

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

国际纯化学和应用化学联合会

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

Y. 马库斯, A. S. 柯特斯, E. 扬聂编

青石 译

原子能出版社

1978

内 容 简 介

本书以表格形式列出了不同条件下金属离子在有机磷萃取剂和烷基铵盐萃取剂体系中的平衡常数。本书是在大量文献调研基础上汇编而成, 主要包括1947—1969年期间的文献资料, 也包括一些更近的数据, 并附有原始文献, 以供查阅。

本书对从事化工、冶金、制药、核材料等方面的科研生产人员有一定参考价值, 高等院校有关专业师生亦可参考。

EQUILIBRIUM CONSTANTS OF LIQUID-L- LIQUID DISTRIBUTION REACTIONS

Compiled by

Y. Marcus, A. S. Kertes and E. Yanir

液-液分配反应的平衡常数

Y. 马库斯, A. S. 柯特斯, E. 扬聂 编

青石 译

原子能出版社出版

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)

☆

开本787×1092¹/₃₂·印张 7 ³/₈·字数 164 千字

1978年10月北京第一版·1978年10月北京第一次印刷

统一书号: 15175·120

定 价: 0.78 元

目 录

引言	1
1. 概述	1
2. 范围	1
3. 一般安排	2
4. 萃取剂, 配位体和金属离子的排列次序	3
5. 反应	4
6. 平衡常数	5
7. 温度	5
8. 条件	6
9. 参考资料	6
附录 1 萃取剂表	6
附录 2 略字表	11

表

一、磷酸酯	13
1. 磷酸三正丁酯 (TBP)	13
2. 磷酸三异丁酯 (TiBP)	70
3. 磷酸三辛酯 (TOP)	71
二、磷酸和焦磷酸	72
1. 二丁基磷酸 (HDBP)	72
2. 二乙基己基磷酸 (HDE-HP)	97
3. 二异戊基磷酸 (HDiAP)	117
4. 二辛基磷酸 (HDOP)	118
5. 一丁基磷酸 (H ₂ MBP)	122
6. 单(2-乙基己基)磷酸 (H ₂ MEHP)	123

7. 二-对-氯苯基磷酸 (HDpCl-PhP)	124
三、磷酸酯和次磷酸酯	130
1. 丁基磷酸二丁酯 (DBB'P)	130
2. 甲基磷酸二异戊酯 (DAM'P)	135
3. 二辛基次磷酸辛酯 (ODO'P)	141
四、氧化烃基磷	142
1. 氧化三丁基磷 (TB'PO)	142
2. 氧化三辛基磷 (TO'PO)	147
3. 氧化三苯基磷 (TPh'PO)	155
4. 次甲基-双-氧化二己基磷 B (DHx'PO)M' ...	157
五、伯胺和仲胺	159
1. Primene JMT	159
2. Amberlite LA-2	160
3. 二癸基胺 (DDA)	161
4. 二异壬基胺 (DiNA)	163
六、叔胺	164
1. 三辛基胺 (TOA)	164
2. 三异辛基胺 (TiOA)	179
3. 三壬基胺 (TNA)	182
4. 三癸基胺 (TDA)	183
5. 三(十二烷基)胺 (TLA)	185
6. Alamine-336	208
7. 三苄胺 (TBzA)	209
七、季铵盐及其它“鏰”盐	210
1. Aliquat 336	210
2. 三辛基甲基铵 (TOMA)	210
3. 三(十二烷基)甲基铵 (TLMA)	210

4. 十六烷基·苄基-二甲基铵	212
5. 四己基铵 (TtHxA)	212
6. 四庚基铵 (TtHpA)	214
7. 四苯基铷 ⁺	223
8. 四苯基磷	228

引 言

1. 概述

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, 在1963年决定增补“稳定常数”* 的表, 当时它正在出包括金属络合物的分配平衡常数的第二版。螯合物和非螯合体系的萃取平衡都将包括在增补之内。很快就发现编辑这些数据的工作量很大, 而且材料必须进行不同的组织, 这就使得把这些数据不加区分地包括在计划于1968年(后来拖延到1971年)出版的稳定常数第二版增补中成为不可能。那时决定 D. Dyrssen 和 H. Freiser 编辑螯合体系的数据, 而 Y. Marcus 和 A. S. Kertes 编辑非螯合体系的数据。后两位作者在此工作中得到了美国国家标准局的经济支持, 这对于有力地推进此工作是很有帮助的。

