

KCl-MgCl₂-H₂O-DMF 四元体系 25℃时的等温溶度研究

魏俊发 姜相武 陈运生

(西北大学化学系, 西安 710069)

结果表明: 25℃时四元体系 KCl-MgCl₂-H₂O-DMF 共有六个结晶区: KCl, MgCl₂·6H₂O, KCl·MgCl₂·6H₂O, MgCl₂·6H₂O·2DMF, MgCl₂·2H₂O·4DMF 和 MgCl₂·4DMF; 有九条单变线和四个四元无变点。其中 KCl 的相区很大, 其他则相当狭小。这个结果对利用有机溶剂进行光卤石加工, 分离制取 KCl 具有一定价值。

关键词: KCl-MgCl₂-H₂O-DMF 体系 溶度 混合溶剂 光卤石

前言

有关 KCl 和 MgCl₂ 在水溶液中的相平衡已有大量研究^[1-8], 而它们在 H₂O-DMF 混合溶剂中的相平衡研究尚无报导。本文研究了四元体系 KCl-MgCl₂-H₂O-DMF 25℃时的等温溶度和液相的折光率、密度、粘度等物理性质, 以期了解在 H₂O-DMF 混合溶剂中盐与盐之间, 盐与溶剂之间的相互影响和物理化学行为, 为探讨酰胺溶剂用于加工光卤石、分离制取 KCl 提供有关相图依据。

实验部分

实验所用试剂 KCl、MgCl₂·6H₂O 和 DMF 均为西安化学试剂厂 A.R. 级试剂。DMF 经粒状 KOH 处理, 无水 MgSO₄ 干燥过夜, 通过 20cm 玻璃毛刺柱分馏 (26-7℃ / 800Pa); H₂O 系离子交换水经石英蒸馏器二次蒸馏; 无水 MgCl₂ 系用铵光卤石 (NH₄Cl·MgCl₂·6H₂O) 在 HCl 气氛中加热脱水制备^[9], 经分析知其纯度为 99.8%。

恒温槽 (自制), WZ-1 型阿贝折光率仪 (上海光学仪器厂), 比重瓶 (5ml), 玻璃粘度计, Carl Zeiss 偏光显微镜 (德国), 6400-A 型火焰光度计 (上海分析仪器厂), 温度计、砝码及容量仪器等均经校正。

复体配制采用单变线法, 或按三元体系 MgCl₂-H₂O-DMF 配制, 再加入适当过量的 KCl 或 KCl·MgCl₂·6H₂O。相平衡实验在 25±0.03℃ 下进行, 定期测定液相折光率和组成, 以确定平衡的建立。平衡后分别取出液相和湿渣进行分析, 同时测定液相的各种性质。

液相和湿渣中的氯用 Fajan's 法测定, 镁用 EDTA 配位滴定法测定, 钾用差减法求算 (钾量小时用火焰光度法测定)。固相组成用 Schreinemaker's 法确定, 辅以显微镜鉴定。

结果讨论

实验得到的 25℃ 时该体系共饱溶液的组成和物理性质数据如表 1 所示。图 1 是体系溶度图以 H₂O 顶为中心在 KCl-MgCl₂-DMF 底面三角形上的射线投影图; 图 2 是以 KCl 顶为中

表 1 四元体系 $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O-DMF}$ 25℃ 时的溶度与液相性质Table 1 Solubilities and Properties of $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O-DMF}$ System at 25℃

