

# 萃取手册

第一卷

用中性有机化合物的萃取

[苏]

З.И.尼科洛托娃

Н.А.卡尔塔绍娃

原子能出版社

7911150/50

# 萃 取 手 册

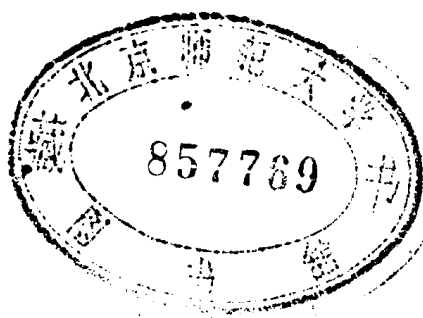
用中性有机化合物的萃取

第 一 卷

〔苏联〕 3.И. 尼科洛托娃 H.A. 卡尔塔绍娃 著

A.M. 罗 津 主编

袁承业 马恩新 谢继发 许庆仁 译



原 子 能 出 版 社

## 内 容 简 介

本手册按萃取剂类型分为用中性有机化合物的萃取，用胺类、胺盐与季铵盐的萃取以及用有机酸的萃取三卷。收集了1975年以前发表的萃取数据，内容较全。萃取数据均按周期表各族元素编排，所有数据均以曲线图及表格形式表示，简明扼要。此外书后还列出萃取剂和稀释剂的物化常数，并注出参考文献，可供进一步查阅。

本手册是化工、冶金、核材料和制药等专业的工具书，可供这方面的生产科研人员、高等学校教师和高年级学生使用和参考。

### 萃 取 手 册

用中性有机化合物的萃取

#### 第 一 卷

〔苏联〕З. И. 尼科洛托娃 H. A. 卡尔塔绍娃著

A. M. 罗津 主编

袁承业 马恩新 谢继发 许庆仁 译

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

张家口地区印刷厂印刷

(张家口市建国大街8号)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>·印张35<sup>1</sup>/<sub>2</sub>·字数846千字

1981年10月第一版·1981年10月第一次印刷

印数001—3500·统一书号：15175·303

定价：4.15元

## 译 者 前 言

溶剂萃取是随着原子能事业发展起来的分离技术，应用日益广泛。新的萃取剂与萃取体系日新月异地发展着，有关溶剂萃取的文献已近万篇。我们在萃取的研究与应用过程中，经常需要查阅一些基本数据，但缺乏必要的工具书。

由罗津主编的这套《萃取手册》收集了1975年以前发展的萃取数据，内容较全。萃取数据均按周期表各族元素编排，书后附萃取剂索引。因此不论从分离对象还是萃取体系均可方便地查得所需数据。

《萃取手册》第一卷第1章至第10章由谢继发译；第11章至第15章以及附录、索引、目录由马恩新译；第二卷第1章至第17章以及目录由许庆仁译；索引由马恩新编、译；袁承业除译前言、引言、符号简称及对照表外，还负责审校工作。

译者1979年12月

## 前 言

这套手册是对所收集的各种元素的萃取平衡数据和各类萃取剂的性能并将其系统化的一种初步尝试。随着萃取工艺的迅速发展，对这种手册的需要日益迫切。

目前萃取法用来提取与分离许多放射性元素、稀有与稀散元素。若干有色金属如镍、钴、铜现在也用萃取法来分离。

记载萃取平衡数据的文献是很多的（在1967年已超过4000篇），目前仍在继续增加，而我们的手册不可能全部收集，对这些文献的作者我们深表歉意。

手册准备分三卷出版：

第一卷 用中性有机化合物的萃取

第二卷 用胺类、胺盐与季铵盐的萃取

第三卷 用有机酸的萃取

本手册不包括螯合萃取，因为在Stary的同名书中已有详述。

在三卷手册中，数据均按周期表元素次序排列，按各族元素分章，先讨论主族，后论述副族。每卷末附萃取剂索引。除萃取数据外，手册还记载萃取剂的若干物理化学性质。稀释剂的物理化学性质在第一章中也作了讨论，此外，在第一卷中，本人撰写了引言，论述等温线的计算与萃取常数的预测。

A.M.罗津

## 第一卷前言

在手册的第一卷中，收集了用中性有机化合物萃取酸与金属盐的数据。对使用有机磷化合物、醇类、醚类与酮类的萃取叙述较详。介绍了若干亚砷、氧化吡啶、氧化三辛胺、氧化三辛胍及双膦双氧化物的萃取数据。

