

液-液分配反应的平衡常数

整合萃取剂、形成化合物的萃取剂、
萃取溶剂和惰性溶剂

〔捷〕J. 斯塔里 〔美〕H. 弗赖塞 等编

原子能出版社

国际纯化学和应用化学联合会

液-液分配反应的平衡常数

螯合萃取剂、形成化合物的萃取剂、

萃取溶剂和惰性溶剂
江苏工业学院图书馆

[捷]J 斯塔里 [德]H. 弗赖塞编

毛家骏 藏 与 德 译 章

原子能出版社

Equilibrium Constants of Liquid-Liquid
Distribution Reactions.

Chelating Extractants (1978)
Compound Forming Extractants, Solvating
Solvents and Inert Solvents (1977)
Prepared for Publication by
J. Stary, H. Freiser, et al.

液-液分配反应的平衡常数

螯合萃取剂、形成化合物的萃取剂、
萃取溶剂和惰性溶剂

[捷]J. 斯塔里 [美]H. 弗赖塞等编
毛家骏 陈与德 译

原子能出版社出版
(北京2108信箱)

北京印刷二厂印刷
(北京建国门外建国路)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 850×1168 $1/32$ ·印张 9 $1/4$ ·字数 243 千字

1981年10月第一版·1981年10月第一次印刷

印数001—3400·统一书号: 15175·328

定价: 1.40元

内 容 简 介

本书共分两部分，以表格形式列出了不同条件下金属离子在四类萃取体系中的平衡常数。第一部分包括 100 多种螯合萃取剂，给出了1972年底前公开发表的有关数据；第二部分包括形成化合物的萃取剂、萃取溶剂和惰性溶剂共28种，给出了1971年底前公开发表的有关数据。

本书可供从事萃取化学、分析化学、放射化学、核燃料、化工工艺和湿法冶金等方面工作的研究和生产人员以及大专院校有关专业师生查阅参考。

目 录

第一部分 螯合萃取剂

引言	1
表的使用方法	2
表	
I. 二烷基二硫代氨基甲酸类	6
1-四氢吡咯二硫代氨基甲酸 ($C_5H_9NS_2$)	6
二乙基二硫代氨基甲酸 ($C_5H_{11}NS_2$)	6
二丁基二硫代氨基甲酸 ($C_9H_{19}NS_2$)	14
3-苯基-吡唑啉二硫代甲酸 ($C_{10}H_{10}N_2S_2$)	17
5-苯基-吡唑啉二硫代甲酸 ($C_{10}H_{10}N_2S_2$)	18
3-苯基-5-(2-呋喃基)-吡唑啉二硫代甲酸 ($C_{14}H_{12}ON_2S_2$)	19
3,5-二苯基-吡唑啉二硫代甲酸 ($C_{16}H_{14}N_2S_2$)	20
II. 草酚酮类	21
草酚酮 ($C_7H_6O_2$)	21
β -异丙基草酚酮 ($C_{10}H_{12}O_2$)	22
γ -异丙基草酚酮 ($C_{10}H_{12}O_2$)	27
III. N-酰基胍类	27
苯基氧脲酸 (N-苯甲酰羟胺), ($C_7H_7O_2N$)	27
N-苯乙酰氧脲酸 ($C_8H_9O_2N$)	29
癸基氧脲酸 ($C_{10}H_{21}O_2N$)	29
N-呋喃甲酰-N-苯胍 ($C_{11}H_9O_3N$)	30
N-苯甲酰-N-苯胍 ($C_{13}H_{11}O_2N$)	30
N-苯乙酰-N-苯胍 ($C_{14}H_{13}O_2N$)	37
N-肉桂酰-N-苯胍 ($C_{15}H_{13}O_2N$)	37