No.	saturated solution			mixed solvent	properties of saturated solution			wet residue			solid phase
	KCl	MgCl_2	DMF		n_D^{25}	d_4^{25}	η^{25}	KCl	MgCl_2	DMF	
e_1 1	0.051	35.16	—	—	1.4285	1.3313	11.0				II + III
2	0.035	34.77	3.66	5.61	1.4354	1.3276	18.1	7.32	36.99	1.87	II + III
3	0.029	34.11	7.25	11.01	1.4388	1.3189	26.1	9.63	38.11	2.36	II + III
4	0.021	33.46	11.39	17.12	1.4429	1.3104	39.5	14.86	34.08	4.70	II + III
5	0.019	32.88	15.09	22.49	1.4466	1.3034	59.2	9.14	33.80	9.14	II + III
* 6	0.015	32.52	17.41	25.73	1.4487	1.2994	83.0				II + III
* 7	0.013	32.11	22.20	32.71	1.4548	1.2922	168	8.73	36.96	8.73	II + III
e_2 8	—	33.07	15.43	23.05	1.4470	1.3027	64.0				II + IV
E_1 9	0.018	32.87	15.44	23.01	1.4469	1.3027	67.2	5.64	34.94	14.99	II + III + IV
10	0.018	32.86	15.42	22.98	1.4469	1.3030	65.7	8.20	32.28	17.34	II + III + IV
11	0.028	31.14	16.69	24.25	1.4432	1.2843	50.4	6.53	31.32	19.65	III + IV
12	0.091	28.00	20.13	27.99	1.4391	1.2509	37.4	7.81	29.67	18.72	III + IV
13	0.15	26.51	22.33	30.45	1.4382	1.2395	30.4				III + IV
14	0.21	25.60	23.60	31.81	1.4379	1.2313	30.0	5.63	28.53	24.08	III + IV
P_1 15	3.29	26.94	—	—	1.4109	1.2715	4.21				I + III
16	2.21	26.57	4.60	6.46	1.4156	1.2588	6.75	31.33	26.21	1.32	I + III
17	1.30	26.51	8.95	12.40	1.4201	1.2499	9.45	25.65	25.34	4.15	I + III
18	0.75	26.29	12.81	17.56	1.4244	1.2434	13.1	26.38	24.38	6.18	I + III
19	0.49	25.85	16.78	22.88	1.4288	1.2378	16.1	41.53	19.02	6.75	I + III
20	0.34	25.50	21.37	28.95	1.4343	1.2319	23.3	48.91	15.58	8.36	I + III
21	0.25	25.32	24.31	32.66	1.4378	1.2295	30.3	6.39	26.29	28.80	I + III + IV
P_1 22	0.25	25.33	24.31	32.66	1.4377	1.2294	30.6	15.33	24.54	22.96	I + III + IV
23	0.23	25.27	24.51	32.90	1.4379	1.2287	30.6	32.69	17.13	18.54	I + IV
24	0.21	23.05	29.41	38.32	1.4390	1.2065	29.6	13.23	21.59	29.77	I + IV
25	0.10	19.95	38.06	47.60	1.4413	1.1769	36.6	31.68	15.49	26.50	I + IV
26	0.10	17.58	47.43	57.62	1.4463	1.1537	36.0	21.63	18.18	34.68	I + IV
27	0.084	16.11	57.04	68.06	1.4539	1.1358	54.6	8.19	20.31	35.96	I + IV
28	0.073	17.16	62.40	75.39	1.4645	1.1422	143	10.52	19.54	47.17	I + IV
P_2 29	—	18.48	63.41	77.78	1.4687	1.1550	321				IV + V
30	0.013	18.50	63.46	77.88	1.4687	1.1547		7.77	20.42	53.04	I + IV + V
P_2 31	0.012	18.55	63.44	77.90	1.4687	1.1550		11.12	19.25	51.48	I + IV + V
32	0.013	18.56	63.48	77.96	1.4686	1.1551		7.35	19.32	56.19	I + IV + V
33	0.011	17.81	64.41	78.38	1.4682	1.1471	245	7.07	19.20	62.62	I + V
34	0.006	14.35	71.85	83.89	1.4634	1.1084	172	33.60	12.54	46.52	I + V

35	0.000	8.90	81.56	89.53	1.4520	1.0456	7.94	18.75	13.30	60.27	I + V	
36	0.005	5.02	88.91	93.61	1.4420	1.0012	2.36	16.86	13.40	63.51	I + V	
37	0.004	1.98	95.11	97.03	1.4381	0.9763		19.35	10.10	66.19	I + V	
38	0.003	1.70	97.38	99.06	1.4342	0.9615		12.14	13.42	69.16	I + V	
39	0.003	2.21	97.03	99.22	1.4338	0.9607		9.36	13.14	72.90	I + V	
40	0.003	10.91	83.01	99.88	1.4643	1.0542		13.44	16.43	64.03	I + V	
p ₃ 41	—	12.38	87.64	100.2	1.4673	1.0662	11.9				V + VI	
P ₃ {	42	0.006	12.40	87.58	99.98	1.4670	1.0677	20.9	18.3	15.54	63.89	I + V + VI
	43	0.004	12.41	87.61	100.0	1.4671	1.0673	20.7	10.79	16.87	71.09	I + V + VI
e ₁ 44	0.006	12.43	87.57	100.0	1.4670	1.0678	21.3	11.30	33.56		I + VI	
a 45	0.026	—	99.96	100.0	1.4280	0.9461	0.83				I	
b 46	—	12.36	87.64	100.0	1.4672	1.0664	12.1				VI	

