

三元体系 $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 273.15 K 和 323.15 K 等温溶解度的测定

明键伟 徐文芳 曾德文*
(湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)

关键词: 电解质; 溶解度; 相平衡; 氯化锂; 硝酸锂

中图分类号: O642.42

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0883-04

Isothermal Solubility of the Ternary System $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 273.15 K and 323.15 K

MING Jian-Wei XU Wen-Fang ZENG De-Wen*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract: Solubility of the ternary system $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ was measured at 273.15 K and 323.15 K by analyzing the equilibrated phase composition. Experimental result shows that there are three solubility branches at 273.15 K, corresponding to the solid phases $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 and $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectively, while there are two solubility branches at 323.15 K, corresponding to the solid phase $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and LiNO_3 . The invariant point compositions are (1) 33.68wt% LiCl , 14.32wt% LiNO_3 and (2) 27.70wt% LiCl , 20.60wt% LiNO_3 at 273.15 K and (3) 39.07wt% LiCl , 16.89wt% LiNO_3 at 323.15 K. Also, the experimental results show that the solid phases in equilibrium with the solution $\{x(2.8\text{LiCl}+\text{LiNO}_3)-(1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ are $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ or LiNO_3 at 273.15 K and LiNO_3 at 323.15 K.

Key words: electrolyte solution; solubility; phase equilibrium; LiCl ; LiNO_3

在研发吸附式制冷空调及热机系统的工作中,常需要大量的与这些空调或热机系统中的流体媒介(制冷剂)和吸附质相关的热力学性质参数。若用盐溶液作为吸附介质,其吸附溶解度将会直接影响机器的运行效率^[1,2],因此对吸附介质溶解度性质的研究是非常必要的。Uemura^[3]、Iyoki^[4]发现适量 $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液不仅可以减弱冷暖空调系统常用基础制冷剂的腐蚀性,同时还可以提高其制冷效率。Iyoki 等人随后还测定了 $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 盐水体系一系列的热力学性质及参数,其中包括用多温目视法测定 $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系(含 LiCl , LiNO_3 的干盐物质的量比为 $n_{\text{LiCl}}:n_{\text{LiNO}_3}=2.8:1$) 284~352 K 的溶解度^[5]。后来 Eysseltova^[6]也用等温溶解度法测定了 $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系 298.15 K 的溶解度,并指出 Iyoki 的实验结果至少在 298.15 K 时有误。而在更高和更低

的温度下, Iyoki 等报道的结果又是否正确呢? 为此,我们开展了对 $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系在 273.15 K 和 323.15 K 时的等温溶解度测定工作,其结果对 $\text{LiCl-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系在工程上的应用有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验中使用的氯化锂、硝酸锂分别由高纯碳酸锂(Li_2CO_3 含量不小于 99.99%, 上海中锂实业有限公司)与盐酸(A.R.级)、硝酸(A.R.级)按文献^[7]的方法反应制备而来。反应制得的晶体再经过 2 次 50%重结晶(控制溶剂蒸发量,使 50%的盐结晶出来)后供后续实验使用。实验过程中用到的水均为二次蒸馏水。硝酸银(A.R.级)为上海灵锦精细化工有限公司生产。

使用的主要仪器有:英国 TECHNE 公司产精密

收稿日期:2006-12-11。收修改稿日期:2006-03-19。

*通讯联系人。E-mail: dewen_zeng@21cn.com

第一作者:明键伟,男,25岁,硕士研究生;研究方向:溶液化学,化学热力学及相变储能材料的开发。

恒温水浴系统 TE-10D(± 0.01 K),德国赛多利斯公司产 BS224S 型电子天平($d=\pm 0.0001$ g),美国 Phentex 公司制精密校正标准温度计(± 0.01 K)。

1.2 实验方法

等温溶解度相平衡实验在带有磨砂塞的 150 mL 三角瓶中进行。该三角瓶置于精密恒温水浴系统中(测定 273.15 K 的溶解度时水浴槽中盛装液体为 50%乙二醇+50%去离子水),其水浴温度与实验目标温度的差值波动范围小于 ± 0.03 K。实验时向一定量的饱和二元盐水体系中加入一定量的第二种盐后置于恒温水浴中 78 h(磁力搅拌 72 h+静置 6 h)后取上清液分析得到溶液的液相组成,同时用湿渣法确定固相成分^[8-10]。