I

N-(邻-三氟甲基)-苯甲酰-N-苯胍 ($C_{13}H_{10}O_2NF_3$)	38
N-(间-三氟甲基)-苯甲酰-N-苯胍 ($C_{13}H_{10}O_2NF_3$)	39
N-(对-三氟甲基)-苯甲酰-N-苯胍 ($C_{13}H_{10}O_2NF_3$)	39
N-(3-三氟甲基-5-硝基)-苯甲酰-N-苯胍 ($C_{13}H_9O_4N_2F_3$)	40
IV. N-亚硝基-N-芳基胍类 (铜铁试剂类)	40
N-亚硝基-N-萘胍 (新铜铁试剂), ($C_{10}H_8O_2N_2$)	40
N-亚硝基-N-苯胍 (铜铁试剂), ($C_6H_6O_2N_2$)	41
V. α -二脲类	44
二甲基乙二脲 ($C_4H_8O_2N_2$)	44
乙基甲基乙二脲 ($C_5H_{10}O_2N_2$)	48
1,2-环己二酮二脲 (镍脲), ($C_8H_{12}O_2N_2$)	48
1,2-环庚二酮二脲 ($C_7H_{12}O_2N_2$)	50
α -糠偶酰二脲 ($C_{10}H_8O_4N_2$)	51
α -苯偶酰二脲 ($C_{14}H_{12}O_2N_2$)	52
VI. 二芳基硫卡巴脲类 (双硫脲类)	53
二苯硫卡巴脲 (双硫脲), ($C_{13}H_{12}N_4S$)	53
二-(对-氟苯基)-硫卡巴脲 (对, 对'-二氟双硫脲), ($C_{13}H_{10}N_4SF_2$)	64
二-(对-氯苯基)-硫卡巴脲 (对, 对'-二氯双硫脲), ($C_{13}H_{10}N_4SCl_2$)	64
二-(邻-氯苯基)-硫卡巴脲 (邻, 邻'-二氯双硫脲), ($C_{13}H_{10}N_4SCl_2$)	65
二-(邻-溴苯基)-硫卡巴脲 (邻, 邻'-二溴双硫脲), ($C_{13}H_{10}N_4SBr_2$)	65
二-(对-溴苯基)-硫卡巴脲 (对, 对'-二溴双硫脲), ($C_{13}H_{10}N_4SBr_2$)	65
二-(对-碘苯基)-硫卡巴脲 (对, 对'-二碘双硫脲), ($C_{13}H_{10}N_4SI_2$)	66

二-(对-甲氧苯基)-硫卡巴脲 ($C_{15}H_{16}O_2N_4S$)	67
二-(邻-甲苯基)-硫卡巴脲 (邻,邻'-二甲基双硫脲), ($C_{15}H_{16}N_4S$)	67
二-(对-甲苯基)-硫卡巴脲 (对,对'-二甲基双硫脲), ($C_{15}H_{16}N_4S$)	68
二-(间-三氟甲苯基)-硫卡巴脲 ($C_{15}H_{10}N_4SF_6$)	69
二-(2,4-二甲苯基)-硫卡巴脲 ($C_{17}H_{20}N_4S$)	69
二-(α -萘基)-硫卡巴脲 ($C_{21}H_{16}N_4S$)	70
二-(β -萘基)-硫卡巴脲 ($C_{21}H_{16}N_4S$)	70
二-(邻-二苯基)-硫卡巴脲 ($C_{25}H_{20}N_4S$)	72
VII. 8-羟基喹啉类	72
8-羟基喹啉 (喔星), (C_9H_7ON)	72
5,7-二氯-8-羟基喹啉 (氯喔星), ($C_9H_5ONCl_2$)	87
5,7-二溴-8-羟基喹啉 (溴喔星), ($C_9H_5ONBr_2$)	90
5,7-二碘-8-羟基喹啉 (碘喔星), ($C_9H_5ONI_2$)	92
5-氯-7-碘-8-羟基喹啉 (C_9H_5ONClI)	93
2-甲基-8-羟基喹啉 (8-羟基喹哪啶, 2-甲基喔星), ($C_{10}H_9ON$)	93
4-甲基-8-羟基喹啉 ($C_{10}H_9ON$)	96
5-甲基-8-羟基喹啉 ($C_{10}H_9ON$)	98
5-乙酰基-8-羟基喹啉 ($C_{11}H_9O_2N$)	99
VIII. 8-巯基喹啉类	100
8-巯基喹啉 (硫代喔星), (C_9H_7SN)	100
5-氟-8-巯基喹啉 (C_9H_6SNF)	104
5-氯-8-巯基喹啉 (C_9H_6SNCl)	105
5-溴-8-巯基喹啉 (C_9H_6SNBr)	106
5-碘-8-巯基喹啉 (C_9H_6SNI)	108
2-甲基-8-巯基喹啉 ($C_{10}H_9SN$)	109
4-甲基-8-巯基喹啉 ($C_{10}H_9SN$)	109

