

研究简报

萃取体系的热力学研究 (IV)

—磷-32 标记 TBP 分配法测定 TBP 的活度系数

彭启秀 彭立娥 高宏成 王文清

(北京大学技术物理系)

在前文^[1], 我们提出用磷-32 标记 TBP 分配法测定它在苯、正己烷、四氯化碳和氯仿中的活度系数。该法简便、可靠。为了研究 TBP 活度系数的变化规律和溶剂的影响, 本文继续测定它在另外几类溶剂中的活度系数, 并用公式来表示。

(一) TBP 在醋酸正戊酯 (甲基环己酮、正辛烷和正辛醇) 中活度系数的测定

实验测得的 A_2 (本文符号意义同前文^[1]) 绘于图 1, 求得 TBP 的活度系数 f_2 , 绘于图 2。

(二) TBP 活度系数的数学表达式

通常二元非理想溶液中, 组分 2 的活度系数 f_2 与摩尔分数 N_1 和 N_2 的关系可用 $\lg f_2 = aN_2^2$ 和 $\lg f_2 = A/(1+By)^2$ 表示^[2,3]。式中 $y = N_2/N_1$; a, A, B 是常数, 可用图解法求得。即以 $\lg f_2$ 对 N_2^2 作图 (图 3) 和以 $1/\sqrt{\lg f_2}$ 对 y 作图, 由所得直线的斜率或截距求得。所得结果列于表 1。其中前式适用高浓溶液, 后式适用低浓溶液。

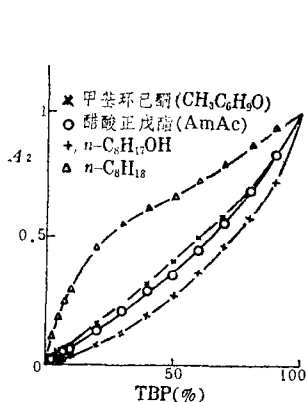


图 1 A_2 值

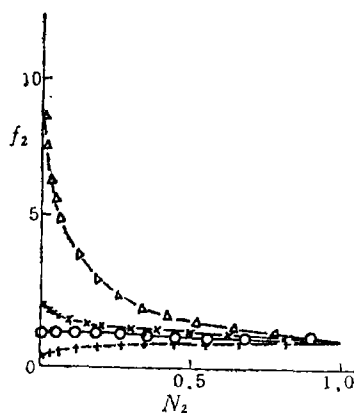


图 2 f_2 值

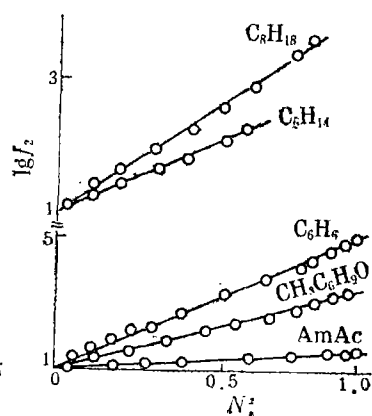


图 3 $\lg f_2$ 对 N_2^2 图

(三) 讨论

实验测定了八种溶剂中 TBP 的活度系数, 从其大小和变化趋势, 可分为三种情况: 1. 氯仿、正辛醇等溶剂, 其 $f_2 < 1$, 说明对理想溶液有负的偏差, 这是由于这类

溶剂分子能与 TBP 形成氢键。其中 CHCl_3 中的 f_2 小于正辛醇中的 f_2 ，表明它与 TBP 的作用更强一些。这两个体系，第一个公式不适用。

2. 苯、四氯化碳、醋酸正戊酯、甲基环己酮等溶剂，其 f_2 略大于 1，表明它们与 TBP 的作用和 TBP 本身相互之间的作用相近。这类溶剂较好的遵守 $\lg f_2 = aN_1^2$ 公式，在研究萃取机理时，宜选作稀释剂。

3. C_6H_{14} 、 C_8H_{18} 等溶剂，其 f_2 远大于 1，它们对理想溶液有较大正偏差，对两个公式适用的范围也较小。

从 f_2 的数值，也能够说明萃取化学中稀释剂的影响，例如：TBP 萃取硝酸盐的分配比，第三种溶剂常大于第二种，第一种最小。许多实验数据证明了这一点。

参 考 文 献

- [1] 高宏成、彭启秀、彭立娥、王文清、徐光宪，高等学校化学学报，4，2 (1983)。
 [2] 黄子卿，非电解质溶液理论导论，第 1 版，5，科学出版社，北京，1973 年。
 [3] Hildebrand, J. H., Scott, R. L., Solubility of Nonelectrolytes, 3, Reinhold, New York, 1950.

THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF THE SOLVENT EXTRACTION SYSTEM (IV)

—DETERMINATION OF THE ACTIVITY COEFFICIENTS OF TBP BY ^{32}P -LABELED TBP DISTRIBUTION METHOD

Peng Qixiu, Peng Li'e, Gao Hongcheng, Wang Wenqing

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Based on the previous paper [1], the activity coefficients f_2 of TBP in *n*-amyl acetate, methyl cyclohexanone, *n*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, *n*- C_8H_{18} have been determined by ^{32}P -labeled TBP distribution method. These activity coefficients may be described by the following equations: $\lg f_2 = aN_1^2$ and $\lg f_2 = A/(1+By)^2$, where $y = N_2/N_1$, N_1 and N_2 are molfractions of solvent and TBP, and constants a , A , B were obtained by graphical method. The effect of different solvents on the activity coefficients has also been discussed.

表 1 常数 a 、 A 和 B 表

溶 剂	$\lg f_2 = aN_1^2$		$\lg f_2 = A/(1+By)^2$		
	a	N_1 范围	A	B	N_2 范围
C_6H_6	0.47	0-1	0.39	0.63	<0.83
甲基环己酮	0.28	0-1	0.28	0.90	<0.6
醋酸正戊酯	0.16	0-1			
正 辛 烷	0.70	<0.9	0.83	1.18	<0.65
正 己 烷	0.45	<0.75	0.83	1.91	<0.4
CHCl_3	不适用		-0.86	0.67	<0.3
正 辛 醇	不适用		-0.31	1.17	<0.6