

马荣骏、编著

溶剂萃取 在湿法冶金中的应用

冶金工业出版社

溶 剂 萃 取 在湿法冶金中的应用

马 荣 骏 编著

冶 金 工 业 出 版 社

内 容 简 介

本书介绍了溶剂萃取的基本原理，萃取剂的结构与萃取性能的关系，萃取设备，萃取的工艺过程；重点阐述了有色重金属、稀有高熔点金属、轻金属、碱金属、碱土金属、稀散金属、稀贵金属、铀、钍、钍的溶剂萃取。

本书可供从事湿法冶金工作的技术人员、科研人员、设计工作者、工人和院校有关专业师生参考。

溶 剂 萃 取 在 湿 法 冶 金 中 的 应 用

马 荣 骏 编 著

*

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 15 3/16 字数 405 千字

1979年3月第一版 1979年3月第一次印刷

印数 00,001~6,800 册

统一书号：15062·3389 定价（科三）1.45元

前 言

溶剂萃取在湿法冶金中的应用是发展中的一项新技术。溶剂萃取具有生产率高、回收率高、产品成本低、操作简便、易于连续作业等一系列优点，所以它不仅是提取和纯化核原料的重要方法，而且也逐渐成为湿法冶金中的重要手段。近十几年的发展证明，溶剂萃取已突破了只应用于放射性元素和稀有金属的范围，在有色金属的湿法冶金中也发挥着越来越大的作用，并成为冶金工业综合利用的有效方法。

根据我国冶金工业生产和科研发展的需要，为使溶剂萃取在湿法冶金中的应用得到进一步的发展，编写了这本书，以期对湿法冶金战线的广大工人及工程技术人员，在掌握和运用溶剂萃取这门技术时能有所帮助。

本书把萃取的基本原理，萃取剂的结构与萃取性能的关系，萃取的工艺流程列为专章阐述，而其他几章以金属为对象，介绍了溶剂萃取在湿法冶金中的应用，全书的重点主要放在实践应用上。

我国许多单位在溶剂萃取的科研与生产上做了大量的工作，取得了很多成就，但由于编者收集资料不够，又限于是内部资料，故未能全面引用。书中除萃取原理部分引入了北京大学化学系的资料外，较多地引用了国外的一些资料，希望读者遵照

毛主席关于“洋为中用”的教导，根据我国的具体情况，开拓我国溶剂萃取在湿法冶金中应用的新技术。

本书在编写过程中，得到各级领导的关怀和有关厂矿的鼓励，书稿又承蒙北京大学徐光宪教授审阅，提出了许多宝贵意见。在此一并深表感谢。

由于编者学习马列主义、毛泽东思想不够，政治和业务水平不高，书中定会存在不少错误，诚恳希望同志们批评指正。

编 者

1978年3月

目 录

第一章 溶剂萃取的基本原理	1
第一节 分配定律和萃取平衡	1
第二节 萃取中的盐析理论	12
第三节 溶剂的分类和溶解度的规律	24
第四节 影响萃取各种因素的理论分析	30
第五节 萃取中的乳化及第三相的生成	39
第六节 萃取体系的分类	44
第二章 萃取剂的结构与萃取性能的关系	60
第一节 中性络合萃取剂	61
第二节 阳离子萃取剂	72
第三节 阴离子萃取剂	79
第四节 螯合萃取剂	90
第三章 溶剂萃取的工艺流程	99
第一节 萃取体系的组成	99
第二节 萃取的基本操作	132
第三节 萃取设备	135
第四节 连续逆流萃取理论级数的确定	147
第五节 萃取设备的计算	155
第四章 有色重金属的萃取	164
第一节 铜	164
第二节 镍、钴	193
第三节 其他重金属	225
第五章 稀有高熔点金属的萃取	236
第一节 铍、铟	236
第二节 铌、钽	250
第三节 钨、钼	266
第六章 轻金属、碱土金属的萃取	285
第一节 铝、镁、铍	285

