

无机分析中的液体—液体提取法

(英國) T. S. 魏斯特 著

有色金屬工業綜合研究所技術資料研究室譯

1957

无机分析中的液体—液体提取法

評論实际应用 特述冶金分析

(英國) *T. S.* 魏斯特 著

有色金屬工業綜合研究所技術資料研究室譯



*LIQUID-LIQUID EXTRACTION PROCEDURES
IN INORGANIC ANALYSIS*

*A Review of Practical Applications with Particular
Reference to Metallurgical Analysis*

By T. S. West

"Metallurgia", Vol. 53, No. 316—321 (1956).

內 容 提 要

液体—液体溶剂提取是现代分析化学中最重要的分离技术之一，而在冶金分析中具有实际意义。

本書評論了无机分析中的液体—液体溶剂提取技术，特別述及週期表各族金屬在冶金分析中的提取分离問題；在这方面，扼要地总结了国外以往的工作成就，并反映出最近的发展趋势。

本書对于分析工作者在应用和研究液体—液体溶剂提取上具有一定的参考价值。

本書由宁崇德、高盤銘譯，吳紹鳳、金駒光、宁崇德校。

目 录

引 言.....	(1)
第 I 族金属(<i>Cu, Ag, Au</i>)的提取	(6)
第 II _a 族金属(<i>Be, Mg, Ca, Sr, Ba</i>)的提取.....	(13)
第 II _b 族金属(<i>Zn, Cd, Hg</i>)的提取	(16)
第 III 族金属 (<i>Al, Ga, In, Tl</i> 及希土) 的提取.....	(20)
第 IV _a 族金属 (<i>Ti, Zr, Hf, Th</i>)的提取	(30)
第 IV _b 族金属 (<i>Sn, Pb, Ge</i>) 的提取.....	(35)
第 V _a 族金属 (<i>V, Nb, Ta</i>)的提取	(38)
第 V _b 族金属 (<i>As, Sb, Bi</i>)的提取	(42)
第 VI _a 族金属(<i>Cr, Mo, W, U</i>)的提取.....	(46)
第 VII _a 族金属(<i>Mn, Tc, Re</i>)的提取	(51)
过渡金属 (<i>Fe, Co, Ni</i>) 的提取	(53)
参考資料.....	(60)

引 言

現今应用的物料比之若干年前几乎常常是更复杂的。由于复杂性的增加,面临分檢室的問題就变得更为困难,因而由来已久的古典方法在分析特殊試样或产品时不得不被放棄的时期終於来到了。这些方法失效的原因通常是不难設想的;現今的工具、仪器和技术都至少可与前些年相媲美或者更好,而且古典方法的化学也再不能适应伴随欲測組份的其他物質不断增加的多样性。往往,結構性能要求,例如合金,是由加入痕量不大常見的一元素 A 而获得的。这一过程常常終於在合金中尚含有密切相关的元素 B 、 C 及 D , 以求达到稍好的性能。因此,这些复杂性所导致分析化学中的后果是,常常足以使先前用于測定 A 的方法无效。面临了这个問題和不断要求出結果快,分析家往往便轉向开关仪器式的分析。如果不貶損朝向物理分析法的这一現代趋势,那么,應該強調沿着更“化学的”路綫,照例,需要是发明之母,而分离方法的改进就能使古典方法仍然适用了。檢閱一下过去数十年間分析化学的发展可以看出,如色层法、离子交換法和分配法等方法都在逐漸流行。这些技术,能使化学性質极相似的物質有效地、快速地定量分离。它們可以用于除去外来的物質,或者用于提濃欲分析的組份。这样,就有可能应用习用的分析方法,同时,由于所需离子的提純或提濃其結果便为之好轉。

誠然,直到最近这些分离方法的发展,几乎完全同有机化学家和生物化学家有关,不过无机領域內的新近趋势业已表明,它們对无机分析的适应性是变得更加普遍了。在本文里,笔者不打算評論无机分析中液体—液体溶剂提取的整个領域。要全面評論

