

萃取论文集

下

(萃取化学)

〔苏联〕A.П. 泽菲罗夫等 主编



中国科学院原子能科学委员会编辑委员会编辑
中 国 工 业 出 版 社 出 版

81.175083

783

2 = 1

萃 取 论 文 集

下

(萃取化学)

[苏联] A.Π. 降菲罗夫等 主編

孙彦昕 邓佐卿 毕木天等 譯

徐荣达 苏 杭 校

中国科学院原子核化学研究所編輯委员会編輯
中 国 工 业 出 版 社 出 版

Под редакцией д-ра техн. наук А.П.Зефирова
и канд. хим. наук М.М.Сенявина

ЭКСТРАКЦИЯ
ТЕОРИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ, АППАРАТУРА
(сборник статей)

ВЫПУСК I, ВЫПУСК II

Госатомиздат Москва 1962

* * *
萃 取 論 文 集

下

(萃取化学)

孙彦昕 邓佐卿 毕木天等 译

徐荣达 苏 杭 校

*
中国科学院原子核科学委员会编委会编辑

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*
开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张15·字数333,000

1965年11月北京第一版·1965年11月北京第一次印刷

印数0001—2,500·定价(科五)2.00元

*
统一书号: 15165·4168 (核委-60)

本論文集系根据 А.П. 泽菲罗夫等主編的、苏联国家原子能出版社 1962 年出版的 “Экстракция”(выпуск 1,2) 編譯的。本书为原书中的萃取化学部分(上册为萃取化工原理部分, 已出版)。

本书主要汇集了許多作者向苏联“原子能”杂志投寄的萃取方面的文章和 1959 年 12 月举行的全苏首次萃取會議上所提出的部分論文。

本书可供从事原子动力、稀有和有色金属的水法冶金, 化学和制葯等工业方面的工程技术人员, 各专业的化学家和物理化学家, 以及各大学化学系和高等化工院校高年级学生参考。

参加本书翻譯工作的有: 孙彥昕、邓佐卿、毕木天、张积舜、高文、王榕树、张仁里、郭正誼和李标国。

目 录

萃取平衡的物理化学.....	1
萃取剂分子的结构及其物理状态的意义.....	88
含氧溶剂萃取元素的机理.....	105
应用液态离子交换剂由阳极合金中分离镓.....	114
锆和铪的萃取分离.....	119
用对流萃取法分组分离稀土元素.....	127
准平衡萃取过程.....	144
三辛基膦氧化物萃取铀.....	166
烷基磷酸的萃取性质.....	175
萃取过程的化学机理.....	193
用正醚从硝酸溶液中萃取硝酸铀酰.....	211
盐析现象的分子动力学性质.....	228
用磷酸三丁酯和甲基膦酸二异戊酯混合物萃取铀.....	232
用中性有机磷溶剂从硝酸溶液中萃取电解质。分配曲线 之计算.....	243
温度对磷酸丁酯和磷酸二丁酯在苯与水之间分配的影响.....	255
受体-给体概念在萃取上的应用.....	260
磷酸丁酯在水溶液和磷酸三丁酯之间的分配.....	269
羧酸萃取.....	279
以羧酸交换萃取法分离金属混合物.....	288
氨羧络合剂在制取稀土钪—镨浓缩物的萃取过程中的 应用.....	314
稀土元素在中性溶液中萃取分配的规律.....	320
用正三辛胺从氟代金属盐中萃取锆和铪.....	346
用磷酸三丁酯萃取法分离钪和稀土元素.....	361
用甲基膦酸二异戊酯从盐酸和高氯酸溶液中萃取钪.....	367

08275

IV

用二异戊醚从盐酸溶液中萃取金属.....	372
用磷酸三丁酯和其他中性有机磷化合物从硝酸淋洗液中 萃取硝酸铀酰.....	382
萃取硝酸铀酰时的协同效应.....	387
用三辛胺萃取硫酸铀酰.....	399
水-硝酸铀酰-硝酸-TBP 系统中溶液的密度、粘度、表面 张力和溶质的扩散系数.....	408
从盐酸溶液中萃取铀.....	419
磷酸一丁酯和磷酸二丁酯对磷酸三丁酯萃取铀 (VI) 的 影响.....	430
铀和钼的萃取分离.....	438
钼的萃取平衡热力学.....	446
关于用磷酸一丁酯和磷酸二丁酯萃取裂变产物的问题.....	468

萃取平衡的物理化学

罗 津 (A. M. Розен)

1.1 引 言

本文論述萃取的定量規律。为了系統地研究这些規律，先对萃取平衡分类，然后再探討萃取的共同規律和分类中所列举的类的平衡。此时还将討論預言平衡常数的可能性，对活度系数和絡合常数将进行理論計算，发展盐析理論和混合溶剂萃取理論及用萃取剂加稀释剂萃取的理論，推导了确定第三种物质（水）在二元体系（ТБФ与稀释剂）中之溶解度的关系式，研究萃取等溫线（又称萃取平衡线）的形状及其定量計算方法問題。