1.3 分析方法

取得的样品在石英坩埚中烘干直至部分固体熔融(温度控制在 250 ℃左右)并置于干燥器中冷却^[11],经称量得到含盐总质量再用差量法便可求出含水质量,然后用硝酸银沉淀 Cl⁻的重量法^[12]来间接求得体系中 LiCl 的质量,最后再经差量法便可得到样品中 LiNO₃ 的质量。

1.4 实验误差分析

实验过程的许多步骤均会影响数据的可靠性,在本实验中,我们已采取了一切可能的措施来降低

实验误差。

1.4.1 相平衡时间的确定

配置 2 个样瓶同时进行相平衡实验,1 个样瓶中溶液高于目标温度,另 1 个低于目标温度,将其同时置于恒温水浴中进行相平衡实验,平衡时间从样瓶置于水浴中开始计起,在不同平衡时间后取样分析。实验表明,对二元体而言,平衡时间在 56 h 以后,上述 2 个样瓶饱和溶液盐含量测定结果差别小于 0.05%,可以认为体系已经达到平衡。对三元体系,为稳妥起见,平衡时间选为 78 h。

1.4.2 LiCl 含量的测定

取一定量 LiCl 溶液烘干并升温到 250 ℃继续烘干约 15 min,称量得 LiCl 质量为 w_1 ,再将烘干的 LiCl 溶解,用重量分析测得 LiCl 的质量 w_2 。结果显示 w_1 与 w_2 的相对误差不超过 0.05%。对每个平衡样瓶均取平行样进行分析,其结果的相对误差不超过 0.08%。由以上分析可知,实验结果的最大总误差将不超过 0.2%。

2 结果与讨论

由等温法测定的三元体系 LiCl-LiNO₃-H₂O 在 273.15 K、323.15 K 的溶解度结果分别列于表 1、表 2,图 1、图 2 分别为与其对应的等温溶解度相图。

表 1 三元体系 LiCl-LiNO₃-H₂O 273.15 K 等温溶解度曲线的测定结果

Table 1 Solubility of the ternary system LiCl-LiNO₃-H₂O at 273.15 K

Composition of solution / (%) ^a			Composition of Wet-solid-phase / (%) ^a			Solid phase
LiCl	LiNO ₃	H ₂ O	LiCl	LiNO ₃	H ₂ O	
0	32.86	67.14	—	—	—	LiNO ₃ ·3H ₂ O
4.01	28.05	67.94	1.98	42.37	55.65	LiNO ₃ ·3H ₂ O
7.46	23.96	68.58	4.58	36.44	58.98	LiNO ₃ ·3H ₂ O
9.61	21.82	68.57	4.43	41.15	54.42	LiNO ₃ ·3H ₂ O
14.4	17.13	68.47	8.45	33.20	58.35	LiNO ₃ ·3H ₂ O
19.16	13.46	67.38	10.91	31.77	57.32	LiNO ₃ ·3H ₂ O
24.89	11.49	63.62	14.57	30.03	55.4	LiNO ₃ ·3H ₂ O
27.78	12.89	59.33	20.81	23.67	55.52	LiNO ₃ ·3H ₂ O
27.70	20.60	51.70	12.52	49.50	37.98	LiNO ₃ ·3H ₂ O+LiNO ₃
28.56	19.66	51.78	17.64	50.53	31.83	LiNO ₃
30.34	17.69	51.97	16.74	54.75	28.51	LiNO ₃
32.64	15.37	51.99	23.69	38.58	37.73	LiNO ₃
32.74	15.22	52.04	22.75	41.07	36.18	LiNO ₃
33.68	14.32	52	26.46	34.00	39.54	LiCl·2H ₂ O+LiNO ₃
33.66	14.25	52.09	38.57	11.52	49.91	LiCl·2H ₂ O+LiNO ₃
34.97	11.59	53.44	42.23	7.16	50.61	LiCl·2H ₂ O
38.07	5.31	56.62	44.91	3.01	52.08	LiCl·2H ₂ O
40.73	0	59.27	—	—	—	LiCl·2H ₂ O

^a:The mass fraction of the salt.