第二节	铍	289
第三节	锂、铷、铯、铊、钽	299
第七章	稀散金属的萃取	311
第一节	铟、铊	312
第二节	镓、铟	326
第三节	铊、硒、碲	341
第八章	稀贵金属的萃取	353
第一节	常用溶剂和含磷萃取剂的萃取	353
第二节	含氧和含硫萃取剂的萃取	362
第三节	含氮萃取剂的萃取	369
第四节	螯合萃取剂的萃取	383
第九章	铀、钍、稀土的萃取	390
第一节	铀	390
第二节	钍	403
第三节	稀土	409
结束语		431
参考文献		433

第一章 溶剂萃取的基本原理

有关溶剂萃取化学的资料很多，内容甚为丰富，更有不少专著^[1~26]。今仅将重要部分，作为溶剂萃取的基本原理，介绍如下：

第一节 分配定律和萃取平衡

一、分配定律和分配常数^[26]

早在1872年就有人用实验证明了：“溶于两个等体积的液体中的物质之量的比值是一常数”^[27]。随后能斯特(Nerst)^[28]在1891年提出了有名的分配定律：“当某一溶质在基本上不相混溶的两个溶剂中分配时，于一定的温度下，两相达到平衡后，如果溶质在两相中的分子量相等，则在两相中溶质的浓度比为一常数”。例如，金属元素Me在两相间分配的平衡浓度分别为 $[Me]_x$ 和 $[Me]_y$ ，则根据能斯特分配定律， $[Me]_x$ 和 $[Me]_y$ 之间有如下关系：

$$\frac{[Me]_y}{[Me]_x} = A \quad (1-1)$$

上式中 A 称为分配常数。实际上只有当金属元素Me在溶液中浓度极低，又在两相中分子状态相同，并在一定的温度下， A 才能为常数。

能斯特对分配定律进行了理论推导^[29]。根据热力学理论，在恒温、恒压下，当金属元素Me在两相达到平衡时，其化学势必相等：

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (1-2)$$

μ_1 、 μ_2 分别代表两相平衡后的化学势。而Me在每一相中的化学势与其活度 a 有如下的关系：

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln a_1 \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2 \end{aligned} \right\} \quad (1-3)$$

式中 μ_1^0, μ_2^0 ——分别为金属元素 Me 在两相中的标准化学势；

R ——常数；

T ——温度。

将(1-3)式代入(1-2)式中得到：

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (1-4)$$

所以
$$A^0 = \frac{a_2}{a_1} = e^{-(\mu_2^0 - \mu_1^0)/RT} = \frac{[\text{Me}]_2 \gamma_2}{[\text{Me}]_1 \gamma_1} = A \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (1-5)$$

A^0 称为能斯特热力学分配常数。如果两种溶剂是完全不相混溶的，则(1-5)式中的指数部分为一常数，所以 A^0 是一常数。 γ_1, γ_2 分别代表Me在两种溶剂中的活度系数。因此，可见 A 只是近似常数，只有 γ_2/γ_1 趋近于1时， A 才等于热力学分配常数 A^0 。

二、分配常数、分配比、分离系数、萃取率之间的关系

如上所述，在不考虑活度系数变化的条件下，分配常数 A 是一个常数。而分配比 D 是表示金属元素 Me 在有机相中的总浓度和在水相中总浓度的比值，即：

$$D = \frac{[\sum \text{Me}]_{\text{有}}}{[\sum \text{Me}]_{\text{水}}} \quad (1-6)$$