这样一种方法确实是不可能的，因为許多著作名目并未暗示在原文里存在着溶剂提取法。

借助不溶混溶剂的提取来从水溶液中除去痕量組份，常常是使其与大量其他物質分离的最容易而最有效的方法。即使不呈现100% 的分离，所达到的提濃和提純也都极其有价值。这就是所謂的“提取除去”。当一混合物，例如稀土，从普通物質中提取时，此过程則属于“分級提取”。在其他場合下更好是除去普通物質，例如鑄鉄分析中的鉄，以便捕集小量組分留在水溶液或殘液中。提取法的闡述者时常強調，此法比起其他分离方法中出現共沉淀之类的現象(包括从溶液中固相的沉淀在內)則較优越，然而認真說来，也会产生共提取現象，虽然必須承認它远不是常常出現的。

应用提取法时的要点

应用提取法时首要之点是，選擇一个适当的不溶混溶剂。当良好溶剂有效时，操作簡化而用簡單仪器就足够了。不幸，靠参考純物質的分配性能，即使这样的資料起着指导作用，誰也不能預知从一粗混合物中一溶質的提取性。当然，水合离子傾向于投入溶剂中，而溶剂均能置換溶質分子聚集体中水合的水分子。这一互换过程終于減低溶質的离解，并形成不大亲水的溶剂基，从而傾向于通过界面进入有机相中。溶剂的性質往往可以被含有的适当溶質所改变，如某种使欲提取物形成无电荷螯形化合物的有机化合物即是。用这些方法，除某些鹼金属以外，实际上所有的金属都可能提取。

选定了溶剂，还得考虑系統的選擇性，即主要溶質之間分配比率的差別。所含二溶質分配比率之比(β)是表示選擇性的习惯度量。当此選擇性不如所希望的那样高时，可以应用反提取法，

也就是反提取不要的溶質到水相中。此外，有机相可以用含有能与不要的溶質形成稳定結合的絡合物而与其他物質不起反应的試剂的水相，来平衡而提純之。当然，更好是將絡合剂加入原来的水溶液中，不过，后者存在的其他离子常常参与反应。溶質的表面活性及形成乳狀液的傾向，对于估計方法的实用性起着重要作用。靠加入其他試剂并不是經常都能抑制乳化作用的，因为溶液的离子强度增加对于提取百分率常产生有害影响。有机相和水相的相对密度也得加以考虑，因为这对操作速度具有很大影响。由此根源引起的困难在溶剂不如所用的水稠密时发生常常。溶質轉入有机相能增大后者的密度并减小水相的密度，从而使界面会变得不够分明。在許多場合，这种誤差用比水較稠密的、对提取溶剂的效率没有什么显著干扰的液体来稀釋有机相，就簡單地补偿了。从有机相中回收溶質的容易与否，或在該相中其測定能否用某种方法，諸如測量吸光率、导电率、放射性、比重、粘度等等来进行，当物質欲測定时是重要的，或为以后操作而使溶剂回收呈純淨状态，也得加以考虑。其他要点乃是系統中溶質的化学稳定性、溶質从水相到有机相的轉移速率、溶解或轉移的热量，以及二相的溶混性。在一些場合下热效应极为显著，如用乙醚从鹽酸介質中提取氯化鐵时，而在許多实例中，溶剂和水相的互溶性可以变得如此显著，以致于不仅提取呈現不良，而且溶剂的回收百分率变得非常低劣。在其他場合，由于种种效应的緣故會出現第三相，在这里勿須討論了。溶質在有机相中不稳定性的一实例，是氯化鐵在醚液中的光化还原作用。亞鐵形态是不溶的，在任何光化条件下提取效率均不良。当应用被圍系統，特别是在显出热效应时，有机溶剂的蒸气压就必须考虑了。关于这点，應該看出，通常应用提取法是以在儘可能的低溫下为佳，因为高溫常常終于減低提取。这在許多場合下也許是由于水相中溶質的离解增加所致。

必須考慮分配等溫線的形式，特別是在需要完全提取的情況下。等溫線的理想形式是一條直線，如圖 1 所示，也就是按能斯特定律 (*law of Nernst*)，分配比率與濃度無關。上面的曲線

