

萃取过程的化学



萃取过程的化学

B. B. 福明 著

柳毓謨 译

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书以各种稀有元素及放射性同位素的萃取过程为例,綜合論述了有关萃取机理的各种概念,着重研討了分配系数与萃取条件的关系,在論述过程中对于鈾、鈾、釷等核材料的萃取过程注意尤多。书中列举了各种不同的研究方法,并分析了这些方法的优缺点,同时提及大量参考文献,为讀者深入研究萃取理論提供了許多綫索。全书除正文五章以外,还專門附有某些問題的数学推导。本书可供高等学校理工专业师生閱讀,亦可供有关工程技术人員参考。

本书譯文曾請华南化工学院黃仲濤同志校閱。

ХИМИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В. В. Фомин

Атомиздат 1960

萃 取 过 程 的 化 学

柳 毓 謨 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 033 号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印张 5 22/32 版面字数 148,000
1963 年 1 月第 1 版 1963 年 1 月第 1 次印刷 印数 1—2,800

統一書号 15119·1706 定价(十二) 0.82 元

原 序

萃取是一种复杂的物理化学过程，通常与多元二相体系溶液中的各种化学反应有着联系。在研究萃取机理时，研究者会遇到在研究溶液，特别是研究高浓度溶液时所遇到的各种困难。目前有关的研究工作数量很多，这些工作的作者都力图阐明分配系数与萃取条件的依赖关系，并为此采取了各种不同的研究方法。由于萃取现象十分复杂，对每个个别情况的研究还极不充分，缺少不同方法的实验研究，而且每一种方法都有一定的局限性，这就使所得数据仅在一定的浓度范围内才有真实意义。这些数据往往相互矛盾，许多观察结果得不到充分的解释，还有些结论是错误的。但只要用各种方法对每一种萃取情况进行更充分、更全面的研究，并对萃取液的性质、生成的化合物、副反应等等进行充分研究，阐明萃取机理无疑是可能的。

本书试图综合萃取机理方面、分配系数与萃取条件的依赖关系方面已有的概念，说明为研究上述问题所应用的方法，指出存在的矛盾以及解决这些矛盾的方法。当然，在篇幅有限的情况下这样规定本书的任务，叙述就得简单扼要，略去详细的数值计算，特别是一般研究方法（光谱研究、溶解度图研究等等）的计算。对广泛应用的方法（例如研究分配系数与萃取剂浓度的依赖关系以测定溶剂化物中的萃取剂分子数的方法）叙述得比较简略。较多的注意力放在浓度变得更高以及其他情况下，一般规律性不符的现象上。为使叙述简明，某些数学推导放在附录中。

为了今后能对萃取平衡的一般特性叙述得更为严密，作者对有关批评意见和要求将深表谢忱。

目 录

原 序

第一章 萃取过程中的平衡特性	1
1. 萃取	1
2. 萃取条件	2
3. 萃取过程化学的任务	4
4. 萃取过程的几种主要情况	5
5. 体系的组分与组成物	9
6. 组分与组成物的活度系数	13
7. 萃取反应与其平衡常数	16
8. 分配系数	22
9. 萃取动力学	26
第二章 有机相中化合物组成的测定	29
1. 有机相的化学分析	29
2. 用饱和法测定溶剂化物的组成	36
3. 溶解度图与固相的组成	39
4. 溶剂化物组成的冰点降低测定法	43
5. 分光光度测定法	47
6. 恒克分子系法	52
第三章 分配系数与萃取剂浓度的关系	57
1. 萃取剂反应分子数的测定	57
2. 研究萃取过程时浓度的表示方法	78
3. 应用混合萃取剂的萃取过程	82
4. 分配系数与萃取剂性质的关系	87
第四章 分配系数与水相组成间的关系	91
1. 分配系数与被萃取金属离子浓度间的关系	91
2. 被萃取盐的阴离子浓度对分配系数的影响	98