分配比 D 可由实验直接测得，它不是常数，而是水相中各种离子浓度和有机相中一定范围内萃取剂浓度的函数。

萃取率是金属萃入有机相的总量与原始溶液中金属总量的百分比，通常以 E 表示。 E 与 D 有如下的关系：

$$\begin{aligned} E &= \frac{\sum [\text{Me}]_{\text{有}}}{\sum [\text{Me}]_{\text{水}} + \sum [\text{Me}]_{\text{有}}} \times 100 \\ &= \frac{[\text{Me}]_{\text{有}} V_{\text{有}}}{[\text{Me}]_{\text{水}} V_{\text{水}} + [\text{Me}]_{\text{有}} V_{\text{有}}} \times 100 \\ &= \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100 \end{aligned} \quad (1-7)$$

上式中 $V_{\text{水}}$ 、 $V_{\text{有}}$ 表示水相及有机相的体积。

由(1-7)式可见， E 的大小决定于分配比 D 和两相体积比这两个因素。即 D 愈大、 $\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}$ 愈小，则萃取率愈高。当 $V_{\text{水}}=V_{\text{有}}$ ，则：

$$E = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (1-8)$$

从(1-8)式可知，萃取率的大小完全取决于分配比。 D 与 E 的关系示于图1-1。

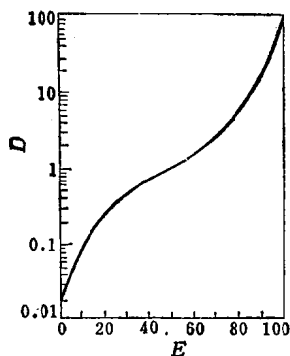


图 1-1 D 与 E 的关系曲线

在溶剂萃取分离中，为了说明两种金属的分离效果，而引入了分离系数的概念。

若在同一体系中有两种金属元素 Me_1 和 Me_2 ，它们的分配比分别为 D_{Me_1} 和 D_{Me_2} ，则分离系数 α 即等于两金属元素分配比的比值，即：

$$\alpha = \frac{D_{\text{Me}_1}}{D_{\text{Me}_2}} = \frac{[\text{Me}_1]_{\text{有}}/[\text{Me}_1]_{\text{水}}}{[\text{Me}_2]_{\text{有}}/[\text{Me}_2]_{\text{水}}} = \frac{[\text{Me}_1]_{\text{有}}[\text{Me}_2]_{\text{水}}}{[\text{Me}_1]_{\text{水}}[\text{Me}_2]_{\text{有}}} \quad (1-9)$$

α 表征了两种金属的分离效率。易被萃取的金属分配比与不易被萃取金属的分配比相差愈大，两种金属的分离效率愈高。例如在(1-9)式中可存在以下3种情况：

$\alpha=1$, 即 $D_{Me_1} = D_{Me_2}$, 表明两金属不能萃取分离。

$\alpha > 1$, 即 $D_{Me_1} > D_{Me_2}$, 表明两种金属可萃取分离, 而 α 值越大, 分离效果越好。

$\alpha < 1$, 即 $D_{Me_1} < D_{Me_2}$, 表明两种金属可萃取分离, 而 α 值越小, 分离效果越好。

三、萃取自由能与分配常数的关系^[26]

令 ΔF^0 为萃取金属在有机相的标准化学势 μ_2^0 和在水相的标准化学势 μ_1^0 之差, 即:

$$\Delta F^0 = \mu_2^0 - \mu_1^0 \quad (1-10)$$

ΔF^0 称为标准克分子萃取自由能或简称为萃取自由能。

因为 $A^0 = \frac{a_2}{a_1} = e^{-(\mu_2^0 - \mu_1^0)/RT} = \frac{a_2}{a_1} = e^{-\Delta F^0/RT}$

所以 $\Delta F^0 = -RT \ln A^0 = -RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1-11)$

萃取自由能 ΔF^0 、萃取热 ΔH^0 和萃取熵 ΔS^0 又存在以下关系:

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1-12)$$

因为在萃取过程中 PV (压力·体积) 改变很小。所以萃取热 ΔH^0 近似地等于萃取能 ΔE^0 。即:

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta(PV)^0 \approx \Delta E^0 \quad (1-13)$$