数据用萃取等温线或分配系数形式陈述。在前一种情况下，引入萃合物在水相中的平衡浓度  $x$  及在有机相中的平衡浓度  $y$ 。在后一种情况下，载入水相中的平衡浓度  $x$  和分配系数。  $\alpha = y/x$ 。假如只有起始浓度  $x^0$ （早期工作），则专门注出。

在表中还列入文献中记载的有机相中含水量的数据及萃取过程中相体积改变的数据。

一般先列出未稀释的萃取剂的萃取数据，然后是稀释的萃取剂（按浓度次序降低）的萃取数据。对形成不同价态化合物的金属，则按价态增高的次序排列。

在有些表内还引入萃取反应的有效与表观常数的数值。根据这些常数可计算出与表或图中不同条件下的萃取平衡等温线。计算方法记载在引言的 § 1 与 § 2 中。在 § 3 中列出用磷酸三丁酯萃取铜系元素的等温线算法。在 § 4 中叙述了根据萃取剂的结构参数预测萃取常数的方法。

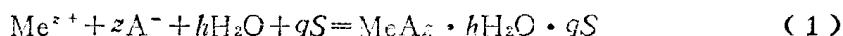
A.M. 罗津

# 引 言

## 等温线的计算及萃取常数的预测

### § 1. 萃取常数及其根据实验数据的计算

中性有机磷化合物与醚类的介电常数  $\epsilon$  较低, 因而萃合物在其中一般说来是不解离的\*, 此时金属盐或无机酸 (如形成水化络合物) 的萃取可用下面方程式描述,



式中,  $\text{S}$ ——萃取剂分子;  $q$ 与 $h$ ——溶剂化与水化数。

这个反应的表现 (或浓度\*\*) 平衡常数为

$$\bar{K} = \frac{[\text{MeA}_z \cdot h\text{H}_2\text{O} \cdot q\text{S}]}{[\text{Me}^{z+}][\text{A}^-]^z \text{S}^q} = \frac{\alpha}{[\text{A}^-]^z \text{S}^q} \quad (2)$$

式中,  $\alpha = y/x$ ——分配系数;  $y$ 与 $x$ ——金属在有机相与水相中的平衡浓度;  $[\text{A}^-]$ ——阴离子浓度; 无其他电解质存在时一般阴离子浓度为

$$[\text{A}^-] = zx$$

在有其他化合物存在时,

$$[\text{A}^-] = zx + \sum z_i x_i \quad (3)$$

$\text{S}$ ——自由萃取剂浓度:

$$\text{S} = \frac{S_0}{1 + \frac{\Delta V}{V}} - qy \quad (4)$$

假如同时萃取几种物质, 或者一个物质与萃取剂形成几种络合物, 则

$$\text{S} = \frac{S_0}{1 + \frac{\Delta V}{V}} - \sum_{i=1}^n q_i y_i \quad (4a)$$

式中  $S_0$ ——萃取剂起始浓度;  $\Delta V/V$ ——体积的相对改变。在体积改变不太大时 (在 10% 以下), 按文献[294]

$$\frac{1}{1 + \frac{\Delta V}{V}} \approx 1 - \sum \left( \frac{M_i}{1000} - \xi_i \right) \frac{y_i}{d_0} = 1 - \sum \delta_i y_i \quad (5)$$

\*解离常数按关系式  $K \approx K_{ce}^{-u/\epsilon KT}$  求得, 式中  $\epsilon$ ——介电常数  $u$ ——离子间库伦作用能,  $u = z_1 z_2 e^2 / r$  ( $z$ ——电荷,  $r$ ——离子间距离), 从式中可以看出,  $\epsilon$  值低时解离常数是微小的。

\*\*文献 [289] 的命名法目前已被广泛采用。三种不同形式的萃取常数: 浓度常数 ( $\bar{K}$ )、考虑水相中溶液非理想性的有效常数 ( $\bar{K}$ ) 以及热力学常数 ( $K$ )。  $K$  值的测定见后。

$$\delta_i = \left( \frac{M_i}{1000} - \xi_i \right) / d_0, \quad (5a)$$

式中  $M_i$  —— 第  $i$  个化合物的分子量； $y_i$  —— 第  $i$  个化合物在有机相中的浓度，克分子/升； $\xi_i$  —— 有机相比重与第  $i$  个化合物浓度相关的系数； $d$  = 溶液（萃取剂在稀释剂中的溶液）密度。

$$d = d_0 + \sum \xi_i y_i \quad (5b)$$

$\delta'$  与  $\delta = S_0 \cdot \delta'$  —— 体积改变的校正值。

根据式(5)，方程式(4a)应为

$$S = S_0 - \sum (q_i + \delta_i) y_i \quad (4b)$$

即体积改变导致自由萃取剂浓度的降低与溶剂化数的相应增加。

在用TBP萃取硝酸铀酰与硝酸时， $\xi = 0.327$ 与 $0.029$ <sup>[294]</sup>。不同浓度TBP的 $\delta$ 值为TBP浓度% (体积)