3. 氢离子浓度对分配作用的影响	111
4. “萃余”离子对分配系数的影响	119
5. 分配作用与水的活度	120
6. 两种常量化合物的萃取	126
7. 分离系数	129
8. 分配系数与温度的关系	133
第五章 有机相中的电离作用对分配的影响	137
1. 单一化合物的萃取过程	137
2. 数种化合物的萃取过程	140
附 录	148
I. 非被萃取杂质量的测定	148
II. 两种溶剂化物的生成	150
III. 影响关系曲线 $\lg \alpha = \lg K + x \lg S$ 的倾角的化学反应	152
IV. 应用混合中性萃取剂的萃取过程	155
V. 某些萃取剂的组成	157
参考文献	160
俄汉名词对照表	171

第一章 萃取过程中的平衡特性

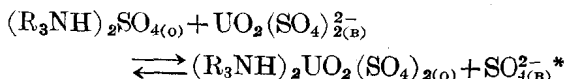
1. 萃 取

从水溶液中将各种金属化合物抽提到不与其混合的有机溶剂里的方法，目前广泛应用于分析化学^[1,2,3,4,41]（分析化学中利用萃取法为时较久^[5]）和放射性元素制剂化学中。在后一领域中，萃取法用来从天然原料中，例如钍^[6]和镭^[7]的提取，和从经过辐照的材料中分离放射性元素。在这方面，第一篇论著看来要算 Grahame 和 Seaborg^[8] 对放射性镓和锰的分配与提取所作的研究论文。此后萃取法广泛应用于分离放射性同位素，例如从辐照镭中分离钍^[9]，从钼中分离钨^[15,4]，以及提取钨^[10]、钼^[11,12] 和其他元素^[12]。在核原料工艺学中，萃取法的应用尤为广泛，例如从矿石里提取铀与钍^[13~16] 和处理经过辐照的核燃料^[15,17~23]。研究铀、钍以及碎片元素*萃取问题的研究报导发表得很多，这些工作将在以后涉及萃取化学时加以研讨。萃取法可用于分离化学性质极相近的元素，例如钨与钼^[24,25]、稀土元素^[26,27]、镍与钴^[28]、铀与钍^[29] 等等。此外，萃取法提供了合理实现工艺过程（連續化，高效率）的可能性，这在核工艺学中具有特殊的意义，因核工艺学要求所用裂变材料的体积和浓度有一定限制。无疑，萃取法在无机物工艺学中的应用定将不断扩大。所有这些都会导致对萃取过程进行广泛的定性的与定量的研究。

以下萃取这一名称是指将酸类和金属化合物从水溶液中（金属以无机酸盐的状态存在于其中）抽提到不与水混合的有机溶液中的过程，这个定义不以实现这一过程所要求的条件、所用物质的性质以及在有机相中生成的化合物的特性等因素为转移。这样的

* 指 U^{235} 、 Pu^{239} 等分裂后所形成的元素。

定义可以概括萃取的一切可能的情况,而不以其机理为转移。下这个定义之所以必要,还因为有些萃取过程是被作为独特的过程区别开的。例如,用胺类进行提取有时被列为阴离子交换,而胺类则被列为液态阴离子交换剂,因为在提取过程中胺变成不溶于水,但溶于有机溶剂的盐,该盐的阴离子与水相中的阴离子交换^[30],其反应举例如下:



提取酸类不是通过交换作用,而是通过酸与胺的加成反应进行的,因此这样的过程被认为是萃取,而提取金属化合物,则是阴离子交换过程。但是利用噻吩甲酰基三氟丙酮、乙酰丙酮及其他有机酸一类的化合物进行萃取时,是以水溶液中的金属离子交换此类化合物的氢离子。交换作用产生的同时,往往生成溶于有机溶剂,但不溶于水的盐类。在这种情况下,有时称之为阳离子交换剂^[31],但上述物质中有许多,如噻吩甲酰基三氟丙酮、乙酰丙酮等,很久以来就被称作萃取剂。因此,作出新的定义是不合适的,尽管这些定义能够表明萃取机理可能是多种多样的。与此同时,萃取的所有情况都具有许多共同点,这不仅表现在实施技术上,例如,也表现在水相中一系列杂质的相同影响上。

