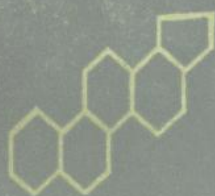
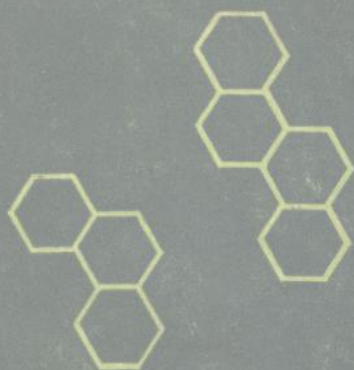


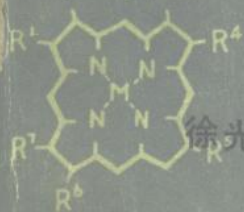


JDHXCS

近代化学丛书



萃取化学原理



徐光宪 王文清 吴瑾光 高宏成 施 贻 著

上海科学技术出版社

54.6472
476
07

近代化学丛书

萃取化学原理

徐光宪 王文清 著
吴瑾光 高宏成 施鼎



上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书是《近代化学丛书》之一,共分十章,第一章是总论,介绍萃取体系分类法。第二、三章讨论萃取过程的物理化学及有关萃取的规律。第四至八章依次介绍中性络合萃取体系,酸性络合萃取体系,胺类萃取体系和协同萃取体系的基本性质、反应、规律和机理的研究方法。第九章讨论萃取体系中活度系数的测定和计算。第十章介绍含磷萃取剂的辐照效应和辐射分解动力学。附录中广泛搜集了萃取剂的缩写符号。

本书可供化学系或化工系的萃取化学研究生,无机化学专业或湿法冶金专业,稀有冶金专业的本科生作参考书,也可供从事萃取化学研究的高等学校教师和科技人员参考。

21129/04

近代化学丛书

萃 取 化 学 原 理

徐光宪 王文清 著

吴瑾光 高宏成 施 肅

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本850×1166 1/32 印张00.09 字数111,000

1984年12月第1版 1984年12月 第1次印刷

印数: 1—7,300

统一书号: 13119·1185 定价: 2.50 元

《近代化学丛书》编辑委员会

主任委员 唐敖庆

副主任委员 卢嘉锡 蔡启瑞 徐光宪 黄耀曾

委员 王葆仁 顾翼东 戴安邦 高怡生
吴征铠 金松寿 高 鸿 高小霞
刘铸晋 陈念贻

序

化学是自然科学的主要基础学科之一。因此，化学科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位，是农业、能源工业、材料科学、计算机工业、激光技术、空间技术、高能物理和遗传工程等不可缺少的基础。由于学科之间的相互渗透和交叉，以及新的实验手段和计算机的广泛应用，大大推动了近代化学的发展，产生了许多分支学科和边缘学科，如计算机化学及其应用、激光化学、量子有机化学等等，所以，化学科学正处在一个崭新的发展时代。

建设社会主义四个现代化和化学学科赶超世界先进技术水平，需要千千万万个有才干的化学工作者为之共同努力。为了更好地进行工作，并取得成果，必须具有渊博的知识，了解化学科学的发展现状和动态，善于吸取相邻学科的新成就，牢固地掌握近代化学的基础理论。因此，对青年化学工作者的造就和培养，就显得十分紧迫和重要。为此目的，我和卢嘉锡等十五位同志应上海科学技术出版社的要求，组织编写了《近代化学丛书》。

该《丛书》按专题比较系统地、深入地论述某一领域的基础理论，是一套具有较高理论水平的著作。

该《丛书》注意理论联系实际，在论述基础理论的同时，注重结合教学和科研工作，反映近代化学发展的最新成果，以供高等院校有关专业高年级学生、研究生、教师及有关科研和工程技术人员参考。

该《丛书》包括近代无机化学、理论有机化学、量子有机化学、稀土物理化学、界面及胶体化学、原子簇化合物、计算机化学及其应用、表面化学、半导体物理化学、金属有机在有机合成中的应用、