	5	10	20	30	40	60
$\delta_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$	0.015	0.03	0.058	0.085	0.11	0.157
$\delta_{\text{HNO}_3}$	0.0075	0.015	0.029	0.0425	0.055	0.078

在一般情况下萃取硝酸铀酰时， $\delta = 0.067S_0/d_0$ ；萃取硝酸时， $\delta = 0.034S_0/d_0$ 。

表现萃取常数 $\bar{K}$ 可用热力学常数 $K$ 表示

$$K = K a_{\text{H}_2\text{O}}^h \gamma_{\pm}^{z+1} \gamma_S^q / \gamma_c \quad (6)$$

式中 $\gamma_{\pm}$ 、 $\gamma_S$ 与 $\gamma_c$  —— 水相中金属、萃取剂与络合物的活度系数； $a_{\text{H}_2\text{O}}$  —— 水的活度； $h$  —— 水化数。

$\gamma_{\pm}$ 值与相应的 $K$ 值通常相当强烈地受化合物浓度的支配。假如表观常数用有效常数表示，则对浓度依赖性显著减弱。

$$\bar{K} = \bar{K} / \gamma_{\pm}^{z+1} a_{\text{H}_2\text{O}}^h = K \gamma_S^q / \gamma_c \quad (7)$$

活度系数值在Robinson与Stoks的书中有记载<sup>[287]</sup>。 $\bar{K}$ 值在大多数情况下只与稀释剂性质及萃取剂浓度有关。

应用手册所引的数据来计算萃取常数，首先必须知道溶剂化数 $q$ 。因此只要原始文献有这个数值，在所有情况下都能将 $q$ 值列出。

当形成几种溶剂化合物时，萃取平衡常数的测定就较为复杂。可以利用下述萃取等温线方程式(21) — (23)，借任何一种方法(如图解法或最小二乘法)计算常数。类似计算的若干实例见文献[196, 309]。

应该指出的是，在较高介电常数的萃取剂（醇类、未稀释的DAMP与某些短碳链的有机磷化合物及酮类）中，化合物在有机相中也能解离。这时萃取反应式（不考虑溶剂化）为：



平衡常数则为<sup>[290]</sup>



$$\tilde{K} = \alpha \frac{[A^-]_{\text{有机相}}^z}{[A^-]_{\text{水相}}^z} \quad (9)$$

如无其他盐存在, 则

$$\alpha = \tilde{K}^{\frac{1}{1+z}} = \tilde{K}^{\frac{1}{1+z}} \frac{Y_{\pm \text{水相}}}{Y_{\pm \text{有机相}}} \quad (10)$$

## § 2. 根据萃取常数计算分配等温线

一种只形成单组分溶剂化物的化合物的分配

方程式(2)可改写成

$$y = \tilde{K} x [A^-]^z S^q = f S^q, \quad (11)$$

式中  $f = \tilde{K} x [A^-]^z$ ; 无盐析剂存在时  $[A^-] = z x$ ; 在有盐析剂时,  $[A^-] = z x + \sum z_i x_i$

根据(4b)式, 考虑体积改变, 测定自由萃取剂浓度:

$$S = S_0 - (q + \delta) y = S_0 - (q + \delta) q S^q \quad (12)$$

或  $(q + \delta) q S^q + S - S_0 = 0$

用分析法或图解法解方程式(12), 求得自由萃取剂的浓度  $S$ , 根据式(11)求得有机相中被分配的化合物平衡浓度, 其中:

形成单溶剂化物时 ( $q=1$ )

$$S = \frac{S_0}{1 + f(1 + \delta)} \quad (13)$$

形成双溶剂化物时 ( $q=2$ )

$$S = \frac{2S_0}{\sqrt{1 + (1 + \frac{\delta}{2})fS_0} + 1} \quad (14)$$

形成三溶剂化物时 ( $q=3$ )

$$S = \frac{3S_0}{1 + \left[ \frac{9}{2} S_0 f^{\frac{1}{2}} + \sqrt{1 + \frac{81}{4} f S_0^2} \right]^{\frac{2}{3}} + \left[ \frac{9}{2} S_0 f^{\frac{1}{2}} - \sqrt{1 + \frac{81}{4} f S_0^2} \right]^{\frac{2}{3}}} \quad (15)$$