平衡用热力学方法进行分析，而为了闡明所观察到的規律，利用了溶液理論。这样处理非常必要，因为用以分离核材料^[1]、稀土元素^[2]和有色金属^[3]的萃取的实际应用日趋广泛，发表了許多萃取方面的著作，但对結果的解释往往仅限于以质量作用定律（其中利用浓度代替活度）为基础的基础化学的計算。

應該指出，要想近似地預言可萃取性，定性的化学解释是极其重要的^[4]，因为它在一定程度上可以弥补化学鍵理論和溶液理論之不足。虽然是很弱的氢鍵，但它对于保証电解质的萃取却极为重要。然而，目前流行的、试图将溶液的全部非理想性都归結于形成各种化合物^[5]的粗糙的处理办法，是不足以定量地来描述萃取平衡的。問題在于决定萃取的被萃取物和萃取剂之間的相互作用按需要來說应較弱，即萃取自由能 ΔG° 應該为 2—10 千卡/克分子。当 ΔG° 更小时，平衡常数和分配比太小，当更大时（即当比較强的作用下），萃取可順利地进行，但另一种必要的操作——反萃取，将发生困难（当利用某些高效的含磷有机萃取剂，例如

ДАМФК, 即已碰到了这种麻烦)。溶液中的相互作用不少是具有类似的次序的。依靠较弱的范德华力的结合能可达到 1—2 千卡/克分子。电解液中的较强的静电作用具有特殊意义, 这种作用不能用化学方程式描述^①。在活度系数公式中, 应该考虑这些作用对化学势的贡献, 因此, 为了分析平衡, 必须知道, 那怕只是一相的化学势 (活度系数)。此外, 忽略活度系数, 可能把引起非理想性的相搞错, 而“发现”不存在的化合物 (参看 3.2 节)。

1.2 萃取平衡方程式。溶液的某些热力学原理

萃取平衡的条件正象任意的其他相平衡或化学平衡一样, 是待分配的物质在两相中的化学势的均衡,

$$\mu' = \mu'' \quad (1.1)$$

如果知道状态方程式 $\mu = f(P, T, c)$, 式中 c 为浓度, 则由关系式 (1.1), 可推出萃取等温线的方程式为 $c'' = F(c')$, 式中的角标表示不同的相。但是, 大家知道, 目前还没有溶液的状态方程式, 因而在阐明平衡时, 在大多数情况下必须利用实验求得的化学势值。

由于在低浓度下, 当 $c \rightarrow 0$, $\mu \rightarrow \infty$, 故为了避免无穷大, 实验数据最好以活度表示^[7,8]

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a, \quad (1.2)$$

式中 μ° ——标准状态下的化学势数值, 作为读数的起点; a ——为活度。关系式 (1.2) 是活度的定义, 因此, 活度仅为代表化学势实验值的公式 ($a = \exp(\mu^\circ - \mu) / RT$)。不正确的公式^[9—11]以及关于活度的争论^[10], 一般都和 a 值的定义为其解释所代替有关。

① 这与下列问题有关, 即静电引力是远作用力 (其能量随距离减小得较少 $E_{\text{静电}} = -c/R$), 而范德华引力是近作用力 ($E = -c/R^6$)。在后一种情况下, 分子实际上只是在碰撞时才相互作用, 结果在每一给定的时间都有一定数量的相碰撞过的分子, 它们在形式上可以看作是已结合的分^[6]子, 因此效应可以用化学方程式描述。在大的距离下, 静电作用也能呈现。

公式 (1.2) 按其形式类似适用于理想溶液的关系式 $\mu_{\text{理想}} = \mu^{\circ}_{\text{理想}} + RT - \ln N$ 。引入活度系数 τ , 可确定 a 与 N 的差别。对于非电解质 $\tau = a/N$, 故

$$a = N\tau. \quad (1.3)$$

对于非电解质, 常常选用纯物质作为标准态, 即在 $N = 1$ 和 $\mu^{\circ} = \mu_0$ 时, $\tau = 1$ (角标 0 表示纯物质, 下同)。于是

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln N \tau. \quad (1.4)$$

如此选择标准状态时, 活度系数称为绝对活度系数。 τ 值与 1 的差值表征溶液的非理想性 (如果 $\tau > 1$, 则非理想性为正值, 分压 $P = P^0 N \tau$ 大于理想的 $P_{\text{理想}} = P^0 N$, 当 $\tau < 1$ 时, 非理想性为负值, $P < P_{\text{理想}}$)。

不少人也利用其他的标准状态 (属于这种状态的数值, 将在其上面标以黑点, 以志区别)——具有无限稀溶液的某些性质的理想状态^②; 其中认为在 $c \rightarrow 0$ 时, $\dot{\tau} = 1$ 。这样

$$\mu = \dot{\mu} + RT \ln \dot{a} = \dot{\mu} + RT \ln N \dot{\tau} \text{ 和 } (\dot{\tau})_{N=0} = 1. \quad (1.5)$$

