

溶剂萃取化学

〔日〕 关 根 达 也
长 谷 川 佑 子



原子能出版社

溶 剂 萃 取 化 学

(原 理 和 应 用)

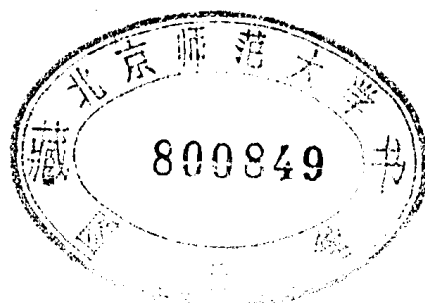
[日本] 关 根 达 也 著
长谷川 佑子

清华大学·化学与化学工程系

滕 藤 廖史书 李 洲 译
华亭亭 李总成 吴华武

李以圭 吕维纯 校

7011/85/04



原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本书系统地介绍了溶剂萃取过程的基本原理及其应用。在基本原理部分中,该书从热力学、化学平衡、溶液理论、络合物化学、化学动力学等方面论述了溶剂萃取过程的基本规律,介绍了溶剂萃取平衡中各种被萃组分的组成、平衡常数的测定方法、各类萃取剂的结构与萃取性能的关系等;在应用部分中,本书阐述了溶剂萃取技术在溶液化学、无机化学和分析化学中的应用,并对周期表中几乎每个元素的溶剂萃取行为进行了逐个介绍。全书原理与应用并重,并附有参考文献七千余篇。

本书可作为理工科大学的湿法冶金、原子能化工、放射化学、无机化学、物理化学、分析化学等专业高年级学生及研究生的教材或教学参考书,也可供从事上述各专业工作的科研人员、技术人员参考。

溶 剂 萃 取 化 学

(原理和应用)

[日本]关根达也 著
长谷川佑子

清华大学 化学与化学工程系

滕 藤 廖史书 李 洲 译
华亭亭 李总成 吴华武

李以桂 吕维纯 校

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京印刷厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本787×1092 1/32 ·印张 25 ·字数 595 千字

1981年 1 月第一版·1981年 4 月第一次印刷

印数001—7,000 ·统一书号:15175·251

定价:3.30元

前 言

溶剂萃取在无机化学和分析化学中的地位日益重要，现在采用萃取这一简单但相当好的实验技术的化学家，其数目是相当多的。由于已经建立起各种液-液萃取体系，因此，在已报导的溶剂萃取方法中，人们有可能找到解决任何化学问题的方法。若按文献中所推荐的方法进行操作，萃取就能成功地实现。

但是，由于每个化学问题的具体情况有所不同，因此，对于一个还没有很多溶剂萃取方面经验的学生来讲，要找到处理给定问题的最好的方法则是困难的。许多情况下，所报导的某一种方法都是针对给定条件下的一个特定问题，要不然所介绍的方法就非常笼统。因此，为了找到解决特定问题的最合适的方法，必须首先掌握液-液体系中有有关物质的化学形式及其分配平衡的系统知识。

本书的目的，首先是作为学习与溶剂萃取体系中有关的化学问题的基础读物；同时，作者还力求使本书成为一本供应用溶剂萃取方法于各种化学过程的人们使用的手册；再者，作者还希望已经在工作中采用了溶剂萃取方法的分析化学家和无机化学家会觉得本书也值得一读，因为他们从这本书里可以获得溶剂萃取体系中化学平衡方面的额外的基础知识和改进他们的实验方法的一些有益的建议。

本书主要取材于作者在实验室内所做的研究工作和作者在培养高年级学生及研究生方面的教学经验。在教学过程中，作者经常发现这些大学生们，虽然已经学过了物理化学、有机化学、无机化学和分析化学等课程，但是，在每一个领域内还没有经过专门训练，还不能把所学的基础知识和实际的化学问题联系起来。例如，他们知道能够用溶剂萃取方法来处理一些无机物质，但是不能用 Berthelot 分配定律把体系内的萃取平衡联系起来；他们也用到“盐析效应”、“极性溶剂”、“亲有机性质”等各种化学术语，但是他们并不能阐明在实验室内所遇到的化学体系中这些术语的实际含义。

