

— 高 等 学 校 教 材 —

溶剂萃取在分析化学中的应用

刘 克 本 编

高 等 教 育 出 版 社

高 等 学 校 教 材



溶剂萃取在分析化学中的应用

刘 克 本 编

高 等 教 育 出 版 社

本书系高等工业学校化工类专业分析化学课程教学参考书之一。

书中所讨论的专题,主要是分析化学教科书中因限于篇幅,不可能详细阐述的有关溶剂萃取方面的问题。全书共分五章:(一)基本定律和基本概念,(二)萃取过程和可萃取络物的形成,(三)萃取平衡和萃取条件的选择,(四)溶剂萃取技术和常用仪器装置,(五)溶剂萃取在分析化学中的应用。附录部分附有溶剂萃取实验示例。凡是叙述比较简略的部分,均引注了参考书刊,书末并附有引用的参考文献目录。

本书可供高等工业学校学生学习分析化学时参考,也可供青年教师备课时参考。

溶剂萃取在分析化学中的应用

刘克本 编

北京市书刊出版业营业许可证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号K13010·1213 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 2 $\frac{3}{16}$

字数 55,000 印数 0,001—5,000 定价(5) ¥0.24

1965年10月第1版 1965年10月北京第1次印刷

編写說明

为了进一步贯彻党的教育方针,实行因材施教的原则,在分析化学教材贯彻“少而精”原则的前提下,使学生主动地、生动活泼地学习分析化学,为了适当满足青年教师备课和进一步提高业务水平要求,编写一些适合他们需要的教学参考书,是很必要的,本书就是按照这种要求试编的。

本书内容包括:(一)基本定律和基本概念,(二)萃取过程和可萃取络合物的形成,(三)萃取平衡和萃取条件的选择,(四)溶剂萃取技术和常用仪器装置,(五)溶剂萃取在分析化学中的应用等五章,并附有实验示例部分。

第一章从学生已有的关于分配定律的基本概念出发,阐述分配定律产生偏离现象的原因,以及严格地表述分配定律的公式。同时,引入在实际工作中常常应用的分配比,萃取效率,分离系数等基本概念;并用图表、计算等方式适当联系实际,把这几个主要概念及其相互关系,讲解清楚,从而为讨论以后的问题,打下必要的基础。第二章在简要概述一般的萃取过程之后,主要通过形成金属螯合物和形成离子缔合物这两种类型的实例,着重说明无机物能被有机溶剂所萃取的基本原理。读者还可以通过附录中表(2-1)和(2-2),举一反三,扩大知识。如有必要,还可进一步查阅本书引出的有关参考书刊,继续深入钻研。最后,对于溶剂的特性和溶剂的选用,也作了介绍。第三章着重对形成金属螯合物的萃取平衡,比较详细地讨论了影响因素和萃取条件的选择问题;并举例说明了金属螯合物萃取曲线的应用;对于形成离子缔合物的萃取平衡,只举常见实例,直接引出公式,说明意义,根据实例具体分析影

响因素。至于公式推导,一概从略。关于影响萃取速度的主要因素问题,本章仅就螯合物萃取和离子缔合物萃取两个类型,作一简要叙述。第四章主要就分批萃取和连续萃取的常用仪器设备和操作技术,作简要介绍。第五章溶剂萃取在分析化学中的应用,由于考虑到本书主要供学生学习分析化学和青年教师备课时参考,也考虑到近年来溶剂萃取与许多仪器分析的配合应用,在研究工作方面发展迅速,应用范围也日益增多,因此着重通过一些实例,概括地介绍溶剂萃取与仪器分析结合应用的主要途径。对于溶剂萃取在定性分析方面的应用,只作了一般介绍。