表 2 三元体系 LiCl-LiNO₃-H₂O 323.15 K 等温溶解度曲线的测定结果

Table 2 Solubility of the ternary system LiCl-LiNO₃-H₂O at 323.15 K

Composition of solution / % ^a			Composition of Wet-solid-phase / % ^a			Solid phase
LiCl	LiNO ₃	H ₂ O	LiCl	LiNO ₃	H ₂ O	
48.32	0	51.68	—	—	—	LiCl·H ₂ O
45.98	4.17	49.85	53.11	3.03	43.86	LiCl·H ₂ O
45.22	5.57	49.21	51.25	4.40	44.36	LiCl·H ₂ O
43.66	8.47	47.87	54.72	5.07	40.21	LiCl·H ₂ O
41.07	13.21	45.72	51.36	8.50	40.14	LiCl·H ₂ O
39.07	16.89	44.03	23.56	55.49	20.95	LiCl·H ₂ O+LiNO ₃
39.02	16.97	44.01	26.52	50.82	22.66	LiCl·H ₂ O+LiNO ₃
37.97	17.85	44.18	18.04	61.18	20.78	LiNO ₃
37.59	18.04	44.37	18.81	59.01	22.18	LiNO ₃
37.27	18.32	44.41	18.32	59.92	21.76	LiNO ₃
36.81	18.69	44.5	18.11	60.04	21.85	LiNO ₃
36.72	18.79	44.49	18.78	58.48	22.74	LiNO ₃
36.42	19.35	44.23	17.45	62.31	20.24	LiNO ₃
32.79	22.68	44.53	16.84	60.30	22.86	LiNO ₃
30.15	25.03	44.82	14.66	63.48	21.85	LiNO ₃
19.45	37.3	43.25	10.09	67.56	22.35	LiNO ₃
13.73	44.65	41.62	7.18	71.57	21.25	LiNO ₃
12.65	46.03	41.32	5.95	74.55	19.5	LiNO ₃
8.03	52.29	39.68	5.27	70.49	24.24	LiNO ₃
0	63.53	36.47	—	—	—	LiNO ₃

^a:The mass fraction of the salt.

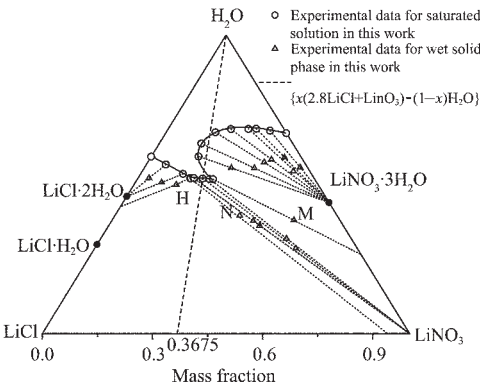


图 1 LiCl-LiNO₃-H₂O 体系 273.15 K 等温溶解度相图
Fig.1 Isothermal solubility in the LiCl-LiNO₃-H₂O system at 273.15 K

实验过程中我们以湿渣法来确定平衡固相的组成。如图所示,在我们的实验结果中平衡液相组成点与湿固相组成点连线的延长线几乎完全通过纯固相组成点,除了少数点(图 1 中的点 H、M、N 和图 2 中的点 R、Q)平衡液相组成点与湿固相组成点连线的延长线与纯固相组成点产生了不同的偏差,可以认

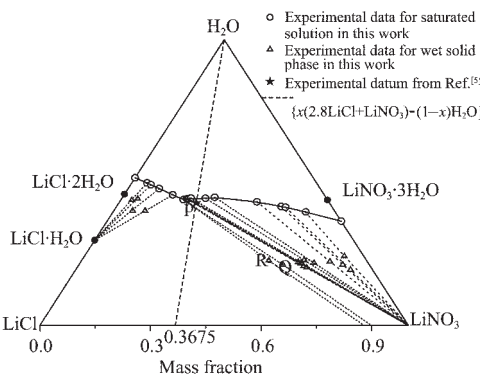


图 2 LiCl-LiNO₃-H₂O 体系 323.15 K 等温溶解度相图
Fig.2 Isothermal solubility in the LiCl-LiNO₃-H₂O system at 323.15 K