根据 (1-12)、(1-13) 及 (1-11) 式的关系, 则得到:

$$A^0 = e^{-(\Delta E^0 - T\Delta S^0)/RT} = A e^{-\Delta E^0/RT} \quad (1-14)$$

上式中 $A = e^{\Delta S^0/R}$

在简单分子萃取过程中, 被萃取物在有机相和水相存在形式相同。因此, 过程的熵变 ΔS^0 可以忽略不计, 即: ΔS^0 趋近于零, 而 A 趋近于 1。

故 $A \approx A^0 \approx e^{-\Delta E^0/RT} \quad (1-15)$

由 (1-15) 式看到: 如萃取能 $\Delta E^0 > 0$, 在萃取过程中要吸收能量, 则 $A < 1$, 即不利于萃取。且其分配常数的温度系数 dA/dT 为正值, 即 A 随温度上升而增加。反之如萃取能 $\Delta E^0 < 0$, 即

在萃取过程中释放能量，则 $A > 1$ ，即有利于萃取，释放的能量愈多， A 愈大，且其分配常数的温度系数 dA/dT 为负值，即 A 随温度上升而减小。

四、萃取中络合物分级平衡理论

大部分的萃取过程皆是络合物形成的过程。因此，要研究萃取过程的化学，必需先了解溶液中络合物的形成理论^[30~38]。

这一理论认为，溶液中金属离子 Me 与配位体 L 的络合物形成和离解是逐步发生的。即：



式中 $i=1, 2, 3 \dots n$ 。

当溶液的离子强度维持恒定时：

$$\beta_i = [MeL_i] / [Me][L]^i \quad (1-17)$$

β_i 是一常数，称为络合物 MeL_i 的浓度稳定常数，简称为稳定常数。上式中 $[]$ 表示浓度，离子电荷略去不写，以求简洁。

溶液中金属离子总浓度以 C_{Me} 表示，则有：

$$\begin{aligned} C_{Me} &= [Me] + [MeL_1] + [MeL_2] + \dots + [MeL_n] \\ &= \sum_{i=0}^n [MeL_i] = \sum_{i=0}^n \beta_i [Me][L]^i \\ &= [Me] \sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i \end{aligned} \quad (1-18)$$

上式中 $\beta_0 = 1$ 。

令金属离子总浓度 C_{Me} 与未络合金属离子浓度 $[Me]$ 之比为 Y ，即：

$$\begin{aligned} Y = \frac{C_{Me}}{[Me]} &= \sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \\ &+ \beta_n [L]^n \end{aligned} \quad (1-19)$$

Y 是金属离子络合程度的度量，故称为“络合度”，对于稳定的金属离子与配位体，它是配位体浓度的函数。

在萃取平衡计算中， Y 具有重要的意义。水溶液中金属离子络合情况不同， Y 可分别为：

(1) 水相中只有不络合的金属离子 Me^{n+} 。

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}], \text{ 则 } Y = 1.$$

(2) 水相中有不络合的金属离子 Me^{n+} 和络合物 MeL_n 同时存在。

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeL}_n]$$

$$\text{则 } Y = 1 + \beta_n [\text{L}^-]^n$$

(3) 水相中 Me^{n+} 和络合物 MeL_n 同时存在，但 Me^{n+} 的浓度非常小，可以忽略不计。

$$C_{\text{M}} \approx [\text{MeL}_n]; [\text{Me}^{n+}] \ll [\text{MeL}_n]$$

$$\text{则 } Y = \beta_n [\text{L}^-]^n$$

(4) 水相中金属的各级络合物均存在。

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeL}_1^{n-1}] + [\text{MeL}_2^{n-2}] + \dots + [\text{MeL}_n]$$

$$\text{则 } Y = 1 + \beta_1 [\text{L}^-] + \beta_2 [\text{L}^-]^2 + \dots + \beta_n [\text{L}^-]^n$$