本书讨论的专题,既是分析化学教材中,因限于篇幅,不可能详细阐述的问题;也是近代分析上应用较广的分离技术问题。因此本书内容,一方面注意了反映溶剂萃取在分析化学中应用的发展方向 and 新的成就;也注意尽可能从学生实际水平出发,深入浅出地进行讲述,以便部分优良学生能通过本书的阅读,把有关的知识扩大和提高一步。同时为了对青年教师备课和进修提高有所帮助,使这本书能起到青年教师阅读有关专门著作的桥梁作用,本书除附有实验示例,供青年教师进行基本实验的参考外,并对书中叙述比较简略的部分引注参考书刊,书末附有引用的文献目录,可供进一步阅读时参考。

本书初稿写完后,成都工学院分析化学教研组和稀有元素工学教研组以及部分兄弟院校的许多同志,提出了宝贵意见和建议。附录的实验示例部分,曾经成都工学院分析化学教研组的几位青年教师进行试验。本书由韩葆玄同志初审,汪葆浚同志复审,提出了宝贵意见,仅此志谢。

由于编者经验不足,水平有限,书中谬误不当之处,尚希读者批评指正。

编 者

目 录

编写说明	v
引言	1
第一章 基本定律和基本概念	2
§ 1-1 分配定律	2
§ 1-2 萃取效率与分配比	4
§ 1-3 分离系数与分配比	7
第二章 萃取过程和可萃取络合物的形成	8
§ 2-1 萃取过程	8
§ 2-2 可萃取络合物的主要类型	9
I 金属螯合物的形成	9
II 离子络合物的形成	10
§ 2-3 溶剂的特性和溶剂的选用	11
第三章 萃取平衡和萃取条件的选择	14
§ 3-1 形成金属螯合物的萃取平衡	14
§ 3-2 在螯合物萃取过程中几个主要因素的影响和萃取条件的选择	17
I 螯合剂的影响与螯合剂的选用	17
II pH 的影响	18
III 有机溶剂的影响	19
IV 螯合物萃取的选择性	19
§ 3-3 金属螯合物萃取曲线的应用示例	21
§ 3-4 形成离子络合物的萃取平衡	23
I 用氯化四苯砷萃取镨酸根离子	23
II 用乙醚萃取盐酸溶液中的 Fe(III) 离子	24
III 盐析作用	25
§ 3-5 影响萃取速度的主要因素	26
第四章 溶剂萃取技术和常用仪器装置	27
§ 4-1 分批萃取	27
§ 4-2 连续萃取	29
I 有机溶剂较水轻时常用的仪器装置	29
(1) 赫柏林改良式连续萃取器	29

(2) 施瑪尔式連續萃取器.....	30
II 有机溶剂較水重一般采用的仪器裝置.....	31
(1) 玻柱式連續萃取器.....	31
(2) 儲器式連續萃取器.....	31
第五章 溶剂萃取在分析化学中的应用	32
§ 5-1 在比色分析中的应用.....	32
§ 5-2 在螢光分析中的应用.....	33
§ 5-3 在火焰光度分析中的应用.....	34
§ 5-4 在光譜分析中的应用.....	35
§ 5-5 在极譜分析中的应用.....	36
§ 5-6 在其他定量分析方法中的应用.....	38
§ 5-7 在定性分析中的应用.....	38
参考文献	42
附录	45
(一) 溶剂萃取应用示例——实验部分.....	45
I 萃取比色法測定微量鎳.....	45
II 萃取分光光度法測定鉍.....	47
III 鉍的极譜測定——用乙醚萃取分离干扰元素.....	50
(二) 参考附表.....	53
表 2-1 分析化学中萃取体系的主要类型.....	53
表 2-2 分析化学中常用的一部分螯合剂应用示例.....	56
表 2-3 萃取分离常用的重要有机溶剂的物理常数.....	59