为此，我们在第二章简要叙述了在水溶液和有机溶液内的化学现象。作者试图通过对溶液化学这一非常广泛而深入的领域的扼要介绍，使尚不精通这一专题的读者至少有一些基本了解。

第三章的内容是液-液分配平衡中的统计处理，从热力学的观点来看，这对定量描述溶剂萃取现象是极为必需的。

第四章叙述了目前已知的各种溶剂萃取体系。其中包括了从统计学和化学这两个角度论述的各种平衡如何影响溶剂萃取体系中物质分配的知识。当然，对于给定的溶剂萃取体系，只用一种既简单又易于理解的方式来表示其平衡关系是困难的，而且对于初学者来说，用非常一般的表达式来表示平衡关系有时是非常混乱的。因此，每当可能时，作者力图用经常遇到的典型例子统计地分析若干实际体系。这些例子常常以图表的形式给出，因为图表可以把萃取体系表示得更为清楚。其中许多例子是作者从自己的研究工作中举出来的，当然，其他人员所进行的同类型的许多出色的研究工作也能够提供合适的例子。

溶剂萃取体系的分配系数可以从体系的化学平衡入手进行定量的分析。实际上，在一些体系内，某物质的分配比的变化可以用包含有体系的平衡常数和物质浓度的方程式来表示。不少研究人员对各种体系的溶剂萃取数据进行了上述的统计处理。然而，有时由于作

者采用了一些过于简化的假设,结果使他们的结论不能被人们毫无疑问地接受。之所以发生这种情况,其原因有两个:一是由于在溶剂萃取体系中除了存在着起支配作用的平衡(它决定了所研究的物质的分配行为)之外,通常还包含有各种次要的平衡;当体系包含有这种次要的平衡,而且在统计分析中将其忽略时,就会得出错误的结论。在本书中,作者力图指出这些次要的平衡对萃取的影响。例如,水相中的金属离子和螯合萃取剂生成络合物对萃取的影响就属于这种情况,尽管在处理数据时,通常都忽略这种影响,但若仔细的进行研究,在许多体系中都可以观察到这种生成络合物所产生的影响。在分析溶剂萃取平衡时,发生错误的原因之二是:当体系中一种或多种组分的浓度有较大变化时,有人低估了体系内物质活度系数的变化。恰当地估算活度系数的变化是一个非常困难的问题,这是由于在电解质溶液中,特别是在如溶剂萃取体系中的水相那样的含有大量电解质的溶液中,活度系数的行为是非常复杂的,有机溶剂中离子的活度几乎更是一无所知。目前,在高浓电解质溶液中,当一种离子的大部分被另一种离子置换时,似乎还不能满意地确定每一种组分的活度系数。此外,从理论上修正浓电解质溶液中离子活度系数的变化的任何尝试都是不很成功的。

基于这些原因,当水相内电解质浓度变化很大和(或)在有机相内被萃组分产生离解作用时,该溶剂萃取体系内的化学平衡的任何讨论都可能包含一些不确定的因素;并且所得到的有关这种体系中平衡的结论大体上也只能被看成是推测性的。虽然作者了解这种情况,但在本书中还是未加任何特殊注释地写入了这种类型的重要溶剂萃取体系。

第五章介绍了溶剂萃取动力学,实际上这一领域直到六十年代初期尚未进行探索,但是现在已经取得了很大的进展。为了进行萃取,特别是用螯合萃取剂萃取一些金属时,动力学的研究是非常重要的。

最后两章叙述了溶剂萃取在溶液化学、分析化学和制备化学中的应用。第六章阐明了如何应用液-液分配方法来测定溶液中的各种平衡常数和速率常数,这样,它就告诉了我们怎样获得有关溶于水相或有机相中的金属和非金属物质的定量知识。第七章叙述了溶剂萃取在分析化学和制备化学中的应用。在介绍了用溶剂萃取法进行分离的要点之后,从实用的角度列举了常用的萃取剂。然后,在第七章第Ⅲ节中给出了论述各个元素的溶剂萃取的大量报告的概要。显然,在有限的篇幅里编纂一份所有报告的完整的概要几乎是不可能的,并且,作者感到遗憾的是,对每一个别元素的溶剂萃取都只能进行有限的讨论。要想详细地论述所有元素在不同条件下应用各种试剂进行的溶剂萃取过程,至少还需要再写一本和本书篇幅相当的书。然而,还是希望读者能从本章的论述中找到各种有用的建议以解决他们所面临的各自的萃取问题,也希望读者能从本书列举的原始文献中获得有用的线索以取得更详尽的资料。

