

⑫ 227-230

溶剂萃取中分配比与有机相中  
溶质浓度间关系的研究(I)

O652.62

黑玉芬<sup>1)</sup> 宋正华<sup>1)</sup> 武剑洲<sup>1)</sup> 李智民<sup>2)</sup>

(1)西北大学化学系,710069,西安,2)渭南师范专科学校,714000,渭南;第一作者48岁,女,讲师)

**A 摘要** 通过处理大量有关液-液两相平衡数据,提出在一定温度下,当某一溶质在互不相溶的两个溶剂之间进行分配时,两相达到平衡后,溶质在两相中的分配比对数( $\lg D$ )与溶质在有机相中浓度对数( $\lg C_0$ )之间具有线性关系。对模式中参数:萃取常数  $A$ 、选择因子  $B$  的意义及其影响因素等分别进行了讨论。

**关键词** 溶剂萃取;分配比;萃取常数;选择因子

**分类号** O652.62

有机相, 溶质, 浓度,

液-液萃取法是利用不相混溶的两个液相使混合物分离的方法。为了探索溶剂萃取原理,已提出了各种不同的模式<sup>[1~4]</sup>,并对萃取过程的若干规律进行了深入的研究<sup>[5~6]</sup>。

在萃取过程中,溶质在水相或有机相中常有多种形式存在,分配比( $D$ )与有机相中溶质的浓度( $C_0$ )有关,但这种关系缺乏系统研究。我们通过大量液-液两相平衡的实验结果,认为分配比对数( $\lg D$ )与有机相中溶质的浓度对数( $\lg C_0$ )具有线性关系,即

$$\lg D = A + B \lg C_0 \quad (1)$$

查阅并用计算机处理来自25个实验室的100多种溶质在18个萃取体系的300多组液-液两相平衡数据<sup>[7~10]</sup>,对模式(1)进行了线性回归处理。式(1)中  $A$  为萃取常数,  $B$  为选择因子,  $C_0$  为溶质在有机相中的浓度( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

## 1 $\lg D$ 与 $\lg C_0$ 的关系

图1(a,b)是以  $\lg D$  为纵坐标,  $\lg C_0$  为横坐标的数种有机酸、有机碱的  $\lg D$  对  $\lg C_0$  的关系图。

由图1可以看出,  $\lg D$  与  $\lg C_0$  有着良好的线性关系。在300多组数据中,最多的可以由50多个点构成一组数据,当然由3~5个点构成一组数的也有不少,都是由原始文献所决定的。在300多组数据中,线性回归系数  $r \geq 0.99$  的有228组,占总数73.5%。由实验数据看出:大部分溶质的  $\lg D$  随着  $\lg C_0$  的增大而增大,少数  $\lg D$  随着  $\lg C_0$  的增加而减小。

## 2 萃取常数 $A$

当溶质在有机相中的浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,分配比对数值  $\lg D$  等于萃取常数  $A$ 。  $A$  值反映了溶质由水相进入有机相的趋势。  $A$  值愈大,溶质进入有机相的趋势就愈显著。