为在这些体系组成点处与平衡液相相平衡的固相有两种,即是共饱和点。实验结果显示 273.15 K 时该三元体系的等温线有 3 条分支(如图 1 所示),平衡固相分别对应于 LiCl·2H₂O、LiNO₃ 和 LiNO₃·3H₂O;共饱和点的组成为(1)LiCl·2H₂O 与 LiNO₃ 的共饱和点:33.68% LiCl,14.32% LiNO₃; (2)LiNO₃ 与 LiNO₃·

3H₂O 的共饱和点:27.70% LiCl, 20.60% LiNO₃。与 273.15 K 时不同,在 323.15 K 该三元体系的等温线有 2 条分支(如图 2 所示),平衡固相分别对应于 LiCl·H₂O 和 LiNO₃,共饱和点的组成为:39.07% LiCl, 16.89% LiNO₃。

根据我们的实验结果可以推知从 293.15 K 到 323.15 K 的这段温度范围内与饱和溶液{x(2.8LiCl+LiNO₃)-(1-x)H₂O}(如图 1,图 2 中虚线所示)的液相平衡的固相均为 LiNO₃(s),而 LiNO₃·3H₂O 只是在接近 273 K 时才出现。另一方面,Iyoki 等人用多温目视法测定了{x(2.8LiCl+LiNO₃)-(1-x)H₂O}体系 284~352 K 的溶解度^[5],他们认为在 323.15 K 时该体系的液相组成为图 2 中 P 点所示,与饱和溶液相平衡的固相是 LiCl·H₂O,这与我们的实验结果不一致。

从实验方法上分析,Iyoki 等人采用多温目视法^[13-15]测定体系溶解度时,并没有对平衡固相的组成进行分析,他们所指定的与饱和溶液{x(2.8LiCl+LiNO₃)-(1-x)H₂O}相平衡的固相是经验性的,缺乏实验依据。对其结果的一种可能的解释是:从溶解度相图图 2 分析,Iyoki 等人报导的在 323.15 K 时与固相相平衡的饱和溶液点(图 2 中 P 点)处在 LiCl·H₂O 相等温线的延长线上,由此看来,在他们的实验中,稳定的固相 LiNO₃(s)并没有生成而是生成了在此区域为亚稳态的 LiCl·H₂O 相,因而与之对应的溶液组成也是亚稳态的。

参考文献:

- [1] Boryta D A. *J. Chem. Eng. Data*, **1970**,**15**:142~144
- [2] Renz M, Steimle F. *J. Refrig.*, **1981**,**9**:419~422
- [3] Uemura T, Hasaba S. *Technol. Rep. Kansai Univ.*, **1964**,**6**:31~55
- [4] Iyoki S, Yamanaka R, Uemura T. *Int. J. Refrig.*, **1993**,**16**:191~194
- [5] Iyoki S, Iwasaki S, Kuriyama Y, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **1993**,**38**:396~398
- [6] Eysseltova J. *Monatshefte für Chemie*, **2005**,**136**:1567~1572
- [7] SITU Jie-Sheng(司徒杰生). *Handbook of chemical products, 3rd Ed, Inorganic Products*. (化工产品手册(第三版)无机化工产品). Beijing:Chemical Industry Press, **1999**.183~184
- [8] Bancrofte W. *J. Phys. Chem.*,**1902**,**6**:179~185
- [9] SONG Peng-Sheng(宋彭生). *Yanhu Yanjiu(Saline Research)*, **1991**,**1**(1):15~23
- [10] Khripum M K, Chervonenko K Y, Efimov A Y et al. *Zh. Obshch. Khim.*, **2000**,**70**:217~223
- [11] Campbell A N, Bailey R A. *Can. J. Chem.*, **1958**,**36**:518~526
- [12] Alexeyev V. *Quantitative Analysis*, Moscow:MIR Publishers, **1969**.162~167
- [13] Potter R W II, Clynne M A. *J. Res. U.S. Geol. Surv.*, **1978**,**6**:701~705
- [14] Clynne M A, Potter R W II. *J. Chem. Eng. Data*, **1979**,**24**:338~340
- [15] Chou I M, Lee R D. *J. Chem. Eng. Data*, **1983**,**28**:390~393