有机催化、激光化学、海洋化学、地球化学等内容,分册陆续出版。

还应说明,该《丛书》的著作者,虽有良好的写作愿望和积极性,并在教学和科研方面具有丰富经验,但由于阅历和理论水平不同,各分册之内容深浅、繁简取舍等很难取得统一。同时,还可能存在一些不妥,甚至错误之处,敬希读者谅解并予以指正。倘若该《丛书》能成为广大化学工作者确有参考价值的基础理论读物,对四个现代化建设有所贡献的话,那么,我们组织编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐敖庆

一九八二年十二月于长春

序 言

萃取法是利用基本上不相混溶的两个液相使混合物分离的方法。它在无机化学、放射化学、分析化学、环境化学以及冶金工业、原子能工业等领域中有广泛应用。我们从五十年代中期起开始从事萃取化学研究,并对北京大学技术物理系放射化学专业和化学系无机化学专门化的研究生和本科生多次讲授过萃取化学课程。在六十年代,这门学科正处在逐步形成的过程中,国内外都没有萃取化学的教材。为此我们广泛摘录萃取化学文献,积累了八千多张卡片。在此基础上提出萃取体系特别是协同萃取体系的分类法,探讨了萃取化学的规律,结合核燃料铀钍钷以及稀有元素的萃取工艺和萃取化学的研究,完善并发展了萃取机理的研究法,如两相滴定法、对应溶液法、对数函数外推法、活度系数测定法等,并在1972年撰写了《萃取化学原理》和《萃取化学讲义》,其中部分内容和观点已为国内不少作者所采用。本书是在1972年的讲义的基础上,结合最近十年来国内外萃取化学的发展重新撰写成十章,其中第十章萃取剂的辐照效应和辐射分解动力学是请吴季兰教授撰写的,第九章9.2节活度系数的统计理论计算法是请钟云霄副教授撰写的,他们在这两个领域中做过许多研究工作。最后还从八千多张卡片中编写了萃取剂和溶剂的缩写符号作为本书的附录。总的说来,本书的撰写并未取材于国外的有关专著,而是有我国的特色的。但由于定稿匆促且限于作者的学识水平,缺点错误在所难免,请读者批评指正。

徐光宪 王文清 吴瑾光 高宏成 施贻

1983年4月27日

目 录

第一章 总论	1
§ 1-1 萃取法在各种分离方法中的地位	1
§ 1-2 萃取化学发展简史	2
§ 1-3 萃取化学中常用的名词和符号	4
§ 1-4 萃取体系分类法	9
参考文献	21
第二章 萃取过程的物理化学	24
§ 2-1 萃取平衡和分配定律	24
§ 2-2 萃取分配常数 Δ 与萃取自由能 ΔG°	25
§ 2-3 络合物的分级平衡理论	26
§ 2-4 分配比 D 与分配常数 Δ 的关系	35
§ 2-5 复杂的无机物萃取体系的平衡	36
参考文献	36
第三章 萃取过程若干规律的探讨	38
§ 3-1 溶解度规律	38
§ 3-2 影响萃取的各种因素	42
第四章 中性络合萃取体系	56
§ 4-1 中性磷氧萃取剂的类型、物理化学性质和萃取性能	56
§ 4-2 中性磷氧萃取剂的基本反应	58
§ 4-3 对应溶液法处理萃取平衡原理	62
§ 4-4 TBP 萃取硝酸铀酰	73
§ 4-5 TBP 对周期表中各种元素萃取的规律性	83
参考文献	86
第五章 酸性络合和螯合萃取体系	87
§ 5-1 酸性萃取剂的基本反应	87
§ 5-2 影响分配比与分离系数的各种因素	91

