

研究简报

Cs₂SO₄-C₂H₅OH-H₂O 三元体系 30℃ 和 50℃ 的平衡溶解度研究

胡满成 翟全国 高世扬* 刘志宏 褚建利

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

关键词: 硫酸铯 乙醇 相平衡 溶解度

分类号: O642.4

我国铷和铯的资源,如锂云母,锂辉石,硼铯铷矿,卤水及地热水较为丰富,但它们是典型的分散元素,难以形成自己独立的矿物,在自然界中经常和其它元素共生而存在,这就需要对它们的纯化新工艺和新技术进行研究,由于钾、铷和铯形成的盐类,物化特性接近,采用一般盐类相分离技术提取是难以纯化的。然而盐-混合溶剂构成了一类重要的萃取体系^[1]。开展这类体系的溶解度,物化性质及溶液化学的研究,不仅可以提高盐类分离与提纯的新方法,而且可以同时进行的有关的应用基础研究。本文首次研究了 Cs₂SO₄-C₂H₅OH-H₂O 三元体系 30℃ 和 50℃ 饱和与非饱和态的平衡溶解度,获得了一些新结果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

硫酸铯: Cs₂SO₄(江西锂厂生产)经处理纯度为 99.5%,在 500℃ 下煅烧 2h 后,冷后装瓶,放在干燥器中备用。

乙醇: A. R. 试剂纯度 99.7% (安徽特酒总厂生产),经处理纯度为 99.92%。

重铬酸钾: 经重结晶两次后,在 110℃ 下烘干后,称样配成约为 0.0100 mol · L⁻¹ 标准溶液。

硫酸亚铁铵: (A. R. 西安化学试剂厂),称样,加入适量硫酸保持溶液酸性,配成约为 0.1 mol · L⁻¹ 溶液,使用前用标准 K₂Cr₂O₇ 溶液进行标定。

氯化钡,二苯胺磺酸钠,盐酸,硝酸,硫酸等其他试剂皆为分析纯试剂。

1.1.2 仪器

微型平衡溶解度测定装置: 用有机玻璃材料加工成圆盘载样系统。用 5 mL, 1 mL 塑料管经加工后用作平衡反应管,自制微型 No4 砂芯过滤器,在稀碱中浸泡,洗净,低温下烘干后使用。

微量水分测定仪: 上海化工研究院水份测定仪。

1.2 实验方法

1.2.1 配样操作

在 5 mL 的平衡管中加入约 3 mL 水和乙醇不同比例的混合溶液和过量的 Cs₂SO₄ 固体(非饱和和实验内固定醇水比例,依次增加 Cs₂SO₄ 的量)。将平衡管放在能转动的圆盘上,再把整个设备置于 30℃ ± 0.05℃ 和 50℃ ± 0.05℃ 的恒温水浴中,启动转动系统^[2],自动混合并搅拌 72h,恒温静置 36h,平衡管中溶液分为两层,上层为乙醇相,下层为水相,饱和状态平衡管中底部为固相(Cs₂SO₄ · xH₂O)。采用带有 No4 玻璃砂芯微型过滤器在平衡温度下分别抽取乙醇相,水相溶液,然后,将溶液压入事先盛有约 1 g 水已称过重量的称量瓶中,称重,转移到 100 mL 容量瓶中配成溶液。饱和状态取对应湿固相样,配成溶液。分析乙醇相,水相及湿固相中 Cs₂SO₄, C₂H₅OH 的含量,用差减法计算水的含量。

1.2.2 分析方法

(a) 铯的分析: 采用硫酸钡重量法及原子吸收

收稿日期: 2001-11-13。收修改稿日期: 2002-04-05。

国家自然科学基金资助项目(No. 20171032)和陕西省自然科学基金资助项目(No. 2000H09)。

* 通讯联系人。E-mail: gshy@snnu.edu.cn

第一作者: 胡满成,男,44岁,教授;研究方向: 成盐元素化学。

法分析硫酸铯的含量。

(b) 乙醇的分析: 采用重铬酸钾氧化醇为酸的方法测定含盐体系中乙醇的含量^[3]。

差减法计算水的含量。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系饱和相平衡溶解度测定结果

我们得到了 30℃ 和 50℃ $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系饱和溶液的平衡溶解度, 结果列于表 1 中对应相图见图 1。

