

# 十一烯酸鈉水溶液的物理化學性質

陳志行

(化學系)

膠體電解質溶液的性質，至今還很少被研究過，它的結構問題，還沒有研究清楚。

Smith 與 Robinson<sup>[1]</sup> 測定了含碳原子數為 1 至 10 的正羧酸的鈉鹽在水溶液中的活度系數，獲得結論認為從碳原子數為 6 開始，鈉鹽在水溶液中形成膠團。

Ralston 與 Hoerr<sup>[2]</sup>, Ralston, Hoerr 與 Hoffman<sup>[3]</sup> 測定了長鏈酸的鹽酸鹽的水溶液的電導，獲得了形成膠團的結論。

本文作者試圖測定各種膠體電解質的膠團的大小，以作為研究膠體電解質結構的準備。為了簡便，首先研究長鏈羧酸的鹽，並且從較易獲得的十一烯酸開始。

採用電導和電位的測定兩種方法來測定酸根離子在溶液中的電荷，從而估計膠團的大小。

從電導測定以確定陽離子的電荷的原理是這樣的：不同價的離子的電導規律是不同的。如果十一烯酸鈉溶液中酸根離子由  $n$  個簡單離子締合而成，則酸根為  $n$  價而陽離子仍為 1 價。當溶液很稀時，這樣的溶液的電導符合于 Onsager 方程式：

$$\lambda = \lambda_0 - \left[ \frac{29.15(1+n)}{\eta \sqrt{DT}} + \frac{9.9 \times 10^5}{\sqrt{(DT)^3}} - \lambda_0 \omega \right] \sqrt{c(1+n)},$$

$$\omega = n \frac{2\eta}{\sqrt{q} + 1}, \quad q = \frac{n}{1+n} \cdot \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_- + n\lambda_+},$$

其中  $\lambda_0$  為無限稀釋時的當量電導， $\lambda$  為在濃度  $c$  時的當量電導， $\lambda_+$ 、 $\lambda_-$  為陽離子和陰離子在無限稀釋時的當量電導， $D$  為溶媒的介電常數， $T$  為絕對溫度， $\eta$  為溶液的粘度。

若測得不同濃度下的  $\lambda$ ，可借此方程式求  $n$ 。

從電位的測定以確定陽離子的電荷的原理是這樣的：如果某種陽離子  $M^+$  能與十一烯酸根成難溶於水的化合物，那末應該有它的溶度積常數。如果酸根在溶液中是由  $n$  個簡單的離子締合而成，則溶度積常數應該是

$$K = a_{M^+}^n \cdot a_{A-n}$$

這裏  $a_{M^+}$  是溶液中  $M^+$  的活度， $a_{A-n}$  是締合的十一烯酸根離子的活度。

在已知  $a_{A-n}$  的情況下，測定溶液中的  $a_{M^+}$  然後用不同的  $n$  值代入以計算  $K$  值，看哪個  $n$  值能使  $K$  值為常數，就可確定  $n$ 。 $a_{M^+}$  可以用電位法測定。

採用的  $M^+$  有兩種，一種是  $Ag^+$ ，另一種是  $H^+$ 。

## 实验部分

十一烯酸得自草蓆子油，經過三次減壓蒸餾後，轉為銀鹽，重結晶，用 HCl 析出，再減壓蒸餾一次，熔點  $24.3^\circ C$ 。據 Becker<sup>[4]</sup>，熔點為  $24.5^\circ C$ 。

鈉鹽溶液是以計算量的 NaOH 液加過量的十一烯酸，然後除去多餘的酸，加水至所需的體積配成。0.01N 以上的溶液是用吸管和量瓶累次稀釋而成，0.01N 以下的溶液量用稱量法直接在電導池中配成。

用於測電導的電橋及電阻箱經過校正，所用的恆溫器準確至  $0.05^\circ C$ ，所用的電導水在  $25^\circ C$  比電導為  $1.19 \times 10^{-6}$  姆歐 / 厘米。

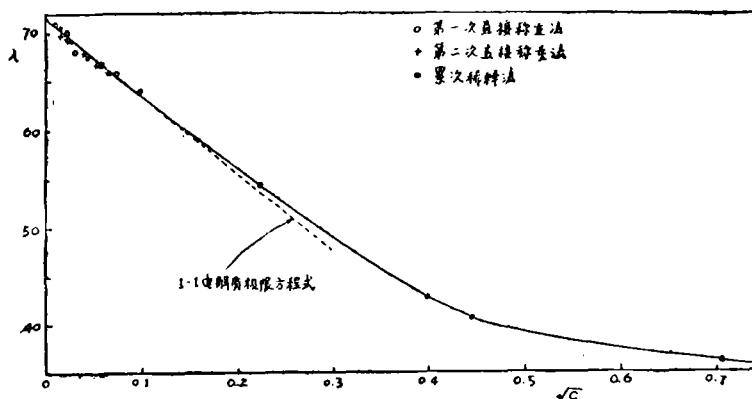
用於測電位的電位計為蘇聯出品的  $\pi-4$  型電位計，不另校正。所用的恆溫器準確至  $0.1^\circ C$ 。