引 言

溶剂萃取在有机化学上,早已成为一种分离提纯的基本技术。溶剂萃取在分析化学中的应用,近年来日益广泛,这方面的研究工作也正在不断发展。这种分离浓集方法简便快速,对于痕量物质的分离浓集特别有效。由于相间界面不大,没有固态沉淀生成,所以应用此法,可以克服沉淀法的主要缺点——常常产生共沉淀现象^①,而达到痕量元素的分离浓集的目的,因此此法可与色层分离法和离子交换分离法等媲美^[1]。本书主要讨论无机分析化学中溶剂萃取的应用。在无机化合物的溶液中,加入与水不相互溶的有机溶剂,借助溶剂^②本身,或另外加入的萃取剂^③的作用,使无机化合物被有机溶剂所萃取,以达到分离的目的^[2]。此法既可用于大量元素的萃取分离,更适合于痕量元素的浓集与分离。例如欲从含有大量的其他元素的溶液中,分离痕量的一种元素,或先把待测定的痕量元素浓集后,再应用比色法、光谱法、极谱法或其他方法,进行定量测定,溶剂萃取法都是很有有效的方法。

① 长期以来,人们都认为,萃取分离方法的优点之一,在于它没有类似共沉淀的现象。但根据现有大量事实,可认为这种看法,严格地说,是不正确的。如И.П. 阿里馬林(Алимарин)等发现鈣同航,鋁同鈹的羟基喹啉盐的共萃取现象(参考:分析化学与试剂译丛,1964年第1期,16—18页)。B. M. 符多文科(Вдовенко)等也发现,用甲基基酮萃取硝酸鈹酰时,铈、鈣、鋁等也有共萃取现象。

② 溶剂是指构成連續有机相的液体。包括:萃取溶剂,即与被萃取物有化学結合的溶剂,如磷酸三丁酯等;惰性溶剂或稀釋剂,即与被萃取物沒有化学結合的溶剂,如苯、煤油等。

③ 萃取剂是指与被萃取物有化学結合的有机试剂,包括:螯合萃取剂,如8-羟基喹啉等;中性萃取剂,如磷酸三丁酯等;离子萃取剂,如氯化四苯砷等。

第一章 基本定律和基本概念

§ 1-1 分配定律

当仅有溶质 A 同时溶于两种互不相溶的溶剂时, 假如一种溶剂为水, 另一种为有机溶剂, 则溶质 A 按一定的比例分配于此两溶剂中。如果 A 在两相间分配的平衡浓度分别为 $[A]_{\text{水}}$ 、 $[A]_{\text{有}}$, 则根据能斯脱(Nernst)分配定律, $[A]_{\text{水}}$ 与 $[A]_{\text{有}}$ 之间有下列关系:

$$\frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}} = K_D \quad (1-1)$$

上式中 K_D 称为分配系数。只有当溶质 A 在溶液中的浓度极低, 并在两相中的分子状态相同时, K_D 在一定温度下才为常数, 而与溶质在整个体系中的总浓度无关。

表 1-1 中所列的数据是 A. A. 亚科夫金(Jakovkin)研究碘在水和 CCl_4 之间的分配时求得的。由表可以看出, 在低浓度时, K_D 基本上为一常数, 而浓度高达一定值时, K_D 值就增大。因此只有当溶质在溶液中的浓度极低时, 用(1-1)式来表述分配定律, 才是正确的。

表 1-1 在 25°C 时, 碘在水和 CCl_4 之间的分配^[3]

$[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}$ [I_2 在 H_2O 中的浓度(克/升)]	$[\text{I}_2]_{\text{CCl}_4}$ [I_2 在 CCl_4 中的浓度(克/升)]	$K_D = \frac{[\text{I}_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}}$
0.2913	25.61	87.91
0.1934	16.54	85.51
0.1276	10.88	85.30
0.0818	6.966	85.13

在无机分析化学中, 实际上所遇到的情况是, 溶质在溶液中的浓度相当大, 因此应用(1-1)式常常会发生偏离。在此情况下, 严

格地说来, 分配系数应以溶质 A 在两相中活度之比 P_A 表示。在平衡时, P_A 为常数。设 a_k 和 $a_{\text{有}}$ 分别代表溶质 A 在水相和有机相中的活度, 而 γ_k 、 $\gamma_{\text{有}}$ 分别代表溶质 A 在两相中的活度系数, 则可得下式^[4]:

$$P_A = \frac{a_{\text{有}}}{a_k} = \frac{\gamma_{\text{有}}[A]_{\text{有}}}{\gamma_k[A]_k} = K_D \left(\frac{\gamma_{\text{有}}}{\gamma_k} \right) \quad (1-2)$$