(5) 水相中有 Me^{n+} 和两种不同配位体的络合物存在。

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeL}_n] + [\text{MeA}_n]$$

$$\text{则 } Y = 1 + \beta_n [\text{L}^-]^n + \beta'_n [\text{A}^-]^n$$

(6) 在第5种情况下，金属离子又有水解聚合时。



$$\beta_k^* = \frac{[\text{Me}(\text{OH})_k^{n-k}][\text{H}^+]^k}{[\text{Me}^{n+}]}$$

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] + \sum_{i=1}^n [\text{MeL}_i^{n-i}] + \sum_{j=1}^n [\text{MeA}_j^{n-j}]$$

$$+ \sum_{k=1}^n [\text{Me}(\text{OH})_k^{n-k}]$$

$$\text{则 } Y = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}^-]^i + \sum_{j=1}^n \beta'_j [\text{A}^-]^j + \sum_{k=1}^n \beta_k^* / [\text{H}^+]^k$$

关于络合物萃取平衡理论，在一些文献^[33~38]中有详细介绍。过去也曾介绍过求络合物稳定常数的方法^[138]，在此不再详加介绍了。

五、萃取平衡的分类

从已发表的资料来看，萃取平衡可按如下的特征进行分类：

- ① 按在两相中解离的特征分类；
- ② 按在水溶液中的状态分类；
- ③ 按与萃取剂作用的特征分类。

按解离的特征，可以把萃取平衡分为3类：

(1) 电解质-非电解质平衡：即被萃取物在水相中解离，在有机相中不解离。这种类型的萃取平衡最常遇到，因为大多数的盐类和无机酸在水相中均有相当大的解离，而大多数萃取剂具有低的介电常数 ϵ ，在它们之中不可能有显著的解离。根据离子缔合的热力学常数计算知道，离子缔合常数与介电常数的立方成反比，当金属离子从水相转到 $\epsilon=4$ 的萃取剂，则离子缔合常数会增大约 $(80/4)^3=8000$ 倍。属于这类萃取平衡的有：铀和其他锕系元素在用乙醚和烷基磷酸酯萃取时的平衡，以及钴、镍在用羧酸萃取时的平衡等。

(2) 电解质-电解质平衡：被萃取物在两相中都解离。在用具有偶极分子和介电常数都很高的电离有机溶剂（如醇类和酮类等）萃取盐和酸时，可遇到这类平衡。

(3) 非电解质-非电解质平衡：被萃取化合物在两相中都不解离。凡是水相为非电解质（或相当弱的电解质）的萃取平衡，均可属于此类。

按化合物在水溶液中的状态，萃取平衡可以分为两类：即状态保持不变的化合物的萃取和状态变化（由阳离子的萃取转变为阴离子络合物的萃取）化合物的萃取。在前者的情况中，可以引入盐析剂，使萃取平衡向需要的方向移动；在后者的情况中，可加入试剂，使被萃取物具有较大的分配常数（更确切地说是增大被萃取物的活度）。属于第一类者有硝酸铀酰和锕系元素的硝酸盐，在盐析剂存在下，用醚类和烷基磷酸酯萃取时的平衡。属于第二类者有镅、钷和稀土元素的萃取平衡，这些元素在低酸度下，以阳离子形式被TBP（磷酸三丁酯）萃取，但在高酸度下，

都以阴离子络合物的形式被萃取。

按被萃取物与萃取剂作用的特征，萃取平衡可分为3类：

(1) 借助范德华引力作用的平衡：这一类的萃取相当于库兹涅佐夫 (В.И.Кузнецов)^[44]分类中的“物理”分配。

(2) 借助氢键或类似的键 (有时按给予体-接受体机理) 导致生成溶剂化物或络合物作用为基础的萃取平衡。这类萃取平衡为数极多，例如用某些醚类萃取铜系元素即属于这类萃取平衡。

(3) 生成盐类的平衡：若萃取剂为有机酸或有机碱时，在萃取中与被萃取物生成盐而被萃取，可举镍、钴被羧酸萃取和铜系元素被有机碱 (胺) 的萃取为这类萃取平衡的例子。在这种萃取平衡中，相互作用是由接受体-给予体机理决定。