本书的英文原文承美国科罗拉多大学的 Harold F. Walton 教授进行修订,作者对他表示衷心感谢。

本书的文献收集了直到1972年第76卷化学文摘中所列的有关文献。

关根达也
长谷川佑子

符号和缩写一览表

(有机) 表示有机相内的化学组分, 未注明的, 即表示水相内的化学组分

$K_{\text{有机}}, \beta_{n(\text{有机})}$ 等 有机相中所有参与反应的化学组分的反应平衡常数。

K_d 不含金属的物质的分配常数。

K_{dm} 含有金属的物质的分配常数。

K_{ex} 萃取常数, 即两相中参与反应的物质的反应平衡常数。

K_a 酸的离解常数。

K_{diss} 离解常数。

K_{dim} 二聚常数。

K_n 第 n 级络合物的逐级稳定常数。 β_1 等于 K_1 。

β_n 第 n 级络合物的总稳定常数。

$\beta_{a,b}$ 多核络合物的稳定常数。下标 a 和 b 分别表示金属离子和配位体的数目。

K^T, β_n^T 等 热力学平衡常数, 浓度由热力学活度给出。

γ 活度系数。

$\{ \}$ 表示热力学活度。

$[\]$ 表示体积克分子浓度。

$C_{HA(\text{有机})}, C_{OH^-}$ 等 初始浓度, 即酸在有机相中的初始浓度, 氢氧化物在水相中的初始浓度等。

D 物质的分配比, 即物质在有机相和水相中的总浓度之比。

L^{1-} 带有 1 个负电荷的生成络合物的配位体。

E 中性萃取剂。

HA 酸和酸性萃取剂。

TTA 2-噻吩甲酰三氟丙酮。

$oxine$ 8-羟基喹啉。

$MIBK$ 甲基异丁基酮, 即 4-甲基-2-戊酮。

TBP 磷酸三丁酯。

$TOPO$ 三辛基氧磷。

$DEHP$ 二(2-乙基己基)磷酸。

PAN 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚。

其它一些试剂也有缩写, 而试剂的全名则在第一次出现缩写的那一节中给出。

目 录

前言

符号和缩写一览表

第一部分 原 理

第一章 绪论	(3)
第二章 水溶液, 有机溶液和液-液体系	(8)
I. 液体的一般性质	(8)
II. 物质的溶解	(8)
III. 水和水溶液	(10)
IV. 有机溶剂和有机溶液	(26)
V. 液-液分配体系	(35)
参考文献	(39)
第三章 液-液分配平衡的统计处理	(43)
I. 液-液分配平衡中质量作用定律的应用	(43)
II. 溶剂萃取平衡中统计分析的一般性论述	(50)
参考文献	(57)
第四章 溶剂萃取体系	(59)
I. 非电解质分子的溶剂萃取	(59)
II. 弱酸和弱碱的溶剂萃取	(67)
III. 离子型盐类的溶剂萃取	(80)
IV. 采用酸性萃取剂的溶剂萃取	(88)
V. 采用碱性萃取剂的溶剂萃取	(123)
VI. 采用中性萃取剂的溶剂萃取	(135)
参考文献	(159)
第五章 溶剂萃取的速率	(174)
I. 传质速率	(174)
II. 溶剂萃取体系中化学反应的速率	(175)
参考文献	(181)

第二部分 溶剂萃取的应用

第六章 溶剂萃取在溶液化学中的应用	(187)
I. 溶液中化学组分的热力学活度的测定	(187)
II. 溶液中缔合和离解平衡的测定	(190)
III. 可萃混合络合物的测定	(204)
IV. 化学反应速率的测定	(209)
参考文献	(213)
第七章 溶剂萃取在分析化学和无机化学中的应用	(216)
I. 溶剂萃取分离的一般讨论	(216)

