

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)

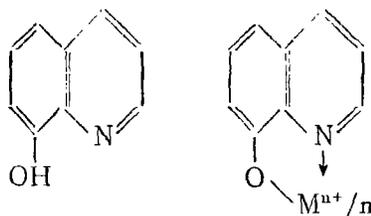
有机试剂的溶剂萃取(液-液萃取)在分析上是一种极其有效的分离方法。特别是近年来,许多新的有机试剂的出现,更进一步促进了这项技术的发展。有机试剂的溶剂萃取,系将无机离子以中性络合物或离子缔合物的形式分配在水相和有机相中。一般要求所生成的络合物是稳定的,它对有机相的亲合性愈大,于有机相中的分配就愈高。有机试剂的配位原子和取代基对络合物在两相中的分配具有很大的影响。如配位原子的碱性,取代基的立体效应等都直接或间接地与络合反应、络合物的稳定性、溶解性和键性等有关。

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。

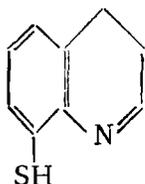
8-巯基喹啉和喹啉-8-硒酚

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,

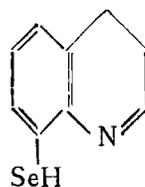
58-59°C 挥发掉结晶水，又变成深蓝色的液体。它不易溶于冷水，易溶于乙醇、丙酮、无



机酸和碱中。在分析上常用它的盐酸盐⁽¹⁾。

8-巯基喹啉与能够生成不溶性硫化物的金属生成沉淀物。络合物具有独特的颜色，经有机溶剂萃取之后可进行光度测定。和下列金属离子形成络合物而被萃取^(2,3)：Ag, As, Au, Bi(III), Cd, Co(II), Cu(I, II), Fe(III), Ga(III), Hg, In(III), Ir(III, IV), Mn(II), Mo(VI), Os(III, VI, IV), Pb(II), Pd(II), Pt(II, IV), Re(VII), Ru(III, VI), Sb(III), Se, Te, Tl(I), V(IV, V), W, Zn(II)。Банковский 等人⁽⁴⁾用分配法求出了水相—氯仿相之间8-巯基喹啉金属络合物的稳定常数，结果说明8-巯基喹啉络合物比8-羟基喹啉络合物更稳定，这是因为前者 Me→S 键的共价性比后者 Me—O 键的共价性大，这个事实可以用 π 键的存在加以说明。神森等人⁽⁵⁾应用盐酸—8-巯基喹啉—氯仿体系，研究了从钢铁中萃取分离钯；Magee, R. J. 等人⁽⁶⁾研究了在酸性介质中，Mo(VI) 的萃取，并在 425 毫微米可进行光度测定。

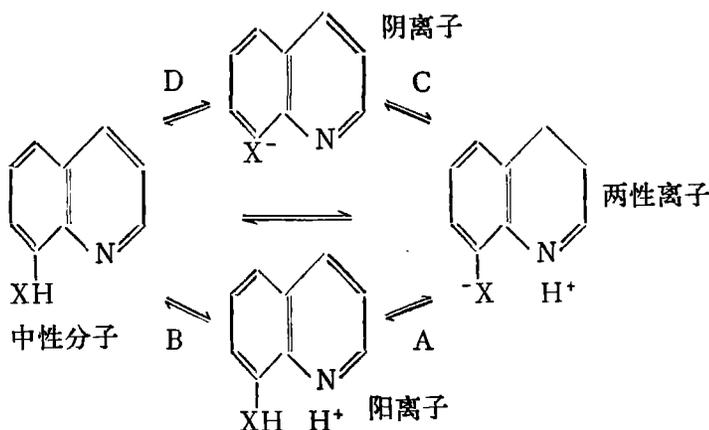
喹啉—8-硒酚是在 1963 年由 Sekido 等人⁽⁷⁾首先合成。它在空气中被氧化，生成二



