

苯和甲苯在盐水溶液中活度系数及其盐效应的研究

王卫东, 张建银

(湖北师范学院化学与环境工程系, 湖北 黄石 435002)

摘要:采用紫外分光光度法测定了24.0℃时苯和甲苯在CH₃COONa, (NH₄)₂SO₄, MgSO₄, Na₂SO₄和Na₂CO₃水溶液中的活度系数(*f*), 它们的lg*f*-*C_s*关系符合Setschenow盐效应公式, 计算了苯和甲苯在上述5种盐水溶液中的盐析系数。

关键词:苯; 甲苯; 活度系数; 盐效应

中图分类号: O641.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2006)02-0052-04

盐对非电解质溶解度的影响统称盐效应^[1-3], 理论上它可用于研究溶液中分子间的相互作用; 应用上, 盐效应通常用来水溶液中分离有机化合物或沉淀蛋白质以及作环保中的污染物预防, 并可得到污染物化学所需的热力学数据。非电解质中的不少化合物如苯及其衍生物(如甲苯)在环境中不易分解、降解, 进入人体后有累积作用, 严重中毒会损坏肝脏和肾脏, 甚至产生癌变, 因此, 它们是危险性很大的环境污染物。随着化学工业的发展, 环保被日趋重视, 越来越多的污染物热力学数据如溶解度*S*、盐效应常数*k*或活度系数*f*等需要测定。但过去测定的都是非电解质在纯水中的溶解度, 而天然水系是一种分散体系, 含有许多无机离子, 所以, 测定污染物在盐水中的或更接近自然环境中的热力学数据, 在防止江河湖海的污染方面, 显得尤为重要^[4]。

非电解质在一定温度、溶剂中的活度系数是非电解质溶液热力学研究的重要参数。活度系数集中反映了指定溶剂中非电解质与溶剂分子之间的相互作用。无论是在化学化工中, 还

是在环境化学及矿物岩石地球化学中, 都要涉及到溶液体系是非理想的真实溶液, 要对这些真实溶液体系进行热力学处理, 关键所在就是其活度系数^[5]。为探讨影响盐效应的因素, 观察非电解质的偶极矩对盐效应的影响, 本文系统测定了24℃时CH₃COONa、(NH₄)₂SO₄、MgSO₄、Na₂SO₄和Na₂CO₃对苯和甲苯在水溶液中的活度系数, 结果表明非电解质的偶极矩大小对盐效应有影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用仪器为UV-紫外分光光度计(UV-2501PC, 岛津制作所), 电子天平(AB204-N)。甲苯、苯(A·R, 武汉市江北化学试剂厂); 硫酸铵(A·R, 天津市博迪化工有限公司); 乙酸钠(A·R, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 无水硫酸钠(A·R, 天津市东丽区泰兰德化学试剂厂); 无水硫酸镁(A·R, 天津市大港亿中化工

收稿日期: 2005-09-10

基金项目: 湖北省自然科学基金(2006B000)和湖北师范学院人才引进资助科研项目(2004R02) rights reserved. <http://www.ces-press.com>

作者简介: 王卫东(1964-), 男, 辽宁省锦州市人, 副教授, 主要从事结构化学、物理化学教学与研究. E-mail: wangwd_007@163.com.

厂);无水碳酸钠(A·R· 沈阳市苏家屯区化工厂);二次蒸馏水(经石英亚沸蒸馏器提纯)。

1.2 溶液配制

- (1) 5 个 50 mL 的容量瓶配置盐水溶液 1.2 mol/L, 1.0 mol/L, 0.6 mol/L, 0.4 mol/L, 0.2 mol/L;
- (2) 每份溶液倒出一定量至 25 mL 锥形瓶中,加入过量的非电解质振荡使其成为相应浓度盐水饱和和非电解质溶液;
- (3) 待盐水相和非电解质相完全分层后,取盐水相测定。

