

# 2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯(P<sub>507</sub>)在水—癸醇体系中两相电离常数的测定

梁协池 刘学斌\* 杨燕生

(化学系)

## 摘 要

本文用VPO法证实P<sub>507</sub>在癸醇中以单体形式存在的基础上,用电导滴定法测定了水相中萃取剂总浓度 $S$ ,并用pH两相滴定法测定了P<sub>507</sub>在水—癸醇体系中的电离常数 $K_a$ 、两相分配常数 $K_d$ 和两相电离常数 $K_{aE}$ 测定值:

$$\begin{aligned} S &= 5.30 \times 10^{-5} \text{M}; & \text{p}K_a &= 3.88; \\ \lg K_d &= 3.18; & \text{p}K_{aE} &= 7.06. \end{aligned}$$

两相滴定研究萃取机理具有快速、准确的优点<sup>[1]</sup>,早在1952年虽已有报导,但数学处理繁复,应用受限制。1981年黎乐民、徐光宪推导了新的理论计算公式,近年来,国内在这方面又做了不少工作,使两相滴定法获得进一步的发展<sup>[2-5]</sup>。

本文采用两相滴定法,结合用电导法测定水相中萃取剂的总浓度,计算了P<sub>507</sub>在水—癸醇体系中的电离常数 $K_a$ 、两相分配常数 $K_d$ 及两相电离常数 $K_{aE}$ 。

P<sub>507</sub>是酸性磷型萃取剂,在醇类等极性溶剂中一般皆以单体形式存在<sup>[6,7]</sup>,本文用VPO法亦证实了P<sub>507</sub>在癸醇中是以单体形式存在。这样,使用极性溶剂,便于组成新的协萃体系,有可能提高萃取容量,且使数据处理避免了较繁复的计算。

## 一、数 学 处 理

实验在恒定相比和恒定萃取剂浓度的条件下进行。假设分配达平衡时水相中P<sub>507</sub>存在形式为 $A^-$ 和HA,则P<sub>507</sub>在水相中的总浓度 $S$ 为

$$S = (A^-) + (HA) \quad (1)$$

由电离常数关系式及电荷平衡可得:

$$-\lg K_a(HA) = \text{pH} - \lg[(\text{Na}^+) + 10^{-\text{pH}} - 10^{-\text{pOH}}] \quad (2)$$

令 $K_a(HA) = P$

则  $S = (A^-) + (HA) = \sqrt{P} + (HA)$

本文1984年1月收到

• 化学系八三届毕业生

$$Ka = \frac{P}{S - \sqrt{P}} \quad (3)$$

$P$ 值由实测pH数据求得,  $S$ 值用电导法测定, 根据式(3)可计算电离常数 $Ka$ 值。

又根据定义

$$K_{aE} = \frac{Ka}{1 + Kd} \quad (4)$$

$$Kd = (HA)_0 / (HA) \quad (5)$$

$$\text{故 } pK_{aE} = pKa + \lg(1 + Kd) \quad (6)$$

而由物料平衡  $V_0 C_{HA} = V(HA) + V(A^-) + V_0(HA)_0$

及电荷平衡  $(A^-) = (Na^+) + (H^+) - (OH^-)$   
 $= (Na^+) + 10^{-pH} - 10^{-pOH}$

可导出:

$$\bar{n}_H = \frac{C_H - (H^+)}{C_A} = \frac{V_0 C_{HA} - V_{NaOH} C_{NaOH} + V(OH) - V(H)}{V_0 C_{HA}} \quad (7)$$

$$pK_{aE} = pH - \lg\left(\frac{1}{\bar{n}_H} - 1\right) + \lg \frac{V}{V_0} \quad (8)$$

将实验得到的pH值代入式(7)求出 $\bar{n}_H$ , 然后由式(8)和式(6)可分别计算 $K_{aE}$ 及 $Kd$ 值。

## 二、实验部分

**1. 试剂**  $P_{607}$ 系上海化学试剂四厂产品, 用铜盐法<sup>[8]</sup>纯化, 癸醇为L.R.试剂, 经减压蒸馏提纯, 收集105°~106°C/5.5mmHg馏份, 折光率 $n_D^{20} = 1.4367$ , 与文献值<sup>[9]</sup>基本相符; NaOH是A.R.试剂, 用浓碱法除去碳酸根, 所有配制溶液用水均为离子交换制得的电导水, 气相渗透仪工作常数测定用C.P.偶氮苯。

