

非水溶液盐效应的气液色谱研究 ——非电解质(烃、芳烃、氯代烃、酮) + 盐(NaI、NaSCN、KSCN) + 碳酸丙烯酯体系

白同春* 王健吉 刘文彬 卢锦梭

(河南师范大学化学系, 新乡 453002)

关键词: 气液色谱 非水溶液 盐效应 活度系数 碳酸丙烯酯

由于碳酸丙烯酯(PC)具有较宽的液相区间(t_{ap} : 224.0K, t_{bp} : 514.9K)、较高的介电常数(64.92, 298.15K)和较大的偶极矩(4.94D), 它是一个在工业和科学研究中有广泛应用的非质子型极性溶剂, 已有大量文献就PC溶液中电解质-PC、非电解质-PC和离子-离子间的相互作用情况作了报导^[1-3], 对于非电解质-电解质-PC三元系中溶质-溶剂间的相互作用情况还缺乏了解, 本文希望通过测定非电解质溶质在PC的电解质溶液中的无限稀释活度系数 γ_1^∞ , 对非水溶液中的溶质-溶剂作用情况有新的了解。

气液色谱法(GLC)是测定无限稀释溶液活度系数的有效方法之一, 作者曾利用GLC测定了一些烃、氯代烃、醇、酮在环丁砜电解质溶液中的无限稀释活度系数和盐效应常数^[4,5], 在此工作基础上, 本文测定了333.2K一些烃、芳烃、氯代烃、酮在PC电解质溶液中的 γ_1^∞ , 进而计算了体系的盐效应常数。

GLC通过测定溶质在固定液中的比保留体积 V_g , 计算溶质的 γ_1^∞ 。

$$V_g = \frac{u \cdot j}{W_L} \cdot \frac{P_0 - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_0} \cdot \frac{273.2}{T_0} (t_R - t_A) \quad (1)$$

其中:

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \right] \quad (2)$$

γ_1^∞ 和 V_g 的关系为:

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{273.2R}{M_m V_g p_1^0} + \frac{P_0}{jRT} (2B_{12} - V_1^\infty) - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^\infty) \quad (3)$$

其中 M_m 为固定液的平均分子量, p_1^0 为柱温(T)下纯溶剂的蒸气压, V_1^∞ 和 V_1^0 分别为溶质的摩尔体积和其在无限稀释条件下的偏摩尔体积, B_{11} 和 B_{12} 分别为溶质的第二维里系数和溶质-载气的交叉第二维里系数, 可用Pitzer-Curl^[6]的偏心因子法计算。

若考虑到 γ_1^∞ 随盐浓度的变化关系, 可以通过(4)式求得盐效应常数 k ,

1990年4月24日收到初稿, 11月10日收到修改稿。

$$\log \frac{\gamma_{1(0)}^{\infty}}{\gamma_{1(0)}} = kc_s \quad (4)$$

其中下标 s、0 分别表示固定液含盐和无盐， c_s 为盐的体积摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

实 验 部 分

试剂：碳酸丙烯酯，化学纯。在氮气保护下用 5A 分子筛去水后真空蒸馏。NaI，分析纯，用丙酮-二次蒸馏水混合液重结晶纯化，经真空干燥后使用。NaSCN 和 KSCN 均为化学纯，用二次蒸馏水重结晶，经 130℃ 干燥后使用。烃、芳烃、氯代烃、酮等溶质均为分析纯级，未进一步纯化。担体为 101 硅烷化白色担体，40~60 目。

仪器 GC-9A 气相色谱仪（日本岛津公司产）。氢载气，热导检测器，柱温 333.2K。为使商品色谱仪能精确测定物理化学参数，将仪器作如下改装：加预饱和柱以补偿固定液流失；用皂泡流量计精确测定载气流量 (u)；加 U 型水银压差计以精确测定柱前压 (P_i)， P_0 取空气大气压，并做海拔高度、温度、纬度等校正。

实验步骤：分别配制不同浓度的电解质 PC 溶液，用其作固定液，涂渍于 101 白色硅烷化担体上，固定液涂渍量约为 20%。有机溶质经进样口注入气路，进样量约为 0.05 μl 。进样三次，取其平均值。固定液量 (W_L) 用如下方法测定：实验完毕后准确称量固定相的填充量，采用萃取法测固定液在担体上的涂渍百分数，由此求出 W_L 。由于萃取操作可使担体上某些物质溶解，采用空白萃取以校正操作误差。

结 果 与 讨 论

由各溶质在不同盐浓度固定液中的 V_g 值，结合各溶质的物性参数可算出 γ_1^{∞} 。结果列于表 1~3。

将 $\lg \gamma_1^{\infty}$ 对 c_s 用最小二乘法拟合盐效应常数，可得表 4 所列结果。 R 为相关系数。

从实验结果可以看到。

1. 各溶质的 R 接近于 1，所以 $\lg \gamma_1^{\infty}$ 和 c_s 的关系基本上为一直线关系。除丙酮外，各溶质均呈盐析。在 NaI、NaSCN 的 PC 溶液中，丙酮呈盐溶，但其 k 值很小。氯仿在 NaI-PC 溶液中线性关系较差。