活度系数 $\dot{\tau}$ 可以称作“浓度的活度系数”; 使 (1.4) 式和 (1.5) 式相等, 便可求出 $\dot{\tau}$ 和绝对活度系数 τ 的关系。这样就导出

$a/\dot{a} = \tau/\dot{\tau} = \exp (\dot{\mu} - \mu_0)/RT = f(P, T)$, 即 $\tau/\dot{\tau}$ 与浓度无关。注意到 $N = 0$ 时, $\dot{\tau} = 1$, 便可求出 (对于双组分或多组分溶液)

$$\tau = \tau(0) \dot{\tau}; \quad \dot{\tau} = \tau/\tau(0) \text{ 或 } \dot{\tau} = \tau/\tau^{\circ}, \quad (1.6)$$

式中 $\tau(0) = \exp (\dot{\mu} - \mu_0)/RT$ ——在 $c = 0$ 时的绝对活度系数值; τ° ——标准多组分溶液中的 $\tau(0)$ 值。 $\dot{\tau}$ 对 1 的差值说明溶液不是与理想性有偏差, 而是与稀溶液的规律有偏差, 而 $\dot{\tau}$ 等于 1 并不证明溶液是理想的。我们发现, 在 $c \rightarrow 0$ 时, 理想溶液的规律性只是适用于溶剂 (对于溶剂, $P_1 = P_1^0 N_1$, 即 $\tau_1 = 1$)。对于溶质, 亨利定律是正确的, $P_2 = k_r N_2$ 。设 $P_2 = P_2^0 N_2 \tau_2(0)$, 则可求出

$$\tau_2(0) = k_r/P_2^0; \quad \tau_2 = \dot{\tau}_2(k_r/P_2^0) \quad (1.7)$$

① 对于低压而言, 此时挥发度几乎等于压力。

② 将无限稀溶液作为标准状态是不行的, 因为在 $c \rightarrow 0$ 时, $\mu = \mu^{\circ} \rightarrow -\infty$, 在这样的起点下, μ 值的读数将有无限值。

由于 $r_2(0) \neq 1$ ，所以溶液是非理想的。

最后，不少人利用混合的标准状态：对溶剂采用纯物质，对溶质采用理想化了的状态。如此，在 $N_2=0$ 时，两组分的活度系数同时都等于1（即 $r_1=\dot{r}_2=1$ ）。