当考虑体积变化时,  $f$  以  $(1 + \delta/3)f$  替代之。

一种能形成多种溶剂化物的化合物(如无机酸)的分配

设形成溶剂化物  $HA \cdot 4S$ ;  $HA \cdot 3S$ ;  $HA \cdot 2S$ ;  $HA \cdot S$ ;  $(HA)_2 \cdot S$ ;  $(HA)_3 \cdot S$  的常数相应为  $\tilde{K}_4, \tilde{K}_3, \tilde{K}_2, \tilde{K}_1, \tilde{K}_{1/2}$  与  $\tilde{K}_{1/3}$ , 则前四个络合物的分配方程式为:

$$y_i = \tilde{K}_i [x] [A] S^i = f_i S^i \quad (16)$$

后两个络合物的分配方程式为:

$$y_{1/2} = \tilde{K}_{1/2} x^2 [A]^2 S = f_{1/2} \cdot S \quad (17)$$

$$\bar{y}_{1/3} = \tilde{K}_{1/3} x^3 [A]^3 S = f_{1/3} \cdot S \quad (18)$$

自由萃取剂浓度为

$$S = S_0 - 4y_4 - 3y_3 - 2y_2 - (y_1 + y_{1/2} + \bar{y}_{1/3}) \quad (19)$$

或考虑式(16)–(18),

$$4f_4 S^4 + 3f_3 S^3 + 2f_2 S^2 + (f_1 + f_{1/2} + f_{1/3} + 1)S - S_0 = 0 \quad (20)$$

求解方程(20)后可以得到自由萃取剂浓度。以后根据式(16)–(18)求出络合物的浓度。

有机相中化合物的总浓度为

$$y = y_4 + y_3 + y_2 + y_1 + 2y_{1/2} + 3y_{1/3} \quad (21)$$

假如只形成单溶剂化物 ( $f_2 = f_3 = f_4 = 0$ ), 这时分配的计算是最简单的, 在描述中性有机磷化合物、胺与胂的氧化物萃取硝酸时, 经常采用这种假设。

$$S = \frac{S_0}{1 + f_1 + f_{1/2} + f_{1/3}} \quad (22)$$

$$y = \frac{f_1 + 2f_{1/2} + 3f_{1/3} + \dots}{1 + f_1 + f_{1/2} + f_{1/3}} S_0 \quad (23)$$

这样, 在讨论的例子中, 有机相中酸的浓度是与萃取剂浓度成正比的。

假如除单溶剂化物外, 尚形成双溶剂化物与三溶剂化物, 则自由萃取剂浓度可按式(29)与式(31)求得。

**若干化合物 (如一种或几种金属和无机酸的化合物) 的分配** 金属与萃取剂形成一种络合物, 而无机酸则形成若干种络合物。金属的分配可用下式描述

$$y_{M_1} = \tilde{K}_{M_1} [A^-]^{z_{M_1}} S^{q_{M_1}} = f_{M_1} S^{q_{M_1}} \quad (24)$$

$$y_{M_2} = \tilde{K}_{M_2} [A^-]^{z_{M_2}} S^{q_{M_2}} = f_{M_2} S^{q_{M_2}} \quad (25)$$

式中  $q_{M_1}$  与  $q_{M_2}$  —— 溶剂化数。酸形成溶剂化物  $HA \cdot S$ ,  $(HA)_2 S$  等; 酸的分配用下式描述

$$y_{H_1} = \tilde{K}_{H_1} X [A^-] S; \quad y_{H_{1/2}} = \tilde{K}_{H_{1/2}} X^2 [A^-]^2 S = f_{H_{1/2}} S \quad (26)$$

自由萃取剂浓度为

$$S = S_0 - q_{M_1} y_{M_1} - q_{M_2} y_{M_2} - y_{H_1} - y_{H_{1/2}} \quad (27)$$

要计算所有化合物的分配必须求解方程式

$$q_{M_1} f_{M_1} S^{q_{M_1}} + q_{M_2} f_{M_2} S^{q_{M_2}} + \dots + S(1 + f_{H_1} + f_{H_{1/2}} + \dots) - S_0 = 0 \quad (28)$$