在含有两个以上组分的溶液中, 对每一组分 i 来说, 将有一确定的分配系数 P_i 值。如果有几种组分 A、B……等都能在两相中同时发生分配作用, 则分配系数 P_A 、 P_B ……等值, 并不因其他组分的存在而有所改变。

在无机分析化学中, 常会遇到另一种情况, 即有某些溶质在一相或两相中存在的分子状态有所不同, 这时应用(1-1)式, 也会发生偏离, 因而应对(1-1)式加以修正^①。

在实际工作中, 溶质 A 在两相中以各种化学形式进行分配的总浓度之比, 是一个容易测得的实验量, 称为分配比 D ^[5]。

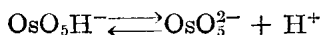
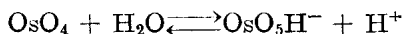
$$D = \frac{\text{有机相中溶质 A 的所有各种化学形式的总浓度}}{\text{水相中溶质 A 的所有各种化学形式的总浓度}} \\ = \frac{[A_1]_{\text{有}} + [A_2]_{\text{有}} + \cdots [A_i]_{\text{有}}}{[A_1]_k + [A_2]_k + \cdots [A_i]_k} \quad (1-3)$$

式中 $[A_1]_{\text{有}}$ 和 $[A_1]_k$ ……分别代表溶质 A 在有机相和水相中的不同化学形式的浓度。只有在比较简单的体系中, 参与分配的溶质只有一种, 而溶质在两相中存在的分子状态又都相同, 且溶质在两相中的浓度极低的情况下, 分配比 D 才等于分配系数 K_D 。

例如四氧化锇在四氯化碳和水中的分配过程, 可用下述各反应式加以说明^[4,6]。我们知道, 四氧化锇在四氯化碳中主要为单体 (OsO_4), 但在浓度较高时, 则聚合为四聚物 $(\text{OsO}_4)_4$ 。

① 参考 Eugene W. Berg, "Physical and Chemical Methods of Separation", p. 52—53, McGraw-Hill, New York (1963)。

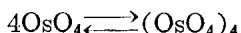
(1) 在碱性溶液中, OsO_4 在水相中分两步进行水解和离解:



(2) OsO_4 在有机相(CCl_4)和水相中进行分配:



(3) OsO_4 在有机相中进行聚合作用:



(4) OsO_4 在两相中分配比可用下式表明:

$$D = \frac{[\text{OsO}_4]_{\text{有}} + 4[(\text{OsO}_4)_4]_{\text{有}}}{[\text{OsO}_4]_{\text{水}} + [\text{OsO}_5\text{H}^-]_{\text{水}} + [\text{OsO}_5^{2-}]_{\text{水}}} \quad (1-4)$$

§ 1-2 萃取效率与分配比

实际的萃取效率(或萃取百分率)常常用 E 表示, E 与分配比 D 的关系如下^[7]:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\text{溶质 A 在有机相中的总含量}}{\text{溶质 A 在两相中的总含量}} \times 100 \\ &= \frac{[A]_{\text{有}} \times V_{\text{有}}}{[A]_{\text{有}} \times V_{\text{有}} + [A]_{\text{水}} \times V_{\text{水}}} \times 100 \\ &= \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100 \end{aligned} \quad (1-5)$$

式中 $V_{\text{水}}$ 和 $V_{\text{有}}$ 分别代表水相和有机溶剂的体积。

从上式可见, E 的大小, 决定于分配比 D 和体积比 $\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}$ 这两个因素。即 D 愈大, 体积比愈小, 则萃取效率愈高。在分析化学中, 一般常用等体积的溶剂来进行萃取, 在此情况下, $V_{\text{水}} = V_{\text{有}}$, 则

$$E = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (1-6)$$

此时萃取效率完全取决于分配比 D , E 与 D 的关系可由图 1-1 的

曲线表明^[6]。由曲线可以看出：当分配比 D 不断增大时，萃取效率 E 也不断增大，萃取就易于进行完全。

当分配比 D 不高时，本来可增加有机溶剂的用量，以减小体积比来提高萃取效率，但因溶剂的体积增大，溶质在有机相中的浓度要降低，因而往往不利于进一步的分离和测定工作。故在实际工作中，常常采取连续几次萃取的办法，分几次加入溶剂，以提高萃取效率。