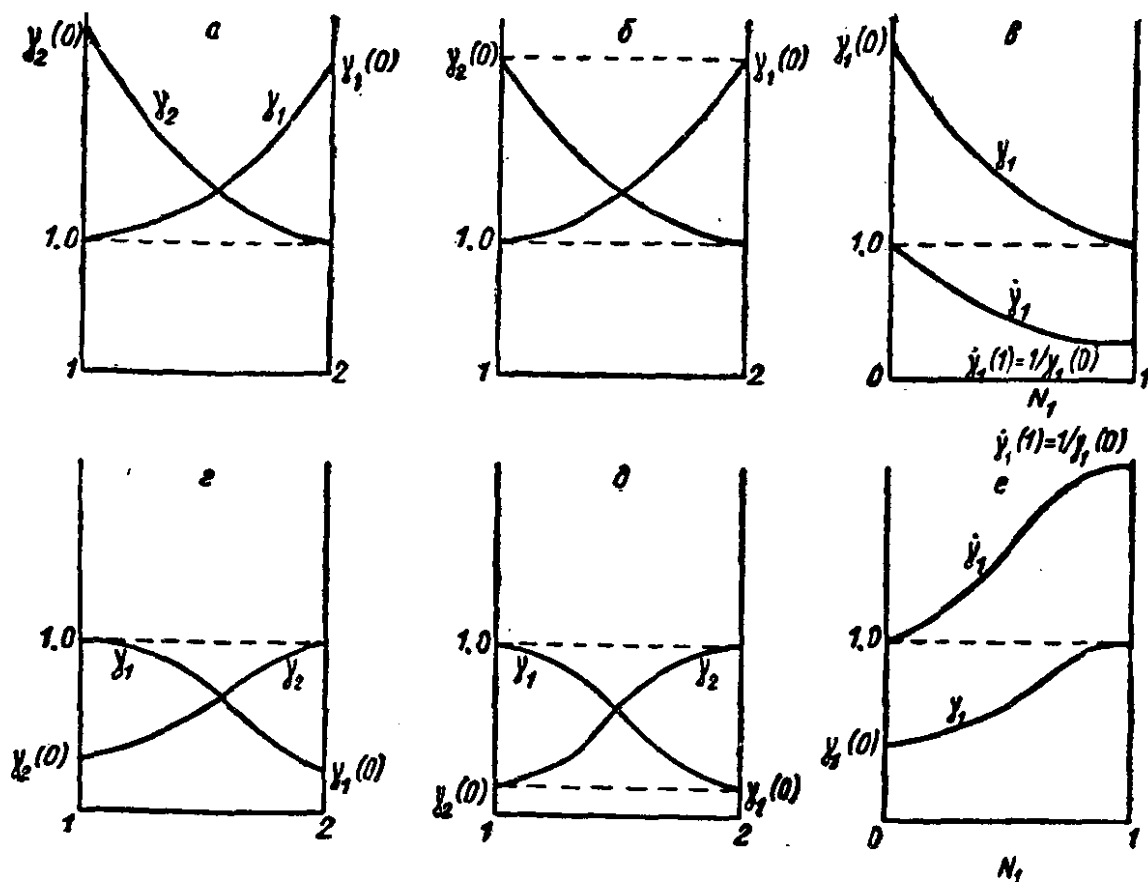


图 1 非电解质二元溶液组分之活度系数与浓度的关系

а, б, в—正的非理想性；а—一般情况；б—正规溶液（регулярный раствор）；
 в—浓度活度系数和绝对活度系数的比较；г, д, е—同上，但属于负的非理想性

非电解质的 r 和 $\dot{r}$ 与浓度（在适度的相互作用时）的关系特征，如图1所示。在同一非理想性的情况下， r 和 $\dot{r}$ 偏离1的符号正相反（例如，在负的非理想性的情况下， $r < 1$ ，而 $\dot{r} > 1$ ）。

根据所选用的浓度单位，活度可以用克分子分数（ N ），每升中的克分子数（ c ）和每千克中的克分子数（ m ）表示；相应的活度系数

$$r_N = a_N / N; \quad r_c = a_c / c; \quad r_m = a_m / m \quad (1.8)$$

之間有以下关系

$$\gamma_c = N \gamma_N c_0 / c; \quad \gamma_m = N \gamma_N m_0 / m; \quad (1.9)$$

$$\dot{\gamma}_c = \dot{\gamma}_N \frac{d_0}{d + 0.001c(\nu M_s - M)}; \quad \dot{\gamma}_m = \frac{\gamma_N}{1 + 0.001\nu M_s m},$$

式中 M_s 和 M ——溶剂和溶质的克分子量； d_0 和 d ——溶剂和溶液的比重； ν ——对于非电解质等于 1，或等于电解质解离的离子数； c_0 和 m_0 ——纯待分配物质的体积克分子浓度和重量克分子浓度（当 $N = 1$ 时）。

对于理想溶液，只有 γ_N 等于 1，而 γ_c 和 γ_m 在 $c \neq 0$ 时不等于 1；按照方程式 (1.9)，它们与浓度有关。

对于电解液，只在某些情况下（酸具有较高的蒸气压，参看 2.8 节），才能换算为纯物质。一般都利用理想化的标准状态（在 $N \rightarrow 0$ 时， $\dot{\gamma} = 1$ ）^①。

分别测定阳离子和阴离子的活度是不可能的，因此测定的是离子的平均活度和平均离子活度系数 $\dot{\gamma}_{\pm}$ 。如果电解质解离为 ν_+ 个阳离子和 ν_- 个阴离子，而总共电解为 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 个粒子，则

$$\dot{a} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} (\dot{\gamma}_{\pm})^{\nu}, \quad (1.10)$$

式中 c_+ 和 c_- 为阳离子和阴离子的浓度，其次，由于电解质的蒸气分压 $P = k_r x^{\nu} \dot{\gamma}_{\pm}^{\nu} = P^0 x^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu}$ (k_r 为亨利系数)，故绝对活度系数

$$\gamma = \dot{\gamma} (k_r / P^0)^{1/\nu}; \quad \gamma(0) = (k_r / P^0)^{1/\nu}, \quad (1.11)$$

电解质活度系数与浓度的关系特征如图 2 所示。

在许多情况下，用剩余热力学函数来表征溶液的非理想性是很方便的^[12]。在二元理想溶液和真实溶液混合和生成时，自由的改变等于

$$\begin{aligned} g^M_{\text{理想}} &= RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2); \\ g^M &= RT (N_1 \ln N_1 \gamma_1 + N_2 \ln N_2 \gamma_2). \end{aligned} \quad (1.12)$$

① 对于溶剂，例如水，通常将纯物质作为标准状态。如此，当 $c_{\text{电解质}} = 0$

时， $a_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 和 $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ 。