IV

6-甲基-8-巯基喹啉 ($C_{10}H_9SN$)	109
7-甲基-8-巯基喹啉 ($C_{10}H_9SN$)	110
2,4-二甲基-8-巯基喹啉 ($C_{11}H_{11}SN$)	110
4,6-二甲基-8-巯基喹啉 ($C_{11}H_{11}SN$)	111
2-苯基-8-巯基喹啉 ($C_{15}H_{11}SN$)	111
IX. 邻-二巯基苯类	111
3,4-二巯基甲苯 ($C_7H_8S_2$)	111
X. β -二酮类	113
乙酰丙酮 (1,4-戊二酮), ($C_5H_8O_2$)	113
六氟乙酰丙酮 ($C_5H_2O_2F_6$)	125
三氟乙酰丙酮 ($C_5H_5O_2F_3$)	127
二丙酰甲烷 (3,5-庚二酮), ($C_7H_{12}O_2$)	131
七氟丁酰三氟乙酰甲烷 (1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-十氟-2,4-庚二酮), ($C_7H_2O_2F_{10}$)	132
特戊酰乙酰甲烷 (2,2-二甲基-3,5-己二酮), ($C_8H_{14}O_2$)	133
异戊酰三氟丙酮 ($C_8H_{11}O_2F_3$)	134
2-噻吩甲酰丙酮 ($C_8H_8O_2S$)	134
2-呋喃甲酰三氟丙酮 ($C_8H_5O_3F_3$)	135
2-噻吩甲酰三氟丙酮 ($C_8H_5O_2SF_3$)	137
二异丁酰甲烷 (2,6-二甲基-3,5-庚二酮), ($C_9H_{16}O_2$)	187
苯甲酰丙酮 ($C_{10}H_{10}O_2$)	188
苯甲酰三氟丙酮 ($C_{10}H_7O_2F_3$)	193
七氟丁酰特戊酰甲烷 (1,1,1,2,2,3,3-七氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮), ($C_{10}H_{11}O_2F_7$)	199
二特戊酰甲烷 (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮), ($C_{11}H_{20}O_2$)	200
2-萘甲酰三氟丙酮 ($C_{14}H_9O_2F_3$)	201