2. 萃 取 条 件

弱极性液体一般不能与水混合,这种液体容易溶解弱极性化合物,在这样的溶剂中,弱极性化合物不会离解成离子。

介电常数可作为表征极性的一定根据;这个常数值很小的液体不能与水混合。但影响互溶度的还有其他一些因素。例如,甲醇能与水混合,而硝基苯则不能,然而二者的介电常数却是相近的(甲醇——32.6,硝基苯——34.8)。在用许多醇类、醚类、酮类^[32]和磷酸三丁酯^[33,105]萃取硝酸双氧铀和硝酸钍、硝酸时,以及在某

* 分子式右下方(o)表有机相,(B)表水相,以下同。

些别的场合下^[34]，都肯定了有机相中实际上不存在电离作用。由此可见，萃取作用常使有机相中生成可溶于其中的弱极性化合物。

Katzin^[35]分析无机盐在水与各种有机溶剂的混合液中的溶解度资料时指出，在混合液中的溶解度取决于盐类生成水和有机溶剂的分子参入组成的中性分子的能力。因此，配位能力大的金属化合物通常较易溶于介电常数小的有机溶剂，例如，锂盐较其余碱金属的盐类更易溶解。萃取时，相应的弱极性化合物可能在萃取之前存在于水溶液中，也可能是在实现萃取的一瞬间在水相或有机相中生成。

已经知道有几种无机盐能在水相中生成弱极性分子，这样的分子不能离解成离子。卤化汞可以作为此类化合物的一个例子，它们稍微能够离解。例如， HgI_2 的离解常数是 $10^{-23.8}$ ^[36]。下面讨论的一些情况中，大多数在原水溶液中含有容易离解的无机酸盐类。中性分子可在振荡水相和有机相的情况下生成。有机相可以是一种有机化合物，也可以是一定的有机化合物（试剂）在惰性溶剂中的溶液。这类中性和非极性或弱极性化合物能转入有机相。用铜铁试剂、双硫棕、羟基喹啉、磷酸三丁酯、噻吩甲酰基三氟丙酮等化合物的溶液进行萃取就是利用这个道理。

许多作为萃取剂单独使用的液态有机衍生物，如磷酸三丁酯、噻吩甲酰基三氟丙酮、胺类等等，可以（而且时常）与惰性溶剂混合使用，这有时是为了降低粘度和比重。这种用法使得应用液体和固体有机化合物溶液（萃取剂与试剂）进行的萃取之间实际上已经没有什么区别。因此，所有能用以从无机盐的水溶液中萃取金属化合物的有机化合物都应称作萃取剂；而不能单独萃取原始盐类，但在应用固体或液体化合物萃取时却是必需或有益的有机液体，则应称为溶剂或稀释剂。Кузнёцов^[37]指出，有些固体化合物（常温时），如果萃取过程是在高于其熔点的温度下进行，便可以用来作萃取剂。

已知有些萃取过程是应用具有相当的极性，但不与水混合的溶剂实现的，在这类溶剂中，化合物离解成离子^[38,39]。对于这种情

况下的萃取机理研究得还很不够。例如,在有关的研究工作中都没有谈到被萃取化合物与所用溶剂间的相互作用。有鉴于此,本书将首先对在有机相中化合物无电离作用的萃取过程,作为最普遍的情况加以探讨,然后再来研究这种离解作用对分配的影响。

3. 萃取过程化学的任务

在研究萃取作用时,这样两个基本问题具有极其重要的意义:萃取剂的选择和抽提作用与萃取条件(水溶液和有机溶液中萃取剂、被萃取的金属盐、杂质的浓度)的关系。

如果撇开对萃取法的工业应用具有重要意义的成本和某些诸如比重、沸点和粘度等特殊要求不谈,则要解决第一个问题,必须研究各种物质的萃取能力与其分子结构、一定的官能团的存在之间的关系。Кузнецов^[40]对这方面的某些规律性作了综述;在论述萃取法在分析方面的应用这一问题的综述性论文^[1~3]和书籍^[4]中援引了大量的例子。然而至今还没有一套理论,可以借以预测哪一类型的有机化合物对于既定的金属化合物算是最好的萃取剂。Morrison与Freiser^[4]提出了一份分析化学中所用萃取剂一览表。在研究某一体系中抽提作用与萃取条件的关系时,必须确定固定的数量比,以便计算在各种平衡条件下含有被萃取元素的化合物在有机相中的浓度。这个萃取平衡的特性问题就是本书的主要任务。

