

19. "Bureau of Mines develops a New Brine Recovery Process for Potassium", Phosphorus and Potassium, No. 39, pp. 48, 1969.
20. D'Arcy R. George, James M. Riley, and J. Richard Ross, "Method for Recovery and Production Potassium Salts", U. S. Pat. 3,429, 657, 1969.
21. D. R. George, J. M. Riley, and J. R. Ross, "Potassium Recovery by chemical precipitation and Ion Exchange", Chemical Engineering Process, Vol. 64, No. 5, pp. 96-69, 1968.
22. "Great Salt Lake Solar Project", Mining Mag. 1971, No. 3, 219, 221, 223, (转摘自 РЖХим, 1972, 4Л190).
23. Lewis, William James, "Conversion of Potassium—magnesium double salts from brine into kainite", Fr. Demande, 2, 013, 750, 1970, 11pp. [转摘自 C. A. 74 (10), 43967, 1971].
24. Lewis, William J., Smith, Rolin P., "Potassium Sulfate from natural brines", U. S. Pat. 3,484, 195, 1969, 6pp.
25. Lewis, William James, "Selective extraction of Potassium magnesium from their aqueous salt Solution", Ger. Offen. 1, 932, 813, 1970, 22pp. [转摘自 C.A. 72(22), 113344, 1970].
26. "Magnesium Makes Its Move", Chemical Engineering, Vol. 76, No, 18, pp. 61, 1969.
27. "Teaming up to the Tap Brine", Chemical Week, 98(9), Feb. 26, 1966, pp. 15-16.
28. Macey, James G., "Making anhydrous purified magnesium chloride", U. S. Pat. 3, 647, 367, 1972, 6pp. [转摘自 C. A. 76(22), 129544, 1972].
29. "Great Salt Lake, new home for magnesium and chemicals", Chemical Week, Vol. 105, No. 10, pp. 15, 1969.

## 国外提碘研究简况

### 中国科学院青海盐湖研究所五室

碘的工业提取方法已有文献及专著<sup>(1,2,3,4,5)</sup>进行了详尽的评述。主要以海藻、智利硝石以及天然卤水等为原料。目前从卤水中提碘的方法计有：(1)空气吹出法；(2)吸附法(活性炭法、淀粉法、离子交换树脂法)；(3)溶剂萃取法；(4)沉淀法(铜法、银法)等四大类。前三种方法是基于分子碘的形式进行提取，而最后一种方法则是直接沉淀离子碘。仅从工艺角度考虑，离子交换树脂法是比较先进的。但是采用何种方法是取决于多种因素，因此上述四种方法均在不同程度上

得到应用，其中空气吹出法的应用则较为广泛。

当前生产上存在的主要问题，是工艺冗长，以及由于廉价氯气的使用而带来的副反应——容易过氧化而产生碘酸根离子。对于含碘极少的原料液，则因动力，特别是酸等的大量消耗以及设备庞杂等一系列问题，致使经济上难以合理化。故当前工业上仍主要以含碘量高的卤水或经综合利用而浓缩了的卤水为原料。但是随着对碘需求量的增加，对于含碘很少的卤水也必然要引起注意。本

文仅就国外主要涉及以卤水为对象的有关提碘研究工作的一些基本情况予以扼要介绍。为叙述方便起见,兹以“碘的游离”、“基于碘离子的提取方法”、“碘分子的新吸附剂”、“浮选及其他提取方法”;以及“碘的精制”等五个方面分别予以介绍。

## 一、碘的游离

通常将碘离子氧化为碘分子这一程序称之为碘的“游离”或氧化,是当前大多数提碘工艺中重要程序之一。工业上最常用的氧化剂是氯气,其次是亚硝酸盐。氯气是易得而又廉价的氧化剂,但是由于稍过量的氯气易使碘生成碘酸根,因而必需特别仔细地进行氧化操作。亚硝酸盐价格较高,且仅在 $\text{pH} < 2$ 的酸性介质下方能有最佳的反应效果。但在其过量存在下亦无碘酸根形成而易于控制,因此在工业上也有采用。其它许多实验室应用的氧化剂在很大程度上也由于价格高昂而不可能用于工业生产。