二苯甲酰甲烷 ($C_{15}H_{12}O_2$)	202
2-硒茂甲酰三氟丙酮 ($C_8H_5O_2F_3Se$)	207
2-硒茂甲酰丙酮 ($C_8H_8O_2Se$)	208
2-噻吩甲酰-2-硒茂甲酰甲烷 ($C_{11}H_8O_2SSe$)	209
2-呋喃甲酰-2-硒茂甲酰甲烷 ($C_{11}H_8O_3Se$)	209
二-2-硒茂甲酰甲烷 ($C_{11}H_8O_2Se_2$)	210
2-硒茂甲酰-2-吡啶甲酰甲烷 ($C_{12}H_9O_2NSe$)	211
2-硒茂甲酰-菸酰甲烷 ($C_{12}H_9O_2NSe$)	211
2-硒茂甲酰-异菸酰甲烷 ($C_{12}H_9O_2NSe$)	212
吡咯甲酰三氟丙酮 ($C_8H_6O_2NF_3$)	212
2-硒茂甲酰-3-硝基苯甲酰甲烷 ($C_{13}H_9O_4NSe$)	213
苯甲酰-2-硒茂甲酰甲烷 ($C_{13}H_{10}O_2Se$)	213
XI. 4-酰基吡唑酮-5类	214
1-苯基-3-甲基-4-乙酰基-吡唑酮-5 ($C_{12}H_{12}O_2N_2$)	214
1-苯基-3-甲基-4-三氟乙酰基-吡唑酮-5 ($C_{12}H_9O_2N_2F_3$)	216
1-苯基-3-甲基-4-三氯乙酰基-吡唑酮-5 ($C_{12}H_9O_2N_2Cl_3$)	217
1-苯基-3-甲基-4-氯乙酰基-吡唑酮-5 ($C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$)	217
1-苯基-3-甲基-4-丙酰基-吡唑酮-5 ($C_{13}H_{14}O_2N_2$)	218
1-苯基-3-甲基-4-乙氧羰基-吡唑酮-5 ($C_{13}H_{14}O_3N_2$)	219
1-苯基-3-甲基-4-丁酰基-吡唑酮-5 ($C_{14}H_{16}O_2N_2$)	220
1-苯基-3-甲基-4-戊酰基-吡唑酮-5 ($C_{15}H_{18}O_2N_2$)	222
1-苯基-3-甲基-4-噻吩甲酰基-吡唑酮-5 ($C_{15}H_{12}O_2N_2S$)	222
1-苯基-3-甲基-4-己酰基-吡唑酮-5 ($C_{16}H_{20}O_2N_2$)	223
1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-5 ($C_{17}H_{14}O_2N_2$)	225

1-苯基-3-甲基-4-对溴苯甲酰基-吡唑酮-5 ($C_{17}H_{13}O_2N_2Br$)	233
1-苯基-3-甲基-4-辛酰基-吡唑酮-5 ($C_{18}H_{24}O_2N_2$)	234
XII. 邻-亚硝基酚类	234
1-亚硝基-2-萘酚 ($C_{10}H_7O_2N$)	234
2-亚硝基-1-萘酚 ($C_{10}H_7O_2N$)	237

第二部分 形成化合物的萃取剂、萃取溶剂 和惰性溶剂

引言	240
----------	-----

表

I. 形成化合物的萃取剂	242
己酸	242
辛酸	244
环烷酸	247
Versatic 酸*	249
癸酸	249
十二酸 (月桂酸)	251
二壬基萘磺酸	252
II. 萃取溶剂	257
正丁醇	257
异丁醇	258
异戊醇 (3-甲基-1-丁醇)	258
苯甲醇	261
二乙醚	261
β, β' -二氯二乙醚	263
二正丙醚	263
二异丙醚	264

* 羧酸的一种商品牌号。

二正丁醚	265
二丁基卡必醇 (5,8,11-三噁十五烷)	266
甲基异丁基酮	267
环己酮	268
III. 惰性溶剂	269
庚烷	269
正辛烷	270
煤油	270
苯	270
甲苯	275
邻,间,对-二甲苯.....	278
三氯甲烷(氯仿)	280
四氯化碳	281
氯苯	283

第一部分 螯合萃取剂

引 言

编纂这部分数据的目的是为了按照国际纯化学和应用化学联合会分析化学部的平衡数据委员会的决定，对液-液分配反应的平衡数据进行汇编。原先打算将这部分内容编入《金属离子络合物的稳定常数》*第二版中，但由于汇编工作需要时间，并且资料的组织编排也稍有不同，因此，还是建议分开出版。虽然这部分数据是专门涉及螯合萃取剂的，但是，应当认识到，在前几部分**所涉及的某些萃取剂，在一定条件下也能生成螯合物。

表中列入了1972年底前公开发表过的主要螯合萃取剂的所有数据。我们阅读了所有的原始文献，凡是编者认为原文中的资料是可靠的，就根据实验结果（表或图）进行计算（或重新计算），以便对给定的平衡参数加以补充。

我们对世界各国的化学家表示深切的谢意，他们给我们提供了最近发表的或尚未公开发表的资料，而且还提出了其它一些宝贵的建议。在此特别要感谢 E.I.Astakhova-Ivanova, D. Dyrsen, T.V.Healy, D.N.Hume, C.Keller, A. S. Kertes, N. M. Kuzmin, J.O.Liljenzin, Y.Marcus, O.Navratil, S. Oki, F. J. C.Rossotti, J.Rydberg, G.Schweitzer, T.Sekine和 Yu.A.Zolotov 等教授，他们提出了不少有益的意见。我们还要感谢 T. Vrbska 夫人在编排本表时所给予的技术上的帮助。

* "Stability Constants of Metal-Ion Complexs", Second Edition, compiled by L. G. Sillén (inorganic ligands) and A.E. Martell (organic ligands), The Chemical Society, London, Special Publication No. 17 (1964) .

