

研究简报

三元系 $\text{RbCl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 液固相平衡及其物化性质研究张 军^{1,3} 高世扬^{1,2} 夏树屏^{*,2}⁽¹⁾ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)⁽²⁾ 中国科学院盐湖研究所二部, 西安 710043)⁽³⁾ 河南科技大学, 洛阳 471039)

关键词: 氯化铷 乙醇 三元系 溶解度 折光率 密度
 分类号: O614.114 O642.4*2

金属铷属于比较典型的贵重稀散金属, 近年来在高科技领域的应用日益拓展^[1-3]。但铷的高活性和分散性, 给其金属及化合物的分离和提纯带来很多困难。利用某些有机溶剂的强盐析作用, 以期对水盐混合体系进行分离和纯化已有较多基础和应用研究方面的报导^[4,5]。Nario Yui^[6]等曾对 $\text{RbCl}-\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 25℃ 时的平衡溶解度进行了研究, 测定了平衡液相的粘度和密度。另外, 还有多位学者^[7-9]相继研究了 $\text{M}_2\text{CO}_3-\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) 体系在不同温度下的相关性和物化性质, 确定了平衡固相组成, 发现了体系产生分层的特点。有关 $\text{RbCl}-\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元系的等温平衡溶解度及饱和溶液物化性质的研究至今未见报导。为此, 本研究首次系统地探索了 25℃ 和 50℃ 温度下 $\text{RbCl}-\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ 三元系的溶解度和相关性, 以及平衡饱和液的折光率和密度, 旨在探讨利用乙醇分离和纯化铷盐的可行性, 为进一步的应用研究打下基础。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器、装置

试剂: RbCl , 分析纯, 99%, 张家坝制盐化工厂生产, 用前进行二次重结晶。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为分析纯, 99.7%, 天津试剂二厂生产, 用前用 5A 分子筛吸附微量水分。实验用水全部为加有少量 KMnO_4 蒸馏制备的二次蒸馏水, 其电导率在 $1.0 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 以

下。

仪器、装置: 自制的微平衡及取样装置。

X-射线粉末衍射仪(日本, D/MAX-3C), 红外光谱仪(美国, PE683), 阿贝折射仪(上海, WZJ-1)。

1.2 实验操作

取出微平衡装置中的微量平衡管, 分别依次加入预算量的 H_2O 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 RbCl (RbCl 的加入量先按其在纯水中的溶解度预算, 并使之有适当过量的 RbCl 固体存在)。将平衡管夹置于转动盘上, 启动温控精度为 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 的恒温水浴。达到预定温度后, 恒温转动 24 h 左右, 之后恒温静置约 10h, 这期间要确保每个平衡管中均有适量固相存在, 否则需补充 RbCl 。静置结束后分别从平衡管中直接取出平衡液相和固相进行化学分析, 以及用仪器进行结构鉴定。

1.3 分析方法

RbCl 的含量分析采用汞量法^[10]滴定。乙醇的分析采用重铬酸钾氧化法^[11,12], 实验证明该方法的相对误差在 $\pm 1\%$ 以下。 H_2O 的含量由差减法得到。

平衡固相的化学成分分析与液相分析方法相同。是否形成水合物新固相的鉴定, 主要采用 Shreinemaker 的“湿渣结线法”^[13], 并用 X-射线粉末衍射法(XRD)和红外光谱法(IR)进行固相组成的辅助鉴定。

收稿日期: 2002-07-05。收修改稿日期: 2002-09-24。

国家自然科学基金资助项目(No. 20171032)及教育部科技研究重点资助项目(No. 99111)。

*通讯联系人。E-mail: gsyabc@pub. xaonline. com

第一作者: 张 军, 男, 38 岁, 博士生, 副教授; 研究方向: 溶液热力学及无机功能材料。

2 结果与讨论

表 1 和表 2 分别列出了本实验所得到的 RbCl-EtOH-H₂O 三元系在 25℃ 和 50℃ 时的溶解度、湿固相组成、饱和液的密度和折光率。

表 1 和表 2 中湿固相各组分含量表示与平衡饱和液相对应的固相(含少量母液)的化学组成。将液相和湿固相组成(水量由差减得到)分别标示在三角坐标上,连接液固连线(可由我们自行开发的 TPD 相图软件自动生成),均交于 RbCl 顶点,见图 1 和图 2。表明体系在 25℃ 及 50℃ 时的平衡固相皆为 RbCl, 没有水合盐 RbCl · nH₂O 生成。辅做的有关 XRD 和 IR 图谱也证明了这一点(图略)。而且在本研究所涉及的温度范围内, 没有发现体系产生分层现象。