碘的游离程度主要取决于溶液的酸度。因为在酸性介质中可阻止碘分子的水解,并能使碘的氧化反应较快地进行。据 B. И. Ксеизенко<sup>(5)</sup>等人介绍,当溶液 $\text{pH} = 5$ 时,约有 10% 的碘转化为碘酸根离子,故欲使氧化率达 90% 以上,则必须使溶液酸化至 $\text{pH} < 5$ 。因而在以分子碘形式提取碘的工艺上,必须消耗大量的酸以调节原料液的 $\text{pH}$ 值,尤其是对于含碳酸盐的原料液此弊病则更为严重,甚至由于这种原因引起成本过高而无法进行生产。

为了从中性或弱碱性卤水中不经酸化提碘,早在 1947 年 B. Н. Иванов<sup>(6)</sup>便提出首先使活性炭吸附 $\text{Cl}_2$ 或 $\text{Br}_2$ 至饱和,然后将中性油田水通过炭层,碘便直接在活性炭上游离并吸附于其上。与此类似, Jack F. Mills<sup>(7)</sup>利用阴离子交换树脂作吸附剂,首先使树脂转变成多卤型,如 $\text{Br}_2\text{Cl}^-$ 型(其中活性溴约占 40%),然后将未酸化的卤水通

过树脂柱。由于部分碘被树脂相的活性溴氧化并进入树脂相,以及部分碘离子的取代作用而形成黑色的多碘型树脂。继用 $\text{Br}_2\text{-NaBr}$ 混合溶液洗脱再生,从洗脱流出液中可将碘结晶析出。

为了防止在不酸化的情况下容易出现的过氧化和碘的水解,提出了多段通氯气氧化的阴离子交换树脂法<sup>(8)</sup>。即在一般使用的串连在一起的二个树脂柱装置中,将氯气分为两部份分别加入第一柱前和第二柱前。如对于含碘量为 102 毫克/升的卤水,可首先在进入第一柱前加入 $\text{Cl}_2$ 至 65 毫克/升,然后在其流出液进入第二柱前再加入 $\text{Cl}_2$ 至 35 毫克/升。如此操作的吸附率可达 80% 以上,而如一次加入 $\text{Cl}_2$ 则吸附率不超过 68%。

为了从中性或弱碱性溶液中提取碘,一些作者提出了配制氯水氧化法。由于是液相混合,反应可均匀地进行且易于控制,从而能提高收率。Takashi Eguchi<sup>(9)</sup>对于碱性卤水首先用空气处理,过滤,调节 $\text{pH}$ 至 8.1,用每升含有 50 毫克有效氯的氯水进行氧化,然后用树脂吸附。吸附、洗脱总收率为 68%。Shimizu Hiroshi<sup>(10)</sup>将氯水浓度控制在有效氯为 0.02-5 克/升,仍用树脂进行吸附,吸附率为 92%。而同样卤水若直接以氯气氧化,其吸附率只有 69%。中原胜俨<sup>(11)</sup>等人将上述配氯水的方法与有机溶剂萃取法相结合,首先使氯气溶解于有机溶剂中,继用这种有机溶剂与未酸化的卤水接触,便在两相交界处将碘离子氧化为碘分子并进入有机相。认为利用这种所谓界面化学反应可防止碘的进一步氧化及水解的发生。有机溶剂为 $\text{CCl}_4$ 时,萃取率可达 92%,而用直接通氯气至卤水中氧化其最高萃取率仅有 83%。

为了提高氧化率和节省氧化剂用量,对于新的氧化方法也进了一些探索。日本<sup>(12)</sup>利用微生物的作用使碘游离。试验所用卤水含 $\text{NH}_4^+$  0.3,  $\text{I}^-$  0.1,  $\text{Br}^-$  0.14 克/升和 3% 的无机盐。使预先经微生物处理过的培养基

与卤水在 25℃ 的避光容器中混合, 放置二百小时, 不时搅拌并导入含有少量 CO<sub>2</sub> 的空气。由于微生物的作用, 使 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 降低到 0.05 克/升, 而 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 则增加到 0.5 克/升, 过滤并酸化至 pH = 2.5, 碘即转化为碘分子, 然后经活性炭吸附, 收率为 80%。