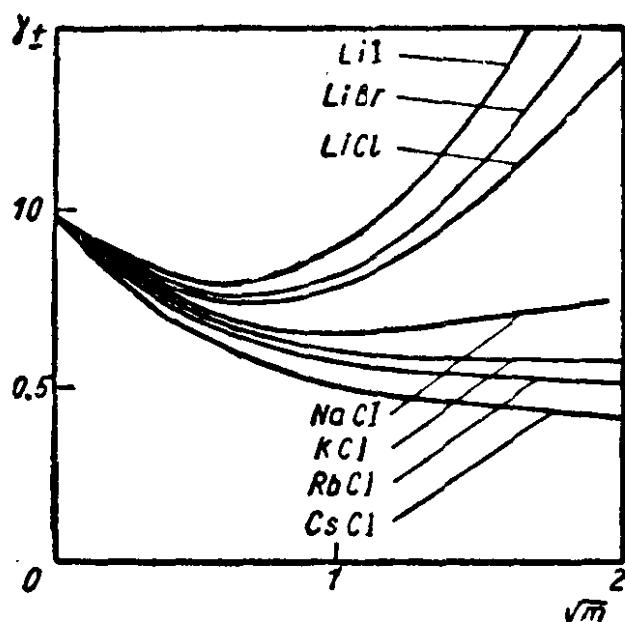


图 2 某些电解质的活度系数

真实溶液和理想溶液的函数差称为“剩余差”。剩余自由能

$$g^E = g^M - g^M_{\text{理想}} = RT(N_1 \ln \gamma_1 + N_2 \ln \gamma_2)。 \quad (1.13)$$

剩余熵和焓（混合热效应）也是有效的函数：

$$s^E = -\partial g^E / \partial T; \quad h^E = -T^2 \partial (g^E / T) / \partial T。 \quad (1.14)$$

1.3 活度系数理论计算的可能性

对于非电解质二元溶液，在适度的相互作用的情况下（范德华力或能量小于 2—3 千卡/克分子的或其他相互作用），具有两个常数的范拉尔 (Ван-Лаар) 半经验公式可表达浓度关系 γ [14]。但是，对于比较更广泛的一类溶液（称作正规溶液）能够用只有一个常数的更简单的方程式表达 $\gamma = f(N)$ 的关系 [14, 15]，

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} N_2^2; \quad RT \ln \gamma_2 = A_{12} N_1^2, \quad (1.15)$$

式中 $A_{12} = f(P, T)$ ——组分 1 和 2 的相互作用常数。这种类型的溶液可以称为对称的溶液，对这种溶液， $\gamma_1(0) = \gamma_2(0) = \exp(A/RT)$ ；剩余函数乃是抛物线：

$$g^E = AN_1N_2; \quad h^E = A_h N_1N_2; \quad Ts^E = A_s N_1N_2, \quad (1.16)$$

式中

$$A_h = A - T(\partial A / \partial T); A_s = T(\partial A / \partial T) \textcircled{1}。 \quad (1.17)$$

由图 3 可见, 剩余函数对许多体系都近似抛物线。溶液分层为两相的条件是正的非理想性 ($A > 0$) 和

$$A_{12} \geq 2RT \quad (\text{在 } T \approx 300^\circ\text{K 时, } A_{12} > 1.2 \text{ 千卡/克分子})。 \quad (1.18)$$

