

W. J. 莱曼

W. F. 雷尔

D. H. 罗森布拉特 著

化学性质 估算方法手册

(有机化合物的环境性质)

化学工业出版社

化学性质估算方法手册

(有机化合物的环境性质)

W.J. 莱曼 W.F. 雷尔
〔美〕 D.H. 罗森布拉特 著

许志宏 毛卓雄
王乐珊 庞瑶琳 译

3629/47



化学工业出版社

内 容 提 要

本书为环境化学方面的有机化合物化学性质估算方法的手册,也旁及到一般有机化合物化学性质的推算。它收集了文献上大量的计算方法及数据,作者作了分析和推荐。与此书发表的同时,作者还将之送入计算机,形成了数据库。这些是美国陆军医药生物工程研究开发与Arthur D. Little公司联合的工作。

本书为环境化学工作者、化学工作者、农业工作者在研究问题时提供定量的或半定量的数据和概念。它对于科研、教学、生产、设计等各方面都有参考作用。由于本书未用复杂的数学方法,所以大专以上的科技人员、大学生及研究生均可参考。

本书的3~10章为毛卓雄同志翻译,11~15章为王乐珊同志翻译,18~24章及附录为庞瑶琳同志翻译,1~2章、16~17章以及序言、目录、索引为许志宏同志翻译。全书由许志宏同志总校阅及汇总。

化学性质估算方法手册 (有机化合物的环境性质)

许志宏 毛卓雄 译
王乐珊 庞瑶琳

责任编辑:陈 丽
封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

开本850×1168 1/32印张267/8字数763千字
1991年10月第1版 1991年10月北京第1次印刷

印 数 1—2,340
ISBN 7-5025-0858-9/TQ·503

定 价22.00元

编著者介绍

Warren J. Lyman博士为麻省剑桥Arthur D. Little公司的高级顾问, 在环境化学领域内, 他为各种商业以及政府顾客的需要服务。最近的工作集中在下述方面: 在环境中化合物的历程和传递; 环境历程模型化; 曝露的评估; 事故废物处理; 化学泄漏物响应以及水质等方面。

William F. Reehl为Arthur D. Little公司通讯服务组成员, 曾编著几百篇给政府和工业顾客的技术报告。

David Rosenblatt博士为马里兰州Frederick的Fort Detrick处, 美国陆军医药生物工程研究与发展实验室, 环境研究保护研究部化学组顾问。他在化学合成方面有好几个化学专利, 在化学动力学和机制、分析方法、合成以及环境方面的数据库, 发表了许多文章和述评。他还发展了化学危险性的评估方法。

致 谢

本书为Arthur D. Little公司与美国陆军医药研究与发展部签署的合同项目的研究结果。项目报告中的内容与本书的内容没有多大区别。

出版这本有关环境化学性质估算方法的手册最初想法始于项目办公室的David H. Rosenblatt博士，他是在美国陆军医药生物工程研究发展实验室工作 (Fort Detrick, Frederick, MD)。他首倡、领导，然后又作为编辑帮助了本手册的准备，这些都是本书及程序得以完成的主要因素。

美国陆军医药研究与发展实验室资助了本程序的第一部分工作，即问题的研究与第二部分本书编写的大部分。美国陆军毒品及易爆物署 (Aberdeen Proving Ground, MD) 和美国杀虫剂与毒物环境保护署 (Washington, DC) 也资助了第二部分工作。

各章的作者都在第一页上署名。William F. Reehl为本书技术及型式的编辑，对本书作出了特殊贡献。

本手册各章经过美国陆军，环保局，Arthur D. Little 公司，以及各个大学和其他组织中一些人的校阅。这些校阅者们提供了许多非常有益的意见，并指出在草稿中几处错误。然而应说明，作者仍然要对存在的错误负责。帮助我们修改的校阅者的名单列在下面，应特别指出的是Robert Reid博士在校阅中的贡献，他帮助作了11章的修改。