针对相图曲线的特点, 本文提出如下经验公式:

$$\ln(W_s) = a_0 + a_1 \times W_s + a_2 \times W_s^2 + a_3 \times W_s^3$$

对溶度进行了关联。式中 W_s 和 W_a 分别表示平衡饱和液相中 RbCl 和 EtOH 的质量百分含量。 a 为系列调谐参数, 由实验数据进行数学回归得到。回归结

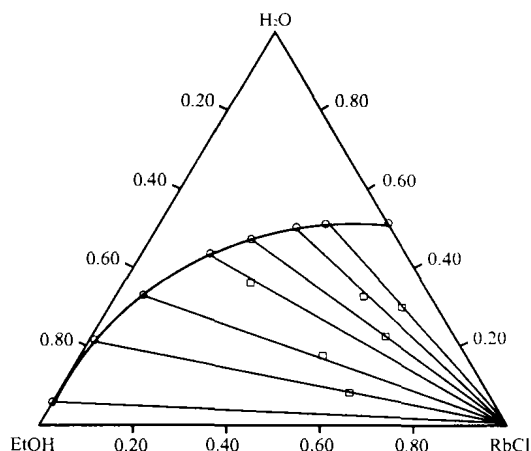


图 1 RbCl-EtOH-H₂O 25℃ 相图

Fig. 1 Phase diagram of system RbCl-EtOH-H₂O at 25℃

果列于表 3。

将不同温度下的密度 D 和折光率 N_D 对乙醇含量 W_a 作图, 分别得到图 3 和图 4。从图中可以明显看出 D 和 N_D 在两个温度下均随乙醇含量的增大而呈均匀下降之势。50℃ 时 RbCl 在混合溶剂中的溶解度高于 25℃ 的溶解度, 其密度也呈如此变化规律。

表 1 25℃ RbCl-EtOH-H₂O 体系的溶解度、湿固相组成、密度和折光率

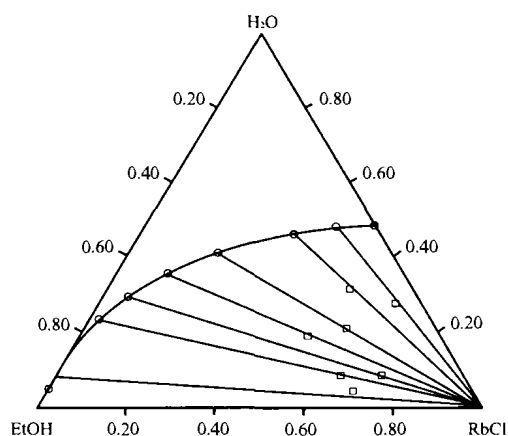
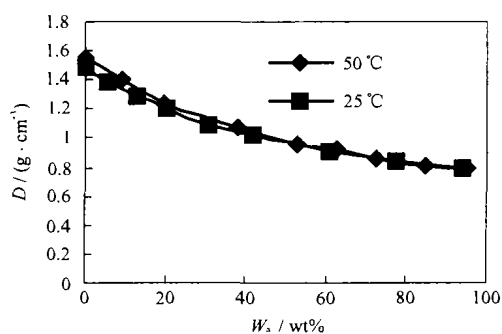
Table 1 Solubility, Solid Composition, Density, Refractive Index of System RbCl-EtOH-H₂O at 25℃

liquid phase/wt%		wet solid phase/wt%		density/(g · cm ⁻³)	refra. index (N_D)
EtOH	RbCl	EtOH	RbCl		
0.00	45.58			1.4878	1.3862
5.66	42.33	4.28	57.35	1.3911	1.3826
13.02	35.65	7.66	62.67	1.2834	1.3789
20.08	29.70	14.13	53.56	1.2017	1.3760
30.98	22.03	14.78	62.94	1.0904	1.3725
41.84	15.97	36.37	27.50	1.0229	1.3700
60.96	6.98	30.51	52.34	0.9005	1.3652
77.57	1.08	29.38	62.45	0.8407	1.3621
93.88	0.17	30.97	67.64	0.7892	1.3589