1.3 实验过程

- (1) 本实验中的甲苯和苯,其物理常数: n^{24}_D (折射率,甲苯)=1.4 956, n^{24}_D (苯)=1.5 003,文献值^[6] n^{20}_D (甲苯)=1.4 967, n^{29}_D (苯)=1.5 016,选定的工作波长分别为 260.90 nm和253.60 nm(此处光密度最大),与文献值稍有出入(文献值^[7] 甲苯为261 nm,苯为254 nm);
- (2) 分别用5 ml饱和甲苯水溶液和苯水溶液与1 mol/L盐溶液混合,用5 ml(1 mol/L)对应盐溶液为参比液,测定 $\lambda=220\sim280$ nm间甲苯吸收光谱及 $\lambda=220\sim280$ nm间苯的吸收光谱;
- (3) 以二次蒸馏水为参比,测定在 $\lambda=260.90$ nm、 $\lambda=253.60$ nm波长处分别测定饱和甲苯~水溶液及饱和苯~水溶液的光密度;
- (4) 以同浓度的盐水溶液作为参比液,在 $\lambda=260.90$ nm、 $\lambda=253.60$ nm波长处分别测定不同浓度的饱和甲苯~盐水溶液及饱和苯~盐水溶液的光密度;
- (5) 上述操作均在岛津 UV-2501PC 型紫外可见分光光度计上完成,室温24 ℃。

1.4 数据处理

甲苯水溶液(盐水溶液)紫外吸收光谱图如图 1 所示,在 $\lambda=260.90$ nm处其光密度最大,据比耳-朗伯定律:

$$A_0=K' \cdot C_0 \cdot L; A=K' \cdot C \cdot L$$

式中: A_0 、 C_0 分别为甲苯在纯水的光密度和浓度; A 、 C 分别为甲苯在盐水溶液中的光

密度和浓度, K 为消光系数。

据 Setschenow 盐效应经验公式得:

$$\lg f=\lg(C_0/C)=\lg(A_0/A)=kCs$$

式中 f 为甲苯在盐水溶液中的活度系数, A_0 、 A 分别是以纯水与不同浓度的盐水溶液作为参比时,甲苯在纯水饱和溶液及在盐水饱和溶液中的光密度, k 为盐析常数。

苯的水溶液(盐水溶液)紫外吸收光谱图如图 2 所示,在 $\lambda=253.60$ nm处采取同样的处理方法讨论苯在盐水溶液中的活度系数及其盐析常数。

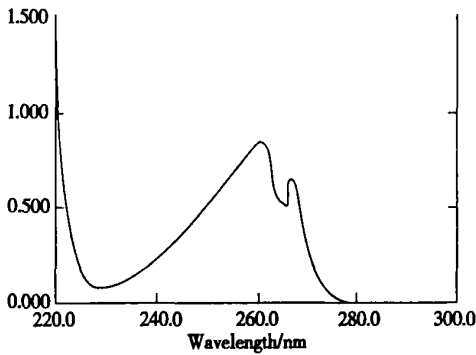


图 1 甲苯水溶液(盐水溶液)的紫外吸收光谱图
Fig.1 Ultraviolet absorption spectrogram of toluene in water(salt solution)

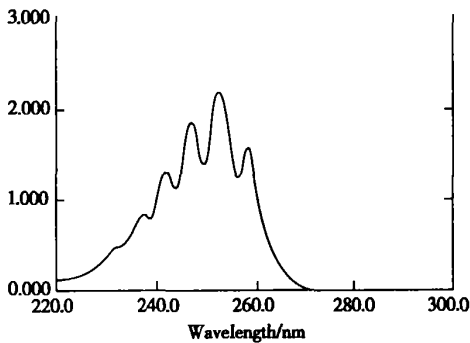


图 2 苯水溶液(盐水溶液)的紫外吸收光谱图
Fig.2 Ultraviolet absorption spectrogram of benzene in water(salt solution)

根据测得不同浓度的非电解质饱和盐水溶液的光密度计算出活度系数 f 值,以 $\lg f$ 对盐溶液的相应浓度 C_s 作图得到图 3(24 ℃,下甲苯在盐水溶液中的 $\lg f-C_s$ 图)、图 4 (24 ℃

下苯在盐水溶液中的 $\lg f-C_s$ 图), 使用 Origin 直线斜率即为盐析常数 k , 数据列于表 1 软件进行线性拟合, 从图 3、图 4 上求出各条中。