Dr. George Armstrong, U. S. EPA and National Bureau of
Standards, Washington, DC

Mr. Sami Atallah, Gas Research Institute, Chicago, IL

Mr. George Baughman, U. S. EPA, Athens, GA

Dr. Howard Bausum, U. S. Army, Fort Detrick, Frederick,
MD

Dr. Robert Boething, U. S. EPA, Washington, DC
Dr. Robert Brink, U. S. EPA, Washington, DC
Dr. David Brown, U. S. EPA, Athens, GA
Dr. Joseph Bufalini, U. S. EPA, Research Triangle Park,
NC
Dr. William D. Burrows, U. S. Army, Fort Detrick, Freder-
rick, MD
Dr. John Carey, National Water Research Institute, Burlin-
gton, Ontario
Dr. James Davidson, University of Florida, Gainesville, FL
Dr. James Dragun, U. S. EPA, Washington, DC
Dr. Walter Farmer, University of California, Riverside, CA
Dr. Lewis Gevantman, National Bureau of Standards, Wa-
shington, DC
Dr. Corwin Hansch, Pomona College, Claremont, CA
Dr. Albert Leo, Pomona College, Claremont, CA
Dr. Donald Mackay, University of Toronto, Toronto, Ontario
Dr. Doris Paris, U. S. EPA, Athens, GA
Dr. Kenneth Partymiller, U. S. EPA, Washington, DC
Dr. John Prausnitz, University of California, Berkeley, CA
Dr. Robert Reid, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, MA
Mr. David Renard, U. S. Army, Aberdeen Proving Ground,
MD
Dr. Ivan Simon (independent consultant), Cambridge, MA
Dr. Arthur Stern, U. S. EPA, Washington, DC
Dr. Gilman Veith, U. S. EPA, Duluth, MN
Dr. John Walker, U. S. EPA, Washington, DC
Dr. N. Lee Wolfe, U. S. EPA, Athens, GA
Dr. Richard Zepp, U. S. EPA, Athens, GA

Dr. Gunter Zweig, U. S. EPA, Washington, DC

除此，应特别感谢 Dr. Joan Berkowitz, Dr. George Harris, Dr. John Ketteringham和Philip Levins博士以及 Arthur D. Little 公司全体人员，他们均为程序的校阅人。

J. 莱曼

程序经理

Arthur D. Little Inc.

声 明

本书介绍获得有机化合物性质数值的许多方法，所有的方法都有其一定的局限性，也有其一定的误差范围（即估算值与真值的偏差）。因此，确定哪种估算方法对哪种性质和化合物可用乃是用户的责任，用户需要仔细估计推算值可能产生的误差。无论是作者，或者是 McGraw-Hill 书店对任何通用和专用的方法的可用性、任何估算程序的误差范围、或者一个估算值在其后的任何计算设计、或决策过程中应用的合宜性都不能提供任何保证。如果由于采用了此手册中的信息做出决策和行动，使读者或用户遭到任何损失，作者及 McGraw-Hill 图书公司不对损失负责。