萃取平衡的定量表征在工艺学中是必不可少的,因为在工艺学中要求在萃取条件变更时,例如在串联萃取设备时,进行分配计算。萃取一种物质时,在某些既定条件下这种物质在有机相中的浓度,只须根据它在水相中的浓度确定,分配问题可以很容易地根据平衡曲线^[42]测算出来。在三元体系中,分配问题还可以借助相图(例如三角相图)^[43]来解决。但在萃取两种或更多种对彼此的分配互有影响的物质时,必须利用多度分配图(многомерная диаграмма распределения),此时计算就比较复杂。目前,这一任

务的解决不是依靠图解法^[44]，就是利用分析法^[15]。在利用分析法时，須借助于能表示萃取机理的方程式。

关于萃取过程中的平衡特性，在 Nernst^[45]、Яковкин^[46]、Aulich^[47] 等人的許多著作里或以一般的形式，或以个别化合物的分配为例作了論述，而对于萃取方面的一些新問題，則在 Irving^[3]、Ridberg^[48]、McKay^[49]、Вдовенко^[50]、Фомин^[51]、Розен^[52] 及其他人^[53,54] 的著作中均有闡述。

要研究分配的定量表征，必須了解存在于有机相和水相中的化合物的組成与稳定性。同时應該測定存在于溶液中的化合物的組成，因为这个組成和与溶液呈平衡状态存在的固相組成不一致。例如，已肯定在用二乙醚萃取硝酸双氧鉍时，有机相中生成四水合物^[55]，而在研究 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系^[54] 时，固相中并未发现这种产物。因此，利用溶度法^[50a,5,54] 对萃取剂——被萃取盐类——水体系所作的大量实验研究，对于証实被萃取盐类与萃取剂之間化合物的生成具有极其重要的意义，但对于确定萃取过程中定量的規律性却嫌不足。

4. 萃取过程的几种主要情况

按照把萃取看作是在有机相中生成不离解化合物的化学反应，便于从原始盐类与萃取剂相互作用的观点，可将萃取作用的一些主要情况进行分类。

在某些情况下，萃取时萃取剂的分子不起化学变化（中性萃取剂），而水溶液中的盐或盐的絡合衍生物轉入有机相。有时对这种情况的推論是：在有机相中萃取剂的分子与盐的分子間并无化学作用存在，而是由于盐的分子由水相轉入有机相，因而产生了“物理”分配^[40]。遺憾的是，在作出这样結論的同时，往往都未对有机相进行分析研究。例如，用醚类萃取硝酸双氧鉍的过程就被认为是物理分配^[40,50a,155]，这是与其他一些实验研究^[55] 的結果相矛盾的。看来，除了前面所提到的萃取卤化汞的例子外，用四氯化碳萃

取在水溶液中不离解的氯化锆^[4],也属于这种情况。

用中性萃取剂进行萃取时,大多数情况下有溶剂化物同时生成。这种类型的例子有:用磷酸三丁酯萃取各种元素的硝酸盐^[53],醚类和酮类萃取硝酸双氧铀^[516,55],二丁醚和其他醚类萃取氯化铁^[51a]等等。在生成这些溶剂化物的同时,被萃取的盐类全部或部分脱水,这就造成了这样一种观念:萃取是“失去对水的亲合力”的结果,同时也否定了在用醚类萃取氯化铁时有机相中有水合物生成^[40]。

水合作用阻碍有机溶剂中的溶解作用的情况确实是有的。例如,高氯酸银可溶于苯,但是这种盐不能被苯从水溶液中萃取出来^[56]。不过在某些情况下完全脱水也会阻碍萃取作用。例如,无水氯化铁可溶于醚类,但如将氯化氢通入此溶液,便会析出固体沉淀或形成次生液相,其中含有溶剂化物 HFeCl_4 ,此物不溶于过量的醚中。在醚的存在下,往这些沉淀中添加少量的水(每1克分子铁加几个克分子的水),形成的次生相便会消失^[51r,57]。在用二丁醚萃取氯化铁时,直接测定有机相中水的结果也表明,萃取出来的化合物已被水化^[51r]。类似的现象可以在用醚类萃取五氯化锑和某些别的氯化物时观察到^[51a]。