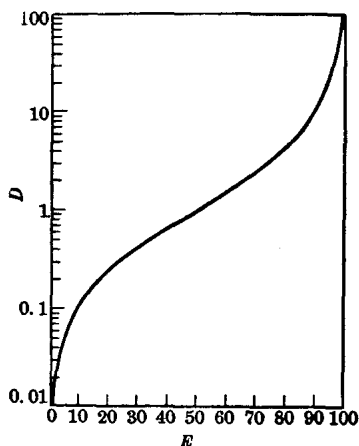


图 1-1 D 与 E 的关系曲线

设在 $V_{\text{水}}$ 毫升的水溶液内，含有 W_0 克溶质 A，如用 $V_{\text{有}}$ 毫升与水不互溶的有机溶剂进行一次萃取，以 W_1 表示第一次萃取后溶质在水溶液内剩余的量，则分配比 D 应为：

$$D = \frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}} = \frac{\frac{W_0 - W_1}{V_{\text{有}}}}{\frac{W_1}{V_{\text{水}}}}$$

或

$$W_1 = W_0 \cdot \frac{V_{\text{水}}}{DV_{\text{有}} + V_{\text{水}}}$$

如再用 $V_{\text{有}}$ 毫升新鲜溶剂进行第二次萃取，并以 W_2 表示经第二次萃取后溶质在水溶液中剩余的量，则

$$W_2 = W_1 \cdot \frac{V_{\text{水}}}{DV_{\text{有}} + V_{\text{水}}} = W_0 \left(\frac{V_{\text{水}}}{DV_{\text{有}} + V_{\text{水}}} \right)^2$$

如果每次用 $V_{\text{有}}$ 毫升溶剂继续萃取，则经过 n 次萃取后，溶液中剩余溶质的量 W_n 为：

$$W_n = W_0 \left(\frac{V_{\text{水}}}{DV_{\text{有}} + V_{\text{水}}} \right)^n = W_0 \left(\frac{1}{D(V_{\text{有}}/V_{\text{水}}) + 1} \right)^n \quad (1-7)$$

显然, W_n 极小时, 溶质 A 基本上被萃取。从(1-7)式可知, 分配比 D 与容积比 $\frac{V_{\text{有}}}{V_{\text{水}}}$, 对 W_n 的影响是相同的。从表 1-2 可以看出 W_n 随 $D\left(\frac{V_{\text{有}}}{V_{\text{水}}}\right)$ 变化的情况^[8]。

表 1-2

$D(V_{\text{有}}/V_{\text{水}})$	W_0	W_1	W_2	W_3
1	100	50	25	12.5
10	100	9	0.8	0.07
100	100	1	0.01	
1000	100	0.1		

由表 1-2 可见, 当 $\frac{V_{\text{有}}}{V_{\text{水}}} = 1$ 和 $D = 1000$ 时, 在第一次萃取后, 约有 99.9% 的溶质被萃取而进入有机相, 而水相中仅余溶质 0.1%; 如 $D = 100$, 要达到同样结果, 则 $\frac{V_{\text{有}}}{V_{\text{水}}}$ 应相应地变为 10, 即有机溶剂的体积应为水的 10 倍。仅仅从萃取的观点来说, 借增加溶剂的体积比, 以补偿 D 值的降低, 似乎是有利的, 但在测定时往往不希望溶液的浓度降低。例如用萃取比色法进行测定时, 应尽可能避免萃取溶液的稀释。显然, 如果萃取溶剂的用量不变, 用少量的溶剂分数次进行连续萃取, 比一次萃取更为有效。