§ 5-3 某些芳香族羧酸的萃取研究	97
§ 5-4 β 双酮类的萃取研究	107
§ 5-5 研究酸性络合和螯合萃取平衡的二元参数法	111
参考文献	118
第六章 胺类萃取体系	119
§ 6-1 胺类萃取剂的基本性质	119
§ 6-2 胺类萃取剂的基本反应	125
§ 6-3 叔胺从硫酸溶液中萃取铀	128
§ 6-4 季铵盐从碳酸盐溶液中萃取铀	131
§ 6-5 胺盐萃取过程中第三相的生成	136
参考文献	137
第七章 协同萃取体系	138
§ 7-1 总论	138
§ 7-2 协萃机理的研究	144
§ 7-3 协同萃取的若干规律	158
§ 7-4 AB 类协萃体系	168
§ 7-5 AC 类协萃体系	174
§ 7-6 BC 类协萃体系	175
§ 7-7 三元协萃体系	176
§ 7-8 开展协同萃取研究的建议与展望	180
参考文献	181
第八章 两相滴定法及其在萃取机理研究中的应用	184
§ 8-1 两相滴定法的基本原理和计算公式	184
§ 8-2 萃取剂在两相间分配平衡的研究	191
§ 8-3 螯合萃取机理的研究	195
§ 8-4 协萃机理的研究	197
§ 8-5 螯合萃取和协萃体系的溶剂效应	203
§ 8-6 两相滴定法的可靠性、优缺点及适用范围	204
参考文献	206
第九章 萃取体系活度系数的测定和计算	208
§ 9-1 TBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 萃取体系活度系数的计算与测定	208
§ 9-2 活度系数的统计理论计算	226

参考文献	251
第十章 含磷萃取剂的辐照效应及辐射分解动力学	252
§ 10-1 在 γ 射线辐照下, TBP 萃取体系的辐解产物 及其形成机理	252
§ 10-2 纯 TBP 液相辐解产物谱及具有强络合能力的未知酸	257
§ 10-3 TBP-DBP 体系中生成强络合酸性磷酸酯的动力学	262
§ 10-4 磷酸酯及膦酸酯的 γ 辐射稳定性	264
§ 10-5 TBP 多元萃取体系的辐照效应	266
参考文献	269
附录	271
I. 主要符号索引	271
II. 萃取剂和溶剂的缩写符号、英文名称、中文名称和结构式	274

第一章 总 论

§ 1-1 萃取法在各种分离方法中的地位^[1, 2]

近代工业和尖端科学技术的发展要求生产高纯度的各种稀有元素、核燃料、有机化合物和生物化学制品。于是人们提出了各种各样的分离方法，把所需要的化合物从大量杂质中分离出来。化学上常用的分离方法通常是利用物质在两相间的转移来进行的，例如利用固-液两相进行分离的有古老的沉淀法、分步结晶法、浸取法和现代的离子交换法、吸附色层法等。

利用基本上不相混溶的两个液相进行分离的叫做液-液萃取或简称萃取。它是一种把所需要的物质从一个液相转移到另一个液相的过程。需要转移的物质是有机物，叫做有机物萃取，例如在石油工业中利用二甲亚砷作萃取剂把芳烃从石油馏分中萃取出来。需要转移的物质是无机物，叫做无机萃取。本书讨论的内容是无机物的溶剂萃取即无机萃取化学。

无机萃取一般在常温下进行，它的两个液相一个是水相，另一个是有机相，例如磷酸三丁酯(TBP)从硝酸溶液中萃取铀。无机萃取也可在高温进行，例如在 150°C，TBP 的多联苯溶液，可以从含有稀土硝酸盐的 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ 低共熔混合物中，把铈、铈等萃取出来。

在萃取中，利用固-液-液三相进行分离的有矿浆直接萃取法，例如独居石的碱溶浆以稀酸浸取后，可用 TBP 煤油溶液直接萃取矿浆中的铀、钍和稀土元素。

我们也可以设想利用三个比重不同而又互不混溶的液相来进行萃取过程，例如某些磷钨和磷钼杂多酸可以在水相和有机相之外形成第三液相。如对这种体系进行深入研究，也许可能找出某

些具有特殊分离效果的萃取体系。

近年来,液态膜分离技术发展很快,已运用到从矿浸取液或废水中分离金属离子等。例如用含酸液态膜处理矿井中含铜污水,可使水中铜含量下降到 1.5 ppm。实际上,应用液态膜分离金属离子的过程,就是一个萃取与反萃取的过程。