** 参见《液-液分配反应的平衡常数——有机磷萃取剂和烷基铵盐萃取剂》，原子能出版社，1978年。——译者注

表的使用方法

1. 总 则

表中所归纳的是1972年底以前的数据。表中按每种萃取剂及其可萃取的金属络合物，分别列出了它们的分配平衡常数以及相应的萃取常数。此外，表中还特别标明了均相平衡数据，其中包括水相中萃取剂的酸离解常数和有机相中加合或混合配位络合物的生成。但是，水相金属络合物的稳定常数未包括在内，因为这些常数已列入《金属离子络合物的稳定常数》一书中。

对每种萃取体系都列出了化学反应式、平衡常数、温度、水相和有机相条件以及原始文献。

我们仍按照本丛书前面几部分的惯例，没有列出测量方法。在大多数情况下，所采用的测量方法是标准的放射化学或分光光度分析技术。

2. 配位体和金属离子的排列次序

本丛书前面几部分的编排方法大体上和《金属离子络合物的稳定常数》的编排方法是一致的，但是，作者认为，若按照配位基团对螯合萃取剂进行排列，显然要方便得多。然而，只要是列入了《金属离子络合物的稳定常数》中的萃取剂，就仍采用贝尔斯登体系 (Beilstein system) 排列。金属离子也是按该书中的次序编排的。

3. 温 度

在表中“温度”这一栏下列出了研究分配反应时的温度，以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。有的工作在室温下进行，则标明“室温”。

4. 条 件

在“水相条件”一栏下列出了离子强度和水相组成。“ $I \rightarrow 0$ ”表示外推至离子强度为零时的数值。表中列出的水相组成数据，一律是指初始的水相组成，而不是平衡时的水相组成。

在“有机相条件”一栏下列出了与有机相组成有关的资料。给出了所使用的稀释剂和萃取剂的克分子浓度，必要时，对辅助配位体也加以注明。同样，这里列出的是有机相的初始组成，而不是平衡时的组成。稀释剂按下列次序进行排列：脂肪族碳氢化合物、芳香族碳氢化合物、卤代碳氢化合物、其它碳氢化合物、醚、酮、酯、醇、其它溶剂。对同类稀释剂则按照分子量增加的次序排列。

5. 结 果

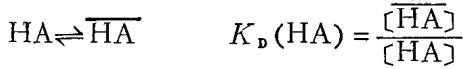
在“ $\log K$ ”一栏下给出的平衡常数是以10为底的对数值。浓度以克分子·升⁻¹表示。

列入表中的每一种萃取剂均用 H_pA 方式来表示，这是为了定出具体的 A，借以描述金属络合物。在混合配位螯合物情况下，第二配位体用 B 表示。用 M^{n+} 表示简单的金属离子（如 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等）或含氧离子（如 UO_2^{2+} 、 $PaO(OH)^{2+}$ 等）。加合配位体（加合剂）用 S 表示。

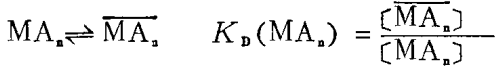
6. 平 衡 常 数

由于在分配平衡中包括各种反应，按本丛书的前面几部分的惯例，在表中仍列出了反应式。在反应式上面划有直线的部分，表示有机相组分。可以看到，螯合剂在很大程度上具有一致性，因此，对一般有关的各种反应平衡加以归纳是很有用的，