对于1965年发表的文献所作的调查表明, 有关数据大约四分之三是关于有机磷萃取剂的。可以设想在1955—1967年间情况相同, 而且在更早期这些萃取剂也构成了所报道的萃取剂的一大部分。因此编辑这些数据将是整个工作的重要部分。

在国际纯化学和应用化学联合会分析化学部平衡常数委员会的活动范围内, 又完成了烷基铵盐萃取剂有关数据的汇编工作。

2. 范围

在1947年以前发表的关于金属络合物分配反应的平衡常

* “金属离子络合物的稳定常数”第二版, 由 L. G. Sillén (无机配位体) 和 A. E. Martell (有机配位体) 编辑, 化学会, 伦敦, 特别出版物 17 号 (1964)。

数的文章非常少。所以本汇编的文献调研一般涉及了1947—1969年期间。也包括了某些更近的1970年到1971年发表的资料。然而对某些萃取剂，如醚类和酯类，重要的出版物、书刊是1947年以前的。因此对醚类和酯类，分别调研到认为合适的更早的时期。

寻找资料的主要途径是通过“化学文摘”(Chemical Abstracts)，用从“核子科学文摘”(Nuclear Science Abstracts)、“引证索引”(Citation Index)、评论性论文、会议报告和细读过的文章的参考资料中得来的材料作补充。根据编辑“平衡常数”的作法，编者的方法是由上列来源之一中找到出处以后，努力去阅读每一篇原文。

与其去收集文献中报道的所有体系倒不如仅仅限于收集常用的萃取剂，这无疑会有很大的用处。于是，目的是要取得选定的体系的全部有用资料。因此，作者的判断就包括在内了。他们欢迎对明显的遗漏提出各种建议。发现几种有机磷萃取剂虽然已在实际萃取工作中使用，但其平衡常数没有报道过，编者也无法由原始书刊中得到。因此，在表中实际上列出的萃取剂种类比作为文献调研基础的种类要少相当多。文献调研的种类组成了本引言的附录1。

金属离子的分配平衡常常与其它物质的平衡有关，那些平衡中包含了与金属离子共存的萃取剂和(或)无机配位体。因此，水、酸和萃取剂本身的分配都是重要的反应。萃取剂的电离(主要在水相中)，它的二聚化或进一步的聚合，和它与其它溶剂的结合的平衡数据也是重要的。所以，在金属分配的多相平衡之外，在本汇编中也包括了与全部的萃取反应有关的其它多相和均相平衡。

3. 一般安排

“稳定常数”所取得的巨大成功，鼓励作者们尽量按照它已作的一般安排方法去做。而本汇编所处理的体系的本质决定了与那样的作法有差别。这差别主要归因于有两种反应剂参与和金属离子的结合：萃取剂及无机配位体，而不是螯合体系平衡中的一种反应剂。当然，在分配平衡中，正是萃取剂具有主要意义，而无机配位体常常只有第二位的重要性。所以在本表中首先是按萃取剂分类，而在处理了不包含配位体的平衡之后，再对每种萃取剂按照配位体细分类。对于中性* 萃取剂，当金属离子被萃取时需要一种阴离子配位体来中和电荷。酸性萃取剂通常本身充当阴离子配位体，尽管在某些情况下它们同样可以充当溶剂化萃取剂。这样就难以对可能存在的无机阴离子的作用作出一般的概括。因此，在所有情况下，分配反应都按存在的属于水相主要成份的无机阴离子进行细分类，而不论它是否实际上充当配位体。

对每一个分配体系报出的是化学反应，平衡常数，温度，水相组成，有机相组成及原文的参考资料。同“稳定常数”的作法相反，没有给出测定方法，因为在绝大多数情况下，都是简单地对平衡的两相进行分析，经常是用放射性测定法。引用的文献分别列在为每种萃取剂编辑的数据之后。