例如,在用醚类、酮类和醇类萃取氯化铁、氯化镓和其他元素的氯化物时,当量的盐酸与盐一起转入有机相,没有盐酸,萃取就不能进行^[58~61]。由此可得出结论:被抽提出来的是络酸,如 HFeCl_4 等,这些酸类与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ 型化合物相类似,与萃取剂生成相应的钎化合物^[40]。但是直到目前为止,溶剂化物的组成实际上始终未能确定,仅仅知道二丁醚能生成三溶剂化物和三水合物^[51a]。诚然,文献中有过说明:在用二乙醚萃取氯化铁时,生成的化合物是 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{FeCl}_4 \cdot [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2^-$,但却未提供测定其组成的方法^[4],此外,式中未包括水,而根据某些著作者的意见,水能够使质子水合^[57]。上列四氯铁酸的溶剂化物结构式表明,溶剂化作用可能比以钎机理为基础时更为复杂。对无水氯化铁的醚溶液所作的实验研究,可以归结出这样的结论:氯化铁生成的是单溶剂化

物^[51r,62],这就说明醚可能直接与盐加成,而且看来是加成于金属原子。

无疑,生成溶剂化物的萃取过程,由于溶液中溶剂化物的组成难以测定,研究起来是最复杂的。由于化学作用在这种情况下不改变体系的组分数目,而在有机相中又存在着原始盐类,分配的特性往往是由有机相和水相中的活度比来表示,而不必断定是生成溶剂化物还是水合物。由于被萃取化合物在水相和有机相中的活度系数发生变化,分配系数便会随萃取条件的改变而变化^[40r,63]。但已经知道,组分间的化学作用可能引起活度系数的极大变化^[64]。得知生成化合物的组成,便可以定性地,在许多情况下还可以定量地判断萃取作用随条件(萃取剂及其他组分的浓度)的变更而发生变化的特性。因此,在研究萃取作用时,证明溶剂化物的生成和测定其组成具有特殊的意义。

第二类萃取剂中可以包括有机酸。有机酸可能是液体(例如经过仔细研究的乙酰丙酮、噻吩甲酰基三氟丙酮、磷酸和焦磷酸部分酯化所生成的某些产物、脂肪酸类等等),也可能是固体,固体要在惰性溶剂中配成溶液应用(如双硫脲、羟基喹啉等)^[4]。

存在于有机相中的化合物是从水相中来的阳离子与相应酸的阴离子形成的盐。

萃取时游离出来的氢离子转入水相,因而使其酸度提高。酸加入水相能使平衡向相反方向移动,所以酸度提高会使萃取受到阻碍^[4]。

第二类中还必须包括应用有机酸的盐类进行的萃取,此类有机酸盐在惰性有机溶剂中的溶液,如果能与某些金属生成更稳定、可能还更易溶于有机溶剂的盐类,便可作为萃取剂应用。铜铁试剂是这类萃取剂的一个例子^[4]。

第三类是由这样一些有机化合物组成的,这些化合物可溶于非极性溶剂,结果生成含有有机阳离子的盐类,正因如此,如果金属能形成络合阴离子,便能够被萃取。胺类便是这类萃取剂的例子,用胺类萃取时,有机相中生成 RNH_3X 、 $\text{R}_2\text{NH}_2\text{X}$ 和 R_3NHX 型

化合物,式中的 X 代表絡合阴离子。用胺类进行萃取,只有当水相含氢离子的量足够使胺变成取代的銨盐时才可能^[14r, n]。胺的盐类也可作萃取剂。在这种情况下,萃取过程伴随着阴离子交换。

四苯基砷的离子 $As(C_6H_5)_4^+$ 可算是有机阳离子。四苯基砷氯溶于水,但四苯基砷的离子与许多在水溶液中以絡合阴离子状态存在的金属所生成的盐类却不溶于水,而溶于有机溶剂(如氯仿^[41])。