当所有金属的  $q=2$  (四价铜系-中性磷化合物体系) 时

得 
$$S = \frac{2S_0}{1 + F_1 + \sqrt{(1 + F_1)^2 + 8F_2 S_0}} \quad (29)$$

式中  $F_1$  与  $F_2$  相应为单溶剂化物与双溶剂化物的  $f$  总值。

$$F_1 = f_{H_1} + f_{H_{1/2}} + f_{H_{1/3}} + \dots; \quad F_2 = f_{M_1} + f_{M_2} + \dots \quad (30)$$

若考虑体积的改变, 则  $F_2 = \sum (1 + \frac{\delta_i}{2}) f_{M_i}$

假如金属盐（三价铜系与稀土元素）形成三溶剂化物，则

$$S = \frac{3S_0}{1 + F_1 + \left(\frac{9}{2}S_0F_3^{1/2} + \Theta\right)^{2/3} + \left(\frac{9}{2}S_0F_3^{1/2} - \Theta\right)^{2/3}} \quad (31)$$

式中

$$\Theta = \sqrt{(1 + F_1)^3 + \left(\frac{9}{2}S_0F_3^{1/2}\right)^2}; \quad F_3 = \sum \left(1 + \frac{\delta_i}{3}\right) f_{M_i} \quad (32)$$

假如同时形成双溶剂化物与三溶剂化物，则可用数值方法解方程式(28)。在求得  $S$  值后，根据式(24)–(25)可得金属浓度，而酸度可由式(16)–(18)与(21)求得。

### § 3. 磷酸三丁酯萃取铜系元素的等温线计算

我们以硝酸体系中萃取硝酸铀酰， $U(IV)$ ， $Pu(IV)$ ， $Pu(III)$ ， $Pu(VI)$ 与 $Np(IV)$ ， $Np(VI)$ 为例来进行研究。在这种情况下，方程式(1)的系数为：对铀酰， $Pu(VI)$ 与 $Np(VI)$   $z=2$ ，对 $U(IV)$ ， $Pu(IV)$ 与 $Np(IV)$   $z=4$ ，对这些元素  $h=0$ ， $q=2$ ；对 $Pu(III)$   $z=q=3$ ， $h=0$ 。这样方程式(11)\*为

$$\begin{aligned} y_{VI} &= \tilde{K}_{VI} x_{VI} [NO_3^-]^2 S^2 = f_{VI} \cdot S^2; \quad f_{VI} = \tilde{K}_{VI} x_{VI} [NO_3^-]^2 \\ y_{IV} &= \tilde{K}_{IV} x_{IV} [NO_3^-]^4 S^2 = f_{IV} \cdot S^2; \quad f_{IV} = \tilde{K}_{IV} x_{IV} [NO_3^-]^4 \\ y_{III} &= \tilde{K}_{III} x_{III} [NO_3^-]^3 S^3 = f_{III} S^3; \quad f_{III} = \tilde{K}_{III} x_{III} [NO_3^-]^3 \end{aligned} \quad (33)$$

对硝酸，

$$\begin{aligned} y_H &= \tilde{y}_{H_1} + \tilde{y}_{H_{1/2}} = \tilde{K}_{H_1} x_H [NO_3^-] S + \tilde{K}_{H_{1/2}} x_H^2 [NO_3^-]^2 S = (f_{H_1} + f_{H_{1/2}}) S, \\ [NO_3^-] &= 3x_U + 4x_{Pu} + 4x_{Np} + x_H \end{aligned} \quad (34)$$

自由萃取剂浓度

$$S = \frac{2S_0}{1 + f_{H_1} + f_{H_{1/2}} + \sqrt{(1 + f_{H_1} + f_{H_{1/2}})^2 + 8S_0(f_U + f_{Pu} + f_{Np})}} \quad (35)$$

如 $Pu$ 与 $Np$ 系微量，则在式(34)与(35)中它们的浓度与 $f_{Pu}$ 及 $f_{Np}$ 值可以忽略不计，而计算 $S$ ， $y_U$ 与 $y_H$ 可求得分配系数

$$\alpha_{VI} = \tilde{K}_{VI} [NO_3^-]^2 S^2; \quad \alpha_{IV} = \tilde{K}_{IV} [NO_3^-]^4 S^2; \quad \alpha_{III} = \tilde{K}_{III} [NO_3^-]^3 S^3 \quad (36)$$