硒化物，而次磷酸能将其还原成原状。它的乙醇溶液呈红色，氯仿溶液呈蓝紫色。它比 8-羟基喹啉易溶于水。

喹啉—8-硒酚能与许多金属离子生成沉淀，并能被萃取。在 2M 盐酸中，Cu(I)：褐色；Ag, Zn, Pb(II), Cd, Tl(I)：橙色；In, Tl(III), Sn(II), Sb(III), Bi, W(IV), Ir(III)：黄色；Hg(II)：绿黄色；Mo(VI)：黑褐色；Co(II), Pd(II), Rh(III)：红褐色。在 pH 2 下，Fe(II, III)：黑褐色；Ni：紫黑色。在 pH 5，V(V)：黄色。在 2 M 盐酸~pH 10 溶液中不生成沉淀的金属离子有 Be, Mg, Ca, Ba, Hg(I), Al, Ce(III), Zr, As(III), Th, U(VI) 等。溶剂萃取的行为除掉若干例外，在水—氯仿体系中与沉淀作用是一致的。当 pH < 2, Hg(II), Pb, Mo, Ir 不能被萃取；pH < 3, Cd 不被萃取，pH > 5, Tl(I), Tl(III) 能被萃取；pH > 10, V(V) 能被萃取。但是，8-巯基喹啉在 2M 盐酸溶液中只能与 Pd 反应，不能与 Tl, Pb, Co, Rh, Ir 反应，因此认为喹啉—8-硒酚比 8-巯基喹啉更能从强酸性介质中萃取金属离子。

8-羟基喹啉，8-巯基喹啉和喹啉—8-硒酚在水中的离解平衡，可用下图说明。

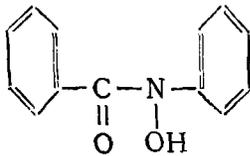


8-巯基喹啉和喹啉-8-硒酚在水中几乎完全离解成两性离子；在50%二噁烷水溶液中喹啉-8-硒酚完全以两性离子存在，而8-巯基喹啉大部分是以中性分子存在，8-羟基喹啉在水溶液中几乎不存在两性离子。Sekido⁽⁸⁾等人用光谱法在离子强度为0.1, 25°C 50% V/V 二噁烷水溶液中，求出了喹啉-8-硒酚与 Pb(II)、Cd(II)、Zn(II) 络合物的形成常数。它们的数值比相应的8-巯基喹啉络合物要小，这是由于喹啉-8-硒酚络合物的质子交换常数大，络合物的形成是在 pH 0.6—1.0 以下的缘故。进一步提高络合物的形成常数是提高试剂选择性的标志。

N-苯甲酰-N-苯羟胺和

N-硫代苯甲酰-N-苯羟胺

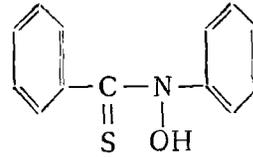
N-苯甲酰-N-苯羟胺是无色晶体，不溶于水，对于热、光、空气表现稳定，易溶



于有机溶剂。它的许多金属络合物具有颜色，易溶于氯仿或异戊醇，往往用于分光光度测定。试剂本身在波长370毫微米以上显示吸收。它的两个配位氧原子具有易与 d⁰ 型离子反应的倾向。这个试剂在分析上的应用，Shendrikar⁽⁹⁾进行了较详细的研究。例如，在 pH 7 时可萃取 Ce(III)，在 pH 0-1 时可萃取 Ce(IV)；在 pH 3-11，能够从醋酸缓冲溶液中把 Ga 完全萃取到氯仿中，与 Ge、In、Pb、Sn、Tl 分离，亦能从 pH > 8.5 的盐酸溶液中将 Ge 完全萃取到氯仿中，与 Ga、In、Pb、Sn 分离⁽¹⁰⁾。

当硫原子取代了 N-苯甲酰-N-苯羟胺中的酮或氧原子，则构成了 N-硫代苯甲酰-N-苯羟胺，它的配位原子的负电性被降低，有可能利用 π 键轨道，故试剂的行为发

生了新的变化。这个黄色晶体化合物于1961年合成，而作为试剂应用是从1966年开始。



Brydon 等人⁽¹¹⁾研究了上述两种类型苯羟胺金属络合物的性质、稳定常数、试剂的反应性能，认为是一种很有价值的分析试剂。N-硫代苯甲酰-N-苯羟胺络合物的形成常数，一般比 N-苯甲酰-N-苯羟胺络合物大，在酸性介质更易生成络合物，能够被氯仿萃取。在 25°C 时，于 1:1 二噁烷水溶液中两种络合物的形成常数如下：