心在 MgCl₂-H₂O-DMF 侧面上的射线投影图。图中还画出了液相点与相应湿渣点之间的连线。

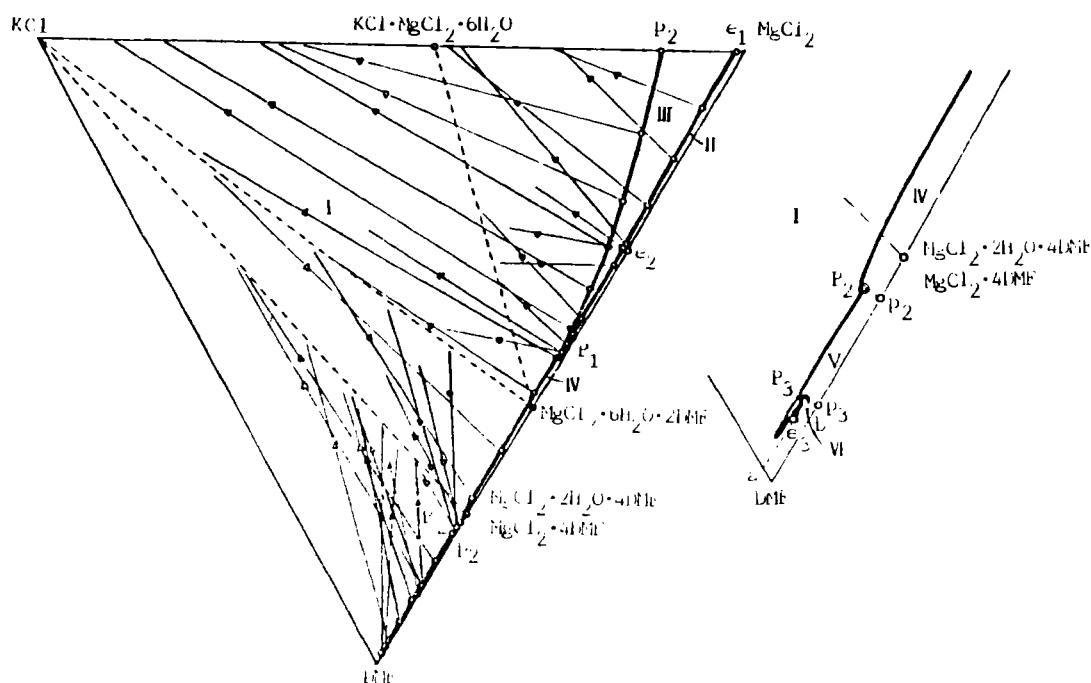


图1 四元体系 KCl-MgCl₂-H₂O-DMF 25℃ 时的等温溶度图

在 KCl-MgCl₂-DMF 底面三角形上的射线投影和局部夸大示意图

Fig.1 H₂O polar projection of the system KCl-MgCl₂-H₂O-DMF

at 25℃ and its partial exaggeration

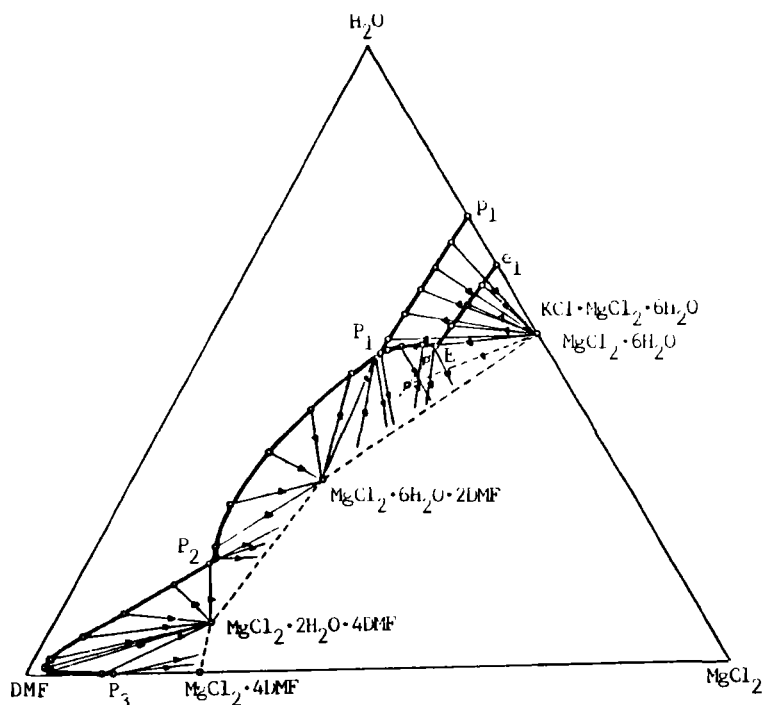


图2 四元体系 $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O-DMF}$ 25℃时的等温溶度

图在 $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O-DMF}$ 侧面三角形上的射线投影

Fig.2 KCl polar projection of the system

$\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O-DMF}$ at 25℃

图1和图2表明, 25℃时该四元体系的溶度图中共有六个结晶区: KCl(I) , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O(II)}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O(III)}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF(IV)}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{DMF(V)}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{DMF(VI)}$, 其中 KCl 的结晶区最大, 占全部图面的85%以上, 最小的是 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{DMF}$ 结晶区, 几乎缩小为一条短线; 共有九条单变线: e_1E , e_2E , EP_1 , p_1P_1 , P_1P_2 , p_2P_2 , P_2P_3 , e_3P_3 和 p_3P_3 . 实际上 e_3P_3 和 p_3P_3 几乎缩短成一点, 也即 e_3 , p_3 和 P_3 三点重合, p_2P_2 , e_2E 也都很短. 因此能够清晰地图中表示的单变线只有五条; 共有四个四元无变点: E , P_1 , P_2 和 P_3 . 根据这些点在图1中与各自平衡的固相组成点所构成的三角形的相对位置判断: E 属共饱型无变点, P_1 , P_2 和 P_3 均属转变型无变点. 根据交成这些点的曲线上水量变化的趋势(见图2)也不难得到这一结论. 图2还表明, 四元体系 $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O-DMF}$ 25℃时仍然存在着介稳态, 与三元体系 $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O-DMF}$ 相同^[10].

通过该体系 25℃的溶度研究表明, 酰胺溶剂 DMF 的加入, 可使体系共饱溶液中 KCl 含量减少. 这一点在 KCl 和光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的转变线 p_1P_1 上很明显, 如当混含

溶剂中 DMF 的含量 (以 g.DMF / 100g.solvent 计) 从 0 增加到 32.66% 时, 共饱和溶液中 KCl 含量 (以 g.KCl / 100g.solution 计) 从 3.29% 降至 0.25%。反之, 若减少 DMF 则 KCl 含量增大。这个结果对利用水-有机溶剂混合溶剂分解光卤石, 富集分离 KCl 具有一定价值。