4. 萃取剂，配位体和金属离子的排列次序

因为在表中只考虑了有限数目的萃取剂，所以它们是按照化学性质和萃取反应化学来排列的，如附录1所示，而不象“稳定常数”的有机配位体部分中那样按其经验式排列。

对于每种萃取剂，只要他们适用并且只要数据能得到的话，以给定的次序列出平衡如下：

* Y. Marcus and A. S. Kertes, “金属络合物的离子交换和溶剂萃取”, Wiley-Interscience, 伦敦 (1969)。

- (a) 萃取剂的分配。
- (b) 萃取剂的解离。
- (c) 萃取剂的二聚化及进一步聚合。
- (d) 萃取剂同稀释剂和其它溶剂的作用。
- (e) 水的萃取。
- (f) 萃取剂与金属离子的均相平衡。
- (g) 用作为单一配位体的萃取剂的金属离子萃取。
- (h) 用其它配位体(可能的或实际的)的金属离子萃取。

在(h)中配位体按照“稳定常数”中的次序排列,有机配位体,如果存在的话(除萃取剂外),在无机配位体之后。
(f), (g)和(h)中的金属离子按“稳定常数”无机部分的次序排列。

5. 反应

分配平衡通常包含两个以不同比例和金属离子作用的反应剂,它们可以处在不同的质子化状态下。因此,在“稳定常数”中使用的下标和通用记号系统,如 β_2 或 *K_3 ,不能处理这些平衡的复杂性。为了避免不明确和含糊,在每个情况下都给出平衡常数所属的实际平衡反应。使用了如下的符号。

S 表示不电离的萃取剂,如果它电离,则相应写成HS, SA等。所用符号写在表的顶上萃取剂名称附近。

A 表示溶液中的无机配位体,并在每张表的每个小段内在它代表的阴离子名称附近写下它的定义。

M 表示在表的第一行中出现的金属离子。

R 表示未接受质子的胺(因而这种阳离子是 RH^+)。

R^+ 表示季铵离子。

其它反应剂用它们的化学式表示。参与平衡的其它萃取

剂除外，它们或者用在反应式下面一行中作出定义的 S' 表示，这用于仅仅偶然用到的萃取剂，或者用它们的常用略字。这些略字在附录2中列出。[也可和 Y. Marcus, E. Hoffmann 和 A. S. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem, 33, 853 (1971) 作比较]。

在化学符号上的横道表明这些型态是在有机相中。

6. 平衡常数

在 ' $\log K$ ' 的标题下给出了所列反应的平衡常数是10为底的对数值。浓度标度是克分子浓度(克分子 $\cdot$ 升 $^{-1}$)，例外时特别注明。这些数值的可信程度(按原文作者的估计)用以下的惯例来表达。如果常数的误差按 $\log K$ 计是 ≤ 0.07 ，在小数点以后给出两位数字；如果它 > 0.07 但 ≤ 0.2 ，则小数点后给出一位数字；而当它 > 0.2 时，标明其上下限。按照“稳定常数”，用 '?' 表示作者对原文中给出的值有怀疑，而用 '(?)' 表示编者的怀疑，它极为少用。没有这种符号，自然，编者并不保证数据的正确。

在少数情况下，一个反应曾被考察过，但发现它仅仅进行到完全可以被忽略的程度。这样就用 $K \sim 0$ 来表达这个发现。

在一些情况下，平衡常数随温度的改变使得原文的作者能够计算所引用反应的焓变和熵变。它们和 Gibbs 自由能变化一起，对于所写的反应，对 ΔH 和 ΔG 以千卡 $\cdot$ 克分子 $^{-1}$ 和对 ΔS 以卡 $\cdot$ 度 $^{-1} \cdot$ 克分子 $^{-1}$ 给出。没有试图评价这些数据的精确度，它们是按发表值照抄的。