例 有 10 毫升含碘 1 毫克的水溶液, 用 9 毫升 CCl_4 萃取: (1) 全量一次萃取, (2) 每次用 3 毫升分三次萃取。求水溶液中剩余的碘量, 并比较萃取效率。(假如 $D = \frac{[I_2]_{\text{CCl}_4}}{[I_2]_{\text{水}}} = 85$ 。)

解: 根据(1-7)式, 得:

$$(1) W_1 = 1 \times \frac{10}{85 \times 9 + 10} = 0.013 \text{ 毫克}$$

故进行一次萃取的萃取效率 $E_1 = 98.7\%$ 。

$$(2) W_3 = 1 \times \left(\frac{10}{85 \times 3 + 10} \right)^3 = 0.0001 \text{ 毫克}$$

故分三次萃取的萃取效率 $E_3 = 99.99\%$ 。

§ 1-3 分离系数与分配比

溶剂萃取在分析化学中常常作为一种重要的分离方法。为了说明两种溶质的分离效率,因而有必要引入分离系数这一概念。若在同一体系中有两种溶质 A 和 B, 它们的分配比分别为 D_A 和 D_B , 则分离系数 β 的意义可表述如下:

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} = \frac{[A]_{\text{有}}/[A]_{\text{水}}}{[B]_{\text{有}}/[B]_{\text{水}}} = \frac{[A]_{\text{有}}/[B]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}/[B]_{\text{水}}} \quad (1-8)$$

从上式可见, 分离系数 β 表明了两种溶质在有机相中的平衡浓度之比, 与在水相中的平衡浓度之比相差多少倍^[9]; 它表征了两种溶质的分离效率。一般说来, 易被萃取的物质的分配比与不易萃取的物质的分配比, 相差愈大, 两种物质的分离效率愈高。例如, (1-8)式中, 如果 D_A 之值很大, 而 D_B 之值极小, 则溶质 A 和 B 的完全分离, 易于迅速达到; 如果 D_A 与 D_B 的数值很接近, 则 β 接近于 1, 即两溶质在一般情况下, 难于完全分离。

第二章 萃取过程和可萃取络合物的形成

§ 2-1 萃取过程

一般在萃取过程中,主要发生三种重要作用^[10]: (1)在水相中的化学作用;(2)可萃取物在两相中的分配作用;(3)在有机相中的化学作用。这三种作用几乎是大多数萃取体系所共有的。在无机分析化学中所遇到的许多无机化合物,在水溶液中,由于水分子的极性较强,在电解质离子电场的作用下,水的极性分子被定向而排列在离子的周围,同时水的分子也吸引离子使离子间的静电吸引力大大减弱,因而极易离解成离子;水分子更进一步与带电的离子结合成为水合离子,从而使无机化合物极易溶解于水中。因此要用极性较弱的有机溶剂萃取这种水合离子,显然是较困难的。为了从水相中萃取一种金属离子,一般需要利用萃取剂或萃取溶剂在水相中与水合金属离子作用,使之生成一种不带电荷的,而易溶于有机溶剂的化合物。例如,要从硝酸铝的水溶液中萃取 Al^{3+} 离子,就可于溶液中加入萃取剂(如 8-羟基喹啉),使 Al^{3+} 离子与之作用,生成 8-羟基喹啉铝,此种络合物分子即可被有机溶剂(如三氯甲烷或苯等)萃取。

在金属离子的萃取过程中,形成不带电荷的、可萃取的络合物,是极其重要的步骤。这种作用是由于萃取剂在水相中能够把围绕在金属离子周围的配位水分子挤掉,使自己与金属离子形成一种不带电荷的金属络合物,这种络合物往往易溶于有机溶剂而被萃取。