金属	配位体	log k ₁	log k ₁ k ₂
Mn(II)	A	5.9	10.8
	B	5.2	9.7
Ni(II)	A	7.0	12.5
	B	8.0	15.5
Zn(II)	A	7.2	13.8
	B	8.2	15.4

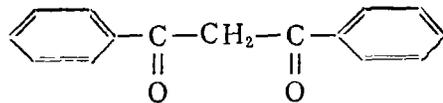
A: N-苯甲酰-N-苯羟胺

B: N-硫代苯甲酰-N-苯羟胺

二苯甲酰甲烷和苯甲酰一硫

代苯甲酰甲烷

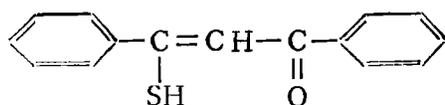
二苯甲酰甲烷是晶状固体，易溶于极性和非极性有机溶剂，不溶于水。它的萃取行



为与乙酰丙酮相似。由于二苯甲酰甲烷的结构中有两个苯环，所以分配系数要略高一些。这个试剂成功地用于铈、钇的络合萃取⁽¹²⁾。一些元素的络合物具有颜色，可用于比色测定。例如，用 0.5% 试剂的吡啶一

甲醇溶液，可从酸性介质中将 10—30 微克 Fe^{+3} 萃取到甲基异丁基甲酮中，在波长 410 毫微米进行测定。该体系在 40 微克 Fe^{+3} 以下服从比耳定律⁽¹³⁾。

苯甲酰—硫代苯甲酰甲烷系为烯醇式二酮。Uhlmann⁽¹⁴⁾ 等人研究了化合物的



离解常数、分配系数，以及对二价金属离子的萃取性能。25°C 下的溶解度和分配系数如下：

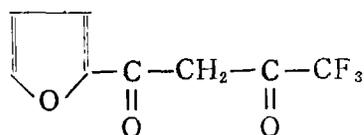
溶剂	溶解度 (M)	分配系数的对数
水(0.1N KCl)	7.5×10^{-8}	—
正庚烷	0.01	5.61
CCl_4	0.84	5.8
C_6H_6	1.3	6.1
CHCl_3	2.0	6.3

田中等人⁽¹⁵⁾ 用这个试剂，以同位素稀释法测定了 10^{-7} 克 $\text{Hg}(\text{II})$ ，在 pH 3 以上， $\text{Hg}(\text{II})$ 被定量地萃取到氯仿中。Cu、Ni 和 Co 的分光光度法测定如下表所示：

金属	吸收最大波长 (毫微米)	消光系数	灵敏度 (微克/厘米 ²)	相对标准偏差
Cu	410	24900	0.0026	± 2.7
Ni	430	11800	0.0049	± 2
	510	5160	0.0114	± 1
Co	490	7600	0.0078	± 2.6

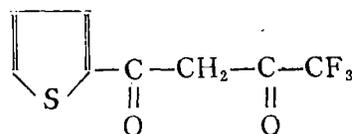
呋喃甲酰三氟丙酮，噻吩甲酰三氟丙酮和硒吩甲酰三氟丙酮

呋喃甲酰三氟丙酮于 1950 年由 Reid 和 Calvin⁽¹⁶⁾ 合成。早先用作铜的螯合剂。在 pH 7 时，它与铁、镍、铈、钇、钆生成具有特征颜色的沉淀；与镁、镉、钡、铝、钪、

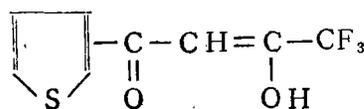


锆等生成白色沉淀，许多络合物能被萃取。

噻吩甲酰三氟丙酮是白色晶体，几乎不溶于水，易溶于有机溶剂。由于三氟甲基的



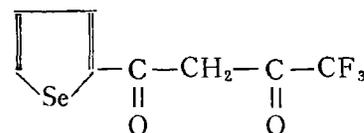
酮式



烯醇式

存在，使它的烯醇式具有很高的酸性，在低 pH 值下可以络合萃取许多金属元素。在碱性溶液中它部分地转变成烯醇式，降低了分配比。这个试剂在任何 pH 值下，阴离子浓度都非常高，有利于络合反应。它的络合物在酸性介质中稳定，在室温下不挥发，易溶于非极性有机溶剂和芳香烃。许多络合物都具有很深的颜色，往往用于分光光度法测定稀散元素。例如，用 0.5M 试剂和磷酸三丁酯的混合物，在 pH 2.9，可从裂变产物中分离出 Ce(III)⁽¹⁷⁾。0.5 M 试剂的二甲苯溶液可从丙酮—盐酸溶液中萃取 Nb(V)⁽¹⁸⁾。此外还可用于分析 Am(III)、Au(III)、Bk(III)、Cf(III)、Cm(III)、Co(III)、Cr(III)、Dy(III)、Er(III)、Hf、Ho(III)、Ir(III)、Y 等。