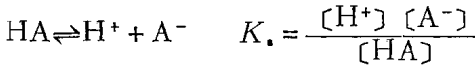
(1) 萃取剂的分配常数



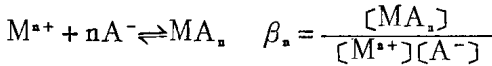
(2) 可萃取络合物的分配常数



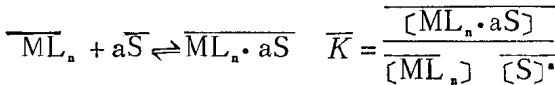
(3) 水相萃取剂的酸离解常数



(4) 水相金属络合物的生成常数 (总的)

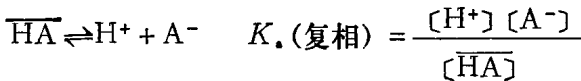


(5) 加合物生成常数



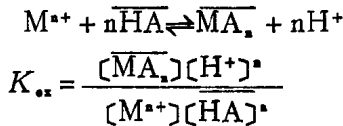
上述所有常数, 除 β 值〔见(4)〕已列入《金属离子络合物的稳定常数》外, 其余都随同生成金属络合物的分配平衡和配位体的离解平衡常数一起, 编入表中。

因此, 萃取剂的复相离解平衡为:



比较(1)和(3)可看出, 此常数相当于 $K_a/K_D(HA)$ 。

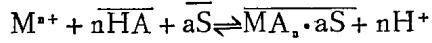
与此类似, 包括金属络合物形成及其分配在内的总萃取常数



可以用(1)到(4)的各种常数项来表示:

$$K_{ex} = \frac{K_D(MA_n) \cdot \beta_n \cdot K_a^n}{K_D^n(HA)}$$

对于包括有加合配位体的螯合萃取体系可表示为:



总的萃取常数 K_{ex} 为:

$$\begin{aligned} K_{ex}(\text{加合物}) &= \frac{[\overline{MA_n \cdot aS}][H^+]^n}{[M^{n+}][\overline{HA}]^n[\overline{S}]^a} \\ &= \frac{K_D(MA_n)\beta_n K_a^a \overline{K}}{K_D(HA)} = \overline{K} \cdot K_{ex} \end{aligned}$$

金属离子	反应	logK	温度 °C	水相条件	有机相条件	参考文献
I. 二烷基二硫代氨基甲酸类						
萃取剂: $C_6H_5NS_2$, 1-四氢吡咯二硫代氨基甲酸, HA						
分配常数						
	$HA = \overline{HA}$	3.04	24	0.1	HA-CHCl ₃	71L
离解						
	$HA = H^+ + A^-$	-3.09	24	0.1		71L
	$\overline{HA} = H^+ + A^-$	-6.13	24	0.1	HA-CHCl ₃	
萃取常数						
Co ²⁺	$M^{2+} + 2\overline{HA} = \overline{MA_2} + 2H^+$	-0.8	24	0.1	HA-CHCl ₃	71L
Cu ²⁺	$M^{2+} + 2\overline{HA} = \overline{MA_2} + 2H^+$	11.4	24	0.1	HA-CHCl ₃	
Zn ²⁺	$M^{2+} + 2\overline{HA} = \overline{MA_2} + 2H^+$	0.4	24	0.1	HA-CHCl ₃	
Cd ²⁺	$M^{2+} + 2\overline{HA} = \overline{MA_2} + 2H^+$	1.0	24	0.1	HA-CHCl ₃	
Ga ³⁺	$M^{3+} + 3\overline{HA} = \overline{MA_3} + 3H^+$	4.5	24	0.1	HA-CHCl ₃	
Bi ³⁺	$M^{3+} + 3\overline{HA} = \overline{MA_3} + 3H^+$	15.5	24	0.1	HA-CHCl ₃	

参考文献

71L Likussar, W., Boltz, D.F., Anal. Chem., 43, 1273 (1971)

金属离子	反应	logK	温度 °C	水相条件	有机相条件	参考文献
萃取剂: $332C_6H_{11}NS_2$, 二乙基二硫代氨基甲酸, HA						
分配常数						
H ⁺	$HA = \overline{HA}$	3.37	20	0.1	HA-CHCl ₃	60B