在这种情况下，表观萃取常数可借下列经验方程式求得（萃取剂为10—30%TBP的合成烃溶液）：

$$\begin{aligned} \ln \tilde{K}_{U(VI)} &= 4.8 - 5.77I^{1/2} + 4.17I - 0.712I^{3/2} \\ \ln \tilde{K}_{U(IV)} &= 8.74 - 15.49I^{1/2} + 7.11I - 1.032I^{3/2} \\ \ln \tilde{K}_{U(VI)} &= 4.00 - 11.06I^{1/2} + 5.17I - 0.71I^{3/2} \\ \ln \tilde{K}_{U(VI)} &= 9.44 - 13.02I^{1/2} + 5.71I - 0.76I^{3/2} \end{aligned}$$

\*原文误为(II)。——译者注

$$\ln \widetilde{K}_{P_0(V)} = 2.16 - 3.75I^{1/2} + 2.64I - 0.415I^{3/2}$$

$$\ln \widetilde{K}_{Pu(V)} = 6.33 - 11.5I^{1/2} + 5.61I - 0.833I^{3/2}$$

$$\ln \widetilde{K}_{N_p(V)} = 4.69 - 9.07I^{1/2} + 8.35I - 2.67I^{3/2} + 0.289I^2$$

式中  $I = x_H + 3x_O$

#### § 4. 萃取剂结构改变时萃取常数的计算与推测

假如有机化合物的反应中心保持不变，而取代基团改变，则萃取剂的结构对萃取常数的影响可由取代基团的电负性 $X$ 值，塔夫脱(Taft)常数 $\sigma^*$ 或卡巴契尼克(Кабачник)常数 $\sigma^\Phi$ 描述<sup>[291,305]</sup>：

$$\lg K/K_0 = -B \sum (X - X_0) - p \sum (l - l_0) \quad (37)$$

$$\lg K/K_0 = \rho^* \sum \sigma^* + \delta \sum E_s \quad (38)$$

$$\lg K/K_0 = \rho \sum \sigma^\Phi \quad (39)$$

式中 $K_0$ ， $X_0$ 与 $l_0$ ——标准化合物的萃取常数、电负性与碳氢链的有效长度； $B$ ， $p$ ， $\rho^*$ ， $\rho$ ， $\delta$ ——特征系数，它们对相同反应体系为常数；根据所有取代基团取其总值。式(37)与(38)的右面第二项均描述立体(熵)因素的影响，在链长改变不大时它们可以忽略不计。

为应用方程式(37)—(39)，须要知道两个系列化合物的萃取常数(以求得 $B$ 或 $\rho^*$ 值)及所研究化合物取代基团的电负性或极性常数 $\sigma$ 值。某些取代基团的 $x$ ， $\sigma^*$ 与 $\sigma^\Phi$ 值列在表内。电负性 $x$ 值与极性常数 $\sigma^*$ 值有关： $\sigma \approx 2(X - 2.07)$ ；对甲基有言， $\sigma^* = 0$ ， $X = 2.07$

目前，借助方程式(37)—(39)，已求得用有机磷化合物中磷酸酯-氧化磷系列萃取 $UO_2(NO_3)_2$ 、 $UO_2Cl_2$ ， $Pu(NO_3)_4$ ， $Am(NO_3)_3$ ， $Mn(NO_3)_2$ ， $HNO_3$ 时的化学结构改变对萃取能力的影响<sup>[291]</sup>。

当所研究的有机化合物改变反应中心时(如 $R_3YO$ 系列中 $Y = P, As, N$ )，则可应用相应化合物的碱性强度来推测萃取效率(见文献[291]中的例子)。

取代基团的常数  $\sigma^*$ ,  $\sigma^\dagger$ ,  $\sigma^\ddagger$  与  $\sigma_R^\ddagger$  (212) \*