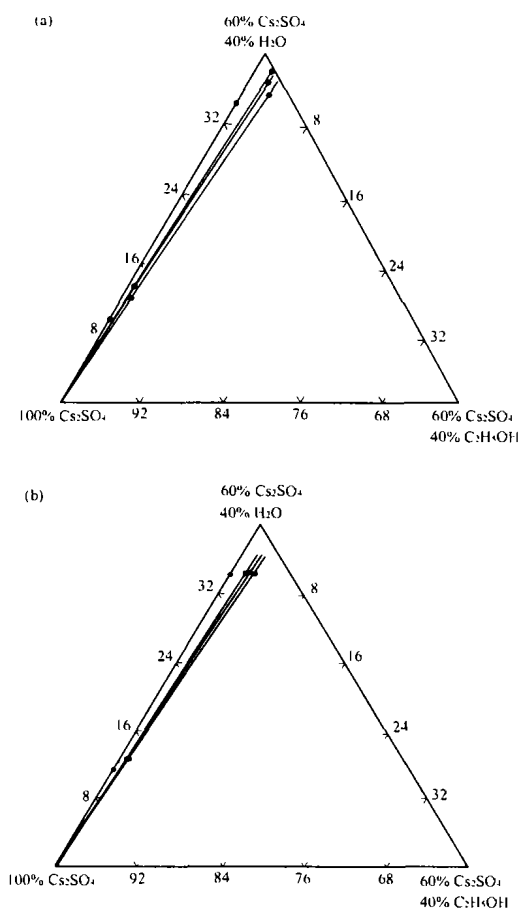


图 1 30℃ 和 50℃ $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系饱和相图
Fig. 1 Phase diagrams of saturated $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ ternary system at 30℃ (a) and 50℃ (b)

从图 1 中, 可以清楚地看到无论是 30℃ 还是 50℃ 的饱和体系, “湿渣结线法”^[14]的所有结线都交于一点, 从而确定该条件下平衡固相组成为 Cs_2SO_4 ; 将固相进行热重分析, 固体组成与化学分析结果相一致。

2.2 $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系非饱和相平衡溶解度测定结果

我们同时得到了 30℃ 和 50℃ $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系非饱和溶液的平衡溶解度, 结果列于表 2 中, 相图见图 2, 其中最下面一条结线是利用饱和溶液的数据。

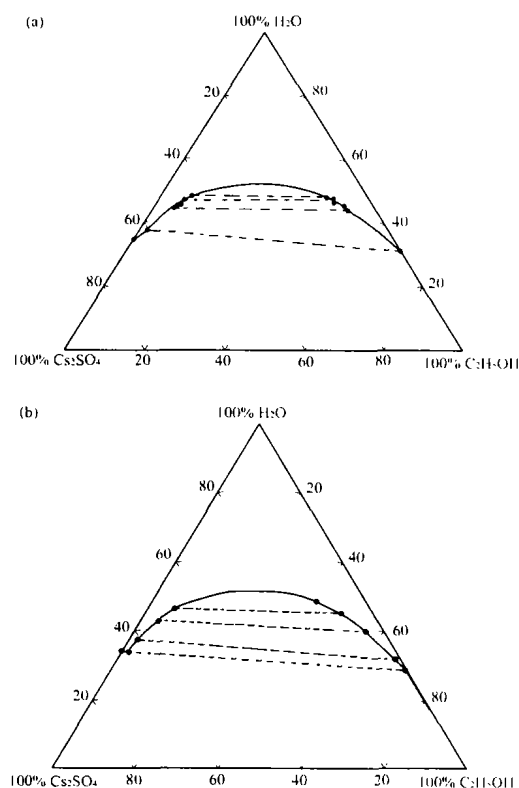


图 2 30℃ 和 50℃ $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系非饱和相图

Fig. 2 Phase diagrams of unsaturated $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ ternary system at 30℃ (a) and 50℃ (b)

2.3 讨论

(1) 在进行 $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系饱和溶液溶解度相关实验时, 我们观察到, 在任意比例的乙醇-水混合溶剂中, 加入 Cs_2SO_4 直到饱和时 (存在明显的固相) 原本完全互溶的醇水体系, 变为不互溶的体系, 而且分层界面十分清晰, 出现三相, 即轻 (醇) 相, 重 (水) 相和平衡固相, 这与文献报道的其它碱金属的硫酸盐 (如 Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4) 不分层的情况完全不同, 这是一个有意义的新结果。