II. 溶剂萃取体系	(224)
参考文献(第 I、II 节)	(272)
III. 各个元素的溶剂萃取方法	(298)
参考文献(第 III 节)	(394)

第 一 部 分

原 理

第一章 绪 论

物质由一相转移到另一相是一个从溶液中或其它共存组分中分离某一化学组分的最基本过程。化学发展的早期,科学工作者在各种实验中广泛地采用了蒸馏和冷凝(前者从液相到气相,后者反之)、溶解和结晶或沉淀(前者从固相到液相,后者反之)和升华(固相到气相)等方法来分离或提纯物质。溶剂萃取也是一种相间传质过程,从这个角度来说,它实质上在上述经典方法是属于同一类型的实验技术。然而,溶剂萃取法一般对浓度为常量和微量的物质都可进行较简单和较完全的分离。这种方法的优点是设备简单、操作简便(用手摇动试样即可)和快速(几分钟即可完成),杂质的沾污也比其他方法为小。

许多早期的化学家已经觉察到不同的有机物质之间液-液分配行为的差别,并且长期以来溶剂萃取一直是有机化学的一种基本技术^[1]。实际上,分液漏斗和蒸馏设备及其它许多常用玻璃仪器一样,是每个有机化学实验室中经常使用的基本工具。到十九世纪,无机化合物的溶剂萃取有所发展。第一个用有机溶剂萃取无机化合物的例子是 Peligot^[2]在 1842 年用二乙醚萃取硝酸铀酰。值得提起的第二个例子是 Rothe^[3]和 Hanroit^[4]在 1892 年报道的用二乙醚从盐酸中萃取铁,这个方法后来曾用于铁和许多其它金属离子的分离^[5]。液-液分配平衡的定量关系在 1872 年首先由 Berthelot 和 Jungfleisch^[6]凭经验提了出来,而于 1891 年 Nernst^[7]从热力学观点进行了阐明。分配定律为“当一物质在互不混溶的两液相间分配时,在给定的温度下它在两相的浓度比与物质的总量无关”。大约早在 1900 年,这一定律就被应用于测定溶液中各种溶质的化学平衡^[8-14]。

虽然,上述研究已为人们所了解,但是,溶剂萃取用于萃取无机物质却很少。直到发现金属离子以亲有机螯合物形式被萃取前,萃取技术在无机物领域的应用几乎完全被忽视了。

1925 年, Fischer 引进了“打萨踪”,它使一些金属离子生成稳定的螯合物沉淀^[15]。随后,于 1934 年, Fischer 又报道了一些打萨踪金属盐的萃取^[16]。和铜铁试剂^[17]或二甲基乙二肼^[18]生成螯合物的金属离子的萃取也是在三十年代报道的,和 1-亚硝基-2-萘酚^[19]或 8-羟基喹啉^[20]生成螯合物的金属离子的萃取是四十年代初期报道的。尽管那时有关萃取的化学理论还没有很好地建立起来,所用试剂的种类也很有限,但是,上述这些研究工作充分显示了溶剂萃取法可能得到广泛的应用。

第二次世界大战时,溶剂萃取法开始进入快速发展时期。从事于原子能研究的化学家们碰到了几乎所有元素从痕量直到常量的分离和纯化问题,解决这些困难问题的方法有沉淀法和离子交换法,前者适用于处理高浓度的电解质料液,后者适用于处理稀溶液中的离子或者用于分离非常相似的元素,如镧系元素或超铀元素。但是,溶剂萃取法对化学家们来说有更大的吸引力,因为,它比沉淀法分离得更完全,操作时间又比离子交换法要短;还有,对于任一给定的问题来说,改变萃取剂类型可以更易于选择更合适的体系。

此后,人们研究了多种萃取体系、使用了各种不同的萃取剂、广泛地研究并建立了萃取理论和相当系统化地对萃取体系中的化学平衡进行了统计处理。

现在,许多论述溶剂萃取的文章已经出版,且其数量与日俱增。表1-1列出了从1941到1970年间编入化学文摘的有关无机物的液-液分配方面文章的篇数,这些文章在文摘中属于主题索引“分配”的标题下,但是它不包括用集合名词(如“稀土”或“各种金属”)所表