此处談到的这一类型的萃取过程中,可以包括用羟基喹啉(HOx)溶液(羟基喹啉溶于环己酮或溶于丙酮与醋酸戊酯的混合液中)萃取鉍的过程^[40],此时鉍是以絡合阴离子 BiI_4^- 的状态被萃取的。虽然萃取机理未經研究,但可以认为,萃取是通过与阳离子 H_2Ox^+ 生成不易离解的化合物而进行的,这种阳离子的存在,在用羟基喹啉进行的萃取过程中已被証明^[65]。

上述例子看来包括了可能因副反应而复杂化的萃取过程的一切主要情况。例如,某些个别有机酸的盐类随带地被萃取剂的分子所溶合(用二丁基磷酸萃取双氧鉍^[66],用羟基喹啉萃取鉍^[67])。某些化合物在有机相中产生聚合作用(从盐酸溶液用醚类萃取氯化鉄^[68,69],用胺类萃取硫酸及其他化合物^[51e, 70],用磷酸三丁酯萃取硫代氰酸銅^[71],萃取氰金酸^[111]等等)。在许多情况下,有机相或水相中的化合物与惰性稀释剂能相互作用,而稀释剂单独与原料无机盐是不能相互作用的。最后提到的这种情况实际上未經研究,尽管 Ridberg^[48a] 曾指出,在用乙酰丙酮(HA)萃取鈦时,鈦在水溶液中生成絡离子 $ThA_2 \cdot S^{2+}$,式中的 S 是溶剂(异己酮-[2])。

对于某些萃取剂和被萃取的盐类,萃取过程可以同时以数种不同的化合物或按各种不同类型进行。例如,Irving 等人^[36]认为,在用乙醚萃取溴化銨时, $HInBr_4$ 和 $InBr_3$ 便同时被萃取出来。可能此时有各种不同的溶剂化物生成,也許 $InBr_3$ 不生成溶剂化物,因为这显然是一种在水溶液中离解能力十分微弱的盐。

5. 体系的组分与组成物

通常在用中性溶剂进行萃取时，萃取剂与被萃取盐类之间往往无明显的化学作用产生，在这种情况下，萃取作用常被看作是一种化合物在两相间的分配。

大家知道，任何一个热力学体系的自由度数，即自变数的数目，都应按下列方程式由组分数和相数来确定：

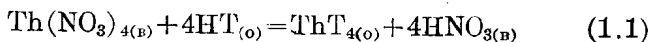
$$F = 2 + K - \Phi$$

式中 F 为自由度数； K 为组分数； Φ 为相数。组分数取决于体系组成物的数目，即独立存在的化合物数目，不包括表示这些化合物间如何作用的方程式数目。例如，氮-氢-氨属于二元体系，因为 N_2 、 H_2 和 NH_3 三个组成物是由 $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ 这样一个方程式联系起来的。

用中性萃取剂从水溶液中萃取任何一种盐时，体系总是三组分的（水，被萃取的盐，萃取剂），即使萃取的同时有溶剂化物生成也一样，因为这虽使组成物数目增加，但每一个新增加的组成物都有自己的生成反应式。✓

有些萃取剂，在用来进行萃取时明显地有化学反应产生，而且有机相中实际上不存在原始盐，例如用有机酸类萃取时即是，在这种情况下，体系属四元系，因为原始物间的化学反应结果生成的不是一种，而是两种新的物质（新的盐和新的酸）。

例如，当用未稀释的噻吩甲酰基三氟丙酮从硝酸钍溶液中萃取钍时，系统中有五个组成物：硝酸钍、水、噻吩甲酰基三氟丙酮、噻吩甲酰基三氟丙酮的钍盐和硝酸，但仅可以写出一个反应式——噻吩甲酰基三氟丙酮盐的生成式：