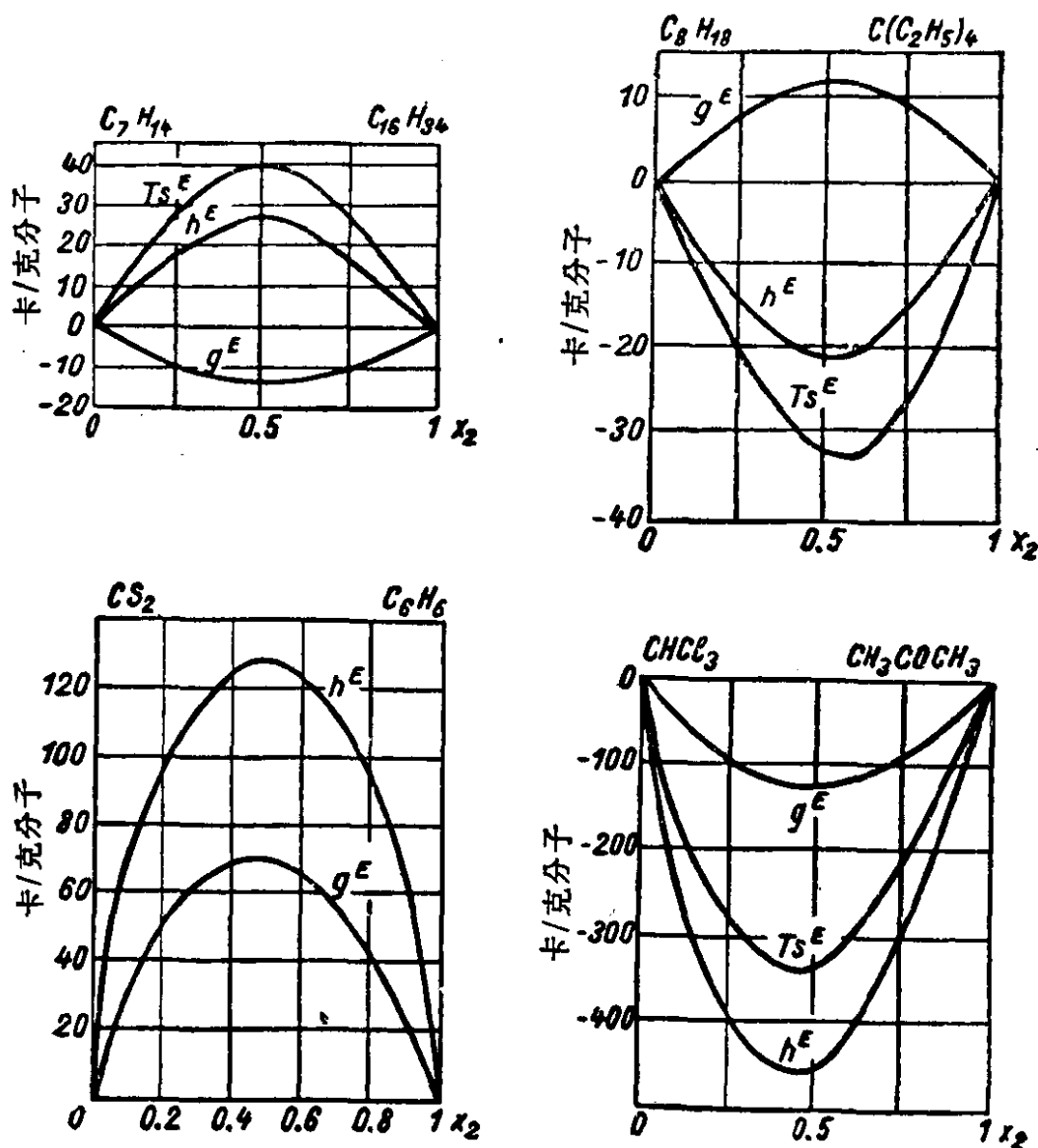


图 3 某些非电解质溶液的剩余热力学函数

- ① 希尔德布郎特(Hildebrandt J.)^[15]提出: 正规溶液的生成熵等于理想溶液的生成熵, 即 $s^E = 0$, 这仅当 A 与温度无关时方能成立; 事实是 $A = f(T)$, $s^E \neq 0$ 。克里切夫斯基(И.Р.Кривчевский)^[16]发现: (1.15) 型的关糸式是非电解质稀溶液的严格方程式。由此可见, 正规溶液的特点是在所有浓度范围内都遵守稀溶液的规律。

对于三组分正规溶液，活度系数由下列关系式决定：

$$\left. \begin{aligned} RT \ln r_1 &= A_{12} N_2^2 + A_{13} N_3^2 + (A_{12} + A_{13} - A_{23}) N_2 N_3; \\ RT \ln r_2 &= A_{12} N_1^2 + A_{23} N_3^2 + (A_{12} + A_{23} - A_{13}) N_1 N_3; \\ RT \ln r_3 &= A_{13} N_1^2 + A_{23} N_2^2 + (A_{13} + A_{23} - A_{12}) N_1 N_2. \end{aligned} \right\} (1.19)$$

由于关系式 (1.15) 和 (1.19) 比较简单，我们将要广泛地应用它们（以及以容积分数 φ_i 表示的类似的关系式）半定量地解释萃取平衡。在强烈的相互作用下（负的非理想性大于 2—3 千卡/克分子），当溶液成为不对称（参看 2.8 节）时，我们将用化学方程式补充这些关系式，这些化学方程式把相互作用看作是化合物的生成或组分的缔合等作用^①（溶液缔合理论参阅文献 [13]），而标准状态将转之为相应的络合物[参看方程式 (2.9)]。

只有在相互作用取决于分散效应或定向效应 [17—21] 的情况下，作用常数 A_{ik} 的近似理论计算才是可能的。此时，如果组分的克分子容积彼此相等 [6, 13, 14, 21, 22]，则

$$A \approx (\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2})^2, \quad (1.20)$$

式中 $E = L - RT$ ——蒸发能，卡/克分子。如果克分子体积不相等，则 [14]

$$RT \ln r_1 = B \varphi_2^2; \quad B = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2; \quad \delta_i = \sqrt{E_i / V_i}, \quad (1.21)$$

式中 φ_2^2 ——体积百分数； V ——克分子体积，厘米³/克分子； δ ——溶解度参数或分子引力的比能量。通常 $\delta = 6—10$ (卡/厘米³)^{1/2}。有氢键时， δ 值提高，例如， $\delta_{H_2O} = 25$ 。当 $(\delta_1 - \delta_2) > 3$ 时，溶液一般将分为两相。

① 道列札列克 (Dollezalek) [23] 于 1908 年即试图创建溶液的定量化学理论，他认为，所有溶液都是理想的，所观察到的非理想性，是因为生成了各种化合物之故；他完全忽略了范德华力和静电力，因此只得认为，氫及其他标准物质是二聚合的。虽然现在这种见解经受不住批判，但仍有重复这种观点的著作出现 [24]。