表 1-1 编入1941—1970年化学文摘主题索引在“分配”标题下的
有关无机物的液-液分配方面的文章数

时 间 间 隔	列在“分配”标题下的文章总数	“分配”标题下无机物液-液分配文章的总数及其所占的百分数
1941—1945	55	7(13%)
1946—1950	145	18(12%)
1951—1955	307	46(15%)
1956—1960	645	173(27%)
1961—1965	1708	631(36%)
1966—1970	1803	1016(56%)

示的元素以及在索引中没有进一步指明元素的文章。虽然,主要或部分涉及溶剂萃取体系的许多其它文章还没有包括在这一分类中,但是,从上表的数字仍可明显地说明萃取这一领域的研究工作是非常活跃的。表1-1的数字也表明,有关“分配”标题下文章数量(其中也包括有机物的溶剂萃取,在离子交换树脂和各种固体上的分配,在气、液和固相间的分配)的增长是很快的,现在,溶剂萃取法较之离子交换法已引起了化学家们更大的注意。

表 1-2 1941—1970年间,化学文摘中在“液-液分配”方面的
文章中***各种元素**出现的次数

	1 A	2 A	3 A	4 A	5 A	6 A	7 A	8	9	1 B	2 B	3 B	4 B	5 B	6 B	7 B	0	
1	H —*																He 0	
2	Li 15	Be 25											B 8	C —*	N —*	O —*	F 6	Ne 0
3	Na 40	Mg 14											Al 26	Si —*	P —*	S —*	Cl 9	Ar 0
4	K 15	Ca 36	Sc 41	Ti 29	V 23	Cr 20	Mn 26	Fe 117	Co 92	Ni 43	Cu 71	Zn 77	Ga 37	Ge 13	As 21	Se 12	Br 7	Kr 0
5	Rb 17	Sr 43	Y 46	Zr 101	Nb 51	Mo 50	Te 12	Ru 31	Rh 10	Pd 46	Ag 25	Cd 42	In 54	Sn 28	Sb 31	Te 21	I 24	Xe 1
6	Cs 29	Ba 7	La 34	Hf 56	Ta 27	W 15	Re 24	Os 6	Ir 5	Pt 14	Au 15	Hg 49	Tl 30	Pb 59	Bi 24	Po 9	At 2	Rn 1
7	Fr 0	Ra 3																
			镧系元素	Ce 65	Pr 28	Nd 35	Pm 17	Sm 23	Eu 30	Gd 14	Tb 9	Dy 6	Ho 9	Er 9	Tm 9	Yb 15	Lu 12	
			锕系元素	Th 123	Pa 28	U 213	Np 29	Pu 78	Am 35	Cm 15	Bk 9	Cf 5	Es 1	Fm 3	Md 1	No 6	Lr 0	

** 当一篇文章讨论含有两种元素的某一化学组分时,通常把这一组分归入不常见元素的那一栏内。例如,高铋酸钠的萃取归入铋栏。

*** 许多文章讨论了只包含某些带*号的元素的很普通的无机化合物,诸如水、硝酸、二氧化硫等,但是,这些文章不包括在表1-1和表1-2内。卤素,只有当它们以分子或卤间化合物形式被萃取时才列入表中。

表1-2摘引了列入表1-1文章中各元素出现的次数。由表1-2可见,近25年来,溶剂萃取法几乎研究了周期表中所有的元素。铀和钍是萃取法研究得最多的两个元素。铀、钍、镭、钋和铀在原子能工业中占有重要的地位,这一事实说明,溶剂萃取和原子能工业有着十分密切的联系。铁的文章数字表明,许多分析化学家对从盐酸中萃取铁这一经典问题仍然是很关心的,他们进行了几千次实验以便把这一萃取过程搞得越来越清楚。表中所列数字还反映出涉及溶剂萃取化学领域研究现状的许多其它问题,其中有些内容将在下面各章中介绍。