(2) 从表 1 的数值可以看出, 醇相中的乙醇含量在 70% 左右, 而 Cs_2SO_4 的含量相当低 (小于

表 1 $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系 30℃ 和 50℃ 时饱和溶液等温溶解度数据Table 1 Equilibrium Solubilities of Saturated $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ Ternary System at 30℃ and 50℃

T/℃	No	alcohol phase			water phase			wet solid phase		
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\%$	$\text{Cs}_2\text{SO}_4/\%$	$\text{H}_2\text{O}/\%$	$\text{Cs}_2\text{SO}_4/\%$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\%$	$\text{H}_2\text{O}/\%$	$\text{Cs}_2\text{SO}_4/\%$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\%$	$\text{H}_2\text{O}/\%$
30	1	—	—	—	65.67	—	34.33	—	—	—
	2	68.08	0.32	31.60	61.27	2.00	36.73	85.84	0.75	13.41
	3	68.43	0.29	31.28	60.28	1.92	37.90	86.02	0.73	13.25
	4	66.81	0.29	32.90	62.09	2.72	35.19	86.88	0.89	12.23
	5	99.21	0.002	—	—	—	—	—	—	—
50	1	—	—	—	65.98	—	34.02	—	—	—
	2	72.24	0.61	27.15	63.47	2.17	34.36	86.36	0.87	12.77
	3	71.55	0.75	27.70	63.78	1.94	34.28	87.82	0.71	11.47
	4	71.36	0.67	27.97	63.99	2.10	33.91	87.87	1.14	10.99
	5	70.62	0.63	28.75	64.15	1.52	34.33	86.69	0.66	12.65
	6	71.63	0.62	27.75	63.76	1.59	34.65	78.46	0.44	21.10
	7	68.31	0.47	31.22	59.89	1.59	38.52	88.48	0.49	11.03
	8	73.56	0.26	26.18	—	—	—	83.32	12.95	3.73
	9	99.54	0.0034	—	—	—	—	—	—	—

表 2 $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系 30℃ 和 50℃ 时非饱和溶液等温溶解度数据Table 2 Equilibrium Solubilities of Unsaturated $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ Ternary System at 30℃ and 50℃

T/℃	No	alcohol phase			water phase		
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\%$	$\text{Cs}_2\text{SO}_4/\%$	$\text{H}_2\text{O}/\%$	$\text{Cs}_2\text{SO}_4/\%$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\%$	$\text{H}_2\text{O}/\%$
30	1	9.97	38.89	51.14	—	—	—
	2	41.61	10.65	47.74	44.67	7.38	47.95
	3	43.27	9.04	47.69	46.91	6.79	46.30
	4	44.14	9.69	46.17	48.51	6.79	44.70
	5	48.95	7.09	43.96	50.22	5.62	44.16
	6	47.31	7.11	45.58	49.94	5.38	44.68
50	1	35.49	12.02	52.49	—	—	—
	2	39.12	12.22	48.66	—	sample unavailable	—
	3	39.64	12.16	48.20	—	sample unavailable	—
	4	47.16	7.79	45.05	47.36	6.57	46.07
	5	55.71	4.42	39.87	52.93	4.31	42.76
	6	66.59	1.53	31.88	60.61	2.07	37.32
	7	69.90	0.93	29.17	64.06	1.53	34.41

1%); 相反, 水相中的乙醇含量较少, 在 2% 左右, 而 Cs_2SO_4 的含量相当高, 接近饱和状态, 其它碱金属的硫酸盐无此现象。这一结果表明, 在 $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系中, Cs_2SO_4 可以改变乙醇-水混和溶剂的性质, 据此可将 Cs_2SO_4 从其它碱金属硫酸盐中分离出来, 所以用此体系可以纯化 Cs_2SO_4 。但是, 这一结果与文献报道的碱金属的碳酸盐 (如 Cs_2CO_3 , Rb_2CO_3) 的结果相比, 可以明显地看出硫酸铯的盐析效应不如它们强^[5]。