另外, 在中等浓度的 H₂O-DMF 混合溶剂中, KCl、MgCl₂ 溶度相差悬殊, 因此, 本文结果还为粗钾制品的提纯精制提供了相图依据。

参 考 文 献

- (1) Lee, F.H., Egerton, A.C., *J. Chem. Soc.*, 2503(1923).
- (2) Igelsrud, I., Thompson, T.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 318(1936).
- (3) Lee, W.B., Egerton, A.C., *J. Chem. Soc.*, 123, 706(1923).
- (4) D'ans, J., Sypiena, G., *Kali*, 36, 85(1942).
- (5) Lightfoot, W.J., Prutton, C.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1001(1946).
- (6) Keitel, H., *Kali*, 17, 248, 261(1923).
- (7) Campbell, A.N., Downs, K.W., Samis, C.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 56(2), 2507(1934).
- (8) Mazghouni, M., Rokbani, R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7-8, 247(1981).
- (9) 何泽人编译, 无机制备化学手册(增订版), 燃料化学工业出版社, 北京, 556页 (1972).
- (10) 魏俊发、姜相武、陈运生, 化学学报, 第(1)期, (1990).

STUDIES ON THE SOLUBILITY IN THE QUTERNARY SYSTEM KCl-MgCl₂-H₂O-DMF at 25℃

Wei Junfa Jiang Xiangwu Chen Yunsheng

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

The solubilities, refractive indexes, densities and viscosities of the saturated solutions in the title system have been studied at 25℃. The results indicate that there are six crystallization fields in the phase diagram corresponding to KCl(I), MgCl₂ · 6H₂O(II), KCl · MgCl₂ · 6H₂O(III), MgCl₂ · 6H₂O · 2DMF(IV), MgCl₂ · 2H₂O · 4DMF(V) and MgCl₂ · 4DMF(VI) respectively, on the phase diagram KCl occupies most of the crystallization surface and the rest only a narrow region. The six fields intersect the four invariant point with the compositions: KCl 0.018, MgCl₂ 32.87, DMF 15.43 wt% (corresponding to II + III + IV); KCl 0.24, MgCl₂ 25.31, DMF 24.31 wt% (corresponding to I + III + IV); KCl 0.013, MgCl₂ 18.54, DMF 63.46 wt% (corresponding to I + IV + V); KCl 0.006, MgCl₂ 12.42, DMF 87.58 wt% (corresponding to I + V + VI).

Keywords: KCl-MgCl₂-H₂O-DMF system solubility mixed solvent carnallite