2. 在 NaSCN 和 KSCN 的 PC 溶液中，各溶质盐效应常数大小顺序为：

正庚烷 > 正己烷 > 环己烷 > 环己烯 > 甲苯 > 苯 > 四氯化碳 > 1,2-二氯乙烷 > 氯仿 > 二氯甲烷。

在 NaI 的 PC 溶液中，氯代烃的 k 值大小顺序为：1,2-二氯乙烷 > 四氯化碳 > 二氯甲烷 > 氯仿。其它溶质的 k 值顺序和其在硫酸盐溶液中的顺序相同。

3. 对正离子不同、负离子相同的盐溶液，溶质的 k 大小相近，变化规律相似。对正离子相同，负离子不同的盐溶液， k 差别较大。

4. PC 溶液中各溶质盐效应常数的变化情况和作者前期工作的结果^[5]有相似的规律。

这些实验现象主要取决于 PC 和离子间相互作用的特征。Yeager 等^[7]曾用半经验分子轨道法计算了 PC 分子的电子密度分布。结果表明，负电荷密度中心主要集中于三个氧原子

上。由于分子含一平面环，正电荷密度较高的碳被三个氧原子包围着，其它碳上正电荷密度中心并不突出。因此，在PC电解质溶液中，正离子的溶剂化作用较强，负离子的溶剂化作用较弱。故出现盐效应常数的变化主要取决于负离子的性质的实验现象。PC和环丁砜的结构与性质相似，盐效应常数的变化情况也相似。对本文所讨论的烃、芳烃、氯代烃为溶质的体系，由于PC对盐的溶剂化作用较溶质为强，故发生盐析效应。

在PC-NaI溶液中，氯仿的线性关系较差，且与其它氯代烃的 k 差别较大。在NaSCN和KSCN的PC溶液中，氯仿的线性关系较好，与其它氯代烃的 k 差别不大。这和PC-NaI溶液中，氯仿和 I^- 间的氢键作用较强，而在 SCN^- -PC溶液中，氯仿和 SCN^- 间氢键作用较弱有关。若按1:1缔合来处理，选四氯化碳为参考溶质，用混合柱法^[8]求缔合平衡常数 K_{AS} ，可得：

$$\left(\frac{\gamma_A^{\infty}}{\gamma_A^{\infty}}\right)_{B-S} \cdot \left(\frac{\gamma_A^{\infty}}{\gamma_A^{\infty}}\right)_B - 1 = K_{AS}c_{\Sigma} \quad (E)$$

表1 溶质在NaI-PC溶液中的无限稀释活度系数

Table 1 Infinite activity coefficients of solutes in NaI+PC solution

$c_i/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.0030	0.1078	0.2413	0.3046	0.4042	0.5784
Benzene	2.726	2.827	3.046	3.109	3.312	3.523
Toluene	3.787	3.998	4.364	4.440	4.803	5.192
Hexane	29.07	32.26	35.46	35.79	39.15	43.19
Heptane	39.55	42.22	48.52	49.19	53.96	60.21
Cyclohexane	17.45	18.56	20.51	20.96	22.56	24.79
Cyclohexene	9.951	10.55	11.49	11.75	12.73	13.78
Acetone	1.278	1.230	1.241	1.205	1.209	1.160
Butanone	1.665					
Carbon tetrachloride	5.545	5.707	5.955	5.972	6.241	6.507
Chloroform	1.504	1.496	1.498	1.487	1.537	1.553
Dichloromethane	2.118	2.138	2.259	2.245	2.338	2.410
1,2-Dichloroethane	1.484	1.545	1.616	1.648	1.748	1.838

表2 溶质在NaSCN-PC溶液中的无限稀释活度系数

Table 2 Infinite activity coefficients of solutes in NaSCN+PC solution

$c_i/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.2192	0.4344	0.6314	0.8919	1.2303
Benzene	3.008	3.213	3.434	3.797	4.322
Toluene	4.235	4.578	4.951	5.597	6.528
Hexane	33.92	36.61	41.24	47.21	58.62
Heptane	46.03	51.38	57.06	67.07	82.63
Cyclohexane	19.76	21.54	23.47	26.88	32.07
Cyclohexene	11.16	12.11	13.16	14.88	17.44
Acetone	1.239	1.190	1.166	1.109	1.084
Carbon tetrachloride	6.114	6.459	6.864	7.559	8.552
Chloroform	1.629	1.699	1.801	1.977	2.202
Dichloromethane	2.298	2.369	2.529	2.677	3.038
1,2-Dichloroethane	1.643	1.722	1.836	2.027	2.259