7. 温度

在这个标题下给出研究分配反应的温度，以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。'rt' 表示室温。当编者找不到这个值时，用 '?' 来表示。不幸的是，这种情况在分配平衡研究中比均相络合物形成研究中常见得多。

8. 条件

在‘水相’标题下示出水相的组成，它常常保持恒定的离子介质，即恒定的克分子浓度。标明存在的盐或酸（如配位体已定为 A^- ，则用 HA 等表示），并给出其克分子浓度。如果离子强度保持在一定值，则在开头用 $\mu =$ 表示。常常水相组成有较大的变化，则给出浓度范围或上限。在稀水溶液中，在适用的情况下给出 pH 值。每个给出的数值都是水相的‘起始’组成，而不是它的平衡组成。后者一般很难从发表的数据中推导出来，而前者却至少可以使得平衡数据的实验条件能够重复。

在‘有机相’标题下给出有机组成的有关资料。说明所用的稀释剂，并给出萃取剂在稀释剂中的克分子浓度或浓度范围（或按照作者给出重量百分数）。也给出有机相中任何添加物的性质和浓度。如果有机相是纯的不加稀释的萃取剂，用 S 不稀释或 $100\%S$ 表示。同样，标明的有机相组成也是‘起始’组成而不是平衡组成。

9. 参考资料

本书的参考资料是按照“稳定常数”的办法编的。每种参考资料用两个表明发表年度的数字和一个表明（第一个）作者姓名的的大写字母来描述，还用一个小写字母来区别年度和大写字母相同的参考资料。用了如下的惯例：

64D 由64D从64D或其它来源的数据得出的结论。

64D, 67D 64D和67D的结论和数据实质上相同。

64D/57D 64D由57D的数据得出的结论。

/64D 编者由64D的数据得出的结论。

附录1 萃取剂表 对分配平衡常数进行了文献调查的萃取剂
I、有机磷萃取剂

磷酸和焦磷酸

二丁基磷酸 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POOH}$

二(2-乙基己基)磷酸 $(2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_2\text{POOH}$

二异戊基磷酸 $(2\text{-CH}_3\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POOH}$

二辛基磷酸 $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$

丁基磷酸 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PO}(\text{OH})_2$

2-乙基己基磷酸 $(2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O})\text{PO}(\text{OH})_2$

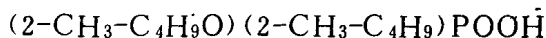
二辛基焦磷酸*



二-对-氯苯基磷酸 $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{POOH}$

膦酸和次膦酸

二异戊基膦酸*



二辛基次甲基二膦酸*

**磷酸酯**

磷酸三正丁酯 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$

磷酸三异丁酯 $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$

磷酸三丁氧基乙酯* $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{PO}$

磷酸三正辛酯 $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{PO}$

焦磷酸四丁酯* $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$

膦酸酯和次膦酸酯

丁基膦酸二丁酯 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PO}$

苯基膦酸二丁酯* $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$

甲基膦酸二异戊酯 $(2\text{-CH}_3\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{PO}$