某些科学工作者曾对溶剂萃取的研究进行了评述。在早期的一些文章出版^[21-23]之后, Morrison和Freiser写了一本题名为“分析化学中的溶剂萃取”的综合性专著^[24], Starry^[25]、Zolotov^[26]分别从分析化学和基本原理的角度评述了金属螯合物的溶剂萃取。Marcus和Kertes^[27]讨论了金属络合物的离子交换及其溶剂萃取。De等人^[28]的著作讲到了金属的溶剂萃取在分析中的应用。与无机化合物的溶剂萃取有关的两篇值得注意的评论是:一篇是Diamond和Tuck^[29]写的;另一篇是Marcus^[30]写的。国际溶剂萃取化学会议上发表的反映有关溶剂萃取的化学原理和应用的最近研究成果的各种报告已经编辑出版^[31-34]。还有一些作者评述了溶剂萃取方法的应用,例如, F. Rossotti和H. Rossotti^[35]评述了萃取法在溶液化学中的应用。Sandell^[36]、Ringbom^[37]和Korkisch^[38]评述了萃取法在分析化学中的应用。此外,溶剂萃取在各种领域中应用的丛书也出版了^[39]。分析化学杂志对溶剂萃取在分析化学中的应用进行了综合性的评述^[40]。

参 考 文 献

1. J. R. Weisiger, Organic Analysis, Vol. II, Interscience, New York, 1951.
2. E. Peligot, Ann. Chim. Phys., (3), 5:7 (1842).
3. J. W. Rothe, Chem. News, 66:182 (1892).
4. M. Hanroit, Bull. Soc. Chim. Fr., (3), 7:171 (1892).
5. A. C. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., 22:102 (1900).
6. M. Berthelot and J. Ungfleisch, Ann. Chim. Phys., 26:396 (1872).
7. W. Nernst, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 8:110 (1891).
8. A. A. Jakovkin, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 13:539 (1894), 20:19 (1896).
9. W. S. Hendrixson, Z. Anorg. Chem., 13:73 (1897).
10. B. Kuriloff, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 25:419 (1898).
11. H. Morse, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 41:709 (1902).
12. M. S. Sherrill, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 43:705 (1903).
13. H. N. McCoy, J. Amer. Chem. Soc., 30:688 (1908).
14. E. E. Chandler, J. Amer. Chem. Soc., 30:694 (1908).
15. H. Fischer, Wiss. Veroff. Siemens-Werken, 4:158 (1925).
16. H. Fischer, Angew. Chem., 47:685 (1934).
17. P. Meunier, Compt. Rend., 199:1250 (1934).

18. E. B. Sandell and R. W. Perlich, *Ind. Eng. Chem., Anal.*, 11:309 (1939).
19. R. Vanossi, *Anales Soc. Cient. Argent.*, 131:226 (1941).
20. T. Moeller, *Ind. Eng. Chem., Anal.*, 15:270, 346 (1943).
21. G. H. Morrison, *Anal. Chem.*, 22:1388 (1950).
22. H. Irving, *Quart. Revs. (London)*, 5:200 (1951).
23. V. I. Kuznetsov, *Usp. Khim.*, 23:654 (1954).
24. G. H. Morrison and H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 1957.
25. J. Stary, *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon, Oxford, 1964.
26. Yu. A. Zolotov, *Extraction of Chelate Compounds*, original in Russian, Nauka, Moscow, 1968. (English transl., J. Schmorak, Ann. Arbor-Humphrey, London, 1970.)
27. Y. Marcus and A. S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Meta Complexes*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
28. A. K. De, S. M. Khopkar, and R. A. Chalmers, *Solvent Extraction of Metals*, Van Nostrand Reinhold, London, 1970.
29. R. M. Diamond and D. G. Tuck, *Progr. Inorg. Chem.*, 2:109 (1960).
30. Y. Marcus, *Chem. Rev.*, 63:139 (1963).
31. *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction of Metals, Harwell, 1965 (H. A. C. McKay, T. V. Healy, I. L. Jenkins, and A. Naylor, eds.), Macmillan, London, 1965.
32. *Solvent Extraction Chemistry*, Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction Chemistry, Goteborg, 1966, (D. Dyrssen, J. -O. Liljenzin, and J. Rydberg, eds.), North Holland, Amsterdam, 1967.
33. *Solvent Extraction Research*, Proceedings on the 5th International Conference on Solvent Extraction Chemistry, Jerusalem, 1968 (A. S. Kertes and Y. Marcus, eds.), Wiley, New York, 1969.
34. *Solvent Extraction*, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, 1971 (J. G. Gregory, B. Evans, and P. C. Weston, eds.), Society of Chemical Industry, London, 1971.
35. F. Rossotti and H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York, 1961.
36. E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Ed. 3, Interscience, New York, 1965.
37. A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 1963.
38. J. Korkisch, *Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions*, Pergamon, Oxford, 1969.
39. *Solvent Extraction Reviews* (Y. Marcus, ed.), Vol. 1, Dekker, New York, 1971.
- 40a. L. C. Craig, *Anal. Chem.*, 21:85 (1949).