其中 γ_A^* 为参考溶质的无限稀释活度系数。下标 B 和 B-S 分别表示纯溶剂和含盐溶液。若 (5) 式满足线性关系, 可由直线斜率求得 K_{AS} 。表 5 为用最小二乘法拟合实验数据所得结果。其中 R 为相关系数。从中可知: 氯仿和 I^- 间的 K_{AS} 较大, 和 SCN^- 间的 K_{AS} 较小。

表3 溶质在 KSCN-PC 溶液中的无限稀释活度系数
Table 3 Infinite activity coefficient of solutes in KSCN+PC solutions

$c_i/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.1234	0.3370	0.5906	0.7555	0.9643
Benzene	2.379	3.155	3.499	3.684	4.040
Toluene	4.087	4.543	5.088	5.444	6.053
Hexane	32.39	36.29	42.83	45.59	51.83
Heptane	43.82	50.10	59.31	64.42	73.95
Cyclohexane	18.89	21.21	24.33	25.59	28.97
Cyclohexene	10.73	11.95	13.50	14.44	16.11
Butanone	1.685	1.731	1.780	1.819	1.881
Carbon tetrachloride	5.860	6.365	6.937	7.339	7.916
Chloroform	1.554	1.643	1.762	1.839	1.973
Dichloromethane	2.163	2.272	2.448	2.531	2.795
1,2-Dichloroethane	1.517	1.676	1.822	1.926	1.881

表4 溶质在 PC 含盐溶液中的盐效应常数
Table 4 Salt effect coefficients of solutes in PC solutions containing salt

solute	k R		k R		k R	
	NaI-PC		NaSCN-PC		KSCN-PC	
Benzene	0.200	0.996	0.160	0.999	0.175	0.999
Toluene	0.242	0.997	0.189	0.999	0.206	0.999
Hexane	0.291	0.994	0.241	0.998	0.254	0.997
Heptane	0.322	0.995	0.256	0.999	0.277	0.999
Cyclohexane	0.267	0.998	0.211	0.999	0.227	0.999
Cyclohexene	0.249	0.998	0.195	0.999	0.213	0.999
Acetone	-0.064	0.937	-0.060	0.991		
Butanone					0.054	0.997
Carbon tetrachloride	0.121	0.995	0.149	0.998	0.158	0.999
Chloroform	0.027	0.744	0.133	0.998	0.120	0.999
Dichloromethane	0.103	0.982	0.122	0.994	0.119	0.989
1,2-Dichloroethane	0.164	0.996	0.145	0.998	0.149	0.999

表5 氯仿和负离子间的氢键缔合平衡常数
Table 5 Equilibrium constants of hydrogen-bonding complex between chloroform and anions

salt	$K_{AS}/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	R
NaI	0.232	0.984
NaSCN	0.039	0.958
KSCN	0.091	0.978

参 考 文 献

- [1] Gopal, R., Agarwal, D.K., Kumor, R., *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt am Main), 1973, 84, 141
- [2] Singh, K., Agarwal, D.K., Kumor, R., *J. Indian. Chem. Soc.*, 1975, 52, 304
- [3] Zana, R., Desnoyers, J.E., *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 3996
- [4] 白同春, 卢锦梭, 周西顺, 色谱, 1990, 8, 108
- [5] 白同春, 卢锦梭, 周西顺, 高等学校化学学报, A辑, 1990, 11, 859
- [6] Pitrer, K.S., Curl, R.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 2369
- [7] Yeager, H.L., Fedyk, J.D., Parker, R.J., *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 2407
- [8] 刘兰, 陈武峰, 陈铭之, 郑国康, 高等学校化学学报, 1984, 5, 193

STUDY ON THE SALT EFFECT IN NONAQUEOUS SOLUTIONS BY GAS LIQUID CHROMATOGRAPHY —FOR NONELECTROLYTE SOLUTE (HYDROCARBONS, AROMATIC HYDROCARBONS, CHLORO-HYDROCARBONS, KETONES) IN SALT (NaI, NaSCN, KSCN) AND PROPYLENE CARBONATE SOLUTIONS

Bai Tongchun* Wang Jianji Liu Wenbin Lu Jinsuo
(Chemistry Department of Henan Normal University, Xinxiang 453002)

ABSTRACT

The gas-liquid chromatographic method was used to measure the activity coefficients at infinite dilution (γ_1^∞) of some nonelectrolyte solutes in salt containing solutions of propylene carbonate at 333.2K. For examining the relationship between $\lg\gamma_1^\infty$ and salt concentrations, the salt effect coefficients of solutes were calculated, and the interactions of solute with salt were discussed. Furthermore, the equilibrium constant of complex interaction between chloroform with anions has been obtained.

Keywords: Gas liquid chromatography, Nonaqueous solution, Salt effect, Activity coefficient, Propylene carbonate