利用电化学方法游离碘, 早在三十年代即已进行了一些试验工作。B. И. Ксензенко<sup>(5)</sup> 等人 在其专著中进行了较详细的评述。近数年来也公布了一些研究工作情况。Tevosovs. p.<sup>(13,14,15,16,17)</sup> 等人对碘离子的电化学氧化进行了深入的研究。系用石墨作阳极, 不锈钢作阴极, 当电流密度为 15.7 和 10 毫安/分米<sup>2</sup> 时, 相应的电压为 1530 和 1520 毫伏。环烷酸对电解过程无直接的影响。阳极极化是由于 Cl<sup>-</sup> 膜的形成而引起的, 该膜于 1300 毫伏电压时由于氧化为游离氯而消失。并对钻井水进行了试验, 其游离率为 97-100% 时, 相应的电流效应为 50-70%。每氧化一公斤碘消耗电能为 1-2 千瓦小时。R. В. Усленский<sup>(18)</sup> 研究了 Fe<sup>2+</sup> 对碘离子电解氧化的影响。结果表明: 对高矿化度的卤水, Fe<sup>2+</sup> 的存在是有利的。并用 Fe<sup>2+</sup> 含量为 0.05% 的卤水进行了试验, 将电流密度控制在 2.80 安/分米<sup>2</sup> 时, 其氧化率可达 100%。Atanoasiv S. P.<sup>(19)</sup> 等人用一部分卤水在电解槽中氧化成 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 再与未经氧化的卤水混合并调节 pH=1.8-2 而使碘游离。

C. Г. Гусейнов<sup>(20)</sup> 考查了中性和碱性介质中臭氧和碘离子的反应,  $2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$  可将碘游离。但必须注意反应所产生的 KOH 能与碘 I<sub>2</sub> 进一步作用的这一现象。并对用碳酸气所饱和的钻井水进行了试验, 氧化率可达 84%。Pelikan, Jiri<sup>(21)</sup> 在酸性介质中用臭氧、氯气及亚硝酸盐进行了碘的游离。A. R. Denara<sup>(22)</sup> 等人研究了在酸性或中性介质中 KI 溶液的表面放电作用, 可使碘离子氧化为碘分子并同时产生双氧水。其氧化程度主要取决于

碘化物的浓度。

Robert Leroy Magovern<sup>(23)</sup> 探讨了用大气中的氧游离碘的可能性。将原料液蒸发, 应用大气中的氧在 400-600℃ 于具有很大表面积的物质如金钢砂、耐火材料等存在下使碘游离, 并用水冷凝以回收碘。

通常用氯气进行氧化的方式, 即使在酸化卤水的情况下也难以防止其过氧化而形成 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 为此也有作者使用一部分未经酸化的卤水使碘氧化成 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 然后用另一部分已酸化的卤水与之混合, 按下式使碘游离<sup>(24)</sup>

$$5 I^- + IO_3^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O.$$

另外也有作者认为, 目前用氯气氧化的方法的另一主要缺点是耗氯量太大。因而提出了间断通氯气氧化的方法<sup>(25)</sup>。如含约 100 毫克 I<sup>-</sup>/升的天然井水, 可加入氯气至 100 毫克/升, 将此溶液以 600 升/小时的流速通过离子交换柱, 计六小时后, 再用未加氯气的卤水以同样流速通过交换柱二小时, 如此往复至树脂饱和, 其氯气用量比之连续通氯的方法可节省 30%。

## 二、基于碘离子的提取方法

从上述“碘的游离”可以看出, 其主要问题在于消耗大量的酸以及容易过氧化, 致使难以达到理想的游离率。为此一些作者探索了直接提取碘离子的可能性。

Л. Г. Богощово<sup>(26)</sup> 等详细研究了从碱性溶液中以离子形式提取碘的方法。系用阴离子交换树脂 AB-17, AB-18, AB-27 和 AH-18, OH<sup>-</sup> 型和 Cl<sup>-</sup> 型进行碘离子的交换。结果表明: Cl<sup>-</sup> 型树脂具有较大的交换容量。而同型树脂的交换容量又取决于溶液中碘离子的浓度、Cl<sup>-</sup>/I<sup>-</sup> 比值以及所含的有机杂质。环烷酸含量愈高, Cl<sup>-</sup>/I<sup>-</sup> 比值愈大, 交换容量便越低。并且当其它条件相同时, I<sup>-</sup> 浓度愈低其交换容量也越小。当溶液组成为 18-108 毫克 I<sup>-</sup>/升, 5-15 克 NaCl/升及 4-7 × 10<sup>-4</sup> N 的环烷酸, 在 pH = 6-12