表 1 24 ℃时甲苯和苯在盐水溶液中的活度系数及盐析常数

salt	Cs	A	lgf	f	k					
	甲苯	苯	甲苯	苯	甲苯	苯	甲苯	苯	甲苯	苯
CH ₃ COONa	0.1987	0.1998	1.408	2.706	0.0636	0.0387	1.1577	1.0931		
	0.3998	0.4008	1.273	2.486	0.1074	0.0755	1.2806	1.1899		
	0.6007	0.5996	1.170	2.199	0.1440	0.1288	1.3932	1.3452	0.19894	0.15602
	0.7998	1.0007	1.065	1.972	0.1848	0.1761	1.5304	1.5000		
	1.0000	1.2000	0.973	1.891	0.2241	0.1943	1.6753	1.5642		
Na ₂ SO ₄	0.2008	0.2008	1.110	2.104	0.1669	0.1480	1.4686	1.4060		
	0.4012	0.4012	0.864	2.065	0.2757	0.1950	1.8867	1.5668		
	0.6000	0.6000	0.506	1.415	0.5080	0.3202	3.2211	2.0903	0.60399	0.48838
	1.0010	1.0010	0.319	0.928	0.7084	0.5035	5.1098	3.1879		
	1.2005	1.2005	0.294	0.698	0.7438	0.6271	5.5437	4.2374		
MgSO ₄	0.2013	0.2013	1.245	2.395	0.1170	0.0917	1.3092	1.2351		
	0.4001	0.4001	1.008	2.178	0.2087	0.1329	1.6170	1.3580		
	0.6014	0.6014	0.825	1.877	0.2957	0.1975	1.9756	1.5758	0.44322	0.3376
	0.9989	0.9989	0.557	1.312	0.4663	0.3531	2.9262	2.2548		
	1.2010	1.2010	0.444	1.136	0.5648	0.4156	3.6711	2.6038		
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.2000	0.2000	0.850	2.184	0.2828	0.1317	1.9178	1.3543		
	0.4001	0.4001	0.990	2.186	0.2166	0.1313	1.6466	1.3530		
	0.5998	0.5998	0.874	1.337	0.2707	0.3449	1.8651	2.2126	0.35504	0.42845
	1.0002	1.0002	0.615	1.164	0.4233	0.4050	2.6503	2.5410		
	1.1998	1.1998	0.521	0.809	0.4953	0.5630	3.1282	3.6560		
Na ₂ CO ₃	0.2005	0.2005	1.241	1.980	0.1184	0.1743	1.3134	1.4938		
	0.4001	0.4001	0.967	2.117	0.2268	0.1453	1.6858	1.3973		
	0.5998	0.5998	0.785	1.788	0.3173	0.2186	2.0703	1.6542	0.47572	0.38254
	1.0002	1.0002	0.509	0.962	0.5055	0.4878	3.2026	3.0747		
	1.1998	1.1998	0.411	0.983	0.5983	0.4784	3.9655	3.0088		

24 ℃时甲苯和苯的饱和水溶液吸光度分别为 A_0 (甲苯)=1.630(λ =260.90 nm); A_0 (苯)=2.958(λ =253.60 nm)

2 结果与讨论

通过数据处理计算得到24 ℃时甲苯和苯在各种盐水溶液中的活度系数, 然后作 $\lg f-C_s$ 图, 每种盐的 $\lg f-C_s$ 都有较好的线性关系, 符合 Setchenow 经验公式, 直线斜率为盐析常数 k . 非电解质在盐水溶液中的活度系数及盐析常数列于表 1 中。

黄子卿提出如下观点^[8]: 盐效应主要决定

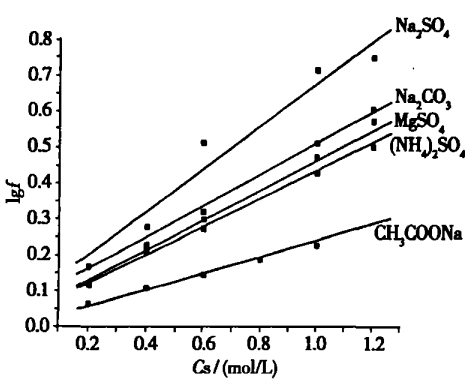


图 3 24 ℃下甲苯在盐水溶液中的 $\lg f-C_s$ 图
Fig.3 $\lg f-C_s$ plots for toluene in various aqueous salt solution at 24 ℃

