_3 + 2} \cdot \frac{M_3}{d_3} \right]$ ,  $M_3$  是非电解质的分子量,  $d_3$  为非电解质的密度,  $b_{h^+}$ 、 $b_{h^-}$  是具有第一水化层的阳阴离子半径,  $D_3$  为非电解质的介电常数.

根据上式,用四套水化半径和水化数计算 LiCl、NaCl、KCl、LiBr、NaBr、和KBr 六种盐分别对正丙酸、正丁酸和乙酸的盐析常数 $k_s$ 。这四套水化半径和水化数为:(1) $b_M$ 、 $h_M$ 为 Monk 的水化半径和水化数<sup>[19]</sup>, (2) $b_s$ 、 $h_M$ 为 Stokes 的水化半径和 Monk 的水化数<sup>[19]</sup>, (3) $b_C^a$ 、 $h_C^a$ 为 Conway 等从淌度实验得出的离子半径和水化数<sup>[2]</sup>, (4) $b_C^d$ 、 $h_C^d$ 为 Conway 等从密度实验得出的离子半径和水化数<sup>[2]</sup>。计算结果列于表 10。

表 10 根据 Conway 等公式计算的盐析常数

| 非电解质   | 盐    | $k_s$<br>( $b_M, h_M$ ) | $k_s$<br>( $b_s, h_M$ ) | $k_s$<br>( $b_C^a, h_C^a$ ) | $k_s$<br>( $b_C^d, h_C^d$ ) | $k_s$<br>(实验值) |
|--------|------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|
| 乙<br>酸 | LiCl | 0.115                   | 0.142                   | 0.136                       | 0.107                       | 0.090          |
|        | NaCl | 0.110                   | 0.142                   | 0.129                       | 0.111                       | 0.074          |
|        | KCl  | 0.106                   | 0.150                   | 0.118                       | 0.104                       | 0.040          |
|        | LiBr | 0.112                   | 0.143                   | 0.133                       | 0.104                       | 0.078          |
|        | NaBr | 0.107                   | 0.143                   | 0.125                       | 0.109                       | 0.065          |
|        | KBr  | 0.103                   | 0.151                   | 0.114                       | 0.101                       | 0.032          |
| 丙<br>酸 | LiCl | 0.141                   | 0.176                   | 0.154                       | 0.132                       | 0.130          |
|        | NaCl | 0.137                   | 0.179                   | 0.148                       | 0.134                       | 0.130          |
|        | KCl  | 0.136                   | 0.194                   | 0.138                       | 0.128                       | 0.091          |
|        | LiBr | 0.137                   | 0.177                   | 0.151                       | 0.129                       | 0.107          |
|        | NaBr | 0.133                   | 0.181                   | 0.144                       | 0.131                       | 0.104          |
|        | KBr  | 0.133                   | 0.196                   | 0.134                       | 0.125                       | 0.076          |
| 丁<br>酸 | LiCl | 0.166                   | 0.209                   | 0.172                       | 0.156                       | 0.156          |
|        | NaCl | 0.164                   | 0.216                   | 0.166                       | 0.156                       | 0.166          |
|        | KCl  | 0.166                   | 0.238                   | 0.158                       | 0.151                       | 0.131          |
|        | LiBr | 0.162                   | 0.212                   | 0.169                       | 0.154                       | 0.131          |
|        | NaBr | 0.160                   | 0.218                   | 0.163                       | 0.154                       | 0.139          |
|        | KBr  | 0.162                   | 0.240                   | 0.154                       | 0.148                       | 0.108          |

从表10看出比较最接近实验值的是应用  $b_C^a, h_C^a$  及  $b_C^d, h_C^d$  数据得出的  $k_s$  理论值, 尤其是对于具有小离子盐和小非电解质的盐析大小次序也比较接近。这些说明 Conway 等人把 Debye-MacAulay 的盐效应理论提高了一步。

综上所述,说明小离子盐对小脂肪酸的盐效应主要是静电力起作用,但总趋势仍然支持黄子卿的假设,盐效应主要决定于离子与水分子间和离子与非电解质分子间的静电力和色散力二者之差,因此随着离子半径的增加,静电力逐渐下降,色散力逐渐上升,盐析效应相应地降低。