的情况下,树脂交换容量为 8-28 毫克  $I^-$ /克树脂。洗脱剂用 2-3 N 的盐酸或酸化的氯化钠溶液。所得流出液中碘浓度可达 200-600 毫克/升。作者认为用此方法能直接从矿化水中提取碘。并特别适用于含有碳酸盐的资源中提碘。Shveikina R. V.<sup>(27)</sup> 等人亦进行了类似的研究工作。

Tripathi P. S. M.<sup>(28)</sup> 用活性氧化铝对低浓度碘溶液进行了吸附试验,当碘离子浓度为  $10^{-3}M$ ,温度为  $30^{\circ}C$ 、 $Al_2O_3$  粒度为 150-170 目时,吸附速度及吸附量均强烈地依赖于溶液的 pH 值。最好的 pH 值是 3.9,且随 pH 值的增高吸附量降低。

Danes Florin<sup>(29)</sup> 等人基于碘汞可形成络离子的条件从溶液中直接提取碘离子。该法用一克 Amberlite IRA-400 或 Wofatit L 等离子交换树脂与 1500 毫升碘溶液(含碘 225 毫克,  $Cl^-$  2000 毫克)在 59 毫克  $Hg^{2+}$  存在下进行混合搅拌,经一小时后可吸附 99.9% 的碘离子。树脂上的碘用 4% 的 NaOH 溶液洗脱,汞可用  $HNO_3$ 、HCl 混合溶液洗脱进行回收。其回收率为 98%,并对动态吸附进行了试验。

铜银沉淀法仍是基于  $I^-$  的反应。 $CuI$  在水中的溶解度极小,仅为 0.00002%,故对于从极稀溶液中提碘有其一定的优越性,但工艺繁杂冗长。Nagatoke Mutsuo<sup>(30)</sup> 对此法进行了改进,系将  $CuSO_4$  和  $FeSO_4$  加入卤水中,而得到浆状的  $CuI$  和  $Fe(OH)_3$ ,此料浆用  $SO_2$  处理,使  $Fe(OH)_3$  转化为可溶性的  $FeSO_4$  而与不溶的  $CuI$  沉淀分离,然后加水并用氯气处理使  $CuI$  中的碘游离。

Gleim William K. T.<sup>(31)</sup> 在从脂肪碳氢化合物制备烯属碳氢化合物的所谓“卤素循环”中,用  $MnO_2$  从含有碘的气体混合物中回收碘。混合物通过  $MnO_2$  柱即生成碘化锰使碘富集。继之于  $10-200^{\circ}C$  通入氧气使碘游离,此时碘化锰即转化为  $Mn_3O_4$ 。然后增加温度并在氧气的作用下使  $Mn_3O_4$  转化

为  $MnO_2$ 。

H. Ганреб, К. Коeb<sup>(32)</sup> 研究了从钻井水中提取低含量碘的可能性。系在瓷塔、石料或搪瓷铁塔内借助于多孔物质为载体的  $AgCl$  薄层以捕收碘离子,而形成  $AgI$ 。然后按下式分离出碘,  $2AgI + Cl_2 = 2AgCl + I_2$ 。提取率为 93.6-95.5%,每提取 500 公斤碘消耗银一公斤。

### 三、碘分子的新吸附剂

由于将碘离子氧化为碘分子后易于与其它离子特别是卤素离子达到分离,因而游离这一操作长期以来仍为提碘工业中的重要步骤之一。因此对于碘分子的新吸附剂研究仍可见于文献资料中。

Y. Avny<sup>(33)</sup> 等研究了含有硫化聚乙烯 [Poly(ethylene sulfide)] 的棉织物对碘分子的吸附性能。在 0.1N  $I_2$  溶液中平衡一小时,每克棉织物可吸附分子碘 2.21 毫克分子,十六小时以后可吸附 4 毫克分子以上,认为主要是由于形成络合物的缘故。并发现由于碘的氧化用可引起吸附剂的部分降解。Durzhinina T. V.<sup>(34)</sup> 等研究了离子交换纤维材料对碘的吸附作用。吸附剂为具有 2-甲基-5-乙烯基吡啶 (2-methyl-5-vinylpyridine) 的纤维接枝共聚物的季氯化物,硫酸盐或  $OH^-$  型。可从水溶液中选择性地吸附碘分子或碘离子。