目 录

致谢

声明

引言 1

概述 1

附录 3

目的 3

估算的优点 5

各章的内容 5

本手册的范围 6

化学性质估算中的误差 7

估算值的文件和报告 7

第1章 辛醇/水分配系数 9

1-1 引言 9

1-2 现有的估算方法的简介 13

1-3 Leo的碎片常数方法 16

1-4 用溶剂回归方程估算 51

1-5 从估算的活度系数估算 58

1-6 已有的数据 60

采用的符号 60

参考文献 61

第2章 在水中的溶解度 65

2-1 引言 65

2-2 已有估算方法的综述 67

2-3 影响溶解度的因素 78

2-4 从 K_{ow} 估算 S 值 75

2-5 从结构估算 S (IRMANN法) 99

2-6	已有的数据	106
	采用的符号	106
	参考文献	108
第3章	各种溶剂中的溶解度	113
3-1	引言	113
3-2	基本方法	114
3-3	考虑的其它估算方法	114
3-4	液-液二元系溶液	117
3-5	固-液二元系溶液	128
3-6	现有的数据	135
	采用的符号	136
	参考文献	137
第4章	土壤和沉积物的吸附系数	140
4-1	引言	140
4-2	现有的估算方法	146
4-3	现有的数据	163
	采用的符号	164
	参考文献	165
第5章	水生生物体中的生物浓缩因子	169
5-1	引言	169
5-2	基本方法	170
5-3	估算方法	171
5-4	估算值的用途和限制	183
5-5	估算有机化合物生物浓缩作用的其他途径	187
5-6	现有数据	192
	采用的符号	192
	参考文献	192
第6章	酸了解常数	196
6-1	引言	196
6-2	K_a 的实验测定	199
6-3	估算方法的概述	200
6-4	芳烃酸 K_a 的估算——Hammett关联	201
6-5	脂族酸 K_a 的估算——TAFT关联	213

6-6	估算值的误差	215
6-7	现有数据	218
	采用的符号	218
	参考文献	219
第7章	水解速率	220
7-1	引言	220
7-2	水解的特性	223
7-3	估算方法简介	235
7-4	估算值的误差	237
7-5	从Hammett关联估算 k_H	238
7-6	从Taft关联估算 k_H	240
7-7	从Hammett方程估算 k_O	241
7-8	从Hammett方程估算 k_{OH}	242
7-9	从Taft方程估算 k_{OH}	244
7-10	从易分离基团的 pK_a 估算 k_{OH}	246
7-11	现有数据	248
	采用的符号	257
	参考文献	258
第8章	水光解速率	261
8-1	引言	261
8-2	激发/减活的基本原理	261
8-3	光的吸收	267
8-4	光化学反应	287
	采用的符号	294
	参考文献	295
第9章	生物降解速率	298
9-1	引言	298
9-2	生物降解的原理	298
9-3	标准测试方法	326
9-4	生物降解速率常数	339
9-5	生物降解速率估算	347
9-6	已有数据	361
	采用的符号	363

参考文献	364
第10章 大气中的停留时间	375
10-1 引言	375
10-2 选择适当方法	377
10-3 稳定态模型	383
10-4 非稳态, 一层模型	385
10-5 非稳态二层模型	387
10-6 化学反应性数据的使用	390
10-7 与平均标准离差的关联 (Junge关联)	396
采用的符号	398
参考文献	399
第11章 活度系数	402
11-1 引言	402
11-2 现有的方法	403
11-3 方法的误差	407
11-4 方法 1 ——无限稀释活度系数	409
11-5 方法 2 ——UNIFAC	419
11-6 现有数据	450
采用的符号	451
参考文献	453
第12章 沸点	455
12-1 引言	455
12-2 合宜方法的选择	456
12-3 Meissner方法	463
12-4 Lydersen-Forman-Thodos方法	471
12-5 Miller方法	486
12-6 Ogata和Tsuchida方法	491
12-7 Somayajulu和Palit方法	493
12-8 Kinney法	495
12-9 Stiel和Thodos法	498
12-10 影响沸点的因素	500
12-11 现有的数据	502
采用的符号	502

参考文献	504
第13章 汽化热	506
13-1 引言	506
13-2 现有的估算方法	506
13-3 合宜方法的选择	508
13-4 从临界常数估算 ΔH_{vb}	509
13-5 用蒸汽压数据估算 ΔH_{vb}	515
13-6 用化合物结构估算 ΔH_{vb}	519
13-7 估算非沸点温度下的 ΔH_v	524
13-8 现有数据	525
采用的符号	526
参考文献	527
第14章 蒸汽压	530
14-1 引言	530
14-2 合宜的方法选择	531
14-3 方法 1	535
14-4 方法 2	539
14-5 用对比压力下的沸点进行估算	542
14-6 现有的数据	545
采用的符号	545
参考文献	546
第15章 从水中的挥发作用	548
15-1 引言	548
15-2 环境中的挥发模型	549
15-3 挥发速率的估算方法	551
15-4 方法误差	553
15-5 估算方法	554
采用的符号	574
参考文献	576
第16章 土壤内的挥发	578
16-1 引言	578
16-2 影响挥发过程的因素	579
16-3 估算化合物从土壤中挥发的方法	587