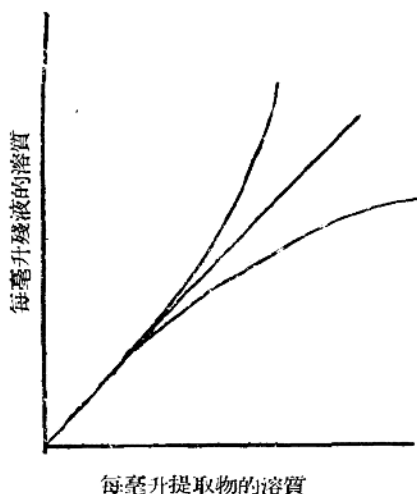


圖 1

表示，分配比率隨溶質濃度而增高的系統；下面的曲線表示，分配比率隨溶質濃度增加而減低的系統性能。少數的溶質服從理想情況，其偏差在濃溶液中最為顯著。在濃度水平達 1% 或以下時，則偏差常可忽視。如果能採用連續提取或對流分配技術，那麼，對於二溶質，或是分配比率或是 β 值則不必一定要大，而實際上，就在最近已提出了一個分離因數僅為 1.06 的稀土元素分離法[1]。然而，幾乎在每個場合，無機提取法是以分批法或單級法來處理的，雖然十分明顯，在今後如應用對流法會使其更為改進。事實的趨勢暗示，可以對將來無機分析中的液體—液體提取技術寄以更多希望。在稀土的分離中取得了驚人成就，而斯

坦巴赫和傅列塞[2]所提出关于金属螯合物的溶剂提取的其他合理步骤,是一个系统分离方案的发展。业已提出一些作用有限的方案,例如,史特拉福特、吴雅特及克尔晓[3]关于砷、铜、铅、锌、铁、铋、汞及镉的方案。

第I族金屬(Cu , Ag , Au)的提取

銅

借助不溶混有机溶剂来从水溶液中提取銅，常常是利用某一螯形化合物或有机酸鹽在非水相中的溶解度。无机銅鹽在水不溶混的有机溶剂中都溶解得不显著，虽然，如氯化銅等化合物均易溶于低級脂肪醇中，以及能与銅鹽形成配位化合物的溶剂（例如，吡啶）中。不过，于銅鹽溶液中加入硫氰化铵时形成的硫氰絡合物可用戊醇和乙醚提取，則为例外。

成为二硫氰吡啶 Cu (二价) 的提取

利用吡啶 (Py) 和硫氰化物使銅沉淀成綠色絡合的、不电离的二硫氰衍生物 $[Cu(Py)_2(CNS)_2]$ ，已被斯巴庫[4—6]提出來作常量和微量銅的定量重量測定。有些工作者应用了三氯甲烷之类的溶剂提取此化合物，以便直接比色測定銅。摩勒和卓格[7]最近已將此法加以更詳盡的檢驗，并且报导，三氯甲烷較之三溴甲烷、氯苯、溴苯、四氯化碳、苯或己烷，是更有效的溶剂。他們还說明，超过形成絡合物所需的过量吡啶或硫氰化物对于反应无显著影响，而在反应剂存在的量均至少为化学計量时的任何条件下提取是完全的。虽然未举出数据，但分配系数似乎十分有利和分配快速。最濃的被提取液含銅为 $0.003M$ ，不过，由于 $0.01M$ 以下的三氯甲烷溶液都由蒸发前者而制备的，似乎显然有可能提取更濃的溶液。可見範圍內的吸收光譜以最大值为 $415m\mu$ 和最小值为 $540m\mu$ 表示。未提到干扰問題，但是查尔克[8]业已指出，

从含鉄量 50 毫克体积 35 毫升的溶液中可以提取毫克量銅：他在 15 秒内达到了完全提取。亞鉄和亞汞离子都有干扰，故必須氧化，而鎳、鈷及銀均不得存在，此外，如鋁、鎰、鉍、錳、鎢、鎂、鋅、鈦及铈等金属可以容許中等量。