Kanungo S. B.<sup>(35)</sup> 等考查了碘在  $Mg(OH)_2$  沉淀上的吸附性能,认为其吸附量是很高的。并符合朗格缪尔 (Langmuir) 方程式。Smith Fred B.<sup>(36)</sup> 研究了改良淀粉的吸附特性,系将改良淀粉制成淀粉海绵,并在 0.05ppm 碘溶液中进行了试验,发现碘很容易被吸附除净。

Isamu Kaizumi<sup>(37)</sup> 研究了氯化十六烷基吡啶 (Cetylpyridinechloride) 对碘分子的吸附性能。首先用  $H_2SO_4$ 、 $NaNO_2$  使碘游离,然后与吸附剂混合,经 30 分钟后即得含有

碘的沉淀。将沉淀溶于 60°C 的连二硫酸钠溶液中即得 NaI 的浓溶液。当试剂/KI 的比值为  $\frac{1}{2}$  时吸附率可达 99.2%。聚乙烯甘油缩醛 (Poly-vinylglycerolacetal) 与碘也可生成棕黑色化合物而可用于碘的提取<sup>(38)</sup>。

#### 四、浮选及其它提碘新方法

浮选法是一种较新颖的分离技术。P. B. Швейкина<sup>(39)</sup> 等人利用这一技术探索了从水溶液中提取碘的可能性。作者认为, 由于碘分子的疏水性质而容易转移到气液交界处, 特别是当活性物质存在时更为容易。故可用鼓入空气泡的方法使其富集。该试验是用 100 毫升碘 ( $I_2$ ) 溶液及 0.01% 的明胶于玻璃柱中混合, 由底部注入空气。试验结果表明, 碘浓度为 0.0382 克/升时, 四分钟后可将碘完全回收。在比较高的碘浓度下 (0.0764 克/升), 必需经六分钟方能完全回收。作者<sup>(40)</sup> 并详细地研究了温度及酸度对回收率的影响。最好的条件是, 温度为 20°C, pH = 1, 并随 pH 值增高提取率降低。Isamu Koizumi<sup>(41)</sup> 利用十六烷基吡啶作捕收剂进行分子或离子浮选以富集碘。

对于从含碘量很低的溶液中提碘, 尚可采取预先浓缩的方法。离子交换膜电渗析脱盐技术已获得了广泛的应用。一些作者亦用此技术对碘离子的浓缩进行了试验。R. M. Wheaton<sup>(42)</sup> 等人测定了 Dowex-1、Dowex-2 树脂对卤素离子的选择性, 从而提供了数种卤素离子共存时浓缩碘的可能性。关野政一<sup>(43)</sup> 等人用离子交换膜浓缩卤化物。今村正义<sup>(44)</sup> 等人经研究认为, 微碱性或中性卤水均可用离子交换膜电渗析浓缩后, 电解氧化进行离子交换吸附而提取碘。并用 Amberplex C 阳离子交换膜及 Amberplex A 阴离子交换膜对 0.001N 的碘离子溶液进行了试验, 电流密度为 2 安/分米<sup>2</sup>, 全部电解质可被浓缩四倍, 而碘离子则被浓缩了 6.4 倍。电流效率为 90%, 碘的浓缩液经电解氧