次甲基二膦酸四丁酯* $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$

次甲基二膦酸四己脂* $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$

二辛基次膦酸辛酯 $(C_8H_{17}O)(C_8H_{17})_2PO$

氧化烃基膦

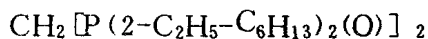
氧化三丁基膦 $(C_4H_9)_3PO$

氧化三辛基膦 $(C_8H_{17})_3PO$

氧化三苯基膦 $(C_6H_5)_3PO$

次甲基双氧化二己基膦 $CH_2[P(C_6H_{13})_2(O)]_2$

次甲基双氧化2-乙基己基膦*



II、胺类，铵及其它‘鎓’化合物

胺

Primene JMT

Amberlite LA-2

二异壬基胺 $(i-C_9H_{19})_2NH$

二癸基胺 $(C_{10}H_{21})_2NH$

三辛基胺 $(n-C_8H_{17})_3N$

三异辛基胺 $(i-C_8H_{17})_3N$

三壬基胺 $(C_9H_{19})_3N$

三(十二烷基)胺 三(月桂基)胺 $(C_{12}H_{25})_3N$

Alamine 336 $(C_{8-10}H_{17-21})_3N$

季铵盐及其它‘鎓’盐

Aliquat 336 $(C_{8-10}H_{17-21})_3(CH_3)N^+$

三(十二烷基)甲基铵 $(C_{12}H_{25})_3(CH_3)N^+$

辛基苄基铵二甲基 $(C_8H_{17})(C_6H_5CH_2)(CH_3)_2N^+$

十六烷基苄基胺二甲基 $(C_{16}H_{33})(C_6H_5CH_2)(CH_3)_2N^+$

四庚基铵 $(C_7H_{15})_4N^+$

四苯基钾 $(C_6H_5)_4As^+$

* 调查了它的平衡常数，但未找到。

四苯基磷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$

将陆续出版的Ⅲ至Ⅴ部分

Ⅲ、羧酸和磺酸，酚

辛酸 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$

癸酸 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$

十二碳酸（月桂酸） $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$

环烷酸（类）

十二烷基苯磺酸 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$

二壬基萘磺酸 $(\text{C}_9\text{H}_{19})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

对-异丙苯基酚 $p(i-\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

4-另-丁基-2-(α -甲基苄基)酚

$4-(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_2-[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)]\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$

Ⅳ、惰性溶剂

庚烷 C_7H_{16}

辛烷 C_8H_{18}

癸烷 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

煤油 $\text{C}_{12-20}\text{H}_{26-42}$

环己烷 $\text{cyc-C}_6\text{H}_{12}$

苯 C_6H_6

甲苯 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$

二甲苯 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$

四氯化碳 CCl_4

氯仿 CHCl_3

1,1,2-三氯乙烷 $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$

氯苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

Ⅴ、单官能团的氧衍生物

醇

正-丁醇 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$

异-丁醇 $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$

异-戊醇 $(2\text{-CH}_3)\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$

苯甲醇 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$

正-辛醇 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$

二丁基卡必醇 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$

二异丙基甲醇 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CHOH}$ (原文列入醚类, 译者注)

醚

二乙醚 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

二-正-丙醚 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$

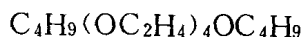
二-异-丙醚 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$

二-正-丁醚 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$

β, β' -二氯二乙基醚 $(\text{ClC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$

乙二醇二丁醚 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$

五醚 (丁基-四乙氧基丁醚) (Pentaether)



酮

二异丙基酮 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$

甲基异丁基酮 $\text{CH}_3\text{CO}-i\text{-C}_4\text{H}_9$

环己酮 $\text{cyc}-(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})-$

1-甲基环己酮 $\text{cyc}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-$

酯

乙酸乙酯 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$

乙酸正丁酯 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCOCH}_3$

乙酸异戊酯 $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OCOCH}_3$

其它

氧化三苯基砷 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$

氧化三辛基胂 $(C_8H_{17})_3AsO$

硝基苯 $C_6H_5NO_2$

硝基甲烷 CH_3NO_2

附录2 略字表

BDB'P 二丁基次磷酸丁酯

B(DHx'PO)M' 次甲基双氧化二己基磷

DAM'P 甲基磷酸二异戊酯

DBB'P 丁基磷酸二丁酯

DBE 二丁醚

D(pCl-Ph)Ph'P 苯基磷酸二对氯苯酯

DiPE 二异丙醚

DPhPh'P 苯基磷酸二苯酯

EDB'P 二丁基次磷酸乙酯

(H)iAM'P 异戊基甲基磷酸

(H)DiAP 二异戊基磷酸

(H)DBP 二丁基磷酸

(H)DpCl-PhP 二对氯苯基磷酸

(H)DE-HP 二(2-乙基己基)磷酸

(H)DiPP 二异丙基磷酸

(H)OPh'P 辛基苯基磷酸

HxOH 己醇

MiBC 甲基异丁基卡必醇

MiBK 甲基异丁基酮

OcOH 辛醇

TBP 磷酸三丁酯

TiBP 磷酸三异丁酯

TB'PO 氧化三丁基磷(三丁基氧磷)