关系式 (1.20) 和 (1.21) 定性地与实验相符^①。如果知道分子的有效半径 r_1^* 和 r_2^* ，以及相互作用的最小能量 u_{11}^* , u_{12}^* 和 u_{22}^* (图 4, 图 5)，则利用普利高金 (Prigogine) [22] 的理论从量的方面也可以得到更好的符合。如此，计算出参数：

$$\rho = \frac{(r_1^* - r_2^*)}{r_1^*}, \quad \theta = \frac{u_{11}^* + u_{22}^*}{2} - u_{12}^*,$$

或

$$\delta = \frac{u_{22}^* - u_{11}^*}{u_{11}^*}, \quad (1.22)$$

并且利用图 6 提供的数据，便可以确定 A_1 , A_H 和 A_S 。

我们发现这两种理论都不能表达当 $A \sim \theta < 0$ 和 $u_{12}^* < \frac{(u_{11}^* + u_{22}^*)}{2}$ 时的负的非理想性，在这种情况下，不同分子的相互作用能大于相同分子的化合能，这在不同的分子相当靠近或生成化合物时是可能的。

电解质的活度系数是可以解释的，在理论上还可以部分地预测。在电解质浓度增大时（参看图 2）， $\dot{\gamma}$ 的初始的下降可以用离子的相互静电作用来解释，而之后的增加，可以解释成水合作用的结果。由于小半径大电荷的阳离子具有最大的静电能量密度，受到最强烈的水合作用，故具有最高的 $\dot{\gamma}$ 值（见图 7）。

重量克分子活度系数可用下式确定 [25]：

$$\lg \gamma_{\pm \text{离子}} = - \frac{Az_1 z_2 \sqrt{J}}{1 + B\alpha \sqrt{J}} - \frac{n}{\nu} \lg a_{\text{H}_2\text{O}} - \lg [1 - 0.018(n - \nu)m], \quad (1.23)$$

式中第一项考虑了静电作用，而其余各项考虑了水合作用； A 和

① 它们根据液体的类晶体模型求得，按照这种模型学说，液体与固体不同，在两者之中仅存在近序——散射曲线极大之中断说明远序是不存在的（参见图 4）。对于类晶体模型，作用常数 A_{12} 仅正比于 θ 值 [参见方程式 (1.22)]。如果相同分子间的结合要大于不同分子间的结合，即 $(u_{11}^* + u_{22}^*) > 2u_{12}^*$ ，则非理想性是正的，反之亦然。