硒吩甲酰三氟丙酮于 1961 年合成⁽¹⁹⁾。当



从乙醇水溶液中重结晶出来时，生成水合晶体。核磁共振光谱表明，水合体上邻近三氟

甲基的碳原子连接有两个羟基，形成酮二醇式构造。试剂的苯溶液可以从锆中分离 98-99% 纯度的锆⁽²⁰⁾。

参考文献

1. В. И. Кузнецов, Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш Жур. Анал. Хим. 13, 267 (1958)
2. Anil K, De, "Solvent extraction of Metals" (1970)(Van Nostrand Reinhold company, London)
3. J. Starly, "Solvent extraction of Metal Chelates" (1964) (Pergamon)
4. Ю. А. Банковский, Л. М. Черра, А. Ф. Иевиньш Жур. Анал. Хим. 23, 1284 (1968)
5. 神森大彦, 分析化学, 14, 702 (1965)
6. Magee, R. J. and Witwit, A. S., Anal. Chim. Acta, 29, 27 (1963)
7. E. Sekido, Q. Fernando, H. Freiser, Anal. Chem., 35, 1550 (1963)
8. Ibid. 37, 1556 (1965)
9. Shendrikar, A. D., Talanta, 16,

- 51 (1969)
10. Lyle, S. J. and Shendrikar, A. D., Anal. Chim. Acta, 32, 575 (1965)
11. Brydon, G. A. and Ryan, D. E., Anal. Chim. Acta; 35, 190 (1966)
12. Stay, J. and Hladky, E, Anal. Chim. Acta; 28, 227 (1963)
13. Umezaki, Y., Bull. Chem. Soc., Japan, 37, 70 (1964)
14. Uhlemann, E., Müldr, H., Anal. Chim. Acta, 41, 311 (1968)
15. 田中久, 中西信子, 杉浦幸雄, 横山陽, 分析化学, 17, 1428 (1968)
16. Reid, J. C. and Clavin, M., J. Am. Chem. Soc., 72, 2948 (1950)
17. Awwal, M. A., Anal. Chem., 35, 2048 (1963)
18. Jurriaanse, A. and Moore, F. L., Anal. Chem., 39, 494 (1967)
19. Ю. К. Юрьев, Н. Н. Мезенцова, Жур, Общ, Хим, 31, 1449 (1961)
20. Н. В. Меиьчакова, Р. Ж. ЗГ63 (1967)

本所三室一组编
1972.8.

锂及其化合物的用途

锂的重要性日益被人们所发现和注意。在第一次世界大战以前，锂的用途极为有限，仅用于医药工业。战后不久，需要大量金属锂用作合金成份。1923年德国生产锂铅合金“铁路金属”用作火车轴承。这种铁路金属或合金，在冷与热的状态中具有与锡铅轴承合金的韧性和耐久性。此后又发现了锂盐的其他用途，如用于陶瓷及作碱性蓄电池中电解液的添加剂。

在第二次世界大战期间，美国生产的氢化锂用作特殊轻的氢载体，在军事上很有意义。此时锂及其化合物的生产和使用有了较

迅速的发展和扩大。如从1940年到1955年期间，仅美国的锂盐年产量就由500-700吨增加到22,700吨（以碳酸锂计）。战后以来，锂在工业上的应用更广，据美国文献报导，锂的用途估计在1963-1970年间将增加45%。

目前，国外锂产品品种约80种以上。其用途日益广泛和重要，特别是国防及尖端技术——原子能的利用，热核反应，洲际火箭和人造地球卫星等方面都起着非常重要的作用，因此更加引起各国极大的重视。六十年代以来，国外对锂产品的性质和应用，开展