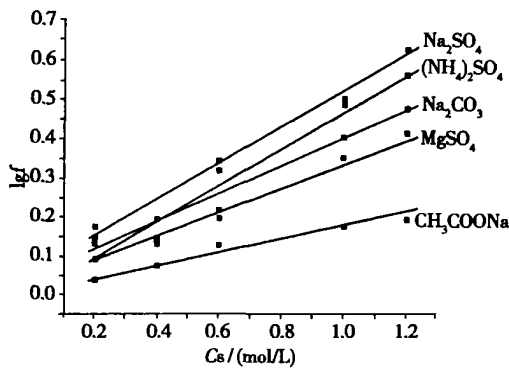


图 4 24 °C 下苯在盐水溶液中的 $\lg f - C_s$ 图

Fig. 4 $\lg f - C_s$ plots for benzene in various aqueous salt solution at 24 °C

于离子与水分子间和离子与非电解质间的静电力与色散力二者之差,因此随离子晶体半径增加,离子与水分子间静电力逐渐下降,盐析效应相应的降低,当离子半径增加至一定值时,色散力超过静电力,盐效应常数出现负值,出现盐溶效应^[9-10]。

对甲苯和苯,它们的偶极矩分别为甲苯(0.37D)>苯(0),偶极矩较大的非电解质分子与离子之间的静电引力也大,这种力可部分抵消或减少离子与水分子之间的静电力,使体系总的静电力减少,即盐效应常数变小。

3 结 论

3 种钠盐的甲苯、苯的盐析顺序为:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CH}_3\text{COONa}$; 其中甲苯 > 苯。

3 种硫酸盐对甲苯的盐析顺序为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 对苯的盐析顺序为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$ 。

参考文献:

[1] Z. Q. Huang. Introduction of Electrolyte Solution Theory (2nd Edn) [M]. Beijing: Science Press, 1983. 151.

[2] 宦全根, 黄子卿, 刘瑞麟. 邻、间、对二氯苯在盐水溶液中活度系数: 它们的偶极矩对盐效应的影响[J]. 化学学报, 1981, 增刊: 1.

[3] 李东, 谢文惠. 间、对二氯苯在盐水溶液中活度系数的研究[J]. 化学学报, 1994, 52(4): 337—340.

[4] 余训民. 非电解质在盐水溶液中的盐效应研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版). 2001, 19(2): 27—28.

[5] 廖戎, 孙波. 活度系数有关问题的研究[J]. 成都理工学院学报. 1995, 22(3): 100—104.

[6] 中国医药公司上海化学试剂采购供应站编. 试剂手册(第二版) [M]. 上海科学技术出版社, 1985. 151; 1219.

[7] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册, 光谱分析(第三分册)(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 635.

[8] 黄子卿. 电解质溶液理论导论(修订版) [M]. 北京: 科学出版社, 1964. 151.

[9] 黄子卿, 谢文惠, 刘文, 刘振义, 马殿坤, 范启家. 在盐的水溶液中非电解质活度系数的研究(XI) 正丙酸、正丁酸在苯和盐水溶液间的分配[J]. 高等学校化学学报. 1980, 1(2): 75—85.

[10] 李万杰, 梅乃辉, 苏中东, 谢文惠. 二氯苯在盐水溶液中活度系数的研究[J]. 环境化学, 1998, 17(4): 370—375.

Study on the Activity Coefficients and Salt Effect of Benzene and Toluene in Aqueous Salt Solutions

WANG Wei-dong, ZHANG Jian-yin

(Department of Chemistry and Environmental Engineering of Hubei Normal University, Hubei Huangshi 435002, China)

Abstract: The activity coefficients of benzene and toluene in aqueous salt solutions have been determined at 24 °C by spectrophotometric method. The salts used in the present work CH_3COONa , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 . The relation between $\lg f$ and C_s are in agreement with Setschenow empirical formula. We calculated the salting-out constants of benzene and toluene in the five aqueous salt solutions mentioned above.

Key words: Benzene; Toluene; Activity coefficients; Salt effect