**2. 仪器** 821型数字离子计, 读数可准确至±0.01pH单位, 中山大学电子厂生产; DDS-11A型电导率仪, 上海第二分析仪器厂产品。QX-08型气相渗透仪, 抚顺出品。

**3. 实验方法** 全部实验恒温30±1°C, 并通入Ar气保护下进行。

①  $P_{607}$ 在癸醇和水中分配达平衡时水相总浓度的测定, 量取50ml 0.020M  $P_{607}$ -癸醇溶液, 加入等体积的电导水, 均匀搅拌45分钟(实验测定30'已达平衡), 静置后分出澄清水相, 取40.00ml水相, 用电导滴定法测定水相中 $P_{607}$ 的总浓度。

②  $P_{607}$ 电离常数 $Ka$ 、分配常数 $Kd$ 及两相电离常数 $K_{aE}$ 的测定, 准确量取25.00ml 0.020M  $P_{607}$ -癸醇溶液, 加入等体积的电导水, 然后逐次加入一定体积的NaOH标准溶液, 每加一次NaOH溶液, 均搅拌30分钟, 达平衡后测定水相pH值。

## 三、结果与讨论

### 1. 聚合度及 $S$ 值的测定

表1是用VPO法测定 $P_{607}$ 在癸醇中聚合度的部分数据, 它证实 $P_{607}$ 在癸醇中基本上

是以单体形式存在。

表1 P<sub>507</sub>在癸醇中聚合度的测定(部分数据)

| 编号 | $C_i$<br>(g/Kg) | $\Delta G_i$ | $\Delta G_i/C_i$ | $\left(\frac{\Delta G_i}{C_i}\right)_0$ | $\overline{M}$ | 聚合度  |
|----|-----------------|--------------|------------------|-----------------------------------------|----------------|------|
| 1  | 1.957           | 1.8          | 0.92             | 1.11                                    | 395.4          | 1.29 |
|    | 3.914           | 3.0          | 0.77             |                                         |                |      |
|    | 7.828           | 2.4          | 0.31             |                                         |                |      |
| 2  | 3.914           | 3.4          | 0.87             | 0.954                                   |                |      |
|    | 7.828           | 4.7          | 0.60             |                                         |                |      |
|    | 15.66           | 4.5          | 0.29             |                                         |                |      |

分别用电导法和饱和溶液电导滴定法测定P<sub>507</sub>在癸醇-水体系中的水相溶解度<sup>[3,4]</sup>。表2列出电导滴定法测定水相中P<sub>507</sub>总浓度S的数据。由4次实验求得S的平均值为 $5.30 \times 10^{-5} \text{M}$ 。表3是电导法测定S值的数据，其平均值为 $4.25 \times 10^{-5} \text{M}$ 。这表明两种方法所得数据相当接近。

表2 电导滴定法测定P<sub>507</sub>-癸醇在水相中总浓度

| $C_{\text{NaOH}}$<br>( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) | $V_{\text{NaOH}}$<br>(ml) | 电导率<br>( $\mu\Omega^{-1}, \text{cm}^{-1}$ ) | S<br>( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) |
|------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|
| 3.310                                                | 0.495                     | 12.30                                       | 4.10                                 |
| 2.870                                                | 0.750                     | 8.53                                        | 5.38                                 |
| 2.870                                                | 0.887                     | 9.83                                        | 6.36                                 |
| 2.870                                                | 0.748                     | 10.80                                       | 5.37                                 |
| 平均值:                                                 |                           |                                             | 5.30                                 |

表3 电导法测定P<sub>507</sub>-癸醇在水相中总浓度

| 编号   | $V_{\text{P}_{507}\text{-癸醇}}$<br>(ml) | 电导率<br>( $\mu\Omega^{-1}, \text{cm}^{-1}$ ) | S<br>( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) |
|------|----------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1    | 0.142                                  | 3.08                                        | 5.31                                 |
| 2    | 0.109                                  | 2.81                                        | 4.07                                 |
| 3    | 0.113                                  | 2.88                                        | 4.22                                 |
| 4    | 0.100                                  | 2.26                                        | 3.74                                 |
| 5    | 0.104                                  | 2.25                                        | 3.89                                 |
| 平均值: |                                        |                                             | 4.25                                 |