R	X	$\sigma^*$	$\sigma^\dagger$	$\sigma^\ddagger$	$\sigma_R^{\ddagger**}$
H	2.3	0.49	0	0	0
CH <sub>3</sub>	2.08	0	-0.96	-0.96	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.03	-0.100	-0.10	-1.10	0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2.02	-0.115	-1.18	-1.18	0
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-0.190	-1.30	-1.30	0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2.01	-0.130	-1.22	-1.22	0
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		-0.125	-1.30	-1.30	0
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2.01	-0.162	-1.21	-1.21	0
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		-0.162	-1.27	-1.27	0
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2.00		-1.21	-1.21	0
			-1.19	-1.19	0
i-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>			-1.21	-1.21	0
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2.00		-1.11	-1.11	0
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	2.00		-1.24	-1.24	0
O <sup>-</sup>			0		
HO		1.31	-0.39	1.65	-2.04
CH <sub>3</sub> O	2.94	1.73	-0.12	2.48	-2.61
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	2.90	1.64	-0.21	2.30	-2.52
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O		1.57	-0.32	2.16	-2.48
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O		1.51	-0.29	2.04	-2.34
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	2.90	1.55	-0.41	2.13	-2.54
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	2.90	1.52	-0.30	2.06	-2.36
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	2.90	1.52	-0.39	2.06	-2.45
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O		1.52	-0.38	2.06	-2.45
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.34	0.62	-0.48	0.27	-0.76
			-0.59****		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	2.18	0.215	-0.69	-0.53	0.16
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		0.08	-0.06	-0.80	-0.26
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O		2.24			
		1.91***	-0.06	2.83	-2.89
ClCH <sub>2</sub>		1.05	-0.05	1.13	-1.18
Cl <sub>2</sub> CH		1.94	-0.27	2.90	-2.63
Cl <sub>3</sub> C		2.61	-0.3	4.20	-3.9
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		0.16	-0.72	0.65	-0.07

\*假如在所研究的化合物中除烷基与烷氧基外还有其他取代基团时,则考虑对RO基(R为烷基)的关系采用有效的(降低的)电负性值与塔夫脱常数: X有效, RO=2.4;  $\sigma^*$ 有效, RO=0.75。  $\sigma^\dagger$ 常数则采用表中数值而不作改变。电负性X值可根据表中数值按  $X = 2.07 + \sigma^*/2$  计算。

\*\* $\sigma^\ddagger$ 与 $\sigma_R^\ddagger$ ——卡巴契尼克诱导与共振常数 ( $\sigma^\ddagger = \sigma_I^\ddagger + \alpha\sigma_R^\ddagger$ , 按表中数据,  $\alpha = 1$ )。

\*\*\*取很多有机磷化合物反应数值的平均值。

\*\*\*\*在磷原子上有两个以上的芳基。

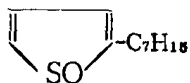
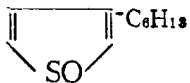
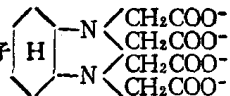
## 手册中采用的符号与缩写

### 符 号

- Salt —— 盐析剂
- 示踪量 —— 示踪量浓度
- % (重量) —— 重量百分数
- % (体积) —— 体积百分数
- 萃合物 —— 被萃取的络合物
- $[A^-]$  —— 阴离子浓度
- $a$  —— 活度
- $D$  —— 扩散系数, 厘米<sup>2</sup>/秒
- $d$  —— 比量, 克/厘米<sup>3</sup>
- $E$  —— 萃取率, %
- $I$  —— 离子强度 ( $I=0.5\sum X_i Z_i^2$ ),  $M$
- $h$  —— 水合数
- $K$  —— 热力学萃取常数
- $\bar{K}$  —— 有效萃取常数
- $\tilde{K}$  —— 表观 (浓度) 萃取常数
- $M$  —— 分子量 (也用于表示容积克分子浓度)
- Me —— 金属
- $m$  —— 重量克分子浓度, 克分子/公斤溶液
- $N_s$  —— 萃取剂在稀释剂中的克分子数
- $n_D$  —— 折射率
- $L_n$  —— 镧系元素
- $P = (\epsilon + 1)/(\epsilon + 2) \cdot M/d$  —— 克分子折光度
- $p$  —— 饱和蒸气压, 毫米汞柱
- $q$  —— 溶剂化数
- $R$  —— 烷基
- $S_0$  —— 萃取剂初始 (分析) 浓度, 以  $M$  表示, 有时用体积百分数表示
- $S$  —— 萃取剂平衡浓度 (或自由萃取剂浓度, 即不参加络合物组成的萃取剂浓度)
- $S_0 - S = \sum q_i y_i$  —— 参与溶剂化的萃取剂浓度
- $t, ^\circ C$  —— 实验操作温度 (在 18—25 $^\circ C$  间的室温, 不予注明)
- b. p. —— 沸点,  $^\circ C$  (括弧内为真空计压力, 毫米汞柱)
- m. p. —— 熔点,  $^\circ C$
- f. p. —— 闪点,  $^\circ C$