## 参 考 文 献

- [1] 黄子卿, 电解质溶液理论导论, 科学出版社, 1964.
- [2] Conway, B. E., Desnoyers, J. E., and Smith, A. C., *Philosophical Trans. Royal Soc.*, Ser. A **256**, 389 (1963-1964).
- [3] 杨文治、黄子卿, 化学学报, **22**, 69 (1956).
- [4] 李卓美、黄子卿, 化学学报, **24**, 174 (1958).
- [5] 杨旦、黄子卿等, 化学学报, **29**, 277 (1963).
- [6] 尹亨镇、黄子卿等, 化学学报, **24**, 338 (1958).
- [7] 黄志冲、黄子卿等, 化学学报, **31**, 314 (1965).
- [8] 谢文蕙、黄子卿等, 化学学报, **31**, 246 (1965).
- [9] Randall, M and Failey, C.F., *Chem Rev.*, **4**, 291 (1927).
- [10] Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., 2nd Ed., **VI**, 146-147, New York, 1955.
- [11] Brown, F. S. and Bury, C.R., *J. Chem. Soc.*, **123**, 2432 (1923).
- [12] Smith, H.W. and White, T.A., *J. Phys. Chem.*, **33**, 1953 (1929).
- [13] Бермудов, И.О.Х., **9**, 1717-1724 (1939).
- [14] Belcher, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2744 (1938).
- [15] Harnald, H.S. and Sutherland, R.O., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2039 (1934).
- [16] Harned, H.S. and Owen, B.B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Publishing Corporation, 3rd Ed., 716; 748; New York, 1958.
- [17] Eisen, E.O. and Joffe, J., *J. Chem. Eng. Data.*, **11**, 43 (1966).
- [18] Sugden, J.N., *J. C. S.*, **129**, 174 (1926).
- [19] Monk, C.B., *Electrolytic Dissociation*, 271, Academic Press, London, 1961.

## STUDIES OF ACTIVITY COEFFICIENTS OF NONELECTROLYTES IN AQUEOUS SALT SOLUTIONS—XI

### —THE DISTRIBUTION OF *n*-PROPIONIC ACID AND *n*-BUTYRIC ACID BETWEEN BENZENE AND AQUEOUS SOLUTIONS OF SALTS WITH SMALL IONS

Xie Wenhui, Liu Wen, Liu Zhenyi,  
Ma Diankun, Fan Qijia and Huang Ziqing

(*Research Laboratory of Physical Chemistry, Beijing University*)

#### ABSTRACT

The distribution coefficients of *n*-propionic acid and *n*-butyric acid have been determined in the benzene phase in equilibrium with the water as well as the aqueous salt solution phases, thus enabling us to get the activity coefficient of each of the acids. The salts used are LiCl, NaCl, KCl, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, LiBr, NaBr, and KBr. Following the Randall and Failley's treatment of the weak acid, we have calculated the concentrations of its ions and obtained the concentration and finally the activity coefficient of the undissociated part of the acid  $f_u$ .

The salt concentrations  $C_s$  used are 0→1 mole/l. When we plot  $\log f_u$  vs.  $C_s$  for the salts, the results obtained are all straight lines. On comparison of the slopes of these lines, the salting-out order is SrCl<sub>2</sub> > BaCl<sub>2</sub> > LiCl ≈ NaCl > LiBr ≈ NaBr > KCl > KBr for propionic acid, and is SrCl<sub>2</sub> > BaCl<sub>2</sub> > NaCl ≈ LiCl > NaBr ≈ KCl ≈ LiBr > KBr for butyric acid.

We have calculated the salting-out constants of these acids in the solutions of alkaline and alkaline-earth halides by the formula of (1) Debye-McAulay, (2) McDevit-Long, and (3) Conway-Desnoyes-Smith. With the exception of the lithium salts, they all give the right salting order of the salts, but formula (3) gives the results in better agreement with the experiment than those of (1) and (2).