成为丁酸銅的提取

魏斯特、萊昂斯和伽尔东〔9〕最近已指出了銅可以提取成丁酸鹽而与其他金属离析。当銅离子溶液以氫氧化物或碳酸鹽处理并調节至一定 pH 值时，加入脂肪酸終于形成可被有机溶剂提取的此酸的銅鹽，因而提供一个离析銅的適切方法。作者們发现，用苯—丁酸系統时达到的提取效率最高，但他們建議代之以 5 % 癸酸的乙酸乙酯試剂，因为前一試剂的气味令人討厭。从介于 $pH 6.3$ 和 10.3 的水溶液中可以完全除去銅，同时錳、鉄、鎳、鉛、鈷及釷都有干扰。在丁酸—苯系統的提取中，只有錳和鉄与銅伴存。值得注意的是，虽然从純溶液中除去釷的溶剂系統試驗一个也沒有，但是釷經常随着銅被共提取。用癸酸—乙酸乙酯系統时，三价鉻、鉍及亞鉄氫化物都妨碍銅的提取。当这些物質不存在时，应用等体积的試剂从 $0.01M$ 溶液中得以完全除去銅。在有机层中銅显色很强，因而被建議可以应用于最終吸光測量。

用乙醯丙酮提取

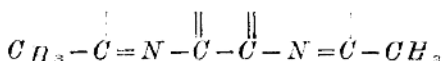
斯坦巴赫和傅列塞〔2〕最近进行了以乙醯丙酮作为提取剂和溶剂的試驗，因为此物質能形成六十多种金属螯合物。通常，乙醯丙酮鹽在有机溶剂中的溶解度比之大多数金属螯合物更为高級，即每升中克数比毫克数。由于物質的溶解度在具有相似分子結構的溶剂中常是最大的，所以斯坦巴赫和傅列塞应用了乙醯丙酮本身作为溶剂。水相常为溶剂所飽和，因而，在提取时不管欲提取金属的量如何，水相中的試剂濃度保持不变。有机相中試剂濃度高时，有可能从較之迄今已成可能的更为酸性的溶液中來

提取金属。这就使稍易水解的一些金属的提取可以采用这类技术了。

铜与锌的完全分离，是以大比例量（含铜和锌各0.1克）的试样，应用乙醚丙酮并借助分批法和連續提取法而达到的。在第一法中，含0.13克锌和0.09克铜的200毫升水溶液在用硫酸调节 pH 至2.1之后，与50毫升（每份）乙醚丙酮进行磁力搅拌。当搅拌5分鐘以后，让其静置并虹吸出乙醚丙酮相。五次提取后不見铜的形迹留在水相中，七次操作得以完全除去铜而锌没有什么损失。在連續提取法中，含同样量离子的300毫升溶液在 pH 2.4时，于一連續提取器中用乙醚丙酮处理4小时。在兩小时之后不見铜的形迹留在水相中。除40微克以外全部铜都从水相中除去，而不能测出锌的损失。

用2,9—二甲基—1,10—二氮菲（新铜试剂）提取

2,2'—二喹啉曾被布列肯立杰、柳維斯和奎克[10]所描述并被霍斯特[11]命名为铜试剂。霍斯特研究了其他几种2,2'联吡啶衍生物，因为这些物质对亚铜有着显著的螯合能力，他指出了存在于这些化合物某些分子中的对铜特效的官能团



但由于制备的困难，二喹啉就被采用为最便利的试剂了。史密斯和麥克口迪[12]应用了2,9—二甲基—1,10—二氮菲作为含有霍氏铜试剂团的试剂，来作亚铜的分光光度测定。作者們称之为新铜试剂。它在 pH 3—10范围内的乙酸鹽缓冲介质中与亚铜离子形成亮橙色絡合物（如9頁所示）。此絡合物用水不溶混的醇类，諸如正戊醇、異戊醇及正己醇，是易于提取的。在作者們所用的条件下，未发现其他离子形成可提取性有色絡合物。分



配系数的测量揭示了正己醇乃是最好的溶剂。此法对于铜量在 0.1—0.01 毫克范围内的提取似乎满意，但作者所涉及的是分光光度测定，因而未着重于提取法的全貌。高含量时是否能提取还不一定，但是几乎明确，极稀的溶液是能提取的，因为检出限量被认为是 0.03 微克。