16-4	方法的选择	601
16-5	误差函数评估	613
	采用的符号	615
	参考文献	617
第17章	在空气和水中的扩散系数	619
17-1	引言	619
17-2	在空气中的扩散	623
17-3	估算空气中扩散系数的现有方法	624
17-4	估算有机物在空气中气相扩散系数的某些方法	626
17-5	在水中的扩散	633
17-6	估算在水中扩散系数的现有方法	634
17-7	估算有机液体和汽体的 D_{BW} 的推荐方法	635
17-8	现有数据	637
	采用的符号	637
	参考文献	639
第18章	纯物质的闪点	641
18-1	引言	641
18-2	适宜方法的选择	642
18-3	Affen的方法	643
18-4	Prugh方法	645
18-5	Butler方法	648
18-6	混合物的闪点	650
18-7	已有的数据	650
	采用的符号	651
	参考文献	651
第19章	蒸气、液体和固体的密度	653
19-1	引言	653
19-2	蒸气密度的估算	654
19-3	估算液体密度的现有方法	656
19-4	选择液体密度的合适方法	656
19-5	Grain方法(液体密度)	661
19-6	Bhirud方法(液体密度)	662
19-7	已有的估算固体密度的方法	664

19-8	Immirzi和Perini方法	666
19-9	已有的数据	672
	采用的符号	672
	参考文献	673
第20章	表面张力	675
20-1	引言	675
20-2	已有的方法	675
20-3	方法 1 (Macleod-Sugden)	677
20-4	方法 2 (Grain)	683
20-5	已有的数据	689
	采用的符号	689
	参考文献	690
第21章	与水的界面张力	691
21-1	引言	691
21-2	已有的方法	691
21-3	方法 1	693
21-4	方法 2	696
21-5	已有的数据	702
	采用的符号	702
	参考文献	703
第22章	液体粘度	705
22-1	引言	705
22-2	已有的估算方法	706
22-3	选择适宜方法	707
22-4	方法 1	710
22-5	方法 2	712
22-6	方法 3	717
22-7	已有的数据	720
	采用的符号	720
	参考文献	721
第23章	热容量	723
23-1	引言	723
23-2	气体的估算方法	724

23-3	Rihani和Doraiswamy方法	726
23-4	Benson, Cruickshank等人的方法	731
23-5	液体的估算方法	739
23-6	Johnson和Huang方法	740
23-7	Chueh和Swanson方法	742
23-8	已有的数据	744
	采用的符号	744
	参考文献	745
第24章	导热系数	746
24-1	引言	746
24-2	方法误差	747
24-3	Sato和Riedel方法	749
24-4	Robbins和Kingrea方法	750
24-5	已有数据	752
	采用的符号	752
	参考文献	753
第25章	偶极矩	754
25-1	引言	754
25-2	已有的估算方法	756
25-3	估算芳烃化合物的偶极矩	756
25-4	已有数据	772
	采用的符号	773
	参考文献	773
第26章	折射率	775
26-1	引言	775
26-2	已有的估算方法	776
26-3	选择适用的方法	777
26-4	Eisenlohr方法	780
26-5	Vogel方法	783
26-6	Hansch方法	787
26-7	温度对 n 的影响	793
26-8	已有的数据	793
	采用的符号	793

参考文献	794
附录	796
A. 标准化学性质数据源的书目	796
书刊目录	799
B. 简单线性回归	801
B-1 引言	801
B-2 数据的考查	802
B-3 参数估算	805
B-4 回归求解	812
B-5 推测 Y 值	821
采用的符号	824
参考文献	826
C. 化合物性质估算值的传播误差和总误差	826
C-1 引言	826
C-2 误差的构成	826
C-3 理论基础	829
C-4 传播误差的求解	831
C-5 附加的例子	836
采用的符号	840
参考文献	841
D. 误差函数值 $x \leq 2.2$	842