所谓液态膜是在溶液与溶液的界面形成薄膜,膜由溶剂添加表面活性剂、载体(如萃取剂)和增强剂构成。现在广泛应用的是乳化型液态膜,实际上是悬浮在液体中的乳状液,有油包水型(W/O)和水包油型(O/W)。处理水溶液,使用油包水型液态膜。例如,处理含铬溶液时,先在溶剂(如二甲苯)中加载体 Alamine 336,它是 $C_8 \sim C_{10}$ 的叔胺,然后在搅拌情况下,滴加捕集剂 0.1 N NaOH,搅拌 10~20 分钟,以保证包胶完全,即制得所需的乳化型液态膜。把它放到需要处理的含铬液中(pH=1.8,含铬为 100 ppm 的铬酸盐体系),处理四分钟后,可除铬 90%,在乳状液滴内部(即包胶 0.1 N NaOH 的液态膜内部),铬浓集到 900 ppm。由此例可见,分离的机理是,溶液中的金属离子先与膜中的萃取剂反应生成萃合物,这是萃取过程;然后又与膜内包胶的反萃取剂(称捕集剂)反应进入膜内部,这是反萃取过程。同一般的溶剂萃取法比较,萃取与反萃取过程在液态膜的内外可同时进行。

由于液态膜具有巨大的表面积(分散小液滴直径约 1μ),因此质量转移很快。金属离子从膜外的溶液萃取到膜上以后,能立即被膜内溶液反萃取,从而始终保持膜界面有较高的浓度梯度,达到高效率分离。但是形成螯合物那样稳定络合物的萃取剂不适于膜分离。

在各种分离方法中,由于萃取法具有生产量大,设备简单,便于自动控制,操作安全快速,成本低等优点,因而获得广泛应用。

§ 1-2 萃取化学发展简史^[3]

我国劳动人民是世界上最先用有机溶剂(烧酒)提取药物或香

花(如玫瑰花)中的有效成分制成药酒或香精的创始者。虽然始于何时已无从稽考,但至少已有千年以上的历史(殷商时期已盛行饮酒之风,药酒的制造也不会太晚)。

十九世纪初, Nernst 总结了大量液-液两相平衡的实验结果, 提出了有名的分配定律, 为萃取化学打下了最早的理论基础。1880 年, Soxhlet 发明抽提器, 使萃取技术大大提高了一步。在无机化学领域中, 最先用溶剂萃取者要算 Pélégot, 1842 年他发现乙醚可从硝酸溶液中萃取硝酸铀酰。1867 年, 有人发现某些金属的硫氰酸盐可溶于乙醚, 并建议用乙醚萃取法来分离钴和镍, 金和铂, 铁和碱土金属等。1892 年, 又有人发现乙醚从盐酸溶液中可萃取三氯化铁。总之, 在二十世纪二十年代以前, 研究无机物萃取的工作还很少, 仅只限于乙醚作萃取剂。直到 1925 年, 才发现打萨宗(dithizone)可作为萃取剂, 并在定量分析中加以应用后, 才打开了探求整合萃取剂在分析化学中应用的道路。

三十年代初, 开始有人研究稀土元素的萃取分离问题, 但在很长的一段时间里没有获得具有实际价值的成果。四十年代以来, 开始发展核燃料化学工艺, 这一工艺的特点是把纯度要求很高的产品从大量杂质中分离出来。人们开始用的是反复沉淀和分步结晶的方法, 它不但要消耗大量化学药品(例如提炼一公斤纯铀要消耗以吨计的化学药品), 而且还要产生难以处理的大量放射性废水, 所得的产品纯度也不能满足要求。于是人们在搜寻古旧文献中, 发现了一个世纪前 Pélégot 提出的乙醚萃取法可用于铀化合物的提纯。但乙醚容易挥发着火, 使用不安全。1945 年首先引进磷酸三丁酯(TBP)作核燃料萃取剂, 它闪点高, 无毒性, 具有高的化学稳定性, 能耐强酸、强碱和辐射的作用, 到现在已发展成为在核燃料化学工艺和稀有元素水冶中广泛应用的 TBP 萃取工艺。1950 年引进噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA), 用于热铀处理和超铀元素的分离。随后又开辟了以甲异丁酮为萃取剂的核燃料后处理 Redox 流程等。近十余年来, 二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP, 即 P_{204})和长链脂肪胺的采用, 可以直接从硫酸浸矿液中萃取铀, 大大扩充

了有实际意义的各种稀有元素萃取分离的工艺流程。另外，萃取分离在分析化学中得到了广泛的应用。各种类型的新萃取剂的发现如雨后春笋，萃取机理、萃取化学的规律性和协同效应等的研究日益受到人们的重视。