- 40b. L. C. Craig, Anal. Chem., 22:61 (1950).
- 40c. L. C. Craig, Anal. Chem., 23:41 (1951).
- 40d. L. C. Craig, Anal. Chem., 24:66 (1952).
- 40e. L. C. Craig, Anal. Chem., 26:110 (1954).
- 40f. L. C. Craig, Anal. Chem., 28:723 (1956).
- 40g. G. H. Morrison and H. Freiser, Anal. Chem., 30:632 (1958).
- 40h. G. H. Morrison and H. Freiser, Anal. Chem., 32:37R (1960).
- 40i. G. H. Morrison and H. Freiser, Anal. Chem., 34:64R (1962).
- 40j. G. H. Morrison and H. Freiser, Anal. Chem., 36:93R (1964).
- 40k. H. Freiser, Anal. Chem., 38:131R (1966).
- 40l. G. H. Morrison, Anal. Chem., 40:522R (1968).

第二章 水溶液,有机溶液和液-液体系

溶剂萃取的整个过程是在溶液中进行的。当水溶液中的溶质分子穿过两相界面而萃入与水互不相溶的有机溶剂中时,溶质分子与其邻近的溶剂分子间的相互作用将发生剧烈的变化。溶质的分配比与两相中溶质-溶剂的相互作用密切相关,因此,要系统地了解物质在液-液分配中的行为,就必须具备水溶液和有机溶液的完整知识。本章中,我们先简短地回顾一下水溶液和有机溶液的化学,然后大体上讨论一下液-液分配现象。

I. 液体的一般性质

相对于气体或固体的结构来讲,液体的结构人们知道得很少。气相中,分子可在空间自由而随意地运动。相反,晶体中分子或离子是很规则地排列着,并且,只能在其平衡位置周围的一个小空间内运动。

液体中,分子的排列,既不象气体中那样完全无序地运动,也不象固体中那样很有规则地排列着。液体的性质,虽然比较接近于固体,但是,从多方面来看,它仍界于两者之间。例如,物质在熔融时,体积通常增大约10% (有些晶体,诸如水、铋和镓的晶体,由于其晶体结构具有特大的体积,在熔融时体积缩小),这个体积变化,比在蒸发时观察到的体积变化,要小得多。这种研究表明,液体中的分子(或离子)与其相邻的溶剂分子间的相互作用比在固体中要小一些,但其差别并不很大。这种分子间的相互作用,在有些溶剂中较弱(非溶剂化溶剂),而在另一些溶剂中则较强。在后一类溶剂中,最接近的溶剂分子围绕着溶质分子定向排列着(溶剂化),即使在这种情况下,这种相互作用也不太强,不足以导致如在晶体中所见到的那样非常有规则的定向排列。

不同类型的液体中,溶剂分子间的相互作用也有差异。非极性溶剂中,其相互作用是弱而无序的,然而,极性溶剂中,其相互作用要强得多,而且如我们在液态水中看到的那样,水分子在一定程度上是定向排列的。

溶质-溶剂的相互作用和溶剂-溶剂的相互作用,是研究物质的液-液分配最重要因素之一。尽管我们可以讨论这个问题,但是,遗憾的是,由于这种相互作用是很复杂的,因而我们只能进行定性的讨论。