- $V_{\text{水}}$  —— 水相体积, 毫升  
 $V_{\text{有}}$  —— 有机相体积, 毫升  
 $\Delta V/V$  —— 相体积的相对改变 ( $V_{\text{水}}; V_{\text{有}}=1$ , 不注明)  
 $X$  —— 电负性  
 $X^0$  —— 水相中化合物的初始浓度,  $M$ , 克/升  
 $x$  —— 水相中化合物的平衡浓度,  $M$ , 克/升  
 $y$  —— 有机相中化合物的平衡浓度,  $M$ , 克/升 (当有机相分层时, 在第一相的化合物的平衡浓度为  $y'$ , 在第二相中为  $y''$ )  
 $z$  —— 离子电荷  
 $Z$  —— 元素的原子序数  
 $\alpha$  —— 分配系数 ( $\alpha=y/x$ )  
 $\alpha_{\text{离解}}$  —— 离解度, 以分数表示, 有时用百分数表示  
 $\beta_{\text{Me}_1/\text{Me}_2}$  ——  $\text{Me}_1/\text{Me}_2$  分离系数 ( $\beta=\alpha_{\text{Me}_1}/\alpha_{\text{Me}_2}$ )  
 $\gamma_{\pm}$  —— 离子的平均活度系数  
 $\gamma_s$  —— 萃取剂的活度系数  
 $\gamma_c$  —— 溶剂化合物的活度系数  
 $\epsilon$  —— 介电常数  
 $\eta$  —— 动力粘度, cps, 厘泊  
 $\nu$  —— 运动粘度, cst厘沲  
 $\chi$  —— 比电导, 欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$   
 $\lambda$  —— 当量 (克分子) 电导, 欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^2$

# 化合物缩写对照表

缩 写	全 称 及 化 学 结 构 式
AHSO(АГСО)	戊基己基亚砷(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )SO
Amsco(АМСКО)	煤油——含混合烃的石油馏分
Amsco123-15	含83%脂肪烃、11%芳香烃、6%环烷烃, $d = 0.788$ 克/厘米 <sup>3</sup> , $f \cdot p = 62$ ℃
AcPh(АФН)	苯乙酮CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
BDBP(БДБФ)	二丁基磷酸丁酯(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> P(O)OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
HTart(Вин.к.)	酒石酸HOOC(CHOH) <sub>2</sub> COOH
HDHP(ГДГФ)	二己基磷酸己酯(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> P(O)OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
2-HpTSO(2ГТСО)	2-庚基噻吩亚砷 
3-HTSO(3ГТСО)	3-己基噻吩亚砷 
HCBD(ГХБД)	六氯代丁二烯CCl <sub>2</sub> = CCl-CCl = CCl <sub>2</sub>
DAAP(ДААФ)	戊基磷酸二戊酯C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> P(O)(OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>
D(AO)(BO)PД(АлО)(БО)Ф)	磷酸二烯丙基丁酯(CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O)PO
DAMP(ДАМФ)	甲基磷酸二异戊酯CH <sub>3</sub> P(O)(OC <sub>5</sub> H <sub>11-i</sub> ) <sub>2</sub>
DASO(ДАСО)	二戊基亚砷(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> SO
CDTA(ДАЦТА)	环己二胺1,2-四乙酸离子 
DBAP(ДБАлФ)	烯丙基磷酸二丁酯CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> P(O)(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> *
D(BO)(AO)PД(BO)(АлО)Ф)	磷酸烯丙基二丁酯(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O)PO
DBBP(ДББФ)	丁基磷酸二丁酯C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> P(O)(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
DBDECP(ДБДЭКФ)	N,N-二乙基氨基甲酰磷酸二丁酯(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NC(O)P(O)(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
DBDECMР(ДБДЭКМФ)	N,N-二乙基氨基甲酰甲撑磷酸二丁酯(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NC(O)CH <sub>2</sub> P(O)(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
DBMAP(ДБМАлФ)	甲基烯丙基磷酸二丁酯CH <sub>2</sub> =CCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> P(O)(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> *
DBPP(ДБПФ)	丙基磷酸二丁酯C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> P(O)(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
DBP(ДБФ)	二丁基磷酸(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> P(O)OH
D(BO)(FO)PД(BO)(FO)Ф)	磷酸二丁基苯基酯(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)PO
DBOF(ДБОФ)	辛基磷酸二丁酯C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> P(O)(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> *
DBPP(ДБФФ)	苯基磷酸二丁酯C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(O)(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
DBCHP(ДБЦГФ)	环己基磷酸二丁酯环-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> P(O)(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
DVE(ДВЭ)	二丁醚(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O
DHBP(ДГБФ)	丁基磷酸二己酯C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> P(O)(OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> *

\*原文化学结构式有误。——译者注