用二乙基代氨基甲硫羧酸盐、奥克辛 (Oxine)、二硫脲 (dithizone) 及铜试剂提取

二乙基代氨基甲硫羧酸钠 $(CH_3)_2NCS_2Na$ ，可以用于比色测定铜，因为在酸性、中性或碱性溶液中产生强的黄—褐色。不幸，铜化合物颇不溶于水中。但是，它却显著溶于水不溶混的有机溶剂中。其中与比色测定铜有关而广泛应用了的三种溶剂，是戊醇、三氯甲烷及四氯化碳。在所有三种极其广泛应用的溶剂中，四氯化碳的应用比其余的要广泛得多。通常，伴随铜从含有络合剂（如，柠檬酸盐及焦磷酸盐）的碱性水溶液进入有机相的阳离子，是镓、钴和镍[13]。斯特拉福特、吴雅特和克尔晓[3]应用了三氯甲烷从有铅、镍、锌、镉、钴及砷的 2 N 盐酸中，来提取铜、镓、汞及贵金属的二硫脲盐。三价状态砷和少量的铁均易于提取。马腾斯和季仁斯[14]选用了二苯基代氨基甲硫羧酸

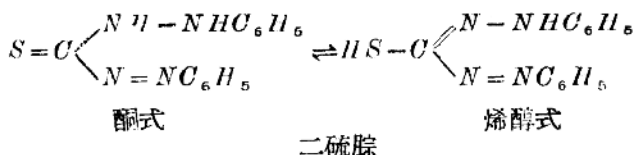
酸鋅的四氯化碳溶液來提取銅。

8-羥基喹啉與很多金屬形成不溶性螯形化合物。這些“奧克辛鹽”大多數都溶於水不溶混有機溶劑中，特別是三氯甲烷中。摩勒[15]試驗了用三氯甲烷提取幾種此類螯合物，並報導了從 $pH 2.7-7.0$ 範圍的溶液中，以及從通常的鹼性溶液中，銅的除去是完全的。摩勒用此法能在四十倍量的鋅和鎳存在下，以 $pH 4.0$ 時提取和 $410m\mu$ 時測量吸光率來測定銅。在摩氏法中，用 $0.01M$ 奧克辛溶液四次提取。此法曾被東特立和薛林敦[16]提出來加以復驗，他們發現了應用 1% 奧克辛溶液（即 $0.07M$ ）時所得的 pH 範圍要大得多。當用 $50-200$ 微克量的不同離子在 50 毫升溶液中操作時，他們報導了在 $pH 2.8-14$ 範圍內銅的提取是完全的。

銅鐵試劑金屬鹽從水溶液中的溶劑提取，業已為福爾曼、馬遜和裴古拉[17]全盤檢驗過。福爾曼及其合作者發現，一般說來，為除去能形成可提取性化合物的毫克或微克量的金屬，用銅鐵試劑提取是勝過於沉淀。例如，就鐵而言，從濃鈷溶液中沉淀是決不會完全的，而提取卻能完全除去。發現了從 10% 鹽酸中銅鐵試劑銅鹽完全被提取，但從 $1-12.5\%$ 硫酸中則不完全。在同樣條件下其他被提取的金屬為四價鈷、三價鐵、鈦、五價鈮、四價錫和六價鉬。

與二苯硫代胍脲（二硫脲）起反應的陽離子比起奧克辛或銅鐵試劑來要少得多。因此，可以說它是比兩者都更有選擇性的。二硫脲所形成的化合物在水不溶混溶劑中比在水中更易於溶解，所以，提取二硫脲金屬鹽到三氯甲烷或四氯化碳之類的溶劑中是簡而易行的。通常選用的溶劑是三氯甲烷。

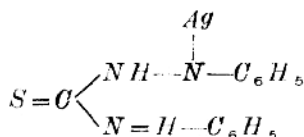
貴金屬在比其他金屬較低的 pH 值時均被提取：如銀和汞的提取在銅的提取是可忽視的條件下，即低於 $pH 2$ 時，實際上是