表 2 50℃ RbCl-EtOH-H₂O 体系的溶解度、湿固相组成、密度和折光率

Table 2 Solubility, Solid Composition, Density, Refractive Index of System RbCl-EtOH-H₂O at 50℃

liquid phase/wt%		wet solid phase/wt%		density/(g · cm ⁻³)	refra. index (N_D)
EtOH	RbCl	EtOH	RbCl		
0.00	51.83			1.5560	1.3828
8.90	43.21	5.34	66.91	1.3982	1.3771
19.37	34.76	13.68	54.72	1.2435	1.3722
37.89	22.65	19.87	59.07	1.0767	1.3648
52.58	13.40	29.48	51.80	0.9633	1.3589
62.62	9.00	18.31	73.32	0.9168	1.3553
72.55	4.92	27.27	64.43	0.8641	1.3538
84.93	1.02	26.75	68.90	0.8168	1.3532
95.08	0.08	39.13	58.97	0.7897	1.3520

图 2 RbCl-EtOH-H₂O 50℃ 相图Fig. 2 Phase diagram of system RbCl-EtOH-H₂O at 50℃图 3 RbCl-EtOH-H₂O 体系关系图Fig. 3 Relation diagram between D and W_s

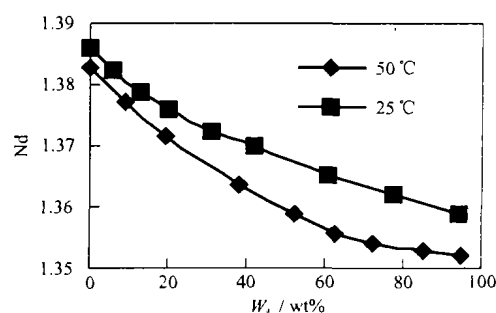
但在乙醇含量大于 80% 时 RbCl 的溶解度变得很小, 此时两温度下的密度趋于一样。对于折光率而言, 却是低温下 (25℃) 的 N_D 大于较高温下 (50℃) 的 N_D , 而且随着乙醇含量 W_s 的增大 (大于 80%), 两温度下的 N_D 值之差呈现逐步变小之趋势。含盐完全互溶混合溶剂体系平衡饱和液的密度和折光率的计算公式, 文献中未见报导。本文提出如下两个经验公式:

$$\ln(D/D_0) = \sum_{n=0}^4 (b_n \cdot x^n)$$

表 3 经验公式参数值及标准偏差

Table 3 Parameter Value and Standard Deviation of Empirical Formula

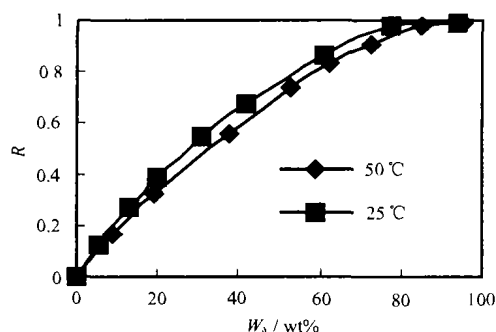
	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	SD
25℃	3.929871	-4.644043E-2	1.464381E-3	-2.817061E-5	1.162645E-7	9.055085E-2
50℃	3.914083	3.578348E-3	-1.821664E-3	4.099461E-5	-3.122070E-7	5.822474E-2
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	SD
25℃	0.400872	-2.017338	2.480745	-1.349670	0.222986	4.313246E-3
50℃	0.454799	-2.011592	2.497110	-1.794509	0.633638	4.736499E-3
	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	SD
25℃	0.039450	-7.526394	0.158067	-0.192513	9.229535E-2	1.306500E-4
50℃	3.959049E-2	-6.864690E-2	5.077940E-2	2.548550E-2	-3.124159E-2	9.734424E-5