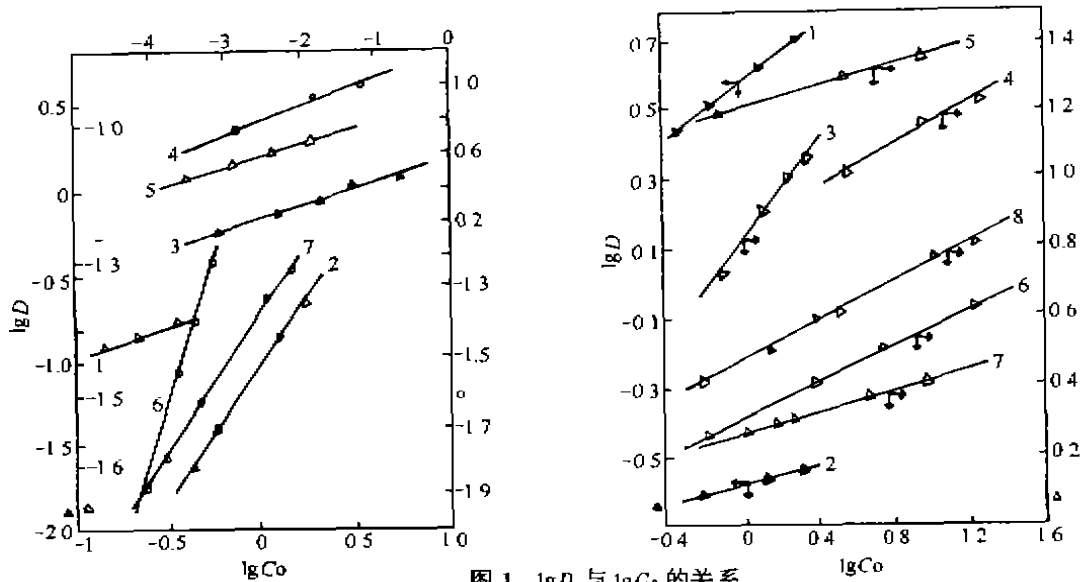


图 1  $\lg D$  与  $\lg C_0$  的关系

Fig. 1 Relation between  $\lg D$  and  $\lg C_0$

a 有机酸在本模式中  $\lg D$  与  $\lg C_0$  的关系

- 1 三氯甲烷/水; 乙酸
- 2 对二甲苯/水; 邻二甲苯甲酸
- 3 对二甲苯/水; 水杨酸
- 4 三氯甲烷/水; 苯酚
- 5 三氯甲烷/水; 对硝基苯甲酸
- 6 四氯化碳/水; 一氯乙酸
- 7 乙醚/水; 草酸

b 有机碱在本模式中  $\lg D$  与  $\lg C_0$  的关系

- 1 对二甲苯/水; 苯胺
- 2 对二甲苯/水; 正丙胺
- 3 三氯甲烷/水; 正戊胺
- 4 三氯甲烷/水; 苯胺
- 5 三氯甲烷/水; 三乙胺
- 6 三氯甲烷/水; 二乙胺
- 7 三氯甲烷/水; 乙胺
- 8 对二甲苯/水; 正己胺