完全的。銅离子的提取在 pH 值大于 5—6 时是完全的。但是，如为奥克辛鹽提取时，所用試剂的过量、其他电解質的存在、等等，均有显著影响[18]。

金 和 銀

在笔者所考查过的文献中，未查到成为純无机化合物的銀的提取报导，不过，硫氰化物或許是可提取的。已知的銀鹽均溶于几种不溶混溶剂中[19]，但到現在为止，似乎未出現銀离子对非水介質有什么显著特选性的这种系統。另一方面，銀整合物的提取，即使銀不是在可以被溶剂提取成其奥克辛鹽或銅鉄試剂鹽的許多金属当中，也是可能的。用二硫脲提取，可应用于其他貴金属（如，金、鈹、等等），以及汞和銅不存在时来离析少量銀。銀离子与二硫脲甚至在 0.5 N 无机酸溶液中也起反应，而产生易溶于三氯甲烷形成黄色溶液的化合物。鹼性溶液中存在的烯醇式二



硫脲与銀的两个原子起反应。此化合物不是可提取的。二硫脲銀的形成常数极高。从 1 N 的酸中甚至从 6 N 硫酸中提取也完全，对于微克量的銀能达到 90% 的回收。

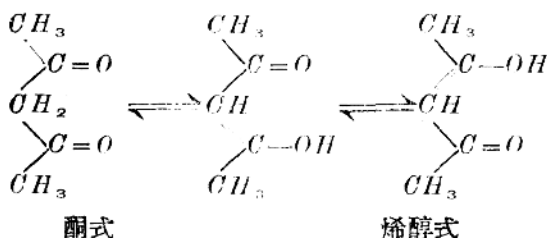
从鹽酸溶液中金以氯金酸形态为乙醚显著提取〔20,21〕。約依和欧吾尔豪賽〔22〕利用此提取使金与鈮分离，但他們选择了乙酸乙酯作为溶剂。鉄、錒、砷及錫均与金一同显著地提取，而鉛、銅、鈉及鉀均与金形成复氯化物，所以干扰提取。氯金酸的提取随着增加稀度而变得不大有利。最近，麥克布雷和約依〔23〕报导，用異丙醚提取溴金酸 ($AuBr_4$) 較之氯金酸更为完全。最适宜的酸度为 $2.5-3 M$ ，但数据是不精确的。超过氯化物提取的另一优点是，在稀溶液中提取时下降几乎不是那么显著。溴化鉄随着金而被提取，但用蒸餾水震盪来簡單地反提取金，分离可以有效。只有少量鉄伴隨金回到水溶液中。麥克布雷和約依所試驗过的其他溶剂为乙醚、乙酸乙酯及甲異丁酮。

金可以被二硫脲从酸性溶液中提取，但不被銅鉄試剂或奧克辛提取。在室溫下用乙醚从 $8 N$ 硝酸中提取金实际上达到完全。也有报导从酸性硫氰化物介質中完全提取的。根据基塔哈拉的意見，用乙醚从氯碘酸中能完全提取三价金。

第II_a族金屬(*Be, Mg, Ca, Sr, Ba*)的提取

鉍

在笔者考查当中，除了費休和博克[42]的一篇报导，即用等体积乙醚从含有53%硫氰化鉍的0.5*N* 鹽酸中提取 50% 以上的鉍外，未能发现鉍成无机化合物的溶剂提取报告。鋁、鉄、鎳及鉈均与鉍共提取。的确，除 1,3 二酮之外，普通螯合剂中（例如，奥克辛、二硫脲、等等）能从水溶液中提取此金属的似乎一个也没有。1,3 二酮組中最簡單者为乙醯丙酮：



此化合物以烯醇式与鉍反应生成內絡合物，其中，鉍置換烯醇的氧并與酮的氧配位結合，从而形成一个六节环。此螯合物特別不溶于水中，但易溶于苯及类似的溶剂中。亞当、布士和史屈克蘭德[24]在測定微克量鉍的試驗中，利用了在 *pH* 6—10 时从水溶液中提取此螯合物到三氯甲烷中。普通金属中，鈾、鉛、銀、鈾、銅、鋁、鋅、鉻、錳、鹼土及鹼金属都不干扰，但是鋁和三价鉄干扰得頗厉害。普通阴离子，如硫酸根、硝酸根，氯根，高