(3) 在进行 $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 三元体系的研究中发现, 当饱和溶液达到相平衡时体系呈现非常明显的分层现象, 而且醇水分配比例较大, 对形成这一现象的微观机理仍在探索中, 而且目前也无成熟

的公认的结论, 所以我们仅从醇水溶液的结构来探寻一下原因。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子和 H_2O 分子都是极性小分子, 结构类型极其相似, 分子内部和分子间都具有形成氢键的单元, 因此, 水与醇都是以氢键为基本单元的高度“缔合”组织。

众所周知, 水比乙醇具有更为稳定的液体结构, 因为水能生成“连续的多聚体”, 单位体积内的氢键数目多, 对乙醇来说, 由于它仅有一个可生成氢键的 OH 基团, 只能形成氢键的二聚体, 空间位阻效应成为其形成氢键的主要障碍。当醇与水形成混合溶剂时, 分子间通过氢键相互作用, 形成溶剂分子的缔合体, 此时水作为多聚体的连接体, 成为互溶的双液系, 当盐 Cs_2SO_4 加入到该混合溶剂体系中后, Cs_2SO_4

立即电离为带正电的 Cs^+ 和带负电的 SO_4^{2-} 离子, 每个 Cs^+ 的周围都形成一个静电场, 靠这种静电作用, Cs^+ 对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O 分子产生吸引, 形成溶剂化圈^[6]。溶剂化理论认为: 极性大的溶剂一定被盐溶, 极性小的溶剂一定被盐析。由于此体系中水分子的极性比乙醇分子强, 而且乙醇分子的空间位阻较大, 因此竞争的结果必然是 H_2O 分子与 Cs^+ 优先形成较为稳定的溶剂化结构, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子被“排斥”出溶剂化圈, 随着 Cs^+ 对 H_2O 分子的不断吸引和结合, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 H_2O 的溶剂缔合体不断遭到破坏, 由于 Cs_2SO_4 在水中的溶解度比较大 (30°C 时为 $184.09 \text{ g Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{gH}_2\text{O}$), 当 Cs^+ 浓度达到一定程度时, Cs^+ 将吸引绝大部分的水分子形成离子缔合体, 此时 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与 H_2O 分子就呈完全分离状态, 从而导致乙醇-水混合溶剂体系由完全互溶变为几乎不互溶的体系, 形成明显的分层状态。这对于稀有碱金属盐类分离制备和纯化具有一定的实际意义。

参 考 文 献

- [1] XIA Shu-Ping(夏树屏), PAN Huan-Quan(潘焕泉), GAO Shi-Yang(高世扬) *Yingyong Huaxue (J. Appl. Chem.)*, **1988**, **5**(1), 82.
- [2] YUE Tao(岳涛), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏) *Xiyou Jinshu (Chinese Journal of Rare Metals)*, **2000**, **24**(3), 238.
- [3] XIA Shu-ping(夏树屏), WANG Gui-fen(王桂芬) *Yanhu Yanjiu (J. Salt Lake Science)*, **1987**, **1**, 14
- [4] Schreinemakers F. A., Vandorp W. A. *Chem. Weekblad*, **1906**, **3**, 557
- [5] HU Man-Cheng(胡满成), LIU Zhi-Hong(刘志宏), GAO Shi-Yang(高世扬) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Yuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**, **21**(11), 1717
- [6] YUE Tao(岳涛) *Thesis for the Master's Degree of Graduate School of Salt Lakes, CAS(中国科学院盐湖研究所硕士论文)*, **2000**.

Study on the Equilibrium Solubility of Ternary System $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ at 30°C and 50°C

HU Man-Cheng ZHAI Quan-Guo GAO Shi-Yang* LIU Zhi-Hong CHU Jian-Li
(School of Chemistry and Materials Science Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

The solubilities of $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ ternary system at 30°C and 50°C have been studied using microequipment for solubility determination. There appears two phases, alcoholic phase, water phase in the liquid phase. The solubilities of Cs_2SO_4 in water, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and mixed solvent have been determined. The phase diagram indicated that $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ might be salted out by Cs_2SO_4 from this system and the equilibrium solid phase is Cs_2SO_4 .

Keywords: Cs_2SO_4 ethanol phase equilibrium ternary system solubility