金属离子与萃取剂作用所形成的各种可被有机溶剂萃取的络合物,其类型很多。除上述 Al^{3+} 离子与 8-羟基喹啉作用,生成螯

合物而被三氯甲烷萃取以外, 还有如 Ge^{4+} 离子可在盐酸溶液中生成 GeCl_4 而被四氯化碳萃取^[10]; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 在硝酸溶液中与磷酸三丁酯(TBP)作用, 生成可萃取的络合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 而被苯萃取; 三氯化铁在强的盐酸溶液中与乙醚生成络盐 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}^+, \text{FeCl}_4^-]$ ^① 而被萃取。此外, 还有形成杂多酸络合物而被萃取的, 如磷钼酸可被辛醇或苯萃取; 也有以单质形式被萃取的, 如碘的水溶液可被四氯化碳萃取; 也有以氧化物形式被萃取的, 如 OsO_4 或 RuO_4 的水溶液可被四氯化碳萃取等^[1,2]。

§ 2-2 可萃取络合物的主要类型

无机分析化学中应用最广的可萃取络合物, 主要为螯合物及离子缔合物这两大类^②, 因此下面将着重讨论这两类络合物的形成。

I 金属螯合物的形成^[11]

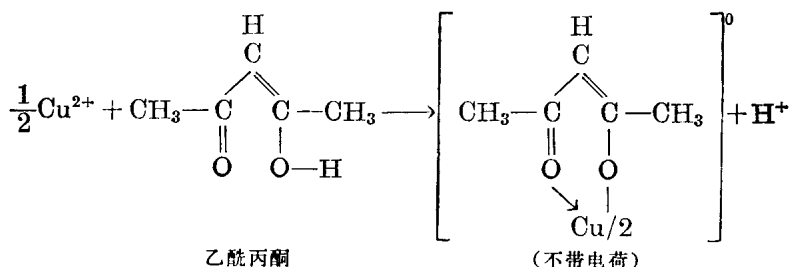
这一类络合物, 主要包括最重要和应用最广的中性金属螯合物, 它们是由金属阳离子与螯合萃取剂(以后简称螯合剂)的阴离子相结合而形成的中性分子。例如 Cu^{2+} 离子与螯合剂乙酰丙酮的反应如下:

① 含氧有机溶剂与强的无机酸作用, 可形成类似盐类的化合物, 称为络盐。如

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} + \text{HCl} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{OH}^+ \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \right] \text{Cl}^-$$

FeCl_3 在强的 HCl 溶液中生成络阴离子 FeCl_4^- , 而与乙醚所形成的络离子 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}^+]$ 结合, 生成络盐 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}^+, \text{FeCl}_4^-]$, 而被乙醚萃取。

② 关于萃取体系的分类问题, 各国科学家尚有不同意见。目前对于各种萃取过程的机理, 研究得还不够全面, 而已知的萃取过程中, 又往往发现不只发生一种机理, 加以萃取条件不同, 萃取机理也有改变, 因此各种萃取体系, 尚难截然划分。



有许多螯合剂阴离子都具有两个或更多的配位基(通常具有氧、氮和硫等碱性原子)。配位基与配位基之间互相隔开,以便与金属离子键合而形成环状结构。一般形成的五原子环或六原子环,都很稳定。

能与金属离子形成五原子环的较为重要的萃取剂有双硫腙、铜铁试剂和 8-羟基喹啉等;能形成六原子环的重要萃取剂有乙酰丙酮、噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)等(详见附录表 2-1 和表 2-2)。

此外还有少数能形成四原子环的萃取剂,如二乙基二硫代氨基甲酸钠 $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\text{C}}=\text{S}-\text{Na} \right]$ 也常应用于某些离子的萃取分离(见附录表 2-1)。

II 离子缔合物的形成

离子缔合物是一类由金属络离子借静电引力的作用,与其他异电性离子缔合而成的不带电的络合物。金属络离子一般是金属与溶剂或萃取剂配位而形成的。根据金属在离子对中是位于络阴离子部分,还是位于络阳离子部分,离子缔合物又可分为两类^[12]。第一类离子缔合物为金属位于离子对中的阳离子部分。例如用异丁醇(用 BuOH 代表)萃取硝酸铀酰,生成的可萃取络合物 $[\text{UO}_2(\text{BuOH})_6]^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$ ^[10] 分子中,金属与溶剂分子配位生成的络离子系位于离子对的阳离子部分;如 $[\text{Cu}(2,9\text{-二甲基二氮杂菲})_2]^+$,