十一烯酸銀的溶度積的測定：半電池中放  $AgNO_3$  及 Ag 電極，用  $KNO_3$  的瓊脂凝膠所作的鹽橋與飽和甘汞電極連接。往  $AgNO_3$  中滴入十一烯酸鈉溶液，將測得的電位與未滴入十一烯酸鈉前的電位比較以計算  $a_{Ag^+}$ 。

十一烯酸的溶度積的測定：與測十一烯酸銀的溶度積方法相同，只是用 HCl 代替  $AgNO_3$ ，用氫醌電極代替 Ag 電極，並用 KCl-AgCl-Ag 電極代替甘汞電極。

實驗結果：做過從 0.0001N 至 1N 的一系列濃度的十一烯酸鈉溶液在  $25^\circ C$  時的電導的測定，結果見表一。由於恐怕很稀的溶液中會偶然混入雜質而引起嚴重誤

差，這部分的測定做了兩次。這兩次的數據從  $\lambda - \sqrt{c}$  圖(圖一)中可以看出是互相符合的。



圖一 十一烯酸鈉的當量電導 (25°C)

表一 十一烯酸鈉水溶液的當量電導 (25°C)

第一次直接稱重法		第二次直接稱重法		累次稀釋法	
c	λ	c	λ	c	λ
0.0000945	70.8	0.0001030	70.6	0.01000	64.2
0.0002232	70.6	0.0002081	69.9	0.05000	54.7
0.0004189	70.0	0.0004314	69.3	0.1600	43.2
0.0009335	68.2	0.0006784	69.0	0.2000	41.1
0.001748	67.7	0.001410	67.9	0.5000	36.8
0.003021	66.9	0.002578	66.9	1.000	32.5
0.005214	65.8	0.003893	66.2		

用外推法獲得十一烯酸鈉的  $\lambda_0 = 71.1$ 。

雖然這些數據還不能認為十分準確，但是從圖一可以看出，十一烯酸鈉溶液的電導符合於 1-1 電解質的行為。

從電位的測定獲得的數據見表二及表三。H<sup>+</sup> 或 Ag<sup>+</sup> 的活度是由電位法測出的，而十一烯酸離子的活度是以其當量濃度乘以按 1-1 電解質極限方程式算得的活度系數而得的。

表二 十一烯酸銀的溶度積 (25°C)

$\alpha_{Ag^+} \cdot 10^4$	$\alpha_{A^-} \cdot 10^4$	$\alpha_{Ag^+} \cdot \alpha_{A^-} \cdot 10^8$
1.43	3.47	4.96
1.18	4.20	4.96
1.01	4.97	5.02
0.864	5.73	4.95
0.727	6.07	4.95
0.582	8.16	4.75
0.472	10.01	4.72
0.382	12.38	4.72
0.284	16.74	4.75
平 均		4.86±0.12

表三 十一烯酸的溶度積 (25°C)

$\alpha_{H^+} \cdot 10^6$	$\alpha_{A^-} \cdot 10^3$	$\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{A^-} \cdot 10^9$
7.78	0.537	4.18
3.62	1.17	4.23
2.09	2.10	4.39
1.223	3.59	4.39
0.916	4.74	4.34
0.608	6.89	4.19
0.392	10.23	4.01
平 均		4.25±0.09

從數據可以看出，十一烯酸銀及十一烯酸的溶度積符合於  $n=1$ ，即沒有締合。

十一烯酸銀的溶度積平均值為  $(4.86 \pm 0.12) \times 10^{-8}$ ，十一烯酸的溶度積平均值為  $(4.25 \pm 0.09) \times 10^{-9}$ 。

討論：用電導法和電位法獲得一致的結果：十一烯酸鈉水溶液中，酸根離子沒有締合。

既然 Smith 與 Robinson<sup>[1]</sup> 已經測得飽和羧酸在碳原子數為 6 至 10 者，其鈉鹽的水溶液中酸根締合，那末十一烯酸鈉不締合的現象很可能是由於雙鍵的作用。也許由於雙鍵在水中發生水化作用，因而妨礙了締合。不過這結論還不敢肯定，尚有待進一步的實驗來論證。

## 結 論

1. 測得一系列的十一烯酸鈉的水溶液在 25°C 時的當量電導，外推得  $\lambda_0 = 71.1$ 。測得十一烯酸銀在 25°C 時的溶度積為  $4.86 \times 10^{-8}$ 。測得十一烯酸在 25°C 時的溶度積為  $4.25 \times 10^{-9}$ 。

2. 確定了十一烯酸鈉在水溶液中其離子不發生締合。

## 參 攷 文 獻

- (1) Smith & Robinson: Trans. Faraday Soc., 38, 70(1942)。
- (2) Ralston & Hoerr: J. Am. Chem. Soc., 64, 772 (1942)。
- (3) Ralston, Hoerr & Hoffman: 同上, 97。
- (4) Becker: Ber., 11, 1412 (1878)。

本文於 1956 年 12 月 8 日收到。