图 4 RbCl-EtOH-H₂O 体系 N_D - W_s 关系图Fig. 4 Relation diagram between N_D and W_s

$$\ln(N_D/N_{D0}) = \sum_{n=0}^4 (c_n \cdot x^n)$$

分别对体系密度和折光率进行关联。式中 D 、 N_D 和 D_0 、 N_{D0} 分别表示同温度下含盐溶液及纯水的密度和折光率。 b 、 c 为系列参数, x 表示体系饱和和液中乙醇的摩尔分数。关联结果列于表 3。从表 3 可以看出, 上述经验公式关联结果的标准偏差均在 10^{-2} 到 10^{-5} 之间, 因此能很好地表达所研究体系的溶解度、密度和折光率与乙醇含量之关系。

将 RbCl 在纯水中的溶解度及其在混合溶剂中的溶解度之差与 RbCl 在纯水中的溶解度相比, 即可得到乙醇对 RbCl 的盐析率 R 。以 R 对 W_s 作图可得图 5。不难发现, 乙醇对 RbCl 的盐析作用在 25℃ 时

图 5 RbCl-EtOH-H₂O 体系 R - W_s 关系图Fig. 5 Relation diagram between R and W_s

更大一些。当乙醇含量小于 50% 时, R 随 W_2 的增大而增大。当 W_2 大于 50% 后, R 的升势趋缓, 直至趋近于 1。当体系中乙醇含量达到 50% 时, RbCl 的析出率分别为 73.96% (25℃) 和 66.96% (50℃), 这表明乙醇对 RbCl 的盐析作用很强, 用乙醇进行 RbCl 的分离和纯化, 在理论上是可行的。

参 考 文 献

- [1] John Wiley and Sons *Encyclopedia of Chemical Technology*, Forth Edition, Swiley Interscience Publication: New York, 1997, 21, p591.
- [2] MAO Lin-Rui (毛麟瑞) *Huagong Zhiyou (Friend of Chemical Industry)*, 1998, 4, 6.
- [3] LI Ming-Qian (李明谦) *Lithium, Rubidium and Cesium Abroad (国外锂铷铯工业)*, Beijing: China Industry Press, 1965, p142.
- [4] Diego Barba, Vincenzo Brandani *LA CHIMICA EL' INDUS-TRIA*, 1984, 66(5), 319.
- [5] Aznar M., Araujo R. N., Romanato J. F. et al *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45(6), 1055.
- [6] Nario Yui, Yoichi Kurokawa *Nippon Kagaku Zasshi*, 1966, 87(11), 1138.
- [7] Akimova I. P., Baleev M. I. *Redk Schelochnye Elem.*, 1969, 6, 263.
- [8] HU Man-Cheng (胡满成), LIU Zhi-Hong (刘志宏), GAO Shi-Yang (高世扬) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. of Chinese Univ.)*, 2000, 21(11), 1717.
- [9] YUE Tao (岳涛), GAO Shi-Yang (高世扬) *Yanhu Yanjiu (J. of Salt Lake Research)*, 2000, 8(2), 6.
- [10] Kolthoff I. M., Sandell E. B. *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Third Edition*, Butterworths Scientific Publications: London, 1957, p521.
- [11] Barnard J. A., Karayannis N. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 26, 253.
- [12] XIA Shu-Ping (夏树屏), WANG Gui-Fen (王桂芬). *Yanhu Yanjiu (J. of Salt Lake Research)*, 1987, 2, 14
- [13] Schreinemaker F. A. H., Vandrop W. A. *Chem. Weekblad*, 1906, 3, 557.

Study on the Liquid-Solid Equilibrium and its Physico-Chemical Properties of Ternary System $\text{RbCl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$

ZHANG Jun^{1,3} GAO Shi-Yang^{1,2} XIA Shu-Ping^{*,2}

(¹ Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(² Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Academy of Sciences of China, Xi'an 710043)

(³ Henan University of Science and Technology, Luoyang 471039)

The isothermal solubility and physico-chemical properties (density, refractive index) of ternary system $\text{RbCl}-\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ at 25℃ and 50℃ have been firstly investigated by means of self-made micro-equilibrium and sampling apparatus. The compositions of liquid and solid at equilibrium state were determined, and the problem of analysis of ethanol content in system was properly solved. The phase diagram was drawn by the TPD phase-diagram computer program developed by us. Three empirical formulae were proposed to correlate the solubility, density and refractive index respectively. No demixing phenomena was observed in the range of temperature related in this study.

Keywords: rubidium chloride ethanol ternary system solubility refractive index density