化后用树脂吸附, 氧化电流效率为 70%, 类似的研究工作可参考文献<sup>(45,46,47)</sup>。

#### 五、碘的精制

目前在工业上各种生产碘的方法中, 从碘析工序所得产品均系粗碘。除含有水份外尚含有其它杂质, 必须再行精制。Yaraliesza, A., Tevosov, S. P.<sup>(48)</sup> 等人介绍了一种电化学方法可直接从浓缩的碘溶液中制备精碘。如含碘化物 10—30 克/升, 环烷酸 0.5—1.2 克/升, pH 值为 0.1—0.7 的溶液, 可在阳极电流密度为 40 毫安/厘米<sup>2</sup>, 阴极 180 毫安/厘米<sup>2</sup>, 电压 = 3.7—4 V, 温度为 20—25°C 的条件下进行电解。所得碘产品中杂质含量一般  $\leq 0.5\%$ , 电流效率为 48—80%。电能消耗取决于杂质含量, 一般为每提取一公斤碘耗电 1.1—2.0 千瓦小时。Tevosov S. P.<sup>(49)</sup> 还研究了从浓的碘化物溶液中 ( $\cong 20.5$  克/升) 直接析出碘的电化学基本函数效应。当  $pH_{(HCl)} \leq 1.35$  时, 电流效率为 83%, 每公斤碘消耗电能为 0.9 千瓦小时。低温可提高电流效率, 但碘的结晶颗粒较细。温度在 60°C 左右有利于针状晶体的生成。

Niselson L. A.<sup>(50)</sup> 在常压下使液态碘分级蒸馏而得精碘。蒸馏柱理论塔板数为 5—25, 回流比为 10—80。Kirgimtsev A. N.<sup>(51)</sup> 使粗碘在熔融状态进行过滤而使其纯化。系在 200—250°C 的电炉中进行, 经三次过滤所得精碘品位可达 99.93%。

#### 结 语

从碘的文献资料中可以看出, 其研究工作主要针对于工艺方面, 而对于设备的革新则很少提及。同时对含碘量很少的原料液也进行了一些工作, 但尚未发现能经济合理地用于生产的方法。从多方面的原因考虑, 对于含碘量很低的卤水仍以综合利用为好。对于

含碘量较高的卤水较为广泛地采用空气吹出法。此法若在其工艺特别是吹出塔设备方面加以改善,仍不失为一个好的方法。离子交换树脂法对于含碘量较低的卤水有其特殊功效。此法用于低矿化度卤水以碘离子形式直接提取碘的研究也有了初步结果,但交换容量甚低,尚待改进。氯气是一个较理想的氧化剂,但遗憾的是对其反应方式及其简便准确的控制方法之研究,尚未见于资料中。对中性或弱碱性卤水中提碘作了较多的报导。有些方法可供使用参考,但必须仔细地进行经济评价。总之,我们必须遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导,批判地吸取有益的材料以促进我们的工作,为社会主义革命和建设贡献出更大的力量。

### 参考文献

1. Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 2nd. Ed. Vol. 11. (1966)
2. 佐藤辉石, 化学工业, 1955, 2, 18-20.
3. 染谷房雄, 硫酸工业, 昭44, 3, 65-70.
4. 盐湖研究所“国外碘工业发展概况”《盐湖科技资料》第一辑(1972).
5. В. И. Кензенко, А. С. Стасневия, “Техно. Брома и Иода”(1960)
6. В. Н. Иванов СССР 72085 (1947).
7. Jack F. Mills, U. S. Pat. 3, 050, 369 (1962)
8. 日特许公告 昭39-11456.
9. Takashi Eguchi 日特许公告 9258 (1959)
10. Shimizu Hiroshi 日特许公告 31842 (1970)
11. 中原胜伊等, 日特许公告 46-16655
12. Asahi Glass Co., Ltd. 日特许公告 13, 164 (1962)
13. Tevosov S. P., Azerb. Khim. Zh. 4, 124-6 (1970)
14. Tevosov S. P. Azerb. Khim. Zh. 3, 109 (1966)
15. Tevosov S. P., Issled Obl. Neorg. Fizkhim. Ikh. Rol. Khim. Prom., Mater, Nauch. Konf. 1967, 35-8.
16. Tevosov S. P., Azerb. Khim. zh. 5, 86-9 (1965)
17. Gliksman-Reis, I., Isr. J. Chem. 1970. 8(6). 855-64.
18. Я. В. Успенский Доклады Академии Наук УзССР 24(4), 39-41. (1967)
19. Alanasiv S. P., Bul. Inst. Politich, (Bucuresti) 26(2) 43 (1964)
20. С. Г. Гусейнов “Новый Метод добывания иода из буровых вод” Изд. НКИ. АзССР, Баку, 1943.
21. Pelikan, Jiri, Czech. 132, 711. (1969)
22. A. R. Danara, Electrochimica Acta 1971, Vol. 16, 755.
23. Robert Leroy Magovern, Ger. 1, 103, 305. (1961)
24. СССР 66684 (1945)
25. U. S. Pat. 3, 346, 331 (1967)
26. Л. Г. Богашова, Известия Высших Учебных Забедение Химияи Химичекая Технология XIII (3) 380-384 (1970)
27. Shveikina R. V., Tr. Sverdlovsk, Selskokhoz Inst. 1969, 15, 337-40.
28. Tripathi P. S. M., Proc. Chem. Symp. (1970) Vol. 2.
29. Danes, Florin, Rev. Chem. (Bucuresti) 1969, 20(4), 217-22.
30. Nagatoke, Mutsuo 日特许公告 17287, (1970)
31. Glein, William K. T., U. S. Pat. 3, 516, 792 (1970)
32. Н. Ганчев, К. Коев, Тр. Висш. Ин-Т Народно Стопанство Варна 1963, 2, 313-319.
33. Y. Avny, Isr. J. Chem. 1971, 9(2), 139-48.
34. Durzhinina T. V., Khim. Prom. 1970, 46(7), 527.