II. 物质的溶解

溶解过程是以两种纯物质,即溶剂和溶质开始,以生成它们的分子混合物,即溶液而结束。欲使这一溶解过程能够进行,自由能的变化必须是负的,显然,这从公式 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 就可看出。如果溶解过程吸热不太多的话(正的 ΔH),那么正的熵变可以产生负的自由能。因为溶解过程包含了两种纯物质的混合,所以溶解时总是伴随着正的熵变。

由于任一给定的溶解过程的熵变数据不总是现成的,所以下面讲到的溶解过程的熵变,

我们假定在所有的情况下都大致相同。以后会发现，这个假定是很粗糙的。然而，采取这一假定所得的结论，在解释物质的溶解度或两相分配行为时，是有一定实用价值的。

从这个观点出发，为了便于研究溶解过程，我们很容易将溶解过程分为两个吸热过程和一个放热过程。

1. 当溶质是固体或液体时，溶质分子与其相邻的分子是相互作用着的。溶解时，这些分子被分割成分子或离子等粒子，这个吸热过程的能量称为晶格能、升华热、或汽化热；当溶质分子是非极性时，它是最小的。这一能量通常是按分子间力增大而增加：非极性物质 < 极性物质 < 氢键物质 < 离子型物质。但是，当溶质在实验的温度下已是气态时，人们就没有必要再考虑这个过程。

2. 溶质质点被相互分开后，就进入溶剂中。由于溶剂分子间也有相互作用，因而在溶剂中为了接纳溶质分子也需要能量(吸热)。这个过程破坏了远距离分子间的相互作用，它也破坏了溶剂中的短程结构。这个过程所需的能量依溶剂分子间相互作用的增强而增大：非极性溶剂 < 极性溶剂 < 有氢键的溶剂。与此同时，当溶质分子的体积变大时，所需能量也增大，因为，容纳溶质空间的增大，必将破坏更多的溶剂分子间的键。

3. 溶质分子分散入溶剂后，溶质分子即与邻近的溶剂分子相互作用，而这一相互作用是放热的。释放的能量依下列相互作用的增加而增大：溶剂和溶质分子都是非极性的 < 其中之一是非极性的，而另一种是极性的 < 两种分子都是极性的 < 溶质质点被溶剂分子溶剂化。

如果第一步和第二步的能量损失较小，和(或)第三步得到的能量较大，那么总的焓变就更负(放热)，因此，当溶质质点彼此强烈地结合时(第一步的能量损失较大)，溶质仅易溶于那些溶质与溶剂间相互作用较大的溶剂中；当溶剂分子相互间高度缔合时，例如水，溶剂仅易于溶解那些分散后能形成较强的溶质-溶剂相互作用的溶质质点。

非极性碳氢化合物在水中的溶解度较小，这是因为，溶质分子和水分子的相互作用很弱，溶质-溶剂相互作用所得到的能量不足以补偿拆散水分子氢键而造成的大量能量损失。引入一个羟基后的烃类分子，它在水中的溶解度就可增加。在这种情况下，溶质(例如酒精)分子间生成了氢键，而这些氢键增加了溶质-溶质间的相互作用，因而导致了第一步能量损失的增加。再者，溶质分子体积的增加也会引起第二步能量损失的增加。可是，在溶质分子进入水相后，生成氢键所获得足够大的能量足以抵销在第一、二步中增加的能量损失，因而，从总的效果来看，溶解度增大了。此外，我们还可以看到，如果醇类中的烃基部分增大，溶解度将减少，这是因为，分子体积增加会引起第二步中能量损失增加，但是，这种能量损失的增加并不会大大改变第一步的能量损失或第三步的能量获得(参见表4-1)。

离子型物质在水中有较高的溶解度，这可以解释为：在水溶液中，溶质-溶剂相互作用所得到的能量足以补偿第一步(晶格能)和第二步较大的能量损失。它们在四氯化碳中的溶解度很小，这可以解释为：尽管在四氯化碳中，溶剂-溶剂相互作用远比在水中的为弱，但是，溶质-溶剂相互作用也较弱，因而溶质-溶剂相互作用所获得的能量不足以补偿晶格能。