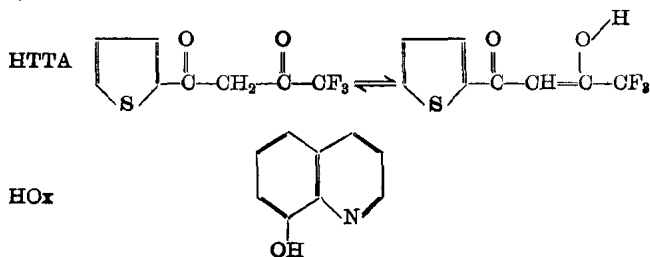
§ 1-3 萃取化学中常用的名词和符号^[4]

(1) 萃取(Extraction)或溶剂萃取(Solvent Extraction) 通常是指原先溶于水相的被萃取物(一般指无机物)与有机相接触后，通过物理或化学过程，部分地或几乎全部地转入有机相的过程。

(2) 溶剂(Solvent)或有机溶剂(Organic Solvent) 指萃取过程中构成连续有机相的液体。溶剂分①惰性溶剂(Inert Solvent)，它与被萃物没有化学结合，也称为稀释剂，例如 CCl_4 等。②萃取溶剂(Extracting Solvent)，例如 TBP，即萃取剂。

(3) 萃取剂(Extractant 或 Extracting agent) 指与被萃物有化学结合而又能溶于有机相的有机试剂。例如 TBP(液体)、噻吩羰基三氟丙酮 HTTA(固体)等。萃取剂与被萃物的结合方式有三种，因而萃取剂也可分为三类：

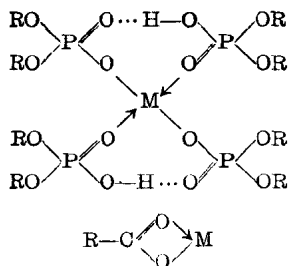
① 螯合萃取剂或酸性络合萃取剂：萃取剂是有机弱酸 HA ，被萃物是金属阳离子 M^{n+} ，两者结合生成螯合物 MA_n 而被萃取。例如噻吩甲酰三氟丙酮 HTTA，八羟基喹啉 HOx 等称螯合萃取剂，它们的结构式为



以萃取稀土离子 RE^{3+} 为例，其反应为

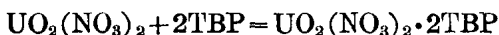


又如磷酸二丁酯(DBP), 二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)和羧酸(R-COOH)等, 它们萃取金属离子生成的萃合物中也含有螯环, 如



但这类螯环与一般螯合剂生成的螯合物有所不同, 故文献中把这类萃取剂称为酸性络合萃取剂。

② 中性络合萃取剂或溶剂络合萃取剂: 萃取剂是中性有机化合物如 TBP, 被萃物是中性盐类如 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 两者结合生成中性络合物而被萃取, 其萃取反应为



③ 离子缔合萃取剂: 萃取剂是铯盐或铵盐等, 溶于有机溶剂呈离子型化合物, 如 $\text{R}_2\text{OH}^+\text{Cl}^-$ (乙醚加浓盐酸) 或 $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$ (叔胺加硫酸)。被萃物是金属络合阴离子, 如 FeCl_4^- ($\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$) 或 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, 其萃取反应为:



萃取剂在室温可以是液体, 也可以是固体。前者有时称为萃取溶剂, 如 TBP、MIBK 等, 后者有时称为固体萃取剂。固体萃取剂有易溶于有机相和易溶于水相两类, 前者如 HTTA 等, 后者如

铜铁试剂 $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N}=\text{O} \\ | \\ \text{N}-\text{O}^- \cdot \text{NH}_4^+ \end{array} \right)$ 等。

(4) 络合剂(Complexing Agent) 它是溶于水相能与金属离子生成各级络合物的配位体。络合剂分两类:

① 抑萃络合剂, 如 TBP 萃取稀土硝酸盐时, 可以在水相加乙

二胺四乙酸(EDTA)或氮三乙酸(NTA)作抑萃络合剂,它与稀土金属离子生成 1:1 螯合物,这些螯合物含有很多亲水性基团,所以不能进入有机相,故能降低萃取率。抑萃络合剂有时也称掩蔽剂,它的加入常能增加两种金属离子间的分离系数。