35. Kanungo S. B. De, P. K., Indian J. Technol. 1970, 8(8), 305.
36. Smith, Fred, B., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 1971, 67(108) 24-9.
37. Isamu Koizumi, 日特许公告 14, 288. (1965)
38. Recovds Oceanog Worke Japan Spec. No. 3, 103-8. (1959)
39. Р. В. Швейкина, ЖПХ 36(6), 1348-1350, 1963.
40. Р. В. Швейкина, Гр. Свердровск. Серокохоз. Инст. 1969, 15, 345-8.
41. Isam Koizumi, Kogyo Kagaku Zasshi 66, 912-16 (1963)
42. R. M. Wheaton, Ind. Eng. Chem, 43-2, 1088 (1951)
43. 关野政一等, 日特许公告 昭 33-5719.
44. 今村正义, 日特许公告 昭 33-8180.
45. 谷山辉雄, 日特许公告 昭 34-58.
46. 上井一郎等, 日化 83, 1161-1164 (1962)
47. 堂野礼三等, 日化 91, (6) 521-25 (1970)
48. Yaratiev Ya. A., Tevosov, S. P., Azerb. Khim. Zh. 1969 (2), 134-7.
49. С. П. Тевосов, Электрохимия 7(6), 824-826 (1971)
50. Niselson L. A., U. S. S. R. 250, 885 (1969)
51. Kirgintsev A. N., Zh. Prikl. Khim. 1971, 44(1), 11-14.

## 有机试剂的新发展——溶剂萃取试剂(一)

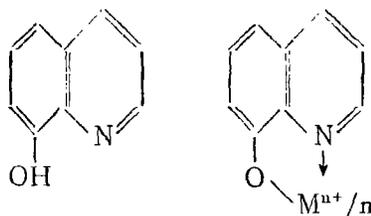
有机试剂的溶剂萃取(液-液萃取)在分析上是一种极其有效的分离方法。特别是近年来,许多新的有机试剂的出现,更进一步促进了这项技术的发展。有机试剂的溶剂萃取,系将无机离子以中性络合物或离子缔合物的形式分配在水相和有机相中。一般要求所生成的络合物是稳定的,它对有机相的亲合性愈大,于有机相中的分配就愈高。有机试剂的配位原子和取代基对络合物在两相中的分配具有很大的影响。如配位原子的碱性,取代基的立体效应等都直接或间接地与络合反应、络合物的稳定性、溶解性和键性等有关。

近来,人们通过对有机试剂配位原子性能的研究,在原试剂的结构中变换某个配位原子,提出了许多灵敏度和选择性更高的试剂。例如,把已常用的某些有机试剂的氧配位原子,由硫、硒取代,形成的新试剂比原有

试剂比原有试剂更具有特异性。

### 8-巯基喹啉和喹啉-8-硒酚

如所周知,8-羟基喹啉是分析化学中用途最广泛的一种有机试剂。它有一个能被金属取代的氢原子和一个与金属构成五元环的



氮原子。如果硫或者硒取代了羟基中的氧原子,则构成了新的试剂—8-巯基喹啉和喹啉-8-硒酚。8-巯基喹啉虽然合成比较早,而在分析上获得应用仅是最近的事。它是深蓝色的液体,放置在空气中变成二水合黑色固体,