应该指出，以上的分类仅仅是从萃取平衡的角度考虑的。关于萃取体系的分类在本章第六节中还要详细介绍。

六、萃取平衡的一般方程式

若以活度表示化学式，并利用纯物质作为两相中的标准状态，则萃取平衡方程式 $\mu_{\text{水}} = \mu_{\text{水}}$ ，可以改写为如下的形式：

$$a_{\text{水}} = a_{\text{水}} \quad (1-20)$$

在 (1-20) 式中表示两相中的活度相等。如果采用理想化状态为标准态，则两相中标准状态下的化学势是不一样的，因为在不同相中，于无限稀释的情况下，非理想程度不同，故活度亦不相等。在两相的活度间存在着比例关系：

$$\dot{a}_{\text{水}} = K \dot{a}_{\text{水}} \quad (1-21)$$

(\dot{a} 具有无限稀释溶液的活度)

实际上 $\mu_{\text{水}} = \mu_{\text{水}}^0 + RT \ln a_{\text{水}}$ ； $\mu_{\text{水}} = \mu_{\text{水}}^0 + RT \ln \dot{a}_{\text{水}}$ 。在萃取平衡时， $\mu_{\text{水}} = \mu_{\text{水}}$ ，由此即可得关系式 (1-21)。并可发现，萃取平衡常数 K 正象任何化学反应常数一样，可由标准状态化学势的差来确定。应该注意到此处的萃取平衡常数，等于萃取分配常数 A^0 。

$$\text{故 } K = e^{(\mu_{\text{水}}^0 - \mu_{\text{水}}^0)/RT} ; -RT \ln K = \mu_{\text{水}}^0 - \mu_{\text{水}}^0$$

通常用(1-21)式来解释萃取平衡^[39-45]。如果已知绝对活度系数,则使用(1-20)式更为方便。它可通过绝对零活度系数来表示萃取平衡(分配)常数。现对3种不同解离特点的萃取,写出它们的萃取方程式:

$$\textcircled{1} a = M\gamma$$

式中 M ——克分子数;

γ ——活度系数。

$$\textcircled{2} \gamma = \gamma(0)\dot{\gamma}; \dot{\gamma} = \gamma/\gamma(0) \text{ 或 } \dot{\gamma} = \gamma/\gamma^0$$

式中 $\gamma(0) = \exp(\mu^0 - \mu_0)/RT$ ——即在浓度 $C=0$ 时的绝对活度系数值;

γ^0 ——标准多组分溶液中的 $\gamma(0)$ 值;

$\dot{\gamma}$ ——具有无限稀释溶液中的活度系数。

$$\textcircled{3} \dot{a} = a_+^{\nu_+} + a_-^{\nu_-} = \nu_+^{\nu_+} + \nu_-^{\nu_-} - C^{\nu_+} + C^{\nu_-} - (\gamma_{\pm})^{\nu}$$

式中 \dot{a} ——具有无限稀释溶液中的活度;

γ_{\pm} ——平均离子活度系数;

ν_+ ——电解质解离的阳离子数;

ν_- ——电解质解离的阴离子数,而总共电解为 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 个粒子;

a_+ 及 a_- ——阳离子及阴离子的活度。

根据①②③方程式则可得电解质及非电解质的活度为:

$$a_{\text{电解质}} = \nu_+^{\nu_+} + \nu_-^{\nu_-} - C^{\nu} \gamma(0)^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu}$$

$$a_{\text{非电解质}} = C\gamma(0)\dot{\gamma}$$

假设溶液中只存在一种电解质离子,用 x 表示其在水相中的浓度,用 y 表示其在有机相中的浓度,并将求活度的式子代入萃取平衡方程式(1-20)中,则可得到各种解离类型下的萃取平衡的一般方程式:

(1) 电解质-非电解质平衡。化合物在水相中解离,而在有机相中不解离。则有:

$$y\gamma_{\text{有机相}}(0)\dot{\gamma}_{\text{有机相}} = \nu_+^{\nu_+} + \nu_-^{\nu_-} - x^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} \text{水相}$$

$$y = \nu_+^{\nu} + \nu_-^{\nu} - \frac{\gamma^{\nu}(0)_{\text{水相}}}{\gamma(0)_{\text{有机相}}} x^{\nu} \frac{\dot{\gamma}_{\pm}^{\nu} \text{水相}}{\dot{\gamma}_{\pm}^{\nu} \text{有机相}} \quad (1-22)$$

或
$$y = \nu_+^{\nu} + \nu_-^{\nu} - K x^{\nu} \frac{\dot{\gamma}_{\pm}^{\nu} \text{水相}}{\dot{\gamma}_{\pm}^{\nu} \text{有机相}}; K = \frac{\gamma^{\nu}(0)_{\text{水相}}}{\gamma(0)_{\text{有机相}}}$$

(2) 电解质-电解质平衡。化合物在两相中都解离。则有:

$$\nu_+^{\nu} + \nu_-^{\nu} - y^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu}(0)_{\text{有机相}} \dot{\gamma}_{\pm}^{\nu} \text{有机相} = \nu_+^{\nu} + \nu_-^{\nu} - x^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu}(0)_{\text{水相}} \dot{\gamma}_{\pm}^{\nu} \text{水相}$$

$$y = \left[\frac{\gamma_{\pm}(0)_{\text{水相}}}{\gamma_{\pm}(0)_{\text{有机相}}} \right] x \frac{\dot{\gamma}_{\pm} \text{水相}}{\dot{\gamma}_{\pm} \text{有机相}} \quad (1-23)$$

或
$$y = K^{1/\nu} x \frac{\dot{\gamma}_{\pm} \text{水相}}{\dot{\gamma}_{\pm} \text{有机相}}; K = \left[\frac{\gamma_{\pm}(0)_{\text{水相}}}{\gamma_{\pm}(0)_{\text{有机相}}} \right]^{\nu}$$

(3) 非电解质-非电解质平衡。化合物在两相中都不解离。则有:

$$y \gamma(0)_{\text{有机相}} \dot{\gamma}_{\text{有机相}} = x \gamma(0)_{\text{水相}} \dot{\gamma}_{\text{水相}}$$

$$y = \left[\frac{\gamma(0)_{\text{水相}}}{\gamma(0)_{\text{有机相}}} \right] x \frac{\dot{\gamma}_{\text{水相}}}{\dot{\gamma}_{\text{有机相}}} \quad (1-24)$$

或
$$y = K x \frac{\dot{\gamma}_{\text{水相}}}{\dot{\gamma}_{\text{有机相}}}; K = \frac{\gamma(0)_{\text{水相}}}{\gamma(0)_{\text{有机相}}}$$

如上,得到了在各种解离类型下萃取平衡的一般方程式,并将萃取平衡常数与每一相中溶液的性质——无限稀释溶液中的绝对活度系数联系起来。这样就可以为借助溶液理论来计算萃取平衡(分配)常数开辟了道路。

在化学过程中,可用亨利常数 K_g 来表达萃取平衡(分配)常数。对于电解质, $K_g = P^0 \gamma(0)^{\nu}$; 对于非电解质, $K_g = P^0 \gamma(0)$ (P^0 代表纯物质的分压)。将这些数据代入(1-22)、(1-23)、(1-24)式中,则可得到与平衡类型无关的以下方程式:

$$K = \frac{(K_g)_{\text{水相}}}{(K_g)_{\text{有机相}}} \quad (1-25)$$

即萃取平衡常数等于被萃取物在两相中的亨利常数比值。关系式(1-25)对于研究有显著挥发性物质(例如盐酸和硝酸)的分