式中 HT 为噻吩甲酰基三氟丙酮。

当此体系中生成溶剂化物，如 $ThT_4 \cdot xHT$ 时，组成物的数目是增加了，但组分数目依旧不变。

在第一种情况下, 根据平衡时某一个组分在不同相内的化学势的相等, 可得到有名的分配定律。根据此定律, 组分在这些相内的活度比是个常数(恒温时)。这个比值等于标准化学势的差除以 RT 后的指数:

$$K = \frac{a_0}{a} = \frac{m_0 \gamma^0}{a} \quad (1.2)$$

$$K = \exp\left(-\frac{\mu_0^0 - \mu^0}{RT}\right) \quad (1.3)$$

由此可得出结论: 如果为被分配的组分在不同的相中选定同一个标准状态, 这个活度比即等于 1, 这是 Измайлов^[90]等人所提到的。如果两相都是理想溶液, 则在平衡中, 被分配的元素在每一相中的克分子分数应相等。如果克分子分数的比值不等于 1, 那就表明两相或其中之一不是理想溶液。活度系数随着溶液组成变更而发生变化的结果引起分配系数(不同相中的浓度比)的变化。被萃取的盐与萃取剂间的化学作用(生成溶剂化物)在方程式(1.2)中得不到明显的表示。氮-氢-氨是二元系, 因此这个系统的热力势的变化, 只要考虑氮和氢的分析量, 便可由这两种元素活度的变化来表示。化学势的相应变化可由混合物中每一组分的活度变化来说明, 这样就会得出几个活度系数。然而上述体系通常都不采取这种表示法, 同样也不去测定氮和氢的有关的活度系数。在萃取过程中有溶剂化物生成时, 往往对它们不加注意, 尽管这种溶剂化物是以固体化合物状态析出的。分配随组成变更而产生的变化可由活度系数的变化来说明, 不过有人也说这种变化是由溶剂化物的生成引起的^[49, 55]。

看法不同的原因在于溶液中的溶剂化物组成常常不明确。Dolezalek^[72]等人试图只用组分间产生化学作用的推断来解释某些溶液的性质和状态与理想溶液不一致的现象, 结果出现了许多矛盾, 尤其是无法解释分层现象, 而这一点如从范德华(van der Waals)作用的观念出发, 就可以解释^[73]。但在许多著作中, 作者指明, 化学作用虽然不是活度系数变化的唯一原因, 但却是原因

之一^[64,74,75]。例如, McKay^[486] 对于硝酸双氧铈活度系数的变化与其他二价金属的硝酸盐的活度系数变化间的差异,是以生成络离子 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 来解释,而对于硝酸活度系数的变化与其他一价酸之间的差异,则是以这种酸很大程度的分子化来解释^[491]。Connick 和 Mayer^[76] 对于氯化铈与铈的高氯酸盐的活度系数间的差异,是以生成络离子 CeCl^{2+} 解释的。Stokes 和 Robinson^[77] 认为许多相似的盐类间活度系数不同的原因是水合作用不同。Prigogine^[64] 指出,对于有机物的某些溶液来说,认为活度系数变化的原因是化学作用的推测可为光谱研究所证实。假设溶液是理想溶液,那么由活度系数的变化计算出的生成物的组成及其生成反应的平衡常数,便与通过光谱研究得出的数据相符。当然,活度系数的变化不能在任何情况下都只以化学作用来解释,分子间与离子间有范德华力 (van der Waals forces) 发生作用,而这并不是化学变化,但是范德华力同样能引起活度系数的变化。这种作用引起的变化比由于生成化合物而引起的变化小些。例如,在氯化银溶于硝酸钾溶液和氰化钾溶液中时,从热力学观点来看,氯化银在溶液中的活度,只要还有这种盐的沉淀,就必定是个常数(如果为该盐处于两相时选定同一个标准状态,则在溶液中的活度就等于在沉淀中的活度),而溶解度的变化便可由活度系数的变化来表明。由于 AgCl 在氰化物溶液中的溶解度比在硝酸盐溶液中大,而浓度等于活度除以活度系数,所以在氰化物溶液中的活度系数比在硝酸盐溶液中小得多。这一点可通过测定活度系数(例如由电动势测定)来证实。热力学无法回答活度系数变化的原因问题,但溶解度提高的原因以络离子 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 的生成很容易解释,而络离子的存在是可以证实的,例如银在电场中向阳极移动即可证明。这样,便可在一定的浓度范围内计算络合反应的平衡常数,并借此常数算出溶解度。

当氯化银溶解于硝酸盐溶液中时,很难找到溶解度提高的化学方面的原因,因为当各种不同的盐所成溶液的离子强度恒定时,尽管 NO_3^- 的离子浓度相差几倍,溶解度却几乎是一样的