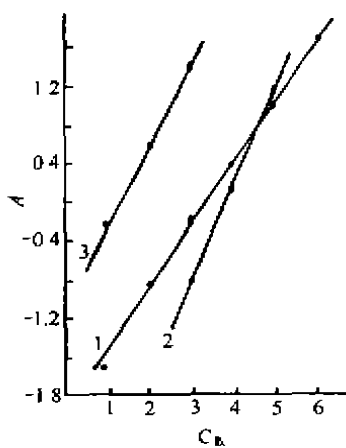


图 2  $A$  与  $C_n$  的关系

Fig. 2 Relation between  $A$  and Carbon Atom Number

- 1 苯/水; 甲酸~乙酸
- 2 甲苯/水;  $\alpha$ -溴代丙、丁、戊酸
- 3 对二甲苯/水; 二甲、乙、丙胺

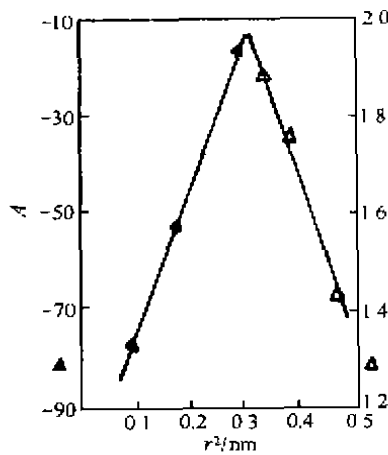


图 3 异戊醇/水,  $A$  与  $r_2^2$  的关系

Fig. 3. Relation between  $A$  and  $r_2^2$  is  $O-C_5H_{10}OH/H_2O$

- ▲ NaCl KCl CsCl
- △ LiCl LiBr Lil

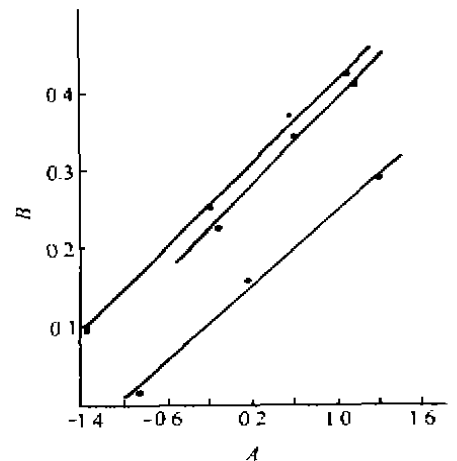


图 4 有机同系物  $A$  与  $B$  的关系

Fig. 4 Relation between  $A$  and  $B$  of Homologue

- 1 甲苯/水;  $\alpha$ -溴代丙、丁、戊酸
- 2 苯/水;  $\alpha$ -溴代丙、丁、戊酸
- 3 对二甲苯/水; 二甲、乙、丙胺

### 2.1 在同一萃取体系中有有机同系物 $A$ 值的比较

由实验数据可知:有机同系物在有机相和水相之间的分配,其萃取常数  $A$  随有机同系物分子量的增加而增大。如:在苯/水萃取体系中,甲、乙、丙、丁、戊、己酸随着分子量的增加,其疏水性依次递增,它们的萃取常数  $A$  值由  $(-1.79) \rightarrow (-0.829) \rightarrow (-0.172) \rightarrow 0.372 \rightarrow 1.02 \rightarrow 1.68$  而依次增加;在二甲苯/水萃取体系中,二甲胺、二乙胺、二丙胺的  $A$  值由  $(-0.848) \rightarrow 0.145 \rightarrow 1.39$  依次增加,在相同萃取体系中,甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、癸胺  $A$  值由  $(-1.91) \rightarrow (-1.77) \rightarrow (-0.201) \rightarrow 0.335 \rightarrow 0.969 \rightarrow 1.28 \rightarrow 1.93 \rightarrow 1.96$  而依次递增。对同分异构体,一般来说  $A$  值由邻、间、对顺序依次增大或减小,由取代基的疏水或亲水性决定。若以  $A$  为纵坐标,以有机同系物的碳原子数为横坐标绘图,则发现二者之间具有良好的线性关系,见图 2。

### 2.2 同一溶质在不同萃取体系中 $A$ 值的比较

由实验数据可以得出:同一溶质的萃取常数  $A$  值随不同的萃取体系而改变。如:乙酸在甲苯/水、苯/水、氯仿/水等不同的萃取体系中,其萃取常数  $A$  值随着有机相极性的增加而增大, $A$  值由  $(-0.984) \rightarrow (-0.908) \rightarrow (-0.577)$ ;吡啶在同一萃取体系中  $A$  值由  $0.443 \rightarrow 0.634 \rightarrow 1.56$  依次增加。

### 2.3 萃取常数 $A$ 与离子半径 $r_{\pm}$ 的关系

图 3 是异戊醇/水萃取体系对无机物  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$  以及  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$  的萃取常数  $A$  与阴离子半径平方  $r_{-}^2$  或阳离子半径平方  $r_{+}^2$  的关系图。由图 3 可以看出:萃取常数  $A$  值随卤素离子半径的增大而减小; $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$   $A$  值由  $1.92 \rightarrow 1.76 \rightarrow 1.43$  而依次递减,即亲水性增强,不利于萃取;萃取常数  $A$  值则随阳离子半径的增大而增大, $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$  其  $A$  值由  $(-77.1) \rightarrow (-52.8) \rightarrow (-15.2)$ ;  $\text{LiI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CsI}$  其  $A$  值由  $1.43 \rightarrow 7.52 \rightarrow 8.19 \rightarrow 9.49$ ;在 TBP/水萃取体系中,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  其  $A$  值由  $0.899 \rightarrow 1.04 \rightarrow 1.48 \rightarrow 8.75$ , 均依次增大,即随着阳离子半径的增大,其疏水性增强,从而有利于萃取。