② 助萃络合剂,例如 TBP 萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, NO_3^- 是助萃络合剂,它的存在有利于萃取。胺盐萃取铀时, SO_4^{2-} 是助萃络合剂,但它有一个最合适浓度,过量时对萃取不利。

(5) 盐析剂(Salting-out Agent) 是溶于水相,本身不被萃取,也不与金属离子络合的无机盐。例如 TBP 萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 时水相中的 NaClO_4 。盐析剂由于水合作用,吸引了一部分自由水分子,使自由水分子的量减少,因而被萃物在水中的浓度相应地增加,有利于萃取。盐析效应一般随离子强度的增加而增加。离子强度 $\mu = \sum_i \frac{1}{2} C_i Z_i^2$, C 是离子摩尔浓度, Z 是离子价数。所以高价金属离子的盐析效应较大。通常络合剂如系无机盐类,则除了络合效应以外,同时也有盐析效应,因此助萃络合剂有时也叫做盐析剂。

(6) 萃合物(Extraction Complex) 被萃物与萃取剂结合而能萃取到有机相中去的化合物,如 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$, $\text{Th}(\text{TTA})_4$ 等。

(7) 反萃剂(Stripping Agent) 指能破坏有机相中萃合物的结构,使生成易溶于水相的化合物。这一过程称为反萃取(Stripping 或 Back Extraction)。

(8) 萃洗液(Sorub Solution) 指能洗去萃取液中的杂质而又不使萃取物分离出来的水相溶液。这一过程叫萃洗(Sorubbing)。

(9) 萃余液(Raffinate) 萃取后残余的水相,一般指多次连续萃取后残余的水相。

(10) 搜捕 两相分层后,在水相中常残留少许萃取剂(或因溶解于水相,或有机相未分净),此时,可加入少量惰性溶剂与水相

接触,把水相中残留的萃取剂或萃合物提回到有机相中去。这一过程称为搜捕。搜捕后的有机相称搜捕液,它可并入萃取液一起处理。

(11) 协同萃取(Synergism) 用两种(或两种以上)萃取剂的混合物同时萃取某一金属离子或其化合物,它的分配比显著大于每一萃取剂在相同浓度和条件下,单独使用时分配比之和。相反的情况称为反协同萃取(Antisnergism)。

含有两种萃取剂的协萃体系称为二元协萃体系,含有三种萃取剂的称为三元协萃体系。还有一类协萃体系,只含有一种萃取剂,但用了两种不同稀释剂的混合物,其分配比比分别用单一稀释剂时显著增大,这种效应称为稀释剂的协同效应。

(12) 协萃剂(Synergist) 二元协萃体系中,如萃取剂乙在一定的实验条件下单独使用时的分配比,比萃取剂甲单独使用时的分配比小,但在甲中加入乙后,分配比大大提高,则称乙为甲的协萃剂。

(13) 协萃络合物(Synergistic Complex) 被萃物与两种或两种以上的萃取剂结合而萃取到有机相中的化合物,如 $\text{UO}_2(\text{T}^{\circ}\text{T}^{\circ}\text{A})_2 \cdot 3\text{TOPO}$ 等。

(14) 萃合常数(Extracting Equilibrium Constant) 萃取过程化学反应的平衡常数。萃合常数的表示式中包括有机相与水相浓度,是两相反应的平衡常数。例如萃取反应



萃合常数
$$K = \frac{(\text{Th}(\text{T}^{\circ}\text{T}^{\circ}\text{A})_{4(\text{o})})(\text{H}^{+})^4}{(\text{Th}^{4+})(\text{HTT}^{\circ}\text{A})_0^4}$$

式中脚注“ $\circ$ ”表示有机相, () 表示浓度。

(15) 共萃取(Co-extraction) 由于乙元素的存在,使甲元素的萃取率比它单独存在时显著提高的萃取过程,称共萃取。例如,甲基异丁酮 MIBK 对硝酸溶液中的 Na^{+} 几乎不萃取,若加入 UO_2^{2+} ,则 Na^{+} 与 UO_2^{2+} 一起均进入有机相,称钠离子被铀酰离子共萃取。