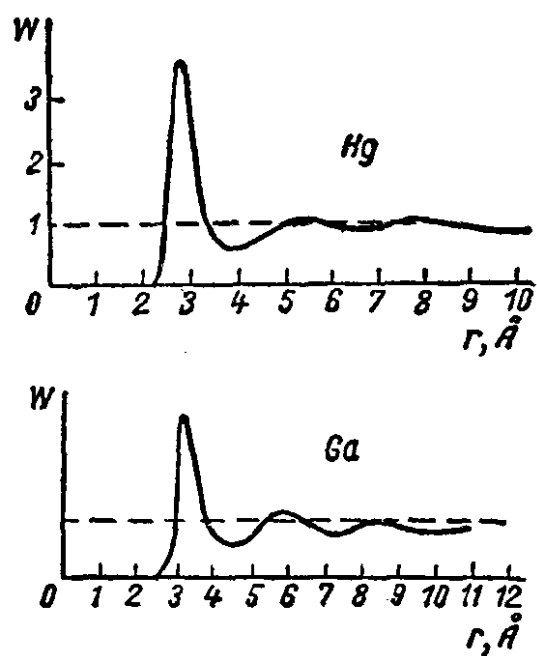


图 4 汞和镓的邻体分配函数——几率函数（远处极大的中断证明不存在远序）

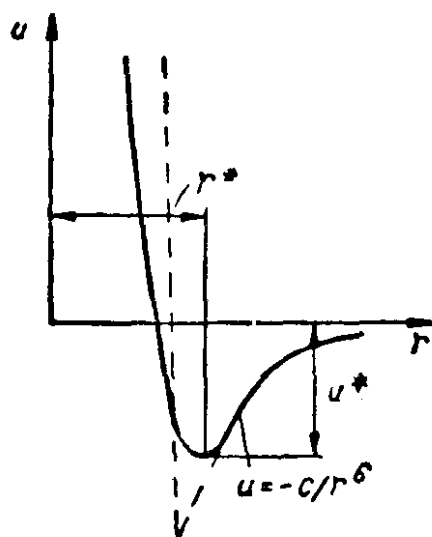


图 5 分子间的相互作用能 u 与分子间距 r 的关系〔虚线为范德华近似（将分子看作固体球）〕

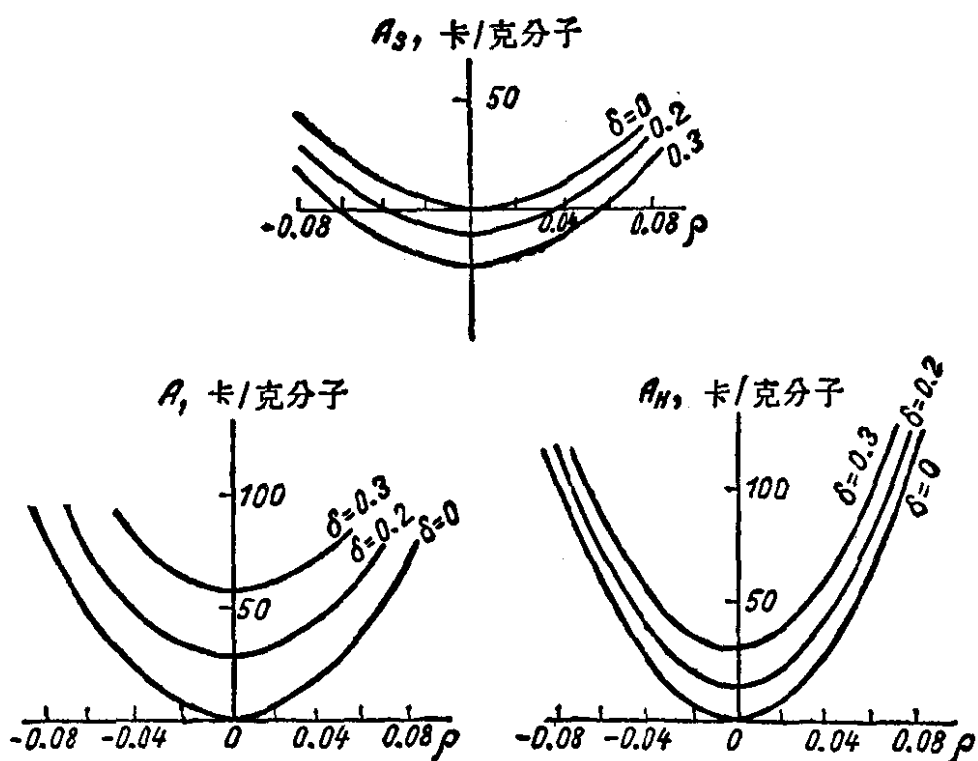


图 6 溶液非理想性常数 A , A_H 和 A_S 与分子力参数 ρ 和 δ 的关系〔22〕

B ——常数 (对于 25℃ 的水, $A=0.509$, $B=0.329$); z_1 和 z_2 ——离子的价数; $J = \frac{1}{2} \sum cz^2$ ——溶液的离子强度; ν ——电解质解离的离子数; n ——水合数 (实际上为水合阳离子的水分子的有效数目); $\bar{a}$ ——离子的有效直径, $\bar{A}$ 。 $\bar{a}$ 和 n 的数值按 $r = f(m)$ 图选取。

当离子缔合时

$$r_{\pm} = r_{\pm \text{离子}} \alpha, \quad (1.24)$$

式中 α ——解离度; $r_{\pm \text{离子}}$ 按离子的重量克分子浓度 $m' = m\alpha$ 计算。在逐级形成络合物的情况下

$$r_{\pm} = \frac{\dot{r}_{\text{静电}} \bar{a}^{-n/\nu} \varphi_0^{\nu+1/\nu} \left(1 - \frac{\nu_+}{\nu_-} \sum j \varphi_j\right)^{\nu-1/\nu}}{1 - 0.018m[(n-\nu)\varphi_0 + \sum n_j \varphi_j]}, \quad (1.25) \textcircled{1}$$

式中 $\varphi_0 = \frac{1}{(1 + \sum \beta_j A^j)}$; β_j ——络合物 MA_j 的生成常数; A ——阴离子的分析浓度; $\varphi_j = \beta_j A^j \varphi_0$; n_j ——络合物 MA_j 的水合数; $\log \dot{r}_{\text{静电}} = -Az_1 z_2 \sqrt{J \varphi_0} / (1 + Ba \sqrt{J \varphi_0})$ 。

离子缔合的热力学常数 (K) 和表观常数 ($\bar{k}$) 可以近似地按比耶鲁姆 (Бьеррум) 公式估计:

$$K_{\text{缔合}} = \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon kT} \right)^3 Q(b); \quad \bar{k} = K r_{\pm}^2, \quad (1.26)$$

式中 $b = 7.14 z_1 z_2 / \bar{a}$; $Q(b)$ 值可以在表[25]中找到。

从方程式 (1.25) 可见, 离子的缔合会导致 $\dot{r}$ 的减小。因此在电解质浓度高的情况下, $\dot{r}$ 的增大证明缔合的微弱 (对硝酸铀酰可作出类似的结论[26]), 微小的增大或下降, 则可证明有较强的缔合 (四价 Pu)[27,28]。

如欲计算电解质萃取平衡常数, 则尚须知道一个克分子气态离子转入溶剂中的自由能的式子。已知[29]

① (1.6), (1.7), (1.11) 和 (1.25) 的关系式是第一次发表。