萃取常数  $A$  不仅与溶质在不同萃取体系的被萃能力有关,同时还与有机物的碳原子数、取代基性质、无机物的离子半径、离子的水化作用有关。

## 3 萃取选择因子 $B$

萃取选择因子  $B$  是直线 ( $\lg D$  对  $\lg C_0$ ) 的斜率。 $B$  值的大小直接反映了有机物对被萃物选择性的高低以及分配比  $D$  随  $C_0$  变化的敏感性。同一溶质在不同萃取体系中, $B$  值愈大,说明该萃取体系对溶质的选择性愈高,其  $\lg D$  随  $\lg C_0$  的变化愈灵敏;在同一萃取体系中,各个溶质之间  $B$  值的差异,表征了该萃取体系对各个溶质萃取趋势的显著程度。 $B$  与萃取体系的温度、性质等因素有关。 $B > 0$ ,  $\lg D$  随  $\lg C_0$  的增加而增大,有利于萃取; $B < 0$ ,  $\lg D$  随  $\lg C_0$  的增加而减小,不利于萃取; $B = 0$ ,  $\lg D = A$ , 即分配比  $D$  等于分配常数  $K$ 。

用疏水性基团,如卤素取代有机物中之氢,随着取代数目的增加,疏水性增强,因此  $B$  值依次增大,如乙醚/水萃取体系,  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ ,  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ,  $B$  值由  $0.090 \rightarrow 0.233 \rightarrow 0.383$ ;异戊醇/水萃取体系,  $\text{LiI}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CsI}$  随着阳离子半径的增加,疏水性增强, $B$  值由  $2.23 \rightarrow 4.73 \rightarrow 5.00 \rightarrow 5.77$ 。随着  $B$  值的增大,该萃取体系对它们的选择性也依次增高。

## 4 $A$ 与 $B$ 之间的关系

在相同的萃取体系中,有机同系物的萃取常数  $A$  与选择因子  $B$  之间具有良好的线性关系。由本文的图 4 可以明确地看出:随着碳原子数的增加,有机同系物的萃取常数  $A$  和萃取选择因子  $B$  呈规律性变化。

## 参 考 文 献

- 1 Felsing W A, Buckley S E. The distribution of methylamine between water and chloroform and the existence of methylamine complexes of the metal-ammine type. *J. phys. Chem.*, 1933,37:779~786
- 2 Meyer Bodansky, Archibald V Meigs. The distribution ratios of some fatty acids and their halogen derivatives between water and olive oil. *J. Phys. Chem.*, 1932, 36:814~818
- 3 Smith A A, Elgin C J. Equilibrium distribution of acetic acid between isopropyl ether and water, *J. Phys. Chem.*, 1935,39;1 149~1 153
- 4 Moelwyn-Hughes E A. The influence of a Solvent on the strength of the hydrogen bridge. *J. Chem. Soc.*, 1940,2: 850~855
- 5 徐光宪. 萃取化学原理. 上海:上海科技出版社,1984
- 6 李明圭. 金属溶剂萃取热力学. 北京:清华大学出版社,1988
- 7 Moore T S, Shepherd F, Goodall E. CXC VII—The stability of organic molecular compounds. *J. Chem. Soc.*, 1931, 1:1 447~1 456
- 8 Wall F T. Distribution of benzoic acid between water and benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942,64:472~473
- 9 Banewicz J J, Reed C W, Levitch M E. Experimental investigation of the distribution of salicylic acid between cyclohexane and water. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957,79:2 693~2 695
- 10 Tuck D G, Diamond R M. The primary solvation of the proton in the solvent extraction of strong acids. *J. Phys. Chem.*, 1961,65:193~198

责任编辑 时亚丽

## The Relation between the Distribution Ratio $D$ and the Concentration $C_0$ of the Solute in Solvent Extraction

Hei Yufen<sup>1)</sup> Song Zhenghua<sup>1)</sup> Wu Jianzhou<sup>2)</sup> Li Zhimin<sup>2)</sup>

(1)Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an; 2) Weinan Teachers College, 714000, Weinan)

**Abstract** The distribution ratio  $D$  in solvent extraction may be considered as a function of the concentration  $C_0$  of the solute in organic phase and the linear relationship has been found, in which  $A$  is the extraction constant,  $B$  is the factor relating to its selectivity,  $C_0$  in the millimole concentration of the solute in organic phase. The 310 groups data from literatures are used to test the reliability of the relationship. The physical meaning of the parameters  $A$  and  $B$  are discussed.

**Key words** solvent extraction; distribution ratio  $D$ ; extraction constant  $A$ ; selective factor  $B$