2. 两相电离常数K<sub>as</sub>的测定

由六次pH两相滴定实验，共31组数据，分别按式(2)及式(7)和式(8)计算得到P值和K<sub>as</sub>值。根据实验测定结果，求得K<sub>as</sub>的平均值为 $8.71 \times 10^{-8}$ (即pK<sub>as</sub>=7.06)。表4列出有关实验的部分数据。

表4  $P_{607}$ 在癸醇/水体系中两相滴定数据(部分数据)

| $V_{NaOH}(ml)$ | pH   | $-\lg P$ | $P \times 10^{-9}$ | $\bar{n}_H$ | $pK_{aE}$ |
|----------------|------|----------|--------------------|-------------|-----------|
| 0.201          | 4.52 | 8.79     | 1.62               | 0.9971      | 7.06      |
| 0.301          | 4.56 | 8.77     | 1.70               | 0.9967      | 7.05      |
| 0.401          | 4.62 | 8.78     | 1.66               | 0.9963      | 7.06      |
| 0.501          | 4.66 | 8.77     | 1.70               | 0.9957      | 7.03      |
| 0.600          | 4.70 | 8.76     | 1.74               | 0.9952      | 7.03      |
| 0.700          | 4.75 | 8.78     | 1.66               | 0.9947      | 7.04      |
| 0.800          | 4.80 | 8.78     | 1.66               | 0.9942      | 7.05      |

$$C_{NaOH} = 2.870 \times 10^{-3} M, \quad C_{HA} = 0.01866 M$$

从表4可以看出,  $P$ 值在一定范围内是个常数, 这说明当有足够量的 $P_{607}$ -癸醇有机相溶液时, 加入少量NaOH溶液, 平衡后水相的 $P_{607}$ 浓度(HA)基本上保持不变。

### 3. 电离常数 $K_a$ 及分配常数 $K_d$ 值的测定

通过pH两相滴定实验测得 $P$ 的平均值为 $1.64 \times 10^{-9}$ , 又从电导滴定实验测得 $S$ 的平均值为 $5.30 \times 10^{-5} M$ , 根据式(3)由 $P$ 和 $S$ 的平均值计算出电离常数 $pK_a$ 为3.88; 根据式(6)计算得到 $\lg K_d$ 值为3.18。

将实验得到的 $S$ 值代入 $(HA) = S - \sqrt{P}$ 式中, 由式(5)计算 $K_d$ 值, 得 $\lg K_d = 3.17$ , 然后再由式(6)计算 $K_a$ 值, 结果得 $pK_a = 3.89$ 。可见, 前后两种方法计算结果彼此吻合。

本文结果,  $pK_a = 3.88$ 与文献<sup>[4]</sup>所得 $pK_a$ 值3.30基本一致, 细小差别可能是因体系不同(癸醇的存在影响水中 $P_{607}$ 的离解)的缘故。

### 参 考 文 献

- [1] 黎乐民、徐光宪, 高等学校化学学报, 1981, 1, 12.
- [2] 王文清、徐光宪, 核化学与放射化学, 1980, 4, 248.
- [3] 耿培武等, 北京大学学报, 1982, 5, 59.
- [4] 李标国等, 全国稀土化学与萃取学术讨论会论文摘要汇编 1983, 37, 191.
- [5] 黎乐民、徐光宪, 化学学报, 1978, 36, 239.
- [6] J. R. Ferraro, *Nucl. Sci. Enging.*, 16(1963), 4, 390.
- [7] C. Hanson, *Recent Advances in Liquid-Liquid Extration*, Pergamon Press Ltd., 1971, 28.
- [8] W. J. McDowell等, *J. I. N. C.*, 38(1976), 11, 2127.
- [9] Robert C. W., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58th. ed., CRC Press, Inc. U.S.A., 1977~1978, C-271.

## Determination of Dissociation Constant of Mono-2-ethylhexyl 2-ethylhexyl Phosphonate in Water-Decanol System by the Two-phases Titration

*Liang Xiechi      Liu Xuebin      Yang Yansheng*

### Abstract

It was fortified that mono-2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonate, HEH(EHP), is monomeric in decanol by vapour pressure osmometry (VPO) method. The total concentration of HEH (EHP) in the aqueous solution was determined by the conductometric titration. The dissociation constant of HEH (EHP) in the water-decanol system, the distribution constant and dissociation constant of HEH(EHP) between the two phases were determined by two-phases titration.